

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

TESE

**Características Estruturais da Matéria Orgânica
em Organossolos Háplicos**

Adierson Gilvani Ebeling

2010



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

**CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DA MATÉRIA ORGÂNICA
EM ORGANOSSOLOS HÁPLICOS**

ADIERSON GILVANI EBELING

Sob a Orientação da Professora
Lúcia Helena Cunha dos Anjos

e Co-orientação dos Pesquisadores

Daniel Vidal Pérez

e

Etelvino Henrique Novotny

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
Agosto de 2010

631.42

E15c

T

Ebeling, Adierison Gilvani, 1976-

Características estruturais da matéria orgânica em organossolos háplicos / Adierison Gilvani Ebeling – 2010.

142 f. : il.

Orientador: Lúcia Helena Cunha dos Anjos.

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

Bibliografia: f. 103-121.

1. Solos - Teor de compostos orgânicos – Teses. 2. Carbono – Teses. 3. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 4. Ressonância magnética nuclear – Teses. 5. Ácido húmico – Teses. I. Anjos, Lúcia Helena Cunha, 1957-. 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

ADIERSON GILVANI EBELING

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 27/08/2010

Lúcia Helena Cunha dos Anjos. Ph.D. UFRRJ
(Orientador)

Marcos Gervasio Pereira. Dr. UFRRJ

Gustavo Souza Valladares. Dr. UFC

Neyde Fabiola Balarezo Giarola. Dra. UEPG

David Vilas Boas de Campos. Dr. Embrapa Solos

*Á minha família que mesmo distante sempre esteve
ao meu lado, aos meus amigos de todos os dias, aos
meus avós e a Tia Velela “que Deus os tenha”
e a minha sempre presente Elisa.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus por tudo que tem proporcionado em minha vida. À querida Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que tão bem me acolheu em setembro de 1999, quando me matriculei no curso de Agronomia, e também onde conclui meu Mestrado e hoje, dez anos depois, me deu condições para redigir a presente tese, pela lição de vida, pelos amigos e pelos vários bons momentos que tive aqui.

À minha namorada Elisa que se fez presente em todos os momentos, mesmo naqueles em que ficava ausente por conta do trabalho da tese, das viagens de coleta além de entender os momentos de “pilhas de papéis” no canto da mesa.

À professora, orientadora e grande amiga Lúcia Helena Cunha dos Anjos, 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 profissional e pessoal.

Ao Ted pelos prazerosos momentos juntos e pelo auxílio sempre que necessário na coleta das amostras.

Ao professor Marcos Gervasio Pereira, pela orientação, compreensão, amizade e pelos ensinamentos.

Aos pesquisadores da Embrapa Solos Daniel Vidal Pérez e Etelvino Henrique Novotny, pela co-orientação, com sugestões muito úteis para a elaboração da presente tese e execução das análises naquela unidade da Embrapa.

Aos Professores Nelson Moura, Everaldo Zonta, Érika Flavia Machado Pinheiro, e ao Dr. Vinícius de Melo Benites pelas suas sugestões, muito úteis para a elaboração e execução do presente trabalho.

As Prof. Marlen e Francisca e ao Marcelino, da UEMA, que muito me auxiliaram na coleta das amostras de terra no Maranhão.

A Prof. Neyde Giarola da UEPG, ao pesquisador José Alfredo e ao pessoal do IAPAR pelo auxílio na coleta de solos no Paraná.

Aos bolsistas de Iniciação Científica Francisco e Edilene, além da Mestranda Paula pelos intermináveis e cansativos trabalhos de laboratório.

Ao funcionário do Departamento de Química da UFRRJ, Eli, pelo apoio nas análises de infravermelho, ao Professor Heitor pelas análises de termogravimétricas. A Márcia pela execução das análises de RMN.

Aos colegas de laboratório e de curso Mondino, Ademir, Arcângelo, Tiago, Wanderson, Devid, Guilherme, Fernando, Paula, André, Nivaldo, Sidnei, e aos esquecidos pela companhia agradável proporcionada ao longo desses anos.

Aos funcionários e estagiários do CPGA-CS, Roberto, Luciene e Marquinhos pelo auxílio nas atividades acadêmicas e pela convivência sempre amigável.

E aos sempre distantes Jude Brice, Cândida, Cauê, Marcelo, Célia, Adeonir, Cassiane, Gustavo, Viviane, Eduardo, Denise, Wanderlei, Rafaela, Maurício, Lúcia dentre outros.

Às agências financiadoras CNPq, PIBIC e FAPERJ pelos auxílios concedidos.

BIBLIOGRAFIA

Adierson Gilvani Ebeling, nascido em 8 de abril de 1976, no distrito de Arabutã na cidade de Concórdia, Santa Catarina, filho de Harri e Anilva Ebeling é Engenheiro Agrônomo formado pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro em dezembro de 2003. Foi estagiário do laboratório de Gênese e Classificação de Solos desde 2000, participou de vários projetos e foi bolsista de pré-iniciação científica de março a dezembro de 2000 e bolsista de iniciação científica do CNPq/PIBIC no período de agosto de 2001 a dezembro de 2003. Em março de 2004, ingressou no Curso de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, obtendo o título de Mestre em Ciências no mês de março de 2006. No mês de julho de 2006 ingressou no curso de Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo da UFRRJ. Após ter sido aprovado em concurso publico na Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural Emater-Rio, em março de 2010 tomou posse no cargo de Engenheiro Agrônomo, na função de Extensionista Rural IA, acumulando ainda a função de Supervisor Local do Escritório da Emater-Rio no município de Miracema, noroeste do Estado do Rio de Janeiro.

RESUMO

EBELING, Adierson Gilvani. **Características estruturais da matéria orgânica em Organossolos Háplicos**. Seropédica: UFRRJ, 2010. 142f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

Os Organossolos têm pequena representatividade geográfica no Brasil, entretanto, são utilizados intensamente em modelos de agricultura familiar e têm grande importância ambiental. Porém, a sua drenagem conduz ao processo de subsidência e outras modificações na matéria orgânica do solo (MOS), com implicações nas características dos Organossolos e em sua potencialidade. A natureza das substâncias húmicas (SHs) é determinante nessas alterações nos Organossolos. A caracterização das SHs permite a compreensão dos processos de transformação da MOS nos Organossolos e seu impacto no ambiente. Os objetivos deste trabalho foram: caracterizar Organossolos em vários ambientes e intensidade de uso agrícola e avaliar alterações nas frações humificadas da MO, através de técnicas de análise da composição elementar, espectroscópicas, termodegradativas e de ressonância magnética nuclear (RMN). Foram estudados oito perfis de solos, nos Estados do Rio de Janeiro, Maranhão e Paraná. Foram avaliadas as suas propriedades químicas: carbono orgânico total (COT), pH, soma de bases (SB), H^+ , Al^{3+} , CTC e V%; e propriedades físicas: densidade do solo (D_s), RM, MM e DMO. Além do fracionamento quantitativo das SHs: ácidos fúlvicos (C-FAF), ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM), e relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM (C-EA = C-FAF + C-FAH). Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos pelo método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) e avaliados por distintas técnicas. Os atributos químicos variaram com o efeito das queimadas e da intensidade de uso agrícola; porém, em geral, os Organossolos apresentaram baixa fertilidade natural, a qual, em geral, esteve relacionada à fração ácido húmico (maior razão C-FAH/C-FAF). Dentre as frações da MO, a HUM predominou, com valor médio de 59,98% do carbono total determinado pelo CHN, seguida da FAH. A relação C-FAH/C-FAF diminuiu a medida que o uso agrícola é intensificado. Os dados do ITG (Índice Termogravimétrico) sugeriram forte resistência à termodegradação para a maioria dos horizontes orgânicos. A composição elementar (%C, %H, %N, %O) dos ácidos húmicos apresentou grande amplitude entre os horizontes, porém sem padrão diferenciado entre os Organossolos. O aumento do conteúdo de carbono, os altos valores de ITG e a diminuição do conteúdo de oxigênio nos ácidos húmicos podem explicar a maior resistência a termodecomposição dos AH extraídos dos Organossolos. Foi observada correlação entre a razão H/C e o ITG, onde os menores valores de H/C estiveram relacionados a maior resistência dos AH à termodegradação. As técnicas espectroscópicas e de RMN permitiram caracterizar compostos e grupamentos nos AH, demonstrando o potencial dessas ferramentas nos estudos de SHs provenientes de Organossolos. Os métodos de análise multivariada permitiram uma avaliação conjunta das técnicas utilizadas, mostrando um grupo de amostras lábeis e recalcitrantes nos solos. Os resultados encontrados, em geral, indicam a fragilidade das áreas de Organossolos, em função do manejo para agricultura e do seu ambiente de formação. A sua importância em termos ambientais deveria ser priorizada em relação ao uso agrícola, principalmente pelo papel relevante na preservação de aquíferos.

Palavras chave: Carbono. FTIR. RMN. Ácidos húmicos. Termodecomposição.

ABSTRACT

EBELING, Adierson Gilvani. **Structural characteristics of organic matter in Histosols**. Seropédica: UFRRJ, 2010. 142p. Thesis (Doctor Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010.

The Histosols have a small geographic extension in the Brazilian territory; however, they are intensively used in family agriculture systems and have a great environmental importance. The drainage of Histosols leads to the subsidence process and other changes in the soil organic matter (SOM), with consequences in their characteristics and potential. The nature of humic substances (HSs) is determinant in the alterations of the Histosols. The characterization of the HSs allows the understanding of processes of SOM transformation in the Histosols, and their environmental impact. The objectives of this study were: to characterize Histosols from different environments and land usage intensity; and to evaluate alterations in humic fractions of SOM, by using elemental composition analyses, spectroscopic, thermal degradation, and nuclear magnetic resonance (NMR) techniques. The study was developed in eight Histosols, from the States of Rio de Janeiro, Maranhão and Paraná, in Brazil. Their chemical properties: total organic carbon (TOC), pH, sum of bases (SB), H^+ , Al^{3+} , cation exchange capacity (CEC), and V%; and physical properties: bulk density (BD), MR, MM, and OMD, were evaluated. Also, the quantitative fractionating of the HSs: fulvic acid (C-FAF), humic acid (C-HAF), and humin (C-HUM), and C-FAH/C-FAF relations, C-EA/C-HUM ($C-EA = C-FAF + C-FAH$). The humic acids were extracted using the method of the International Humic Substances Society (IHSS), and evaluated by different techniques. The chemical attributes varied with the intensity of burning and agricultural usage. Though, in general, the Histosols presented low natural fertility, and it was related to the humic acid fraction (high ratio C-FAH/C-FAF). Amongst the SOM fractions the HUM predominated, with an average value of 59.98% of total carbon determined by the CHN; followed by the FAH. The C-FAH/C-FAF ratio diminished with the increase of agriculture usage intensity. The results of the TGI (Thermal Gravimetric Index) suggested strong resistance to thermal degradation of majority of the organic horizons. The elemental composition (%C, %H, %N, %O) of the humic acids showed large amplitude of variation between the horizons, but no pattern was observed between the Histosols. The increase of carbon content, the high values of TGI, and the reduction of oxygen content in the humic acids (HA) might explain the high thermal decomposition resistance found in the HA extracted from the Histosols. A correlation between H/C and TGI was observed, where the lower values of H/C were related to the highest resistance of the humic acids to thermal degradation. The spectroscopic and NMR techniques allowed characterizing compounds and groups of substances in the HA, showing the great potential of these tools in studies of HS from Histosols. The multivariate methods allowed a combined analysis of techniques applied in the study, showing a group of labile and recalcitrance materials in the soils. The results, in general, indicated the fragility of the Histosols areas, in terms of agricultural management and the formation environment. Their importance for the environment should be priority in comparison to agricultural usage, mainly due to their relevant part in the aquifers preservation.

Keywords: Carbon. FTIR. NMR. Humic acids. Thermal decomposition.

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1	Ocorrência, Caracterização e Atributos Especiais de Organossolos	3
2.2	Avaliação do Grau de Decomposição do Material Orgânico	5
2.3	Subsidência em Turfas e Organossolos	8
2.3.1.	Taxas de subsidência	10
2.3.2.	A subsidência e o manejo de solos orgânicos	12
2.3.3.	Medições das taxas de subsidência.....	16
2.4	Alterações dos Organossolos pelo Manejo Agrícola e Dinâmica Global de Carbono..	17
2.5	Substâncias Húmicas e Características de Compostos Orgânicos em Solos Turfosos .	19
2.6	Caracterização Espectroscópica de Ressonância Magnética e Análise Termogravimétrica no Estudo de Substâncias Húmicas	22
2.6.1	Espectroscopia na região do visível	23
2.6.2	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	24
2.6.3	Ressonância magnética nuclear (RMN)	25
2.6.4	Análise da composição elementar	26
2.6.5	Análise termogravimétrica	27
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	29
3.1	Localização e Características Gerais dos Organossolos.....	29
3.2	Caracterização Analítica de Rotina	30
3.2.1	Análises químicas dos solos	30
3.2.2	Carbono e nitrogênio total	30
3.3	Testes para a Caracterização de Organossolos	31
3.3.1	Caracterização física do material orgânico.....	31
3.3.2	Grau de decomposição segundo Von Post	31
3.3.3	Índice em pirofosfato de sódio (IP)	31
3.3.4	Determinação dos teores de fibras e de fibras esfregadas	32
3.4	Análises Laboratoriais Especiais	32
3.4.1	Extração e quantificação do teor de carbono das frações húmicas.....	32
3.4.2	Extração, fracionamento químico e purificação do material húmico.....	32
3.4.3	Análise termogravimétrica e determinação do conteúdo de cinzas.....	33
3.4.4	Análise da composição elementar	33
3.4.5	Grau de oxidação	33
3.5	Análises Espectroscópicas.....	34
3.5.1	Espectroscopia na região do visível e relação E_4/E_6	34
3.5.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	34
3.6	Ressonância Magnética Nuclear.....	34
3.7	Índices de Aromaticidade, Hidrofobicidade, Reatividade e Polaridade.....	34
3.8	Comparação dos Resultados e Análises Estatísticas	35
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Ambiente de Formação, Morfologia e Classificação dos Organossolos	36
4.2	Caracterização Química dos Organossolos	41
4.2.1	pH e acidez do solo.....	41
4.2.2	Elementos extraíveis e tocáveis	43

4.2.3	Soma e saturação por bases	47
4.2.4	Nitrogênio e relação C:N dos solos	47
4.2.5	Fósforo.....	48
4.3	Caracterização Física dos Organossolos.....	50
4.3.1	Densidade do solo (Ds)	50
4.3.2	Densidade da matéria orgânica (DMO).....	51
4.3.3	Porcentagem de material mineral (%MM)	53
4.3.4	Resíduo mínimo (RM).....	54
4.4	Grau de Decomposição - Teor de Fibras, Índice de Pirofosfato e Von Post.....	55
4.5	Fracionamento da Matéria Orgânica do Solo	58
4.6	Relação entre as Frações Húmicas e os Atributos Químicos dos Organossolos	64
4.7	Classificação dos Organossolos com Base nas Substâncias Húmicas	65
4.8	Avaliação Espectroscópica, Grau de Humificação e Teor de Carbono Orgânico.....	66
4.9	Análise Termogravimétrica, Determinação do Conteúdo de Cinzas, Avaliação da Estabilidade Térmica dos Ácidos Húmicos.....	67
4.10	Análise da Composição Elementar.....	69
4.11	Avaliação da Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Ácidos Húmicos.....	76
4.12	Índices de Aromaticidade, Hidrofobicidade, Reatividade, Amidas I e II dos Ácidos Húmicos.....	81
4.13	Análise de Ressonância Magnética Nuclear.....	83
4.14	Análise Quimiométrica (Estatística Multivariada) dos Dados Químicos e Espectroscópicos	88
4.14.1	Análise multivariada aplicada às características químicas e físicas do solo e da matéria orgânica	89
4.14.2	Análise de resolução multivariada de curvas aplicada aos espectros de RMN	92
4.14.3	Resultados dos carregamentos para a ACP dos espectros de FTIR	95
5	CONCLUSÕES	101
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	102
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103
7	ANEXOS	122

1 INTRODUÇÃO

Os Organossolos são conceituados no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Embrapa, 2006) como *“solos pouco evoluídos, constituídos por material orgânico de coloração preta, cinzenta muito escura ou brunada, resultantes de acumulação de restos vegetais, em graus variáveis de decomposição, em condições de drenagem restrita (ambientes mal a muito mal drenados), ou em ambientes úmidos de altitudes elevadas, saturados com água por apenas poucos dias durante o período chuvoso”*.

As áreas de Organossolos no mundo, geralmente, são utilizadas para extrativismo de produtos florestais, pastejo e usos agrícolas especiais como rizicultura. Entretanto, manejados de forma adequada e com investimento de capital esses solos têm potencial para outras lavouras de ciclo curto e horticultura. Embora, devido ao custo ambiental resultante do aumento de perdas da matéria orgânica por mineralização, além do fato de se tratarem de um habitat único para muitas espécies de plantas e animais, têm-se recomendado na América do Norte e em alguns países da Europa que essas áreas sejam destinadas à preservação.

No Brasil os Organossolos tem pequena representatividade geográfica, apenas 0,03% do território nacional (IBGE, 2001). Entretanto, onde eles ocorrem têm grande importância econômica e social. Sua localização próxima a centros consumidores facilita o escoamento da produção e, por estarem em áreas marginais para desenvolvimento urbano e industrial, favorecem a manutenção de famílias de agricultores em sistemas de produção de culturas de subsistência ou olericultura. Outro exemplo de exploração desses solos, em especial na vizinhança dos grandes centros urbanos, é a produção de plantas ornamentais e a extração do material de solo (turfa) como substrato.

A drenagem das áreas de Organossolos conduz ao processo de subsidência, que significa perder volume, se contrair. A secagem pura e simples das áreas de turfa pode levar a uma contração natural com perda de volume de mais de 50%, a drenagem e conseqüente oxidação do meio, aceleram a mineralização da matéria orgânica. Os Organossolos quando secos, com frequência, tornam-se alvo de fácil combustão, o que também aumenta a subsidência. O tipo de material orgânico, a profundidade dos drenos e o manejo agrícola podem influenciar no potencial de subsidência dos solos orgânicos. Além dos fatores citados os solos orgânicos oferecem pequena resistência Física e podem ser facilmente compactados por máquinas ou pisoteio animal.

Ao se considerar o efeito do aumento da temperatura do planeta causado pelos gases de efeito estufa, não se pode esquecer-se da importância da matéria orgânica do solo, pela emissão principalmente de CO₂ e de metano nos ambientes hidromórficos. O carbono presente nessa fração do solo corresponde a cerca do triplo de todo o carbono acumulado na matéria orgânica viva da terra. A emissão de carbono para a atmosfera pelo solo corresponde a 10 vezes o carbono emitido pelo uso dos combustíveis fósseis. As áreas de Organossolos e turfás, apesar de cobrirem somente cerca de 3% da superfície terrestre, possuem cerca de 30% do carbono presente na biomassa (Hayes & Clapp, 2001). Portanto, estudos para estimar os estoques de carbono nessas áreas, assim como compreender a dinâmica do carbono nesses solos, são importantes para orientar o manejo adequado desses ambientes, visando minimizar as emissões dos gases de efeito estufa. As propriedades e características da matéria orgânica que constitui esses solos são aspectos determinantes na velocidade de mineralização da mesma e, portanto, no aumento do carbono que pode ser lançado à atmosfera na forma de gases. Porém, o estudo da dinâmica de carbono em solos visando quantificar a emissão de CO₂ para a atmosfera e a sua contribuição no aumento do efeito estufa vem sendo feito, principalmente, em solos minerais.

Hoje é comum, nos estudos da matéria orgânica do solo, à quantificação do carbono distribuído nas substâncias húmicas (SH): ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. No caso de Organossolos, devido à elevada quantidade de matéria orgânica essa metodologia de fracionamento das SH não estaria contemplando a grande gama de substâncias orgânicas presentes nesses solos. É necessário identificar a natureza dos compostos orgânicos e a sua transformação com o processo de subsidência dos Organossolos e, mais ainda, como a alteração desses compostos interfere no ambiente.

A hipótese do estudo é de que a natureza do material de origem, substrato orgânico, é fator determinante nas alterações nas propriedades e características dos Organossolos submetidos a diferentes tipos de manejo. Assim, a caracterização dos compostos orgânicos permitirá a compreensão dos processos que envolvem a transformação da matéria orgânica nos Organossolos e, dessa forma, avaliar o impacto destas alterações no ambiente.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Estudar a composição quantitativa das frações humificadas da matéria orgânica em Organossolos e as possíveis relações dessas com seus atributos químicos em diferentes ambientes e intensidade de uso agrícola;
- b) Verificar a adequabilidade de uso das técnicas de ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do visível, análises termodegradativas, em estudos físicos e químicos de substâncias orgânicas em Organossolos;
- c) Avaliar a composição elementar dos ácidos húmicos, além da reatividade, estabilidade e o grau de humificação das substâncias orgânicas em Organossolos, através de técnicas espectroscópicas; e
- d) Estudar as possíveis mudanças nas características físicas, químicas e espectroscópicas de substâncias orgânicas decorrentes do processo de subsidência em Organossolos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Ocorrência, Caracterização e Atributos Especiais de Organossolos

Segundo Valladares (2003), áreas com depósitos sedimentares de materiais orgânicos são identificadas pelos geólogos como turfeiras. Ainda, como as turfas representam o material de origem propriamente dito dos Organossolos, em várias publicações esses solos são referidos usando o termo material turfoso ou solos de turfa como sinônimos.

A turfa é um produto da decomposição de vegetais, que se desenvolvem e se acumulam em corpos de água ou em ambientes saturados, sendo o estágio inicial da seqüência de carbonificação. O acúmulo da massa vegetal morta ocorre em condições de excessiva umidade, baixo pH e escassez de oxigênio, passando por processos de mineralização lenta e de humificação. A matéria vegetal perde gradativamente a estrutura primária, originando produtos residuais que reagem novamente e se polimerizam (processos biogeoquímicos), formando compostos de estruturas complexas, com o enriquecimento contínuo de carbono fixo. A velocidade de mineralização da matéria orgânica e os produtos da humificação dependem, além da sua composição original, do clima; que, se tropical, favorece uma grande disponibilidade de massa vegetal e promove uma decomposição acelerada, resultando na diminuição da quantidade de material a ser fossilizado como turfa. Gerações consecutivas de vegetais se transformam em turfa, pelo empilhamento de camadas, cujas propriedades físico-químicas variam em função da composição vegetacional, do grau de decomposição e da quantidade de matéria orgânica. A cor da turfa pode variar do amarelo ao negro pardacento, dependendo do grau de decomposição biológica, da desintegração mecânica das fibras vegetais e da presença de sedimentos (Garcia, 1996; Valladares, 2003).

A turfa pode ter de 0,30 a 20 metros de espessura ou mais (Anderson, 1983) tendo uma importante contribuição para a biodiversidade na manutenção de nichos de espécies endêmicas a níveis regionais e globais (Andriessse, 1988).

Segundo critérios botânicos existem diferentes formas de se classificar as turfas, entre elas:

- **Turfeiras de floresta ou lenhosas:** constituem-se de restos de árvores (fragmentos de troncos ou de ramos) que acumulam em solos úmidos, com águas geralmente tóxicas (por elevada acidez, seja por tiomorfismo ou alumínio), originando uma turfa fibrosa, não plástica e irregular, evidenciando a estrutura botânica pouco alterada. A turfa quando cortada e seca mostra pequena redução de volume (Alpern, 1981). Segundo Suszczyński (1980) de acordo com o grau de humificação ela pode ter cor cinzenta ou preta.

- **Turfeiras herbáceas:** localizam-se nas planícies úmidas das regiões temperadas e boreais, raramente se formam nas regiões tropicais (Alpern, 1981).

Existem dois tipos de turfeiras herbáceas, as turfeiras baixas ou topógenas (de pântanos baixos), que são restritas a ambientes flúvio-lacustres e lagunares e desenvolvem-se em formas negativas de relevo (lagos em fase de assoreamento ou meandros abandonados), geralmente em áreas de subsidência lenta e contínua (Valladares, 2003). Nessas, segundo Lenz (1984), apud Garcia (1996), ocorre o afluxo regular de água com abundância de nutrientes (ambiente eutrófico), garantindo o desenvolvimento de uma flora abundante e rica em espécies. Caracterizam-se pela variada composição vegetal e elevado teor de matéria mineral, devido a inundações regulares por rios ou enxurradas (Valladares, 2003).

O segundo tipo, turfeiras altas ou ombrógenas (de pântanos altos), desenvolve-se independente da topografia local, com regime hidráulico próprio e autônomo. A alta umidade é conseqüência de altas precipitações, as turfas são pobres em nutrientes (ambiente oligotrófico), sendo constituídas por vegetação uniforme, predominando musgos como o

“*Sphagnum*”. Essa ambiente resulta em uma turfa homogênea, pobre em cinzas (<5%), portanto é qualificada como matéria prima na produção de turfa energética e turfa agrícola (Valladares, 2003).

- **Turfeiras de mangues:** ocorrem sob vegetação de mangue que se desenvolve em estuários ou nas bordas das costas baixas, nas regiões tropicais (Valladares, 2003).

Essas diferenças nos materiais que compõem as turfas e seus ambientes de formação acarretam uma maior ou menor taxa de decomposição influenciando a humificação e, em alguns casos, reduzindo a subsidência.

Quanto aos Organossolos, a partir de levantamento bibliográfico de relatórios e boletins de mapeamento de solos no Brasil (levantamentos pedológicos realizados principalmente pela Embrapa e pelo IAC), Valladares (2003) estimou em 611.883 hectares a área desses solos no território brasileiro. Essa área pode estar subestimada pela dificuldade de distinguir esses solos de outras unidades de mapeamento, que ocorrem normalmente em ambientes mal drenados, sendo assim incluídos em unidades de solos hidromórficos ou indiscriminados de mangue em áreas costeiras.

Para a caracterização dos Organossolos, o material orgânico é dividido em três tipos, em função do grau de decomposição (Embrapa, 2006):

- **material orgânico fibrício**, é constituído de fibras, facilmente identificável como de origem vegetal. Tem 40% ou mais de fibras esfregadas, por volume, e índice do pirofosfato igual a 5 ou maior. Se o volume de fibras for 75% ou mais, por volume, o critério do pirofosfato não se aplica. O material fibrício é usualmente classificado na escala de von Post nas classes 1 a 4. Apresenta cores, pelo pirofosfato de sódio, com valores e cromas de 7/1, 7/2, 8/1, 8/2 ou 8/3;

- **material orgânico hêmico**, apresenta-se em estágio intermediário de decomposição entre fibrício e sáprico. O material é parcialmente alterado por ação física e bioquímica. Não satisfaz os requisitos para material fibrício ou sáprico. O teor de fibra varia de 17 a 40%, por volume. O material hêmico é usualmente classificado na escala de decomposição de von Post na classe 5 ou 6;

- **material orgânico sáprico**, encontra-se em estágio avançado de decomposição. Normalmente, tem menor teor de fibras, a mais alta densidade do solo e a mais baixa capacidade de retenção de água, no estado de saturação. É muito estável, física e quimicamente, alterando-se muito pouco no decorrer do tempo, a menos que drenado. O teor de fibra esfregada é menor que 17%, por volume, e o índice de pirofosfato é igual a 3 ou menor. O material sáprico é usualmente classificado na escala de decomposição de von Post, na classe 7 ou mais alta. Apresenta cores pelo pirofosfato de sódio, com valores menores que 7, exceto as cores 5/1, 6/1, 6/2, 7/1, 7/2, ou 7/3.

Esses critérios são importantes na classificação das classes de Organossolos e estão, supostamente, relacionados ao seu grau de decomposição diante do processo de subsidência ou da fase de transformação por esse processo em que o solo se encontra (Hilbert et al., 2000).

Os Organossolos apresentam atributos especiais que os diferenciam fortemente dos solos ditos minerais, ou seja, de todas as demais classes de solos, desde a sua origem. Os depósitos de turfa tendem a apresentar elevados teores de nitrogênio total, porém este elemento pode não estar biodisponível. Andriesse (1988) cita como fatores que influenciam na disponibilidade de nitrogênio a temperatura, a alta umidade no solo, a baixa aeração e a elevada acidez. Outros autores citam que pequenas variações da relação C/N também influenciam nesse fenômeno (Blombäck et al., 2003). Como em depósitos de turfa em clima tropical, onde relações C/N superiores a 16 afetam a disponibilidade do nitrogênio e com isso o desenvolvimento da vegetação (Andriesse, 1988). Mendonça (1999), em estudo na zona oeste do município do Rio de Janeiro, observou variação dos teores totais de nitrogênio com o

teor de matéria orgânica de Organossolos e, de maneira geral, os teores diminuíram em profundidade. A decomposição da matéria orgânica nos depósitos de turfa, decorrente dos processos de subsidência, pode resultar em alterações na relação C/N nos seus diferentes estágios de transformação, ou seja, nos materiais sápricos, hêmicos e fibricos, contribuindo para modificações nos atributos dos solos.

Lynn et al. (1974) utilizou a variável chamada resíduo mínimo (RM) para avaliar o potencial máximo de subsidência em horizontes ou camadas formadas por material orgânico. Ela se refere a uma espessura remanescente de solo por unidade da medida após subsidência máxima, utiliza-se normalmente a unidade cm cm^{-1} para expressar o RM.

Tanto a densidade do solo como o resíduo mínimo está relacionado ao grau de decomposição da matéria orgânica e ao teor de matéria orgânica (Conceição et al., 1999b). Os valores de densidade do solo tendem a ser inferiores a uma unidade e em alguns solos podem ser inferiores a $0,15 \text{Mg m}^{-3}$ (Andriessse, 1988; Kämpf & Schneider, 1989). Valladares et al. (2008), estudando Organossolos de diferentes regiões do Brasil, encontraram valores de Ds de $0,05 \text{Mg m}^{-3}$.

A Ds é uma característica facilmente alterável pela compactação, seja por máquinas ou pisoteio animal, e pela subsidência e transformação da matéria orgânica, após a drenagem dos Organossolos. Esses solos podem apresentar consistência dura ou muito dura quando seco excessivamente, o que resulta em dificuldade de reumedecimento do material (Dekker e Ritsema, 2000), e também no preparo do solo e manejo agrícola (Valladares et al., 2008).

Quanto à porosidade, materiais fibricos tendem a apresentar predomínio de macroporos, o que leva a sua alta condutividade hidráulica. No processo de decomposição e mineralização da matéria orgânica os macroporos colapsam, diminuindo o tamanho dos poros e também a porosidade total (Andriessse, 1988).

Segundo Hooghoudt (1950), apud Dekker & Ritsema (2000), muitos horizontes superficiais de Organossolos quando secos são de difícil re-umedecimento. Quanto ao fluxo de água, podem ocorrer zonas preferenciais no processo de infiltração, causadas pela contração do material com a secagem, que geram fendas no solo, ou por canais feitos por organismos vivos Dekker & Ritsema (2000), essa característica pode causar heterogeneidade da umidade do solo. Segundo os autores citados, a repelência dos Organossolos à água ou hidrofobicidade tende a diminuir com o tempo, isso é, o contato da água com o solo acaba umedecendo-o. O efeito do fogo, natural ou como prática freqüente em áreas agrícolas, também pode causar a hidrofobicidade dos materiais orgânicos.

2.2 Avaliação do Grau de Decomposição do Material Orgânico

A classificação mais tradicional de depósitos orgânicos tem utilizado como base, o estágio de decomposição da matéria orgânica. Os depósitos em estágio de pouca ou nenhuma decomposição são denominados de turfa ou “peat”, neles é possível a identificação do material orgânico original. Já aqueles depósitos com elevado grau de decomposição, nos quais não é possível a identificação dos restos vegetais e/ou animais que lhe deram origem, são classificados como “muck” (Brady, 1989; Brady & Weil, 1999; Embrapa, 1988).

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 CO_2 (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 (CO_2 , CH_4 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2S) (Stevenson, 1986; Zech et al., 1997). Os fatores de formação possuem estreita relação com a dinâmica da MOS, em destaque com os processos de *decomposição*, *humificação*, *estabilização* e *mineralização* (Zech et al., 1997, Silva & Pasqual, 1999) e os subprocessos de *translocação* e *interação* (Figura 1).

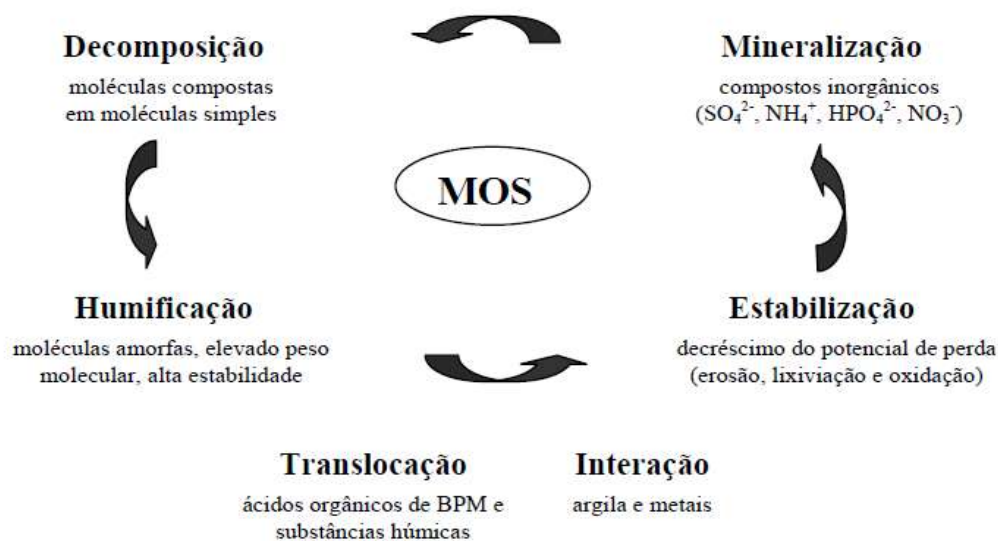


Figura 1. Dinâmica da matéria orgânica do solo em relação aos processos e subprocessos. Modificado de Fontana (2009).

O grau de decomposição ou o grau de humificação dos materiais de solos orgânicos pode também ser avaliado através do conteúdo de fibras e de material humificado. O conteúdo de fibras e o húmus são partes complementares do material orgânico e é separado ao se passar o material em peneiras de 60 ou 100 mesh. O grau de decomposição pode ainda ser determinado no campo, através do método de Von Post (Carter, 1993), ou no laboratório por métodos volumétricos, de dispersão mecânica e peneiramento, de centrifugação e colorimétricos.

Entre os métodos descritivos destaca-se a determinação de campo, pelo método de Von Post, onde um volume de material de solo molhado é comprimido entre os dedos e o seu comportamento é então avaliado. O material é identificado como hêmico quando até 2/3 da amostra original escapa entre os dedos; sáprico quando menos de 1/3 permanece na mão. A liberação de um pouco só de água turva indica o caráter fíbrico. Os diferentes graus de decomposição do material orgânico, pela escala de Von Post, são apresentados na Tabela 1.

De acordo com o grau de decomposição do material vegetal original, três tipos básicos de material orgânico dos solos são distinguíveis: fíbrico, hêmico e sáprico (Tabela 1). O material fíbrico é o menos decomposto e com fibras de origem vegetal facilmente identificável. Possui menor densidade do solo e maior teor de água quando saturado. O material hêmico apresenta fibras em estágio de decomposição intermediário, enquanto o material sáprico representa o estágio mais avançado de decomposição. Essa material possui menor conteúdo de fibras e deve ter os maiores valores de densidade do solo e menor conteúdo de água à saturação (McKinzie, 1974). Um dos aspectos importantes de se fazer essa distinção é que o material fíbrico possui uma capacidade de reter mais de mil vezes seu volume em água, enquanto o hêmico cerca de trezentas vezes e, o sáprico, ao redor de 200 vezes (Andriesse, 1984).

Na avaliação do grau de decomposição do material orgânico pelo teor de fibras, se ele é muito decomposto, as fibras são quase ausentes; por outro lado se é pouco decomposto, a maior parte do volume, excluindo os fragmentos grosseiros, normalmente, consiste em fibras. Para estimar o grau moderado de decomposição, as fibras devem estar bastante preservadas, mas são facilmente quebradas ao serem esfregadas. Por essa razão, o atributo porcentagem de fibras que não se desfazem ao serem esfregadas estima melhor o grau de decomposição (McKinzie, 1974). Assim, para fins de classificação, materiais com <17% de fibras esfregadas são caracterizados como sápricos, valores entre 17 e 40 % de fibras caracterizam o material

como hêmico, enquanto valores acima de 40% de fibras esfregadas representam material fíbriico (Tabela 2).

Outra maneira de se expressar o grau de decomposição do material orgânico dos solos é através da determinação do grau de solubilidade do material em pirofosfato de sódio. A determinação é feita através de leitura colorimétrica ou em comparação à carta de cores de Munsell. Dois índices são obtidos a partir dessas determinações: o índice de pirofosfato (IP) e a percentagem de absorbância (PA) (Soil Survey, 2004).

Para facilitar a representação gráfica, o índice de pirofosfato é determinado através da subtração do croma pelo valor, obtidos na página 10 YR da carta de cores de Munsell. Para propósitos taxonômicos, índices de pirofosfato de 5 ou mais indicam material fíbriico, enquanto índice de pirofosfato de 3 ou menos indicam material sáprico (Lynn et al., 1974). Já, através da percentagem de absorbância, obtida através da leitura do extrato em colorímetro, a classificação dos materiais orgânicos pode ser feita da seguinte forma: valores de PA < 40 classificam o material como “peat” e PA > 60 classificam-no “muck”.

Tabela 1. Classificação das turfas pelo grau de humificação segundo von Post⁽¹⁾. A interpretação deve ser feita ao se comprimir entre os dedos o material molhado.

Graus de humosidade	Característica	Cor da água que flui entre os dedos	Fração da turfa que flui entre os dedos	Permanece na mão		CLASSE	
				Forma	Estrutura vegetal		
H1	Sem decomposição	Incolor	Não passam sólidos entre os dedos	Não tem aspecto gelatinoso	Estrutura vegetal nitidamente reconhecível	FIBROSA	
H2	Muito pouco decomposta	Ligeiramente castanha					
H3	Muito fracamente decomposta	Castanha fraca		Apresenta aspecto gelatinoso	Ainda pouco reconhecíveis os vegetais		HÊMICA
H4	Fracamente decomposta	Muito castanha					
H5	Decompоста	Líquido escuro	Passa pouco	Ficam na mão resíduos de fibras, raízes, etc.	SÁPRICA		
H6	Bem decomposta		Passa 1/3 do volume				
H7	Fortemente decomposta		Passa a metade	Sobra muito pouco na mão			
H8	Muito fortemente decomposta		Passam 3/5 do volume				
H9	Quase totalmente decomposta		Passa quase tudo				
H10	Completamente decomposta	O material flui integralmente entre os dedos					

⁽¹⁾ Adaptado de Von Post, 1922.

Tabela 2. Classificação do material orgânico do solo⁽¹⁾.

Tipo de material orgânico	Teor de fibras esfregadas (Volume)	Índice de pirofosfato (Valor - croma)
Sáprico	< 1/6	< 3
Hêmico	Intermediário	Intermediário
Fíbriico	> 3/4 e > 2/5 e < 3/4	----
		> 5

⁽¹⁾ Adaptado de McKinzie, 1974.

2.3 Subsidiência em Turfas e Organossolos

A decomposição dos materiais orgânicos nas turfas e nos Organossolos em ambientes de várzea é acelerada com a drenagem, em um processo denominado de subsidiência. Sua intensidade depende da natureza do material orgânico, da sua capacidade de adsorção de água, da proporção de material mineral no solo e da profundidade de drenagem. (Andriesse, 1984; Conceição, 1989). Todos os solos orgânicos originados de sedimentos turfosos, podem ser afetados pelo processo de subsidiência.

A subsidiência em solos orgânicos em ambiente de várzea e em turfeiras é um processo dinâmico e ocorre por dois fenômenos principais. O primeiro deve-se à remoção da força flutuante pela drenagem que existia quando o solo estava saturado (Figura 2). O peso de uma camada de solo antes da drenagem, quando se encontra em meio saturado, corresponde ao próprio peso do solo decrescido do peso da massa de água que o solo teria deslocado pela sua presença no perfil. Esse fenômeno é conceituado no Princípio de Arquimedes e também pode ser resumido como - todo corpo submerso tem seu peso reduzido em quantidade equivalente ao peso da água deslocada pela presença do corpo. Por exemplo, 1,2 megagramas de solo que ocupavam 0,5 metros cúbicos, quando submersos em água pesam na verdade 0,7 megagramas porque deslocou 0,5 metros cúbicos de água que pesam aproximadamente 500 kg (Lima, 2008). Com a drenagem perde-se o efeito de flutuabilidade e a turfa é afetada pela consolidação da matéria orgânica sobre seu próprio peso (Armentano & Menges 1986), alterando os parâmetros hidropedológicos como a condutividade hidráulica, densidade, volume de poros e conteúdo de umidade (Ambak & Melling, 2000).

O segundo fenômeno se dá com a drenagem do material com elevado teor de matéria orgânica, antes preservada pelas condições de saturação por água. Ao expor o material orgânico a ambiente rico em oxigênio se inicia outra fase do processo de subsidiência, pela oxidação heterotrófica (Ambak & Melling, 2000; Dradjad et al., 2003) por microrganismos aeróbios (Tate, 1980), como ilustrado na Figura 2 (Ewing & Vepraskas, 2006). Esses organismos são mais eficientes em utilizar as frações da matéria orgânica para seu metabolismo celular e para a respiração, liberando CO₂ e água, acelerando o processo de subsidiência (Morris et al., 2004). Esse fenômeno explica a rápida subsidiência inicial quando áreas turfosas são drenadas (Lima, 2008).

A drenagem do solo e a subsidiência reduzem o volume de poros e também levam a diminuição de volume total. Como observado por Dradjad et al. (2003) e Kennedy & Price (2005), a redução de porosidade relacionada com a hidrologia do solo é maior quanto mais acelerada a mineralização da matéria orgânica, principalmente em materiais fibrosos. Estima-se que as reduções de volume após a drenagem por encolhimento do material sejam da ordem de 60% (desses 85% são devidos à oxidação) (Eggelsmann, 1976; Schothorst, 1977; Price et al., 2003), e pela secagem irreversível das turfas de 40% (Wösten et al., 1997; Price et al., 2003) (Figura 3).

A decomposição dos solos de turfa leva a perda de massa, mas também leva a formação de estruturas mais estáveis, com material orgânico mais humificado, contribuindo assim para a preservação das turfas, apesar das grandes perdas iniciais (Inubushi et al., 2003). Entre os materiais formados, alguns têm natureza hidrofóbica e, possivelmente, são produtos dos processos de subsidiência primária e secundária dos Organossolos quando drenados, de acordo com o exposto por Lima (2008).

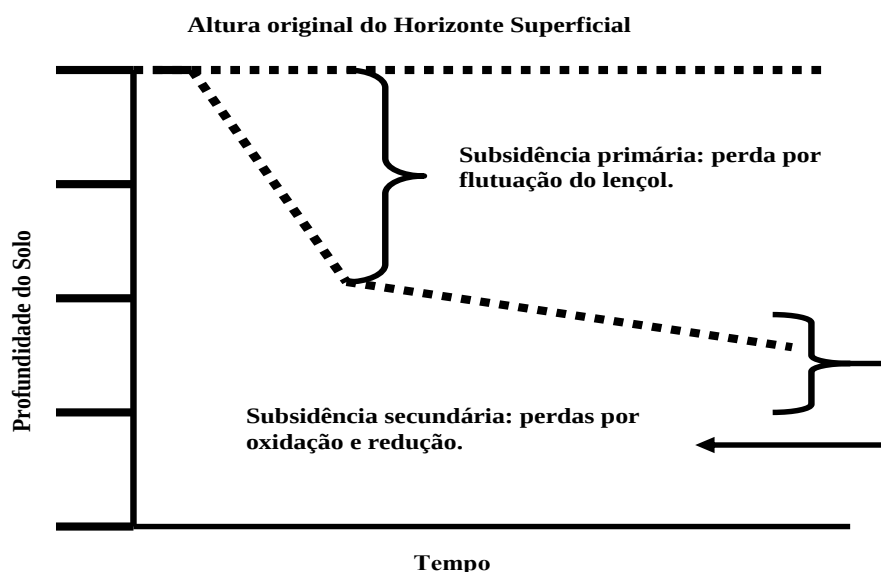


Figura 2: Ilustração dos efeitos hipotéticos da subsidência na redução da profundidade de solo orgânico após a drenagem. A subsidência primária ocorre rapidamente pela perda de água; enquanto a subsidência secundária é mais lenta (Ewing & Vepraskas, 2006).

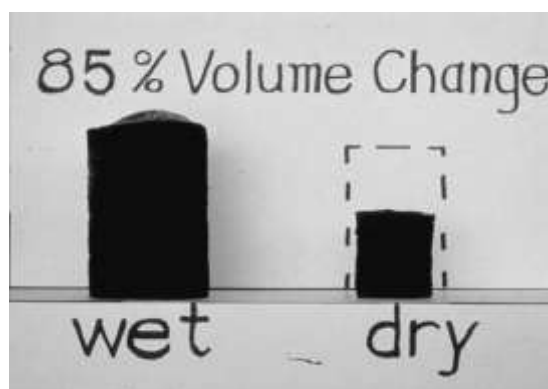


Figura 3: Subsidência do material orgânico pela extração de água e conseqüente contração do material. (http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/histosols_05.htm)

As características sápricas, hêmicas ou fíbricas das turfas geram diferentes taxas de decomposição da matéria orgânica acelerando ou retardando a subsidência (Ambak & Melling, 2000). Nas áreas agrícolas, as taxas de subsidência estão relacionadas à profundidade dos canais de drenagem, aos diferentes tipos de utilização das terras drenadas e a variação do nível do lençol freático ao longo do ano, com conseqüências na variação das emissões de CO₂ (Wösten & Ritzema, 2001).

É comum ao redor do mundo a drenagem dos solos orgânicos para uso agrícola, o que afeta significativamente a subsidência desses solos (Stephens et al., 1984). Essa subsidência pode ser acelerada se após a colheita forem queimados os restos culturais para o controle de pragas e doenças ou por acréscimo nutricional. Os problemas ambientais associados à subsidência dos solos tanto em pequena quanto em grande escala são enormes. A subsidência dos solos pode aumentar o potencial agrícola das terras, porém elas estão sujeitas aos constantes alagamentos devido à má drenagem na maioria das áreas (Rojstaczer & Deverel, 1995). Numa escala global, a matéria orgânica do solo perdida por oxidação e por combustão, pode contribuir significativamente para o aumento das concentrações de CO₂ na atmosfera (Armentano 1980; Rojstaczer & Deverel 1993; Grønlund et al., 2008). O Delta de San Joaquim-Sacramento há muito tempo é conhecido como uma área afetada pela subsidência (Weir, 1938 apud Rojstaczer & Deverel 1995).

Aumentos na temperatura regional também aceleram as taxas de oxidação microbiana levando a emissão de altas quantidades de CO₂ e ao aumento da subsidência dos solos orgânicos (Glenn et al., 1993; Chow et al., 2006; Grønlund et al., 2008). Foi estimado que a subsidência de cada centímetro de turfa tropical levaria a emissão de 13 megagramas de CO₂ por hectare por ano (Wösten et al., 1997). Em solos orgânicos cultivados na Suécia, Kasimir-Klemdtsson et al. (1997) reportaram perdas de 70Mg de CO₂ por hectare ano⁻¹. Embora esse valor seja particularmente elevado, outros estudos têm relatado taxas menores como as perdas de 22Mg de CO₂ por hectare ano⁻¹ (Grønlund et al., 2006). Ou ainda, as taxas obtidas por Maljanen et al. (2001), que relatam perdas de 15 a 27Mg de CO₂ por hectare ano⁻¹ em solos orgânicos na Finlândia.

A temperatura do sistema exerce forte influência nas taxas de decomposição da matéria orgânica no solo, assim como na produção de massa vegetal e no tipo de vegetação que se desenvolverá nas áreas com Organossolos, dessa maneira influenciando na dinâmica de carbono do solo (Saarnio & Silvola, 1999; Saarnio et al., 1998; Hilbert et al., 2000). Ambientes tropicais úmidos apresentam elevadas taxas de decomposição e mineralização da matéria orgânica, também um grande desenvolvimento de massa vegetal em todo o ano. Ambientes mais frios favorecem mais o desenvolvimento vegetal, quando comparado ao dos microorganismos, favorecendo dessa maneira o acúmulo de material vegetal (Valladares, 2003; Pereira et al., 2005). O que leva a diferentes taxas de subsidência e diferentes variáveis na hora de se calcular a subsidência dos solos de turfa.

2.3.1. Taxas de subsidência

Estudos sobre a subsidência dos solos orgânicos mostram que as taxas de subsidência primária e secundária estão relacionadas, no que se refere ao material orgânico depositado, ao ambiente de deposição (Tabela 3), a espessura e a composição da turfa (Nieveen et al., 2005). No solo, a subsidência depende da espessura original, da profundidade do lençol freático (Stephens, 1956), do conteúdo de material mineral (Slusher et al., 1974), da temperatura, precipitação, e as práticas de manejo (Shih et al., 1998).

Para medir a taxa de subsidência o ideal é ter como ponto de referência uma medição de agrimensura antes e após a drenagem (Stephens, 1956; Millete, 1976; Shih et al., 1998), para se quantificar de forma eficiente a variação de espessura do solo (Ewing & Vepraskas, 2006). Na Inglaterra, foi monitorada a subsidência de uma área com Organossolo em Holme Marsh Hunts, instalando, em 1840, um poste a 6,6m de profundidade, na zona de contato entre o material orgânico e o substrato mineral. Em 1932, o processo de subsidência havia resultado em perda de 3,25m de solo. Embora, após 19 anos, a perda adicional de solo foi de apenas 0,23m, mostrando que a taxa de subsidência no segundo período foi menor do que no primeiro período. A diminuição na taxa de subsidência no decorrer do tempo também foi relatada em Organossolo de Minnesota, EUA, como apresenta Conceição (1989) em sua revisão. Ainda, segundo Andriesse (1984), a subsidência é muito mais rápida nos primeiros anos tendendo a haver um equilíbrio no decorrer do tempo, diminuindo a sua velocidade.

Tabela 3: Variação das taxas de subsidência de algumas turfas em função do ambiente de formação.

Região	Taxa	Autor
Boreais	0,2 – 0,6 cm ano ⁻¹	Minkkinen (1999)
Boreais	1,7 cm ano ⁻¹	Minkkinen (1999)
Holanda	3,1 cm ano ⁻¹	Schothorst (1976, 1977)
Inglaterra	2 - 4 cm ano ⁻¹	Hutchinson, 1980, & French & Pryor, 1993
Everglades USA	2,5 cm ano ⁻¹	Stephens et al., 1984
Nova Zelândia	3,4cm ano ⁻¹	Schipper & McLeod (2002)

Para as regiões boreais, Minkkinen (1999) relatou taxas de subsidência para turfas rasas drenadas há muito tempo entre 10 e 30 cm durante 50-60 anos, com média de 0,2-0,6 cm ano⁻¹, e entre 0 e 25 cm por 15-25 anos, com média de 0-1,7 cm ano⁻¹, para turfas sápricas drenadas. Schothorst (1977) relatou taxas de subsidência de até 4m após 130 anos, com média de 3,1cm ano⁻¹, para turfas drenadas na Holanda. As taxas médias de subsidência de 2-4 cm ano⁻¹ durante os últimos 100 anos foram encontradas na Inglaterra (Hutchinson, 1980; French & Pryor, 1993), e de 2,5 cm ano⁻¹ durante os últimos 70 anos nos Everglades na Florida (Stephens et al., 1984) (Figura 4). Na região de Waikato na Nova Zelândia, Schipper & McLeod (2002) encontraram taxa média de subsidência de 3,4cm ano⁻¹ durante 40 anos em área de pastagem.

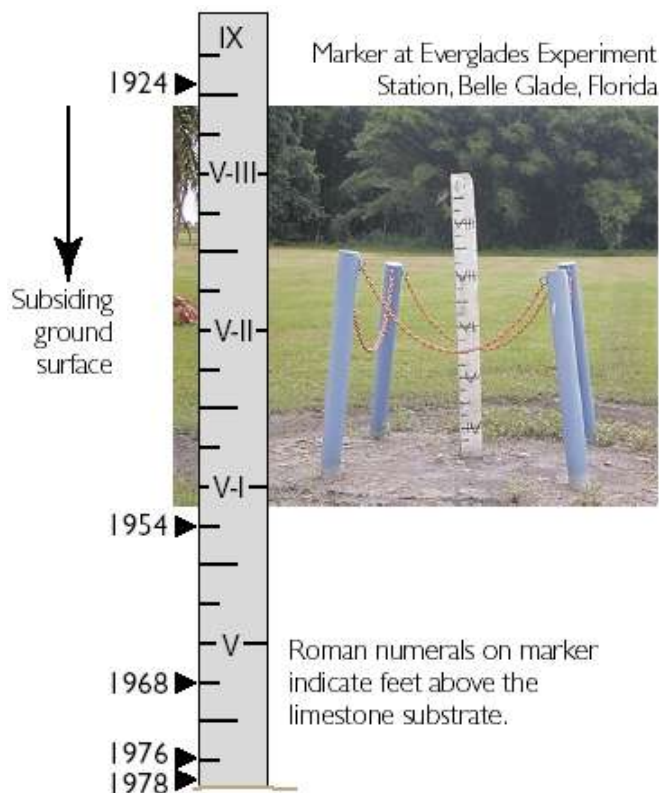


Figura 4: Marco de medição de subsidência da estação experimental dos Everglades na Florida – USA. (Gallowey et al., 1999)

As taxas de subsidência encontradas por Rojstaczer & Deverel (1995) e Deverel & Rojstaczer (1996), estudando a subsidência em solos da Califórnia, que são de 0,46 a 10,6 cm ano⁻¹, estão entre as mais altas do mundo (Stephens et al., 1984). Outros dados indicam que a oxidação microbiana nos solos orgânicos próximos a área experimental dos Everglades é de 1,4 cm ano⁻¹ (Shih et al., 1998). Esses valores estão bem abaixo dos reportados por Stephens and Johnson (1951), que mediram taxa de subsidência 2,50 cm ano⁻¹. Todavia, estudos anteriores mostram que variações nas taxas de subsidência dos solos orgânicos dos Everglades e na oxidação da matéria orgânica estão relacionadas aos métodos utilizados para sua determinação (Knipling et al., 1970; Tate 1980).

Porém, não se pode atribuir a subsidência apenas a uma causa, estando envolvidos os processos de respiração microbiana, compactação e contração (Nieveen et al., 2005). Eggesmann (1976) observou que com a progressão do tempo após a drenagem, a subsidência era cada vez mais devida à respiração. Stephens & Speir (1969) estimaram para a área experimental dos Everglades uma taxa de respiração de 75%. Na Nova Zelândia, Schipper & McLeod (2002) atribuíram 37% da subsidência à respiração nos primeiros 40 anos.

Glenn et al. (1993) calcularam que somente 10% da subsidência seriam atribuídas à respiração em turfas drenadas do Canadá. Medições feitas por Dirks et al. (2000) sugerem uma menor contribuição da respiração para a subsidência de turfas sob pastagens intensivamente manejadas na Holanda. Essas diferenças nas taxas de respiração, muito provavelmente, são devidas a variações na estrutura das turfas, relação C:N, profundidade de drenagem, clima e diferentes práticas de cultivo (Kasimir-Klemedtsson et al., 1997), ou diferenças químicas na estrutura das plantas de formação das turfas (Kuder et al., 1998).

2.3.2. A subsidência e o manejo de solos orgânicos

Os depósitos de material orgânico em condições de anaerobiose constituem os materiais de origem para a maior parte dos Organossolos. Esses solos ocorrem em áreas saturadas na maior parte do ano, o que mantém as condições de anaerobiose que inibem a atividade dos microorganismos aeróbicos e retardam a decomposição da matéria orgânica (Everett, 1983; Tate 1980). Nesses ambientes, com a drenagem natural ou artificial, a taxa de decomposição da matéria orgânica aumenta até o ponto em que ela excede a taxa de acúmulo de material orgânico (Snyder, 2004). Nessa fase, a humificação é o processo envolvido na transformação dos materiais orgânicos que leva a formação do húmus (Brady, 1989; Brady & Weils, 1999), fração essa de maior resiliência quando comparada com as outras frações da matéria orgânica.

Em condições que não favorece a humificação os solos são pouco transformados. A falta de oxigênio foi o fator mais importante para a formação de Organossolos com baixo grau de humificação na área experimental dos Everglades. Por este fator Zelazny & Carlisle (1974) estabeleceram o princípio de que os solos orgânicos devem se tornar oxidados numa escala mais lenta para que o material se torne mais humificado, diminuindo a taxa de subsidência pelo processo de oxidação. Além do acúmulo de material mineral, tal teoria poderia explicar a reduzida escala de subsidência dos solos da área experimental dos Everglades, entretanto, os dados são insuficientes para suportar firmemente a teoria (Snyder, 2004).

A subsidência secundária é bem caracterizada devido à oxidação do carbono. A origem bioquímica da subsidência em solos orgânicos foi estabelecida a partir 1930 nos trabalhos do laboratório de turfa da Florida. Nesses estudos foi também estabelecido que as perdas de solo seco estivessem relacionadas ao aumento das emissões de dióxido de carbono (Waksman & Stevens, 1929; Waksman & Purvis, 1932). Esses trabalhos também citam escalas de temperatura e umidades ideais para favorecer a decomposição microbiana. Estudos mais avançados mostraram que a oxidação da matéria orgânica era o processo predominante na subsidência de Organossolos. Nos Everglades da Florida, foram comparadas uma área de campo de gramíneas e outra residencial, onde os mecanismos de erosão, compactação e as queimadas são mínimas ou ausentes. O uso da área para agricultura acelerou o processo de subsidência (Stephens et al., 1984). Acredita-se que a perda de carbono do solo pela oxidação, somente pode ser impedida pela restauração completa do sistema, as suas condições originais de anaerobiose, ou pelo termino do consumo total de carbono (Wösten et al., 1997).

Deve-se ressaltar que a matéria orgânica dos solos de turfa é decomposta naturalmente, com taxas de decomposição anaeróbicas muito baixas em ambientes saturados, mas são continuamente decompostas. A drenagem de solos orgânicos apenas acelera o processo pela decomposição aeróbia do material ali depositado (Inubushi & Hadi, 2000). As taxas naturais estimadas de acúmulo de matéria orgânica em Organossolos estão na ordem de alguns centímetros por 100 anos, enquanto as taxas de perda de carbono dos solos orgânicos drenados podem ser 100 vezes maiores, até alguns centímetros por ano em casos extremos. Assim, os depósitos que levaram milhares de anos para se acumularem podem desaparecer na escala de tempo da atividade humana (Stephens et al., 1984).

O manejo dos Organossolos é bastante complexo, a partir do momento em que a drenagem favorece a entrada de oxigênio no sistema, começam a haver modificações nas suas características físicas, químicas e biológicas. Com a drenagem artificial dos Organossolos para o cultivo agrícola, ocorre rápida oxidação da matéria orgânica com diminuição de volume e gradativo aumento da densidade do solo e das partículas, modificando suas características originais (Mendonça, 1999).

Na Indonésia foram feitos estudos para minimizar os efeitos da subsidência dos solos de turfa. A melhor maneira sugerida pelos estudos para evitar as perdas de C foi inundar novamente às áreas drenadas e trabalhar com agricultura aquática com plantas tolerantes a água e de importância econômica como: castanha d'água (*Eleocharis tuberosa*), espinafre chinês (*Amaranthus hybridus*), espinafre d'água (*Ipomoea aquatica*), agrião da água dentre outras (Ambak & Melling, 2000).

Uma forma de se diminuir a subsidência dos solos orgânicos é adotar técnicas que minimizem as perdas de carbono e a contração do material, tais como o controle dos níveis de água no solo e a manutenção constante de resíduos provenientes da colheita em níveis de deposição superiores aos níveis de decomposição da turfa (Ambak & Melling, 2000).

Os problemas causados pela subsidência podem diminuir o tempo de uso dos Organossolos e também a eficiência dos sistemas de drenagem. Andriesse (1984) chama atenção para a desidratação irreversível e formação de compostos hidrofóbicos nesses solos. Dependendo da profundidade de drenagem, os raios solares podem promover intensa dessecação do material, favorecendo a formação de grumos que não se reidratam, suprimindo características físicas e hídricas favoráveis dos solos ricos em matéria orgânica, com redução de seu potencial de uso agrícola.

A turfa quando excessivamente drenada tem o seu reumedecimento dificultado pela repelência de alguns compostos orgânicos à água. O processo de reumedecimento foi estudado por Espindula Junior (2005), que encontrou em todas as amostras grau de repelência à água muito severa. Assim, esses solos não se molham facilmente pela água da chuva ou de irrigação. Esse fenômeno é comum em solos orgânicos drenados e expostos ao sol por muito tempo. Quando se tenta re-hidratar, observa-se muitas vezes, o desprendimento de partes do material do solo na forma de placas, que podem ser observadas flutuando nos canais de drenagem (Pérez et al., 1998).

Essa repelência do solo à água seria causada pelo recobrimento das partículas do solo por substâncias orgânicas hidrofóbicas, embora isso não signifique que o grau de repelência esteja relacionado com o teor de matéria orgânica, uma vez que Wallis et al. (1993) citam uma série de trabalhos em que o maior grau de repelência à água ocorre em solos com menores teores de carbono orgânico. Assim, se conclui que o caráter hidrofóbico está relacionado com a qualidade, e não com a quantidade das substâncias orgânicas com ação de repelência à água (Pérez et al., 1998).

Várias podem ser as origens das substâncias orgânicas responsáveis pela repelência. A vegetação local, em função da sua composição química, pode contribuir com compostos orgânicos hidrofóbicos, via deposição ou por decomposição, que, recobrando as partículas do solo, criam o caráter de repelência à água (Roberts & Carbon, 1972; McGhie & Posner, 1980). Nesse sentido, os microrganismos também exercem um papel importante (Bond, 1969; Adhikari & Chakrabarti, 1976), já que são os principais decompositores da matéria orgânica do solo. Além disso, alguns fungos possuem micélios, cuja superfície é recoberta por substâncias hidrofóbicas (Wallis & Horne, 1992).

O aquecimento do solo, através de incêndios, muito comum em turfas drenadas, é outro fator importante na geração do caráter de repelência à água, principalmente por meio do mecanismo de volatilização, migração no solo e condensação de substâncias orgânicas hidrofóbicas (Debano et al., 1970; School, 1975). Alguns autores também reconhecem a

influência inversa de valores de pH elevados, particularmente acima de 6,5, na diminuição da repelência à água de alguns solos (Roberts & Carbon, 1972; Adhikari & Chakrabarti, 1976). Em tais valores de pH poderia haver a solubilização do ácido húmico, um dos prováveis compostos responsáveis pela repelência à água (Adhikari & Chakrabarti, 1976).

Normalmente, o caráter hidrofóbico traz aspectos negativos com respeito ao uso e manejo do solo. Wander (1949) e Bond (1968) encontraram que o efeito primário da repelência foi a redução da taxa de infiltração da água no solo. Com isso, a quantidade de água disponível foi diminuída, afetando a germinação de sementes e o crescimento vegetal (Bond, 1968; Bond, 1972).

Em princípio, a turfa drenada seria um excelente solo para a agricultura devido a sua excelente quantidade de poros, com abundância de oxigênio na zona de desenvolvimento radicular, acima da zona de saturação de água. Entretanto devido a características negativas inerentes tais como elevada acidez, baixa saturação por bases, em alguns casos pobreza de macro e micro nutrientes, as áreas de Organossolos são consideradas como terras marginais. Porém, com práticas de gestão sustentável podem se tornar altamente produtivas para a agricultura (Ambak & Melling, 2000), além de sua importância para preservação de aquíferos.

A drenagem artificial, além da subsidência, pode causar danos ainda maiores em solos orgânicos com características de tiomorfismo (Embrapa, 2006). Esses solos geralmente ocorrem em regiões litorâneas, que recebem influência marinha, e dessa maneira em ambiente de hidromorfismo e redução o enxofre se acumula no solo na forma de sulfeto, estando o pH em condições naturais próximo da neutralidade. Com a drenagem artificial os solos ficam em ambiente de maior oxidação e o sulfeto se transforma em sulfato, ocorrendo à formação de ácido sulfúrico, onde o pH pode se tornar inferior a 3,5, podendo se aproximar de 2,0 (Oliveira et al., 1992). O que prejudica profundamente a nutrição mineral dos vegetais, podendo levar até mesmo a morte das plantas e, caso não chegue a esse extremo, a agricultura fica praticamente inviável (Valladares, 2003). Lepsch et al. (1990) alertam que os Organossolos com tiomorfismo em camadas subsuperficiais, em um primeiro momento poderão não se comportar de maneira prejudicial à agricultura. Porém, com o processo de subsidência as camadas aráveis se tornarão menos espessas e à medida que o sistema radicular das plantas cultivadas começa a ter contato com a elevada acidez e poderá haver queda da produtividade.

O uso do fogo para limpeza de áreas florestadas que foram desmatadas para uso agrícola, como relatado na Indonésia e também comum no Brasil, não é recomendado. Porém, alguns autores destacam que as áreas de turfa alagada e com floresta, quando desmatadas para uso agrícola, deixam uma espessa camada de restos vegetais de lenta decomposição em curto prazo, de materiais lenhosos, onde o uso do fogo é uma opção devido ao impedimento da entrada de máquinas (MD Sharif et al., 1986). Nesses sistemas, após a limpeza da área o uso do fogo deve ser evitado para que não se degrade a turfa por meios físicos, como a queimada e a perda por erosão eólica (Ambak & Melling, 2000).

Nas turfas da Indonésia a prática freqüente da queimada eleva o pH do solo de 5,5 a 7, com liberação de nutrientes, o que é visto como favorável para o agricultor. Entretanto, essas práticas não devem ser incentivadas, segundo MD Sharif et al. (1986), pois as perdas são muito maiores. Se cultivadas, os restos vegetais devem permanecer sobre a superfície da turfa como fonte de material orgânico, e para diminuir a subsidência. Por outro lado, práticas de manejo agrícola visando elevação do pH pela adição de Ca aceleram os processos de subsidência (Morris & Gilbert, 2005).

Os solos orgânicos da Flórida, Estados Unidos, são ricos em matéria orgânica e nitrogênio e pobres em fósforo. No entanto, pela maior disponibilidade do P nesses solos, Wright & Reddy (2001) e Childers et al. (2003) observaram em experimento de longo prazo com fertilização de P e monitoramento da subsidência em área de cana-de-açúcar, na área

experimental dos Everglades, que a aplicação de doses de P ($15 - 150 \text{ kg P ha ano}^{-1}$) levou a contaminação dos canais de drenagem, deteriorando a qualidade da água e do ambiente. Outros estudos nessa mesma área mostram que o uso de práticas conservacionistas, sem revolvimento do solo, reduziu a decomposição da matéria orgânica e as taxas de emissão de CO_2 , com menor subsidência do solo (Morris et al., 2004). Resultados semelhantes foram observados por Gesch et al. (2007), estudando áreas dos Everglades da Florida com cultivo de cana de açúcar.

Já em turfas ácidas, a precipitação do fósforo associado a compostos de ferro e alumínio é considerado o primeiro mecanismo de retenção de P (Castillo & Wright, 2008). Por outro lado, os óxidos de Fe têm maior capacidade de reter P, a subsidência leva a maior exposição do material mineral, com maior atividade dos óxidos de Fe e Al e a decomposição da matéria orgânica (Graham et al., 2005).

Já, segundo Brady (1989), a compactação por pisoteio de animais ou por tráfego de máquinas, apesar de favorecer a subsidência do solo, pode ser benéfica, pois aumenta a capilaridade, e conseqüentemente a umidade do solo, diminuindo o processo de oxidação, como também a perda de material através da erosão eólica.

Conceição (1989); Hilbert et al. (2000); Mitchell et al. (2002); Valladares (2003); Pereira et al. (2005), alertam para a importância da altura do lençol freático na regulação das taxas de subsidência e de acumulação de matéria orgânica nos Organossolos, essa característica influencia as espécies vegetais que se desenvolvem sobre o solo e na produção de massa vegetal que será gerada. Hilbert et al. (2000) destacam a falta de linearidade dessa característica com a produção de massa vegetal, pois excesso de água, lençol freático muito elevado, pode causar a diminuição na produção vegetal, assim como o lençol freático muito baixo, pela excessiva secagem do solo. A drenagem excessiva do solo aumenta sua subsidência e a decomposição da matéria orgânica por ação da oxidação, e de maneira inversa, por anaerobiose a saturação por água reduz a decomposição acumulando material orgânico no solo. A altura do lençol freático pode ser influenciada pelo clima, pela hidrologia local ou pela ação do homem, no caso de drenagem artificial.

Vários autores afirmam que a oxidação acompanhada da decomposição do material orgânico é o principal fator da subsidência dos Organossolos, após a drenagem excessiva, e que para reduzir o problema deve-se manter o lençol freático a uma profundidade mínima, para o desenvolvimento radicular e que garanta a produção. Segundo Hilbert et al. (2000) e Souza Júnior et al. (2001), esse valor seria em torno de 30 cm de profundidade. Já, Schouwenaars (1988) e Wösten et al. (2008), estudando diferentes níveis de lençol para manutenção e restauração do *sphagnum* de turfas agrícolas drenadas, sugeriram manter o nível de água a 0,40 m da superfície e a umidade do solo de 50%.

Outra abordagem é apresentada por Limin et al. (2000), que recomenda que o uso das turfas para o cultivo agrícola deve ser interrompido devido à rápida degradação ambiental. Esse autor sugere que turfas com mais de 50 cm e material mineral arenoso, assim como turfas de mais de 100 cm e material mineral argiloso devem ser preservadas e, caso sejam usadas, somente com espécies arbóreas.

O perfil de um Organossolo formado em condições de hidromorfismo pode apresentar uma camada de oxidação (Z_0), onde não há lençol freático e uma camada de redução ($H-Z_0$), onde há lençol freático. Porém, muitos Organossolos estão em condição de constante inundação, sendo a camada Z_0 nula (Hilbert et al., 2000). O autor não levou em consideração perfis que foram excessivamente drenados, e que não apresentam mais a camada $H-Z_0$, ou aqueles de boa drenagem, os Organossolos Fólicos, que não apresentam o lençol freático aflorando no perfil Valladares (2003) e Pereira et al. (2005).

Dessa maneira as taxas de decomposição da matéria orgânica e também as de acúmulo devem ser consideradas de modo diferenciado nas diferentes camadas Z_0 e $H-Z_0$. No modelo

ainda deve-se considerar que a taxa de decomposição tem correlação negativa com a precipitação pluviométrica. Alguns modelos consideram o lençol freático constante, porém um modelo mais realístico deve considerar a variação do lençol freático, fazendo inferência com o regime hídrico e com a precipitação do ambiente (Hilbert et al., 2000).

2.3.3. Medições das taxas de subsidência

A temperatura do sistema exerce forte influência nas taxas de decomposição da matéria orgânica no solo, assim como na produção de massa vegetal e no tipo de vegetação que se desenvolverá nas áreas com Organossolos, dessa maneira influenciando na dinâmica do carbono no solo (Saarnio & Silvola, 1999; Saarnio et al., 1998; Hilbert et al., 2000). Ambientes tropicais úmidos apresentam elevadas taxas de decomposição e mineralização da matéria orgânica, também um grande desenvolvimento de massa vegetal em todo o ano. Ambientes mais frios favorecem mais o desenvolvimento vegetal, quando comparado ao dos microorganismos, favorecendo dessa maneira o acúmulo de material vegetal (Valladares, 2003; Pereira et al., 2005). O que leva as diferentes taxas de subsidência e diferentes variáveis no cálculo da subsidência dos solos de turfa.

Grønlund et al. (2008) compararam três metodologias diferentes para o cálculo de subsidência através da perda de carbono em solos cultivados na Noruega, a saber: (1) avaliação das taxas de subsidência a longo prazo (Kasimir-Klemetsson et al., 1997); (2) mudanças no conteúdo de cinzas e de material mineral; e (3) medidas do efluxo de CO₂. O primeiro e o terceiro método têm limitantes pela natureza dos fenômenos observados, já que a subsidência de solos orgânicos drenados e cultivados varia com a combinação dos efeitos de consolidação e perdas pela mineralização da matéria orgânica (Armentano & Menges, 1986).

Em teoria as perdas de carbono dos solos de turfa podem ser avaliadas pelas medidas da profundidade inicial e final da turfa, e pelas variações no teor de carbono e no valor da densidade do solo.

Para as perdas por subsidência, Grønlund et al. (2008) concluíram que as perdas de C foram maiores nos anos iniciais logo após a drenagem, nos períodos entre 1951 e 1966 e de 1976 a 1983 (Figura 5), e que o material orgânico tende a se estabilizar com o tempo. Nos períodos de 1966-1976 e 1983-2004 as perdas por subsidência se tornaram relativamente constantes e podem ser usadas como estimativas das perdas diretas de material por subsidência com a consolidação do material (Armentano & Menges 1986). Porém, as medidas de subsidência não são fáceis uma vez que é necessário o histórico detalhado de uso das áreas.

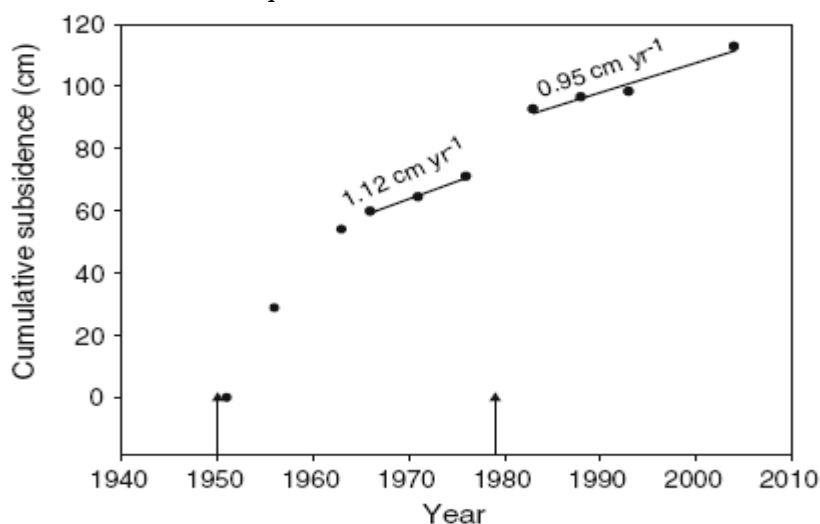


Figura 5: Solo orgânico na Noruega drenado na primeira vez em 1950 e na segunda vez em 1980. Fonte: Grønlund et al. (2008).

A estimativa da subsidência a partir do conteúdo de material mineral é mais fácil e de menor custo não necessitando do histórico da área. Porém, os valores podem ser superestimados, por dois motivos: (1) os solos de turfa não são homogêneos e o conteúdo de material mineral aumenta em profundidade, levando a determinação errônea pelas práticas de preparo do solo, que homogeneizam as camadas ou as próprias perdas causadas pela aração do solo; e (2) em um segundo momento, a superestimação dos valores pode estar associada à calagem e a adição de material mineral não coloidal, como areia, que é aplicada nos solos de turfa na Noruega para aumentar a capacidade de suporte do solo (Grønlund et al., 2008).

O terceiro método testado por Grønlund et al. (2008) para medir as perdas por subsidência foi o das perdas por emissão de CO₂. Essa metodologia resultou nas menores taxas de perdas de C. O autor comenta que a sub estimativa da subsidência por esse método está relacionada ao fato de que a emissão de CO₂ não é constante ao longo dos anos e que está intimamente associada a mudanças locais no clima, o que afeta significativamente a medição desse gás, além do fato que pode haver redução na emissão de CO₂ e aumento da emissão tanto de CH₄ como de N₂O. A estimativa da subsidência pelo método da emissão de gases é a mais onerosa e de difícil reprodutibilidade pela grande variabilidade dos dados.

2.4 Alterações dos Organossolos pelo Manejo Agrícola e Dinâmica Global de Carbono

As alterações no ambiente de formação dos Organossolos para uso agrícola, como o rebaixamento do lençol freático, produzem mudanças significativas nas suas características morfológicas, físicas e químicas e, conseqüentemente, no seu potencial (Kampf & Schneider, 1989; Ebeling, 2006). As propriedades do material orgânico (composição botânica de origem, estratificação, grau de decomposição, densidade, teor de fibras, etc.) que deu origem a esses solos, a mistura de materiais minerais e o ambiente de deposição determinam os requerimentos de manejo e potencial de uso dos Organossolos (Driessen, 2001).

A matéria orgânica, em maior quantidade nos Organossolos, conserva o solo contra os processos de erosão devido à elevada capacidade de retenção de água (até vinte vezes ou mais a sua massa) e agrega as partículas de solo ao combinar-se com as partículas de argila. A MOS aumenta a fertilidade ao liberar, pela sua decomposição, nutrientes importantes para o desenvolvimento vegetal como NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄⁻³ e SO₄⁻² resultantes de sua formação (Schnitzer & Skinner, 1968).

Porém, a aeração da turfa, pela sua drenagem para fins agrícolas, acelera a velocidade de decomposição biológica (mineralização) da matéria orgânica. Com a consolidação do material, ocorre a redução de volume e perda de massa por mineralização, cuja taxa aumenta com o uso da calagem e/ou adubação mineral. Em algumas áreas tropicais, onde a floresta foi retirada para a introdução de sistemas de horticultura, com intenso uso de calcário e fertilizantes, foram observados valores tão altos quanto 10 cm.ano⁻¹ de redução de espessura da turfa (Andriesse, 1988).

Stephens & Speir (1969) afirmam que o controle eficiente da água é o principal fator para o desenvolvimento agrícola dos Organossolos, pois o manejo inadequado da lâmina d'água leva a perdas na produção, seja por inundação ou por seca. Ademais, a drenagem excessiva pode acentuar o processo de subsidência, com a diminuição rápida do volume de material orgânico, seja por contração, compactação, mineralização, combustão ou erosão eólica. A oxidação acompanhada da decomposição do material orgânico pode ser considerada o principal fator da subsidência dos Organossolos.

A diminuição no teor de matéria orgânica nos solos cultivados se dá pela redução da entrada no sistema de restos vegetais e pelo aumento da aeração, favorecendo a atividade microbiana, o que é evidenciado pelo aumento temporário na taxa de respiração. Esses efeitos são ainda mais intensos em Organossolos hidromórficos, os quais, pela drenagem artificial,

podem perder quantidades apreciáveis de material orgânico (Stevenson, 1994). Kalbitz & Geyer (2002), trabalhando com solos de turfa da região nordeste da Alemanha, encontraram redução para 10 e 50% do C orgânico total original de solos cultivados por 50 e 200 anos, em comparação com solos de turfa praticamente inalterados. Os autores verificaram que o uso agrícola aumentou o grau de humificação da fração ácido fúlvico dissolvida na fase líquida do solo, com correlação positiva do teor de C orgânico total com o C orgânico dissolvido.

O equilíbrio global do carbono em Pg ($1 \text{ Pg} = 10^{15} \text{ g}$) na biosfera depende de três reservatórios principais: os oceanos (38.000 Pg), a atmosfera (750 Pg) e o sistema terrestre (6.050 Pg); sendo que o C nos solos representa 3,3% do C total do planeta, contra 1,2% da biomassa vegetal e 1,7% da atmosfera (Gorham, 1991).

Mudanças da cobertura do solo e aplicação de fertilizantes estão entre os fatores relacionados à agricultura que possuem maior influência nos níveis de CO_2 atmosférico e no efeito estufa (Ajwa e Tabatabai, 1994). Dados mostrados em Hayes & Clapp (2001) indicam que o C seqüestrado na matéria orgânica do solo (MOS) corresponde ao triplo de todo o C acumulado na matéria orgânica viva da terra. E que a emissão de C para a atmosfera pelo solo corresponde a 10 vezes o C emitido pelo uso dos combustíveis fósseis.

Para entender a importância da conservação das turfas nos estudos e modelos sobre as mudanças climáticas globais, é necessário considerar a estimativa de que os depósitos turfáceos contêm cerca de 450 Pg de C, o que representa aproximadamente 30% de todo o C terrestre contido na biomassa, mesmo cobrindo somente 3% da superfície do planeta (Gorham, 1991). A maioria das áreas com solos de turfa localiza-se no hemisfério norte do planeta (Garcia, 1996; FAO, 2006). Segundo Hilbert et al. (2000), a compreensão da dinâmica dos depósitos turfáceos é necessária para prever os efeitos da variação climática e das mudanças dos estoques de carbono, como também o conhecimento dos efeitos das ações antrópicas, como a drenagem e a extração comercial da turfa, sobre esse reservatório de C.

Segundo Pereira et al. (2005), ao se considerar o efeito do aumento da temperatura do planeta causado pelos gases de efeito estufa, como CO_2 , CH_4 , CO, N_2O e NO_x (IPCC, 1996, 2001a, 2001b), não se pode esquecer da importância da matéria orgânica do solo, pela emissão principalmente de CO_2 e de metano nos ambientes hidromórficos.

Conceitualmente, existem dois pontos de vista e modelos sobre a dinâmica dos depósitos turfáceos (Hilbert et al., 2000; Pereira et al. 2005): (i) controle externo por fatores como o clima e a hidrologia da bacia local, conhecido como modelo alogênico; e (ii) controle por fatores internos, modelo autogênico. Segundo os autores, os modelos matemáticos de dinâmica de carbono prevêm somente o autogênico. Modelos muito grandes que consideram efeitos alogênicos e autogênicos, simultaneamente, não são eficientes matematicamente.

A temperatura do sistema exerce forte influência nas taxas de decomposição da matéria orgânica no solo, assim como na produção de massa vegetal e no tipo de vegetação que se desenvolverá nas áreas com Organossolos, influenciando na dinâmica de carbono do solo (Garcia, 1996; Saarnio et al., 1998; Saarnio & Silvola, 1999; Hilbert et al., 2000). Ambientes tropicais úmidos apresentam elevadas taxas de decomposição e mineralização da matéria orgânica, também um grande desenvolvimento de massa vegetal em todo o ano (Valladares et al., 2007).

Ambientes com intenso grau de oxidação favorecem a emissão de carbono na forma de CO_2 , aumentando o efeito estufa (Valladares et al., 2007). Nos ambientes saturados por água, de redução, apesar de favorecerem o acúmulo de matéria orgânica, nesses também ocorre a formação de outro importante gás, o metano (CH_4), que contribuirá para o aumento de efeito estufa (Willison et al., 1998; Mäkilä et al., 2001). Segundo Silvola et al. (1996), Alm (1997) e Mitchell et al. (2002), a decomposição de raízes e seus exsudatos é a maior fonte de CO_2 e 10 a 40% desse CO_2 vem da respiração das raízes. As emissões de metano são afetadas

por três processos: produção de metano, oxidação e transporte do gás para a atmosfera (Pereira et al., 2005).

Fatores hidrológicos, topográficos e edáficos controlam o acúmulo de carbono em turfeiras localizadas na região de Pudasjärvi, norte da Finlândia, mais especificamente pelo balanço hídrico, o teor de nutrientes, a permeabilidade, o grau de humificação do material orgânico e o tipo e ecologia da vegetação (Mäkilä et al., 2001; Pereira et al., 2005). Embora, segundo Willison et al. (1998), com a drenagem artificial dos Organossolos e a adição de fertilizantes nitrogenados ocorra redução nas taxas de emissão de metano. Em Histosols da Suécia, Sundh et al. (1995, 2000) verificaram que áreas artificialmente drenadas não tiveram redução significativa nas taxas de redução de metano. Quando a vegetação nativa que cobria as turfeiras foi retirada, essas taxas foram reduzidas, ocorrendo também, aumento na emissão de CO₂ e na mineralização da material orgânico desses solos.

Segundo Pereira et al. (2005), o uso agrícola dos Organossolos promove grandes perdas de carbono no solo, devido à drenagem artificial e a práticas mais intensas de manejo (calagem e preparo do solo). As perdas de C nas regiões boreais estão na ordem de 0,4 - 2,2 Mg.ha⁻¹ano⁻¹ (Finlândia e Rússia), nas regiões temperadas as perdas são da ordem de 7,9 – 11,3 Mg.ha⁻¹ano⁻¹ (Oeste dos EUA, Centro e Leste da Europa, China e Japão) e nas regiões tropicais 21,9 Mg.ha⁻¹ano⁻¹ (Flórida e Califórnia). As perdas em áreas usadas como pastagens são entre 15 e 20% menores dos que as verificadas em solos cultivados (IPCC, 1996).

2.5 Substâncias Húmicas e Características de Compostos Orgânicos em Solos Turfosos

A matéria orgânica nos depósitos de turfa e nos solos consiste de mistura de vários produtos em diferentes estágios de decomposição, resultantes da degradação biológica de resíduos vegetais e animais e da atividade microbiana (Figura 6). A matéria orgânica do solo (MOS) tem sido subdividida em húmus ou substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas. O termo substâncias húmicas refere-se à categoria de materiais de ocorrência natural, que podem ser encontrados em todos os sistemas terrestres e aquáticos, constituindo uma das mais abundantes formas da matéria orgânica na superfície da terra (MacCarthy, 2001).

Por outro lado, Aiken et al. (1985), definem substâncias húmicas como material de ocorrência natural, biogênico, composto de substâncias orgânicas heterogêneas que geralmente se caracterizam por sua coloração amarelada ou escura, pelo alto peso molecular e sua natureza refratária. Todavia, não existe concordância no meio científico de que as substâncias húmicas são de alto peso molecular, conforme mostrado por Piccolo (2001). Essas definições são vagas e pouco informa sobre a natureza química e orgânica das substâncias húmicas.

No procedimento clássico de fracionamento químico da matéria orgânica do solo e de extração das SHs, três frações podem ser obtidas: ácidos húmicos (FAH), ácidos fúlvicos (FAF) e humina (HUM). As definições das frações das substâncias húmicas são baseadas nas características de solubilidade em sistemas aquosos, apesar de existirem muitos materiais orgânicos que são solúveis em base e precipitam em meio ácido que não são ácidos húmicos (Hayes & Clapp, 2001). Assim, os ácidos húmicos referem-se à fração que não é solúvel em água sob condições ácidas, podendo tornar-se solúvel (ou extraível) em valores altos de pH. Os ácidos fúlvicos são solúveis em meio aquoso em todos os valores de pH. Já a fração humina não é solúvel em meio aquoso (ou não é extraível em meio aquoso), em nenhum valor de pH (MacCarthy, 2001).

As análises da composição elementar de ácidos húmicos extraídos de vários solos mostram valores de carbono que variam de 49 a 62%; hidrogênio de 3 a 6%; nitrogênio de 0,45 a 5,0%, com peso molecular que varia de 1.000 a 30.000 Da (Haworth, 1971).

Entretanto, Cameron et al. (1972), usando técnica cromatográfica e filtração sob pressão para isolar os ácidos húmicos de solo Sapric Histosol, encontraram valores de peso molecular das frações variando de 2.000 a 1.300.000 Da, onde 75% dos ácidos húmicos tinham valores de peso molecular <100.000 Da e 25% tinham valores < 10.000 Da, logo menos de 20% ficaram dentro da categoria de substância de alto peso molecular. Quanto à origem dos ácidos húmicos, foi sugerido que esses são produzidos por polimerização de quinonas originadas da oxidação de constituintes aromáticos nos resíduos da vegetação (Flaig, 1960).

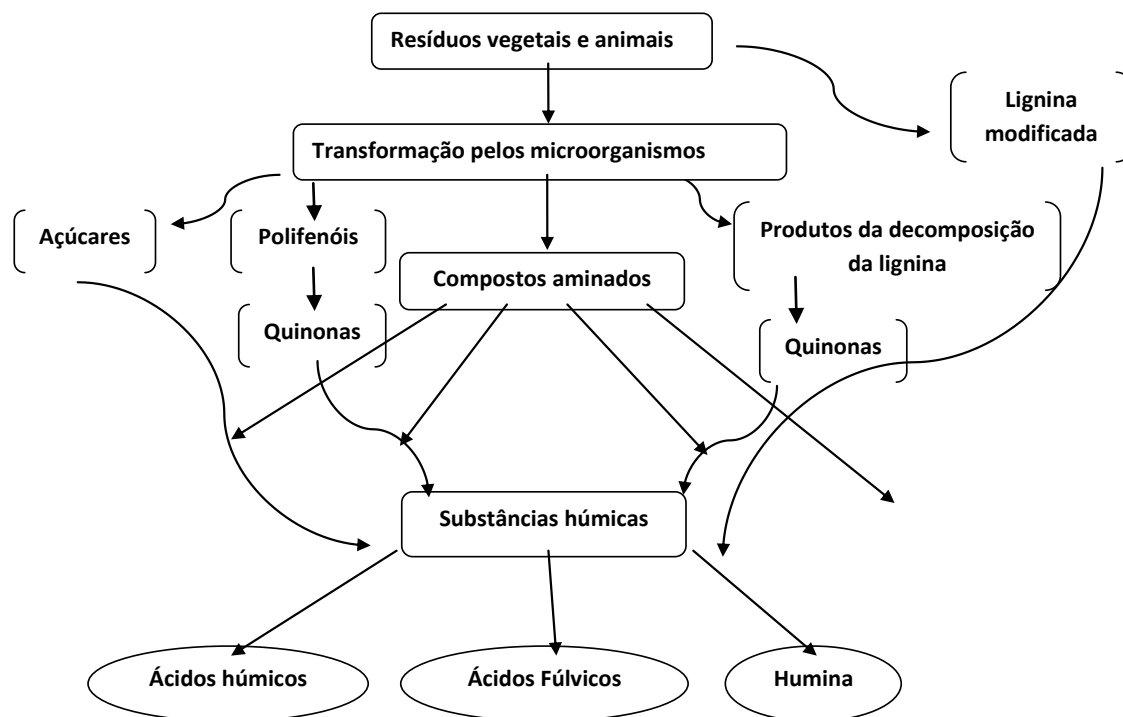


Figura 6: Diferentes estágios do processo de decomposição da matéria orgânica e formação das substâncias húmicas (Adaptado de Stevenson, 1994).

Quanto à composição dos materiais húmicos, MacCarthy (2001) afirma que eles apresentam natureza heterogênea e que não é possível isolar componentes húmicos verdadeiros que satisfaçam todos os critérios de pureza. Dessa forma, muitos estudos realizados com materiais denominados de substâncias húmicas, continham na verdade vários materiais de natureza não húmica. Esses materiais incluem carboidratos, peptídeos, ácidos graxos, hidrocarbonetos, entre outros. Materiais como carvão também são encontrados nas frações húmicas de alguns solos, como os de Organossolos, pela queima em condições naturais desses solos. O material carbonizado daria origem a estruturas aromáticas, porém, apesar de se encontrar associado a componentes húmicos não pode ser incluído nas substâncias húmicas (Hayes & Clapp, 2001).

A estrutura química das substâncias húmicas é tão heterogênea que causa grande estabilidade das moléculas, pois são necessárias várias e diferentes enzimas para decompor as substâncias húmicas, fazendo com que uma grande e variável população de microorganismos seja necessária para decompor uma única parte de ácido húmico. Outros fatores que causam estabilidade das substâncias húmicas são ligações químicas com íons metálicos e adsorção com minerais do solo (MacCarthy, 2001). Por outro lado moléculas menores e mais simples do tecido vegetal e animal apresentam estruturas que se repetem o que gera maior especificidade na degradação dessas moléculas do que as substâncias húmicas. Portanto, Organossolos com características mais sápricas tendem a ser mais resistente aos processos de

degradação microbiológica do que os mais fibricos, apresentando diferentes taxas de decomposição em função do tempo (Pereira et al., 2005).

Os processos de decomposição dos restos vegetais das áreas de turfa, decorrentes da drenagem, fazem parte da evolução do ciclo global de carbono. Os tecidos vegetais necróticos são compostos principalmente por celulose, hemicelulose, lignina e concentrações relativamente altas de lipídios, proteínas, taninos e biopolímeros alifáticos (Wershaw et al., 1996). As alterações estruturais das substâncias húmicas decorrentes dos processos de subsidência estão relacionadas com a mudança relativa na concentração de grupos funcionais lábeis e recalcitrantes, sendo identificados compostos como lignina, taninos, carboidratos, aminoácidos, biopolímeros alifáticos, entre outros (Newman et al., 1980; Wilson, 1987; Preston, 1996; Schmidt et al., 1997; Hu et al., 2000).

Para melhor entender a dinâmica dos compostos orgânicos dos solos de turfa, é necessário determinar os compostos constituintes da matéria orgânica e suas tendências gerais de evolução. Almendros et al. (1982) através de análises térmicas das turfas mediterrâneas espanholas identificaram níveis de carboidratos nos materiais orgânicos de 5,8 a 1,4%, com uma proporção de ácidos húmicos entre 73,6 a 35,5%. Esses níveis são considerados baixos quando comparados com os estabelecidos por Bergner et al. (1990), que apresentam valor próximo de 21% em turfas da Suécia. Os trabalhos de Göttlich et al. (1993) e Wieder & Starr (1998) identificam conteúdos médios de betumem (ceras, graxas e ácidos solúveis), de 5,2 a 9,5%; de celulose e hemicelulose (54 a 58%) e esses grupos apresentaram tendência de redução em profundidade; e de 30 a 37% de ligninas, que, ao contrário, apresentaram tendência de aumento em profundidade e com a maior intensidade do processo de humificação. Brown et al. (1989) determinaram conteúdos de lignina muito mais baixos em turfeiras ombrotóficas (0,6 a 2,5%), onde os valores diminuam nos horizontes mais profundos.

Na região de Great Dun Fell, no Reino Unido, foi feito o monitoramento de solo de turfa, com amostragens em intervalos mensais e duração de dois anos (novembro de 1994 a novembro de 1996) (Scott et al., 2001). Foi observado nesse estudo que as frações ácido húmico e ácido fúlvico aumentaram a relação atômica H/C imediatamente após um período de seca, no verão de 1995, o que indica a redução da aromaticidade dessas substâncias húmicas no período de maior oxidação do solo. Com o término da seca, gradualmente, houve declínio da relação H/C mostrando que os ambientes mais redutores favorecem a formação de compostos mais aromatizados e com menores quantidades de grupos carboxílicos.

Para os compostos orgânicos em menor quantidade nas turfas, foram identificados aminoácidos (derivados de albuminas e aminoaçúcares), hexoses e pentoses, ácidos carbônicos, bicarbônicos e hidroxycarbônicos (Ekman, 1981). Ainda, foram encontrados, fenóis, ácidos fenolcarbônicos, derivados de pentoses, e diversos compostos heterocíclicos com nitrogênio, hidrogênio e enxofre, ceras (compostos neutros e ligeiramente polares e anéis n-alcool com 10 a 30 átomos de carbono - $C_{22}H_{45}OH$ e $C_{30}H_{61}OH$), além de resinas fortemente polares (Luomala & Ketola, 1984; Pontevedra-Pombal, 2001).

A dinâmica da MO no solo e as interações das substâncias húmicas e moléculas orgânicas dependem de propriedades como: grupamentos funcionais; caráter ácido, básico ou neutro; solubilidade; polaridade; distribuição de cargas; dimensão, forma e configuração molecular; características físico-químicas, estruturais e funcionais da fração orgânica. Além dessas as interações são também influenciadas pelas condições do sistema, como quantidade e qualidade de colóides inorgânicos, pH, temperatura, potencial redox, umidade e força iônica da solução (Canellas et al., 1999).

Em solos orgânicos os valores de pH apresentam-se, em geral, em uma faixa mais ácida (em torno de 4,0), e as substâncias húmicas saturadas com hidrogênio apresentam muitas propriedades de polímeros neutros, tendo grande quantidade de ligações de hidrogênio.

Com o aumento do pH do solo, após a drenagem e por calagem, ocorre a dissociação dos grupamentos ácidos das substâncias húmicas, e as macromoléculas orgânicas assumem as propriedades dos polieletrólitos.

Os colóides orgânicos possuem áreas de exposição duas a dez vezes maiores do que os colóides de solos minerais. As cargas negativas dos colóides orgânicos são dependentes do pH (Brady, 1989; Brady & Weil, 1999) e a população de elétrons na camada “d” dos íons metálicos exerce papel importante na interação desses íons com a turfa, assim como na sua carga (Coscione et al., 1988). Portanto, pode-se afirmar que depois da capacidade de reter água, as duas principais propriedades da turfa são: a capacidade de troca catiônica (CTC) e o poder tampão. A matéria orgânica confere ao solo maior poder tampão, logo impede variações bruscas de pH que podem ser prejudiciais aos microrganismos e às raízes das plantas (Kiehl, 1985).

As substâncias húmicas participam de muitos processos agrônômicos, ambientais e geoquímicos (Stevenson, 1994; Rezende, 1999), podendo servir como reservatório de micronutrientes, contribuir na estruturação dos solos, ajudar a manter o regime de água no solo e dissolução de minerais, entre outros.

2.6 Caracterização Espectroscópica de Ressonância Magnética e Análise Termogravimétrica no Estudo de Substâncias Húmicas

A estrutura química da matéria orgânica do solo, especialmente das substâncias húmicas, tem sido objeto de várias pesquisas e com informações contrastantes nos últimos anos. Os pesquisadores, principalmente a partir dos anos 70, passaram a dispor de um conjunto de técnicas e equipamentos que permitiram aprofundar o conhecimento sobre essas substâncias de extrema complexidade estrutural e heterogeneidade de propriedades.

A proposição de estrutura apresentada por Shulten & Schnitzer (1997), com base em técnicas espectroscópicas e termodegradativas, indica que as principais unidades estruturais dos ácidos húmicos são os benzenos substituídos, inclusive os alquil benzenos, principalmente os da série ^{13}C - ^{13}C . Os autores propuseram que as unidades estruturais são liberadas durante a pirólise da rede estrutural de alquil aromáticos. Nesse modelo estrutural, os espaços porosos na estrutura tridimensional e flexível dos ácidos húmicos são preenchidos por outros componentes orgânicos, como os carboidratos e compostos nitrogenados, e inorgânicos, como os átomos de ferro e alumínio. Os principais compostos alifáticos encontrados nos ácidos húmicos são os alcanos e ácidos graxos. Entre as substâncias aromáticas, são encontrados derivados do furano, da piridina e do benzeno (alquilbenzenos, metilalquilbenzenos, fenóis, metilfenóis).

A aplicação das técnicas espectroscópicas (principalmente a RMN ^{13}C) e termodegradativas (pirólise), a separação de fragmentos obtidos com o uso da cromatografia gasosa e a identificação de padrões através da espectrometria de massa ofereceram novas perspectivas para o estudo da natureza química dos ácidos húmicos (AH).

A espectroscopia é o estudo da interação da energia quantizada (energia eletromagnética) com a matéria. Um espectro é um gráfico de absorção ou emissão de energia (radiação) contra o comprimento de onda (λ) ou a frequência dessa radiação (ν) (Silverstein et al., 2000). As técnicas espectroscópicas utilizam diferentes regiões do espectro eletromagnético para obter, a partir da interação da energia com a matéria, informações úteis sobre a estrutura das substâncias húmicas e de composto orgânicos. Para qualquer tipo de espectroscopia (com exceção da espectroscopia de massa), a mudança de energia de um estado para outro é dada pela equação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência de radiação eletromagnética absorvida. A energia consumida numa transição é, portanto, uma propriedade molecular e característica de sua estrutura (Novotny, 2004).

A aplicação das técnicas espectroscópicas tem inúmeros atrativos: (a) permite o estudo não destrutivo; (b) somente uma pequena quantidade de amostra é necessária; e (c) as metodologias experimentais são relativamente simples. O principal problema envolvido no uso dessas técnicas diz respeito ao elevado custo e manutenção dos aparelhos e a constante necessidade de modernização dos equipamentos, como resultado de novas descobertas, principalmente no campo da física e da computação (Saab & Martin-Neto, 2004).

2.6.1 Espectroscopia na região do visível

Uma das principais informações obtidas por essa análise é 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 o cálculo da relação E_4/E_6 (465 nm/ 665 nm).

Segundo Kononova (1982), 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 (1989), 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.

A absorção de energia na região do visível (380-800nm) envolve a transição de diferentes níveis de energia dos elétrons na molécula. A radiação eletromagnética conduz a transição dos elétrons, dos orbitais de menor energia (σ , π e n) para os orbitais vazios, de maior energia no estado excitado chamados de orbitais anti ligantes (σ^* , π^*). Se a frequência induzida pela fonte corresponder à diferença de energia de transição entre um estado e outro, a transição é possível e a quantidade de energia absorvida é proporcional à energia de transição. Quanto menor a diferença de energia entre os orbitais, maior o comprimento de onda de absorção da radiação eletromagnética (Silverstein et al., 2000).

Os grupamentos insaturados covalentes responsáveis pela absorção são chamados cromóforos. Num espectro, a absorção de um cromóforo é caracterizada pelo de onda de máxima absorção (λ_{max}) e a absorvidade molar (ϵ) dada pela densidade ótica ($A = \log I/I_0$)² em relação a concentração molar da amostra. Os auxocromos são grupamentos que, quando ligados a um cromóforo, alteram tanto o comprimento de onda máximo como a intensidade de absorção no UV. Como a energia de absorção de um cromóforo é quantizada, o espectro UV-Vis deveria corresponder uma linha discreta e única. Para moléculas simples, com poucos cromóforos, é possível observar a absorção máxima correspondente ao máximo de probabilidade de transição eletrônica num dado comprimento de onda. No entanto, em moléculas mais complexas, com maior número de cromóforos, existe uma multiplicidade muito grande de sub-níveis de energia (correspondendo à energia de rotação e vibração molecular) fazendo com que as bandas de absorção discretas se juntem formando um envoltório de bandas de absorção (MacCarty & Rice, 1985; Senesi, 1990).

O processo de evolução da MOS compreende não só a formação de substâncias amorfas coloidais de alto peso molecular, mas também um aumento da coloração escura. Ocorre, segundo Kumada (1987), uma evolução de compostos de coloração amarela (predominantemente ácidos fúlvicos), até a coloração marrom, marrom escuro e finalmente, predomínio da coloração escura. Isso sugere que, a forma de absorção de luz na região do

UV-Vis pode indicar mudanças na configuração eletrônica decorrentes do processo de humificação.

Um aspecto interessante é a influência do pH e da concentração de sais sobre a relação E_4/E_6 . Com o aumento da concentração de H^+ ou de sais, decresce a absorbância na região do UV-Vis, o que segundo Ghosh & Schnitzer (1979) é devido à concentração das moléculas com o aumento da força iônica ou da acidez. Essas se contraem cada vez mais até assumir uma configuração semelhante à de um colóide esférico rígido, o menor tamanho possível de um colóide orgânico. Como as evidências experimentais sugerem que a relação E_4/E_6 é governada pelo tamanho e conformação da partícula, a espectroscopia UV-Vis pode ser usada para estimativa de peso molecular e para cálculos de sua geometria (Senesi et al., 1996).

Em estudos sobre o efeito do cultivo em Histosols da região dos Everglades da Flórida, Volk & Schnitzer (1973) encontraram ácidos húmicos 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 Histosols do noroeste da Espanha valores para ácidos húmicos entre 3,8 e 5,9, sendo os menores para material de um horizonte sáprico e os maiores para um fíbrico. Couto & Resende (1985), em solos hidromórficos com horizontes H hístico do sudoeste da Bahia, encontraram valores relação E_4/E_6 para os ácidos húmicos entre 3,3 e 7,7.

2.6.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se na propriedade vibratória inerente aos átomos de uma molécula. Cada molécula responde de forma diferente a radiação, o que proporciona diferentes bandas de absorção no espectro IV. Os espectros de IV fornecem informações sobre a estrutura dos grupos funcionais presentes na MOS, bem como sobre a natureza de suas ligações químicas e reatividade (Stevenson, 1994; Jonhston & Aochi, 1996).

A energia contida em cada molécula consiste em quatro tipos distintos: energia eletrônica, energia de translação, energia de rotação e de vibração (Jonhston & Aochi, 1996). Diferentes comprimentos de onda (λ) da radiação IV podem ser absorvidos nos níveis de energia de rotação e vibração, dependendo das características das ligações. Existem dois tipos de vibrações moleculares:

- ✓ Estiramentos axiais (ν): movimento de expansão e contração ao longo do eixo de uma ligação, que podem ser simétricos ou assimétricos.
- ✓ Deformações angulares (δ): variações do ângulo de ligação entre os átomos.

A frequência de absorção no IV é dependente do modo de vibração (estiramento ou deformação), da força de ligação e da massa dos átomos envolvidos na ligação. A intensidade da absorção é função, principalmente da mudança do momento dipolo ($\delta^+\delta^-$) da ligação, daí a espectroscopia de IV ser um instrumento adequado para estudar as estruturas oxigenadas.

A espectroscopia de IV tem sido amplamente usada para a caracterização da MOS, principalmente com o avanço de técnicas não dispersivas, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A energia de infravermelho é utilizada mais eficientemente, o que permite alta sensibilidade na análise e a obtenção de espectros de alta resolução, com baixa relação sinal/ruído (Griffiths & Burns, 1983; White & Roth, 1986).

Apesar de muito utilizada, a espectroscopia de IV apresenta algumas limitações que impedem uma análise quantitativa da MOS, dentre elas: a) os cromóforos no IV apresentam faixa muito ampla de absorvidade molar (A), que dificulta a integração das bandas de absorção; e b) ocorre freqüente sobreposição de bandas de absorção das diferentes funções da MOS.

O método mais comumente utilizado para a preparação das amostras de MOS para a espectroscopia de IV é a confecção de pastilhas de KBr (material que não absorve energia na região do IV), prensadas com o material a ser analisado (Baes & Bloom, 1989). Entretanto, há alguns problemas relacionados à utilização desse método, como o alargamento de bandas de

absorção nas frequências de aproximadamente 3000 e 1600 cm^{-1} , devido à contaminação da pastilha de KBr com água.

Apesar de ser mais utilizada na análise qualitativa da MOS, a técnica de IV pode ser aplicada à análise semiquantitativa de alguns grupamentos funcionais, principalmente os oxigenados. Capriel (1997) determinou a hidrofobicidade de ácidos húmicos, a partir de um índice de hidrofobicidade, que consistiu na integração da área de banda correspondente aos grupamentos alifáticos (C-H). Jonhston et al. (1994) encontraram forte correlação entre os espectros de IV obtidos e certas propriedades da MOS, tais como a acidez total, relações oxigênio : carbono (O:C) e hidrogênio : oxigênio (H:O), e aromaticidade.

Na Tabela 4 são apresentadas as principais regiões do espectro de IV envolvendo a MOS. Tais valores foram atribuídos com base nos trabalhos de Baes & Bloom (1989), Niemeyer et al. (1992), Stevenson (1994), entre outros.

Tabela 4: Regiões no espectro de IV encontrados nos estudos da matéria orgânica do solo

Região em cm^{-1}	Principais atribuições
3440 - 3380	Estiramento O-H em COOH, álcoois ou fenóis e estiramento N-H.
3400 - 3300	Estiramento O-H 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 de amida (banda I), quinona, ligação H com C=O de cetonas conjugado, estiramento C=C em anéis aromáticos.
1620 - 1600	Estiramento C=O em anéis aromático 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 alifático, estiramento COO^- .
1420 - 1380	Deformação C-H em CH_2 e CH_3 alifático, deformação O-H e estiramento C-O em OH fenólicos e estiramento COO^- .
1380 - 1350	Deformação C-H em CH_2 e CH_3 alifático, estiramento C-OH em OH fenólicos e estiramento COO^- .
1260 - 1225	Deformação O-H em COOH e estiramento C-O em COOH, fenóis, álcoois e ésteres aromáticos.
1080 - 1040	Estiramento C-O em álcoois alifáticos, C-O-C de ésteres 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).

2.6.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) fornece informações sobre a estrutura da MOS com base em várias técnicas (Wilson, 1987; Preston, 1996; Köegel-Knabner, 1997).

O primeiro espectro de RMN em estudos de MOS foi realizado por Barton e Schnitzer (1963), que utilizou a espectroscopia de RMN ^1H em um ácido húmico metilado (Preston,

1996). A técnica da RMN desenvolveu-se rapidamente desde o início de 1960 e alcançou grandes progressos, mas somente nos últimos 15 anos foi possível o uso dessa técnica em estudos com a MOS. O progresso se deveu ao desenvolvimento de magnetos supercondutores com elevados campos (> 800 MHz para ^1H), da técnica de transformada de Fourier (FT) para aquisição e manipulação dos dados e, do método de polarização cruzada e do ângulo mágico do spin (CP/MAS), para obter espectros no estado sólido com boa definição (Stevenson & Elliott, 1989; Preston, 1996). Todos esses avanços permitiram a aplicação rotineira da RMN a amostras estruturalmente complexas, heterogêneas, muito diluídas, em estado sólido, líquido ou intermediário como géis ou colóides. Também permitiu a utilização nos estudos de elementos que são menos sensíveis ou menos abundantes, como o ^2H , ^{13}C , ^{15}N , ^{23}Na , ^{29}Si e ^{31}P (Preston, 1996).

A grande vantagem do uso da RMN nos estudos de MOS está na sua habilidade em fornecer informações sobre materiais complexos, caracterizados por baixa solubilidade, estruturas irregulares e forte ligação química e/ou física entre a parte orgânica e entre a parte mineral. Também pode ser usada para estudar as mudanças químicas da MOS durante a decomposição, para caracterizar a estrutura e o ambiente de moléculas de estrutura definida, como pesticidas ou seus metabólitos.

2.6.4 Análise da composição elementar

A composição elementar é a distribuição percentual dos átomos que compõem a rede estrutural das substâncias húmicas. A análise do conteúdo relativo de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre revelam que essas substâncias apresentam natureza química muito particular, distinta de qualquer substância de natureza vegetal ou animal (Kononova, 1982). A composição elementar média dos ácidos húmicos e fúlvicos e a sua amplitude de variação são sintetizadas na Tabela 5.

Em relação à composição elementar média dos organismos vivos (animais e vegetais), as substâncias húmicas apresentam enriquecimento no teor de carbono devido, principalmente, as reações de polimerização e condensação (ocorridos durante a humificação) e a diminuição no conteúdo de nitrogênio, decorrente da mineralização dos restos vegetais Canellas et al. (1999).

A composição elementar reflete as diferentes condições de formação das substâncias húmicas, ou seja, o ambiente pedogenético.

No processo de humificação ocorre incremento no conteúdo de nitrogênio e diminuição no conteúdo de hidrogênio e oxigênio. Kuwatsuka et al. (1978) sugerem que o enriquecimento relativo de N nos ácidos húmicos representa o primeiro estágio da humificação. Jacquim & Vong (1989) observaram, através de estudos com isótopo marcado (N^{15}), que, em termos médios, 30% do nitrogênio mineral adicionado ao solo foi incorporado às substâncias húmicas. A diminuição do conteúdo de oxigênio com a humificação é consequência, principalmente, das reações de descarboxilação; uma vez que, além de menor conteúdo de O, os ácidos húmicos também apresentam menor quantidade de grupamentos CO_2H do que os ácidos fúlvicos (Canellas et al., 1999).

Tabela 5: Composição elementar média e faixa de variação dos elementos nos ácidos húmicos e fúlvicos (adaptado de Schnitzer & Khan, 1978).

Elemento	Ácidos húmicos		Ácidos fúlvicos	
	média	faixa	Média	faixa
	-----%-----			
Carbono	56,0	53-58,7	45,7	40,7-50,6
Nitrogênio	4,7	0,8-5,5	2,1	0,9-3,3
Hidrogênio	3,2	3,0-6,5	5,4	3,8-7,0
Oxigênio	35,5	32,0-38,5	44,8	39-50
Enxofre	0,8	0,1-1,5	1,9	0,1-3,6

As relações atômicas molares entre os elementos componentes das substâncias húmicas são um indicador simples do seu comportamento químico. A relação molar H/C (determinada pela razão entre as quantidades percentuais de cada elemento e seus respectivos peso atômicos) reflete, de certo modo, as características estruturais das substâncias húmicas. O decréscimo no conteúdo de H nos ácidos húmicos em relação aos ácidos fúlvicos sugere que esses apresentam maior número de insaturações. Isso é consistente com o caráter mais aromático dessas substâncias e com a sua estabilidade química e resistência a degradação microbiana Canellas et al. (1999).

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). Porém, 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.

2.6.5 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 essa é submetida a uma variação controlada da temperatura. Esse método vem permitindo obter respostas quantitativas relevantes e tem se destacado nos estudos da matéria orgânica do solo.

Como principal informação nos termogramas, se observa 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 da primeira derivada. A partir desses dados se obtém 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 à maior resistência relacionada aos maiores valores do ITG (Benites, 2002).

O aspecto bimodal da curva da primeira derivada de termogramas de ácidos húmicos foi encontrado por vários pesquisadores (Turner & Schnitzer, 1962; Esteves & Duarte, 1999; Benites, 2002; Melo, 2002; Giovanela, 2003; Cunha, 2005; e Fontana, 2009).

Shurygina et al. (1971) atribuíram o primeiro evento (PPI^1) à termodegradação das cadeias laterais alifáticas e o segundo (PPI^2) à termodegradação do núcleo aromático. Ainda, a PPI^1 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; Ibarra et al., 1994) e a PPI² estaria relacionada à quebra de estruturas aromáticas e rompimento de ligações C-C (Provenzano & Senesi, 1999). Porém, Campanella & Tomassetti (1990) afirmam que o núcleo policíclico aromático permanece inalterado em temperaturas superiores a 300°C.

Mangrisch et al. (2000) analisando ácidos húmicos extraídos de vermicomposto pelas técnicas de TG-DSC atribuíram a PPI² um maior gasto de energia no processo de termodegradação, sugerindo a ocorrência de um núcleo aromático policondensado.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Localização e Características Gerais dos Organossolos

Os locais de coleta dos perfis de Organossolos foram selecionados em função do grau de subsidência, decorrente da drenagem natural e/ou artificial das áreas, tipo de uso, cobertura, climas de formação e grau de humificação (Tabela 6). Os perfis foram coletados nos Estados do Rio de Janeiro, Maranhão e Paraná, em áreas representativas de turfa em ambiente de bacias (RJ e MA) e de clima frio em ambiente de planalto (PR). No Rio de Janeiro foram coletados perfis nos municípios de Silva Jardim, Casemiro de Abreu e Macaé. No Maranhão o perfil foi coletado no município de Monsão; enquanto no Paraná, a coleta foi feita no município de Ponta Grossa.

Os perfis apresentam variação nos climas de formação quanto à temperatura e umidade, precipitação. Dos 8 (oito) perfis coletados, 6 (seis) se encontram em condições de várzea com lençol freático elevado e o mínimo de influência marinha, isso é, com menor expressão dos atributos de salinidade e tiomorfismo, enquanto 2 (dois) foram drenados há alguns anos e a água não acende ao perfil com facilidade. A tabela 6 apresenta alguns dados de localização, clima e vegetação dos oito (8) Organossolos estudados.

Os perfis foram coletados e descritos (em anexo) seus horizontes e camadas, segundo normas preconizadas pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS), no Manual de Descrição e Coleta de Solos no Campo (Santos et al., 2005). Os solos foram classificados segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo (SiBCS) (Embrapa, 2006).

Em cada horizonte dos perfis foram coletadas amostras deformadas e indeformadas. As amostras de terra foram secas ao ar e mantidas com determinado grau de umidade para evitar o ressecamento total do material, destorroadas e passadas por peneira com malha de 2,0 mm, para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). Uma sub-amostra representativa de cada horizonte foi coletada e armazenada “*in natura*” para realização de análises de fibras. Os materiais de solo foram caracterizados quanto às propriedades físicas e químicas segundo o Manual de Métodos de Análises de Solos e o SiBCS (Embrapa, 1979, 1997, 2006).

As determinações de rotina para caracterização dos solos foram feitas nos laboratórios de Gênese e Classificação do Solo, da UFRRJ - IA/DS e no laboratório de Química do Solo da Embrapa Solos. As análises referentes à caracterização das substâncias húmicas foram realizadas no Departamento de Química Orgânica da UFRRJ – DQ, e no Laboratório de Análise Térmica de Minerais e Materiais - LATM/DG/UFRRJ – tendo como professor responsável o Doutor Heitor Fernandes Mothé Filho, IA/DeGeo.

Tabela 6: Localização, clima, paisagem, vegetação e drenagem dos perfis analisados.

Perfil	Localização	Clima	Paisagem	Vegetação Drenagem
RJ02	Silva Jardim RJ	Tropical semi- úmido	Várzeas litorâneas rodeadas pela Mata Atlântica	Floresta higrófila de várzea – Muito mal drenado
R08	Macaé RJ	Tropical semi- úmido	Várzeas litorâneas rodeadas pela Mata Atlântica	Campo higrófilo de várzea – Muito mal drenado
RJ01	Casemiro de Abreu - RJ	Tropical semi- úmido	Várzeas litorâneas rodeadas pela Mata Atlântica	Floresta higrófila de várzea e campo higrófilo – Muito mal drenado
RJ03	Macaé RJ	Tropical semi- úmido	Várzeas litorâneas rodeadas pela Mata Atlântica	Floresta higrófila de várzea e campo higrófilo – Mal drenado
RJ04	Macaé RJ	Tropical semi- úmido	Várzeas litorâneas rodeadas pela Mata Atlântica	Floresta higrófila de várzea e campo higrófilo – Imperfeitamente drenado, com drenagem artificial
MA05	Monsão MA	Tropical quente e úmido	Matas de galeria, manguezais e bacias lacustres	Campo de várzea higrófilo – Muito mal drenado
PR06	Ponta Grossa PR	Subtropical úmido mesotérmico	Campos úmidos e campos gerais	Campo subtropical – Mal drenado
PR07	Ponta Grossa PR	Subtropical úmido mesotérmico	Campos úmidos e campos gerais	Campo subtropical – Imperfeitamente drenado, com drenagem artificial

3.2 Caracterização Analítica de Rotina

3.2.1 Análises químicas dos solos

Para a caracterização das propriedades químicas dos horizontes foram determinados os valores de pH (em água e KCl) e os componentes do complexo sortivo, Ca, Mg, K, Na, H e Al. Com os resultados foram calculadas a CTC, a soma de bases (valor S), a saturação por bases (valor V), a percentagem de saturação por sódio (Sat_Na), e a percentagem de saturação por alumínio (Al sat.), conforme Embrapa (1997).

3.2.2 Carbono e nitrogênio total

Os teores de carbono e nitrogênio total foram determinados por combustão a seco em analisador elementar Perkin Elmer 2400 CHNS, na Embrapa Solos, utilizando-se amostras de 5,0 mg (mais ou menos 0,1mg). A acetanilide (C% = 71,09; H% = 6,71; N% = 10,36) foi usada como referência. A relação C/N foi calculada conforme Embrapa (1997).

3.3 Testes para a Caracterização de Organossolos

Para os Organossolos aplicam-se testes especiais para distinção da natureza do material orgânico e seu grau de decomposição, também quanto à proporção de material mineral, que são descritas a seguir:

3.3.1 Caracterização física do material orgânico

Testes específicos para caracterização e classificação do material orgânico foram realizados segundo Lynn et al. (1974) e Carter (1993) sendo os que seguem.

a) Determinação do teor de matéria orgânica pelo método da mufla

Baseado no processo de combustão quantitativo. No método da combustão em forno mufla uma determinada quantidade de solo, previamente seca em estufa (105°C/24h), foi macerada e peneirada, como descrito em Embrapa (1997) com modificações segundo Embrapa (2006). Depois de pesada, a amostra foi colocada em forno do tipo mufla e deixada por 6 horas a 600°C; decorrido esse tempo, a amostra foi novamente pesada. O conteúdo de matéria orgânica foi determinado por diferença de massa em relação à amostra original seca em estufa.

b) Densidade da matéria orgânica (DMO)

A densidade da matéria orgânica foi calculada segundo a relação $DMO = D_s - [D_s \times (\% \text{ massa MM}/100)]$, onde MM é material mineral, com base na premissa de que o material orgânico (MO) tem uma estrutura aberta cujos interstícios são ocupados pelo material mineral (Lynn et al., 1974).

c) Resíduo mínimo (RM)

Define-se como resíduo mínimo (RM) – a perda integral (mineralização) do material orgânico; assim, o resíduo mínimo representa a constituição mineral do material original, esses resultados são expressos em $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ (Lynn et al., 1974), onde:

$$RM = (D_s - DMO)/1,5.$$

d) Conteúdo de material mineral (%MM)

Foi também determinado pela combustão em mufla o conteúdo de material mineral (%MM), onde $\{MM = (\text{Peso seco a } 400^\circ\text{C}/24\text{h}) / \text{peso seco a } 105^\circ\text{C}(24\text{h}) \times 100\}$.

3.3.2 Grau de decomposição segundo Von Post

O grau de decomposição do material orgânico foi determinado por: a) Von Post (Von Post 1922, Von Post and Granlund, 1926; citado por Stanek and Silc, 1977), e b) método volumétrico, que separa o material fíbrico do não fíbrico por peneiramento, onde os teores de fibras esfregadas e não esfregadas são expressos em percentagem em relação ao material total (fibras e solo).

Por esse método os materiais com <17% de fibras esfregadas são identificados como sápricos, para os valores entre 17 e 40 % de fibras como hêmicos, e nos valores superiores a 40% de fibras como fíbricos.

3.3.3 Índice em pirofosfato de sódio (IP)

Foi utilizado o método colorimétrico (Lynn et al., 1974), que consistiu em se deixar uma amostra (2,5 cm^3) em contato com solução de pirofosfato de sódio por uma noite. Após esse tempo, a amostra foi esfregada em papel cromatográfico e a cor comparada com os padrões na página 10YR da carta de cores de solo de Munsell (Munsell, 1954). O índice de

pirofosfato (IP) foi calculado subtraindo-se o croma do valor. Níveis de $IP > 5$ indicam material orgânico fibrício enquanto valores de $IP \leq 3$ são característicos de material sáprico.

3.3.4 Determinação dos teores de fibras e de fibras esfregadas

Os teores de fibras totais (FT) e o de fibras esfregadas (FE) foram determinados segundo Levenque and Diné (1977), adaptando o método para lavagem em água corrente sobre peneira de 100 mesh (0,15cm de abertura de malha). O teor de fibras esfregadas foi determinado, esfregando-se a amostra dez vezes entre o polegar e o indicador e lavando-a sobre a peneira, lendo o volume de fibras em uma meia seringa cortada longitudinalmente. Os resultados são expressos em porcentagem de massa, em analogia à análise granulométrica.

3.4 Análises Laboratoriais Especiais

As análises a seguir são apresentadas em detalhe em função de adaptações metodológicas para a aplicação em Organossolos.

3.4.1 Extração e quantificação do teor de carbono das frações húmicas

O fracionamento químico quantitativo das substâncias húmicas foi realizado segundo Benites et al. (2003), sendo obtidos nesse processo as frações humina (HUM), fração ácidos húmicos (FAH) e a fração ácidos fúlvicos (FAF). A determinação quantitativa dos teores de carbono nos extratos dessas frações foi feita através da oxidação das formas de carbono com dicromato de potássio e titulação do excesso, com sulfato ferroso amoniacal de acordo com Yeomans & Bremner (1988).

3.4.2 Extração, fracionamento químico e purificação do material húmico

A extração dos ácidos húmicos, bem como sua purificação, foi realizada conforme método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), cujo protocolo metodológico encontra-se descrito em Swift (1996), com modificação dessa com pré-tratamento da amostra de solo com uma solução de HCl a pH entre 1,0 e 2,0, para redução do conteúdo de cinzas (remoção de metais adsorvidos), e utilização do K^+ para remoção dos sólidos em suspensão (Novotny, 2004), conforme descrição abaixo.

Após pré-tratamento dos solos com HCl 0,1 mol L⁻¹, foram adicionadas quantidades de amostras com cerca de 1000 mg de ácidos húmicos (estimado pelo fracionamento quantitativo) a 200 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ sob atmosfera de N₂ sendo agitados por 24 h, o material foi centrifugado a 10.000 g por 30 min. O sobrenadante foi recolhido e imediatamente o pH foi ajustado para 2,0, por gotejamento de solução aquosa de HCl 20%. O resíduo foi novamente submetido à extração, da mesma forma, e o sobrenadante juntado ao anterior, ajustando-se, imediatamente, o pH para 2,0. O extrato acidificado foi reservado para precipitação dos AH. Após um período de 18 h, o excesso de sobrenadante foi sifonado e descartado. O restante do material foi centrifugado a 5.000 g por 10 min, eliminando-se o sobrenadante. Para a remoção dos sólidos solúveis em suspensão, os ácidos húmicos foram re-dissolvidos em solução de KOH a 0,1 mol L⁻¹ onde foi adicionado KCl para atingir-se uma concentração de 0,3 mol L⁻¹ de K^+ e sendo em seguida centrifugado a 4.000 g por 15 min. Após essa etapa os ácidos húmicos foram purificados com solução de HF + HCl 0,5% (Schnitzer, 1982) por 24 h e centrifugados a 5.000 g, repetindo-se o processo mais duas vezes. As amostras purificadas foram lavadas com água destilada e deionizada e transferidas para sacolas de celofane de aproximadamente 100 mL. A diálise das amostras foi realizada em água destilada e deionizada em recipiente coletivo de 20 L (12 sacolas por bateria), sendo a água trocada duas vezes ao dia, até que não houve-se mais um aumento maior que 1μS na

medida de condutividade da água de diálise, 1 hora após a troca dessa. As amostras foram então congeladas e liofilizadas, após esse processo foram acondicionadas em dessecador.

3.4.3 Análise termogravimétrica e determinação do conteúdo de cinzas

Esse método foi aplicado para avaliar a estabilidade térmica dos ácidos húmicos. As curvas de termodecomposição de todas as amostras de ácidos húmicos foram obtidas em um analisador termogravimétrico da marca Mettler Toledo, modelo 851E IA/DeGeo-UFRRJ, utilizando-se $3,3 \pm 0,1$ mg de amostras, em atmosfera de ar sintético e fluxo de 20ml/min., conforme Benites et al. (2002). O peso inicial foi estabilizado a 30°C e a curva de aquecimento programada para 5°C/min⁻¹ até 105°C com um tempo de espera de 10 min em 105°C, seguido de aquecimento a 5°C/min⁻¹ até 750°C ou quando detectado o final da queima pela estabilização do peso do resíduo.

O processo consumiu em média 2 h 30 min por amostra, além de 30 min adicionais para o resfriamento do aparelho. As curvas de termodecomposição foram adquiridas via interface com microcomputador utilizando-se o programa do próprio aparelho, a uma razão de 9000 pontos por curva. A perda de peso até 105°C, incluído o tempo de espera, foi considerada como umidade da amostra. O resíduo ao final da queima foi considerado como igual ao teor de cinzas. O índice termogravimétrico (ITG) foi calculado pela razão entre a perda de massa no segundo evento (350-650°C, PPI²) e a perda de massa no primeiro evento (105-350°C, PPI¹), conforme procedimento descrito em Benites et al. (2002).

3.4.4 Análise da composição elementar

Esse método foi aplicado para avaliar a composição química dos ácidos húmicos. Foi utilizado analisador elementar Perkin Elmer 2400 CHNS, na Embrapa Solos. As análises foram realizadas utilizando-se aproximadamente $1,1 \pm 0,1$ mg de amostras pesadas em micro balança acoplada ao aparelho. O padrão de referência usado foi a acetanilide (C: 71,09%; H: 6,71%; N: 10,36%), sendo o aparelho calibrado diariamente e as leituras das amostras alternadas por leituras de branco, na razão de um branco para cada seis amostras. Os valores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram corrigidos para base seca e sem cinzas, utilizando-se as informações obtidas pelos dados da análise termogravimétrica, através da equação:

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

O teor de oxigênio foi determinado por subtração a partir dos dados corrigidos $\%O = \{100\% - (\%C + \%H + \%N)\}$. Do mesmo modo foram calculadas as razões molares atômicas: $H/C = \{(\%C/12) / (\%H/1)\}$; $C/N = \{(\%C/12) / (\%N/14)\}$; $O/C = \{(\%O/16) / (\%C/12)\}$ e $O/H = \{(\%O/16) / (\%H/1)\}$.

3.4.5 Grau de oxidação

O grau de oxidação interna (W e WI) é um resultado derivado da composição elementar, que reflete indiretamente o grau de evolução das substâncias húmicas. O grau de oxidação interna foi determinado através da seguinte equação: $W = \{(2 \times \%QO) - \%QH\} / \%QC$, onde: QO, QH e QC são as quantidades dos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente, Orlov (1985). Uma pequena modificação dessa fórmula proposta por Ciéslewicz et al. (1997) e Debska (1997) foi utilizada nesse trabalho. A diferença consiste na utilização do nitrogênio na equação, assim temos que:

$$WI = \text{Grau de Oxidação Interna: } \{(2 \times \%QO) + (3 \times \%QN) - \%QH\} / \%QC$$

3.5 Análises Espectroscópicas

3.5.1 Espectroscopia na região do visível e relação E_4/E_6

O índice mais utilizado atualmente para se avaliar o grau de humificação é a razão entre a absorbância (A) a 465 nm e a 665 nm, chamada de relação E_4/E_6 . A análise das amostras de ácidos húmicos através dos espectros de UV-Vis de substâncias húmicas foi realizada conforme procedimentos descritos em Canellas (2000), Chen et al. (1977) e Yonebayashi & Hattori (1988). Os espectros de UV-vís foram obtidos numa faixa espectral de 200 a 800 nm. Os espectros foram registrados a 25 °C com o caminho ótico constante de 1 cm, em solução preparada com 20 mg de ácido húmico diluído em 1 L de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} , com pH em torno de 8,0. Para determinação da relação coeficiente E_4/E_6 , foi dividido o valor de absorvância em 465nm pelo obtido em 665 nm.

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Esse método foi aplicado para caracterização dos grupamentos funcionais nas estruturas dos ácidos húmicos dos Organossolos. Os espectros na região do infravermelho das amostras de ácidos húmicos foram obtidos na faixa de 4.000 - 400 cm^{-1} , em espectrômetro de infravermelho da marca NICOLET (FT-IR), modelo 6700, com transformada de Fourier (FTIR) do Laboratório de Química Orgânica (Instituto de Química da UFRRJ), utilizando pastilhas de KBr (5 mg de AH liofilizado + 200 mg de KBr seco). Os espectros foram analisados utilizando-se o programa ACD 6.0.

3.6 Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^{13}C -RMN no estado sólido com polarização cruzada de amplitude variável e rotação segundo o ângulo mágico (^{13}C VACP-MAS NMR) foram adquiridos em um espectrômetro Varian NMR system (VNMRs) 500MHz operando a 125,7 MHz para o ^{13}C . Utilizaram-se rotores cilíndricos ($\varnothing$ 4 mm) de zircônia com “end-caps” de Kel-F carregados com aproximadamente 50 mg de amostra. A taxa de rotação segundo o ângulo mágico foi de 15 kHz. Os FID's foram adquiridos em uma largura espectral de 50 kHz e os dados foram coletadas em um tempo de aquisição de 15 ms. Utilizou-se a sequência de pulsos ^{13}C VACP-MAS que incluía um pulso de preparação de ^1H de 4 ms, 1 ms de tempo de contato e 500 ms de tempo de espera para relaxação ($> 5 T_1\text{H}$). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao tetrametilsilano (TMS).

3.7 Índices de Aromaticidade, Hidrofobicidade, Reatividade e Polaridade

A relação entre a absorbância da banda de absorção na região 3.057-3.055 cm^{-1} e em 2.934-2.928 cm^{-1} foi aqui denominada de índice de aromaticidade, uma vez que expressa a relação entre o estiramento de C-H de grupos aromáticos e estiramento axial assimétrico de C-H alifático, respectivamente (Chefetz et al., 1996; Dick et al., 2003).

Por outro lado, a relação entre a absorbância da banda de absorção na região 2.928 cm^{-1} e 1.050-1.080 cm^{-1} foi identificada, nesse trabalho, de índice de hidrofobicidade, uma vez que expressa a relação entre grupos apolares (CH_3) e polares ($-\text{OH}$, $\text{C}-\text{O}$), respectivamente, adaptado de Freixo et al. (2002). A razão entre as bandas de absorção a 1.720-1.700/1.545-1505, foi denominada, nesse trabalho índice de reatividade, por expressar a relação entre estiramentos $\text{C}=\text{O}$ de COOH e cetonas e o estiramento de $\text{C}=\text{C}$ aromático (Capriel et al., 1995; Dick et al., 2003).

O índice de polaridade foi calculado a partir dos dados da composição elementar, conforme Torrentes et al. (1997). O índice de polaridade foi aplicado para avaliar o comportamento dos ácidos húmicos quanto à presença de compostos polares e apolares. Sendo obtido da seguinte forma:

$$\text{Índice de Polaridade} = \% \text{O} + \% \text{N} / \% \text{C}$$

3.8 Comparação dos Resultados e Análises Estatísticas

Os perfis de Organossolos foram comparados de forma qualitativa quanto a sua relação com o ambiente de formação, a distribuição das substâncias húmicas e suas relações com atributos físicos e químicos.

As inferências sobre outros resultados foram efetuadas com base nas seguintes técnicas estatísticas: análise de correlação, média, desvio padrão da média, correlações de Pearson, testes para médias e estatísticas multivariada de componentes principais dentre outras, assim como a avaliação dos dados através de estatística descritiva e em programas de computação e algoritmos dos próprios instrumentos espectroscópicos. Para a realização de parte dessas análises foi utilizado o programa XL stat.

Para a avaliação pelo método de análise de componentes principais (ACP) foram selecionadas variáveis pela análise fatorial entre os parâmetros químicos e físicos e das substâncias húmicas (pH água, pH KCl, Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} , H^+ , A + Al, T, S, V, Al/Hal, P, MO, CO, N, C:N, FAH, FAF, HUM, % FAH, % FAF, % HUM, %EA, as relações FAH:FAF e Ds), identificando as variáveis com os maiores valores da correlação. Os dados utilizados na análise de componentes principais foram padronizados, obtendo-se média igual a zero e variância 1,0 (Morrison, 1976).

A ACP é uma técnica de análise multivariada que consiste em transformar um conjunto de variáveis em outro conjunto com os componentes principais, de mesma dimensão. Em seguida, são selecionados poucos componentes principais que possam representar quase a totalidade da variância original, reduzindo-se assim significativamente a dimensão da base de dados. Os componentes principais apresentam algumas propriedades importantes, quais sejam: cada componente principal é uma combinação linear de todas as variáveis originais e são independentes entre si e estimados com o propósito de reter, em ordem decrescente, o máximo de informação, em termos da variação total contida nos dados e facilitar a interpretação das análises feitas 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).

Na ACP procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais, e, portanto, não correlacionados. Essa técnica também pode ser utilizada para o agrupamento e discriminação de indivíduos (amostras), mediante exame visual em gráficos de dispersão no espaço bi ou tridimensional. A análise agrupa os indivíduos de acordo com suas características originais, dadas pelas variáveis medidas, entretanto agora tomadas em conjunto e agrupadas, nos componentes principais, de acordo à covariância entre elas. Visto que não há seleção (exclusão) de variáveis, todas são consideradas, entretanto, é dada maior importância (peso) àquelas com maior variância (Pielou, 1984; Prado et al., 2002; Regazzi, 2000; Kaiser, 1960, 1974).

Neste estudo, utilizou-se a análise fatorial, que é uma extensão da análise por componentes principais onde se rotaciona os fatores obtidos (seleção das primeiras variáveis geradas) visando obter-se um claro padrão dos carregamentos, para avaliar todo o conjunto de variáveis obtidas através das diferentes técnicas utilizadas. Para o processamento e análise dos dados foi utilizado o programa de computação Origin®.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ambiente de Formação, Morfologia e Classificação dos Organossolos

Para facilitar a interpretação dos resultados são apresentadas a seguir algumas informações sobre ambiente, posição, altitude e classificação (Tabela 7), além da paisagem e histórico de uso de cada perfil e de algumas características morfológicas (Tabela 8) dos Organossolo avaliados.

Os perfis RJ01 a RJ04 e o RJ08 estão localizados na região Sudeste, em ambiente tropical úmido, feição de Mata Atlântica em várzeas litorâneas. O perfil MA05, na região pré-amazônica maranhense, localiza-se em zona equatorial, também em feição de várzea, porém em ambiente lagunar. Os perfis PR06 e PR07, na região Sul, estão em ambiente subtropical de planalto e campo subtropical. Embora nenhum dos perfis apresente influência marinha atual ou tiomorfismo, todos os solos tiveram influência marinha no passado na deposição dos sedimentos minerais.

Tabela 7: Ambiente, posição, classificação e altitude dos perfis de Organossolos

Estado ¹ /Perfil	Ambiente	Posição (S, W)	Classificação (SiBCS ³)	Altitude (m)
RJ01	Baixada litorânea	22°35'04.8``S 42°15'36.3``W	Organossolo Háptico Hêmico térrico	20
RJ02	Baixada litorânea	22°31'30.7``S 42°20'35.7``W	Organossolo Háptico Sáprico típico	7
RJ03	Baixada litorânea	22°17'14.7``S 41°52'59.4``W	Organossolo Háptico Hêmico típico	10
RJ04	Baixada litorânea	22°17'13.3``S 41°52'15.1``W	Organossolo Háptico Sáprico típico	5
MA05	Baixada, lagunar	3°32'10.0``S 45°12'01.3``W	Organossolo Háptico Sáprico típico	5
PR06	Planalto	25°14'30.6``S 50°01'25.9``W	Organossolo Háptico Hêmico típico	984
PR07	Planalto	25°14'15.4``S 50°01'19.7``W	Organossolo Háptico Hêmico típico	976
RJ08	Baixada litorânea	22°20'24.2``S 41°57'19.6``W	Organossolo Háptico Hêmico típico	8

O perfil RJ01 localiza-se em área da Reserva Biológica Poço das Antas (REBIO - Casemiro de Abreu / Silva Jardim) cujo acesso se dá apenas por trilhas, portanto tem menor pressão antrópica que outros pontos da Reserva. No entanto, periodicamente, ocorrem queimadas pelo próprio acúmulo de biomassa vegetal e as características da turfa, assim podem ser consideradas como um fenômeno natural. Após a queimada, que podem durar vários dias, sendo o solo é novamente recoberto pela vegetação (Fotos no anexo 2). Nessa área não houve drenagem e não há uso agrícola. Esse perfil apresenta horizontes orgânicos intercalados com horizontes minerais. O lençol freático encontrava-se a 116 cm de profundidade. Além da variação de valor e croma nos horizontes, nota-se a estrutura em blocos subangulares no 2Hbd1, situado abaixo de duas camadas Cg (Tabela 8).

O perfil RJ02 situa-se em Silva Jardim, às margens da BR 101, em área que até pouco tempo antes da amostragem era recoberta com vegetação de floresta tropical de várzea (Fotos no anexo 2). Assim, foi recentemente queimada e destocada para implantação de pastagem, porém, como a área permanecia alagada à queima afetou mais a cobertura vegetal arbórea e arbustiva que a matéria orgânica do solo. Esse perfil apresenta aproximadamente 5% em volume de troncos e galhos de árvores e arbustos, provenientes do desmatamento, e em estágio inicial de decomposição sobre o solo. Nota-se material (tecido vegetal ainda identificável) apodrecido e uniforme, principalmente, nos horizontes Ho1 e Ho2, com muitas fibras. O lençol freático estava a 43 cm, coincidente com o Ho2. A cor não apresentou grande variação entre valor e croma (Tabela 8).

No município de Macaé (RJ) localizam-se os perfis RJ03 e RJ04, em propriedades rurais às margens da BR 101 (Fotos no anexo 2), ambos originalmente sob vegetação de floresta higrófila de várzea e campo higrófilo e muito mal drenados. No final da década de 70, essas áreas foram drenadas para implantação de agricultura, com lavouras de arroz inundado em rotação com feijão e milho. Porém, nos últimos 10 anos, a propriedade onde se localiza o perfil RJ03 tem sido utilizada para criação de gado Nelore, com pastagem consorciada em sistema rotacionado.

Na área do perfil RJ04, há intenso uso agrícola com lavouras anuais rotacionadas de milho e feijão, com revolvimento por mecanização constante e uso intenso de adubos e defensivos, ficando o solo, em alguns períodos do ano, exposto à insolação e sem cobertura vegetal ou apenas de plantas espontâneas. Ainda, na área do perfil RJ03 os drenos têm menor profundidade, logo no período chuvoso o lençol está próximo à superfície do solo. Enquanto na área do perfil RJ04, a profundidade dos drenos é de 1,5 a 2 metros. Nesses dois perfis, ocorrem camadas Cg intercaladas com horizontes orgânicos que nas maiores profundidades protegem o material orgânico ali depositado. Destaca-se nesses perfis a consistência dura/firme e muito dura/firme quando seco e úmido e a estrutura granular e blocos subangulares nos dois primeiros horizontes (Tabela 8). O lençol freático no perfil RJ03 encontrava-se a 42 cm da superfície, enquanto no perfil RJ04 estava a cerca de 120 cm.

O perfil MA05 ocorre em ambiente palustre, na área inundável do lago Anananzal, no assentamento Anananzal, sendo cultivado com lavouras de subsistência e arroz, em sistema de manejo primitivo, por cerca de 6 meses no ano (Fotos no anexo 2) no período da seca, que é bem definido no Estado do Maranhão. Na época das cheias a área é inundada e a lâmina de água recobre todo o solo e a área de cultivo; assim, novos materiais orgânicos e minerais são adicionados, formando um Organossolo onde os processos pedogenéticos se alternam anualmente com os de geogênese. Esse perfil também apresenta horizontes orgânicos intercalados com horizontes minerais, destaca-se ainda a cor preta dos horizontes e a consistência variando de dura e muito dura (Tabela 8). O lençol freático estava a 60 cm da superfície na época de coleta.

Os perfis PR06 e PR07 estão em paisagem de planalto em Ponta Grossa (PR) (Fotos no anexo 2). O PR06, segundo os dados disponíveis, não foi submetido a uso agrícola, ou seja, tem mínima ação antrópica. O lençol freático no perfil PR06 estava a 55 cm da superfície. O perfil PR07 foi drenado para o cultivo de arroz na década de 80, permanecendo com esse uso, em sistema irrigado por inundação, por cerca de dez anos. Em seguida, a área de cultivo foi abandonada, porém, não foi alagado novamente, o que ocasionou queimadas regulares da turfa nos últimos anos. Destaca-se no perfil PR07 a presença de horizonte Ap (Tabela 8), caracterizado pela redução do teor de C, influenciado pela queima do material orgânico, com muitas cinzas e restos de material cuja identificação não foi possível no campo. Uma característica que deve ser levada em consideração para os perfis PR06 e PR07 é a presença de indústrias de fertilizantes na área vizinha das várzeas, tendo uma influência significativa na fertilidade desses dois perfis.

Também no Estado do Rio de Janeiro e coletado após os demais, o perfil RJ08, em área de campo higrofilo de várzea, localiza-se no mesmo ambiente dos perfis RJ03 e RJ04. Essa área pela sua situação na paisagem, abaciada e entre morros de relevo ondulado e suave ondulado (Fotos no anexo 2), permanece com lençol freático elevado quase todo o ano, assim segundo informação local, nunca foi utilizada para lavoura ou pastagem. Esse perfil foi tomado como de referência para comparar variações na natureza da matéria orgânica, em função do uso agrícola, e efeitos da drenagem sobre a subsidência dos Organossolos, pela menor influência antrópica sobre o mesmo. Destaca-se nesse perfil a presença de muitas fibras grandes, identificáveis ao olho nu, porém muito frágeis, desfazendo-se com pouco manuseio, além da presença de material lenhoso em estágio intermediário de decomposição. A consistência do material mostrou-se dura quando seco (Tabela 8).

Todos os perfis foram classificados como Organossolos Háplicos (Tabela 7), de acordo com o SiBCS (Embrapa, 2006), o que foi um pré-requisito para esse estudo, de forma a permitir homogeneidade dos solos nessa nível taxonômico de subordem. Os perfis RJ03, RJ4, PR06, PR07 e RJ08 foram classificados como Organossolos Háplicos Hêmicos típicos e os demais como Organossolos Háplicos Sápricos típicos. O perfil RJ01 foi classificado como Organossolo Háplico Hêmico térrico, por apresentar camadas constituídas por material mineral (Cg), com espessura cumulativa de 33 cm, dentro de 100 cm da superfície do solo.

Tabela 8: Algumas características morfológicas dos perfis de Organossolos.

Perfil	Horizonte	Espessura (cm)	Cor Munsel (úmida)	Consistência	Estrutura
RJ01	Hd1	0-12	Preto (10YR 2/1)	Muito friável	Granular
RJ01	Hd2	12-24	Bruno escuro (10YR 3/3) mesclado Bruno amarelo escuro (10YR 4/4)	Muito friável Ligeiramente dura	Granular
RJ01	Cg1	24-46	Cinzeno escuro (5YR 4/1)	Firme Ligeiramente dura	Maciça
RJ01	Cg2	46-57	Cinzeno rosado (7,5 YR 7/2)	Firme/ligeiramente dura	Maciça
RJ01	2Hbd1	57-76	Bruno muito escuro (10YR 2/2) mesclado Bruno avermelhado (2,5YR 4/4)	Macia/muito friável	Blocos subangulares
RJ01	2Hbd2	76-116	Preto (10YR 2/1)	Macia/muito friável	Maciça
RJ01	2Hbd3	116-206 ⁺	Cinzeno muito escuro (10YR 3/2)	Macia/ firme	Maciça
RJ02	Hdo	0-19	Bruno muito escuro (10YR 2/2)	Solta/firme	Aspecto maciço com poucas fibras
RJ02	Ho1	19-40	Cinzeno muito escuro (10YR 3/1)	Macia/dura	Aspecto maciço com muitas fibras
RJ02	Ho2	40-67 ⁺	Bruno acinzentado muito escuro (10YR 3/2)	Muito dura/ muito friável	Aspecto maciço muito fibrosa
RJ03	Hdp1	0-6	Bruno muito escuro (10YR 2/2)	Dura/firme	Granular/blocos subangulares
RJ03	Hdp2	6-17	Cinzeno muito escuro (10YR 3/1)	Dura/firme	Blocos subangulares
RJ03	Cg	17-20	Bruno acinzentado (10YR 5/2)	Dura/firme	Maciça
RJ03	2Hbd	20-32	Preto (10YR 2/1)	Dura/firme	Maciça
RJ03	Cbg	32-38	Bruno acinzentado (10YR 5/2)	Dura/firme	Maciça
RJ03	2Hbd	38-56 ⁺	Preto (10YR 2/1)	Dura/firme	Maciça
RJ04	Hdp1	0-10	Preto (10YR 2/1)	Dura/friável	Moderada pequena granular
RJ04	Hdp2	10-20	Preto (10YR 2/1)	Muito dura/firme	Maciça a fraca pequena Granular
RJ04	Cg	20-28	Bruno acinzentado claro (10YR 6/1)	Muito dura/firme	Maciça
RJ04	2Hbd	28-33	Preto (10YR N 2)	Solta friável	Granular
RJ04	Cbg	33-38	Cinzeno brunado claro (10YR 6/2)	Muito dura/ firme	Maciça
RJ04	2Hbd1	38-53	Preto (10YR 2/1)	Solta/friável	Maciça com fibras
RJ04	2Hbd2	53-71 ⁺	Bruno acinzentado (10YR 5/2)	Solta/friável	Maciça com fibras

Tabela 8: Algumas características morfológicas dos Organossolos.

MA05	Hdo1	0-17	Preto (10YR N 2)	Muito friável/dura	Maciça/muito pequena granular
MA05	Hdo2	17-41	Preto (10YR N 2)	Muito dura/muito friável	Maciça
MA05	Cg	41-46	Bruno muito claro acinzentado (10YR 7/3)	Dura/firme	Maciça
MA05	2Hbd1	46-61	Preto (10YR N 2)	Muito dura/muito friável	Maciça
MA05	2Hbd2	61-74 ⁺	Preto (10YR N 2)	Muito dura/muito friável	Maciça
PR06	Hdo1	0-19	Preto (10YR N 2)	Macia/muito friável	Pequena granular
PR06	Hdo2	19-42	Preto (10YR N 2)	Muito friável/ligeiramente dura	Maciça
PR06	Hdo3	42-55	Preto (10YR 2/1)	Friável/ligeiramente dura	Maciça
PR06	Hdo4	55-75 ⁺	Bruno muito escuro (10 YR 2/2)	Dura/friável	Maciça
PR07	Ap	0-15	Bruno muito claro acinzentado (10YR 7/3)	Macia/friável	Pequena granular
PR07	Hdp1	15-46	Preto (7,5YR N2)	Muito friável/ dura	Maciça
PR07	Hdp2	46-67 ⁺	Preto (7,5YR N2)	Dura/friável	Maciça
RJ08	Hdo	0-18	Preto (10YR 2/1)	Dura/firme	Moderada pequena granular
RJ08	Ho1	18-36	Bruno muito escuro (10 YR 2/2)	Dura/firme	Maciça/ muitas fibras grandes
RJ08	Ho2	36-58 ⁺	Bruno muito escuro (10 YR 2/2)	Dura/firme	Maciça/muitas fibras grandes

4.2 Caracterização Química dos Organossolos

4.2.1 pH e acidez do solo

Para os horizontes orgânicos o pH em água apresentou valor máximo de 5,1, médio de 4,5 e mínimo de 3,9 (Tabela 9), superiores aos valores máximo (4,4), médio (4,0) e mínimo (3,9) determinados pela solução de KCl 1 mol L⁻¹. A diferença nos valores entre os dois métodos de pH foi de 0,3 a 0,8 unidades, com o pH em água maior que o em KCl (Figura 7).

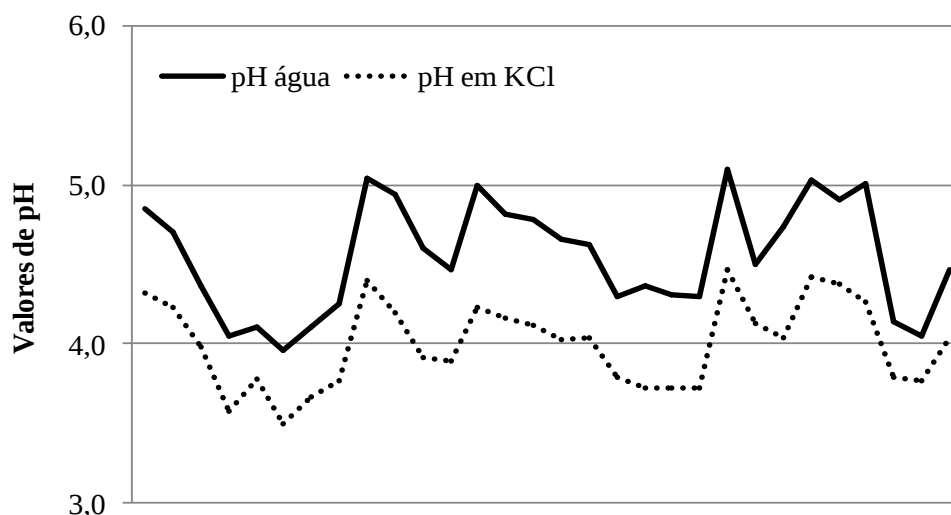


Figura 7. Valores de pH em água e em KCl nas amostras de Organossolos.

Esses resultados devem-se ao efeito da solução de KCl que, ao interagir com as superfícies das partículas do solo, induz a troca de cátions com maior eficiência devido à maior concentração dos íons K⁺, liberando íons H⁺ proveniente de radicais carboxílicos (principalmente) e fenólicos oriundos da matéria orgânica (Raij et al., 1982, Raij et al., 2001) e Al³⁺ para a solução, como consequência tem-se um aumento da acidez ativa e a diminuição no valor de pH. A concentração de sais na solução do solo ou na água afeta o pH, principalmente em Organossolos formados em regiões de várzea com influência das marés (Ebeling et al., 2004). Conforme Wolkweiss (1989), quanto maior a concentração de sais, maior é a hidrólise de compostos de ferro e alumínio, o que também contribui para aumentar a concentração de hidrogênio na solução.

Lepsch et al. (1990), estudando Organossolos do Vale do Ribeira em São Paulo, encontraram para materiais orgânicos valores de pH em KCl 1 mol L⁻¹, em média 0,95 unidades mais baixos quando comparados com o pH em água, e para materiais orgânicos tiomórficos valores 0,25 unidades mais baixos. Zelazny & Carlisle (1974) constataram em Histosols da Flórida variações de pH em KCl 1 mol L⁻¹ entre 0,4 e 0,7 unidades de pH mais baixo quando comparados às determinações realizadas em água. Esses valores estão dentro da faixa encontrada por Plieski et al. (2004) estudando a acidez de solos orgânicos de diferentes regiões do Brasil, onde os valores de pH em KCl variaram de 1,6 a 5,1. Para materiais orgânicos uma grande parte dessa acidez deve-se provavelmente à extração, pela solução salina (KCl 1 mol L⁻¹), de moléculas orgânicas de radicais carboxílicos (Camargo et al., 1986). Volk & Schnitzer (1973) estudando a subsidência em Organossolos cultivados durante anos na Flórida encontraram valores de pH em água de 5,4 a 7,9.

Para a maioria dos solos os valores de pH decresceram em profundidade, tanto para o pH em água quanto em KCl. Somente para o perfil MA05 os valores de pH se mantiveram constantes. Isso se deve muito provavelmente a alternância de alagamento e secagem da área,

uma vez que esse perfil se encontra no fundo de uma lagoa, que durante cerca de 6 meses do ano está cheia de água e nos outros meses a área é usada para agricultura de subsistência.

Perez et al. (2009), em estudo comparando estequiometria da relação H/Al em solos orgânicos e minerais encontrou valores de pH em água para horizontes orgânicos variando de 3,0 a 5,9. Ebeling et al. (2008), analisando a acidez e outros atributos de solos com elevados teores de matéria orgânica de diferentes regiões do Brasil, encontraram valores de pH em água para Organossolos variando de 1,7 a 5,9. Valladares et al. (2008), aplicando a análise de componentes principais e métodos multicritério em estudo com Organossolos, encontrou valores de pH em água variando de 2,8 a 5,8. Os baixos valores de pH em água encontrados por alguns autores, geralmente menores que 3,5, são devidos à presença de camada de materiais sulfídricos em sub-superfície, muito comum em Organossolos de ambientes de várzeas e das planícies litorâneas (Embrapa, 2006). Em geral, os Organossolos são muito ácidos, como pode-se perceber pela literatura citada que poucos horizontes orgânicos apresentam pH do solo superior a 5,5, valor geralmente tomado como limite inferior para o desenvolvimento adequado da maioria das plantas cultivadas em solos minerais.

Pode-se observar pela Figura 8 que houve elevada correlação entre o pH determinado em água com o pH determinado em KCl ($r = 0,938$; $p \leq 0,00$). Esse resultado mostra a importância das soluções salinas para a determinação do pH em solos com elevados teores de matéria orgânica, principalmente nos Organossolos.

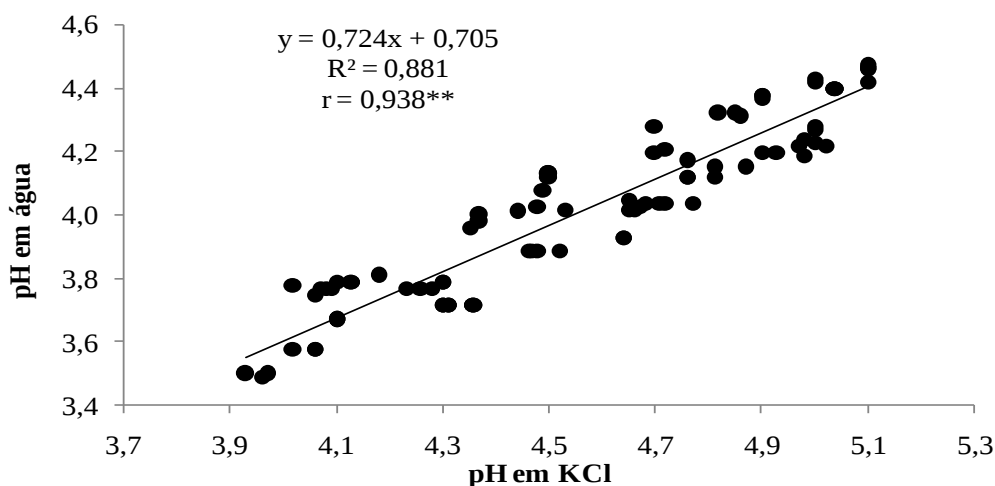


Figura 8: Correlação entre os valores de pH em água e o pH determinado pela solução de KCl 1 mol L⁻¹.

Ebeling et al. (2008), avaliando a acidez e outros atributos de solos com elevados teores de matéria orgânica, em Organossolos de diferentes regiões do Brasil, também encontraram alta correlação entre essas duas variáveis ($r = 0,86$; $p \leq 0,01$). O mesmo foi relatado por Valladares et al. (2008), em trabalho de caracterização de solos com elevados teores de matéria orgânica, onde o coeficiente de correlação observado foi de 0,82 (r , $p \leq 0,05$). Lepsch et al. (1990), em estudo com Organossolos do Vale do Ribeira Iguape (SP), verificaram correlações significativas entre o pH em água e o pH em KCl 1 mol L⁻¹, e também sugeriram o uso de solução de KCl para a determinação do pH em Organossolos. Dolman & Buol (1967), SCHNITZER, & GUPTA (1965) afirmam que o pH em solos orgânicos depende de fatores como Al hidrolisável, drenagem, ácidos orgânicos livres e o método usado; como também salientam Ling & Siong (1979), afirmando que o pH e o poder tampão da solução são de importância fundamental na determinação da acidez potencial dos Organossolos.

4.2.2 Elementos extraíveis e tocáveis

A composição química dos solos orgânicos é influenciada diretamente pela natureza do material orgânico, pelo grau de decomposição da matéria orgânica, pela porção mineral e pela composição química da água de formação, o que contribui para que ocorra ampla variação na composição do complexo de troca desses solos entre si e entre os horizontes de um mesmo perfil (Andriesse, 1988; Galvão & Vahl, 1996).

Generalização comum nas publicações de solos é a de que, quimicamente, os Organossolos são fortemente ácidos, com teores elevados de Al trocável. Na Tabela 9 são apresentados os resultados das análises químicas dos solos estudados. Segundo classificação de (Lucas, 1982; Andriesse, 1988) os teores de Ca e Mg são médios, podendo chegar a altos, e os de K baixos. A capacidade de troca catiônica dos Organossolos é elevada, em função dos altos teores de matéria orgânica. Entretanto, a saturação por bases em geral é baixa, aumentando em profundidade. Por outro lado, em algumas regiões da Flórida e na Holanda em áreas com influência de material calcário o pH dos solos pode ser superior a 6,0 (Andriesse, 1988).

a) Cálcio, magnésio, potássio e sódio

Os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram elevados para a maioria dos horizontes (Tabela 9). Os teores de Ca^{2+} variaram de $0,33 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte Hd2 do perfil RJ01 a $11,47 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte 2Hbd2 do perfil RJ04, com valor médio de $5,67 \text{ cmolc dm}^{-3}$, desvio padrão de 3,12, porém alto coeficiente de variação 54,97%. Os teores de Mg^{2+} variaram de $1,13 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte Hd1 do perfil RJ01 a $9,23 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte Hdo1 perfil MA05, com média de $4,07 \text{ cmolc dm}^{-3}$, desvio padrão de 2,41 e alto coeficiente de variação 59,23%. Destacam-se nesses perfis os elevados teores de Mg que podem estar relacionado ao material de origem mineral com influência lacustre e, no passado, marinha, embora sem tiomorfismo.

Galvão & Vahl (1996) estudando propriedades químicas de Organossolos do litoral do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, encontraram altos teores de Ca^{2+} ($4,0 - 32,7 \text{ cmolc dm}^{-3}$) e Mg^{2+} ($3,0 - 62,6 \text{ cmolc dm}^{-3}$). Resultados semelhantes foram observados por Conceição (1989) e Mendonça (1999) em solos da baixada litorânea do Rio de Janeiro (Ca^{2+} de 2,0 a $15,6 \text{ cmolc dm}^{-3}$; e Mg^{2+} de 0,3 a $14,7 \text{ cmolc dm}^{-3}$), valores esses muito próximos dos observados por Sakai & Lepsch (1984 e 1987) em Organossolos do Vale do Ribeira em São Paulo (Ca^{2+} de 2,4 a $21,1 \text{ cmolc dm}^{-3}$ e Mg^{2+} de 0,4 a $8,6 \text{ cmolc dm}^{-3}$). Ao contrário, Benites (2001) caracterizando a matéria orgânica em solos de altitude encontrou baixos teores de Ca^{2+} ($0,0 - 4,5 \text{ cmolc dm}^{-3}$) e Mg^{2+} ($0,0 - 0,7 \text{ cmolc dm}^{-3}$).

Os teores de K^+ são geralmente baixos em Organossolos, como também verificado nos trabalhos de Galvão & Vahl (1996), Couto (1984), Conceição (1989) e Sakai & Lepsch (1984 e 1987). A maioria das amostras nesse estudo apresentou valores inferiores a $1,8 \text{ cmolc dm}^{-3}$ (Tabela 9). Porém, Mendonça (1999) encontrou para áreas cultivadas com mandioca em Santa Cruz, RJ, valores altos de até $28,1 \text{ cmolc dm}^{-3}$. Nos trabalhos citados acima os teores de Na^+ foram baixos, semelhantes aos observados nos horizontes estudados (Tabela 9). Segundo Galvão & Vahl (1996) apesar da alta CTC dos Organossolos, devida aos elevados teores de matéria orgânica, sua capacidade de reter cátions monovalentes é baixa, justificando os baixos teores dos elementos K^+ e Na^+ nesses solos. Exceções podem ocorrer em solos da planície litorânea, sujeita a influência de marés e lençol freático salino ou salobro.

b) Alumínio

Os teores de Al^{+3} variaram de $0,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte Ap do perfil PR07 a $5,5 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte 2Hbd1 do perfil RJ01, apresentando um padrão regular em todos os

perfis decrescendo em profundidade. Os teores de Al^{+3} apresentaram correlação negativa com o pH em água ($r = -0,7203^{***}$, a $p \geq 0,000$) e com o pH em KCl ($r = -0,7661^{***}$, a $p \geq 0,000$). Portanto, com o aumento nos valores de pH, até próximo à neutralidade, ocorre redução do Al^{+3} disponível na solução do solo. Como as diferentes formas químicas do alumínio estão relacionadas ao pH e a composição mineral do sistema (Sposito, 1995; Tan, 1992), a acidificação do solo tem, como consequência, o aumento da solubilidade dos compostos de alumínio, o que ocasiona o aumento da concentração de alumínio livre na solução do solo. Esse fato pode ser observado em solos onde o pH encontra-se abaixo de 5,0 (Mclean, 1976; Santos, 1991; Coscione et al., 1998; Menzies, 2003; Rengel, 2003; Manahan, 2001), sendo que raramente ocorrem em pH maior que 5,0 (Lindsay & Walthall, 1996).

A elevada acidez da maioria dos horizontes hísticos, seja por elevados teores de ácidos orgânicos, ou por tiomorfismo, pode superestimar os teores de Al^{+3} trocável, como observado por Ebeling (2006). Na Tabela 9 notam-se valores de Al^{+3} intermediários, embora não ocorra em ambientes tiomórficos, o que corrobora a hipótese que nesses solos a acidez é devida principalmente ao H^+ proveniente dos compostos orgânicos e da hidrólise de outros compostos minerais.

c) Acidez potencial e hidrogênio

O valor da acidez potencial ($\text{H} + \text{Al}$) foi muito alto em todos os solos, variando de $11,22 \text{ cmolc dm}^{-3}$, no horizonte Hd2 do perfil RJ01, a $57,50 \text{ cmolc kg}^{-1}$, no horizonte Ho2 do perfil RJ02 (Tabela 9), muito além dos valores mencionados por Dolman & Buol (1965). Segundo os autores, o teor de H^+ nos Organossolos varia de 0 a $2,5 \text{ cmolc dm}^{-3}$, em solos bem drenados, e de 2 a 12 cmolc dm^{-3} nos solos com má drenagem. Esses valores diferem e muito dos reportados nesse trabalho e por Ebeling et al. (2008). Esses autores encontraram valores de H^+ para solos de várzeas e planícies litorâneas variando de 10,0 a $83,6 \text{ cmolc dm}^{-3}$. Para ambientes de planalto, os valores de H^+ foram de 11,9 a $83,6 \text{ cmolc dm}^{-3}$. Pereira et al. (2006), estimando a acidez potencial em solos com alto teor de matéria orgânica pelo método do pH SMP, encontraram valores de $\text{H} + \text{Al}$ de 10,40 a $89,10 \text{ cmolc dm}^{-3}$.

Em todos os solos o hidrogênio predominou no complexo sortivo, com valores variando de $10,49 \text{ cmolc dm}^{-3}$ no horizonte Hd2 do perfil RJ01, a $53,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$, no horizonte Ho2 do perfil RJ02, com valor médio de 27,8, coeficiente de variação de 42,1 e desvio padrão de 11,7.

O teor de H^+ trocável dos perfis analisados apresentou correlação positiva e significativa ($r = 0,9483$, a $p \geq 0,001$) com os teores de C orgânico determinado pelo CHN. Evidenciando a alta relação da CTC dos Organossolos com o teor de carbono orgânico. A Figura 9 apresenta o diagrama de dispersão do teor de H^+ com o carbono orgânico do solo.

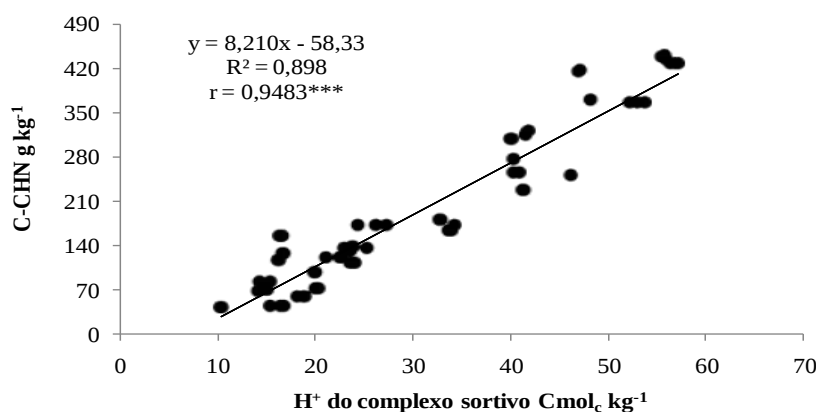


Figura 9: Distribuição dos valores de hidrogênio em função dos teores de carbono determinados pelo CHN.

Tabela 9: Resultado das análises químicas dos perfis de Organossolos.

Perfil	Horiz.	pH água	pH KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H ⁺	H + Al	T	S	V	P	Sat. Na	Sat. Al
cmol _c dm ⁻³													%	Mg dm ⁻³		
RJ01	Hd1	4,84	4,32	0,50	1,13	0,27	0,36	0,90	14,28	15,18	17,5	2,3	13	37	2	28
RJ01	Hd2	4,71	4,23	0,33	1,67	0,19	0,35	0,73	10,49	11,22	13,8	2,5	18	40	3	22
RJ01	Cg1	4,34	3,84	0,40	2,73	0,14	0,36	3,43	17,20	20,63	24,3	3,6	15	14	1	49
RJ01	Cg2	4,25	3,76	0,30	1,47	0,14	0,32	4,21	10,81	15,02	17,3	2,2	13	22	2	66
RJ01	2Hbd1	4,36	3,98	0,47	1,60	0,14	0,36	5,50	15,13	20,63	23,2	2,6	11	14	2	68
RJ01	2Hbd2	4,05	3,58	2,13	3,63	0,14	0,66	4,97	46,18	51,15	57,7	6,6	11	19	1	43
RJ01	2Hbd3	4,10	3,78	0,90	1,70	0,13	0,36	5,33	40,54	45,87	49,0	3,1	6	22	1	63
RJ02	Hdo	3,95	3,50	1,00	1,53	0,21	0,67	3,80	28,21	32,01	35,4	3,4	10	3	2	53
RJ02	Ho1	4,10	3,67	3,40	4,83	0,29	1,80	4,43	46,79	51,22	61,5	10,3	17	5	3	30
RJ02	Ho2	4,26	3,77	3,30	4,90	0,29	1,80	4,50	53,00	57,50	67,8	10,3	15	5	3	30
RJ03	Hdp1	5,04	4,40	6,60	3,90	0,34	0,97	0,87	16,29	17,16	29,0	11,8	41	38	3	7
RJ03	Hdp2	4,94	4,20	5,70	2,83	0,20	0,67	1,37	16,78	18,15	27,6	9,4	34	31	2	13
RJ03	Cg	4,08	3,88	2,67	2,97	0,24	0,67	1,63	21,47	23,10	29,7	6,6	22	15	2	20
RJ03	2Hbd	4,81	4,16	4,47	2,23	0,24	0,11	1,50	23,91	25,41	32,5	7,1	22	41	0	18
RJ03	Cbg	4,10	3,86	3,03	2,43	0,13	0,34	1,89	27,15	29,04	35,0	5,9	17	14	1	24
RJ03	2Hbd	4,47	3,89	8,80	5,17	0,11	0,25	2,87	40,03	42,90	57,2	14,3	25	13	0	17
RJ04	Hdp1	4,99	4,23	4,33	2,67	0,31	0,08	0,97	23,62	24,59	32,0	7,4	23	51	0	12
RJ04	Hdp2	4,81	4,16	4,47	2,23	0,24	0,11	1,50	23,91	25,41	32,5	7,1	22	41	0	18
RJ04	Cg	4,10	3,99	3,00	2,57	0,18	0,15	1,82	16,29	18,15	30,3	5,6	19	11	1	25
RJ04	2Hbd	4,78	4,12	5,53	3,00	0,15	0,22	3,83	33,79	37,62	46,5	8,9	19	8	0	30
RJ04	Cbg	4,10	3,96	3,00	2,70	0,14	0,26	3,67	16,79	20,46	26,5	6,0	23	2	1	38
RJ04	2Hbd1	4,66	4,02	6,20	3,60	0,13	0,31	3,50	34,29	37,79	48,0	10,3	21	6	1	25
RJ04	2Hbd2	4,62	4,04	11,47	4,60	0,14	0,35	2,07	41,33	43,40	60,0	16,6	28	7	1	11

Tabela 9: Resultado das análises químicas dos perfis de Organossolos.

Perfil	Horiz.	pH água	pH KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	H ⁺	H + Al	T	S	V	P	Sat. Na	Sat. Al
cmol _c dm ⁻³													%	Mg dm ⁻³		
MA05	Hdo1	4,30	3,79	9,00	9,23	1,30	0,81	2,73	16,57	19,31	39,6	20,3	51	15	2	12
MA05	Hdo2	4,36	3,72	7,07	7,90	0,96	0,44	4,97	23,91	28,88	45,3	16,4	36	14	1	23
MA05	Cg	5,04	4,20	1,70	3,37	0,67	0,43	4,47	10,38	14,85	20,6	5,7	28	14	2	44
MA05	2Hbd1	4,31	3,72	5,63	8,73	1,15	0,48	5,17	20,24	25,41	41,4	16,0	39	13	1	24
MA05	2Hbd2	4,30	3,72	5,83	8,20	0,74	0,32	3,07	20,03	23,10	38,2	15,1	40	3	1	17
PR06	Hdo1	5,10	4,46	8,13	2,60	0,13	0,04	1,20	26,03	27,23	38,1	10,9	29	5	0	10
PR06	Hdo2	4,50	4,13	6,97	3,07	0,06	0,00	0,80	22,19	22,99	33,1	10,1	31	1	0	7
PR06	Hdo3	4,73	4,04	6,43	2,03	0,02	0,00	2,50	18,68	21,18	29,7	8,5	29	0	0	23
PR06	Hdo4	5,03	4,42	6,30	1,73	0,03	0,00	2,80	16,29	19,09	27,1	8,1	30	0	0	26
PR07	Ap	6,50	6,28	8,2	4,10	0,20	0,08	0,00	4,10	1,16	13,7	12,6	92	14	1	0
PR07	Hdp1	4,90	4,38	8,13	4,37	0,02	0,02	0,23	24,08	24,31	36,9	12,5	34	38	0	2
PR07	Hdp2	5,00	4,26	7,80	4,00	0,02	0,01	0,60	14,86	15,46	27,3	11,8	43	22	0	5
RJ08	Hdo	4,13	3,79	8,67	3,03	0,12	0,14	2,73	31,76	34,49	46,4	12,0	26	4	0	19
RJ08	Ho1	4,05	3,77	10,30	6,33	0,11	0,18	3,27	37,06	40,33	57,3	16,9	30	3	0	16
RJ08	Ho2	4,47	4,04	10,53	9,13	0,11	0,17	2,07	45,71	47,78	67,7	20,0	29	6	0	9
	Máximo	5,1	4,4	11,47	9,23	1,30	1,80	5,50	53,00	57,50	67,7	20,3	51	51	14	68
	Mínimo	3,9	3,9	0,33	1,13	0,02	0,00	0,23	10,49	11,22	13,8	2,3	6	0	0	1
	Médio	4,5	4,0	5,67	4,07	0,28	0,41	2,75	27,83	30,58	41,0	10,4	27	15	1	22
	Dp	0,35	0,27	3,12	2,41	0,32	0,45	1,60	11,73	12,91	13,4	5,0	13	15	2	16
	C_var	7,59	6,66	54,97	59,23	115,54	109,93	58,14	42,16	42,20	32,6	47,7	50	96	172	73

RJ = Rio de Janeiro; MA = Maranhão; PR = Paraná; Valor T = soma de (S +(H +Al)); Valor S = soma de bases (Ca²⁺+Mg²⁺+K⁺+Na⁺); Valor V% = ((Valor S/Valor T)*100); Sat_Na = Saturação por sódio ((Na/T)*100); Al sat. = Saturação por alumínio ((Al/(Al+S)*100). Dp = Desvio padrão; C_var = Coeficiente de variação.

4.2.3 Soma e saturação por bases

O Valor S variou de 2,3 a 20,3, sendo a média de 10,4 cmolc dm^{-3} . Os horizontes Hd1, Hd2 e 2Hbd1 do perfil RJ01 apresentaram valores muito próximos devido à queimada da área há poucos anos. O horizonte que apresentou os maiores teores de valor S foi o Hdo1 do perfil MA05. De um total de 30 amostras de horizontes orgânicos, 5 apresentaram valor S menor ou igual a 5,0 cmolc dm^{-3} , mostrando que alguns Organossolos são de baixa fertilidade natural e, se cultivados, podem necessitar de adubações, sejam elas minerais ou orgânicas. Porém, a maioria (18 amostras) apresentou altos valores de soma de bases trocáveis, com Valor S maior que 10 cmolc dm^{-3} .

O Valor T variou de 13,8 a 67,7, com média de 41,0 cmolc dm^{-3} . De um total de 30 amostras, 27 amostras apresentaram Valor T ou CTC do solo entre 27 e 67 cmolc dm^{-3} , valor considerado alto quando comparado a solos minerais. Somente 3 amostras apresentaram valores inferiores a 27 cmolc dm^{-3} , nos horizontes Hd1, Hd2 e 2Hbd1 do perfil RJ01. A elevada CTC nos Organossolos deve-se, principalmente, a presença dos colóides orgânicos, que possuem grande superfície específica (Brady, 1989; Brady & Weil, 1999).

O valor T apresentou correlação positiva e significativa ($r = 0,929$, $p \geq 0,000$) com os teores de C orgânico determinado pelo CHN. A Figura 10 apresenta o diagrama de dispersão do Valor T com o teor de carbono orgânico do solo.

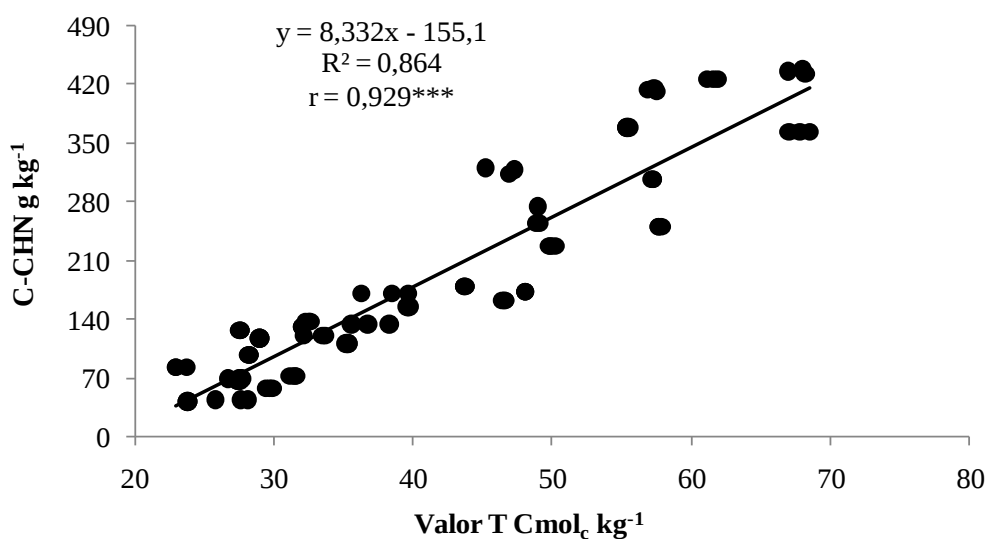


Figura 10: Diagrama de dispersão entre o valor T e os teores de carbono determinados pelo CHN

Resultados semelhantes foram encontrados por Lani (1998) em Organossolos Tiomórficos e Gleissolos Tiomórficos, e por Conceição (1989) em solos não Tiomórficos. Souza Júnior et al. (2001) estudando solos Tiomórficos das várzeas do Rio Coruripe, encontrou valores de H^+ de 3,3 a 39,9 cmolc dm^{-3} e valor T de 22,9 a 110,2 cmolc dm^{-3} .

A saturação por bases (Valor V) variou de 6 a 51%, com 33% dos valores iguais ou inferiores a 20% e 96% dos valores iguais ou inferiores a 50%. Esses resultados expressam o predomínio do H^+ no complexo sortivo do solo, confirmando a hipótese de que a alta CTC dos Organossolos não se traduz diretamente em alta fertilidade natural.

4.2.4 Nitrogênio e relação C:N dos solos

Os teores de nitrogênio total variaram de 2,8 a 21,3 g kg^{-1} , com média de 10,53 g kg^{-1} . O menor valor foi observado no horizonte Hdo4 do perfil PR06, e o maior no horizonte Ho2

do perfil RJ08 (Tabela 10). Os teores de N apresentaram alta correlação positiva ($r=0,964^{***}$, $p\geq 0,000$) com os teores de C orgânico do solo (Figura 11). Logo, quanto mais elevado o teor de carbono do solo maior serão os teores de nitrogênio total.

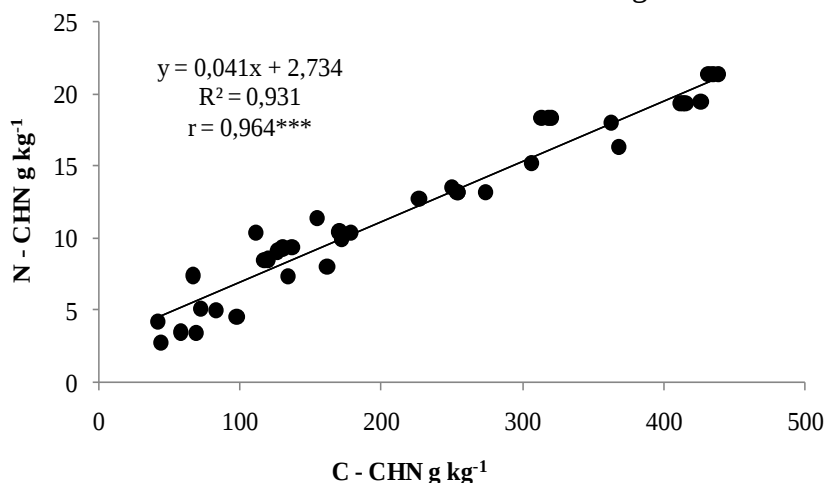


Figura 11: Relação entre a dispersão dos valores de nitrogênio e de carbono orgânico.

Os valores da relação C/N variaram de 9 a 23 (Tabela 10). A relação C/N teve correlação negativa e significativa a 0,05% com os valores de pH em água ($r=-0,451$) e com o pH em KCl (0,446), indicando que quanto mais ácido for o solo maior tende a ser sua relação C/N. a relação C/N teve correlação positiva e significativa a 0,05% com MO, C-FAH, C-HUM, C-FAH/C-FAF indicando que essas frações estão relacionadas a disponibilidade de N no solo.

Os Organossolos apresentam elevados teores de nitrogênio total, porém esse elemento pode não estar biodisponível. Andriesse (1988) cita como fatores que influenciam na disponibilidade de N a temperatura, a umidade no solo, aeração e a acidez. Parece que pequenas variações da relação C/N também influenciam nesse fenômeno (Blombäck et al., 2003). Para Organossolos em clima tropical, relações C/N superiores a 16 afetam a disponibilidade do N e com isso o desenvolvimento das culturas (Andriesse, 1988). Mendonça (1999) verificou que os teores totais de N variavam com a matéria orgânica do solo. Segundo Andriesse (1988), de maneira geral, esses teores diminuem em profundidade.

4.2.5 Fósforo

O P assimilável (Tabela 9) variou de valores próximos a zero até 51mg dm^{-3} , com média de 16mg dm^{-3} . Destacam-se os perfis RJ02, RJ08, PR06 que se encontram em estado natural e apresentaram os menores valores de P, os perfis RJ01, RJ03, RJ04, MA05, PR07 passaram por algum tipo de ação antrópica, como fogo e cultivo e apresentam os maiores valores de P. Os níveis de P foram considerados baixos para a maioria das amostras, já que 46% dos horizontes apresentam valores iguais ou inferiores a 10mg dm^{-3} de P assimilável (Lucas, 1982, Andriesse, 1988). Os teores de P apresentaram correlação significativa com %FAF, com o CO e C-HUM indicando que essas frações podem estar relacionadas com a disponibilidade de P nos Organossolos.

Entretanto, para melhor compreensão da disponibilidade de fósforo em Organossolos outros extratores devem ser testados e usados, como o extrator de Olsen, que parece refletir melhor a disponibilidade de fósforo nos solos com altos teores de matéria orgânica.

Tabela 10: Teor de N, relação C/N e P nos horizontes orgânicos dos perfis

Perfil	Horizonte	N	C/N	P
		g kg ⁻¹		mg dm ⁻³
RJ01	Hd1	7,4	9	37
RJ01	Hd2	4,2	10	40
RJ01	Cg1	-	-	-
RJ01	Cg2	-	-	-
RJ01	2Hbd1	5,0	16	14
RJ01	2Hbd2	13,5	19	19
RJ01	2Hbd3	13,2	20	22
RJ02	Hdo	16,3	23	3
RJ02	Ho1	19,4	22	5
RJ02	Ho2	18,0	20	5
RJ03	Hdp1	8,5	14	38
RJ03	Hdp2	9,1	14	31
RJ03	Cg	-	-	-
RJ03	2Hbd	10,4	17	15
RJ03	Cbg	-	-	-
RJ03	2Hbd	15,2	20	13
RJ04	Hdp1	9,3	14	51
RJ04	Hdp2	9,4	14	41
RJ04	Cg	-	-	-
RJ04	2Hbd	8,0	20	8
RJ04	Cbg	-	-	-
RJ04	2Hbd1	9,9	17	6
RJ04	2Hbd2	12,7	18	7
MA05	Hdo1	11,4	14	15
MA05	Hdo2	10,4	11	14
MA05	Cg	-	-	-
MA05	2Hbd1	5,1	14	13
MA05	2Hbd2	4,6	21	3
PR06	Hdo1	10,5	16	5
PR06	Hdo2	8,6	14	1
PR06	Hdo3	3,5	16	0
PR06	Hdo4	2,8	15	0
Ap	-	-	-	-
PR07	Hdp1	7,4	18	38
PR07	Hdp2	3,5	20	22
RJ08	Hdo	18,3	17	4
RJ08	Ho1	19,3	21	3
RJ08	Ho2	21,3	20	6
	Máximo	21,30	23	51
	Mínimo	2,80	9	0
	Médio	10,53	17	16
	Dp	5,19	3,58	14,61
	C_var	49,25	21,29	91,45

A região dos pântanos salinizados (“salt marsh”), em Massachussetts, foi estudada por Portnoy (1999). Segundo o autor houve grandes alterações no sistema hidrológico original, devido à construção de diques. O monitoramento por um longo tempo (decenal) nas áreas de diques mostrou mudanças nas propriedades químicas dos Organossolos, resultantes dos processos de acidificação, mobilização de ferro bivalente e diminuição do carbono orgânico em função da drenagem (Portnoy, 1999). Ainda, com a decomposição aeróbica da matéria orgânica, houve liberação abundante de nitrogênio amoniacal e mineralização de fósforo. Nas áreas sem drenagem a concentração do amônio e dos fosfatos da água do solo foi menor e a dos sólidos orgânicos maiores.

4.3 Caracterização Física dos Organossolos

4.3.1 Densidade do solo (Ds)

A densidade do solo variou em função da heterogeneidade das frações orgânicas e minerais na constituição do solo e às diversas atividades agrícolas e formas de manejo utilizadas nas áreas. Os valores foram de 0,09 a 0,93 Mg m^{-3} , com média de 0,44 Mg m^{-3} e desvio padrão de 0,23, porém com alto coeficiente de variação (52%) (Tabela 11).

Valladares et al. (2008), aplicando métodos multicritério na análise de propriedades de Organossolos, encontraram valores de densidade de 0,07 a 0,80 Mg m^{-3} . Já em outro estudo de caracterização de Organossolos do Brasil, Valadares (2003) encontrou valores de Ds em horizontes hísticos variando de 0,05 a 1,06 Mg m^{-3} , com média 0,57, mediana 0,64 e a classe modal entre 0,60 e 0,75 Mg m^{-3} . Valores nessa magnitude foram também encontrados por Conceição et al. (1999). Kämpf & Schneider (1989), caracterizando solos orgânicos no Rio Grande do Sul, encontraram Ds variando de 0,07 a 0,38 Mg m^{-3} . Nichols & Boelter (1984), estudando turfas das regiões de Minnesota, Wisconsin e Michigan encontraram valores de densidade de 0,09 a 0,37 Mg m^{-3} , onde dentre as 176 amostras utilizadas, 95% dos valores de Ds se situavam na faixa de 0,009 a 0,250 Mg m^{-3} , e menos de 5% entre 0,250 a 0,374 Mg m^{-3} .

Boelter (1969), avaliando propriedades físicas de solos de turfa, postulou que materiais fibricos teriam densidades inferiores a 0,075 Mg m^{-3} , materiais hêmicos densidades entre 0,075 a 0,195 Mg m^{-3} e materiais sápricos densidades superiores a 0,195 Mg m^{-3} . Segundo INCORA (1974), na Colômbia são mais comuns os valores inferiores a 0,5 Mg m^{-3} , resultados esses diferentes dos encontrados em solos brasileiros. Essa variação pode ser explicada pelo efeito da altitude na qualidade da matéria orgânica (espécies vegetais), da natureza dos componentes da fração mineral e do clima mais quente em ambientes de várzeas das planícies litorâneas. A união desses fatores interfere na qualidade do material orgânico depositado no solo, nos processos de decomposição e nos compostos orgânicos formados.

A densidade do solo foi aparentemente afetada pelo manejo imposto nas áreas analisadas. Pode ser notado ligeiro aumento na densidade do solo nos horizontes superficiais dos perfis RJ01, RJ03, RJ04, MA05 e PR07 quando comparados com os horizontes subsuperficiais. Diferentemente do observado nos perfis RJ08, PR06 e RJ02 onde a densidade do solo aumenta em profundidade e o conteúdo de MO diminui.

A Figura 12 apresenta o diagrama de dispersão e a regressão da Ds em função do teor de carbono orgânico determinado pelo CHN ($r = -0,7443$, $p \geq 0,000$). Esse coeficiente de regressão indica que com o aumento do teor de carbono no solo ocorre diminuição da densidade, o que é explicado pela baixa densidade da matéria orgânica em relação a da fração mineral do solo. Maior teor de C também pode estar associado a melhor agregação e ao aumento da macroporosidade, com conseqüente redução da Ds. Resultados semelhantes foram encontrados por Conceição (1989), Conceição et al. (1999a) e Mendonça (1999).

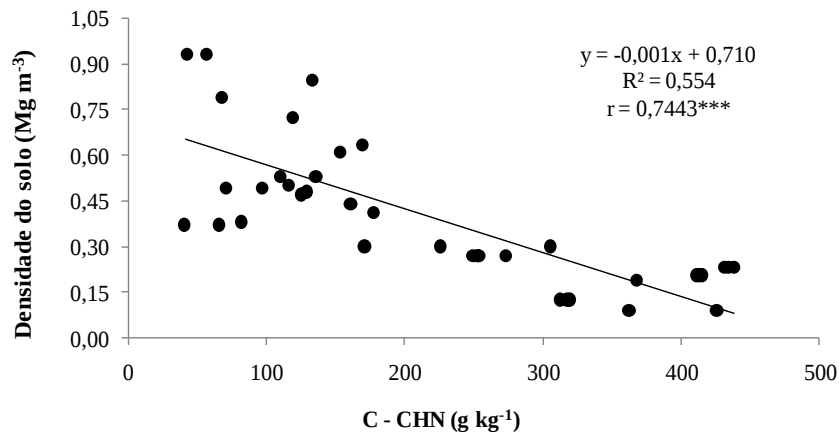


Figura 12: Diagrama de dispersão e regressão da densidade do solo em função do teor de carbono

Em geral, os Organossolos apresentam valores de Ds maiores quando drenados e cultivados, como observado por Couto (1984) que encontrou valores de Ds de $0,44 \text{ Mg m}^{-3}$. Ebeling (2004) trabalhando com sete perfis de Organossolos no Estado do Rio de Janeiro observou que nenhum dos solos apresentava densidade do solo inferior a $0,15 \text{ Mg m}^{-3}$.

Como exposto por Valladares (2003), a densidade do solo é facilmente alterada pela subsidência, causada por fatores tais como contração pela secagem, compactação física, combustão natural ou induzida, oxidação e mineralização da matéria orgânica. Portanto, segundo o autor a Ds não deveria ser característica essencial na taxonomia de Organossolos, e sim indicadora de modificações antrópicas.

Os métodos hoje disponíveis para a determinação da Ds não têm confiabilidade para solos com altos teores de matéria orgânica e com materiais de solo com grande variabilidade de características físicas, em especial para Organossolos. Nesta classe, os métodos devem levar em consideração: a umidade da amostra, a alteração de volume com a contração e expansão do material orgânico de solo, a espessura do horizonte, o estágio de decomposição do material orgânico e a presença e quantidade de componentes minerais, como exposto por Ewing & Vepraskas (2006). Por outro lado, a Ds é um atributo físico relevante em Organossolos, uma vez que seu valor é também utilizado para cálculo de outros atributos importantes como o RM e a DMO.

4.3.2 Densidade da matéria orgânica (DMO)

A densidade da matéria orgânica (DMO) pode ser calculada segundo a relação $DMO = Ds - [Ds \times (\%MM/100)]$, onde %MM = porcentagem de material mineral, com base na premissa de que o material orgânico tem uma estrutura aberta cujos interstícios estejam ocupados pelo material mineral (Lynn et al., 1974). Os valores calculados pela DMO variaram de $0,02$ a $0,66 \text{ Mg m}^{-3}$, sendo a média de $0,28 \text{ Mg m}^{-3}$ (Tabela 11).

Conceição et al. (1999) encontraram valores nessa ordem, porém o mínimo encontrado por eles em solos do Estado do Rio de Janeiro foi de $0,07 \text{ Mg m}^{-3}$. Lynn et al. (1974) relatam DMO de $0,07 \text{ Mg m}^{-3}$, bastante afastada da média observada nesses horizontes; o mesmo autor relata que valores de DMO acima de $0,07 \text{ Mg m}^{-3}$ correspondem a solos cultivados. Os perfis RJ02 e RJ08 atendem ao exposto por Lynn et al. (1974), uma vez que esses solos encontram-se saturados por água e em ambiente sem ação antrópica, com o lençol freático próximo a superfície. Valladares (2003), trabalhando com Organossolos de diferentes regiões do Brasil, encontrou valores de DMO variando de $0,01$ a $0,32 \text{ Mg m}^{-3}$. Esse mesmo autor não observou diferenças significativas nos valores de DMO em função do ambiente de formação.

Tabela 11: Atributos físicos Ds, DMO, RM e MM dos horizontes hísticos.

Perfil	Horizonte	Ds	DMO	RM	RMC	MM
			Mg m ⁻³			%
RJ01	Hd1	0,37	0,29	0,10	0,19	52,52
RJ01	Hd2	0,37	0,31	0,10	0,14	56,28
RJ01	2Hbd1	0,38	0,28	0,12	0,22	55,95
RJ01	2Hbd2	0,27	0,11	0,10	0,35	53,26
RJ01	2Hbd3	0,27	0,12	0,10	0,33	55,61
RJ02	Hdo	0,19	0,04	0,10	0,34	45,42
RJ02	Ho1	0,09	0,02	0,05	0,17	36,28
RJ02	Ho2	0,09	0,03	0,04	0,14	30,57
RJ03	Hdp1	0,50	0,35	0,10	0,35	67,73
RJ03	Hdp2	0,47	0,33	0,10	0,32	74,56
RJ03	2Hbd	0,41	0,24	0,12	0,39	66,48
RJ03	2Hbd	0,30	0,11	0,11	0,43	46,97
RJ04	Hdp1	0,48	0,33	0,10	0,33	72,20
RJ04	Hdp2	0,53	0,36	0,11	0,39	60,77
RJ04	2Hbd	0,44	0,27	0,11	0,38	63,79
RJ04	2Hbd1	0,30	0,18	0,08	0,27	65,19
RJ04	2Hbd2	0,30	0,15	0,10	0,34	58,43
MA05	Hdo1	0,61	0,40	0,14	0,47	64,45
MA05	Hdo2	0,53	0,40	0,12	0,29	79,18
MA05	2Hbd1	0,49	0,43	0,09	0,14	66,90
MA05	2Hbd2	0,49	0,43	0,09	0,13	65,69
PR06	Hdo1	0,63	0,33	0,14	0,68	59,49
PR06	Hdo2	0,72	0,41	0,16	0,71	70,85
PR06	Hdo3	0,93	0,62	0,21	0,71	81,25
PR06	Hdo4	0,93	0,66	0,18	0,61	87,33
PR07	Hdp1	0,85	0,49	0,16	0,81	82,77
PR07	Hdp2	0,79	0,51	0,19	0,64	85,11
RJ08	Hdo	0,12	0,05	0,05	0,18	44,31
RJ08	Ho1	0,21	0,04	0,11	0,37	42,60
RJ08	Ho2	0,23	0,05	0,09	0,41	48,62
Máximo		0,93	0,66	0,21	0,81	87,33
Mínimo		0,09	0,02	0,04	0,13	30,57
Médio		0,44	0,28	0,11	0,37	61,35
Dp		0,23	0,18	0,04	0,19	14,41
C_var		52,06	63,68	34,01	50,59	23,49

Ds = Densidade do solo; DMO = Densidade da matéria orgânica; RM = Resíduo mínimo; RMC = Resíduo Mínimo com base na média da Ds desses solos; MM = Material Mineral; Dp = Desvio padrão; C_var = Coeficiente de variação.

Para a maioria dos perfis foi observada redução da DMO em profundidade, reflexo do maior grau de humificação e mineralização da matéria orgânica nas camadas superficiais, isso pode ser observado nos perfis RJ01, RJ03, RJ04. Em ambientes de planalto parece haver uma inversão com o aumento da DMO em profundidade como visto no perfil PR06. Semelhante ao observado para o %MM, verificou-se correlação ($r=0,953$, $p.0,01$) altamente significativa entre a Ds e a DMO (Figura 13).

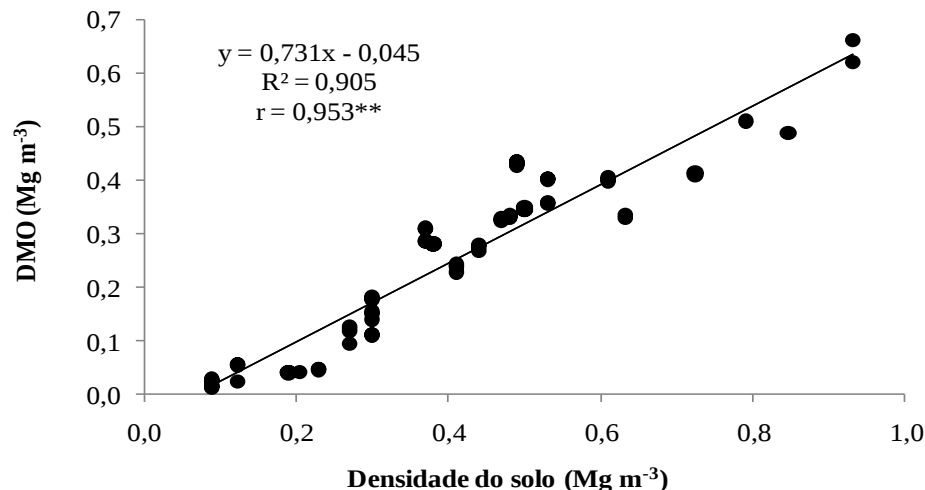


Figura 13: Correlação entre a densidade do solo (Ds) e a densidade da matéria orgânica (DMO).

4.3.3 Porcentagem de material mineral (%MM)

O material mineral do solo é mais denso que o material orgânico e, por isso, quando presente em maiores quantidades, influencia as propriedades físicas dos Organossolos elevando a sua densidade. O teor de material mineral variou de 30,57 a 87,33%, com valores médios de 61,35%. Com coeficiente de variação de 23,49%, e o desvio padrão de 14,41 (Tabela 11).

Conceição et al. (1999) em trabalho de caracterização de Organossolos no Estado do Rio de Janeiro também encontrou variação na %MM de 28,6 a 83,3, o mesmo foi observado por Valladares (2003). D'more & Lynn (2002) estudando a classificação de Histosols florestais no sudoeste do Alasca encontraram grande variação dessa propriedade de 1 a 93%.

Na Figura 14, onde é apresentada a relação entre essas duas propriedades, percebe-se que a densidade do solo (Ds) aumenta com o aumento do teor de material mineral (%MM) ($r = -0,8977$, $p > 0,001$). Esses valores mais elevados da %MM devem-se ao intenso uso das áreas acelerando a decomposição. Os valores encontrados de %MM não apresentam uma tendência de aumento ou decréscimo em profundidade, além das áreas utilizadas para o estudo terem grande variação em sua composição física.

Os perfis PR06 e PR07 apresentaram os maiores valores de material mineral. Esses perfis estão na parte baixa de paisagem de relevo suave ondulado, onde os solos na parte superior são Latossolos, o que pode ter contribuído para o incremento de argila e areia com conseqüente aumento de MM nesses perfis. Mantida a condição atual de uso e drenagem, os perfis têm baixo potencial de degradação, pois apresentam, além do elevado conteúdo de MM, maior Ds (0,72 a 0,92 Mg m⁻³) e maior resíduo mínimo (0,14 a 0,21 cm cm⁻¹).

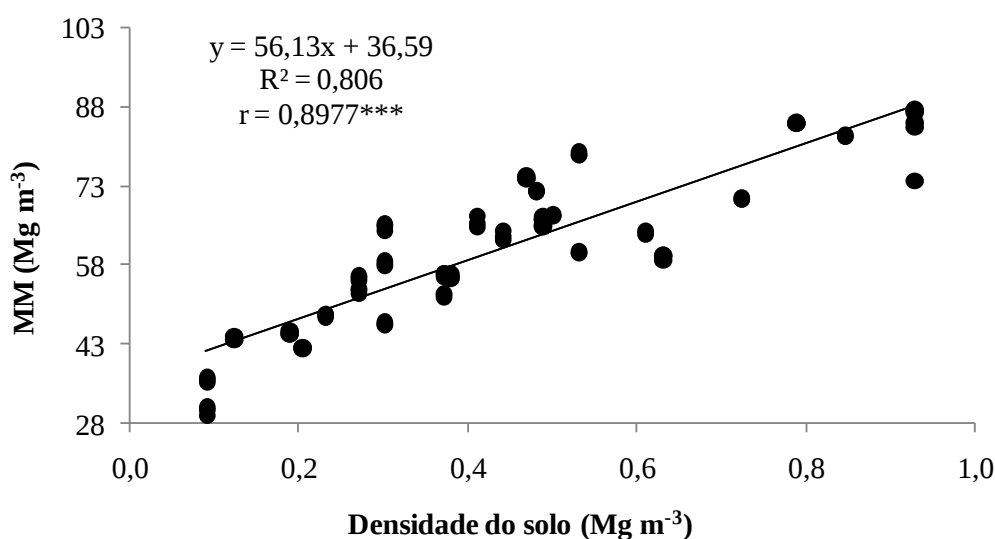


Figura 14. Relação entre a densidade do solo (Ds) e o % de material mineral (%MM).

4.3.4 Resíduo mínimo (RM)

O resíduo mínimo (RM) representa a estimativa da proporção entre a espessura residual e a original dos horizontes hísticos, alterada pelas perdas do material orgânico, caso o solo fosse submetido a intenso processo de subsidência. Ele é obtido a partir da equação $RM = (Ds - DMO)/1,5$, onde 1,5 representa valor médio de Ds, considerando subsidência total.

A Figura 15 apresenta a dispersão do RM com a Ds, com relação positiva ($r=0,84$, $p>0,001$) entre as variáveis, indicando que quanto maior a densidade dos Organossolos menor será o seu potencial de subsidência e quanto maior o teor de matéria orgânica maior o potencial de subsidência. Nos perfis estudados, o RM variou de $0,04 \text{ cm cm}^{-1}$ a $0,21 \text{ cm cm}^{-1}$, com média de $0,11 \text{ cm cm}^{-1}$ (Tabela 11). Os maiores valores de resíduo mínimo foram observados nos perfis PR06 e PR07. O que pode ser explicado pelo ambiente que favoreceu a oxidação da matéria orgânica, a partir da drenagem da área na década de 80 (perfil PR07), acentuando o grau de mineralização da matéria orgânica, mesmo nos horizontes sub-superficiais. Outro ponto importante pode ser a localização dos perfis, com adição de material de áreas adjacentes mais altas da paisagem (perfil PR06).

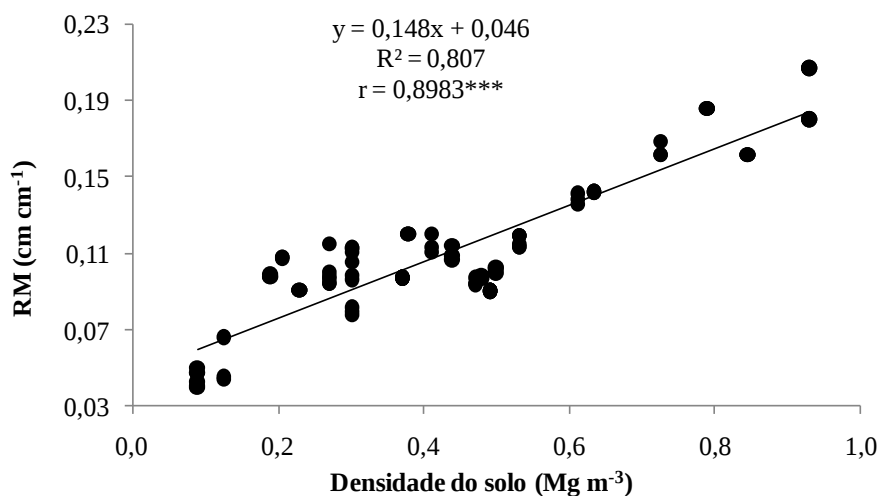


Figura 15: Correlação entre a densidade do solo (Ds) com o resíduo mínimo (RM).

Valladares (2003) encontrou valores de RM de 0,003 a 0,580 cm cm^{-1} , com média 0,17 cm cm^{-1} , mostrando que amostras com RM inferior a 0,01 cm cm^{-1} apresentaram teores muito elevados de matéria orgânica e baixa Ds. Portanto, solos com baixos valores de RM carecem de cuidados especiais quanto à drenagem para utilização agrícola sustentável. Essa propriedade pode ser usada para definição de áreas de Organossolos destinadas a preservação ambiental, em função de sua maior suscetibilidade à degradação pela subsidência. Ainda, áreas de Organossolos podem ser consideradas como grandes reservatórios de filtragem e armazenamento de água.

Para efeito de comparação foi calculado o resíduo mínimo com base na média da densidade do solo das amostras analisadas (média = 0,44 Mg m^{-3}), ao invés de 1,5 Mg m^{-3} , como proposto por Lynn et al. (1974). Na figura 16 podemos observar a correlação entre as duas formas de cálculo de resíduo mínimo. Pode ser observada pela distribuição dos pontos uma discrepância entre os resultados, o que indica que os métodos de determinação de alguns atributos dos Organossolos devem ainda ser mais estudados, como o RM e a Ds.

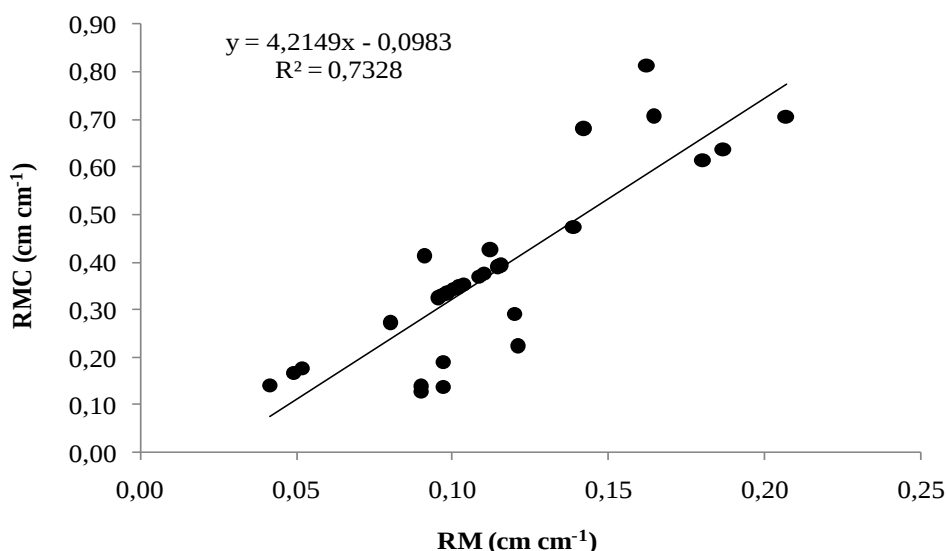


Figura 16: Correlação entre as duas formas de cálculo do RM, variando o valor de Ds utilizado, pela média de Ds dos solos e usando o valor de 1,5 Mg m^{-3} .

Os novos valores de resíduo mínimo tiveram aumento significativo com máxima de 0,81 cm cm^{-1} , média de 0,37 cm cm^{-1} e mínima de 0,13 cm cm^{-1} . O valor mínimo do RM calculado usando o valor médio de Ds foi maior que a média dos valores encontrados pela equação de Lynn et al. (1974). Os perfis de Organossolo do Paraná apresentaram os maiores valores de RM, e os menores valores foram observados no perfil RJ02 seguido do RJ08 e do MA05, indicando para esses solos elevados risco de degradação. Os perfis RJ03 e RJ04 apresentaram risco moderado de degradação, enquanto que os perfis PR06 e PR07 apresentaram, para as condições atuais de uso e drenagem, menor risco de degradação.

4.4 Grau de Decomposição - Teor de Fibras, Índice de Pirofosfato e Von Post

Segundo a classificação de Von Post (1922), dos 30 horizontes hísticos utilizados 9 foram classificados como sápricos, 20 foram classificados como hêmico e um (1) foi classificado como fíbrico (Tabela 12). O clima tropical no Brasil, com temperaturas elevadas, favorece a transformação da matéria orgânica, com a sua mineralização e/ou humificação, diminuindo principalmente os teores de fibras da maioria dos solos orgânicos, fator que pode explicar o predomínio de materiais sápricos e hêmicos nos perfis coletados.

Podemos observar que os horizontes hísticos superficiais dos Organossolos estudados, embora afetados por processo de decomposição acelerado do material orgânico, apresentam, na sua maioria, características hêmicas. Já os horizontes sub-superficiais apresentam predomínio de características sápricas, ou seja, estágio mais avançado de decomposição da matéria orgânica, possivelmente decorrente da sua formação, em função do clima e tempo, ou de alternância de condições de redução e de mineralização, ou como sugerido pelo recobrimento por horizonte Cg (p.ex. RJ01-2Hbd3; RJ02-Ho1 e Ho2; RJ04-2Hbd, 2Hbd1 e 2Hbd2; MA05-Hdo1, 2Hbd1 e 2Hbd2).

Em ambientes onde as práticas agrícolas de revolvimento do solo são mais intensas esse processo é ainda mais acentuado, acelerando a subsidência. Como visto no perfil RJ03, que apresenta características hêmicas, em comparação ao perfil RJ04, de características sápricas. As duas áreas são separadas geograficamente apenas pela rodovia BR 101. Assim, a justificativa para a variação nas propriedades do material orgânico é o nível do lençol freático atual comparado ao das últimas décadas. A profunda drenagem da área para cultivo com lavoura anual, na década de 70, acelerou o processo de subsidência, pela simples consolidação física do material e, logo após, com o início do processo mais acelerado de mineralização da matéria orgânica, na área dos perfis RJ03 e RJ04, pelo uso agrícola com lavouras.

Na avaliação do grau de decomposição do material orgânico pelo índice em pirofosfato, três (3) amostras seriam classificadas como de material fibrico (Hd2 - RJ01, Ho1 e Ho2 - RJ08), seis (6) como de material sáprico e vinte e uma (21) como de material hêmico (Tabela 12).

O Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 2006) adota limites rígidos na identificação desses materiais. Entretanto, os resultados encontrados sugerem que é importante que para a classificação dos materiais orgânicos em fibricos, hêmicos ou sápricos sejam utilizados, além dos teores de fibras esfregadas, outros atributos, como por exemplo, o índice de pirofosfato, conforme Lynn et al. (1974).

Para a classificação de Organossolos quanto ao grau de degradação baseando-se nas variáveis; índice de pirofosfato e teor de fibras esfregadas, podendo ser usado o gráfico na Figura 17. Ao analisar unicamente os resultados numéricos de fibras esfregadas ou do índice de pirofosfato pode haver dúvida quanto à classificação do material, ao contrário da análise gráfica. A classificação dos materiais orgânicos fica mais fácil quando interpretada desta forma, onde as classes são delimitadas por uma faixa de valores. Ainda que estes valores também devam ser validados para Organossolos em condições tropicais.

Os teores de fibras esfregadas nas amostras variaram entre 4 e 16%, indicando estágio avançado de decomposição para a maioria dos horizontes. A Figura 18 mostra a relação dos teores de fibras esfregadas com o percentual de material mineral. Porém, a classificação do tipo do material orgânico pode não corresponder a realidade, pois está baseada no teor de fibras e na quantidade estimada de material mineral. Já na Figura 17 a distribuição dos horizontes com natureza sáprica ou hêmica se dá com teores variados de material mineral.

O domínio de materiais com baixos teores de fibras esfregadas nos Organossolos estudados é reflexo de fatores, como o clima, o uso da terra e o tipo de vegetação que deu origem aos materiais orgânicos do solo. O clima tropical com temperaturas elevadas, predominante no Brasil, favorece a transformação da matéria orgânica, com sua mineralização e/ou humificação, diminuindo os teores de fibras esfregadas, fator que pode explicar o predomínio de materiais sápricos e hêmicos, nos Organossolos nesse estudo.

Muitos dos horizontes avaliados apresentavam algum tipo de perturbação ou uso agrícola e drenagem artificial, quando descritos e amostrados, o que favoreceu a aeração das camadas superficiais e a redução dos teores de fibras. Os perfis RJ01, RJ02 e RJ08 foram os que apresentaram os maiores teores de fibras, pois são os que têm menor ação antrópica. Os

perfis que hoje têm baixo conteúdo e pequena variação no teor de fibras, provavelmente, antes da remoção da vegetação original, possuíam maior teor de fibras nas camadas superficiais.

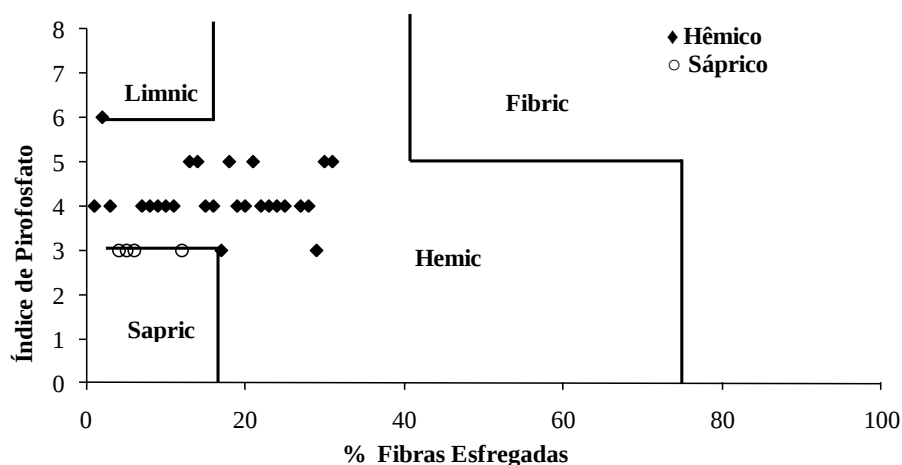


Figura 17: Classificação do material orgânico segundo relação entre método químico (índice de pirofosfato) e método físico (teor de fibras esfregadas).

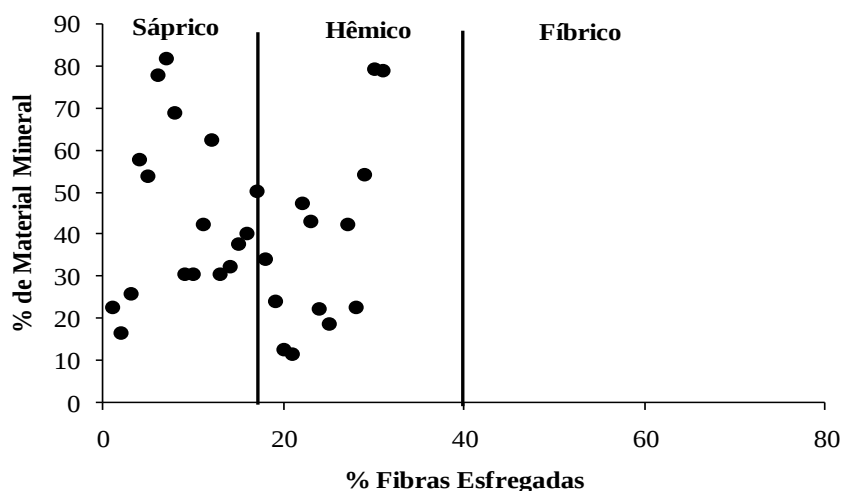


Figura 18: Relação entre os teores de fibras esfregadas (%v/v) e o teor de material mineral (%p/p).

Um fator relevante nos métodos de avaliação de materiais orgânicos é a forte dependência da experiência e bom senso do pedólogo ou do técnico que faz a análise do grau de decomposição. Para sucesso nesses métodos deve-se trabalhar com muita calma e atenção, com critério e tempo do analista. Assim sendo, eles apresentam certa fragilidade na execução e subjetividade, que pode afetar a interpretação dos resultados. Ainda, deve-se buscar maior número de repetições das amostras e análises em função da alta variabilidade dos Organossolos. A natureza do material orgânico está intimamente relacionada com vários atributos do solo, utilizados na classificação da aptidão e identificação de limitações ao uso dos Organossolos, para os mais diversos fins. Para que não caiam no descrédito e descaso por parte de profissionais o aprimoramento desses métodos faz-se necessário.

Tabela 12: Classificação do grau de decomposição do material de solo segundo a escala de Von Post, o índice de pirofosfato (IP) e o teor de fibras e fibras esfregadas (%).

Amostra	Von Post	Material	IP	Fibras	Fibras esfregadas
RJ01-Hd1	H3	Fíbrico	4	16	8
RJ01-Hd2	H4	Hêmico	6	16	4
RJ01-Cg1	-	Não se aplica	-		
RJ01-Cg2	-	Não se aplica	-		
RJ01-2Hbd1	H6	Hêmico	4	8	4
RJ01-2Hbd2	H5	Hêmico	3	16	4
RJ01-2Hbd3	H7	Sáprico	3	28	4
RJ02-Hdo	H5	Hêmico	3	40	8
RJ02-Ho1	H7	Sáprico	4	40	8
RJ02-Ho	H7	Sáprico	4	40	8
RJ03-Hdp1	H5	Hêmico	4	12	4
RJ03-Hdp2	H5	Hêmico	4	8	4
RJ03-Cg	-	Não se aplica	-		
RJ03-2Hbd	H5	Hêmico	4	8	4
RJ03-Cbg	-	Não se aplica	-		
RJ03-2Hbd	H6	Hêmico	3	8	4
RJ04-Hdp1	H6	Hêmico	5	8	4
RJ04-Hdp2	H6	Hêmico	5	8	4
RJ04-Cg	-	Não se aplica	-		
RJ04-2Hbd	H7	Sáprico	4	8	4
RJ04-Cbg	-	Não se aplica	-		
RJ04-2Hbd1	H7	Sáprico	4	8	4
RJ04-2Hbd2	H7	Sáprico	3	8	4
MA05-Hdo1	H8	Sáprico	5	12	4
MA05-Hdo2	H6	Hêmico	4	8	4
MA05-Cg	-	Não se aplica	-		
MA05-2Hbd1	H8	Sáprico	4	8	4
MA05-2Hbd2	H8	Sáprico	5	8	4
PR06-Hdo1	H5	Hêmico	4	8	4
PR06-Hdo2	H5	Hêmico	4	8	4
PR06-Hdo3	H6	Hêmico	4	8	4
PR06-Hdo4	H6	Hêmico	4	8	4
PR07-Ap	-	-	-		
PR07-Hdp1	H5	Hêmico	4	20	4
PR07-Hdp2	H5	Hêmico	4	8	4
RJ08-Hdo	H6	Hêmico	3	8	4
RJ08-Ho1	H5	Hêmico	6	40	8
RJ08-Ho2	H5	Hêmico	6	40	16

4.5 Fracionamento da Matéria Orgânica do Solo

Quanto ao fracionamento químico quantitativo da matéria orgânica dos Organossolos (Tabela 13) os teores de carbono da fração humina (C-HUM) apresentaram valor médio de (111,94g kg⁻¹) sendo que essa fração predominou na maioria das amostras, porém com elevado coeficiente de variação (94,96%). O valor mínimo de 8,02 g kg⁻¹ foi observado no

horizonte Hdo4 do perfil PR06. O valor máximo foi de 335,00g kg⁻¹, no horizonte Ho1 de Organossolo da baixada litorânea (perfil RJ02).

O C-HUM apresentou maior valor médio e desvio padrão mais elevado (111,94 ± 94,96). Essa fração foi predominante na maioria das amostras, com valor médio de 59,98% do carbono total determinado pelo CHN (C-CHN). Os valores de C-HUM podem não corresponder completamente ao teor de humina. O método utilizado superestima os valores de humina verdadeira, por quantificar as formas de carbono não solúveis em meio alcalino, o que inclui fibras e outras formas de material orgânico não decomposto pela fauna do solo.

Entretanto, Conceição et al. (1999), Benites (2002), Valladares et al. (2007), Fontana et al. (2008) trabalhando com Organossolos de diferentes regiões do Brasil, encontraram coeficientes de variação para o C-HUM muito próximos, o mesmo para valores mínimos e máximos. Mostrando que mesmo em solos orgânicos há predomínio da fração humina, sendo essa a principal responsável pelo sequestro de carbono nesses solos.

O carbono da fração ácido fúlvico (C-FAF) é assim denominado por apresentar ácidos fúlvicos verdadeiros e também outros compostos orgânicos de baixo peso molecular, maior solubilidade, mobilidade, e maior conteúdo de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos oxigenados co-extraídos na marcha analítica, tanto em meio ácido como em meio básico, isso é, solúvel e qualquer valor de pH (Benites, 1998; Saab, 1999; Saab & Martin-Neto, 2004).

O C-FAF correspondeu somente a 5,89% do carbono total determinado pela CHN, mostrando que nos perfis de Organossolos a maior parte da matéria orgânica encontra-se em um estágio mais avançado de decomposição com a formação de estruturas mais estáveis. Essa fração apresentou o menor valor médio de C, de 10,99g kg⁻¹, e também a menor variabilidade, com coeficiente de variação de 43,91%. A fração apresentou ainda valor mínimo inferior ao mínimo observado para o C-FAH, de 2,11g kg⁻¹, no horizonte 2Hbd2 do Organossolo Háplico de caráter sáprico (perfil MA05).

O C-FAF apresentou valor máximo de 22,42g kg⁻¹ no horizonte Hdo, para o Organossolo Háplico de caráter fíbrico, perfil RJ08, com cobertura de gramíneas e várias espécies adaptadas às condições de alagamento, sem uso agrícola. Esse horizonte encontra-se parcialmente saturado por água durante quase todo ano e com cobertura vegetal permanente, o que justifica o maior teor de C-FAF.

Analisando os dados de perda de carbono entre os perfis (RJ01, RJ03, RJ04), tomando-se como perfil de referência o RJ08, praticamente inalterado e sem uso agrícola, nas áreas de Organossolos cultivados e/ou queimados naturalmente foi verificada a redução no conteúdo de carbono de 57 a 64%, após anos de cultivo agrícola depois da drenagem.

Kalbitz & Geyer (2002), trabalhando com solos de turfa da região nordeste da Alemanha, encontraram redução para 10 e 50% do C.org total original de solos cultivados por 50 e 200 anos, em comparação com solos de turfa praticamente inalterados.

Os perfis foram avaliados individualmente quanto as variações de carbono, uma vez que existem nesses solos camadas minerais (Cg) que protegem da perda do carbono depositado, possivelmente, a milhares de anos nos horizontes orgânicos subsequentes, sendo observadas distintas perdas de carbono em função do uso dos solos. No perfil RJ01, onde é comum a ocorrência de queimadas na Reserva Biológica Poço das Antas, verificou-se variação interna de carbono de 75,2%, quando comparados os horizontes Hd1, Hd2 e 2Hbd1 com os mais profundos 2Hbd2 e 2Hbd3 (protegidos pela camada Cg de 33 cm), e de 64%, quando comparado ao perfil de referência (RJ08). Exceção para o horizonte 2Hbd1, que embora se encontre abaixo da camada Cg tem menores valores de C, o que pode ser devido a menor acúmulo na sua deposição, antes de o horizonte ser recoberto pelo material mineral.

A área do perfil RJ03 foi utilizada com lavouras de arroz inundado e feijão por vários anos, antes do uso atual de pastagem, nos últimos 10 anos, com consórcio de gramíneas e leguminosas para criação de gado de corte Nelore. Essa área é alagada no período chuvoso,

uma vez que os drenos não são profundos. Assim, o perfil RJ03 apresentou decréscimo de carbono de 50,2% nos horizontes Hdp1, Hdp2, quando comparados aos horizontes 2Hbd e 2Hbd, e de 53,25% quando comparado ao perfil de referência (RJ08).

O perfil RJ04 foi drenado na década de 70 e vem sendo utilizado para lavouras, com revolvimento constante por mecanização durante esses anos. Esse perfil apresentou decréscimo de carbono nos horizontes superficiais de 28,67%, e de 52,03%, quando comparado ao perfil de referência RJ08.

O perfil RJ04 apresenta maior conteúdo de carbono nas frações FAH e HUM, quando comparado aos perfis RJ01 e RJ03. Esse resultado indica que a maior parte do carbono depositado, nesse perfil, encontra-se em uma forma quimicamente mais recalcitrante. O que evidencia a alta estabilidade da matéria orgânica de alguns Organossolos que, mesmo em condições de temperatura, aeração e precipitação elevadas (condições favoráveis à oxidação da matéria orgânica) e o uso agrícola se mantêm com elevados teores de carbono após vários anos. Já o perfil RJ01 (horizontes Hd1, Hd2 e 2Hbd1), na Reserva Biológica Poço das Antas, apresentou os menores teores de carbono da FAH e os maiores teores de carbono na FAF, quimicamente mais lábil e de mais fácil decomposição, mostrando a fragilidade dessa camada do perfil diante dos processos de subsidência e a oxidação da matéria orgânica.

O somatório das frações húmicas representou em média 91,20% (Tabela 13) do carbono total, utilizando como referência o carbono determinado pelo CHN, sendo as duas variáveis altamente correlacionadas (Figura 19).

Para o carbono da fração ácido húmico (C-FAH) o valor médio foi de $48,91\text{ g kg}^{-1}$ e o coeficiente de variação 55,53%. O valor mínimo de C-FAH foi inferior ao valor mínimo para o C-HUM que foi de $6,21\text{ g kg}^{-1}$, no horizonte Hd2 do Organossolo Háptico de caráter hêmico (perfil RJ01), na reserva biológica Poço das Antas (RJ). O valor máximo de C-FAH foi de $96,79\text{ g kg}^{-1}$, no horizonte Hbd2 do Organossolo Háptico de caráter sáprico, do mesmo perfil (RJ01). Observou-se que o horizonte 2Hbd2 foi mais afetado pela queima apresentando menor teor de C-FAH, enquanto o horizonte 2Hbd2, protegido abaixo da camada Cg, a 116 cm da superfície e saturado com água, apresentou teor de C-FAH bem superior. O C-FAH correspondeu apenas a 26,20% do carbono total determinado pelo CHN. Assim, a maior parte da matéria orgânica encontra-se na forma de humina e de ácidos húmicos. Portanto, é possível inferir que no perfil RJ01 já existe alto grau de transformação (nos horizontes 2Hbd2 e 2Hbd3) da matéria orgânica para frações quimicamente mais recalcitrantes, o que também é evidenciado pelas relações C-FAH/C-FAF, EA/HUM e a relação E_4/E_6 .

Os valores da relação C-FAH/C-FAF para os horizontes orgânicos variaram de 0,48 a 11,6, com valores médios de 5,27. Esses resultados indicam o predomínio do carbono da FAH em quase todas as amostras, com exceção do horizonte Hd2-RJ01, destacando que quanto mais alta essa relação, maior será o grau de polimerização e, portanto, apresentando uma matéria orgânica solúvel mais condensada (INCORA, 1974; Canellas 2005). Valores similares para os horizontes hísticos foram observados por Fontana et al. (2008), estudando horizontes diagnósticos de diferentes classes de solo no Brasil.

Os valores da relação C-FAH/C-FAF menores que 1 (um) indicam evolução limitada da matéria orgânica adicionada ao solo, devido ao manejo ou por processos pedogenéticos ou ainda aporte recente de MO, favorecendo a formação de ácidos fúlvicos em relação aos ácidos húmicos. Como pode ser observado nos horizontes Hd1 (1,02) e Hd2 (0,48) do Organossolo Háptico de caráter hêmico, perfil RJ01, afetados por queimadas periódicas. O mesmo foi observado por Bonifácio et al. (2006) estudando a gênese de Espodossolos e Organossolos.

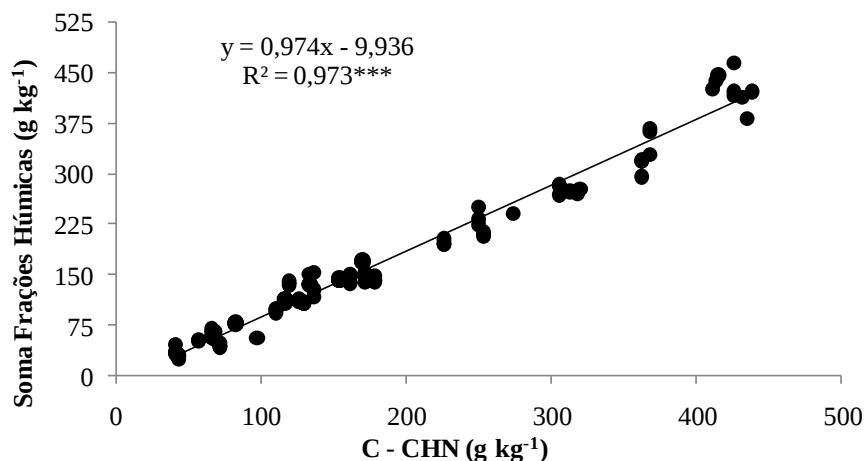


Figura 19: Relação entre a soma das frações húmicas e o carbono total pelo CHN.

Pode ser observado aumento da relação C-FAH/C-FAF (Tabela 13) na maioria dos horizontes estudados, com grande variação em profundidade, efeito inverso ao observado para solos minerais (Benites et al., 2000), onde a relação é homogênea. Sendo que, os valores da relação C-FAH/C-FAF no perfil RJ01 são influenciados pelas queimadas, que afetaram os horizontes mais superficiais, com perda de C por combustão na forma de CO₂. Zech et al. (1994) observaram maior formação de substâncias húmicas de menor peso molecular em solos durante períodos mais quentes e com maior atividade microbiológica.

Em Organossolos da baixada litorânea do Rio de Janeiro, Freixo et al. (1997) verificaram que a matéria orgânica humificada foi constituída, principalmente, pela fração humina e apenas pequena parte pelas frações alcalino - solúveis. No estudo, os valores da razão C-FAH/C-FAF ficaram distantes do valor de referência de 1,0. Conceição (1989), estudando solos hidromórficos com elevados teores de matéria orgânica (Organossolos e Gleissolos Distróficos), constatou que o húmus apresentava conteúdo relativamente baixo de ácidos fúlvicos e de humina e proporções mais elevadas de substâncias alcalino-solúveis, principalmente ácidos húmicos. Segundo o autor, nos solos orgânicos a razão C-FAH/C-FAF variou de 2,1 em superfície até 1,6 em profundidade. Freixo et al. (1997) e Valadares (2003) encontraram baixos teores de substâncias húmicas alcalino-solúveis em outros Organossolos do Estado do Rio de Janeiro. Ambos os trabalhos relatam o predomínio da fração humina na composição da matéria orgânica desses solos. Portanto, estudos com fracionamento químico da fração humificada da matéria orgânica do solo são relevantes também nos solos orgânicos.

A relação do teor do carbono do extrato alcalino com a humina (EA/HUM), onde EA é a soma dos teores de carbono das FAF e FAH, mostrou grande variação, com valores entre 0,27 e 2,53 (média de 0,77). Porém, 95% das amostras apresentaram valores inferiores a 2. Segundo Benites et al. (2000) e Valladares et al. (2007), essa relação fornece informações sobre a gênese do solo, identificando zonas de movimentação ou acúmulo de carbono. Fontana et al. (2008) estudando a distribuição das frações orgânicas de horizontes espódicos observaram picos da relação EA/HUM nesses horizontes. Esses mesmos autores encontraram valores da relação EA/HUM menores que 2 para a maioria dos horizontes orgânicos.

Nos Organossolos estudados não foi observado padrão de acréscimo ou decréscimo da relação EA/HUM com a profundidade. Ou seja, vários podem ser os fatores que influenciaram na proporção de compostos alcalino-solúveis ou insolúveis, incluindo vegetação original, uso do solo, ambiente de formação e clima. Silva et al. (2009) encontraram para Organossolos de altitude valores para a relação EA/HUM de 0,04 a 22,47. Observa-se no trabalho desses autores tendência de os Organossolos de altitude e bem drenados apresentar valores dessa relação superiores a 8, pela formação da FAF em detrimento da FAH e HUM. Para ambientes alagados essa relação, na maioria das vezes, é inferior a 2.

Tabela 13: Matéria orgânica, carbono, frações da matéria orgânica e suas relações em Organossolos

Amostra	Horizonte	MO	C-CHN	C-FAH	C-FAF	C-HUM	C-FAH: C-FAF	EA:C-HUM	E ₄ /E ₆
g kg⁻¹									
RJ01	Hd1	148,80	66,20	15,80	16,17	31,46	1,02	1,08	6,22
RJ01	Hd2	116,66	41,20	6,21	12,97	19,32	0,48	1,11	5,43
RJ01	Cg1	-	-	-	-	-	-	-	-
RJ01	Cg2	-	-	-	-	-	-	-	-
RJ01	2Hbd1	160,81	82,40	24,76	11,52	41,95	2,32	0,87	3,77
RJ01	2Hbd2	467,39	249,90	96,79	13,07	125,57	7,37	0,89	5,71
RJ01	2Hbd3	443,89	260,29	80,16	15,72	124,44	5,14	0,80	6,25
RJ-P02	Hdo	745,83	368,00	88,10	10,80	253,82	11,61	0,39	7,12
RJ-P02	Ho1	837,16	426,10	87,09	11,61	335,00	8,65	0,30	7,32
RJ-P02	Ho2	694,26	362,80	67,40	20,75	223,18	3,41	0,39	7,00
RJ03	Hdp1	222,68	116,40	35,75	16,22	60,11	2,33	0,87	5,23
RJ03	Hdp2	254,41	125,90	43,75	14,14	54,08	3,17	1,08	5,11
RJ03	Cg	-	-	-	-	-	-	-	-
RJ03	2Hbd	335,17	178,20	50,48	14,34	78,76	3,68	0,83	6,08
RJ03	Cbg	-	-	-	-	-	-	-	-
RJ03	2Hbd	530,26	306,00	93,59	10,34	173,84	9,87	0,60	6,05
RJ04	Hdp1	278,02	129,70	38,49	12,64	57,79	3,13	0,89	5,33
RJ04	Hdp2	392,33	136,10	58,08	12,20	62,61	4,78	1,12	3,96
RJ04	Cg	-	-	-	-	-	-	-	-
RJ04	2Hbd	362,07	161,20	56,05	7,95	80,91	7,61	0,79	3,38
RJ04	Cbg	-	-	-	-	-	-	-	-
RJ04	2Hbd1	348,10	171,50	56,59	9,63	80,50	6,38	0,82	4,02
RJ04	2Hbd2	415,75	226,30	64,68	8,65	125,18	8,62	0,59	4,95
MA05	Hdo1	355,48	154,10	34,17	12,65	96,53	2,98	0,49	5,68
MA05	Hdo2	208,25	110,40	23,49	8,98	64,54	2,94	0,50	5,49
MA05	Cg	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 13: Matéria orgânica, carbono, frações da matéria orgânica e suas relações em Organossolos

Amostra	Horizonte	MO	C-CHN	C-FAH	C-FAF	C-HUM	C-FAH: C-FAF	EA:C-HUM	E ₄ /E ₆
g kg⁻¹									
MA05	2Hbd1	131,00	71,40	11,87	3,12	30,04	5,04	0,50	4,72
MA05	2Hbd2	143,11	97,10	14,25	2,11	39,60	6,87	0,41	4,51
PR06	Hdo1	405,06	169,80	34,53	12,51	122,60	2,77	0,38	3,35
PR06	Hdo2	291,51	119,40	38,95	8,86	90,39	4,42	0,53	3,35
PR06	Hdo3	154,17	57,30	24,42	4,33	23,48	5,67	1,23	3,32
PR06	Hdo4	126,67	43,05	16,88	3,24	8,02	5,26	2,53	3,55
PR07	Ap	-	-	-	-	-	-	-	-
PR07	Hdp1	372,33	133,60	53,33	6,96	80,47	7,71	0,75	3,22
PR07	Hdp2	148,95	68,10	26,31	4,98	27,30	5,29	1,15	3,10
RJ-P08	Hdo	556,92	316,96	56,42	22,42	194,54	2,62	0,41	13,34
RJ-P08	Ho1	773,99	413,47	89,71	12,76	334,04	7,04	0,31	8,45
RJ-P08	Ho2	713,81	435,04	79,10	8,18	318,19	9,78	0,27	10,52
Máximo		837,16	435,04	96,79	22,42	335,00	11,61	2,53	13,34
Mínimo		116,66	41,20	6,21	2,11	8,02	0,48	0,27	3,10
Médio		371,16	186,60	48,91	10,99	111,94	5,27	0,76	5,52
Dp		213,62	121,16	27,16	4,83	94,96	2,79	0,44	2,26
C_var		57,55	64,93	55,53	43,91	84,83	52,96	57,89	40,99

MO = matéria orgânica determinada em forno mufla; C-CHN = carbono total determinado pelo analisador elementar CHN; C-FAH = Carbono da fração ácido húmico; C-FAF = Carbono da fração ácido fúlvico; C-HUM = Carbono da fração humina; AH:AF = razão entre a fração do ácido húmico pela fração ácido fúlvico; EA:HUM = razão entre o extrato alcalino (soma entre o ácido húmico e o ácido fúlvico) pela fração humina; E₄:E₆ = razão entre as leituras em espectrofotômetro a 465nm e 665nm.

4.6 Relação entre as Frações Húmicas e os Atributos Químicos dos Organossolos

Os valores da capacidade de troca catiônica dos horizontes avaliados apresentaram correlação positiva e significativa com o C-FAH, C-HUM, C-CHN, valor S Nitrogênio e a MO determinada pela mufla. Os valores dessas correlações foram muito próximos umas das outras, assim como entre a acidez potencial e trocável (Tabela 14). Esses resultados indicam o importante papel dessas frações em atributos relacionados à fertilidade do solo e na geração de cargas negativas, contribuindo para o aumento da CTC, melhorando a retenção de nutrientes, e auxiliando na complexação de elementos metálicos, principalmente o alumínio em Organossolos. Resultados semelhantes têm sido obtidos por outros autores, estudando diferentes classes de solos tropicais (Benites, 1998; Benites et al., 2000; Valladares et al., 2003; Cunha et al., 2007; Fontana et al., 2008; Ebeling et al., 2008).

Foi observada elevada correlação entre o carbono total e o carbono das frações FAH ($r = 0,860$) e HUM ($r = 0,971$), ambas com coeficiente altamente significativo $p = 0,000$; porém, não foi significativa para a fração FAF ($r = 0,39$). Segundo Schnitzer (1986), os ácidos húmicos em associação com os colóides do solo formam complexos insolúveis em pH inferior a 6,5, possibilitando a imobilização e/ou o acúmulo dessa fração em solos ácidos. Os valores de carbono na FAF também não apresentaram correlação significativa com o carbono orgânico total em solos da Serra do Brigadeiro, MG (Benites, 1998). Tais resultados reforçam a característica de alta solubilidade, mobilidade (Stevenson, 1982; Benites, 1998) e transformação dessa fração, podendo servir como precursora das outras. O que também pode ser observado pelos baixos teores dessa fração nos horizontes analisados.

O nitrogênio apresentou elevada correlação como o teor de C das frações FAH ($r = 0,834$, $p = 0,000$) (Figura 20) e HUM ($r = 0,925$, $p = 0,000$), C total ($r = 0,938$, $p = 0,000$) e C-FAF ($r = 0,509$, $p = 0,00$), indicando que essas frações estão intimamente relacionada aos teores de N no solo.

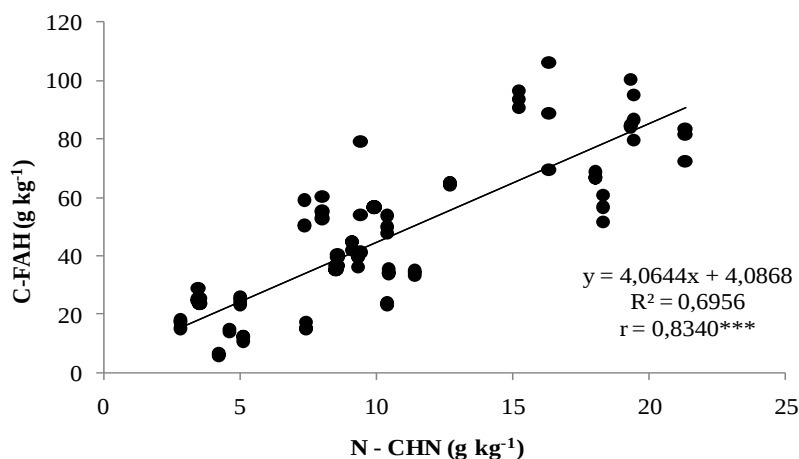


Figura 20: Relação entre os teores de N determinados pelo CHN com o carbono da fração ácido húmico (C-FAH) dos Organossolos.

O valor S não apresentou correlação com o C-FAF, como também observado por Valladares et al. (2003) e Fontana et al. (2008). Esses resultados são observados em Organossolos com maior fertilidade natural, onde a maior transformação do material orgânico favorece o aumento do C-FAF, além de disponibilizar nutrientes para as plantas, o que pode elevar a produção de CO₂ e N₂O, gases de efeito estufa, quando da drenagem dos Organossolos para uso agrícola, como observado por Regina et al. (1998).

Tabela 14: Matriz com os coeficientes de correlação entre os teores de carbono nas frações C-FAF, C-FAH, C-HUM, teor de carbono total, N e MO pela mufla, e alguns atributos químicos nos horizontes orgânicos.

	C-CHN	N	S	H	C-FAH	C-FAF	C-HUM	MO	P
CTC	0,801	0,782	0,552	0,937	0,776	0,012	0,765	0,773	-0,487
C-CHN	1	0,938	0,271	0,836	0,860	0,305	0,971	0,972	-0,334
N		1	0,332	0,798	0,834	0,509	0,925	0,956	-0,249
S			1	0,241	0,130	-0,241	0,266	0,281	-0,394
H				1	0,867	0,147	0,796	0,808	-0,374
C-FAH					1	0,305	0,794	0,875	-0,208
C-FAF						1	0,295	0,364	0,367
C-HUM							1	0,959	-0,403
MO								1	-0,344

C-FAF = Carbono da fração ácido fúlvico; C-FAH = Carbono da fração ácido húmico; C-HUM = Carbono da fração húmica; C-CHN = Carbono total determinado pelo analisador elementar; MO = Matéria orgânica determinado em forno mufla; H = hidrogênio. *Valores em negrito indicam significância de 0,05% de probabilidade.

Os teores de P apresentaram correlação significativa, com valores de coeficiente negativos, com os atributos CTC, valor S e C-HUM, e ausência de correlação para os demais atributos da matéria orgânica (Tabela 14). Este resultado é justificado, pois com os elevados teores de matéria orgânica e substâncias húmicas (com predomínio da fração húmica), a CTC do solo é elevada, porém a acidez é elevada, interferindo na disponibilidade de fósforo associado à fração mineral.

Os resultados obtidos ressaltam a importância do manejo das áreas de Organossolos, principalmente nas práticas de cultivo agrícola, em função das mudanças na natureza da matéria orgânica, que se iniciam com a drenagem e conseqüente transformação da MO, com a sua oxidação, liberando CO₂ e N₂O, e reduzindo os estoques de carbono no solo. Esses efeitos foram comprovados por Flessa et al. (1998), Regina et al. (1998) e Lohila et al. (2003). Por esta razão e pela importância destes solos na preservação de reservas de água, seu uso para fins agrícolas deve ser limitado e apenas em condições onde sua drenagem não represente impacto ao ecossistema.

4.7 Classificação dos Organossolos com Base nas Substâncias Húmicas

Valladares et al. (2003) apresentaram proposta para classificação de Organossolos no 5º ou 6º nível categórico usando como atributo diagnóstico as substâncias húmicas, que ocorrem em elevados teores nos Organossolos. Para a distinção dos Organossolos ou dos horizontes hísticos os autores propuseram a seguinte subdivisão de classes, com base nos teores de carbono das frações húmicas (C-FAF e C-FAH) e nos percentuais do carbono do extrato alcalino (C-EA) em relação a soma das frações húmicas (SOMA):

a) **carbono da fração ácido fúlvico (C-FAF)** no solo com 20g kg⁻¹ de C ou menos – hipofúlvico e maior do que 20 – fúlvico;

b) **carbono da fração ácido húmico (C-FAH)** no solo com 90g kg⁻¹ de C ou menos – hipohúmico e maior do que 90 – húmico; e

c) **carbono da relação EA/HUM** igual a 1 (um) ou menos – hipoalcalino-solúvel e maior do que 1 - alcalino-solúvel.

A proposta foi aplicada aos solos estudados e as classes obtidas estão na Tabela 15. Pode-se observar que os perfis apresentam homogeneidade de classificação quanto aos atributos propostos, o que está de acordo com a proposta do trabalho de selecionar solos com características uniformes e onde as variações decorrem mais do manejo que da pedogênese.

Tabela 15: Classificação dos Organossolos no 5º ou 6º nível categórico segundo proposta de Valladares et al. (2003).

Classificação (SiBCS ³)	Frações húmicas		
	Carbono fração ácido húmico (C-FAH)	Carbono fração ácido fúlvico (C-FAF)	Carbono extrato alcalino/humina. EA/HUM
RJ01 - Organossolo Háplico Hêmico térrico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
RJ02 - Organossolo Háplico Sáprico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
RJ03 - Organossolo Háplico Hêmico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
RJ04 - Organossolo Háplico Sáprico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
MA05 - Organossolo Háplico Sáprico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
PR06 - Organossolo Háplico Hêmico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
PR07 - Organossolo Háplico Hêmico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel
RJ08 - Organossolo Háplico Hêmico típico	hipohúmico	hipofúlvico	hipoalcalinosolúvel

4.8 Avaliação Espectroscópica, Grau de Humificação e Teor de Carbono Orgânico

O índice mais utilizado até hoje para se avaliar o grau de humificação é a razão entre os valores de absorvância (A) em 465 nm e em 665 nm, chamada de relação E_4/E_6 . A magnitude da relação E_4/E_6 foi descrita por Kononova (1982) como indicador do grau de condensação dos núcleos aromáticos das substâncias humificadas, ou grau de humificação.

Os valores da relação E_4/E_6 para os ácidos húmicos extraídos dos horizontes orgânicos variaram de 3,1 a 13,34 com média de 5,52 (Tabela 13). As amostras cujos extratos foram de cor mais escura, com aspecto betuminoso, apresentaram baixa relação E_4/E_6 , enquanto aquelas mais claras apresentaram alta relação E_4/E_6 . Comumente, a alta relação E_4/E_6 reflete baixo grau de condensação aromática e é inferido que há maior quantidade ou proporção relativa de cadeias alifáticas laterais na composição da matéria orgânica. Uma baixa relação E_4/E_6 é um indicativo de elevada condensação aromática (Stevenson, 1982). Entretanto, Chen et al. (1977) demonstraram que a relação E_4/E_6 está mais relacionada ao tamanho da partícula ou ao peso molecular que ao grau de condensação das substâncias húmicas.

Em estudo espectroscópico de Histosols da região dos Everglades na Flórida, Volk & Schnitzer (1973) observaram valores da relação E_4/E_6 entre 4,4 e 6,3. Já Gondar et al. (2005), em trabalho de caracterização ácido base de Histosols do noroeste da Espanha, encontraram valores entre 3,8 e 5,9, sendo os menores para horizonte sáprico e os maiores para horizonte fíbrico. No Brasil, Couto & Resende (1985) relatam, para Organossolos do sudoeste da Bahia, semelhança de resultados, com valores entre 3,3 e 7,7, enquanto em Organossolos de regiões rupestres da Serra da Mantiqueira e do Espinhaço, Benites (2002) observou em horizontes hísticos (O e H) valores em torno de 4,7. Fong & Muhamed (2007) em trabalho de caracterização de solos Orgânicos na Malásia observaram valores da relação E_4/E_6 de 7,8 a 10,2. Botero et al. (2010) estudando o enriquecimento de ácidos húmicos pela aplicação de nutrientes na agricultura encontrou para amostras de Organossolos valores médios de 3,4.

Alguns autores têm usado a razão E_4/E_6 para diferenciar ácidos húmicos extraídos de diferentes classes de solos (Rivero et al., 1998). Embora a razão E_4/E_6 tenha a vantagem de não apresentar grande variação quando medida em soluções de diferentes concentrações

(Chen et al., 1977), segundo Benites (1998) a absorvidade das soluções de ácido húmico na faixa de luz visível mostrou-se mais efetiva para estimar a aromaticidade das amostras.

Os valores de carbono das amostras, determinados pelo CHN, variaram de 41,2 a 435,04 g kg⁻¹, média de 186,6 g kg⁻¹ e coeficiente de variação 64,93%. Fontana et al. (2008), determinando o teor total de C em amostras de Organossolos, encontraram variações no de C de 114,3 a 568,8 g kg⁻¹, com valores médios de 351,3 g kg⁻¹. Ebeling et al. (2008), estudando Organossolos de diferentes regiões do Brasil, encontraram valores de C total determinado pelo CHN variando de 39,0 a 528,10 g kg⁻¹, com média de 237,5 g kg⁻¹ e coeficiente de variação de 61%. A grande variação no conteúdo de carbono dos Organossolos formados em várias regiões do Brasil está relacionada à heterogeneidade dos depósitos orgânicos em diferentes ambientes, coberturas vegetais e condições climáticas, além de diferenças no conteúdo de água (Dachnowski, 1913; Gorham, 1949), que influenciam a formação de materiais mais estáveis ao longo do tempo e, conseqüentemente, o conteúdo de C.

4.9 Análise Termogravimétrica, Determinação do Conteúdo de Cinzas, Avaliação da Estabilidade Térmica dos Ácidos Húmicos

Os termogramas de todas as amostras apresentaram comportamento similar durante a perda de massa em função do tempo como pode ser visto na figura 21. E, os termogramas das amostras de ácidos húmicos apresentaram duas fases de termodegradação, sendo a primeira PPI¹ (perda de massa por ignição do primeiro evento) entre 105 e 350°C e a segunda PPI² (perda de massa por ignição do segundo evento) entre 350 e 650°C. Essas fases puderam ser bem visualizadas nas curvas das derivadas dos termogramas (Figura 22).

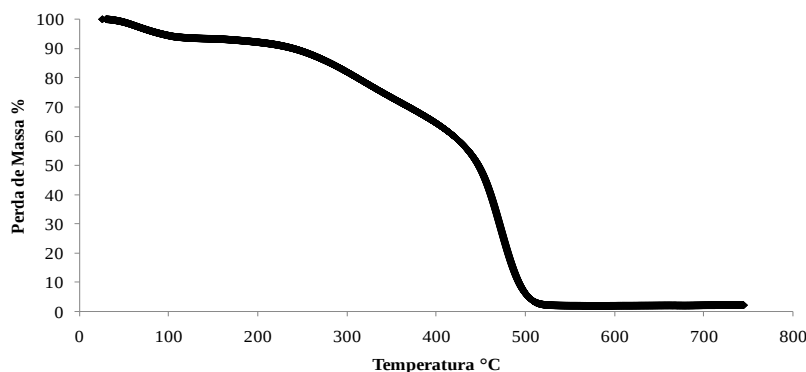


Figura 21: Termograma de ácido húmico característico das amostras estudadas.

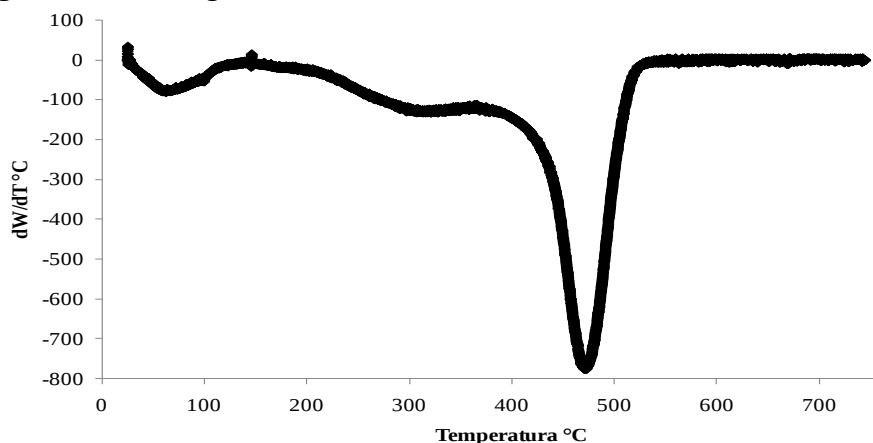


Figura 22: Curva da primeira derivada de termogramas de ácidos húmicos de algumas amostras de Organossolos, indicando dois eventos de queima definidos {105-350°C (PPI¹) e 350-650°C (PPI²)}.

O valor da PPI² variou de 60,9 a 77,6% (com média de 68,9%; desvio padrão de 3,5% e coeficiente de variação de 5,0) e o da PPI¹ variou de 12,4 a 27,2% (com média de 20,5%; desvio padrão de 3,6% e coeficiente de variação mais alto de 17,7) (Tabela 16). O ITG (índice termogravimétrico) variou de 2,35 a 4,46 (com média de 3,36%; desvio padrão de 0,62% e coeficiente de variação de 0,18).

Tabela 16: Resultados da análise termogravimétrica dos ácidos húmicos.

Perfil	Horizonte	PPI ¹	PPI ²	ITG	Qmax	Umidade	Cinzas
		%			°C	%	
RJ01	Hd1	23,3	69,7	2,39	480,4	8,10	3,02
RJ01	Hd2	23,3	68,7	2,95	477,8	8,91	3,02
RJ01	2Hbd1	18,1	69,5	3,84	451,4	9,28	3,18
RJ01	2Hbd2	19,9	70,6	3,55	443,3	7,32	2,18
RJ01	2Hbd3	22,5	68,8	3,06	461,8	6,99	1,68
RJ02	Hdo	20,2	71,4	3,53	469,7	6,88	1,51
RJ02	Ho1	27,2	63,7	2,35	491,7	5,85	0,00
RJ02	Ho2	26,1	67,6	2,59	491,3	6,34	0,00
RJ03	Hdp1	25,9	60,9	2,36	409,3	8,48	2,75
RJ03	Hdp2	20,6	67,2	3,25	452,9	10,69	1,49
RJ03	2Hbd	23,6	61,8	2,62	479,5	11,52	0,06
RJ03	2Hbd	24,7	67,6	2,73	476,9	7,56	0,06
RJ04	Hdp1	22,7	64,9	2,85	437,0	9,39	2,94
RJ04	Hdp2	22,5	67,6	3,01	504,4	9,69	0,17
RJ04	2Hbd	22,1	69,1	3,12	439,1	7,86	0,90
RJ04	2Hbd1	18,6	71,6	3,85	487,6	3,71	0,93
RJ04	2Hbd2	20,7	70,3	3,62	481,6	3,32	0,55
MA05	Hdo1	21,9	66,7	3,04	484,7	9,61	1,77
MA05	Hdo2	19,9	67,3	3,38	490,9	8,64	3,65
MA05	2Hbd1	21,0	71,0	4,38	474,0	6,54	2,08
MA05	2Hbd2	15,5	72,4	3,66	443,3	5,49	3,31
PR06	Hdo1	20,2	66,7	3,30	478,2	9,77	3,29
PR06	Hdo2	18,6	69,5	3,74	479,0	8,78	2,67
PR06	Hdo3	13,8	73,7	4,34	478,3	5,29	2,10
PR06	Hdo4	15,3	68,2	4,46	478,6	6,94	3,46
PR07	Hdp1	14,3	74,2	4,20	483,3	7,47	2,27
PR07	Hdp2	12,4	77,6	4,27	470,2	8,69	1,01
RJ08	Hdo	20,4	67,9	3,35	424,8	10,24	1,44
RJ08	Ho1	20,6	71,5	3,46	477,7	0,27	2,07
RJ08	Ho2	19,0	69,8	3,67	487,4	2,10	1,87
Máximo		27,2	77,6	4,46	504,4	11,5	3,65
Mínimo		12,4	60,9	2,35	409,3	0,3	0,00
Média		20,5	68,9	3,36	469,5	7,4	1,85
DP		3,6	3,5	0,62	22,2	2,6	1,15
C_Var		17,7	5,0	0,18	4,7	34,7	62,22

O ITG indica a resistência da amostra à termodegradação. Os resultados sugerem uma forte resistência à termodegradação para a maioria dos horizontes orgânicos e conseqüentemente, forte resistência à decomposição química dos ácidos húmicos extraídos de Organossolos.

Ibarra et al. (1994), relacionaram a perda de massa até 300°C à termodegradação de cadeias alifáticas. Tem sido comumente reportado na literatura científica, que o pico observado no primeiro evento das curvas de termodecomposição de substâncias húmicas, apresenta correlação direta com a perda de grupos funcionais polares. 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, reportaram que para extratos de solos, a descarboxilação e a perda de insaturação acontecem 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 o ITG, quanto maiores forem os seus valores maior é a resistência a termodegradação, assim esse parâmetro é um indicativo de resistência à decomposição química (Benites, 2002) e pode ser utilizado para avaliar o potencial de degradação destes solos, diante de pressões de uso agrícola ou de processos de subsidência. Os horizontes que apresentaram a maior resistência à termodecomposição foram PR06-Hdo4 (ITG de 4,46) e PR06-Hdo3 (ITG de 4,34). Esse perfil, assim como o PR07, encontra-se em ambiente de planalto, no Paraná, de clima temperado e com vegetação original de campo subtropical, o que influencia a qualidade da matéria orgânica depositada na formação dos Organossolos. Já o horizonte cujo valor de ITG (2,35) indicou maior susceptibilidade a termodecomposição foi o Ho1-RJ02 (Tabela 16). Valores baixos de ITG indicam a presença de maior quantidade de cadeias alifáticas e menor quantidade de grupos funcionais, além de maior conteúdo de proteína e carboidratos.

No segundo evento, apesar de não ter sido observada diferença significativa na perda de massa entre os diferentes horizontes, observa-se um valor maior para os ácidos húmicos extraídos de Organossolos que foram recentemente afetados por queimadas (perfil PR07) (Tabela 16). Shurygina et al. (1971) e Benites (2002), atribuíram o segundo evento à termodegradação de núcleos aromáticos. O fato de algumas amostras de ácidos húmicos apresentarem, na PPI^2 , maior perda relativa de massa, pode estar relacionado à maior quantidade de grupamentos aromáticos altamente condensados nesses ácidos húmicos.

O teor de cinzas, representado pelo resíduo após a estabilização da curva termogravimétrica, apresentou valores entre 0 e 3,65%, indicando boa eficiência no processo de desmineralização das amostras durante a purificação dos ácidos húmicos (Tabela 16).

A maioria das amostras apresentou valor máximo de termodegradação (Q_{max}) em torno da média de 469,5°C, sendo o pico mais elevado de Q_{max} , que foi de 504,4°C, observado na amostra RJ04-Hdp2 (Tabela 16). Benites (2002) sugeriu que, entre as amostras com menor temperatura de termodegradação, estariam aquelas com maior teor de cinzas, indicando a participação da matriz mineral residual na catálise da queima das substâncias húmicas, entretanto, isso não foi observado nesse estudo. O autor também atribui o efeito a ação de complexos organominerais muito estáveis, não eliminados no processo de purificação das amostras, que estariam auxiliando na proteção de estruturas orgânicas mais facilmente termodegradáveis.

4.10 Análise da Composição Elementar

A composição elementar das amostras de ácidos húmicos extraídos dos horizontes orgânicos, expressa em %C, %H, %N, %O e suas relações, indicou grande amplitude de variação entre as amostras, mas não foi possível observar um padrão diferenciado entre os Organossolos (Tabela 17) das diferentes regiões do Brasil.

Os teores percentuais de carbono (%C) variaram de 55,5 (horizonte Hd1 perfil RJ01) a 66,4 (horizonte 2Hbd1 perfil MA05). Os teores percentuais de hidrogênio (%H) foram de 2,8 (horizontes 2Hbd1 perfil RJ04 e Hdp2 perfil PR07) a 5,6 (horizonte Hd1 perfil RJ01). Já para

o nitrogênio (%N), esse variou de 1,8 (horizonte Hdp2 perfil PR07) a 6,3 (horizonte Hdo1 perfil MA05). Enquanto o oxigênio (%O) variou de 25,6 (horizonte 2Hbd1 perfil MA05) a 35,9 (horizonte 2Hbd perfil RJ03). Foi possível observar que, em geral, os ácidos húmicos extraídos dos horizontes mais próximos à superfície apresentaram menor %C e houve uma tendência de acúmulo de C em profundidade, enquanto os horizontes subsuperficiais apresentaram maior teor de %O.

Segundo Schnitzer & Khan (1978) e Kononova (1982) os ácidos húmicos apresentam %C entre 53,0 e 62,0, de %H entre 3,0 e 6,5, %N entre 0,8 e 5,0, e %O entre 32,0 e 38,5. Nos horizontes avaliados os valores de %C e %N estiveram, em parte, acima dessa faixa, e para a %H e %O alguns valores encontram-se pouco abaixo do reportado em ambiente de clima temperado (Rice & McCarthy, 1991; Stevenson, 1994). Os teores de %C, %H, %N e %O estiveram próximos ao citado pelos autores.

Volk & Schnitzer (1973), analisando a subsidência de Histosols na Florida-USA, encontraram valores de %C de 53,1 a 59,4, %H de 5,1 a 6,6, %N de 3,2 a 5,1, e %O de 29,8 a 37,2. Baes e Bloom (1989), em análises de ácidos húmicos em Denver (Colorado), encontraram para Histosols daquela região valor de %C de 53,2, %H de 5,3, %N de 2,7 e de %O de 38,3. González-Perez et al. (2008), em solos do litoral de São Paulo, mediram em Hístico os seguintes percentuais: %C de 48,9 a 54,6; %H de 4,1 a 4,3; %N de 2,3 a 3,8; e %O de 33,2 a 37,9. Fontana (2009), estudando horizontes diagnósticos de diferentes classes de solos do Brasil, encontrou valores de %C de 52,9 a 57,4, %H de 3,8 a 5,5, %N de 2,3 a 3,7, e %O de 35,7 a 41,2. Os dados observados por esses autores são similares aos obtidos nesse trabalho, principalmente os valores mais elevados de %O.

Assim como observado para os teores dos elementos, as relações atômicas também apresentaram grande variação, tendo a relação H/C variado de 0,5 a 1,2, a relação O/C de 0,3 a 0,5, a relação O/H de 0,3 a 0,7 e a relação C/N de 11 a 40 (Tabela 17).

Valores da relação O/C superiores a 0,5 refletem a maior quantidade de grupos funcionais oxigenados, como COOH e carboidratos (Steelink, 1985). Essa razão permite estimar a abundância de oxigênio contido em grupos funcionais (Bravard & Righi, 1991). Os valores da relação O/C não variaram muito entre os horizontes orgânicos analisados, somente 5 amostras (RJ03-2Hbd, MA05-Hdo1, 2Hbd1 e 2Hbd2, PR07-Hdp1) apresentaram valores dessa relação igual ao valor mínimo (0,3) observado. O menor conteúdo de oxigênio, próximo ao valor mínimo, sugere a menor quantidade de grupos funcionais oxigenados nos ácidos húmicos dos Organossolos estudados.

Segundo Ibarra et al. (1985), a diminuição na razão O/C indica o aumento no número de anéis condensados. Outra confirmação do grau de condensação dos anéis aromáticos é a razão H/C (Belzire et al. 1997). Quanto menor a razão, maior a porcentagem desses anéis.

Na Figura 23 podemos observar relação inversa entre o conteúdo de carbono e o de oxigênio. Essa correlação negativa e significativa é explicada pela maior humificação dos horizontes estudados (Tabela 12). Essa informação é corroborada por Stevenson (1994), segundo o qual com o avanço do processo de humificação, diminui a acidez das substâncias húmicas e, portanto, menor tenderá a ser o conteúdo de oxigênio (%O).

O aumento do conteúdo de carbono, os altos valores de ITG e a diminuição do conteúdo de oxigênio nos ácidos húmicos podem explicar a maior resistência a termod decomposição dos ácidos húmicos extraídos dos Organossolos.

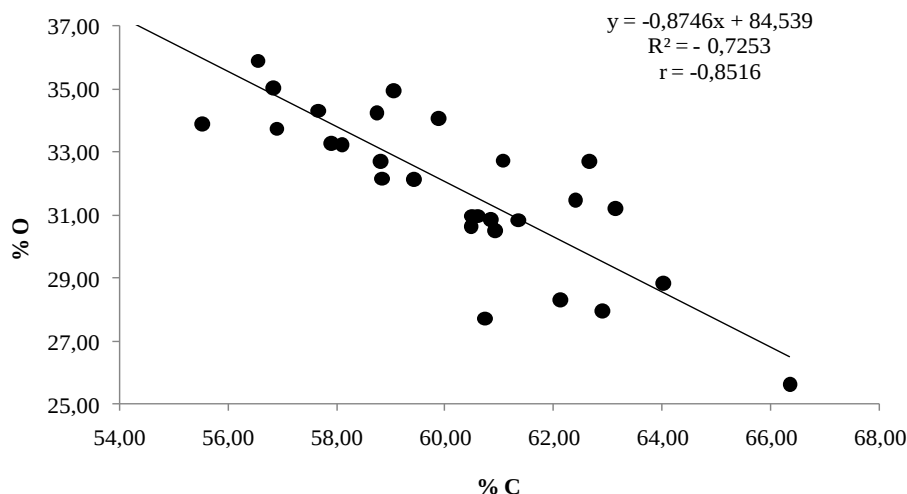


Figura 23: Correlação entre os conteúdos de carbono (%C) e o de oxigênio (%O)

Os valores de nitrogênio foram bastante variáveis, mas, em geral, os percentuais de N foram elevados (Tabela 17). Pode-se inferir que o ambiente de formação dos Organossolos favoreceu o aumento do grau de humificação da matéria orgânica. Incrementos no conteúdo de carbono e nitrogênio e diminuição do conteúdo de H e O são comumente observados durante o processo de humificação das substâncias húmicas (Stevenson, 1994). A diminuição do conteúdo de O com a humificação é consequência, principalmente, das reações de descarboxilação, uma vez que, além de menor conteúdo de oxigênio, os ácidos húmicos também podem apresentar menor conteúdo de grupamentos COOH, comparados, por exemplo, com a fração ácido fúlvico (Stevenson, 1994; Canellas et al., 1999).

Os altos valores da relação H/C ($\geq 1,0$), observados na maioria dos horizontes, indicam maior contribuição de componentes alifáticos (maior alifaticidade) das substâncias húmicas (Steelink, 1985; Canellas et al., 2005). Em contraste, a baixa relação H/C ($< 1,0$) indica a presença de compostos aromáticos e/ou ainda uma condensação dos anéis aromáticos (Dick et al., 2002; Benites et al., 2005), ou maior grau de aromaticidade ou insaturação (Canellas et al., 2005).

A diminuição do teor de N em profundidade, provavelmente, está associada ao maior tempo de interação dos compostos orgânicos com a biota do solo, durante o qual também podem ter ocorrido reações químicas com a solução do solo. O aumento da relação C/N (Tabela 10) com a profundidade evidencia maior taxa de mineralização dos compostos orgânicos mais ricos em N (Swift, 1996). Kuwatsuka et al., (1978) sugerem que o enriquecimento relativo de N nas substâncias húmicas é o primeiro estágio de humificação. A diminuição do conteúdo de oxigênio com o avanço dos processos de humificação é consequência, principalmente, das reações de descarboxilação; uma vez que, além de menor conteúdo de O, os ácidos húmicos também apresentam menor conteúdo de grupamentos COOH do que os ácidos fúlvicos (Canellas et al., 2005).

Foi observada estreita correlação entre a relação H/C, utilizada como índice de aromaticidade (Stevenson, 1994), e o índice termogravimétrico (ITG) (Figura 24). Indicando que quanto menor for a relação H/C, maior a resistência da amostra a termodegradação, ou seja, alta resistência das estruturas aromáticas altamente condensadas aos processos de oxidação. Os horizontes orgânicos localizados em zonas saturadas do perfil ou que estão em clima mais frio apresentaram menores valores de relação H/C (Tabela 17). Quanto menor a relação H/C, identificada como índice de aromaticidade, maior a resistência da amostra a termodegradação, indicando alta resistência de estruturas aromáticas altamente condensadas aos processos oxidativos.

Tabela 17: Análise da composição elementar e relações atômicas de ácidos húmicos extraídos de Organossolos dos Estados do Rio do Janeiro, Maranhão e Paraná.

Perfil	Horizonte	C	H	N	O	H/C	C/N	O/C	O/H
% Base seca sem cinzas						Razão atômica			
RJ01	Hd1	55,5	5,6	4,9	33,9	1,2	13	0,5	0,4
RJ01	Hd2	56,9	5,3	4,1	33,7	1,1	16	0,4	0,4
RJ01	2Hbd1	60,6	5,2	3,3	31,0	1,0	22	0,4	0,4
RJ01	2Hbd2	59,9	5,0	3,0	32,1	1,0	23	0,4	0,4
RJ01	2Hbd3	62,1	4,9	3,6	29,4	0,9	20	0,4	0,4
RJ02	Hdo	57,2	5,2	3,2	34,3	1,1	21	0,4	0,4
RJ02	Ho1	60,3	5,4	3,2	31,0	1,1	22	0,4	0,4
RJ02	Ho2	56,8	5,1	3,0	35,1	1,1	22	0,5	0,4
RJ03	Hdp1	58,8	4,9	4,1	32,2	1,0	17	0,4	0,4
RJ03	Hdp2	57,9	4,9	3,9	33,3	1,0	17	0,4	0,4
RJ03	2Hbd	62,9	5,1	3,6	28,3	1,0	20	0,3	0,3
RJ03	2Hbd	56,6	4,6	2,9	35,9	1,0	22	0,5	0,5
RJ04	Hdp1	58,8	4,3	4,2	32,7	0,9	16	0,4	0,5
RJ04	Hdp2	60,5	4,5	4,0	31,0	0,9	18	0,4	0,4
RJ04	2Hbd	61,4	4,5	3,3	30,8	0,9	22	0,4	0,4
RJ04	2Hbd1	61,1	2,8	3,4	32,7	0,6	21	0,4	0,7
RJ04	2Hbd2	62,2	2,9	3,2	31,7	0,6	22	0,4	0,7
MA05	Hdo1	60,7	5,3	6,3	27,7	1,0	11	0,3	0,3
MA05	Hdo2	60,9	5,0	3,5	30,5	1,0	20	0,4	0,4
MA05	2Hbd1	66,4	3,0	5,0	25,6	0,5	15	0,3	0,5
MA05	2Hbd2	65,2	4,2	4,2	26,5	0,8	18	0,3	0,4
PR06	Hdo1	60,5	4,6	4,3	30,6	0,9	16	0,4	0,4
PR06	Hdo2	60,9	4,2	4,1	30,9	0,8	18	0,4	0,5
PR06	Hdo3	62,4	3,6	2,5	31,5	0,7	29	0,4	0,5
PR06	Hdo4	63,2	3,5	2,1	31,2	0,7	35	0,4	0,6
PR07	Hdp1	64,0	3,7	3,4	28,8	0,7	22	0,3	0,5
PR07	Hdp2	62,7	2,8	1,8	32,7	0,5	40	0,4	0,7
RJ08	Hdo	58,7	3,5	3,5	34,2	0,7	19	0,4	0,6
RJ08	Ho1	59,1	3,3	2,7	35,0	0,7	26	0,4	0,7
RJ08	Ho2	62,1	3,3	2,8	31,8	0,6	26	0,4	0,6
Máximo		66,4	5,6	6,3	35,9	1,2	40	0,5	0,7
Mínimo		55,5	2,8	1,8	25,6	0,5	11	0,3	0,3
Média		60,5	4,3	3,6	31,5	0,9	21	0,4	0,5
DP		2,6	0,9	0,9	2,5	0,2	6	0,0	0,1
C_Var		0,0	0,2	0,2	0,1	0,2	0	0,1	0,2

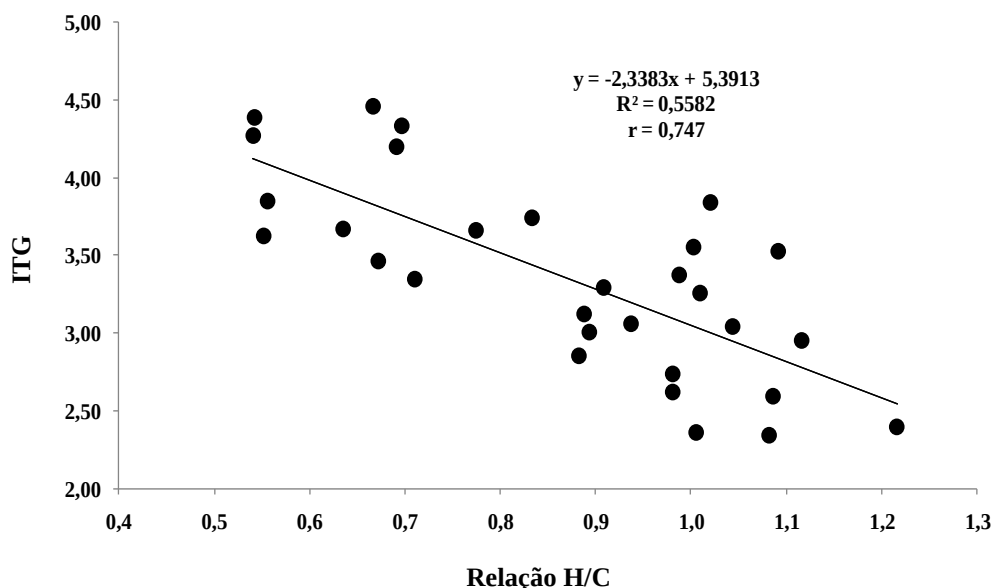


Figura 24: Correlação entre o índice termogravimétrico (ITG) e a relação atômica H/C.

O grau de oxidação (W) é um parâmetro derivado da composição elementar que reflete indiretamente o grau de evolução das substâncias húmicas. Os valores de W podem ser positivos ou negativos. O grau de oxidação apresentou valores de -0,36, no horizonte Hdo1 – MA05, a 0,25 no horizonte 2Hbd1 – RJ04 (Tabela 18). Menores valores (na escala positiva) dessa relação indicam substâncias húmicas com maior estabilidade química e grau de humificação. Valores negativos dessa relação são comumente observados para ácidos húmicos extraídos de fontes não pedogenéticas, como vermicomposto e compostos orgânicos (Ruiz, 1986). Os valores de WI (grau de oxidação interna), assim como os de W (grau de oxidação), estão relacionados aos processos de degradação, oxidação e redução, contribuindo para avaliar as mudanças na formação das substâncias húmicas, sendo que esses podem variar de -0,40 a + 0,40 e correspondem à formação do CH₄ e CO₂, respectivamente.

O índice de polaridade (IP) indica a capacidade de reação das substâncias húmicas, sendo que quanto maior esse valor, maior será sua polaridade, e assim, maior será a presença de grupos ionizáveis como COOH, OH e NH₃ (Torrents et al., 1997). Os valores de IP variaram de 0,35 (2Hbd1 – MA05) a 0,53 (Hd1 – RJ01) (Tabela 18). Maiores valores indicam maior grau de oxidação, demonstrando estado oxidado (carbono em CO₂) e excesso de oxigênio, estando esses valores relacionados a solos com boa drenagem. Ao contrário, menores valores indicam menor oxidação, indicando estado reduzido (CH₄) e excesso de hidrogênio, estando então relacionados a solos com drenagem deficiente, formados em ambientes anaeróbicos (Orlov, 1985, Ciéslewicz et al., 1997).

Tabela 18: Relações molares atômicas dos ácidos húmicos extraídos de Organossolos dos Estados do Rio de Janeiro, Maranhão e Paraná.

Perfil	Horizonte	IP ¹	W ²	WI ³
RJ01	Hd1	0,53	-0,30	-0,07
RJ01	Hd2	0,51	-0,23	-0,04
RJ01	2Hbd1	0,43	-0,25	-0,11
RJ01	2Hbd2	0,45	-0,20	-0,07
RJ01	2Hbd3	0,40	-0,23	-0,08
RJ02	Hdo	0,50	-0,19	-0,05
RJ02	Ho1	0,43	-0,31	-0,17
RJ02	Ho2	0,51	-0,16	-0,03
RJ03	Hdp1	0,47	-0,19	-0,01
RJ03	Hdp2	0,49	-0,15	0,03
RJ03	2Hbd	0,39	-0,31	-0,16
RJ03	2Hbd	0,52	-0,03	0,10
RJ04	Hdp1	0,48	-0,05	0,13
RJ04	Hdp2	0,44	-0,13	0,05
RJ04	2Hbd	0,42	-0,13	0,00
RJ04	2Hbd1	0,45	0,25	0,39
RJ04	2Hbd2	0,43	0,21	0,35
MA05	Hdo1	0,43	-0,36	-0,09
MA05	Hdo2	0,43	-0,24	-0,09
MA05	2Hbd1	0,35	0,04	0,23
MA05	2Hbd2	0,36	-0,17	0,00
PR06	Hdo1	0,44	-0,15	0,03
PR06	Hdo2	0,44	-0,07	0,10
PR06	Hdo3	0,41	0,06	0,16
PR06	Hdo4	0,40	0,08	0,16
PR07	Hdp1	0,38	-0,02	0,12
PR07	Hdp2	0,42	0,24	0,32
RJ08	Hdo	0,49	0,16	0,32
RJ08	Ho1	0,48	0,21	0,33
RJ08	Ho2	0,42	0,13	0,25
Máximo		0,53	0,25	0,39
Mínimo		0,35	-0,36	-0,17
Média		0,44	-0,08	0,07
DP		0,05	0,18	0,16

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 dispersão dos pontos no diagrama de Van Krevelen, elaborado a partir dos valores das relações H/C e O/C (Van Krevelen, 1961; Rice & Maccarthy, 1991), permite avaliar as mudanças na composição elementar de substâncias húmicas durante as alterações na geoquímica do ambiente (Canellas et al., 2005).

Na Figura 25 observam-se os principais caminhos para reações como descarboxilação, desmetilação, desidratação, desidrogenação, hidrogenação e oxidação. Essas são representadas por linhas retas no diagrama (Van Krevelen, 1961). Nos estágios iniciais e

intermediários do processo de humificação, ocorrem principalmente a desidrogenação e a desmetilação, sugerindo que as partes alifáticas das moléculas húmicas são eliminadas à medida que o processo de humificação progride. Nos estágios finais do processo de humificação as reações de desidratação passam a ocorrer, indicando que as reações de condensação desidratativa são importantes nos ácidos húmicos com alto grau de humificação (posição inferior no diagrama).

Os valores mais elevados da relação H/C foram observados nos primeiros horizontes da maioria dos perfis, e localizam-se próximos no diagrama de Van Krevelen ao padrão da lignina. Já os valores intermediários foram verificados nos horizontes em posições mais próximas ao lençol freático, na maioria dos perfis, correspondendo ao padrão da turfa.

Pode-se observar (Figura 26 ampliada) que a maioria das amostras de ácidos húmicos dos Organossolos encontra-se na região referente à lignina e a turfa, indicando que a maior parte dos horizontes encontra-se em estágio intermediário de humificação. Outro grupo de horizontes (que se encontram fora dos círculos na Figura 25) ocupa posições inferiores no diagrama de Van Krevelen, ou seja, para essas amostras, os processos de desidratação, desidrogenação e desmetilação foram mais intensos. Isso indica que a estrutura química desses ácidos húmicos tende a caracterizar compostos de maior estabilidade, portanto, com menor tendência a mineralização. Essa distribuição foi observada na maioria dos horizontes nos perfis PR06, PR07 e RJ08 e em alguns horizontes dos perfis MA05 e RJ04, em geral naqueles localizados em maior profundidade no solo, ou seja, sob menor influência antrópica atual.

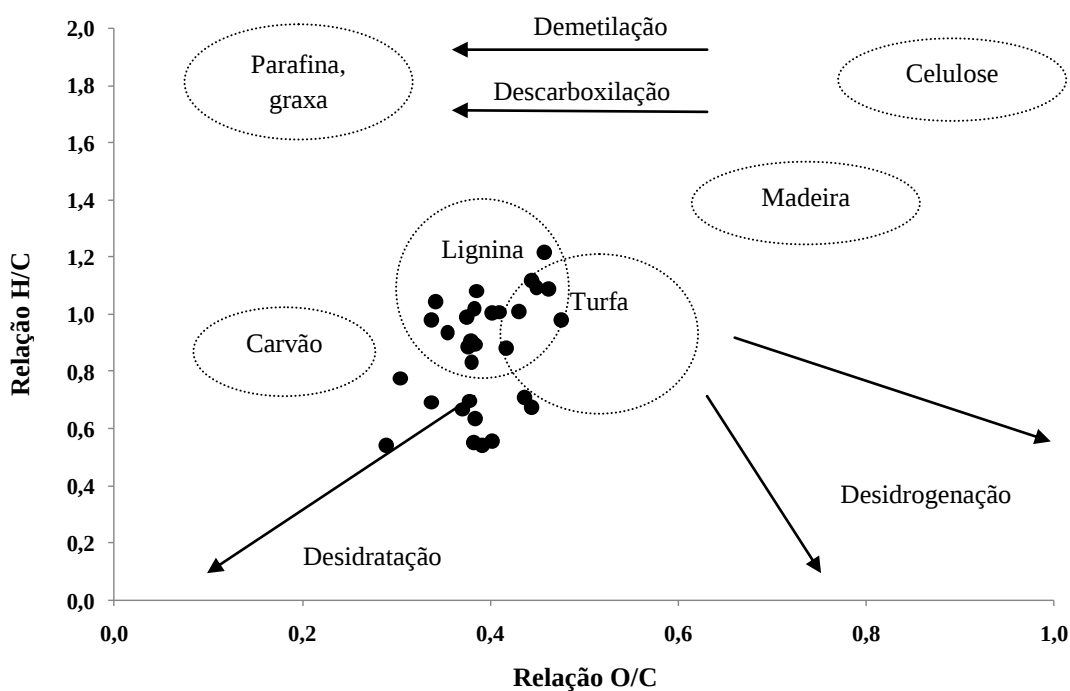


Figura 25: Dispersão dos valores da relação O/C com H/C no diagrama de Van Krevelen indicando os principais compostos e processos (modificado de Van Krevelen, 1961).

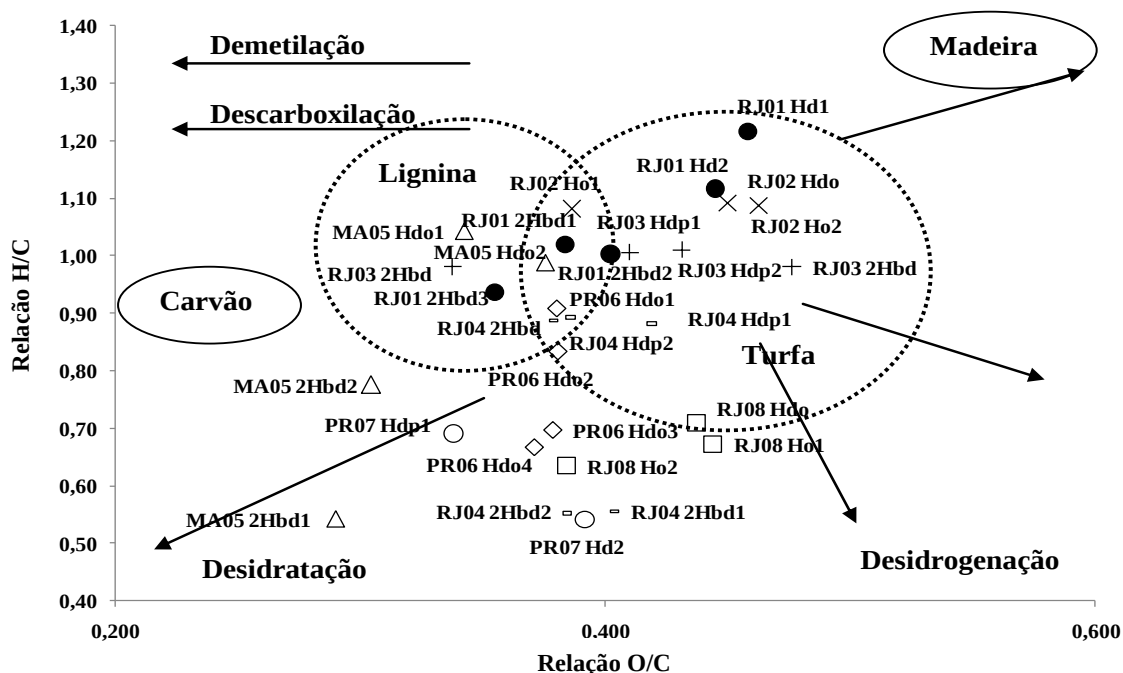


Figura 26: Dispersão dos valores da relação O/C com H/C no diagrama de Van Krevelen indicando os principais compostos e processos (modificado de Van Krevelen, 1961). (ampliação).

4.11 Avaliação da Espectroscopia na Região do Infravermelho dos Ácidos Húmicos

Foram obtidos espectros de amostras de ácidos húmicos purificados de todas as amostras de horizontes orgânicos, que foram agrupados por perfil de Organossolo (Figura 27 - RJ01; Figura 28 - RJ02; Figura 29 - RJ03; Figura 30 - RJ04; Figuras 31-32 - MA05; Figura 33 - PR06; Figura 34 - PR07; Figura 35 - RJ08).

Analisando as figuras pode-se perceber certa semelhança entre os espectros dos diferentes perfis, sendo os espectros típicos de ácidos húmicos originados de Organossolos. Algumas diferenças serão destacadas conforme a ocorrência das diferentes bandas de absorção da Tabela 4 (página 25), e em comparações com outros trabalhos.

Para os espectros das Figuras 27 e 29, referentes aos perfis RJ01 e RJ03, foi observada a presença de grupos OH (3400 cm^{-1}), de estruturas alifáticas com estiramentos assimétricos e simétricos de C-H, respectivamente (2940 e 2850 cm^{-1}) e deformação em C-H em CH_2 e CH_3 alifáticos (1448 a 1409 cm^{-1}), de grupos carboxílicos, principalmente de grupos C=O (1720 cm^{-1}), de estiramentos C=C em anéis aromáticos e estiramento de C=O de amidas I (1628 cm^{-1}), de deformação N-H e estiramentos C=N em amida (banda II) (1545 cm^{-1}), e de estruturas contendo principalmente OH e/ou grupos COOH (1250 cm^{-1}).

Os grupos alifáticos, com estiramento C-H em CH_2 e CH_3 , em 2850 cm^{-1} , somente foram observados no horizonte Hd1 do perfil RJ01. A presença de bandas em 1628 , 1505 e 1080 cm^{-1} sugere o aumento do grau de humificação nesse horizonte.

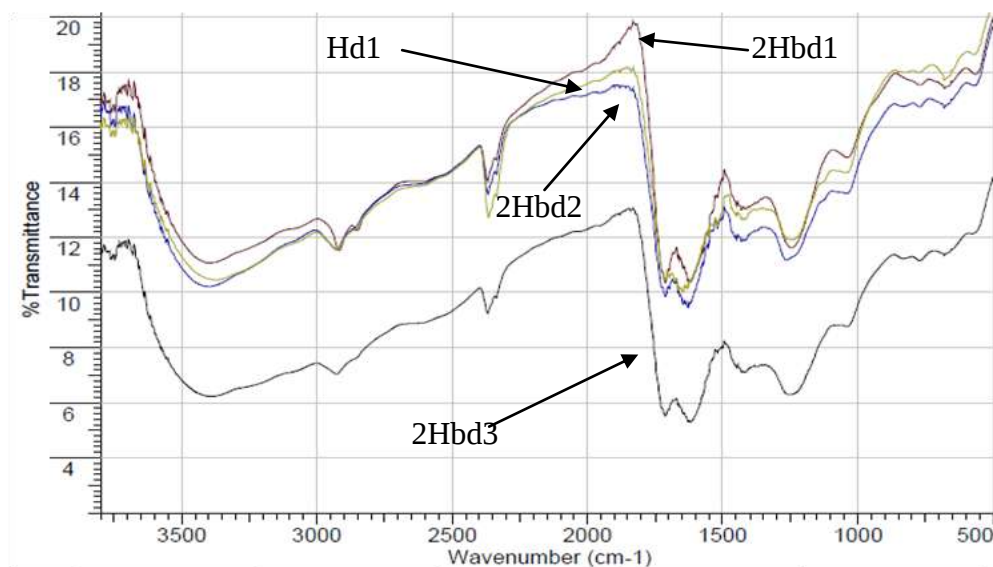


Figura 27: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil RJ01.

Observando os espectros da Figura 28, referentes ao perfil RJ02, nota-se a ausência de estruturas alifáticas com estiramentos simétricos de C-H em 2850 cm^{-1} , quando comparados com a Figura 27. Assim como, a presença de bandas mais intensas de grupos carboxílicos, principalmente de grupos C=O (1720 cm^{-1}), de estiramentos C=C em anéis aromáticos, e estiramento de C=O de amidas I (1628 cm^{-1}). Além da similaridade de deformação N-H e estiramentos C=N em amida (banda II) (1545 cm^{-1}).

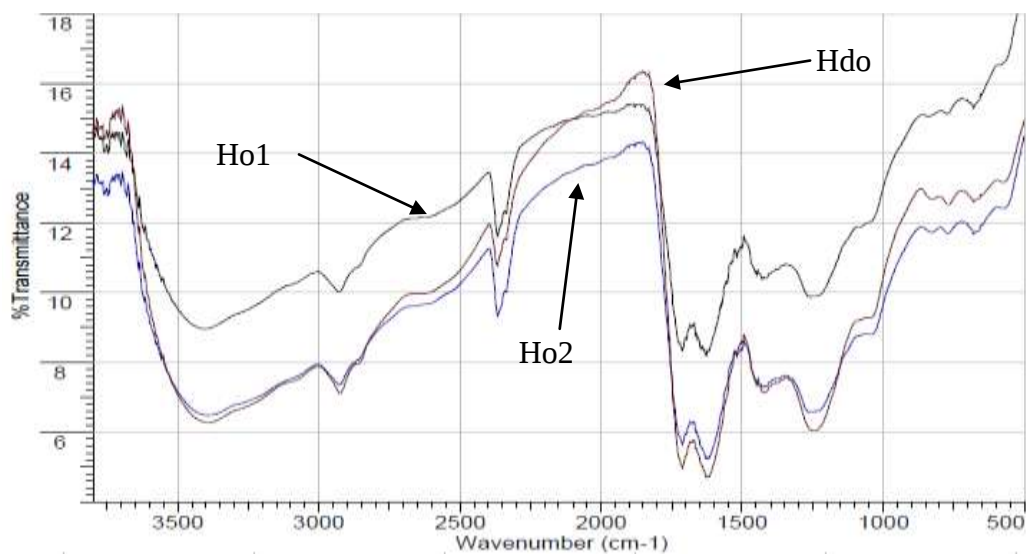


Figura 28: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil RJ02.

Amidas cíclicas exibem, adicionalmente, uma banda de amida II por volta 1540 cm^{-1} , que resulta da interação entre a deformação N-H e o estiramento C-N do grupo C-N-H (Silverstein et al., 2000). A ausência de bandas em $1080\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ sugere menor humificação da matéria orgânica dos horizontes do perfil RJ02 e do horizonte 2Hbd do perfil RJ03 (Figura 29).

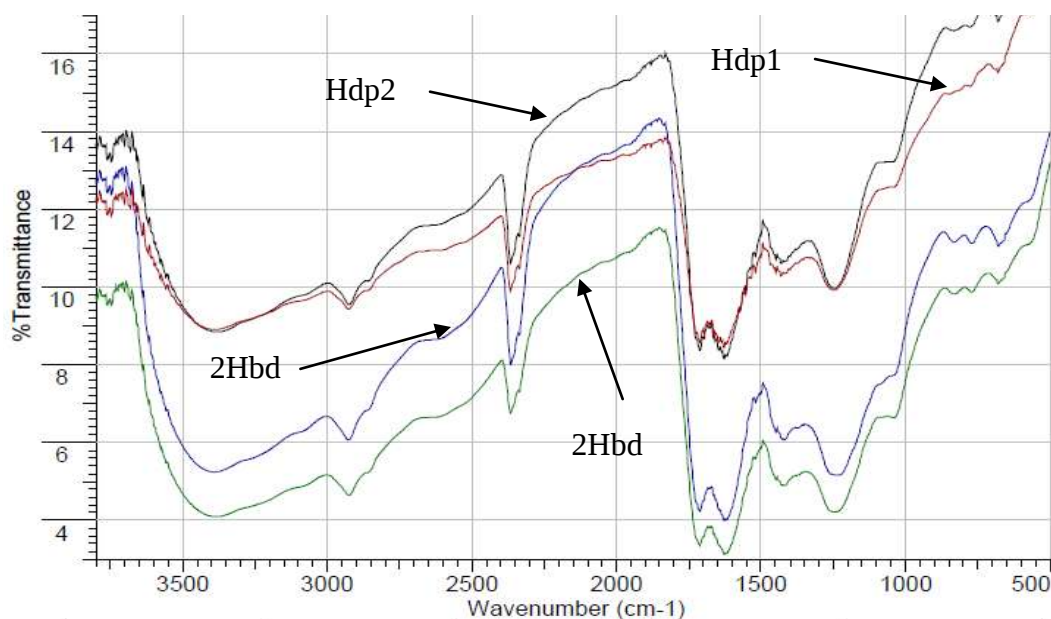


Figura 29: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil RJ03.

A Figura 30, referente ao perfil RJ04, se diferencia das Figuras 27 e 29 apenas por apresentar maior intensidade da banda de estruturas alifáticas com estiramentos assimétricos em 2940 cm^{-1} .

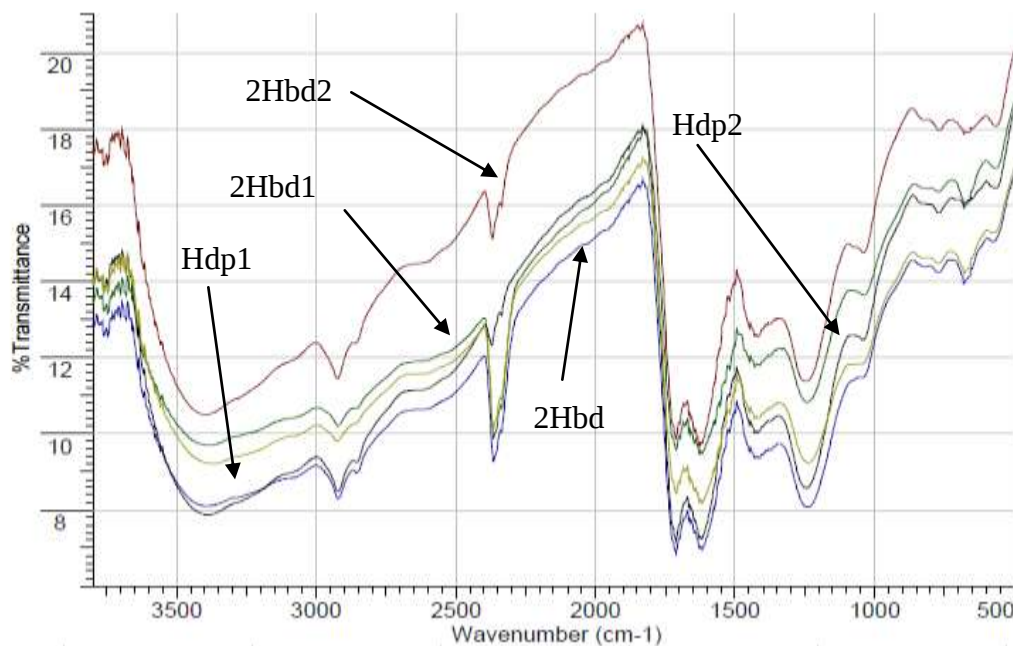


Figura 30: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil RJ04.

Todos os grupamentos funcionais que são sensíveis à radiação infravermelha, tais como hidroxilas, alcoólicas e fenólicas, carboxilas e carbonilas, estruturas alifáticas (alguns CH_3 e CH_2) e aromáticas, podem estar presentes nas estruturas das substâncias húmicas, independente da sua origem. Entretanto, a quantidade desses grupos pode diferir de uma amostra para outra.

As Figuras 31 e 32 relativas aos horizontes Hdo1, Hdo2, 2Hbd1 e 2Hbd2 do perfil MA05, se destacam pela forte intensidade das bandas em (2940 e 2850 cm^{-1}), que indicam

presença de estruturas alifáticas com estiramentos assimétricos e simétricos de C-H, respectivamente, principalmente nos horizontes 2Hbd1 e 2Hbd2. Destaca-se ainda a ausência de banda em 1720 cm^{-1} para o horizonte Hdo1, a qual aumenta em Hdo2 e diminui em 2Hbd1 e 2Hbd2 (Figura 32), caracterizando zonas de maior e menor favorecimento da decomposição e humificação no perfil de solo. Ainda, a maior intensidade de banda no horizonte Hdo2, relativa a estiramentos C-O em COOH e deformação em O-H de grupos COOH, fenóis, álcoois e ésteres aromáticos em 1250 cm^{-1} .

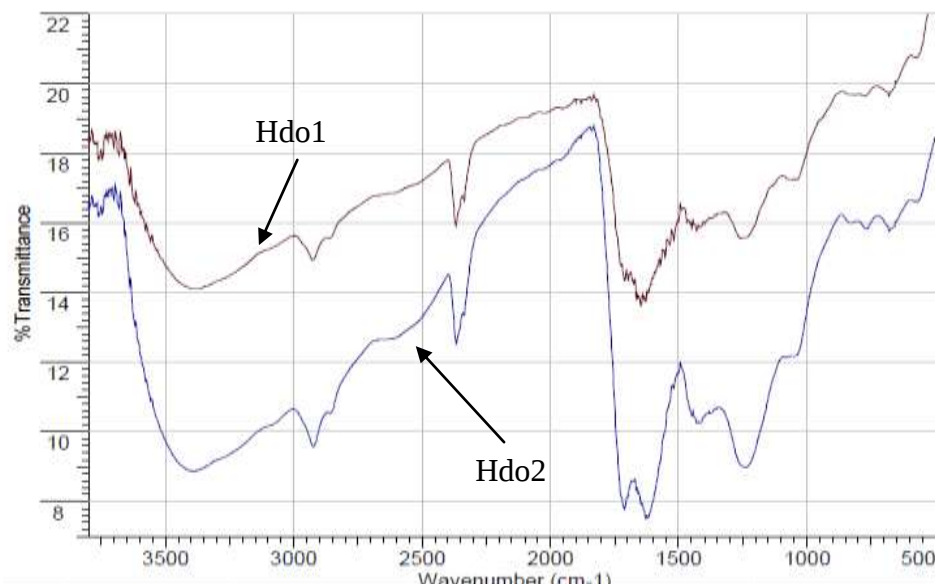


Figura 31: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados dos horizontes Hdo1 e Hdo2, perfil MA05.

Para os horizontes 2Hbd1 e 2Hbd2 do perfil MA05 (Figura 32) pode-se observar maior intensidade das bandas com estiramentos C=C em anéis aromáticos e estiramento de C=O de amidas I em 1628 cm^{-1} . Do mesmo modo, no horizonte 2Hbd2 verifica-se em 1040 cm^{-1} uma banda maior relativa aos estiramentos C-O de álcoois alifáticos, C-O-C de ésteres e C-O em polissacarídeos.

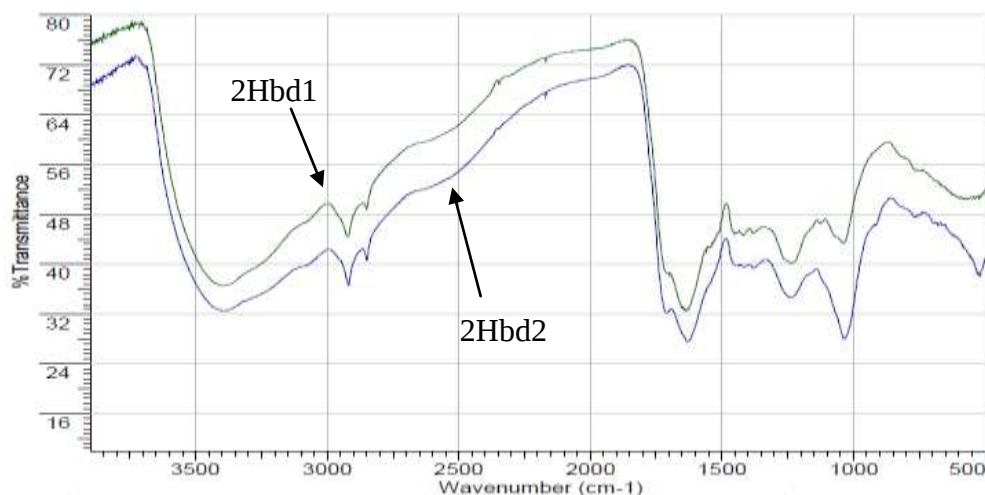


Figura 32: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados dos horizontes 2Hbd1 e 2Hbd2, perfil MA05.

A comparação pelo grau de humificação tem como base a presença ou ausência de compostos como amidas (1660-1630 e 1545-1505 cm^{-1}), polissacarídeos (1080-1040 cm^{-1}) e aromático (1620-1600 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).

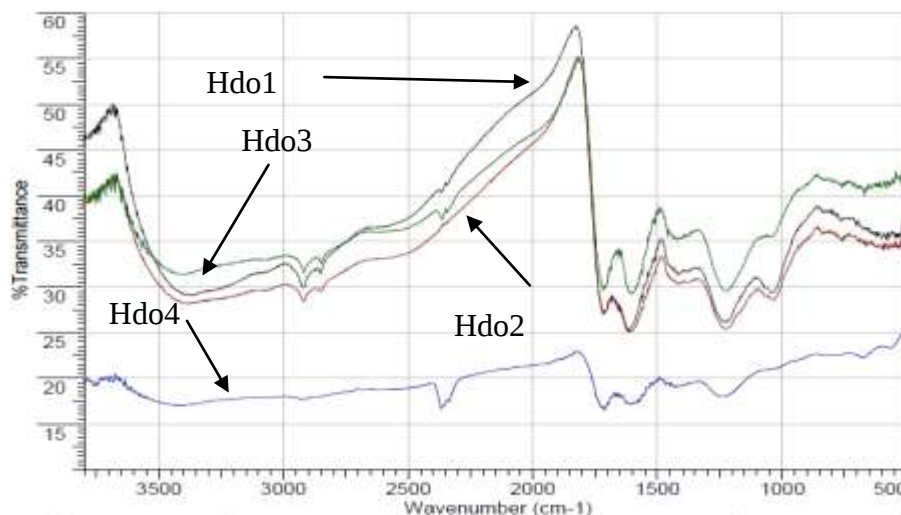


Figura 33: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil PR06.

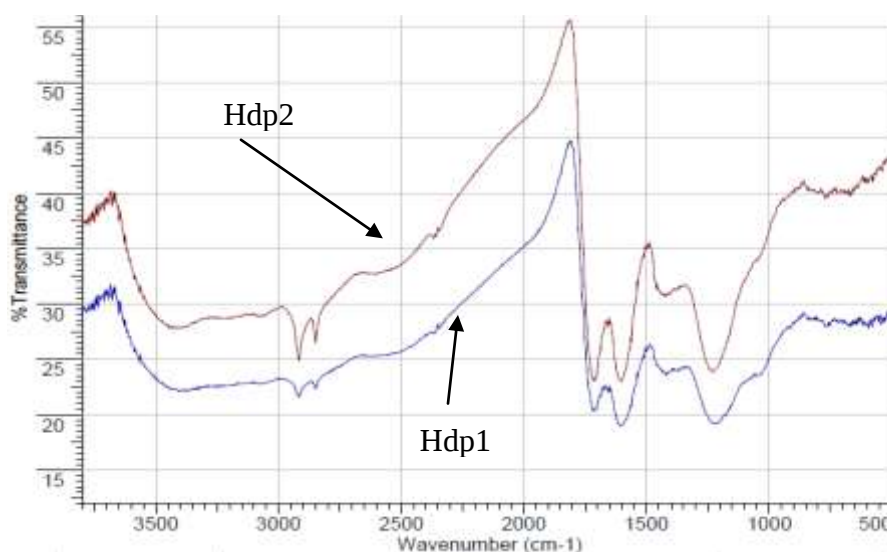


Figura 34: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil PR07.

Na Figura 35, do perfil RJ08, tomado como referência de menor grau de interferência pelo uso agrícola, pode-se perceber bandas mais pronunciadas em 2857 - 2940 cm^{-1} , referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H, respectivamente. O fato de os ácidos húmicos nesse perfil apresentarem essas bandas melhor definidas sugere maior alifaticidade (Stevenson, 1994), ou menor grau de humificação.

Amidas cíclicas exibem, adicionalmente, bandas de amida II por volta de 1590 - 1517 cm^{-1} (Figura 35), o que resulta da interação entre a deformação N-H e o estiramento C-N do grupo C-N-H (Silverstein et al., 2000). Amidas substituídas e não substituídas apresentam

a banda C=O (banda amida I) em $1690 - 1640\text{ cm}^{-1}$ (Morrison & Boyd, 1995 e Stevenson, 1994).

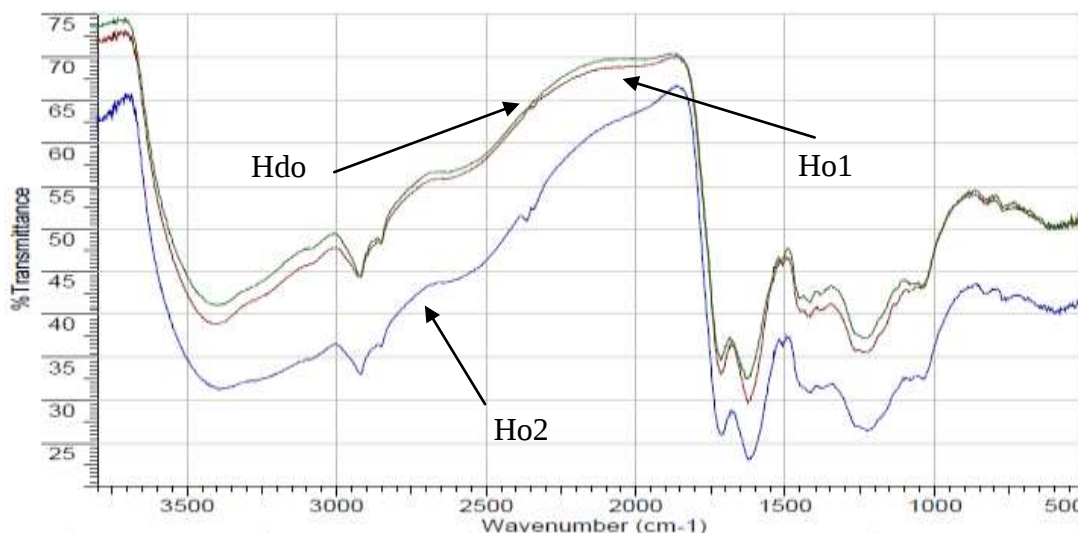


Figura 35: Espectros de DRIFT dos ácidos húmicos purificados de horizontes do perfil RJ08.

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

Devido à homogeneidade dos espectros, em uma análise conjunta dos perfis estudados, não foi possível identificar padrões que diferenciasssem os ácidos húmicos nos distintos climas e usos dos Organossolos. Essa observação é corroborada por Schnitzer & Khan (1972) e Kononova (1982), onde, de maneira geral, os espectros IV das substâncias húmicas de diversas origens são similares e indicam a presença de grupos funcionais essenciais na estrutura química, os quais, entretanto, podem diferir na quantidade desses grupos. Para MacCarthy & Rice (1985), embora existam diferenças entre os espectros obtidos de ácidos húmicos 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.

4.12 Índices de Aromaticidade, Hidrofobicidade, Reatividade, Amidas I e II dos Ácidos Húmicos

Na Tabela 19 são apresentados os valores para os índices de aromaticidade, hidrofobicidade, reatividade, amidas I e II dos ácidos húmicos extraídos e purificados a partir dos espectros de infravermelho, segundo faixas propostas por diferentes autores.

Os índices de aromaticidade variaram de 0,86 a 0,98, com valor médio de 0,95, desvio padrão de 0,03 e coeficiente de variação de 2,94%. O índice de hidrofobicidade apresentou valor máximo de 1,22, média de 1,07 e mínima de 0,97, valores muito próximos e com desvio padrão de 0,07 e coeficiente de variação de 6,97. Para o índice de reatividade (IR1) os valores variaram de 1,09 a 1,43, com média de 1,26, desvio padrão de 0,09 e coeficiente de variação de 7,05. Para o índice de reatividade (IR2) os valores foram muito próximos aos do IR1, o

valor máximo foi de 1,21, média de 1,04 e mínimo de 0,94, com desvio padrão de 0,06 e coeficiente de variação de 6,19. Os valores máximo, mínimo, médio, desvio padrão e coeficiente de variação para o IAMI foram de 1,20, 0,70, 0,83, 0,09 e 10,29, respectivamente. Os valores máximo, mínimo, médio, desvio padrão e coeficiente de variação para o IAMI foram de 1,37, 0,95, 1,10, 0,08 e 7,29, respectivamente.

Tabela 19: Índices de aromaticidade, de hidrofobicidade, de reatividade e amidas I e II dos ácidos húmicos dos horizontes orgânicos estudados.

Perfil	Horizonte	IA	IAI	IH	IR1	IR2	IAMI	IAMII
RJ01	Hd1	0,95	0,72	0,98	1,13	0,80	0,68	0,97
RJ01	Hd2	0,98	0,81	1,11	1,06	0,87	0,83	1,02
RJ01	2Hbd1	0,92	1,00	1,22	0,99	0,91	1,03	1,13
RJ01	2Hbd2	0,95	0,94	1,10	1,21	1,20	0,94	0,95
RJ01	2Hbd3	0,93	0,78	1,07	1,01	0,77	0,82	1,07
RJ02	Hdo	0,86	0,91	1,11	1,04	0,84	0,91	1,13
RJ02	Ho1	0,92	0,77	1,01	1,02	0,78	0,81	1,06
RJ02	Ho2	0,93	0,70	1,01	1,04	0,71	0,71	1,03
RJ03	Hdp1	0,92	0,86	1,14	1,04	0,83	0,87	1,09
RJ03	Hdp2	0,97	0,84	1,06	1,04	0,86	0,86	1,04
RJ03	2Hbd	0,92	0,84	1,08	1,04	0,86	0,86	1,04
RJ03	2Hbd	0,92	0,77	1,05	1,05	0,79	0,81	1,08
RJ04	Hdp1	0,97	0,78	1,07	1,04	0,80	0,82	1,06
RJ04	Hdp2	0,96	0,79	1,07	1,02	0,78	0,84	1,11
RJ04	2Hbd	0,97	0,84	1,22	0,95	0,77	0,93	1,15
RJ04	2Hbd1	0,95	0,84	1,16	0,99	0,80	0,89	1,10
RJ04	2Hbd2	0,97	0,77	1,04	1,01	0,79	0,82	1,05
MA05	Hdo1	0,94	0,90	0,99	1,17	0,87	0,85	1,14
MA05	Hdo2	0,95	0,76	1,11	1,14	0,83	0,74	1,02
MA05	2Hbd1	0,98	0,76	1,01	1,16	0,87	0,78	1,04
MA05	2Hbd2	0,96	0,85	1,16	1,06	0,87	0,89	1,09
PR06	Hdo1	0,96	0,88	0,99	1,04	0,70	0,93	1,37
PR06	Hdo2	0,98	0,84	1,01	1,07	0,90	0,93	1,11
PR06	Hdo3	0,98	0,81	1,09	1,00	0,81	0,96	1,18
PR06	Hdo4	0,98	0,85	1,09	0,99	0,84	0,96	1,12
PR07	Hdp1	0,98	0,86	1,05	0,94	0,80	0,99	1,16
PR07	Hdp2	0,95	0,95	1,22	0,95	0,84	1,06	1,20
RJ08	Hdo	0,91	0,95	0,97	1,03	0,84	0,95	1,16
RJ08	Ho1	0,94	0,85	0,97	1,03	0,77	0,88	1,17
RJ08	Ho2	0,95	0,83	0,99	1,04	0,82	0,87	1,09
máximo		0,98	1,00	1,22	1,43	1,21	1,20	1,37
mínimo		0,86	0,70	0,97	1,09	0,94	0,70	0,95
média		0,95	0,84	1,07	1,26	1,04	0,83	1,10
dp		0,03	0,07	0,07	0,09	0,06	0,09	0,08
C_var		2,94	8,30	6,97	7,05	6,19	10,29	7,29

IA (aromaticidade): 3057-3050 cm^{-1} / 2934-2928 cm^{-1} (Cunha, 2005); IAI (aromaticidade): 1620-1600 cm^{-1} / 2940-2900 cm^{-1} (Chefetz et al., 1996); IH (hidrofobicidade) 2934-2928 cm^{-1} / 1080-1050 cm^{-1} (adaptado de Freixo et al., 2002); IR1 (reatividade): 1720-1700 cm^{-1} / 1660-1630 cm^{-1} ; IR2 (reatividade): 1720-1700 cm^{-1} / 1545-1505 cm^{-1} ; IAMI (amida I): 1660-1630 cm^{-1} / 2940-2900 cm^{-1} (Inbar et al., 1989); IAMII (amida II): 1545-1505 cm^{-1} / 2940-2900 cm^{-1} .

Pela análise de correlação entre os índices obtidos pelo infravermelho (Tabela 20), observou-se que o IAMI, que indica a presença de N como amida (banda I) apresenta correlação positiva com o IAI (aromaticidade) de 0,861 e negativa com IR1 (reatividade) de -0,479, sendo estes resultados indicativos da menor quantidade de grupos alifáticos em 2940-2900 cm^{-1} e da menor expressão da amida na reatividade dos AH, respectivamente. O IAMII, que indica N como (amida II) apresentou correlação negativa com IR1 e IR2 (-0,49 e -0,43), o que assim como o IAM1 indica a menor participação da amida na reatividade dos AH.

Tabela 20: Correlações de Pearson obtidas a partir dos espectros de infravermelho.

	IA	IAI	IH	IR1	IRII	IAMI	IAMII
IA	1	-0,263	0,001	-0,040	-0,011	0,040	0,039
IAI		1	0,368	-0,145	0,477	0,861	0,439
IH			1	-0,367	0,213	0,464	0,002
IR1				1	0,545	-0,479	-0,490
IRII					1	0,288	-0,430
IAMI						1	0,591

4.13 Análise de Ressonância Magnética Nuclear

A análise de amostras de ácidos húmicos purificados pela técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) já vem sendo usada ao longo dos anos e tem como objetivo a identificação e quantificação dos diferentes grupos funcionais presentes na matéria orgânica do solo. Para melhor compreensão é feita a seguir explanação da interpretação dos resultados.

Entre os resultados obtidos por essa técnica, destaca-se que no processo da degradação oxidativa da lignina diminui a intensidade dos sinais atribuídos a grupos aromáticos oxigenados (145 – 160ppm) e metoxílicos (50-62ppm) (Guggenberger et al., 1994). Ainda, a degradação dos anéis aromáticos da lignina leva a diminuição dos grupos aromáticos oxigenados e dos picos atribuídos a grupos aromáticos desse material (112 – 120ppm), com a concomitante conversão dos picos aromáticos para um pico simples e largo em 132ppm, que é atribuído a C aromático e a C substituído (Preston, 1996).

Com base nessas premissas, também podem ser interpretados os dados de RMN dos ácidos húmicos provenientes de Organossolos. Para facilitar a interpretação dos espectros, as Figuras 36 e 44 serão utilizadas como referência, uma vez que os dois perfis representados (RJ02 e RJ08) têm menor influência antrópica dentre os Organossolos. Esses espectros mostram picos elevados em 30ppm, característico de grupos carbono alquila (30-0ppm), indicando estrutura mais recalcitrante e com maiores conteúdos de estruturas associadas à lignina e C-alquila de cadeia longa (Novotny, 2004). Esse tipo de estrutura tende a acumular durante o processo de decomposição da matéria orgânica do solo e o C-alquila contribui para a região alifática do espectro de ^{13}C RMN. Logo, o resultado indica material muito humificado, porém com alta aromaticidade. Isso está de acordo com as características desses dois perfis, de estágio inicial de decomposição de acordo com as características químicas e físicas apresentadas anteriormente.

Esses dois perfis (RJ02 e RJ08) apresentam pequenos picos na faixa entre 145 e 160ppm, atribuídos a grupos aromáticos oxigenados e metoxílicos (50-62ppm) (Novotny, 2004). O mesmo é observado nos horizontes Hd1 e 2Hbd3, do perfil RJ01 (Figura 36), horizonte 2Hbd do perfil RJ03 (Figura 38) e horizonte Hdo4 perfil PR06 (Figura 42). Um ponto em comum nesses perfis e em alguns horizontes é que eles encontram-se saturados por água a maior parte do ano, o que diminui consideravelmente os processos de decomposição acelerada do material orgânico permanecendo apenas a decomposição anaeróbica do material

ali depositado. Observação especial deve ser feita em relação ao horizonte Hd1 do perfil RJ01 (Figura 36). Esse horizonte, há alguns anos atrás, foi queimado e, nesse caso, o que pode ter expressado o resultado observado foi o material orgânico recentemente depositado, pois a área encontra-se hoje completamente recoberta com gramíneas (Figuras no anexo II).

A degradação microbiana da matéria orgânica do solo leva ao acúmulo de estruturas parafínicas (C-alquila 0-50ppm), quer seja de origem vegetal (como cutina e suberina), resistente à degradação microbiana (Baldock et al., 1992; Preston, 1996), ou de neossíntese microbiana (Baldock et al., 1990).

A presença de C-alquila (0-50ppm) é menos expressiva nos perfis RJ02 e RJ08 em comparação aos demais horizontes 2Hbd1, 2Hbd2 e 2Hbd3 no perfil RJ01, horizontes Hdp1 e Hdp2 no perfil RJ03, horizontes 2Hbd1 e 2Hbd2 no perfil RJ04, horizonte Hdo2 no perfil MA05 e Hdo3 no perfil PR06. O que torna semelhantes esses perfis e horizontes é que os perfis RJ02 e RJ08 encontram-se em estágio de menor alteração enquanto os horizontes 2Hbd2 e 2Hbd3 no perfil RJ01, 2Hbd e 2Hbd no perfil RJ03 e Hdo4 no perfil PR06 ocorrem em maior profundidade no perfil e estão protegidas (pela condição de excesso de água) da decomposição aeróbica acelerada, ou são horizontes que recebem aporte de material orgânico diretamente (Hd1 no perfil RJ01, Hdp1 no perfil RJ03, Hdo1 no perfil MA05).

A região característica de C-alifático oxigenado (de 50 a 110ppm) da matéria orgânica do solo é considerado como carbono lábil (Figuras 37, 38, 39, 40, 44). Nessa região do espectro de C RMN ocorrem contribuições importantes de carbono da celulose (O-alquila e di-O-alquila, 62-112 ppm), material protéico e lignina (metoxila e/ou C protéico, 50-62 ppm).

Os perfis que apresentaram um conteúdo de carbono lábil mais elevado, logo mais susceptível a decomposição, foram os perfis RJ02, RJ08 e com intensidade média de decomposição ou uma susceptibilidade intermediária foram os perfis RJ01, RJ03, RJ04, PR06, apresentando os perfis MA05 e PR07 reduzida susceptibilidade de decomposição da matéria orgânica depositada.

Os espectros de ressonância magnética nas Figuras 40, 41, 42 e 43 indicam estágio mais avançado de decomposição do material orgânico nos perfis MA05, PR06 e PR07. A forma dos espectros resulta, possivelmente, da degradação de anéis aromáticos da lignina, o que leva a diminuição do conteúdo de grupos aromáticos oxigenados e a presença de pico atribuído a grupos aromáticos desse material (112-120 ppm). Também pode ser observado nas Figuras 40, 41, 42, o aparecimento de um pico simples e largo em 132 ppm atribuído a C aromático e C-substituído (Preston, 1996).

Uma das características indicadas pelos espectros de RMN desses solos e horizontes é à heterogeneidade do material orgânico depositado. As Figuras 40 e 41 referem-se ao mesmo perfil no Maranhão (MA05), com horizontes de períodos de deposição diferentes. O Organossolo MA05 encontra-se a margem de um lago que durante o ano, nos períodos de cheia, recebe novos resíduos vegetais de diferentes origens e locais. Os perfis PR06 e PR07 (Figuras 42 e 43) possuem, como diferencial, a localização em ambiente de planalto em clima temperado; ainda, o perfil PR07 foi queimado recentemente.

Na região do carbono aromático, por sua vez, os sinais da região 145-160 ppm (O - aromático) e 112-124 ppm (aromático) podem ser considerados como de grupos lábeis ou pouco decompostos, pois ambos podem ser atribuídos à lignina. Picos na região 112-124 ppm (aromático) também foram observados nos perfis, enquanto o carbono aromático de grupamentos fenólicos ocorreu muito pouco no perfil RJ01, com maior intensidade de sinal no perfil RJ02 e RJ08, foi observado apenas no horizonte 2Hbd do perfil RJ03, e não foi observado nos perfis RJ04, MA05, PR06 e PR07. Estes resultados indicam que os perfis RJ02 e RJ08 apresentam material orgânico com maior susceptibilidade à decomposição microbiana, uma vez drenada, portanto, maior fragilidade ambiental e riscos de degradação.

No perfil PR07 (Figura 43), no horizonte 2Hbd1 do perfil RJ01 (Figura 36), e no horizonte Hdo2 perfil MA05 (Figura 40) pode se notar o desaparecimento da maioria dos picos atribuídos ao carbono lábil da matéria orgânica do solo. Foi observado nessas amostras um pico estreito e bem pronunciado em 30 ppm, além de um pico característico em 132 ppm, associado à degradação dos anéis aromáticos da lignina. O processo de queima leva à diminuição do conteúdo dos grupos aromáticos oxigenados o que pode ter favorecido a conversão dos picos aromáticos a um pico simples em 132 ppm que, possivelmente, são atribuídos a C-aromático e C-substituído (Novotny, 2004).

Todavia, Kögel-Knabner et al. (1991) afirmam não ser conhecida uma via metabólica que leve a perda de oxigênio de grupos aromáticos. Já Guggenberger et al. (1994) atribuem o aumento de anéis aromáticos C-substituído encontrados em estruturas aromáticas recalcitrantes a origem diferente da lignina.

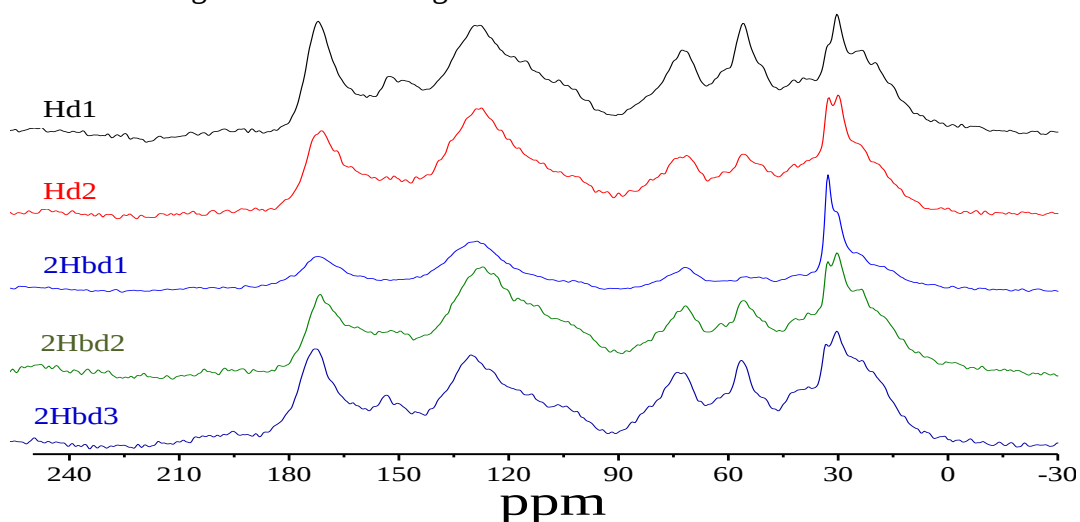


Figura 36: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil RJ01.

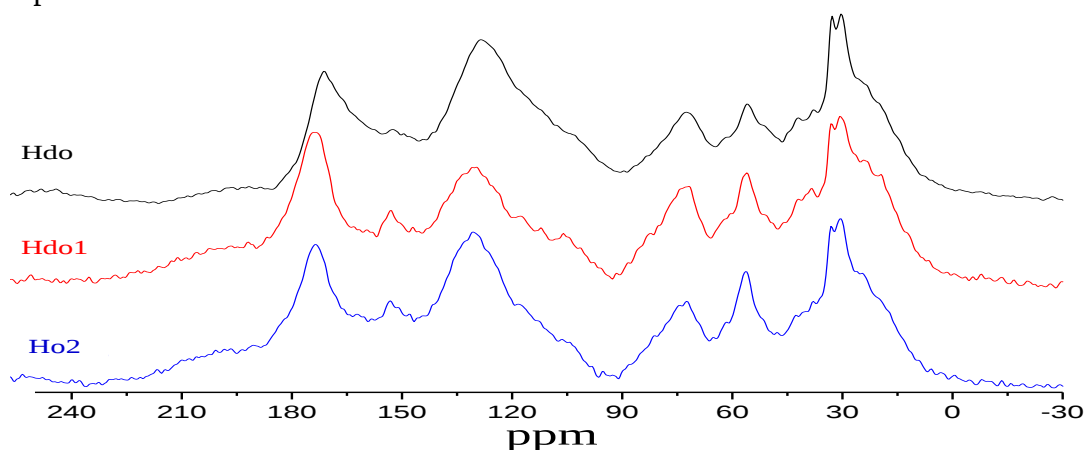


Figura 37: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil RJ02.

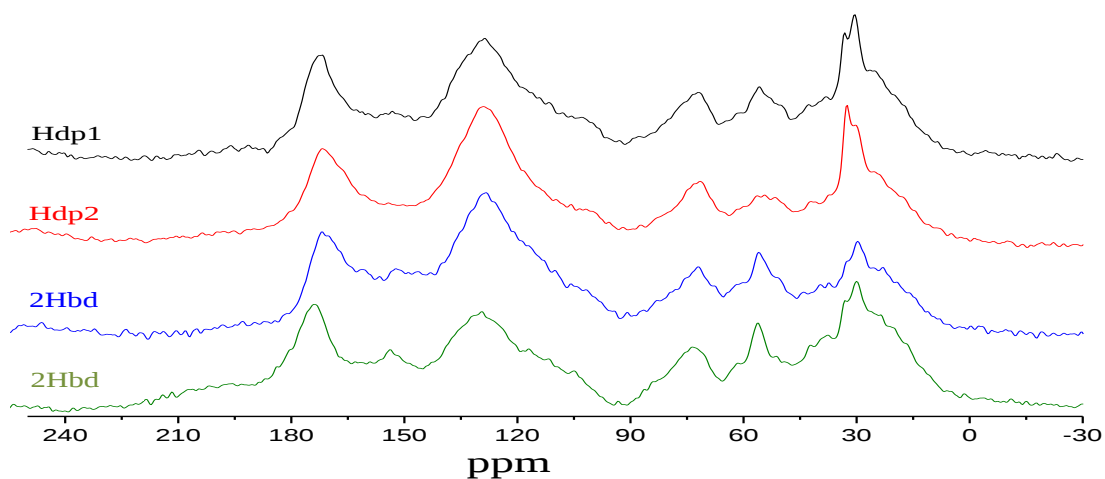


Figura 38: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil RJ03.

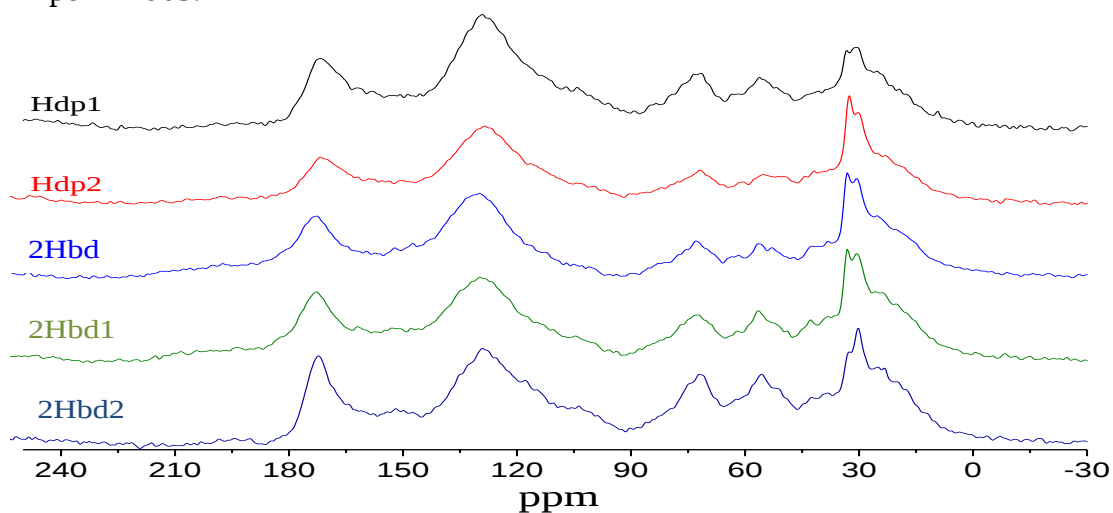


Figura 39: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil RJ04.

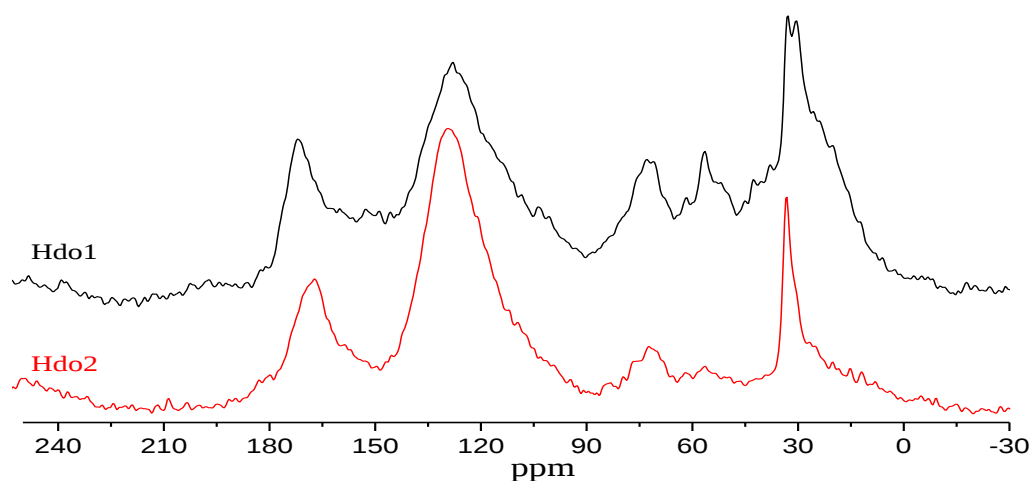


Figura 40: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil MA05, horizontes Hdo1 e Hdo2.

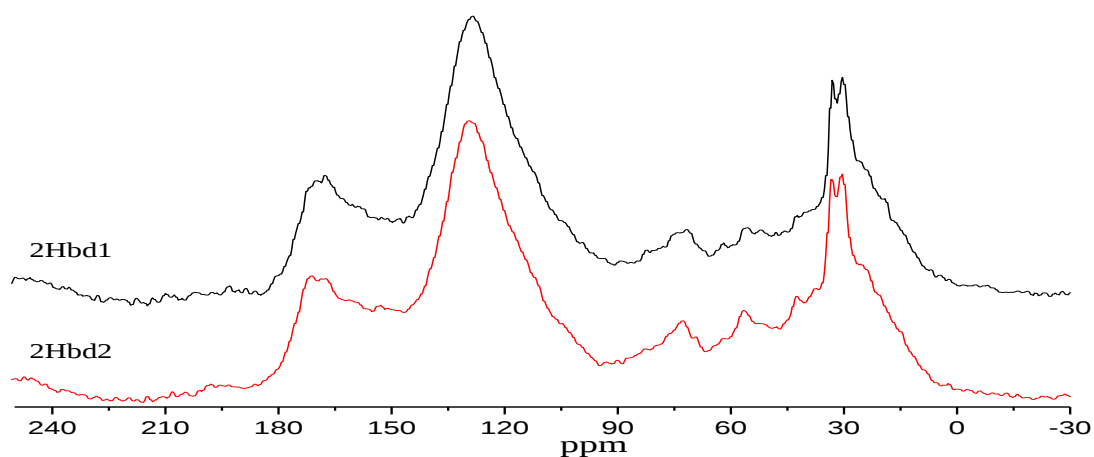


Figura 41: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil MA05, horizontes 2Hbd1 e 2Hbd2.

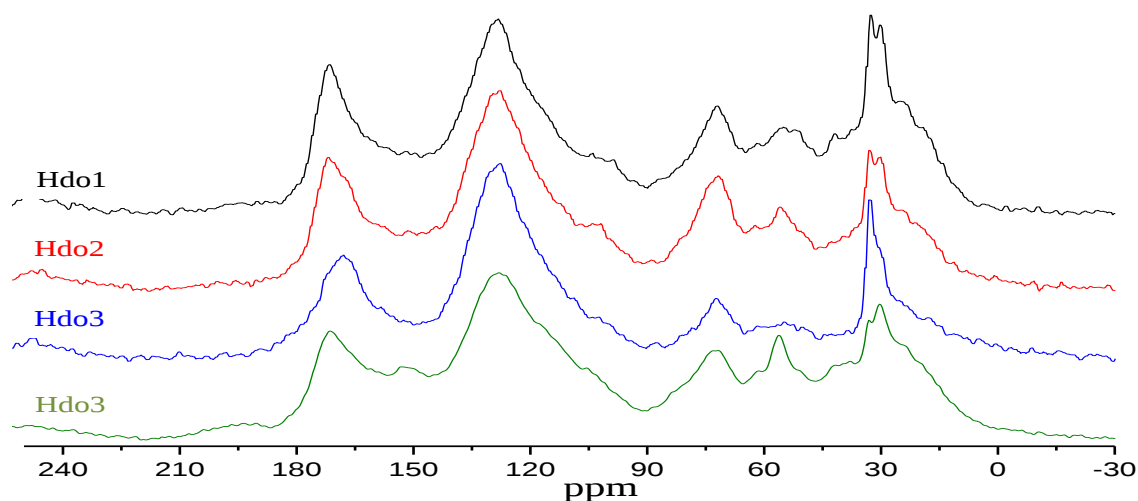


Figura 42: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil PR06.

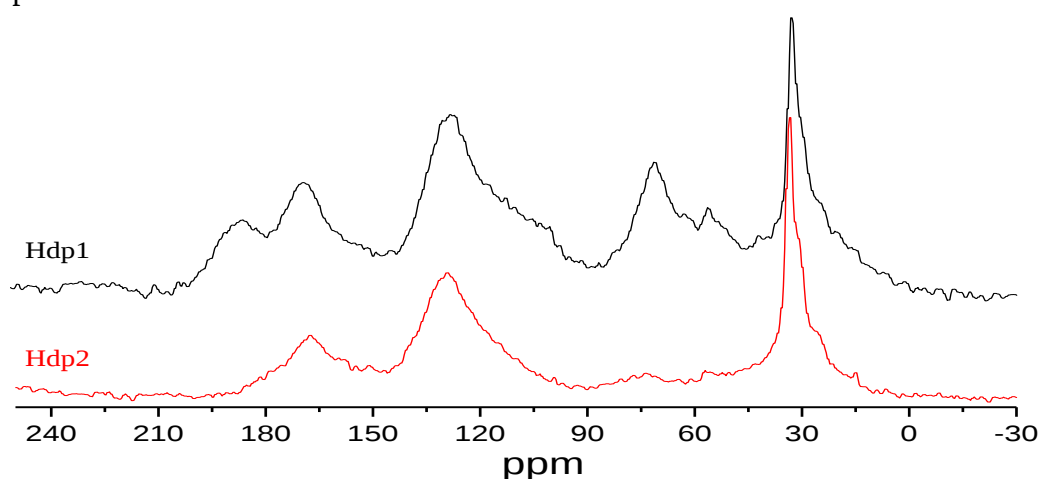


Figura 43: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil PR07.

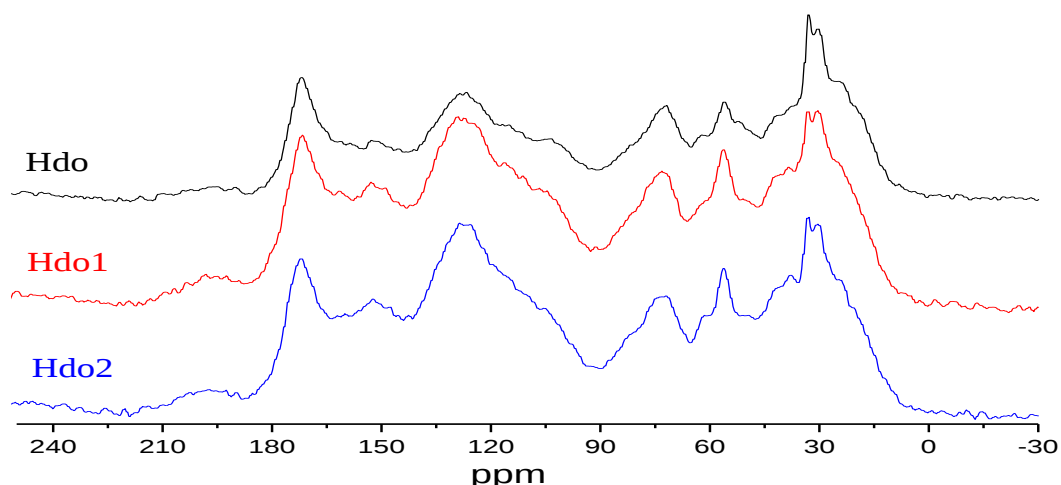


Figura 44: Espectros de ressonância magnética nuclear de amostras de ácidos húmicos do perfil RJ08.

4.14 Análise Quimiométrica (Estatística Multivariada) dos Dados Químicos e Espectroscópicos

Na análise multivariada é comum, em um grande conjunto de dados, alguns grupos de variáveis moverem-se junto, indicando que são correlacionadas. Uma das causas para isso é que mais de uma variável podem estar medindo o mesmo comportamento de “governo” ou “força motriz” desse sistema (por exemplo, pH do solo que controla diversos outros parâmetros, tais como CTC, disponibilidade de nutrientes, valor V% etc). Há sistemas que apresentam somente algumas dessas forças motrizes, todavia é sabido que uma variedade de técnicas instrumentais permite medir diversas variáveis do sistema submetidas às mesmas forças motrizes. Quando isso acontece, pode-se tirar proveito dessa redundância de informações e para simplificar isso se pode substituir um grupo de variáveis correlacionadas por uma única nova variável (Pielou, 1984; Manly, 1994; Novotny, 2004; Landim, 2000).

A rigorosidade quantitativa da análise de componentes principais (ACP) permite a simplificação, gerando novo conjunto de variáveis, os fatores ou componentes principais, onde cada fator é uma combinação linear das variáveis originais. Todos os fatores são ortogonais a cada outro, assim não há informação redundante, porém há uma infinidade de modos para se construir uma base ortogonal de dados. O método de ACP seleciona essa base em função da ordem decrescente da variabilidade dos dados originais, o que permite extrair a variância maximizada dentro de cada fator que foi extraído do conjunto original dos dados. Com isso as novas variáveis geradas possuem a máxima variância e são não correlacionadas (Pielou, 1984; Manly, 1994; Landim, 2000; Novotny, 2004).

A análise de componentes principais apresenta algumas vantagens quando se deseja redução do número de variáveis como a ortogonalidade das novas variáveis, não se tendo informações redundantes e, além disso, a técnica permite a manutenção de boa parte da variância total do conjunto de dados. Isso é devido à técnica que não permite que as variáveis sejam eliminadas do modelo, como na análise de regressão múltipla “stepwise”, mas atribui-se peso menor as variáveis de menor variância. Devido à ortogonalidade das novas variáveis é possível isolar diferentes efeitos (forças motrizes), pois cada componente principal terá um comportamento independente (Manly, 1984; Landim, 2000; Regazzi, 2000; Novotny, 2004).

Quadros et al., 1996 apud Novotny (2004), estudando as características químicas e físicas de solos cultivados com eucalipto, utilizaram a análise de componentes principais e reduziram um conjunto original de 6 variáveis preditas e 92 preditoras para apenas 2 e 20 variáveis, respectivamente. De posse dessas novas variáveis conseguiram correlacionar certas características do solo com a produtividade do eucalipto e concluíram que a análise de

componentes principais, associada à análise de regressão, pode ser um método adequado para se avaliar a produtividade do eucalipto. Novotny et al. (1999), em experimento com diferentes sistemas de preparo do solo, usaram ACP para reduzir o número de variáveis e identificar a estrutura da relação entre as variáveis, gerando novas variáveis, incluindo uma indicadora da intensidade de cultivo.

4.14.1 Análise multivariada aplicada às características químicas e físicas do solo e da matéria orgânica

Neste estudo, para a avaliação dos resultados das análises químicas e físicas do solo, os dados foram padronizados (média zero e desvio padrão unitário) e a seleção de fatores (número de componentes principais) foi efetuada utilizando-se o método de Kaiser (Kaiser, 1960, 1974), ou seja, se extraiu apenas aqueles fatores cujo autovalor fosse maior do que 1 (um). Utilizando-se esse critério quatro componentes principais capturaram 86% da variância total dos dados originais (Tabela 21). Após a rotação “varimax” e baseado nos carregamentos foi proposta a seguinte interpretação e nomenclatura dos fatores:

O fator 1, responsável pela captura de 41% da variância total, foi caracterizado pelos aumentos das concentrações de hidrogênio (H^+), acidez potencial ($H + Al$), Valor T (T), de matéria orgânica (MO), de carbono orgânico (CO), de nitrogênio (N), da fração ácido húmico (C-FAH), da fração humina (C-HUM), da porcentagem da fração humina (%C-HUM) e do extrato alcalino (EA). O fator 1 também foi caracterizado pela redução da densidade do solo. Como a maioria dessas características está relacionada à geração de cargas no solo, principalmente da MO, o fator 1 foi denominado de “fator carga”.

O segundo fator foi responsável pela captura de 16% da variância total, caracterizado pelo aumento de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), valor S (S) e valor V (V). Baseado nisso, o fator 2 foi chamado de “fator bases”.

O terceiro fator respondeu por 15% da variância total capturada, caracterizando-se pelo aumento da concentração de alumínio e da relação Al/HAl e pela redução do pH em água e do pH em KCl. Assim esse fator foi denominado “fator acidez”. Já o quarto fator respondeu por 13% da variância total, sendo caracterizado pelo aumento do %C-FAF e diminuição da relação C-FAH:C-FAF, sendo denominado “fator AF”.

A representação dos escores desses fatores (Figura 45) indicou pequeno ordenamento de alguns grupos de horizontes. Esse ordenamento positivo esteve relacionado ao teor de matéria orgânica, carbono, nitrogênio, C-FAH, C-HUM, EA e %C-HUM e a maior concentração de cargas de atributos como, H^+ , $H + Al$ e valor T. Os ordenamentos negativos e agrupamentos de outros horizontes foram mais relacionados à densidade do solo (Tabela 21). Os menores valores de densidades foram observados nas amostras Hdo2 e Hdo1 (RJ08), Hdo, Ho1 e Ho2 (RJ02), 2Hbd2 e 2Hbd3 (RJ01), 2Hbd (RJ03), 2Hbd2 (RJ04), Hdo1 (PR06), Hdo (RJ08) (quadrantes 2 e 3). Esses horizontes orgânicos se encontravam em estágio menos alterado por atividades antrópicas, com material mais lábil e com maior potencial de perdas por decomposição ou subsidência.

Os horizontes Hdo3 e Hdo4 (PR07), Hdo1, Hdo2, 2Hdp1 e 2Hdp2 (MA05) (quadrantes 1 e 4) apresentaram os maiores valores de Ds (para F1) e possuem elevados teores de bases como Ca^{2+} e Mg^{2+} , com alto valor V e Valor S (para F2).

Na representação da análise de componente principal (Figura 46) a primeira e a terceira componentes possuem 56,45% da variância total. Onde o ordenamento positivo dos horizontes foi relacionado ao teor de alumínio e o ordenamento negativo foi mais influenciado pelo pH do solo. Todavia, nessa componente os horizontes com mais material orgânico lábil e mais susceptíveis a decomposição se agruparam melhor (quadrantes 2 e 3) horizontes 2Hbd2 e 2Hbd3 (RJ01), Hdo, Ho1 e Ho2 (RJ02), Hdo, Ho1 e Ho2 (RJ08) e 2Hbd2 (RJ04).

Para os quadrantes 1 e 4 se agruparam os horizontes com material orgânico mais recalcitrante, ou seja: 2Hbd1 (RJ01); Hdo2, 2Hbd1 e 2Hbd2 (MA05); Hdo3 (PR06) e Hdp2 (PR07).

Tabela 21: Carregamento dos fatores calculados usando rotação varimax normalizada.

Factor Loadings (Varimax normalized) (Dados std.sta)				
Extraction: Principal components (Marked loadings are >.700000)				
Variáveis	Carga Fator 1	Bases Fator 2	Acidez Fator 3	AF Fator 4
pH água	-0,55483	-0,014534	-0,738175	0,091027
pH KCl	-0,44939	-0,056697	-0,805311	0,166860
Ca ²⁺	0,10115	0,794942	-0,364524	-0,0313932
Mg ²⁺	0,11612	0,862000	0,354348	-0,078279
K ⁺	-0,24357	0,552518	0,601386	0,303417
Al ³⁺	0,19456	-0,172069	0,874224	-0,25611
H ⁺	0,89965	-0,025856	0,177815	-0,330681
H + Al	0,87078	-0,308794	0,147515	-0,242305
T	0,89358	0,053343	0,148228	-0,306643
S	0,14198	0,944716	0,015588	-0,195383
V	-0,41740	0,867825	0,014973	-0,096041
Al/HAl	-0,42073	0,200294	0,831881	-0,087652
P	-0,23184	-0,225776	-0,371395	0,527757
MO	0,95327	0,044432	0,039149	-0,201939
CO	0,95725	0,077189	0,115185	-0,197046
N	0,96399	0,137786	0,089122	-0,021538
C:N	0,55238	-0,001091	0,126083	-0,686249
C-FAH	0,85932	-0,145782	-0,011566	-0,387870
C-FAF	0,56086	-0,298702	-0,058603	0,614770
C-HUM	0,92633	0,160771	0,083466	-0,158022
%C-FAH	-0,33543	-0,396073	-0,462000	-0,501888
%C-FAF	-0,35213	-0,365726	-0,183635	0,761546
%C-HUM	0,76371	0,338607	-0,028662	0,124671
EA	0,89599	0,338607	-0,028661	0,124671
C-FAH:C-FAF	0,42835	0,099128	0,042409	-0,788059
EA:C-HUM	-0,64275	-0,468365	-0,289946	-0,168553
Ds	-0,78601	0,158866	-0,382001	-0,228500
Expl. Var.	11,22947	4,406338	4,012954	3,613029
Prp. Total	0,41591	0,1631198	0,148628	0,133816

*Carregamentos em negrito são superiores a 0,7.

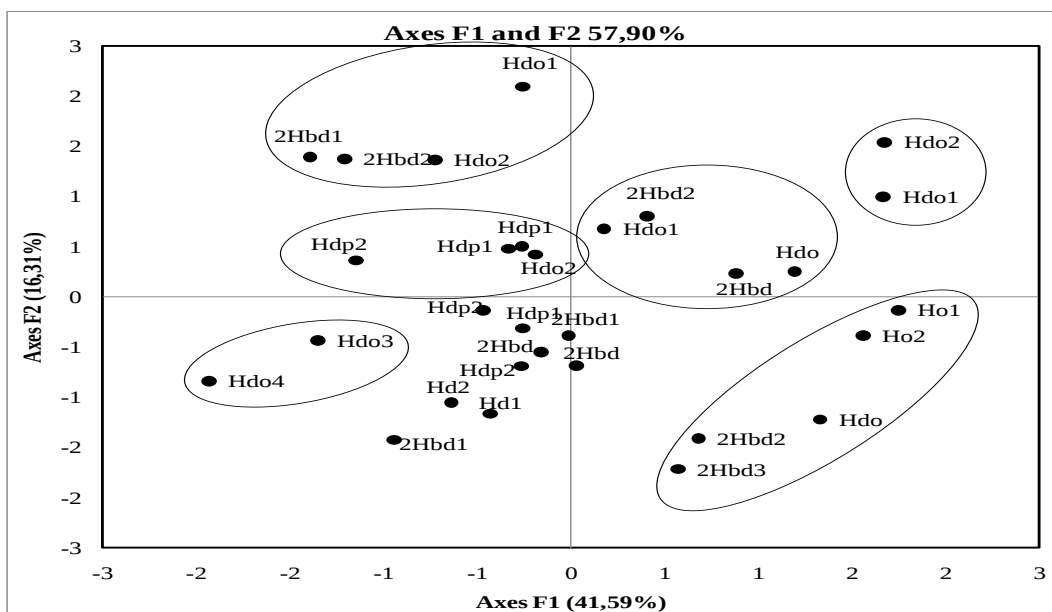


Figura 45: Dispersão dos escores das análises químicas dos dois primeiros componentes principais dos horizontes orgânicos.

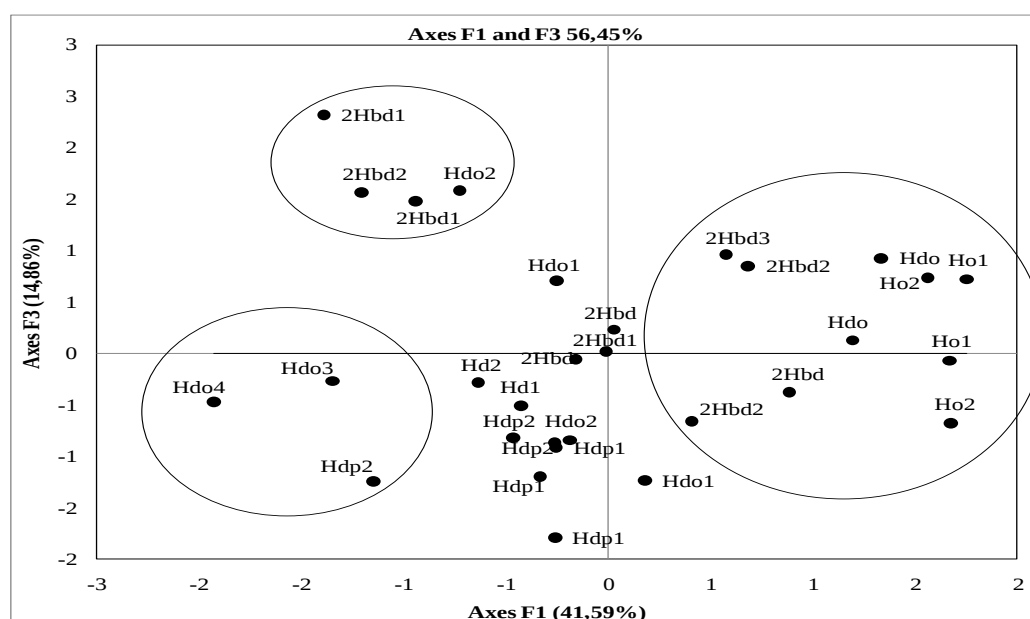


Figura 46: Dispersão dos escores das análises químicas da primeira e da terceira componente principal dos horizontes orgânicos.

A primeira e a quarta componente possuem 54,97% da variância total, e nessa componente destacaram-se positivamente na F4 o %C-FAF e negativamente o C-FAH:C-FAF. Com essas variáveis novamente foram agrupados os horizontes com material orgânico mais lábil (quadrante 2 e 3) e aqueles com material mais recalcitrante (quadrante 1). No quadrante 4 agruparam-se os horizontes Hd1 e Hd2 (RJ01), onde houve queima natural e posterior recobrimento com material orgânico mais lábil, e que possuem teores de carbono da fração ácido fúlvico comparativamente superiores aos demais horizontes orgânicos, o que explica o fato de terem sido isolados em grupo a parte (Figura 47).

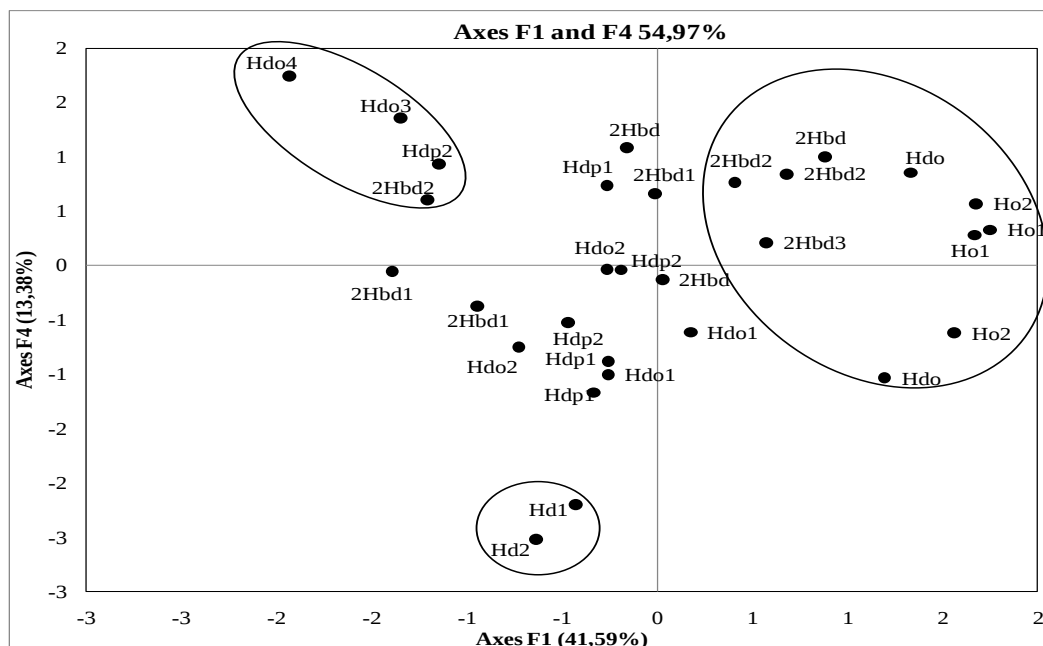


Figura 47: Dispersão dos escores das análises químicas da primeira e da quarta componente principal dos horizontes orgânicos.

4.14.2 Análise de resolução multivariada de curvas aplicada aos espectros de RMN

Para os espectros de RMN optou-se pela técnica de resolução multivariada de curvas (MCR). Os objetivos básicos da MCR são: a determinação do número de componentes que coexistem em um sistema químico; a obtenção dos espectros puros desses componentes (análise qualitativa); e os perfis da concentração de cada componente (análise quantitativa).

Essa análise é precedida por uma análise de componentes principais (ACP) para estimar o número de componentes na mistura. Após isso, a rotação da ACP é calculada sem as condições de contorno de ortonormalidade (dessa maneira terá infinitas soluções). Para resolver isso, novas condições de contorno são adotadas (por exemplo, concentrações não negativas e espectros não negativos). Dessa maneira, quando os objetivos da MCR são alcançados, é possível avaliar as fontes subjacentes “reais” da variação dos dados, e então os resultados com significado físico (e.g.: composição e concentrações) são facilmente interpretáveis (Novotny et al., 2009).

Para melhor entendimento dos resultados de MCR faz-se a seguir uma descrição da composição dos espectros puros avaliados a partir da RMN. A maioria dos horizontes apresenta em seus espectros de RMN picos elevados em 33 ppm, característico de grupos polimetilênicos cristalinos e esse sinal pode ser atribuído a ácidos graxos de cadeia longa (ceras, cutina e suberina). Esse tipo de composto, normalmente recalcitrante, tende a acumular no solo com a humificação, devido à sua hidrofobicidade e forte associação com a fração mineral do solo. Na avaliação dos espectros dos horizontes Hdo2-MA05, Hdo3-PR06, Hdp2-PR07, 2Hbd1-MA05, 2Hbd2-MA05 observa-se a presença de grupos aromáticos condensados (130 ppm) e funcionalizados (167 ppm – grupos carboxílicos aromáticos), que podem ser indicativos de material carbonizado alterado.

As amostras dos horizontes Hdo, Ho1 e Ho2 perfil RJ08 apresentaram os menores conteúdos desses grupos recalcitrantes e elevados conteúdos dos grupos lábeis (alto teor de resíduos vegetais): metoxila (56 ppm) e O-arila (153 ppm), provavelmente da lignina; O-alquila (72 ppm) e di-O-alquila (102 ppm) de carboidratos (celulose), que possivelmente deve estar parcialmente oxidada a ácidos glucurônicos (sinal de grupos carboxílicos a 173 ppm),

embora a presença de ácidos graxos (22 ppm e 173 ppm) não possa ser descartada. As demais amostras apresentam conteúdos intermediários entre esses dois extremos.

Os espectros puros estimados por MCR são apresentados na Figura 48. Um dos componentes da mistura binária proposta pode ser interpretado como estruturas lábeis (lignina, carboidratos parcialmente oxidados a ácidos glucurônicos, aminoácidos e grupos alifáticos) e o outro componente como estruturas recalcitrantes (aromáticos condensados e funcionalizados com grupos carboxílicos e grupos polimetilênos cristalinos e amorfos, que são essencialmente hidrofóbicos, o que explica sua recalcitrância).

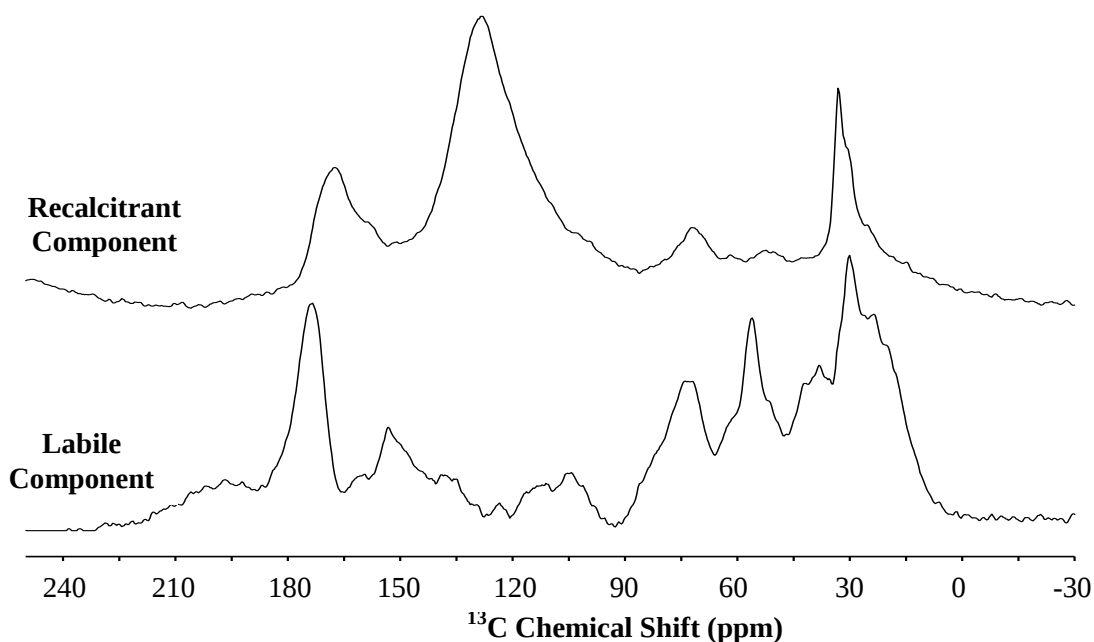


Figura 48: Espectros estimados por MCR para os componentes lábeis e recalcitrantes nas amostras de ácidos húmicos dos Organossolos.

Na Figura 49 é representada a proporção estimada dos componentes lábeis e recalcitrantes nas amostras de ácidos húmicos dos Organossolos.

Os horizontes Hdo, Ho1, Ho2 (perfil RJ08); Ho1, Ho2 (perfil RJ02); Hd1, Hbd3 (perfil RJ01); 2Hbd (RJ03) e 2Hbd2 (RJ04) apresentaram concentrações de carbono lábeis superiores a 40%, mostrando que esses horizontes apresentam alto potencial de perdas por oxidação (mineralização) do material orgânico. O perfil RJ08 apresentou-se como o de maior potencial de subsidência e degradação, tendo a menor concentração de material mais recalcitrante. Todavia, os horizontes com a maior concentração de material lábil e, por conseguinte menor concentração de material recalcitrante foram, em ordem decrescente, os horizontes: Ho2 (RJ02) > 2Hbd (RJ03) > 2Hbd3 (RJ01). O horizonte Ho2 – RJ02 encontra-se em ambiente natural, saturado com água constantemente e a mais de 40 cm de profundidade no perfil, o que contribuiu para a preservação da matéria orgânica. Os horizontes 2Hbd – RJ03 e 2Hbd3 – RJ03, encontram-se protegidos por camadas Cg e Cbg, a 38 e 116 cm de profundidade, respectivamente.

O perfil RJ04 apresenta um gradiente com aumento da concentração de material mais lábil em profundidade, mostrando que o intenso cultivo agrícola com constante revolvimento do solo pode levar à degradação seletiva da MO mais lábil e com isso ao acúmulo relativo de material mais recalcitrante em superfície. Esse mesmo comportamento pode ser observado no perfil RJ03, que foi cultivado por mais de 15 anos. Porém, a maior concentração de material lábil em superfície, no horizonte Hdp1, é devida à adição, pelo pastejo rotacionado, de material orgânico recente em estágio intermediário de decomposição. Este resultado mostra

que a mudança no manejo do Organossolo para sistema com adição de matéria orgânica pode favorecer, em longo prazo, o re-acúmulo de material lábil propiciando a redução na contribuição de material recalcitrante na mistura.

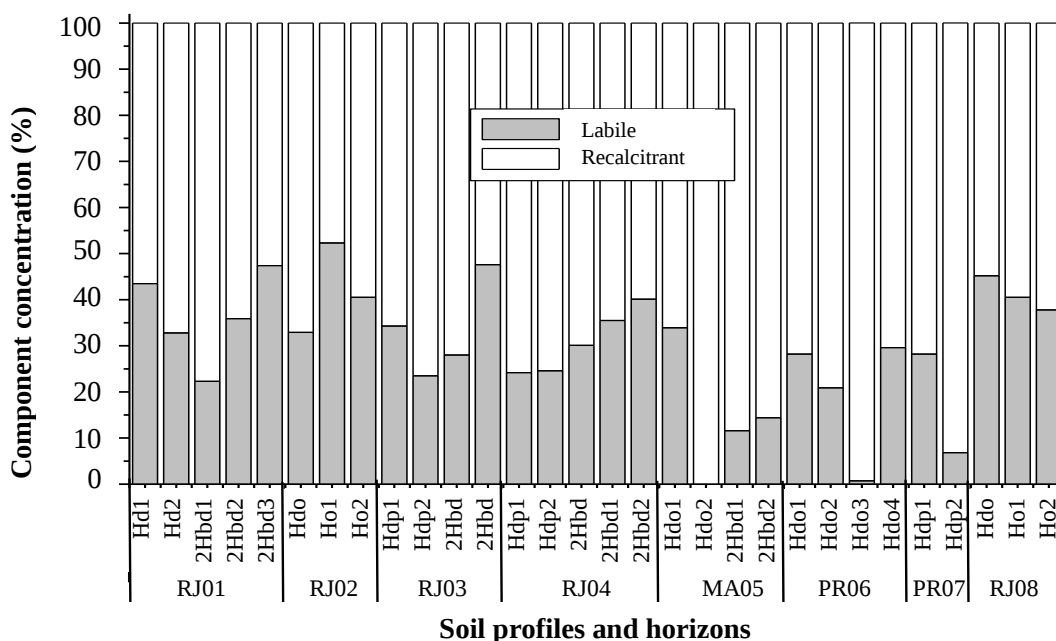


Figura 49: Concentração de componentes lábeis e recalcitrantes nos horizontes das amostras de ácidos húmicos.

O perfil MA05 apresentou a maior concentração de material recalcitrante, apesar de apresentar um gradiente no perfil. O horizonte Hdo1 mostrou a maior concentração de compostos lábeis, possivelmente devido ao aporte de material que esse solo recebe todos os anos. Já o horizonte Hdo2 possui domínio de material recalcitrante, sendo o espectro original rico em compostos aromáticos funcionalizados e polimetilênos e em maior expressão em relação às demais amostras. Também apresenta ITG pouco maior que o do horizonte Hdo1 (3,04 para Hdo1 e 3,38 para Hdo2, Tabela 16, página 67) assim como o Q_{máx} (484,7 para Hdo1 e 490,9 para Hdo2, mesma tabela) o que corrobora a maior recalcitrância do material orgânico. Os horizontes 2Hbd1 e 2Hbd2 encontram-se abaixo de camada mineral Cg e apresentam material muito mais recalcitrante comparado aos demais, o que indica uma condição ambiental diferente quando da formação e estabilização da MO desses horizontes.

O horizonte Hdo3 – PR06 apresentou-se muito semelhante ao horizonte Hdo2 – MA05 e apresenta valor de ITG (4,34, Tabela 16, página 67) maior que os das camadas superficiais (Hdo1, valor de ITG de 3,3 e no Hdo2 de 3,74). O horizonte Hdo3 apresentou mais lignina e menos polimetilênos que os horizontes superficiais. Uma hipótese, para a alta recalcitrância da amostra do horizonte Hdo3, é a ocorrência de queima há muitos anos. Embora a amostra Hdp2-PR07 tenha apresentado material um pouco mais lábil, seu espectro é riquíssimo em compostos polimetilênos e quase não apresenta material lábil, sendo essa amostra menos aromática que as amostras dos horizontes Hdo2-MA05 e Hdo3-PR06. As amostras mais recalcitrantes, com base nos resultados da RMN foram, em ordem decrescente, as dos horizontes: Hdo2-MA05 $\cong$ Hdo3-PR06 > Hdp2-PR07 > 2Hbd1-MA05 > 2Hbd2-MA05 (Figura 49).

Os horizontes do perfil RJ08 apresentaram material orgânico mais lábeis que os dos horizontes correspondentes dos perfis RJ03 e RJ04, principalmente em relação ao RJ04, mais intensamente cultivado. Este resultado evidencia o efeito do cultivo e da drenagem nas características dos ácidos húmicos, onde os Organossolos quando drenados e cultivados

perdem compostos mais lábeis e aumenta a concentração relativa de material mais recalcitrante. Todavia, um efeito interessante pôde ser observado no perfil RJ03 onde, após vários anos de cultivo e revolvimento, observou-se aumento de estruturas lábeis (lignina, carboidratos parcialmente oxidados a ácidos glucurônicos, aminoácidos e grupos alifáticos) na composição dos ácidos húmicos extraídos do horizonte superficial, que foi atribuído a mudança no manejo da área de lavoura para pastagem (menos intenso) e com drenagem mais superficial.

4.14.3 Resultados dos carregamentos para a ACP dos espectros de FTIR

Com o objetivo de separar as bandas que geralmente se sobrepõem nos espectros de FTIR calculou-se a segunda derivada dos espectros (Starsinic et al., 1984) antes da análise de componente principal. Os resultados desta manipulação podem ser observados nas figuras 50, 51, 52 e 53 e a atribuição das bandas é dada na tabela 22. Pelos carregamentos da ACP1 (38% da variabilidade total (Figura 50), foi possível inferir que uma das maiores fontes de variação foi o conteúdo de contaminantes minerais, tais como caulinita (de baixa cristalinidade), haloisita, gibbsita e hematita (Tabela 23). Os carregamentos positivos (picos positivos) podem ser atribuídos a argilominerais como a caulinita, caulinita de baixa intensidade, haloisita, hematita, além da presença de deformação do tipo AlAlO-H na caulinita e haloisita em torno de 900 cm^{-1} , presença de estiramento de Si-O de silicatos em torno de 1100 cm^{-1} (Russel e Fraser, 1994). Por outro lado, há uma banda típica de compostos orgânicos, na forma de um estiramento aryl entre 1400 e 1500 cm^{-1} (Figura 50).

Tabela 22: Atribuição das bandas de absorção no infravermelho do espectro de FTIR em segunda derivada de ácidos húmicos.

Banda (cm^{-1})	Grupos orgânicos ^{1,2}
2966	ν_s C-H de CH_2 e CH_3 alifático
2928	ν_{as} C-H de CH_2 e CH_3 alifático
2852	ν_s C-H de CH_2 e CH_3 alifático
1724	ν C=O de COOH e parcialmente de outros C=O
1658	ν C=O de grupos amidas (bandas I de amida)
1628	Complexa resultado de ν C=C aromático, ν_{sa} COO^- , banda I de amida e parcialmente de δ água higroscópica
1598	C=C aromático, amida, ν_{sa} COO^-
1542	Banda II de amida (δ N-H), anel aromático (ν C=C)
1508	ν de C=C aromático
1475	ν de anel aromático
1460	δ de C-H alifático
1378 e 1330	Complexa de δ O-H e ν C-O fenólicos, ν_s COO^- , δ grupos CH_2 e CH_3
1266 e 1224	ν C-O e δ O-H de COOH, parcialmente de ν C-O de aryl éter
1150 e 1050	ν O-H alcoólico alifático, polissacarídeos
912	δ AlAlO-H de caulinita e haloisita, OH, COOH
832	δ C-H aromático
772	δ C-H aromático (fora do plano)

¹atribuições retiradas de: Stevenson e Goh (1971); Orlov (1985); Paim et al. (1990); Silverstein et al. (1991); Niemeyer et al. (1992); Stevenson (1994); Pavia et al. (1996); Wander e Traina (1996).

Modos vibracionais²: ν = estiramento (as = assimétrico e s = simétrico); δ = deformação.

Tabela 23: Atribuição das bandas de absorção no infravermelho dos ácidos húmicos purificados.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição ¹	Mineral ²
3698	Estiramento O - H	K, Ha
3652 (larga e fraca)	Estiramento O - H	K de baixa cristalinidade
3622	Estiramento O - H	K, Ha
3528	Estiramento O - H	G
3452	Estiramento O - H	G
3398 (fraca)	Estiramento O - H	G
3380 (fraca)	Estiramento O - H	G
1638	Deformação O - H	Água
1092	Estiramento Si - O	Ha
1032		K, Ha, G
1010	Estiramento Si - O	K, Ha
914	Deformação AlAlO - H	K, Ha
798		K, Ha, G
748		G
672		G
542	Estiramento Al - O	K, Ha
560 (fraca)		H
472		K, Ha, H
430		K, Ha, H

¹Atribuições retiradas de: Parker (1969); Rouxhet et al. (1977); Elsass e Olivier (1978); Mendelovici et al. (1979); Redon e Serna (1981); Prost et al. (1989); Russel e Fraser (1994).

Mineral²: K = caulinita; Ha = haloisita; G = gibbsita; H = hematita.

A presença de contaminantes argilominerais não é elevada, visto que o teor de cinzas nas amostras foi de 0,0 a 3,65 (Tabela 16, página 67). Cabe ressaltar que a ACP enfatiza a maior variabilidade e não o conteúdo dos atributos testados. Os carregamentos negativos (picos negativos) mostram um estiramento C=O de grupos COOH e parcialmente de outros C=O em 1740 cm⁻¹ além de estiramentos de C-H e CH_n alifáticos em torno de 2966 cm⁻¹ (Stevenson, 1994).

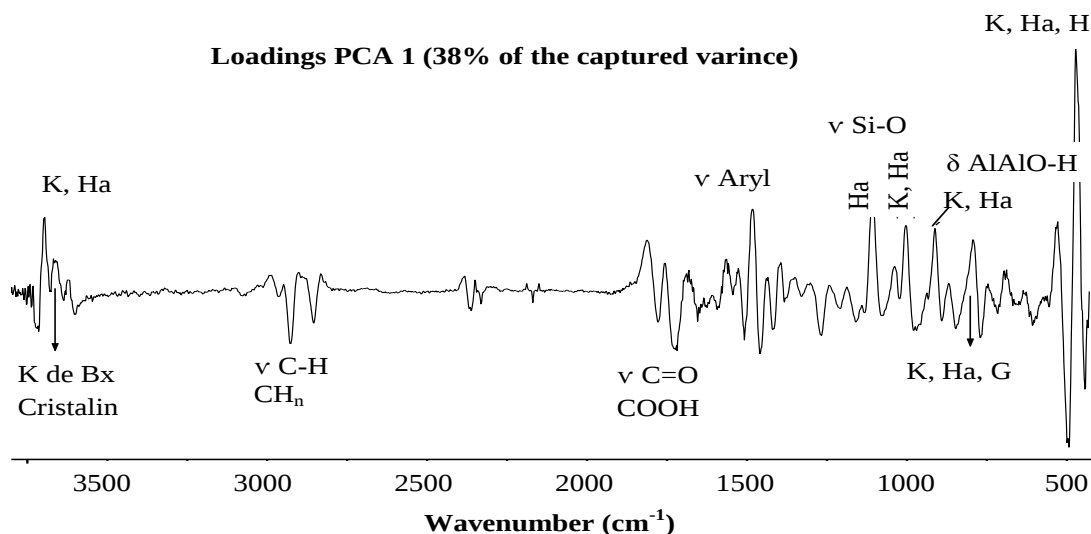


Figura 50: Carregamento dos “scores” da ACP1 para os espectros de FTIR com 38% da variância capturada. K: caulinita; Ha: haloisita; G: gibbsita; H: hematita; v: estiramento; δ: deformação angular.

A variância capturada pela ACP2 corresponde a 14% da variância total dos dados. Diferentemente do observado na ACP1, a maior variação representada por essa ACP trata-se de compostos orgânicos (Figura 51), destacando-se os carregamentos positivos e altos de estiramentos C=O de COOH e parcialmente de outros C=O em torno de 1800 cm^{-1} ; estiramentos de C=O de grupos amida (banda I de amida) em torno de 1658 cm^{-1} ; picos em torno de 1508 cm^{-1} , característico de estiramento de grupos arila; além de deformação em torno de 1475 cm^{-1} ; e estiramento em 2928 cm^{-1} , característico de C-H de CH_n alifático e um pico em 720 cm^{-1} indicando que se trata de grupos CH_2 de cadeia longa (“rocking” de grupos $(\text{CH}_2)_n$ com n maior do que 3), o que já fora observado nos resultados da RMN (grupos polimetilênicos) e um pico em torno de 1180 cm^{-1} de estiramento C-OH de carboidratos (Parker, 1969; Rouxhet et al., 1977; Elsass e Olivier, 1978).

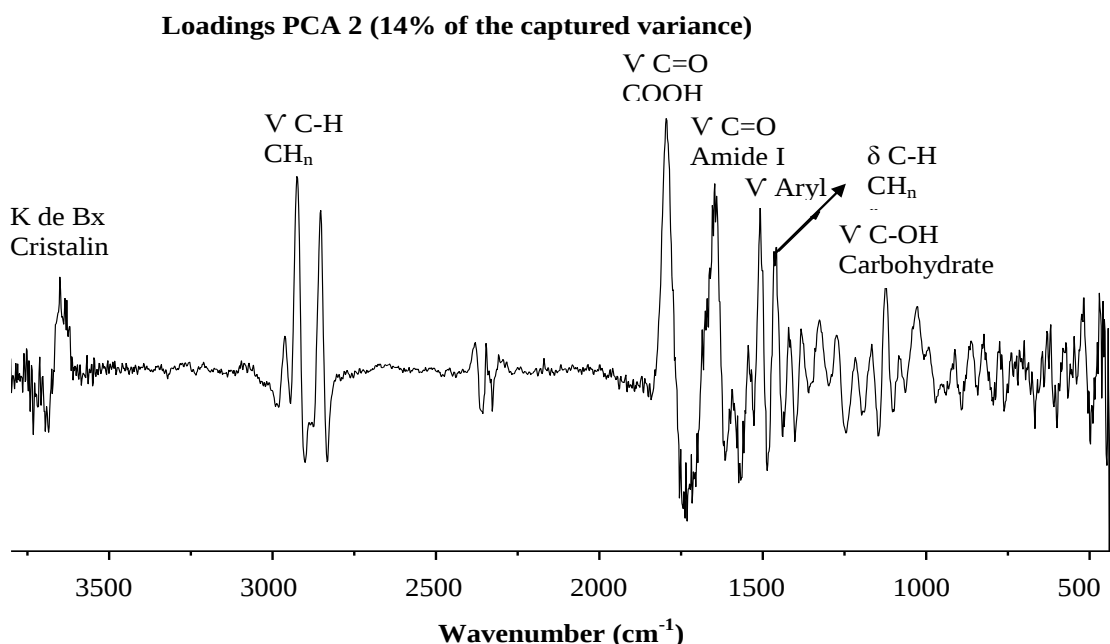


Figura 52: Carregamento dos “scores” da ACP2 para os espectros de FTIR com 14% da variância capturada. K: caulinita; v: estiramento; δ : deformação angular.

A ACP3 capturou somente 8% da variância total (Figura 53), os carregamentos que mais se destacaram foram: estiramento em 2928 cm^{-1} , característico de C-H de CH_n alifático; além de e um pico em torno de 1180 cm^{-1} de estiramento C-OH de carboidratos (Niemeyer et al., 1992; Stevenson, 1994; Pavia et al., 1996; Wander e Traina, 1996). Os carregamentos negativos (picos negativos) na ACP3 caracterizaram-se pela presença e tipos de argilominerais como a caulinita, haloisita e gibbsita em torno de 1036 cm^{-1} (Mendelovici et al. 1979; Redon e Serna, 1981; Prost et al., 1989; Russel e Fraser, 1994).

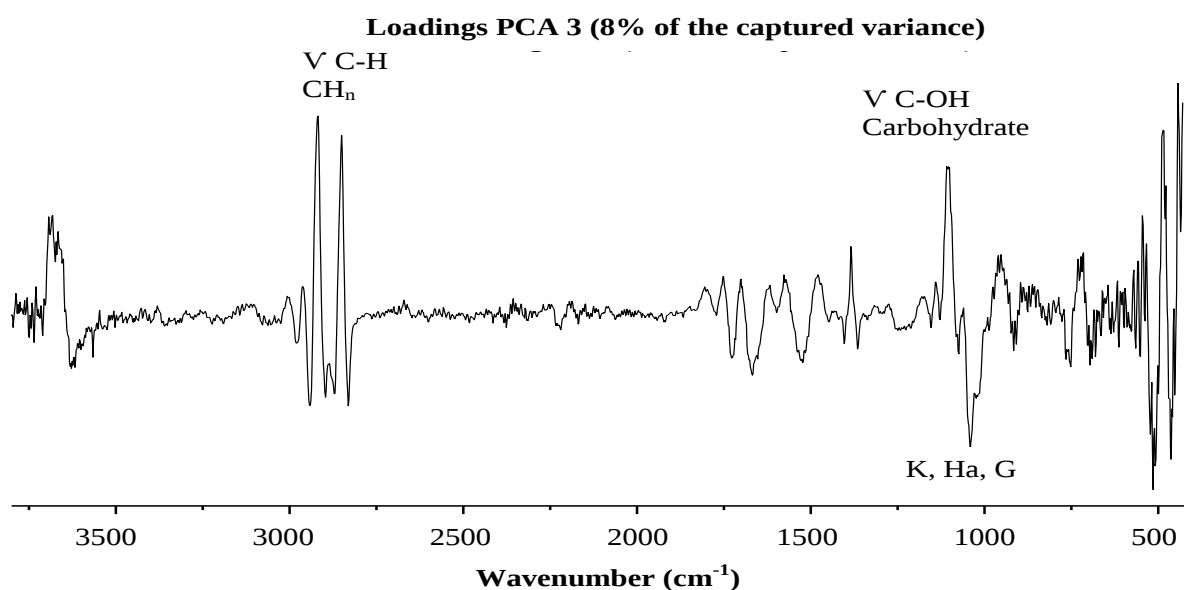


Figura 53: Carregamento dos “scores” da ACP3 para os espectros de FTIR com 8% da variância capturada. K: caulinita; Ha: haloisita; G: gibbsita; v: estiramento.

A ACP4 capturou 6% da variância total, caracterizando-se por apresentar picos importantes de grupos amídicos, tais como 1542 cm⁻¹, atribuído à deformação de banda II de amida (δ N-H); 1658 cm⁻¹, típicos de estiramentos C=O de grupos amidas (banda I de amidas); além de picos intensos em torno de 2928 cm⁻¹ de estiramentos C-H de CH_n alifáticos (Silverstein et al., 1991; Niemeyer et al., 1992) (Figura 54).

Na avaliação dos escores da ACP1 e ACP2 (Figura 55) as amostras que apresentaram alta recalcitrância (maior concentração de grupos arila – ACP1; e CH_n – ACP2, por se localizarem no quadrante direito superior do gráfico de escores, ou seja, altos escores para ACP1 e ACP2) foram as dos horizontes Hdo2, 2Hbd1 e 2Hbd2 do perfil MA05, o horizonte 2Hdo perfil PR07 e os horizontes 2Hbd3 e 2Hbd4 do perfil PR06, essa mesma característica foi observada na RMN.

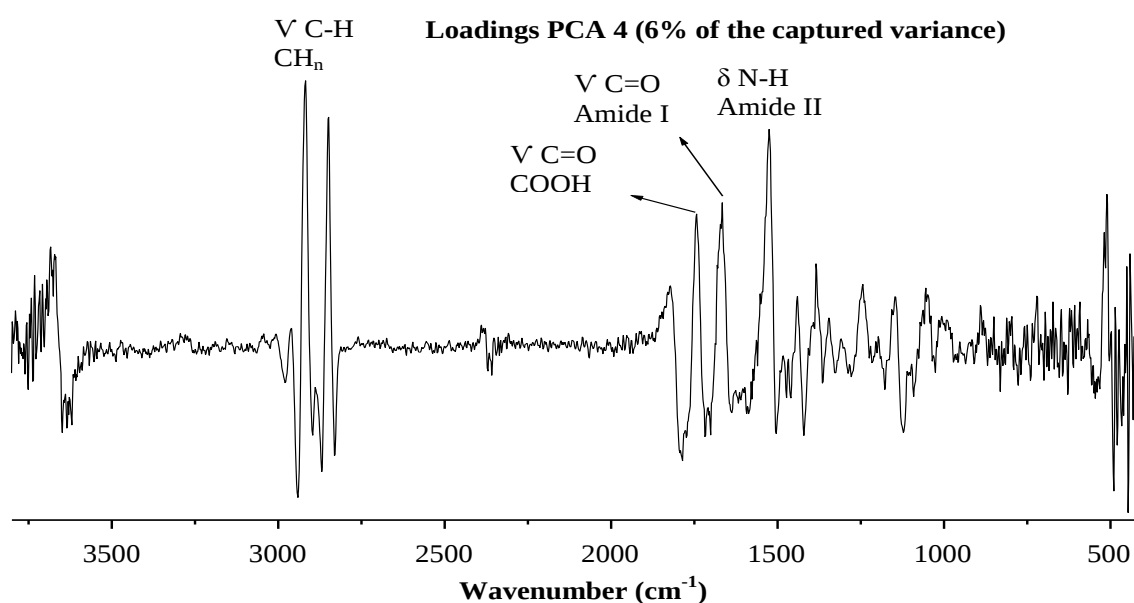


Figura 54: Carregamento dos “scores” da ACP4 para os espectros de FTIR com 6% da variância capturada. v: estiramento; δ : deformação angular.

As amostras de ácidos húmicos dos horizontes Hdo2, 2Hbd1 e 2Hbd2 do perfil MA05, 2Hdo no perfil PR07 e 2Hbd3 e 2Hbd4 do perfil PR06, apresentaram em seus espectros de RMN picos elevados em 33 ppm, característicos de grupos polimetilênicos cristalinos (Baldock et al., 1992). Esse comportamento pode estar relacionado a ácidos graxos de cadeia longa (ceras, cutina e suberina), corroborando o observado na Figura 47. Essa similaridade nos resultados tanto por RMN como para FTIR demonstra a complementaridade de uma técnica com a outra.

A Figura 55 apresenta o gráfico de “scores” da ACP obtido a partir dos espectros de FTIR e a distribuição das amostras de ácidos húmicos dos horizontes orgânicos avaliados. A Figura 56 apresenta a distribuição entre as amostras de ácidos húmicos mais ricas em carboidratos e compostos amídicos.

Os horizontes que apresentaram as maiores concentrações de carboidratos, amidas e grupos alquil (Figura 56) foram: 2Hbd1-RJ01 e Hdo-RJ08, o que foi atribuído a maior proteção física da matéria orgânica no perfil. Esses horizontes foram os que tiveram menor ação antrópica, por encontrarem-se protegidos por camadas Cg ou estarem em condições naturais de hidromorfismo, como nos seguintes horizontes: Hdo, Ho1 e Ho2, RJ08; 2Hbd1 e 2Hbd2, RJ01; Hdo e Ho1, RJ02; Hdo3 e Hdo4, PR06; 2Hbd, RJ03; e Hdp2, PR07. Isso é corroborado pelos resultados já discutidos da RMN, a saber: elevado conteúdo de estruturas lábeis de origem vegetal como a metoxila (56 ppm) e O-arila (153 ppm), provavelmente da lignina; O-alquila (72 ppm) e di-O-alquila (102 ppm) de carboidratos (celulose) (Guggenberger et al., 1994).

Diferentemente do observado na Figura 55, onde algumas das amostras se mostraram mais recalcitrantes do que outras, na Figura 56 as amostras 2Hbd1-RJ01, Hdo-RJ08, Hdo-RJ02, Ho1 e Ho2-RJ08 se apresentam como mais lábeis e com alto potencial de oxidação no solo devido ao aumento de carboidratos e amidas em suas estruturas químicas.

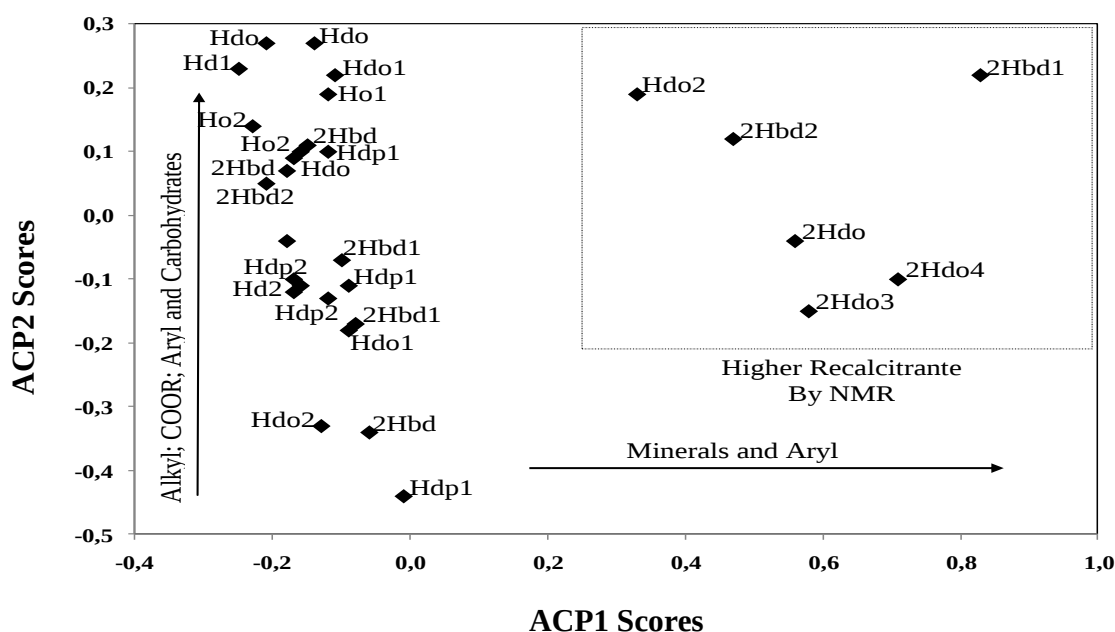


Figura 55: Gráfico de “scores” da ACP obtidos a partir dos espectros de FTIR.

5 CONCLUSÕES

Os atributos químicos variaram com o efeito das queimadas e da intensidade de uso agrícola, porém, em geral, os Organossolos apresentaram baixa fertilidade natural. A fertilidade dos Organossolos esteve relacionada à fração ácido húmico (maior razão C-FAH/C-FAF). Com o uso agrícola e adubação o valores de pH em água, Ca^{2+} e Mg^{2+} , e o valor V aumentaram. A queima e o uso agrícola reduziram o valor T e H^+ , aumentando o pH do solo e favorecendo as perdas de carbono.

Os Organossolos com menor intensidade de ação antrópica, apresentaram os maiores teores matéria orgânica e de carbono. A maior parte do carbono que compõe as frações da MOS foi constituída pela fração humina. As demais frações variaram com os solos e ao longo do perfil em função da influência do manejo.

Foi observado aumento nos valores da relação C-FAH/C-FAF da camada arável para as subseqüentes, o que indica a elevada perda de carbono dos Organossolos em função do cultivo agrícola. As perdas foram também acentuadas pela ação do fogo, como observado nos horizontes Hdp1, Hdp2 e Hdp3 do perfil RJ01. Também foram observadas a redução do C-FAH e o aumento do C-FAF na camada arável dos perfis RJ01, RJ03 e RJ04.

A composição elementar dos ácidos húmicos, assim como os índices derivados desses valores, refletiu o manejo adotado nos solos, podendo servir como ferramenta para avaliar o grau de subsidência em Organossolos. Os parâmetros aromaticidade, hidrofobicidade e reatividade não refletiram as variações de uso e ambiente nos perfis de Organossolos.

A avaliação qualitativa isolada dos espectros de infravermelho dos ácidos húmicos não permitiu evidenciar diferenças entre os horizontes, independentemente do manejo do solo. Os ácidos húmicos apresentaram características semelhantes e ausência de um padrão espectroscópico diferencial. A avaliação através das técnicas estatísticas multivariadas permitiu separar características de resistência e contaminação das amostras por compostos minerais. A separação das bandas que se sobrepõem nos espectros de FTIR, aliada a segunda derivada dos espectros, permitiu interpretar melhor qualitativamente e quantitativamente os dados. Assim, foi possível identificar amostras mais recalcitrantes, em função do ambiente de formação e do manejo dos solos.

As técnicas de espectroscopia na região do visível, análise termogravimétrica, composição elementar e ressonância magnética nuclear, permitiram obter informações sobre as características físico-químicas dos ácidos húmicos, demonstrando o grande potencial dessas ferramentas nos estudos de substâncias húmicas provenientes de Organossolos.

Uma diferencial na interpretação dos resultados foi à avaliação conjunta dos resultados através de resoluções multivariada de curvas (MCR). A RMN, a análise termogravimétrica e a FTIR associadas apresentaram interações significativas, que auxiliaram em muito a interpretação dos resultados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise dos ácidos húmicos através das técnicas espectroscópicas mostrou-se promissora devendo se aprofundar mais na sua interpretação, através da análise quimiométrica em estudos com Organossolos e outras classes de solo.

A dinâmica da matéria orgânica dos Organossolos requer estudos em número maior de solos de características e ambiente de formação semelhante, diminuindo possíveis erros devido à grande heterogeneidade desses solos.

A composição da fração humina da matéria orgânica de Organossolos também deve ser avaliada através das técnicas espectroscópicas, bem como a fração ácido fúlvico. Da mesma forma, a aplicação de outras técnicas de estudo como espectroscopia de fluorescência, ressonância paramagnética eletrônica e microscopia eletrônica de varredura, pode ser útil na caracterização das diversas frações da matéria orgânica dos Organossolos.

Em uma avaliação mais abrangente dos resultados foi observada a grande fragilidade das áreas de Organossolos, onde o manejo frequente da vegetação espontânea através do fogo ou a queima por fenômenos naturais conduzem a rápida degradação da matéria orgânica, com recuperação muito difícil dessas áreas.

As áreas de turfa ou solos orgânicos devem ser preferencialmente preservadas de usos agrícolas ou outros. Pois, além de naturalmente estarem em ambientes ricos em espécies endêmicas, outra função muito importante das áreas de Organossolos em várzeas é a manutenção de relevantes reservatórios de água, além de servir como um filtro natural para contaminantes de áreas mais elevadas na paisagem. A proteção contra o uso agrícola e a manutenção de cobertura vegetal, com constante adição de biomassa vegetal, leva ao aumento ou estabilização dos teores de carbono, inibindo a mineralização e as perdas de carbono para a atmosfera, contribuindo assim para a manutenção dos estoques de carbono nesses solos e para redução da emissão de gases de efeito estufa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, M.; CHAKRABARTI, G. Contribution of natural and microbial humic acids to water repellency in soil. *J. Ind. Soc. Sci.*, v.24, p.217-219, 1976.
- AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, R. L.; WERSHAW, P. J.; MacCARTHY, P. J. (Ed.). *Humic substances in soil, sediment and water*. John Wiley & Sons-Interscience New York. p.1-9. 1985. 692p.
- AJWA, H. A.; TABATABAI, M. A. Decomposition of different organic materials in soils. *Biology and Fertility of Soils*. Berlin, v.18, p.175-182, 1994.
- ALM, J. CO₂ and CH₄ fluxes and carbon balance in the atmospheric interaction of boreal Peatlands. - University of Joensuu, Publications in Science, v.44, p.1-34, 1997.
- ALMENDROS, G.; POLO, A.; VIZCAYNO, C. Application of thermal analysis to the study of several Spanish peats. *Journal Thermal Analysis*. Wiley, Chichester. ROYAUME-UNI. v.24, n.2, p.175-182, 1982.
- ALPERN, B. Combustíveis fósseis sólidos. V.4, tradução de Santo & Barradas. CPRM. Rio de Janeiro. 1981. 85p.
- AMBAK, K.; MELLING, L. Management practices for sustainable cultivation of crop plants on tropical peatland. *Proceedings of the International Symposium on Tropical Peatlands Bogor, Indonesia, Hokkaido University & Indonesian Institute of Sciences*, p.119-134, 2000.
- ANDERSON, J. A. R. The tropical peat swamps of western Malaysia. In: Gore, A.J.P. (Ed.), *Mires: swamp, bog, fen and moor. B. Regional studies*. Elsevier, Amsterdam, p.181-199. 1983
- ANDRIESSE, J. Uso de solos orgânicos em condições tropicais e subtropicais aliado às possibilidades brasileiras. In: ANDRIESSE, J. *SIMPÓSIO NACIONAL DE SOLOS ORGÂNICOS*, 1984. Curitiba, Anais. Curitiba: MA / Provárzeas Nacional, Embrater, SEAG - Paraná e Acarpa / Emater – Paraná. v.1. 1984. p.11-34
- ANDRIESSE, J. P. Nature and management of tropical peat soils. *Soil Bulletins* n.59, FAO. Rome. 1988. 178p.
- ARMENTANO, T. V.; MENGES, E.S. Patterns of change in the carbon balance of organic soil-wetlands of the temperate zone. *Journal of Ecology*, v.74, p.755-774, 1986
- ARMENTANO, T. V. Drainage of organic soils as a factor in the world carbon cycle. *Bio Science*, v.30, p.825-830, 1980
- BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and transmission Fourier transformation infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. *Soil Science Society of America Journal*. Madison. v.53, p.695-700, 1989.
- BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; VASSAL, A. M.; WILSON, M. A. Solid-state CP/MAS ¹³C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from soil incubated with glucose. *Australian Journal of Soil Resource*, v. 28, p.213-225, 1990.
- BALDOCK, J. A.; OADES, J. M.; WATERS, A. G.; PENG, X.; VASSAL, A. M.; WILSON, M. A. Aspect of the chemical structure of soil organic material as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*, v.16, p.1-42, 1992.

- 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.
- BARTON, D. H. R.; SCHNITZER, M. A new experimental approach to the humic acid problem. *Nature*, V.198, p.217-218, 1963.
- BELZILE, N.; JOLY, H. A.; LI, H. Characterization of humic substances extracted from Canadian lake sediments. *Canadian Journal Spectroscopy*, v.75, p.14-27, 1997.
- BENITES, V. M.; SCHAEFER, C. E. R. G.; 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. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.661-674. 2001
- BENITES, V. M. Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude. 2002. 83f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- 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. 125f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 1998.
- BENITES, V. M.; KER, J. C.; MENDONÇA, E. S. Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região Sul do Brasil – VI RCC. p.184-192, In: CURCIO, G. (Eds.).Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. EMBRAPA Florestas, Colombo, 2000
- 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, n.16).
- 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.
- BERGNER, K.; BOHLIN, E.; ALBANO, A. A compilation of botanical physical and chemical data of peat. Center for Peat Research. Technical Report. Umea, Suécia. 1990. 123p.
- BLOMBÄCK, K.; ECKERSTENB, H.; LEWANA, E.; ARONSSONA, H. Simulation of soil carbon and nitrogen dynamics during seven years in a catch crop experiment. *Agricultural Systems*. v.76, p.95–114, 2003.
- 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.
- BOELTER, D. H. Physical properties of peats as related to degree of decomposition. *Soil Science Society of American Journal, Proceeding*, v.33, p.606–609. 1969.
- BOND, R. D. Factors responsible for water repellence of soil. In: *SIMPOSIUM ON WATER REPELLENT SOIL*, Riverside, 1969. *Proceedings*. Riverside: University of California, 1969. p.259-264.
- BOND, R. D. Germination and yield of barley when grown in a water-repellence sand. *Agronomy Journal*, v.64, p.402-403, 1972.

- BOND, R. D. Water repellent soil sands. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOILS SCIENCE, Adelaide. Transactions. Amsterdam, International Society of Soil Science, p.339-347. 1968.
- BONIFACIO, E.; SANTONI, S.; CELI, L.; ZANINI, E. Spodosol Histosol evolution in the Krkonoše National Park (CZ). *Geoderma*, v.131, p.237–250. 2006
- BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; SANTOS, A. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. *Journal of Hazardous Materials*, v.177, p.307–311, 2010
- BRADY, N. C. *Natureza e Propriedades dos Solos*. 7. Eds. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 554p.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. *The nature and properties of Soils*, 12th edition. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ. 1999, 881p.
- BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from and Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. *Geoderma*, v.48, p.151-162. 1991
- BROWN, A.; MATHUR, S. P.; KUSHNER, D. J. An ombrotrophic bog as a methane reservoir. *Global Biogeochemical Cycles*. v.3, p.205-213, 1989.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise Campinas. (Boletim Técnico, 106) 94p. 1986.
- CAMERON, R. S.; THORNTON B. K.; SWIFT, R. S.; POSNER, A. M. Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. *European Journal of Soil Science*, Oxford. v.23, n.4, p.394-408, 1972.
- CAMPANELLA, L.; TOMASSETTI, M. Thermogravimetric and IR analysis of different extracts of humic substances. *Thermochimica Acta*, v.170, p.67-80, 1990
- CANELLAS, L. P.; BERNER, P. G.; SILVA, S. G.; SILVA, M. B.; SANTOS, G. A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma topossequência no Estado do Rio de Janeiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília. v.35, p.133-143, 2000.
- CANELLAS, L. P.; MORAES, A. A.; RUMJANEK, V. M.; SANTOS, G. A. Métodos complementares. In SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo em ecossistemas tropicais e subtropicais*. Genesis, Porto Alegre. 1999, p.413-439.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; SOBRINHO, N. M. B. A. Reação da matéria orgânica. In SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. *Fundamentos da matéria orgânica do solo em ecossistemas tropicais e subtropicais*. Genesis, Porto Alegre 1999, p.69-89.
- 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.
- CAPRIEL, P. Hydrophobicity of organic matter in arable soils: influence of management. *European Journal of Soil Science*.v.48, p.457-462. 1997
- CAPRIEL, P.; BECK, T.; BORCHERT, H.; GRONHOLZ, J.; ZACHMANN, H. Hydrophobicity of the organic matter in arable soil. *Soil Biology & Biochemistry*, Oxford, v.27, p.1453-1458. 1995.
- CARTER, R. M. *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of Soil Science. Lewis Publishers. p.423-471, 1993.

- CASTILLO, M. S.; WRIGHT, A. L. Soil phosphorus pools for Histosols under sugarcane and pasture in the Everglades, USA. *Geoderma*, v.145, p.130–135, 2008
- 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, J.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Science Society of America Journal*. Madison. v.41, p.352-358, 1977.
- CHILDERS, D. L.; DOREN, R. F.; JONES, R.; NOE, G. B.; RUGGE, M.; SCINTO, L. J. Decadal change in vegetation and soil phosphorus patterns across the Everglades landscape. *Journal of Environmental Quality*, v.32, p.344–362, 2003
- CHOW, A. T.; TANJI, K. K.; GAO, S.; DAHLGREN, R. A. Temperature, water content and wet–dry cycle effects on DOC production and carbon mineralization in agricultural peat soils. *Soil Biology & Biochemistry*, v.38, p.477–488, 2006
- 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., Wroclaw, Poland, 1996. IHSS Polish, Soc. Humic Substances, Wroclaw, Poland, 1997.
- CONCEIÇÃO, M. Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí - Santa Cruz, RJ. 1989. 169f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, 1989.
- CONCEIÇÃO, M.; MANZATTO, C. V.; ARAÚJO W. S.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S. C.; CUNHA, T. J. F.; FREIXO, A. A. Caracterização de solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro, propriedades físicas e morfológicas como subsídios à classificação. Rio de Janeiro: Pesquisa Andamento - Embrapa Solos, n.4, 1999b, p.6.
- CONCEIÇÃO, M.; ARAÚJO, W. S.; CUNHA, T. J. F.; MARTIN NETO, L.; SAAB, S. C. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro. *Pesquisa Andamento – Embrapa Solos*. n.3, 1999a, p.5.
- COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C. de; RAIJ, B. van. Revisiting titrations procedures for the determination of exchangeable acidity and exchangeable aluminum in soils. *Communications in Soils Science and Plant Analysis*, New York, v.29, p.973 –982, 1998.
- COUTO, E. G.; RESENDE, M. Caracterização da matéria orgânica de alguns solos orgânicos e gleizados do sudoeste da Bahia. *Rev. Brás. Ci. Solo*, v.9, p.185-1991. 1985
- COUTO, E. G. Caracterização, gênese e uso de solos utilizados pelos agricultores do alto vale do Rio Arrojado, Bahia. 1984. 119f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1984.
- CUNHA, T. J. F. Ácidos húmicos de solos escuros da Amazônia (Terra preta de índia). 2005. 138f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.
- CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKY, P.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte A antrópico da Amazônia (Terra Preta). *Acta Amazonica*, v.37, p.91-98, 2007.
- D'AMORE, D. V.; LYNN, W. C. Classification of forested Histosols in Southeast Alaska. *Soil Science Society of American Journal*, v.66, p.554–562, 2002.

- DACHNOWSKI, A. Peat deposits and bog vegetation. *Journal of Ecology*, v.1, n.4, p.286-292, 1913.
- DEBANO, L. F.; MANN, L. D.; HAMILTON, D. A. Translocation of hydrophobic substances into soil by burning organic litter. *Soil Science Society of American, Proceedings*, v.34, p.130-133, 1970.
- 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.
- DEKKER, L.W.; RITSEMA, C.J. Wetting patterns and moisture variability in water repellent Dutch soils. *Journal of Hydrology*, v.231-232, p.148-164. 2000.
- DELL'ABATE, M. T.; BENEDETTI, A.; TRINCHERA, A.; DAZZI, C. Humic substances along the profile of two Typic Haploxererts. *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.
- DEVEREL, S. J.; ROJSTACZER, S. Subsidence of agricultural lands in the Sacramento San Joaquin Delta, California: role of aqueous and gaseous carbon fluxes. *Water Resources Research*. V.32 n.8, p.2359-2367. 1996.
- DICK, D. P.; MANGRICH, 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, P. D.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two Southern Brazilian soils. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.27, n.1, p.29-39, 2003.
- DIRKS, B. O. M.; HENSEN, A.; GOUDRIAAN, J. Effect of drainage on CO₂ exchange patterns in an intensively managed peat pasture. *Climate Research*, v.14, p.57-63, 2000.
- DOLMAN, J. D.; BUOL, S. W. A study of organic soils (Histosols): in the tidewater region of North Carolina. North Carolina: North Carolina Agricultural Experimental Station, 1967. 47p. (Technical Bulletin, n.181)
- DRADJAD, M.; SOEKODARMODJO, S.; HIDAYAT, M. S.; NITISAPTO, M. Subsidence of peat soils the tidal swamplands of Barambai, south Kalimantan. *Jurnal Ilmu Tanah dan Lingkungan*. v.4, n.1, p.32-40, 2003.
- DRIESSEN, P. Lecture notes on the major soils of the world. (Ed). Roma, Itália: FAO, 2001. Disponível em: <<http://www.fao.org/DOCREP/003/Y1899E/Y1899E00.HTM>>. Acesso em 10 set. 2006. (FAO. World Soil Resources Reports, 94).
- EBELING, A. G. Caracterização analítica da acidez em Organossolos. 2006. 97f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo) Universidade Federal Rural Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia - Departamento de Solos. Seropédica RJ, 2006.
- EBELING, A. G.; ESPINDULA JUNIOR, A.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G. Propriedades químicas como indicadores ambientais em Organossolos do Estado do Rio de Janeiro. *Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida*, Seropédica, RJ, v.24, n.1, 2004.
- EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Relação entre acidez e outros atributos químicos em solos com teores elevados de matéria orgânica. *Bragantia*, Campinas, v.67, n.2, p.261-266, 2008.

- EGGELSMAN, R. Peat consumption under influence of climate, soil condition, and utilization. In: Proceedings of the 5th International Peat Congress, International Peat Society, Poznan, Poland. v.1, p.233–247, 1976.
- EKMANN, E. Fractionation and characterization of extracts of peats and peat-forming plants. Technical Research Centre of Finland. Espoo, Finland, 28p. 1981.
- ELSASS, F.; OLIVIER, D. Infra red and electron spin resonance studies of clays representative of the sedimentary evolution of the basin of Autun. *Clay Miner.* v.13, p.299-308, 1978.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos: 3ª Aproximação, Rio de Janeiro, 1988, 105p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análises de solos. 2 ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2ªed. Brasília: Embrapa Produção da Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: SNLCS, 1979. 1v. paginação irregular.
- ESPINDULA JUNIOR, A. Identificação e caracterização da repelência à água em Organossolos. Bolsista Balcão do CNPq – Processo 500868/2004-2 (dados não publicados).
- ESSAVES, V. I.; DUARTE, A. C. Thermogravimetric properties of aquatic humic substances. *Marine Chemistry* 63: 225-233, 1999.
- EVERETT, K. R. Histosols. In: WILDING, L. P. Pedogenesis and soils taxonomy. Amsterdam: Elsevier. v.2, p1-53, 1983.
- EWING, J. M.; VEPRASKAS, M. J. Estimating primary and secondary subsidence in an organic soil 15, 20, and 30 years after drainage. *Wetlands*, v.26, n.1, p.119-130, 2006
- FAO. Disponível em <http://www.fao.org/ag/agl/agll/wrb/wrbmaps/htm/hissos.htm> Acesso em 10/09/2006.
- FIDENCIO, P. H. Avaliação potenciométrica de misturas de ácidos fracos através de calibração multivariada. 1998. 116f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- FLAIG, W. A. J. Comparative chemical investigations of natural humic compounds and their model substances. *Proceedings of Royal Dublin Society*, Dublin, v.1, p.149, 1960.
- FLESSA, H., WILD, U., KLEMISCH, M., PFADENHAUER, J.. Nitrous oxide and methane fluxes from organic soils under agriculture. *European Journal of Soil Science*, v.49, p.327–335, 1998.
- FONG, S. S.; MUHAMED, M. chemical characterization of humic substances occurring in the peats of sarawak, Malaysia. *Organic Geochemistry* v.38, p.967–976, 2007
- FONTANA, A. Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos. 2009. 81f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

- FONTANA, A.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; BENITES, M. B. Distribution of organic carbon in the humic fractions of diagnostic horizons from Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.39 p.951–971, 2008.
- FRANCIOSO, O.; CIAVATTA, C.; MONTECCHIO, D. TUGNOLI, V.; SANCHEZCORTES, 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.
- FREIXO, A. A.; CANELLAS, L. P.; MACHADO, P. L. O. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.26, p.445-453, 2002.
- FREIXO, A. A.; CONCEIÇÃO, M.; CUNHA, T. J. F.; SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Estudo comparativo do húmus de quatro solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro In: II ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS São Carlos-SP, 1997 p.124
- FRENCH, C. A. I.; PRYOR, F. M. M. The southwest fen dyke survey project. *East Anglian Archaeology*, v.59, p.1982–86, 1993.
- GALLOWAY, D.; JONES, D. R.; INGEBRITSEN, S. E. Land subsidence in the United States. *U. S. Geological Survey Circular* 1182, 1999. 177p.
- GALVÃO F. A. D.; VAHL L. C. Calibração do método SMP para solos orgânicos, *Revista Brasileira de Agrociência*, Pelotas, v.2, n.2, p.121-131, 1996.
- GARCIA, M. J. Potencialidade e aplicação de turfas. *Revista UnG*, Guarulhos, v.1, n.1, p.16-30. 1996.
- GESCH, R. W.; REICOSKY, D. C.; GILBERT, R. A., MORRIS, D. R. Influence of tillage and plant residue management on respiration of a Florida Everglades Histosols. *Soil & Tillage Research*, v.92, p.156–166, 2007.
- GHOSH, K.; SCHNITZER, M. UV and visible absorption spectroscopic investigations in relation to macromolecular characteristics of humic substances. *Journal of Soil Science*, v.30, p.735-745, 1979.
- GIOVANELA, M. Caracterização química e morfológica de substâncias húmicas de ambientes aquáticos. 2003. 140f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- GLENN, S.; HEYES, A.; MOORE, T. Carbon dioxide and methane fluxes from drained peat soils, Southern Quebec. *Global Biogeochemical Cycles*, v.7, n.2, p.247–57, 1993.
- 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 an ombrotrophic peat bog. *Geoderma*, v.126, 367-374, 2005.
- 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.
- GORHAM, E. Northern peatlands: Role in the carbon cycle and probable responses to climatic warming. *Ecological Applications*, v.1, n.2, p.182–195. 1991.
- GORHAM, E. Some chemical aspects of a peat profile. *Journal of Ecology*, v.37, p.24–27. 1949.
- GÖTTLICH, K. H.; RICHARD, K. H.; KUNTZE, H.; EGGLESMANN, R.; GÜNTHER, J.; EICHELSDÖRFER, D.; BRIEMLE, D. G. Mire utilization. In: HEATHWAITE, A. L.;

- GÖTTLICH, K. H. (eds.). *Mires: Process, Exploitation and Conservation*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester. p.325-416. 1993.
- GRAHAM, S. A.; CRAFT, C. B.; MCCORMICK, P. V.; ALDOUS, A. Forms and accumulation of soil P in natural and recently restored Peatlands — Upper Klamath Lake, Oregon, USA. *Wetlands*, v.25, p.594–606, 2005.
- GRIFFITHS, E.; BURNS, R. G. Interaction between phenolic substances and microbial polysaccharides in soil aggregation. *Plant and Soil*, v. 36, p. 599-612, 1983.
- GRØNLUND, A.; HAUGE, A.; HOVDE, A.; RASSE, D. P. Carbon loss estimates from cultivated peat soils in Norway: a comparison of three methods. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v.81, p.157–167, 2008
- GRØNLUND, A.; SVEISTRUP, T. E., SØVIK, A. K.; RASSE, D. P.; KLØVE, B. Degradation of cultivated peat soils in northern Norway based on field scale CO₂, N₂O and CH₄ emission measurements. *Archives of Agronomy and Soil Science*, v.52, p.149–159, 2006
- GUGGENBERGER, G.; CHRISTENSEN, B. T.; ZECH, W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: 1. lignin and carbohydrate signature. *European Journal of Soil Science*, v.45, p.449-458, 1994.
- HAWORTH, R. D. The chemical nature of humic acid. *Soil Science*, v.111(1):71-79, 1971.
- HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. *Soil Science*, Baltimore, v.166(11):723-727. 2001.
- 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
- HILBERT, D. W.; ROULET, N.; MOORE, T. Modeling and analysis of peatlands as dynamical system. *Journal of Ecology*, v.88, p.230-242, 2000.
- HU, W.; MAO, J.; XING, B.; SCHMIDT-ROHR, K. Poly (methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance. *Environmental Science Technology*, v.34, p. 530-534, 2000.
- HUTCHINSON, J. N. The record of peat wastage in the East Anglian Fenlands at Holme Post, 1848–1978 A.D. *Journal of Ecology*, v.68, p.229–249, 1980.
- IBARRA, J. V.; MOLINER, R.; BONET, A. J. Thermal alteration of coal humic acids simulating early coalification. In: Senesi, N.; Miano, T.M. (Eds) *Humic substances in the global environment and implications on human health*. Elsevier, 1994 p. 1325-1330
- IBGE. Diretoria de Geociências; Embrapa. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Mapa de solos do Brasil, escala 1:5.000.000. Rio de Janeiro, 2001. 1 mapa color.
- 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.
- INCORA. Instituto Colombiano de la Reforma Agraria. Mapificación caracterización y clasificación de los suelos orgánicos del Valle de Sibundoy. INCORA. Bogotá. 1974. 148p.
- INUBUSHI, K.; HADI, A. Microbial biomass in tropical peat soil. In: *PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TROPICAL PEATLANDS*, Bogor, Indonesia. Hokkaido University & Indonesian Institute of Sciences. p.55-60, 2000.
- INUBUSHI, K.; CHENG, W.; AONUMA, S.; HOQUE, M. M.; KOBAYAS, K.; MIURA, S.; KIM, H. Y.; OKADA, M. Effects of free-air CO₂ enrichment (FACE) on CH₄ emission from a rice paddy field. *Global Change Biology*, v.9, p.1458–1464, 2003

- 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.
- IPCC. A report accepted by Working Group I of the IPCC but not approved in detail. Technical Summary. 2001b. <<http://www.ipcc.ch/pub/wg1TARtechsum.pdf>>. Acesso em 18 Fev. 2007.
- IPCC. Revised 1996 IPCC Guidelines for national greenhouse gas inventories: Reference Manual. 1996. Disponível em: <<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs1.htm>>. Acesso em 18 Fev. 2007.
- IPCC. Summary for policymakers: A report of Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change. 2001a. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/pub/spm22-01.pdf>>. Acesso em 18 Fev. 2007.
- JACQUIM, F.; VONG, P. C. Incorporation of a nitrogen fertilizer in the humified compounds of a Typic Hapludalf. *The Science of the Total Environment*, v.81-82, p.465-469, 1989.
- JOHNSTON, C.T.; DAVIS, W.M.; ERICKSON, C.; DELFINO, J.J.; COOPER, W.T. Characterization of humic substances using Fourier transform infrared spectroscopy. In: SENESI, N.; MIANO, T.M. (ed.) *Humic substances in the global environment and implications on human health: Proceedings of the 6th IHSS, Monopoli, Italy*, Elsevier, 1994.
- JONHSTON, C. T.; AOCHI, Y. O. Fourier transform infrared and ramam spectroscopy. In: SPARKS, D.L. (Ed). *Methods of soil analysis*. Madison: ASA:SSSA, 1996. p.269-321.
- KAISER, H. F. The application of electronic computers to factor analysis. *Educ. Psychol. Meas.* 20. p. 141-151, 1960.
- KAISER, H. F. An index of factorial simplicity. *Psychometria*, v. 39, p. 31-36, 1974.
- KALBITZ, K.; GEYER, S. Different effects of peat degradation on dissolved organic carbon and nitrogen. *Organic Geochemistry*, v.33, p.319-326, 2002.
- KAMPF, N.; SCHNEIDER, P. Caracterização de solos orgânicos do Rio Grande do Sul: propriedades morfológicas e físicas como subsídios à classificação. *Revista brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.13, n.2, p.227-236, 1989.
- KASIMIR-KLEMEDTSSON, A.; KLEMEDTSSON, L.; BERGLUND, K. Greenhouse gas emissions from farmed organic soils: a review. *Soil Use and Management*, v.13, p.245-250, 1997.
- KENNEDY, G. W.; PRICE, J. S. A conceptual model of volume-change controls on the hydrology of cutover peats. *Journal of Hydrology*, v.302, p.13-27, 2005.
- KIEHL, E. J. Fertilizantes orgânicos. Editora Agronômica Ceres Ltda. São Paulo. 1985. 492p.
- KINCESH, P.; POWLSON, D.S.; RANDAIL, E.W. ¹³C NMR studies of organic matter in whole soils: I. Quantification possibilities. *European J. of Soil Sci.*, v.46:125-138, 1995
- KNIPLING, E.B.; SCHROEDER, V.N.; DUNCAN, W.O. Carbon dioxide evolution from Florida organic soils. *Soil & Crop Sci. Soc. of Florida - Proceeding*. v.30:320-326, 1970.
- KÖEGEL-KNABNER, I. ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. *Geoderma*, Amsterdam. v.80, p.243-279, 1997.
- KÖEGEL-KNABNER, I.; ZECH, W.; HATCHER, P. G. Chemical structural studies of forest soil humic acids: aromatic carbon fraction. *Soil Sci. Soc. of Am. J.*, v.55, p.241-147, 1991.
- KONONOVA, M. M. *Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Barcelona: Oikos-tau, 1982. 364p.

- KUDER, T.; KRUGE, M. A.; SHEARER, J. C. Environmental and botanical controls on peatification – a comparative study of two New Zealand rested bogs using Py-GC/MS, petrography and fungal analysis. *International Journal of Coal Geology*, v.37, p.3–27, 1998.
- KUMADA, K. Chemistry of soil organic matter. Tokyo, Japan. Scientific Societies Press. 1987. 241p.
- KUWATSUKA, S.; TSUTSUKI, K.; KUMADA, K. Chemical studies on soil humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*, Tokyo. v.24, p.337-347, 1978.
- LANDIM, P. M. B. Análise estatística de dados geológicos multivariados. La. Geomatématica, DGA, IGCE, UNESP/Rio Claro. Texto Didático 03, 128p. 2000.
- LANI, J. L. Deltas dos rios Doce e Itapemirim: solos, com ênfase nos Tiomórficos, água e impacto ambiental do uso. 1998. 169f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Viçosa MG. 1998.
- LEPSCH, I. F.; QUAGGIO, J. A.; SAKAI, E.; CAMARGO, O. A.; VALADARES, J. M. A. S. Caracterização, classificação e manejo agrícola de solos orgânicos do vale do Rio Ribeira de Iguape, SP. *Boletim Técnico*, n.131, Campinas - Instituto Agrônômico. 1990. 58p.
- LEVENQUE, M.; DINEL, H. Fiber content, particle-size distribution and some related properties of four peat materials in Eastern Canada. *Can. J. of Soil Sci.*, v.57:187-195, 1977.
- LIMA, L. A. Drenagem de solos agrícolas (Eng. 158 – UFLA) 20p 2008. <http://www.lalima.com.br/lalima/arquivos/drenagem.pdf> acessado em 10/09/2008
- LIMIN, S. H.; JAMAL, L.; JAMAL, Y. M. Utilization of inland peat for food crop commodity development requires high input and is detrimental to peat swamp forest ecosystem. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TROPICAL PEATLANDS. Bogor - Indonesia, Hokkaido University & Indonesian Institute of Sciences. p.135-143, 2000
- LINDSAY, W. L.; WALTHALL, P. M. The solubility of aluminum in soils. In: SPOSITO, G. (ed.) *The Environmental Chemistry of Aluminum*. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. p.333–361.
- LING, T. Y.; SIONG. K. H. A review of lowland organic soils of Sarawak: research Branch Departament of Agriculture Sarawak. (Technical Paper. 4). 49p. 1979.
- LOHILA, A.; AURELA, M.; REGINA, K.; LAURILA, T. Soil and total ecosystem respiration in agricultural fields: effect of soil and crop type. *Plant and Soil*, v.251:303–317, 2003.
- LUCAS, R. E. Organic soils (Histosols): Formation, distribution, physical and chemical properties and management for crop production. Michigan: Michigan State University, 1982. 80p. (Farm Science Research Report, n.435).
- LUOMALA, E. Y.; KETOLA, M. Vertical distribution of peat sterols in a field of a productive Peatlands in western Finland. In: PROCEEDING. 7TH INTERNATIONAL PEAT CONGRESS. Dublin, Eire, v.4, p.307-316. 1984.
- LYNN, W. C.; MC KINZIE, W. E.; GROSSMAN, R. B. Field laboratory tests for characterization of Histosols. In: AANDAHL, A. R.; BUOL, S. W.; HILL, D. E.; BAILEY, H. H. (eds). *Histosols their characteristics, classification, and use*. Special publication, n.6. Soil Science Society of America. Madison – Wisconsin. 1974. p.11-20.
- MACCARTHY, P. The principles of humic substances. *Soil Sci.*, v.166(11):738-751. 2001.
- MACCARTY, P. E.; RICE, J. A. Spectroscopic methods for determining functionality in humic substances. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, R. L.; WERSHAW, P. J.; MacCARTHY,

- P. J. (Eds.). Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons. p.527-560, 1985.
- MÄKILÄ, M.; SAARNISSO, M.; KANKAINEN, T. Aapa mires as a carbon sink and source during the Holocene. *Journal of Ecology*. v.89. p.589-599. 2001.
- MALJANEN, M.; MARTIKAINEN, P. J.; WALDEN, J.; SILVOLA, J. CO₂ exchange in an organic field growing barley or grass in eastern Finland. *Global Change Biology*. v.7, p.679-692. 2001.
- MANAHAN, S. E. "Frontmatter" Fundamentals of environmental chemistry. Boca Raton: CRC Press LLC, 2001. 994p.
- MANGRISH, A. S.; LOBO, M. A.; TANCK, C. B.; WYPYCH, F.; TOLEDO, E. B. S.; GUIMARÃES, E. Criteria preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part I. Correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analyses of four humic acids from earthworm-composted animal manure. *J. Braz. Chem. Soc*, v.11, n.2, p.164-169, 2000
- MANLY, B. F. J. Multivariate statistical methods: a primer. 2 ed. London, Chapman & Hall, 1994. 215p.
- McGHIE, D. A.; POSNER, A. M. Water repellence of a heavy-textured western Australian surface soil. *Australian Journal of Soil Research*, v.18. p.309-323. 1980.
- MCKINZIE, W. E. Criteria used in Soil Taxonomy to classify organic soils. In: AANDAHL, A. R.; BUOL, S. W.; HILL, D. E.; BAILEY, H. H. (ed.). *Histosols: Their characteristics, classification, and use*. Special. Publication. n.6. Soil Science Society of America, Madison - Wisconsin. 1974. p.1-10
- MCLEAN, E. O. Chemistry of soil aluminum. *Communication Soil Science Plant Analysis*, v.7, n.7, p.619-636, 1976.
- MD SHARIF, A.; AMBAK, K.; ISMAIL, A. B. Agronomic consideration on pearland development - A Malaysian experience. In: *PROCEEDING 2nd INTERNATIONAL SOIL MANAGEMENT WORKSHOP*, Thailand - Malaysia 1986. páginas??
- MELO, V. F. Solos e indicadores de uso agrícola em Roraima: área indígena Maloca Flechal e de colonização do Apiauí. 2002. 145f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.
- MENDELOVICI, E.; YARIV, S. H.; VILLALBA, R. Iron-bearing kaolinite in Venezuelan laterites: I. Infrared spectroscopy and chemical dissolution evidence. *Clay Miner.*, v.14, p.323-331, 1979.
- MENDONÇA, M. M. Diagnóstico de propriedades edáficas em áreas agrícolas e de floresta com elevado teor de matéria orgânica no município do Rio de Janeiro. 1999. 195f. Dissertação (Mestrado em Agronomia)-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1999.
- MENZIES, N. W. Toxic elements in acid soils: Chemistry and measurement. In: RENGEL Z. (ed). *Handbook of Soil Acidity*. New York Marcel Dekker. 2003. p.267-296
- MILLETTE, J. A. Subsidence of an organic soil in southwestern Québec. *Canadian Journal of Soil Science*. v.56. p.499-500. 1976.
- MINKKINEN, K. Effect of forestry drainage on the carbon balance and radioactive forcing of Peatlands in Finland. 1999. 42f. Thesis (Ph.D. Thesis of Forest Ecology) - University of Helsinki, Finland, 1999.
- MITCHELL, E. A. D.; BTTLER, A.; GROSVERNIER, P.; RYDIN, H.; SIEGENTHLER, A.; GOBAT, J. M. Contrasted effects of increased N and CO₂ supply on two keystone species in

- Peatlands restoration and implications for global change. *Journal of Ecology*, v.90:529-533, 2002.
- MORRIS, D. R.; GILBERT, R. A. Inventory, crop use and soil subsidence of Histosols in Florida. *Journal Food Agriculture and Environment*, v.3, p.190–193, 2005.
- MORRIS, D. R.; GILBERT, R. A.; REICOSKY, D. C.; GESCH, R. W. Oxidation potentials of soil organic matter in Histosols under different tillage methods. *Soil Science Society of American Journal*, v.68, p.817–826, 2004.
- MUNSELL, A. H. Munsell Soil Color Charts. Baltimore, Maryland. U.S.A., Munsell Color Company Inc., 1954.
- NEWMAN, R. H.; TATE, K. R.; BARRON, P. F.; WILSON, M. A. Toward a direct, non-destructive method of characterizing soil humic substances using ^{13}C NMP. *Journal Soil Science*, v.31, p.623-631, 1980.
- NICHOLS, D.S.; BOELTER, D.H. Fiber size distribution, bulk density, and ash content of peats in Minnesota, Wisconsin, and Michigan. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.48:1320–1328, 1984.
- NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J. M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.56:135-140, 1992.
- NIEVEEN, J. P.; CAMPBELL, D. D. I.; SCHIPPER, L. A.; BLAIR, I. J. Carbon exchange of grazed pasture on a drained peat soil. *Global Change Biology*, v.11, p.607–618, 2005
- NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. de; SOUZA, A. A. de; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.
- NOVOTNY, E. H.; BLUM, W. E. H.; GERZABEK, M. H.; MANGRICH, A. S. Soil management system effects of size fractionated humic substances. *Geoderma*, v.92, p.87-109, 1999.
- NOVOTNY, E. H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. 2004. 215f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2004.
- OLIVEIRA, J. B.; JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. 2ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.
- ORLOV, R. Humic acids of soils. Washington, D.C.: USDA: The National Science Foundation, 1985. 378p.
- PAIM, S.; LINHARES, L. F.; MANGRICH, A. S.; MARTIN, J. P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. *Biological fertility soils*, v.10, p.72-76, 1990.
- PARKER, T. W. A classification of kaolinites by infrared spectroscopy. *Clay Miner.* v.8, p.135-141, 1969.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to spectroscopy. *Clay Miner.*, v.8, p.135-141, 1996.
- PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; VALLADARES, G. S. Organossolos: Ocorrência, gênese, classificação, alterações pelo uso agrícola e manejo. In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L. R. F.; COOPER, M.; SILVA, A. P.; CARDOSO, E. J. (Org.). *Tópicos Especiais em Ciência do Solo*. 4.ed. Viçosa, 2005. v.4, p.233-276.

- PEREIRA, M. G.; EBELING, A. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C.; ESPINDULA JR, A. Estimativa da acidez potencial pelo método do pH SMP em solos com elevado teor de matéria orgânica. *Bragantia*, v.65, p.487- 493, 2006.
- PEREZ, D. V.; ANJOS, L. H. C.; EBELING, A. G.; PEREIRA, M. G. Comparison of H + Al stoichiometry of mineral and organic soils in Brazil, *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.33, n.4, 2009.
- PÉREZ, D. V.; SIMÃO, S. M.; SALATINO, A. Identificação e caracterização da repelência à água em alguns solos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.22, n.2, p.197-207, 1998.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*. Baltimore, v.166, p.810-832, 2001.
- PIELOU, E. C. The interpretation of ecological data; a primer on classification and ordination. New York, Wiley, 1984.
- PLIESKI, G. L. A.; EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S. Avaliação de métodos analíticos para determinar a acidez em solos com alto teor de matéria orgânica. *Revista Universidade Rural. Série Ciências da Vida*, v.21, p.11 - 16, 2004.
- PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A.; GARCÍA-RODEJA, E.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Composición y transformación de la materia orgánica en un Histosol de la Serra do Xistral (norte de Galicia) mediante CPMAS ¹³C-NMR. *Edafologia*, v.8, n.2, p.67-79, 2001.
- PORTNOY, J. W. Salt marsh diking and restoration: biogeochemical implications of altered wetland hydrology. *Environmental Management*, New York, v.24, n.1, p.111-120, 1999.
- 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.
- PRESTON, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: History and prospects. *Soil Science*, Baltimore, v.161, p.144-166, 1996.
- PRICE, J. S.; HEATHWAITE, A. L.; BAIRD, A. J. Hydrological processes in abandoned and restored peatlands: An overview of management approaches, *Wetlands Ecology and Management*, v.11, p.65–83, 2003.
- PROST, R.; DAMEME, A.; HUARD, E.; DRIARD, J.; LEYDECKER, J. P. Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K. *Clays Clay Miner.*, v.37, p.464-468, 1989.
- PROVENZANO, M. R.; SENESI, N. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. *Journal of Analytic Calorimetry*, v.57, p.517-526, 1999.
- QUADROS, R. M. B.; BELLOTE, F. J.; NOVOTNY, E. H.; BOGNOLA, I. A.; CARDOSO, A.; MARQUES, J. Aplicabilidade da análise fatorial na avaliação da produtividade de *Eucalyptus grandis*. In: XIII Congresso Latinoamericano de Ciência do Solo - Águas de Lindóia – SP. Anais...Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. CD.ROM, 1996
- RAIJ, B. VAN.; ANDRADE, J. C.; CANTARELA, H.; QUAGGIO, J. A., Análise química para a avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas. Instituto Agrônômico, 2001. 285p.
- RAIJ, B. VAN; CANTARELLA, H.; CAMARGO, A. P.; SOARES, E. Perdas de cálcio e magnésio durante cinco anos em ensaio de calagem. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.6, p.33-37, 1982.

- REDON, J. L.; SERNA, C. J. IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. *Clay Miner.*, v.15, p.375-382, 1981.
- REGAZZI, A. J. Análise multivariada, notas de aula INF 766, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, 2, 2000. n.p.
- REGINA, K.; NYKÄNEN, H.; MALJANEN, M.; SILVOLA, J. Emissions of N₂O and NO and net nitrogen mineralization in a boreal forested peat land treated with different nitrogen compounds. *Canadian Journal of Forest Research*, v.28, p.132-140, 1998
- RENGEL Z. Handbook of Soil Acidity. New York Marcel Dekker. 2003. 496p.
- REZENDE, M. O. O. A importância ambiental das substâncias húmicas. 1999, 152f. Tese (livre docência). Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos. 1999.
- 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.
- RIVERO, C.; SENESI, N.; PAOLINI, J.; DORAZIO, V. D. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. *Geoderma* v.81, p.227-239. 1998
- ROBERTS, F. J.; CARBON, B. A. Water repellence in sandy soil of South-Western Australia. II. Some chemical characteristics of the hydrophobic skins. *Australian Journal of Soil Research*, v.10, p.35-42, 1972.
- ROJSTACZER, S.; DEVEREL, S. J. Land subsidence in drained Histosols and highly organic mineral soils of California. *Soil Science Society of American Journal*, v.59, n4, p.1162–1167, 1995
- ROJSTACZER, S. A.; DEVEREL, S. J. Time dependence of atmospheric carbon inputs from drainage of organic soils: *Geophysical Research Letters*, v.20, p.1383–1386, 1993
- ROUXHET, P. G.; SAMUDACHEATA, N.; JACOBS, H.; ANTON, O. Attribution of the OH stretching bands of kaolinite. *Clay Miner.*, v.12, p.171-180, 1977
- RUIZ, E. V. Evaluación de algunos parámetros químico-físicos de cinco tipos de vermicompost producidos em Cuba. La Habana, ISCAFR, 1996. 67f. Dissertação (Mestrado) – Instituto Superior de Ciências Agrícolas Frutífero Rodríguez, La Habana, 1996.
- RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J. (Ed.) *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*. London, Chapman e Hall. 1994, p.11-67.
- 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.
- SAAB, S. Caracterização da matéria orgânica em Gleissolos por espectroscopia de EPR, RMN, IV e UV-Visível. 1999. 111f. Tese (Doutorado) São Carlos, Universidade de São Paulo, 1999.
- SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humin substances. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.15, N1, p.34-37, 2004.
- SAARNIO, S.; ALM, J.; MARTIKAINEN, P.J.; SILVOLA, J. Effects of raised CO₂ on potential CH₄ production and oxidation, and CH₄ emission from, a boreal mire. *Journal of Ecology*, v.86, p.261-268, 1998.

- SAARNIO, S.; SILVOLA, J. Effects of increase CO₂ and N on CH₄ efflux from a boreal mire: a growth chamber experiment. *Oecologia*, v.119, p.349-356, 1999.
- SAKAI, E.; LEPSCH, I. F. Levantamento pedológico detalhado da estação experimental de Pariquera-Açu. Instituto Agronômico. Campinas, 1984. 56p. (Boletim Técnico nº 83)
- SAKAI, E.; LEPSCH, I. F. Levantamento pedológico detalhado e distribuição espacial de características dos solos do Pôlder Registro-I, SP. Instituto Agronômico. Campinas, 1987. 56p. (Boletim Científico Nº 10).
- SANTOS, M. L. M. Estudo do mecanismo de tolerância ao alumínio e sua variabilidade genotípica em arroz (*Oryza sativa* L.). 1991. 144f. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Universidade Federal Rural Rio de Janeiro, Seropédica, 1991.
- SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. Manual de descrição e coleta de solo no campo. 5ª ed. (revisada e ampliada) Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa. 2005. 92p.
- SCHIPPER, L. A.; MCLEOD, M. Subsidence rates and carbon loss in peat soils following conversion to pasture in the Waikato region, New Zealand. *Soil Use and Management*, v.18, p.91-93, 2002.
- SCHMIDT, M. W. I.; KNICHER, H.; HATCHER, P. G.; KOGER-GNABNER, I. Improvement of ¹³C and ¹⁵N CPMAS MNR spectra of bulk soils, particle size fraction and organic material by treatment with hydrofluoric acid (10%). *European Journal Soil Science*, v.48, p.319-328, 1997.
- SCHNITZER, M.; GUPTA, V. C. Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Science Society of America Proceedings*, Madison, WI, EUA, v.29, p.274-277, 1965.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York, p.2-3, 1972
- 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. No. 17. Soil Sci. Soc. Am., Inc. Madison, WI. p.77-101. 1986.
- 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. Organic matter characterization. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). *Methods of soil analysis*. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy: (Agronomy, 9). Part 2: Chemical and microbiological properties. Soil Science Society of America, 1982. p.581-594.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. *Soil organic matter*. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319p.
- SCHNITZER, M.; SKINNER, S. I. M. Alkali versus acid extracted of soil organic matter. *Soil Science*, v.105, p.392-396, 1968.
- SCHOOL, D. G. Soil wettability and fire in Arizona chaparral. *Soil Science Society of American Journal*, v.39, p.356-361, 1975.
- SCHOTHORST C. J. Subsidence of low moor peat soils in the western Netherlands. *Geoderma*, v.17, p.265-291, 1977.
- SCHOTHORST, C. J. Subsidence of low moor peat soils in the Western Netherlands. In *PROCEEDINGS OF THE 5th INTERNATIONAL PEAT CONGRESS*, Vol I. International Peat Society, Poznan, Poland. 1976, p. 206-217
- SCHOUWENAARS, J. M. The impact of water management upon groundwater fluctuations in a disturbed bog relict. *Agricultural Water Management*, v.14, p.439-449, 1988.

- SCOTT, M. J.; JONES, M. N.; WOOF, C.; SIMON, B.; TIPPING, E. The molecular properties of humic substances isolated from a UK upland peat system: A temporal investigation. *Environment International*, v.27, p.449-462. 2001.
- SENESE, N. Fluorescence spectroscopy applied to the study of humic substances from soil and soil related systems. Division of Environmental Chemistry. A review. In *Proc. 199th American Chemical Society, Meeting, Boston*. 1990. p.79-82.
- SENESE, N.; D'ORAZIO V.; RICCA G. Humic acids in the first generation of EUROSOLS. *Geoderma*, v.116, n.3, p.325-344, 1996.
- SHIH, S. F.; GLAZ, B.; BARNES Jr, R. E. Subsidence of organic soils in the Everglades Agricultural Area during the past 19 years. *Soil & Crop Science Society of Florida*, v.57, p.20-29, 1998.
- SHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for SOM and soils. *Soil Science*, Baltimore, v.162, p.115-130, 1997.
- 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, A. C.; HORÁK, I.; TORRADO, P. C.; CORTIZAS, A. M.; RACEDO, J. R.; CAMPOS, J. R. R. Turfeiras da serra do espinhaço meridional – MG. II – Influência da drenagem na composição elementar e substâncias húmicas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.33, p.1399-1408, 2009
- 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. 5th Edition, New York: John Wiley e Sons, 1991.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 2000, 460p.
- SILVOLA, J., ALM, J.; AHLHOLM, U.; NYKÄNEN, H.; MARTIKAINEN, P. J. CO₂ fluxes from peat in boreal mires under varying temperature and moisture conditions. – *Journal of ecology* v.84, p.219-228, 1996.
- SLUSHER, D.F.; COCKERHAM, W.L.; MATTHEWS, S.D. Mapping and interpretation of Histosols and Hydraquents for urban development. In: AANDALH, A.R.; BUOL, S.W.; HILL, D.E.; BAILEY, H.H. (eds.) *Histosols; their characteristics, classification, and use*. Special Publication n.6. SSSA Inc., Madison, WI. 1974, p. 95-109.
- SNYDER, G. H. Everglades agricultural area soil subsidence and land use projections. *Soil and Water Science University of Florida/IFAS, Everglades Research and Education Center*. 2004. 26p.
- SOIL SURVEY. Laboratory methods manual soil survey investigations. Report N°42 Version 4.0. USDA. Natural Resources Conservation Service, 2004, 735p.
- SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. Stabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, v.74, p.65-105, 1996.
- SOUZA JÚNIOR, V. S.; RIBEIRO, M. R.; OLIVEIRA, L. B. Propriedades químicas e manejo de solos tiomórficos da várzea do Rio Coruripe, Estado de Alagoas. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.811-822. 2001.
- SPOSITO, G. The environmental chemistry of aluminum. 2nd edition. Lewis Publishers, p.222-225. 1995.

- STANEK, W.; SILC, T. Comparisons of four methods for determination of degree of peat humification (decomposition) with emphasis on the Von Post methods. *Canadian Journal of Soil Science*, Ottawa, v.57, p.109-117, 1977.
- STARSINIC, M.; OTAKE, Y.; WALKER Jr., P. L.; PAINTER, P. C. Application of FTIR spectroscopy to the determination of COOH groups in coal. *Fuel*, v.63, p.1002-1007, 1984.
- 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.
- STEPHENS, J. C.; SPEIR, W. H. Subsidence of organic soils in the U.S.A. *International Association of Scientific Hydrology (Tokyo)*, v.89, p.523-534, 1969
- STEPHENS, J. C. Subsidence is organic soils in the Florida Everglades. *Soil Science Society of America, Proceedings*, v.20, p.77-80, 1956.
- STEPHENS, J. C.; ALLEN JR, L. H.; CHEN, E. Organic soil subsidence. In: Holzer, T.L. ed. *Man-induced land subsidence, Geological Society of America Reviews in Engineering Geology*, Boulder CO, USA, v.6, p.107-122, 1984
- 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. 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*. John Wiley & Sons, Ic. USA. 443p. 1982.
- STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2.ed. John Wiley & Sons, New York, 443p. 1994.
- STEVENSON, F. J.; ELLIOTT, E. T. Methodologies for assessing the quantity and quality of organic matter. In: COLEMAN, D. C.; OADES, J. M.; UEHARA, G. (eds) *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. NifTAL Project University of Hawaii, p. 173-199, 1989.
- SUNDH, I.; MIKKELÄ, C.; NILSSON, M.; SVENSSON, B. R. Potential aerobic methane oxidation in a Sphagnum-dominated Pearland: Controlling factors and relation to methane emission. *Soil Biology and Biochemistry*, v.27, n.6, p.829-837, 1995.
- SUNDH, I.; NILSSON, M.; MIKKELÄ, C.; GRANBERG, G.; SVENSSON, B. H. Fluxes of methane and carbon dioxide on peat-mining areas in Sweden. *Ambio*, v.29(8):499-503. 2000.
- SUSZCZYNSKI, E. F. *Turfa, o novo combustível nacional*. CPRM, Rio de Janeiro, 59p. 1980.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, O.L. (ed.) *Methods of soil analysis, Part 3: Chemical methods*. Madison, SSSA, p.1011-1020. 1996.
- TAN, K. H. *Principles of soil chemistry*. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1992
- TATE III, R. L. Microbial oxidation of organic matter of Histosols. *Advances in Microbial Ecology*. v.4, p.169-201, 1980.
- TORRENTES, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W.J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.45 p.3320-3325, 1997.
- TRISTÃO, R. A. *Classificação ecológica de uma área do Estado de Minas Gerais. Um método biopedológico*. 1992, 91f. Dissertação (Mestrado), UFV, Viçosa, 1997.

- TURNER, R. C.; SCHNITZER, M. Thermogravimetry of the organic matter of a Podzol. *Soil Science*, v.93, n.4, p.225-232, 1962
- VALLADARES, G. S. Caracterização de Organossolos, auxílio à sua classificação. 2003. 142f. Tese (Doutorado) - 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.
- VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C.; EBELING, A.G. Caracterização de solos brasileiros com elevados teores de material orgânico. *Magistra*, v.20, n.1, p.95-104, 2008.
- VAN KREVEN, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, v.29, p.269-284, 1961.
- 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 Sci. Soc. of Am. J.*, v.37, p.886-888, 1973
- VOLKWEISS, S. J. Química da acidez dos solos. In: *Anais do II Seminário Sobre Corretivos do Solo*. Santa Maria. RS. 1989. 224p.
- VON POST, L. Sveriges geologiska undersöknings torvinventering och några av dess hittills vaanna resultat, (In Swedish) *Sven. Mosskulturfören. Tidskr*, v.33, p.1-27, 1922.
- WAKSMAN, S. A.; PURVIS, E. R. The microbiological population of peat. *Soil Science*, v.34, p.95-114, 1932
- WAKSMAN, S. A.; STEVENS, K. R. Contribution to the chemical composition of peat: Part III. Chemical studies of two Florida peat profiles. *Soil Science*, v.27, p.271-281, 1929
- WALLIS, M.G.; HORNE, D.J.; PAPMER, A.S. Water repellency in a New Zealand development sequence of Yellow Brown Sands. *Australian J. of Soil Res.*, v.31:641-654, 1993.
- WALLIS, M. G.; HORNE, D. J. Soil water repellency. *Advances in Soil Science*, v.20, p.91-146. 1992
- WANDER, I. W. An interpretation of the cause of water repellent sandy soils found in citrus groves of central Florida. *Science*, v.110, p.299-301, 1949.
- WANDER, S. A.; TRAINA, S. J. Organic matter fractions from organically and conventionally managed soils: I. Carbon and nitrogen distribution. *Soil Science Society of American Journal* v.60, p.1081-1087, 1996.
- WERSHAW, R. L.; LEENHEER, J. A.; KENNEDY, K. R.; NOYES, T. I. Use of ¹³C NMR and FTIR for elucidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting. I. Early stage leaf degradation. *Soil Science*, Baltimore, v.161, p.667-679, 1996.
- WHITE, J. L.; ROTH, C. B. Infrared spectrometry. In: Klute, A. (2ed.) *Physical and Mineralogical Methods. Methods of soil analysis. Book Series N° 5*. American Society Agronomy: Soil Science Society American. Madison, Wisconsin, Part: 1, p.291-330. 1986.
- WIEDER, R. K. Y.; STARR, S. T. Quantitative determination of organic fractions in highly organic, sphagnum peat soils. *Communication of Soil Science and Plant Analysis*. v.29, p.847-857. 1998.

- WILLISON, T. M.; BAKER, J. C.; MURPHY, D. V. Methane fluxes and nitrogen dynamics from a drained fenland peat. *Biology and Fertility of Soils*, v.27, p.279-283. 1998.
- WILSON, M. A. NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry. Oxford: Pergamon Press, 1987. 353p.
- WÖSTEN, J. H. M.; RITZEMA, H. P. Land and water management options for Pearland development in Sarawak, Malaysia. *International Peat Journal*, v.11, p.59–66. 2001
- WÖSTEN, J. H. M.; CLYMANS, E.; PAGE, S. E.; RIELEY, J. O.; LIMIN, S. H. Peat water interrelationships in a tropical Pearland ecosystem in Southeast Asia. *Catena*, v.73, p.212–224, 2008
- WÖSTEN, J. H. M.; ISMAIL, A. B.; VAN WIJK, A. L. M. Peat subsidence and its practical implications: a case study in Malaysia. *Geoderma*, v.78, p.25–36, 1997
- WRIGHT, A. L.; REDDY, K. R. Heterotrophic microbial activity in northern Everglades wetland soils. *Soil Science Society of American Journal*, v.65, p.1856–1864, 2001.
- YEOMANS, J. C., BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Communication of Soil Science and Plant Analysis*. v.19, n.13, p.1467-1476. 1988.
- 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*, Tokyo, v.34, n.4, p.571-584, 1988.
- ZECH, W.; GUGGENBERGER, G.; SCHULTEN, H. R. Budgets and chemistry of dissolved organic carbon in forest soils: effect of anthropogenic soil acidification. *Science Total Environmental*, Amsterdam, v.152, p.49-62, 1994.
- 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.
- ZELAZNY, L. W.; CARLISLE, V. W. Physical, chemical, elemental, and oxygen-containing functional group analysis of selected Florida Histosols. In: AANDAHL, A. R.; BUOL, S. W.; HILL, D. E.; BAILEY, H. H. (ed.) *Histosols: their characteristics, classification, and use*. Soil Science Society of America, Inc, Madison, Wisconsin, Special Publication, n°6, 1974 p.63-78.

7. ANEXOS

ANEXO 1 – Descrição Morfológica dos Perfis de Organossolos

Perfil RJ01

DATA DA COLETA - 12/06/2007

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêmico térrico.**

LOCALIZAÇÃO – Reserva Biológica Poço das Antas – Casemiro de Abreu / Silva Jardim, rodovia BR101, km 214. Trilha a partir da represa dentro da reserva, no sentido do campo. UTM 23k0780639/7500548. S22°35'04.8" e W42°15'36.3".

SITUAÇÃO E DECLIVE – trincheira em várzea sob vegetação de campo misto, com 0 a 1% declive.

ALTITUDE – Aproximadamente 20m.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Plano de várzea.

RELEVO REGIONAL – Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta higrófila de várzea e campo higrófilo.

USO ATUAL – Campo em regeneração depois de queimada recente (poucas semanas antes da coleta).

DESCRITO E COLETADO – Adirson Gilvani Ebeling, Ademir Fontana, Lúcia Helena Cunha dos Anjos, Ted P. King, José Carlos de Moraes.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Ap1 - 0-12 cm; preto (10YR 2/1, úmida amassada); orgânica; granular; macia; muito friável; não plástica e não pegajosa; transição ondulada e abrupta.

Ap2 - 12-24 cm; bruno escuro mesclado com bruno amarelado escuro (10YR 3/3, úmida amassada; 10YR 4/4 cores úmidas mescladas no material quando exposto ao abrir a trincheira), variegado de cor amarela e branca; orgânica; granular; muito friável; ligeiramente dura; não plástica e não pegajosa; transição plana e abrupta.

Cg1 - 24-46 cm; cinzento escuro (5YR 4/1, úmida amassada), mosqueado pequeno e distinto bruno-amarelado; muito argilosa; maciça; firme; ligeiramente dura; plástica e pegajosa; transição plana e clara.

Cg2 - 46-57 cm; cinzento rosado (7,5YR 7/2 úmida amassada), mosqueado abundante pequeno médio proeminente bruno amarelado e vermelho; muito argilosa, maciça, firme; ligeiramente dura; muito plástica e muito pegajosa; transição plana e abrupta.

2Hbd1 – 57-76 cm; bruno muito escuro mesclado com bruno avermelhado (10YR 2/2 úmida amassada, 2,5YR 4/4 cores úmidas mescladas no material quando exposto ao abrir a trincheira), mosqueado vermelho abundante; orgânica; fraca, grande, blocos subangulares; macia, muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

2Hbd2 – 76-116 cm; preto (10YR 2/1 úmida amassada); orgânica; maciça; macia, muito friável, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

2Hbd3 – 116-206+ cm; cinzento muito escuro (10YR 3/2 úmida amassada); orgânica; maciça; macia, firme, não plástica e ligeiramente pegajosa.

Observações - Em Hdp1, raízes abundantes e finas. Em Hdp2, muitas e finas, com presença de cores variegadas, amarelas e brancas. No Cg1, poucas raízes e finas e em Cg2, raízes raras. Em Hbd1, Hbd2 e Hbd3 as raízes são ausentes. Presença do lençol freático a 116 cm da superfície após pouco tempo de abertura da trincheira.

Perfil RJ02

DATA DA COLETA - 12/06/2007

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico**

LOCALIZAÇÃO – Fazenda Dois Irmãos – Silva Jardim, 200 metros a direita da rodovia BR 101 sentido Rio de Janeiro, no km 223. UTM 23k0773300/7506902. S22°31'30.69" e W42°20'35.67"

SITUAÇÃO E DECLIVE – trincheira em área de várzea sob vegetação arbustiva em área recém desmatada, com declividade de 0 a 1%.

ALTITUDE – Cerca de 7m

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Plano de várzea

RELEVO REGIONAL – Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta higrófila de várzea.

USO ATUAL – Arbustos e gramíneas espontâneas, a floresta foi queimada e destocada recentemente para introdução de pastagem.

DESCRITO E COLETADO POR – Adierson Gilvani Ebeling, Ademir Fontana, Lúcia Helena Cunha dos Anjos, Ted King, José Carlos de Moraes.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdop - 0-19 cm; bruno muito escuro (10YR 2/2, úmida amassada); orgânica; aspecto maciço com poucas fibras; solta, dura, plástica e não pegajosa; transição ondulada e difusa.

Hdo1 - 19-40 cm; cinzento muito escuro (10YR 3/1, úmida amassada); orgânica; aspecto maciço com muitas fibras; macia, dura, plástica e não pegajosa; transição ondulada e difusa.

Hdo2 - 40-67+ cm; bruno acinzentado muito escuro (10YR 3/2); orgânica; aspecto maciço porém muito fibrosa; muito dura, muito friável, plástica e não pegajosa.

Observações - Aproximadamente 5% em volume de caules e galhos de árvores e arbustos, provenientes do desmatamento, e em estágio inicial de decomposição sobre o solo. Nota-se material (tecido vegetal ainda identificável) apodrecido e uniforme, principalmente, nos horizontes Hdo2 e Hdo3, com muitas fibras. O lençol freático estava a 43 cm, coincidente com o Hdo3.

Perfil RJ03

DATA DA COLETA - 13/06/2007

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêmico típico**

LOCALIZAÇÃO – Fazenda da Saudade (Primus Ipanema Agropecuária), Macaé (RJ), as margens da BR 101 lado esquerdo sentido Macaé, rodovia BR 101, km 186; a cerca de 1 km da termoeletrica UTE Norte Fluminense. UTM 24k0202910/75322523. S-23°17'14.7" W-41°52'59,4".

SITUAÇÃO E DECLIVE – Trincheira em área plana de várzea, com declividade de 0 a 1%.

ALTITUDE – 10m.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL - Plano

RELEVO REGIONAL – Plano e Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta higrófila de várzea e campo higrófilo.

USO ATUAL – Pastagem em consórcio, antes a área foi cultivada com feijão e arroz irrigado.

DESCRITO E COLETADO POR – Adierson Gilvani Ebeling, Ademir Fontana, Lúcia Helena Cunha dos Anjos, Ted King, José Carlos de Moraes.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp1 - 0-06 cm; bruno muito escuro (10YR 2/2, úmido amassada); orgânica; granular e blocos subangulares; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hdp2 - 06-17 cm; cinzento muito escuro (10YR 3/1, úmido amassada); orgânica, blocos subangulares; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Cg1 - 17-20 cm; bruno acinzentado (10YR 5/2, úmido amassada); muito argilosa; maciça; dura, firme, muito plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

2Hbd1 - 20-32 cm; preto (10YR 2/1, úmido amassada); orgânica; maciça; dura, firme, muito plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e abrupta.

Cg2 - 32-38 cm; bruno acinzentado (10YR 5/2, úmido amassada), mosqueado proeminente vermelho-amarelo; muito argilosa; maciça; dura, firme, muito plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e abrupta.

2Hbd1 - 38-56+ cm; preto (10YR 2/1, úmido amassada); orgânica; maciça; dura, firme, muito plástica e ligeiramente pegajosa.

Observações - Raízes abundantes e finas em Hdp1 e Hdp2; muitas raízes em Cg1 e Hbd3; poucas raízes finas em Cg2 e Hbd4. Lençol a 47 cm.

Perfil RJ –P04

DATA DA COLETA - 13/06/2007

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico**

LOCALIZAÇÃO – Fazenda Ilha da Saudade (área experimental de produção de sementes em convênio com a Pesagro-RJ), Macaé (RJ), as margens da BR 101 lado direito sentido Macaé, km 186; a cerca de 1 km da termoeletrica UTE Norte Fluminense. UTM 24k0204180/7532591. S22°17'13.3" W 41°52'15,1".

SITUAÇÃO E DECLIVE – Trincheira em área plana de várzea, com declividade de 0 a 1%.

ALTITUDE – 5m.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Deposição de sedimentos orgânicos e minerais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL – Plano e Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Imperfeitamente drenado, com drenagem artificial

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta higrófila de várzea e campo higrófilo

USO ATUAL – Plantio de milho e feijão rotacionado.

DESCRITO E COLETADO POR – Adierson Gilvani Ebeling, Ademir Fontana, Lúcia Helena Cunha dos Anjos, Ted King, José Carlos de Moraes.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdp1 - 0-10 cm; preto (10YR 2/1, úmida amassada); orgânica; moderada pequena granular; dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hdp2 - 10-20 cm; preto (10YR 2/1, úmida amassada); orgânica; maciça a fraca pequena granular; muito dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e abrupta.

Cg1 - 20-28 cm; cinzento brunado claro (10YR 6/2, úmida amassada); muito argilosa; maciça; muito dura, firme, plástica e pegajosa; transição plana e abrupta.

2Hbd1 - 28-33 cm; preto (N 2/, úmida amassada); orgânica; moderada granular; solta, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa, transição plana e abrupta.

Cg2 - 33-39 cm; cinzento brunado claro (10YR 6/2, úmida amassada); muito argilosa; maciça; muito dura, firme, plástica e pegajosa; transição plana e abrupta.

- 2Hbd1 - 39-53 cm; preto (N 2/, úmida amassada); orgânica; aspecto maciço com fibras; solta, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e difusa.
- 2Hbd2 - 53-71 cm; preto (10YR 2/1, úmida amassada); orgânica; aspecto maciço com fibras; solta, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e abrupta.
- Cg3 - 71-80 cm; bruno acinzentado (10YR 5/2, úmida amassada); muito argilosa; maciça; muito dura, friável, plástica e pegajosa; transição plana e abrupta.

Observações - Lençol freático a 120 cm de profundidade, abaixo do qual existe outra camada de material orgânico que não foi possível amostrar.

Perfil MA05

DATA DA COLETA - 08/08/2007

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Sáprico típico**

LOCALIZAÇÃO – Assentamento Diamante, município de Monsão, Maranhão. Margens do lago Anananzal. S 03°30'10.01" W 45°12'01.27".

SITUAÇÃO E DECLIVE – Trincheira em área plana de várzea com 0% de declive.

ALTITUDE – 5m.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais, depositados pela cheia do lago no período das chuvas. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Plano.

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado e Plano.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo de várzea higrófilo (presença de capim mareca).

USO ATUAL – Plantio de milho, feijão, maracujá dispoca, melancia, abóbora, arroz e mandioca.

DESCRITO E COLETADO POR – Adierson Gilvani Ebeling, Marcelino Silva Farias Filho, Marlen Barros Silva, César da Silva (agricultor).

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

- Hdo1 - 0-17 cm; preto (10YR N2/, úmida); orgânica; maciça e muito pequena granular; muito friável, dura, não plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.
- Hdo2 - 17-41 cm; preto (10YR N2/, úmida); orgânica; maciça; muito dura; muito friável, ligeiramente plástica e pegajosa; transição ondulada e difusa.
- Cg1 - 41-46 cm; bruno muito claro acinzentado (10YR 7/3, úmida), mosqueados amarelados abundantes pequenos e distintos; muito argilosa; maciça; dura, firme, plástica e pegajosa, transição ondulada e difusa.
- Hbd3 - 46-61 cm; preto (10YR N2/, úmida); orgânica; maciça; muito dura; muito friável, ligeiramente plástica, pegajosa, transição ondulada e difusa.
- Hbd4 - 61-74⁺ cm; preto (10YR N2/, úmida); orgânica; maciça; muito dura, muito friável, ligeiramente plástica e pegajosa; transição plana e difusa.

Observações – Lençol freático a 60 cm de profundidade. Presença de poucas raízes em Hdo1 e Hdo2, sendo raras em Cg1 e Hbd3 e ausentes em Hbd4. O lago Anananzal inunda completamente o local de coleta no período de janeiro a meados de julho. No período de recuo das águas, a área é cultivada em modelo de subsistência com arroz, feijão, melancia, abóbora, mandioca e maracujá dispoca, não sendo utilizado nenhum tipo de aração, tão pouco adubação mineral ou calagem.

Perfil PR06

DATA DA COLETA - 11/02/2008

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêmico típico.**

LOCALIZAÇÃO – IAPAR - Instituto Agronômico do Paraná, pólo regional de pesquisa de Ponta Grossa. Av. Presidente Kennedy, s/nº. (Rod. do Café, km 496, sentido Ponta Grossa – Curitiba). A área do IAPAR divide-se em glebas, esse solo foi coletado na gleba de número 32. S25°14'30.63" e W50°01'25.91"

SITUAÇÃO E DECLIVE – Trincheira em área plana de várzea, com declive de 0 a 1%.

ALTITUDE – Aproximadamente 2616m.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Plano com declividade de até 3%.

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo subtropical com capim nativo.

USO ATUAL – Área drenada em 1979, sem uso agrícola atual, em regeneração, embora ocorram queimadas anualmente.

DESCRITO E COLETADO – Adierison Gilvani Ebeling, Luiz Henrique dos Santos Carlos, Funcionário do IAPAR.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdop1 - 0-19 cm; preto (10YR 2/N, úmida); orgânica; pequena granular; macia, muito friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hd2 - 19-42 cm; preto (10YR 2/N, úmida); orgânica; maciça; macia, muito friável, ligeiramente dura, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hd3 - 42-55 cm; preto (10YR 2/1 úmida); orgânica; maciça; ligeiramente dura, friável, plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hd4 - 55-75⁺ cm; bruno muito escuro (10YR 2/2 úmida); orgânica; maciça; dura, friável, ligeiramente plástica e pegajosa.

Observações - Raízes abundantes médias e finas em Hdop1 e Hd2; muitas e finas em Hd3 e ausentes nos demais horizontes. Presença do lençol freático a 55 cm da superfície, topo do horizonte Hd4.

Perfil PR07

DATA DA COLETA - 11/02/2008

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêmico típico.**

LOCALIZAÇÃO – IAPAR - Instituto Agronômico do Paraná, pólo regional de pesquisa de Ponta Grossa. Av. Presidente Kennedy, s/nº. (Rod. do Café, km 496, sentido Ponta Grossa – Curitiba). A área do IAPAR divide-se em glebas, essa solo foi coletado na gleba de número 42. S25°14'15.39" e W50°01'19.75"

SITUAÇÃO E DECLIVE – Trincheira em área plana de várzea, com declive de 0 a 1%.

ALTITUDE – Aproximadamente 2601m.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Plano com declividade de até 1%.

RELEVO REGIONAL – Suave ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Imperfeitamente drenado, com drenagem artificial.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo subtropical com capim nativo. Área em regeneração.

USO ATUAL – Área drenada em 1979, uso intensivo com arroz por 10 anos, em regeneração após esse período, porém ainda ocorre pelo menos uma queimada anual.

DESCRITO E COLETADO – Adierison Gilvani Ebeling, Luiz Henrique dos Santos Carlos, Funcionário do IAPAR.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Ap - 0-15 cm; bruno muito claro acinzentado (10YR 7/3, úmida), bruno claro acinzentado (10YR 6/3 úmida); mineral; pequena granular; macia, muito friável, não plástica e não pegajosa; transição ondulada e clara.

Hdp1 - 15-46 cm; preto (7,5YR N2/, úmida); orgânica; maciça com aspecto colunar com fendas definidas pelo sistema radicular; muito friável, dura, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hd2 – 46-67⁺ cm; preto (7,5YR N2/ úmida); orgânica; maciça; dura, friável, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Observações - Raízes abundantes grossas, médias e finas em Hdp1, com presença de formigas em grande parte do perfil. No Hd2 as raízes são muitas, médias e finas.

Perfil RJ08

DATA DA COLETA - 19/04/2009

CLASSIFICAÇÃO – **ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêmico típico**

LOCALIZAÇÃO – Fazenda da Saudade (Primus Ipanema Agropecuária), rodovia RJ 168, entrada no lado direito da estrada, sentido Conceição de Macabu, a 6 km do trevo de acesso da BR 101, 180 km do Rio de Janeiro, e 12km antes da termoeletrica UTE Norte Fluminense. S-22°20'24.18" W-41°57'19,61".

SITUAÇÃO E DECLIVE – Trincheira em depressão abaciada, várzea com declividade de 1%.

ALTITUDE – 8m.

LITOLOGIA, FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

MATERIAL DE ORIGEM E FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Depósitos turfáceos e sedimentos aluviais/coluviais. Holoceno / Quaternário.

PEDREGOSIDADE e ROCHOSIDADE - Ausentes.

RELEVO LOCAL – Suave ondulado

RELEVO REGIONAL – Ondulado.

EROSÃO – Não aparente.

DRENAGEM – Muito mal drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Campo higrófilo de várzea.

USO ATUAL – Taboa, ciperáceas, gramíneas e arbustos, sem uso atual.

DESCRITO E COLETADO POR – Adierison Gilvani Ebeling, Fernando Zuchello, Paula Fernanda Chaves Soares, Francisco Wagner de Freitas Gomes, Lúcia Helena Cunha dos Anjos.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Hdop1 - 0-18 cm; preto (10YR 2/1, úmido); orgânica; moderada pequena granular; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hdo2 - 18-36 cm; bruno muito escuro (10YR 2/2, úmido); orgânica; maciça; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa; transição plana e clara.

Hdo3 - 36-58⁺ cm; bruno muito escuro (10YR 2/2, úmido); orgânica; maciça; dura, firme, ligeiramente plástica e ligeiramente pegajosa.

Observações - Raízes abundantes e finas em Hdop1, material vegetal parcialmente alterado em Hdo2 e Hdo3, porém com grande quantidade de material lenhoso em decomposição ainda bem identificável, e com muitas fibras grandes. O lençol freático foi encontrado a 60 cm de profundidade.

ANEXO 2 – Imagens dos perfis e da área de coleta.

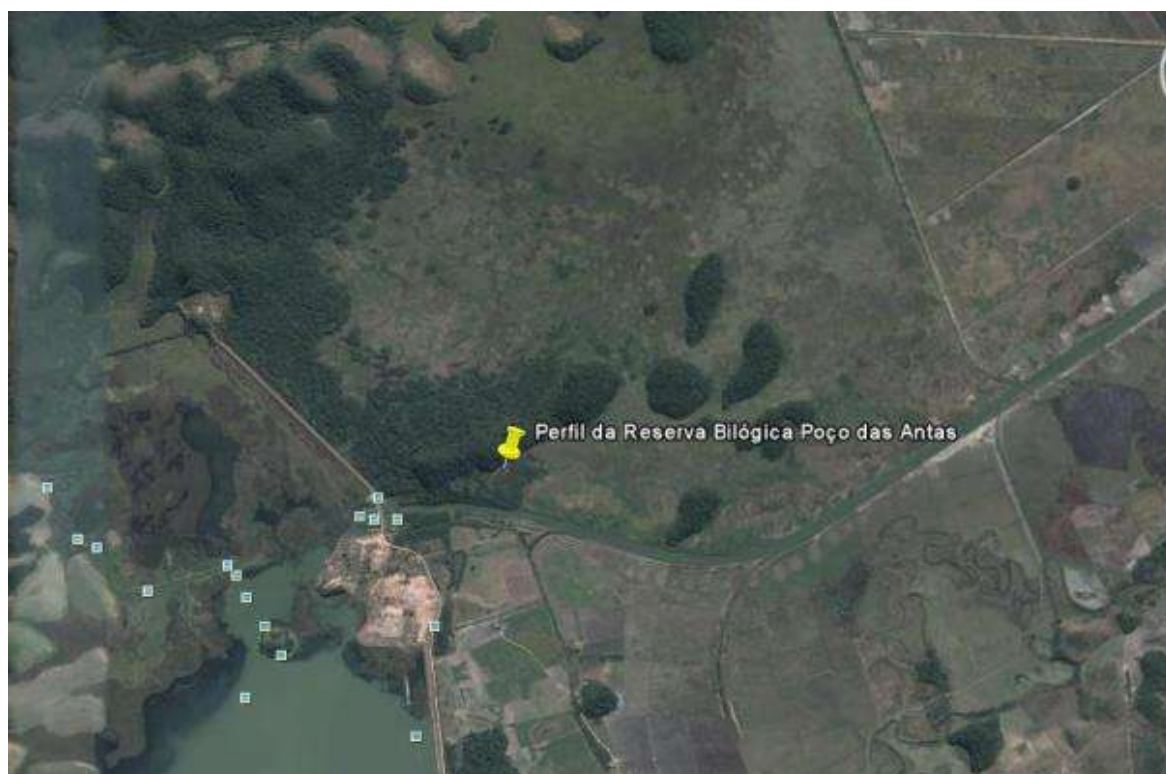


Figura 42: Vista aérea do perfil RJ01 localizado na reserva biológica Poço das Antas em Casemiro de Abreu.



Figura 43: Vegetação de cobertura da área do Organossolo (RJ01) (a) e vestígio de queimada (b) na Reserva Biológica Poço das Antas, município de Casemiro de Abreu, RJ.



Figura 44: Perfil de Organossolo (RJ01) coletado na Reserva Biológica Poço das Antas, município de Casemiro de Abreu, RJ.



Figura 45: Vista aérea do perfil RJ02 localizado a esquerda da Estrada Silva Jardim Casemiro de Abreu.



Figura 46: Remanescente da floresta secundária de várzea do perfil (RJ02), utilizado como referência para comparação de alterações pelo uso agrícola de Organossolos.

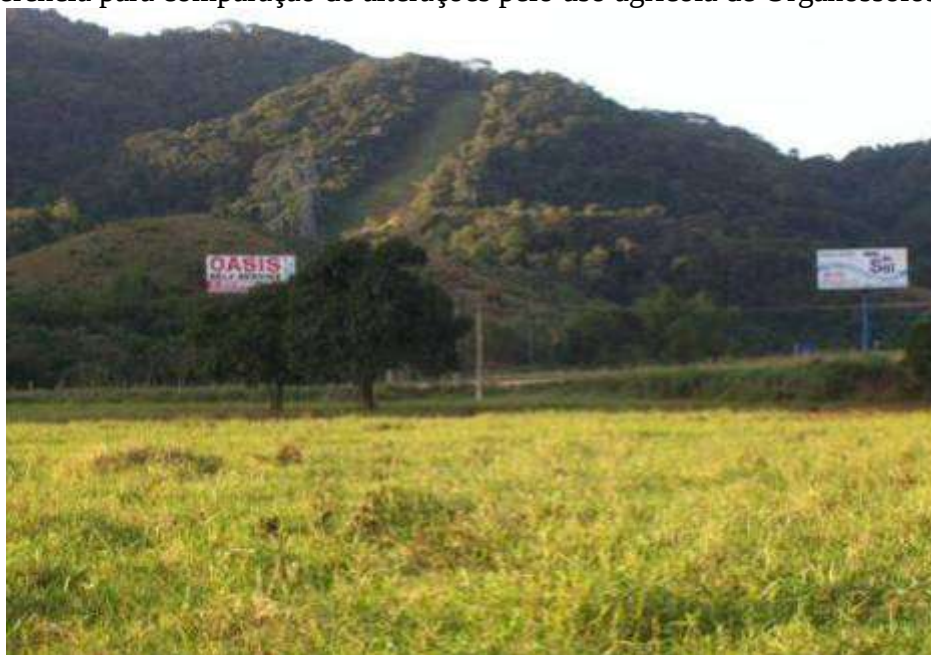


Figura 47: Pastagem implantada em estágio inicial na área do perfil (RJ02), referência para o estudo dos Organossolos.



Figura 48: Vestígios da queimada para limpeza dos restos vegetais. Área de referência no estudo dos Organossolos (RJ02).



Figura 49: Perfil de Organossolo (RJ02) utilizado como referência no estudo de efeito antrópico.



Figura 50: Vista aérea do perfil RJ03 localizado a esquerda da Estrada Casemiro de Abreu Macaé.



Figura 51: Vista parcial da área do perfil RJ03. Fazenda da Saudade (Primus Ipanema Agropecuária) próxima a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 52: Área do perfil RJ03, com pastagem consorciada. Fazenda da Saudade (Primus Ipanema Agropecuária) próxima a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 53: Horizontes no Perfil RJ03. Fazenda da Saudade (Primus Ipanema Agropecuária) próxima a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 54: Vista aérea do perfil RJ04 localizado a direita da Estrada Casemiro de Abreu Macaé.



Figura 55: Vista parcial da área do perfil RJ04. Fazenda Ilha da Saudade (área experimental de produção de sementes, convênio com a Pesagro-RJ), próximo a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 56: Área do perfil de Organossolo RJ04 após aração e gradagem para o plantio de feijão. Fazenda Ilha da Saudade (área experimental de produção de sementes, convênio com a Pesagro-RJ), próximo a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 57: Área do perfil de Organossolo RJ04 coletado perto do canal de drenagem. Fazenda Ilha da Saudade (área experimental de produção de sementes, convênio com a Pesagro-RJ), próximo a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 58: Área do perfil de Organossolo RJ04 com cultivo de milho e feijão, sem resíduos de cobertura do solo. Fazenda Ilha da Saudade (área experimental de produção de sementes, convênio com a Pesagro-RJ), próximo a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 59: Perfil de Organossolo RJ04. Fazenda Ilha da Saudade (área experimental de produção de sementes, convênio com a Pesagro-RJ), próximo a Usina Termoeletrica Norte Fluminense, Macaé, RJ.



Figura 60: Vista aérea do município de Monção-MA e do perfil MA05 no entorno do lago Anananzal.



Figura 61: Área do perfil MA05 no entorno do lago Anananzal, com cultivo de arroz.



Figura 62: Área do perfil MA05 no entorno do lago Anananzal, detalhe do cultivo de arroz.



Figura 63: Vista do perfil MA05, no entorno do lago Anananzal, Maranhão.



Figura 64: Vista da área do perfil PR06, na área experimental do IAPAR, Ponta Grossa (PR).



Figura 65: Cobertura vegetal do perfil PR06, na área experimental do IAPAR, Ponta Grossa (PR)



Figura 66: Perfil de Organossolo (PR06), na área experimental do IAPAR, Ponta Grossa (PR)



Figura 67: Cobertura vegetal do perfil PR07, na área experimental do IAPAR, Ponta Grossa (PR)



Figura 68: Perfil de Organossolo (PR07) com cobertura mineral, horizonte Ap, na área experimental do IAPAR, Ponta Grossa (PR)

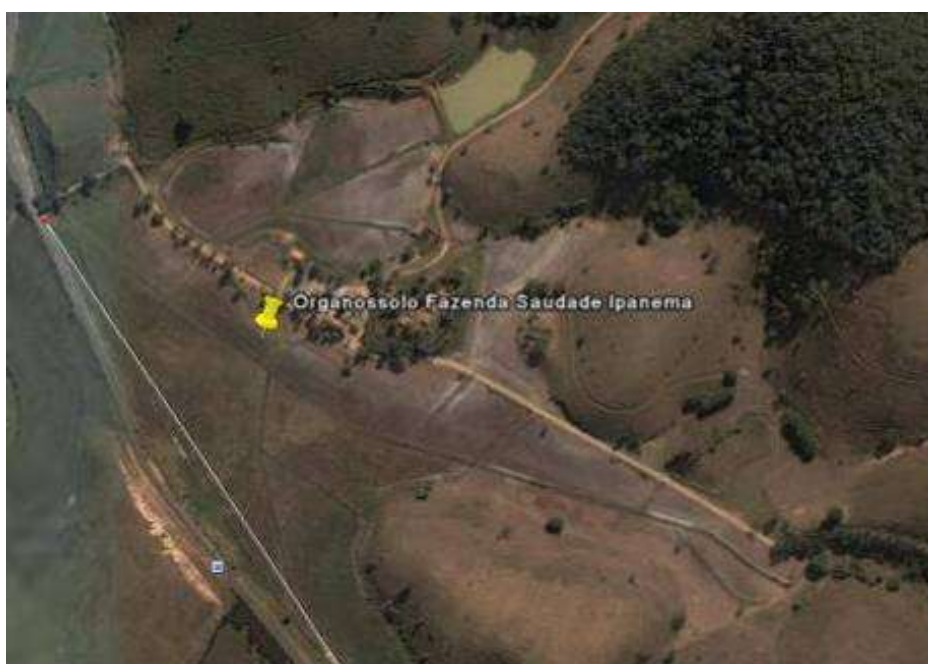


Figura 69: Vista aérea do perfil de referencia RJ08, em Macaé (RJ).



Figura 70: Paisagem e cobertura vegetal na área do perfil RJ08, em Macaé (RJ).



Figura 71: Vista do perfil de referencia RJ08, em Macaé (RJ).