

## MATÉRIA ORGÂNICA E MINERALOGIA DE SOLOS DE UMA TOPOSEQUÊNCIA DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE

DANIEL HANKE<sup>1</sup>, DEBORAH PINHEIRO DICK<sup>2</sup>, JEFERSON DIECKOW<sup>3</sup>, VANDER DE FREITAS MELO<sup>4</sup>, ITAMAR ANTONIO BOGNOLA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Estudante de Doutorado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de pós-graduação em Ciência do solo, danhanke83@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Pesquisadora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, debbie.dick@gmail.com; <sup>3</sup>Pesquisador da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, jeferson.dieckow@ufpr.br; <sup>4</sup>Pesquisador da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, vf.melo@ufpr.br; <sup>5</sup>Pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo - PR, ia.bag@cnpaf.embrapa.br

**RESUMO:** A interação organo-mineral tem sido considerada um dos principais mecanismos de estabilização da matéria orgânica do solo. A composição química da matéria orgânica e os grupos de superfície do mineral afetam a magnitude e intensidade dessas interações. Esse trabalho teve por objetivo avaliar a relação entre o teor de C e os grupos químicos da matéria orgânica com diferentes atributos da fase mineral, em solos de uma topossequência sobre basalto no terceiro planalto paranaense. Os horizontes superficiais dos solos estudados apresentaram maior teor de óxidos de baixa cristalinidade que se correlacionou significativamente com o teor de C. Entretanto não foram observadas correlações entre a intensidade relativas dos grupos orgânicos e os atributos mineralógicos analisados, sendo possível que outros fatores ambientais estejam influenciando a composição química da matéria orgânica.

**PALAVRAS-CHAVE:** carbono, interação, cristalinidade, perfil de solo, argila

**INTRODUÇÃO:** O mecanismo de interação organo-mineral tem sido considerado o principal fenômeno de estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) (Krull et al., 2003). Embora os óxidos de Fe e Al sejam considerados os minerais responsáveis pela sorção de C no solo, a superfície de filossilicatos também pode apresentar significativa contribuição ao processo (Wiseman & Püttmann, 2006). A natureza dos grupos da MOS envolvidos na interação também depende do tipo e das características da superfície do mineral, o que determina que fases mineralógicas distintas podem contribuir com a estabilização de diferentes grupamentos de C (Wattel Koekoek et al., 2001; Schöning et al., 2005). Por sua vez, a MOS também pode influenciar as características da superfície mi-

neral. Por meio de mecanismos de complexação e dissolução química os grupos da MOS podem retardar a cristalização dos minerais, ocasionando alterações em sua estabilidade química e em sua reatividade. Tendo em vista que as diferenças na assembleia mineralógica, de solos desenvolvidos de uma mesma rocha e sob um mesmo clima, são promovidas pelo estágio de desenvolvimento pedogenético do perfil, esse trabalho teve por objetivo investigar a relação entre o teor de C e os grupos químicos da MOS com diferentes atributos da fase mineral, em solos de uma topossequência sobre basalto no terceiro planalto paranaense.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O trabalho foi desenvolvido em quatro solos em distintos estágios de evolução pedogenética, localizados no município de Londrina / PR. Os solos estudados foram: i) Latossolo Vermelho acriférrico típico (LVaf); ii) Latossolo Vermelho eutroférrico típico (LVef); iii) Nitossolo Vermelho eutroférrico típico (NVef); e iv) Chernossolo Argilúvico férrico típico (MTf). As amostras foram coletadas dos horizontes superficiais (A) e subsuperficiais (Bw e Bt). O teor de argila das amostras foi determinado pelo método da pipeta, conforme o procedimento descrito por Gee & Bauder (1986). Os óxidos de Fe pedogênicos totais (Fed) e os de baixa cristalinidade (Feo) foram determinados após a extração com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) e com oxalato de amônio, respectivamente; (McKeague, 1978). Os minerais da fração argila foram identificados por difratometria de raio-X (DRX). O diâmetro médio do cristal (DMC) da hematita (Hm) e goethita (Gt) foram calculados a partir da largura a meia altura (LMH) das reflexões (104) e (110) para Hm, e (110) para a Gt, utilizando a equação de Scherrer reajustada por Melo et al. (2001). Da mesma forma, o DMC da caulinita (Ct) foi calculado a partir da LMH da



reflexão (001). O teor de C e N das amostras foi determinado por combustão seca em analisador elementar. A desmineralização das amostras de solo, para fins concentração da MOS ( $MOS_{HF}$ ) e retirada dos íons paramagnéticos, foi realizada a partir de tratamentos sequenciais com HF 10% (v/v) (Dick et al., 2005). O teor de C e N das amostras de solos e das amostras  $MOS_{HF}$  foi determinado por combustão seca em analisador elementar. A composição química da MOS foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), e a partir dos espectros foram calculados as intensidades relativas dos grupos pela atribuição das bandas de absorção segundo Tan (1996), o índice de aromaticidade ( $I_{C=C(1630)}/I_{C-H(2920)}$ ) (Chafetz et al., 1996) e a razão  $I_{C=C(1630)}/I_{C-O(1075)}$ . Os resultados foram submetidos a análises de correlação linear.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO: O teor de argila e de óxidos de ferro pedogênicos (Fed) seguiram, como esperado, a série de desenvolvimento pedogenético dos perfis, sendo maiores em LVaf, seguidos por LVec < NVec < MTf. Em todos os perfis esse atributos foram maiores nos horizontes subsuperficiais do que em superfície, semelhante aos resultados observados por Curi & Franzmeier (1984). Por sua vez, os teores de C foram maiores no MTf, intermediários em NVec e menores nos Latossolos. Com exceção de LVec foi observado um decréscimo na razão C/N em profundidade, indicando a presença de material orgânico mais humificado no horizonte B. O teor de Feo e a relação Feo/Fed foram maiores nos solos de menor desenvolvimento pedogenético e com maior teor de C (MTf e NVec) e nos horizontes superficiais. Esse fato pode ser atribuído ao efeito da MOS na complexação e dissolução dos minerais e consequente diminuição do grau de cristalinidade das estruturas (Kämpf & Dick, 1984). A correlação linear positiva entre Feo e teor de C de  $r^2 = 0,68$  e  $p < 0,05$ , corrobora essa afirmação. O diâmetro médio do cristal (DMC) da Ct (001) variou de 9,1 a 14,0 nm, sendo menor nos horizontes superficiais do que em profundidade. O DMC da Hm (104 e 110) variou de 31,2 nm no LVec BW a 56,4 nm no LVaf Bw, e 31,2 nm em MTf Bt a 49,9 nm em LVaf Bw, respectivamente (Tabela 2.4). O DMC da Gt (110) variou de 20,3 nm no LVec Bw a 23,7 nm no MTf Bt. O aumento do DMC da Ct em subsuperfície pode ser atribuído a menor interferência da MOS no crescimento do mineral. O mesmo efeito pode ser atribuído ao aumento**

do DMC da Hm e da Gt em subsuperfície para os Latossolos, enquanto que no NVec e MTf a diminuição do DMC nos horizontes Bt pode não ser exclusivamente dependente do efeito da MOS, e sim das condições de maior saturação hídrica em função da alteração da drenagem pela mudança estrutural do solo (granular em superfície, para blocos e maciça em subsuperfície). Com exceção do horizonte Bw do LVaf ocorreu decréscimo da relação C/N após a desmineralização das amostras por meio do tratamento com HF 10% (v/v). No LVaf ocorreu perda preferencial de C no A e de N no B. Como no B a perda de N foi bem acentuada poderia se supor que os compostos resultantes da atividade microbiana estariam mais adsorvidos nos minerais em B, o que não ocorreu de maneira tão expressiva nos outros solos (Tabela 2), indicando uma perda preferencial de C do que de N. As perdas de MOS por meio da desmineralização são atribuídas à solubilização de compostos orgânicos hidrofílicos solúveis em meio ácido, que encontram-se sorvidos ou não pelos minerais e que foram liberados após a dissolução dos mesmos (Dick et al., 2005). As intensidades relativas dos grupos da MOS decresceram na ordem  $I_{1630}$  (vibração C=C de grupos aromáticos) >  $I_{1075}$  (estiramento C-O de carboidratos) >  $I_{1245}$  (estiramento C-O e deformação OH de carboxilas),  $I_{1540}$  (deformação N-H e ao estiramento C=N) e  $I_{2920}$  (estiramento C-H de alifáticos). O índice de aromaticidade  $I_{C=C}/I_{C-H}$  calculado para a  $MOS_{HF}$  variou de 3,0 a 6,6 sendo sempre maior em subsuperfície. O aumento do caráter aromático em profundidade pode ser atribuído a um efeito de diluição na superfície do solo como resultado do aporte de biomassa, assim como pela translocação de compostos aromáticos ao longo dos perfis. Não foram encontradas correlações entre os atributos mineralógicos estudados e as intensidades dos grupos da MOS, determinadas por FTIR. Possivelmente os diferentes padrões de drenagem, determinados pela morfologia característica de cada perfil, podem surtir efeito direto na composição da MOS. A posição no topo da vertente e a estrutura granular dos Latossolos permitem maior aeração e drenagem dos perfis, enquanto que o NVec e MTf situam-se em posições inferiores da vertente e possuem estrutura mais adensada. A alteração estrutural associada a ocorrência de gradiente textural nesses solos (horizonte Bt) contribui para uma maior retenção de água e para sua mais rápida saturação. Dessa forma, o aumento na intensi-

dade relativa de grupos C-O-aquil ( $I_{1075}$ ) no horizonte Bt de MTF pode ser resultado da menor atividade microbiana em função da maior saturação hídrica e menor aeração desse horizonte, ocasionando um aumento na proporção de estruturas do tipo carboidrato em subsuperfície, e um menor enriquecimento relativo de grupos aromáticos ( $I_{1630}$ ), que pode ser visualizado pelo aumento da relação  $I_{C=C}/I_{C-O}$  (Tabela 2).

**Tabela 1.** Características químicas, granulométricas e mineralógicas de horizontes superficiais e subsuperficiais de quatro solos de uma seqüência de evolução pedogenética

Solo / Atributos	LVaf		LVef		NVef		MTf	
	A	Bw	A	Bw	A	Bt	A	Bt
C (g kg <sup>-1</sup> )	21,6	8,2	22,2	5,8	31,0	16,3	34,3	13,4
N (g kg <sup>-1</sup> )	1,7	0,9	2,1	0,5	2,9	1,8	3,2	1,6
C/N	12,7	9,1	10,6	11,6	10,7	9,1	10,7	8,4
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	704	831	704	773	561	674	439	655
Fed (g kg <sup>-1</sup> )	191,3	207,4	169,4	175,8	102,5	121,7	85,6	104,5
Feo (g kg <sup>-1</sup> )	2,8	2,5	3,9	3,5	12,3	3,6	15,8	6,3
Feo/Fed	0,01	0,01	0,02	0,02	0,12	0,03	0,18	0,06
Ct(001)	14,52	16,97	10,01	10,73	9,06	10,68	11,90	12,83
DMC (nm)								
Gt(110)	-	-	21,84	20,28	21,32	22,29	21,57	23,68
Hm(104)	46,55	56,42	34,78	31,16	43,34	37,70	39,47	36,64
Hm(110)	45,34	49,88	33,53	34,77	40,59	35,66	42,87	31,96

\*Fed = óxidos de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato; Feo = óxidos de ferro extraídos por oxalato de amônio, DMC = diâmetro médio do cristal; Ct = caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita.

**Tabela 2.** Carbono, nitrogênio e relação CN após a desmineralização das amostras intensidades relativas dos espectros de FTIR, índice de aromaticidade e relação  $I_{C=C}/I_{C-O}$ .

Solos / Atributos	LVaf		LVef		NVef		MTf	
	A	Bw	A	Bw	A	Bt	A	Bt
C <sub>HF</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	297,5	189,4	250,1	123,9	360,2	178,5	392,5	161,5
N <sub>HF</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	26,7	11,9	23,8	10,7	33,8	19,4	36,5	19,3
C/N <sub>HF</sub>	11,1	15,9	10,5	11,6	10,7	9,2	10,8	8,4
IR <sub>2920</sub> (%)	7,8	9,1	9,8	10,3	9,9	6,6	11,7	6,8
IR <sub>1630</sub> (%)	33,6	48,2	29,3	37,7	34,3	43,9	30,1	32,8
IR <sub>1540</sub> (%)	11,5	0,0	8,9	9,8	10,9	12,7	8,9	6,8
IR <sub>1383</sub> (%)	17,6	16,3	14,2	15,1	14,7	12,7	16,1	13,2
IR <sub>1245</sub> (%)	8,2	12,7	5,7	2,8	6,9	4,5	6,3	8,7
IR <sub>1075</sub> (%)	21,3	13,6	32,2	24,4	23,3	19,7	26,9	31,8
$I_{C=C}/I_{C-H}$	4,3	5,3	3,0	3,7	3,4	6,7	2,6	4,9
$I_{C=C}/I_{C=O}$	1,6	3,5	0,9	1,5	1,5	2,2	1,1	1,0

\*C<sub>HF</sub>, N<sub>HF</sub> e C/N<sub>HF</sub> = carbono, nitrogênio e relação C/N após desmineralização com HF (10%, v/v); R  $I_{C=C}/I_{C-H}$  = índice de aromaticidade; R  $I_{C=C}/I_{C=O}$  = relação entre a intensidade a 1630 e 1075.

**CONCLUSÕES:** Os horizontes superficiais dos solos estudados apresentaram maiores teores de óxidos de baixa cristalinidade e menor DMC dos minerais da fração argila, possivelmente pelo efeito mais pronunciado da MOS no retardo da cristalização das fases nessa camada. Não foram observadas correlações entre a intensidade relativas dos grupos da MOS e os atributos mineralógicos analisados, sendo possível que outros fatores ambientais (como a diferença nos

padrões de drenagem) estejam influenciando a composição da MOS entre perfis e horizontes. Os horizontes subsuperficiais apresentaram, em geral, maior intensidade relativa de grupos aromáticos devido ao menor efeito de diluição em profundidade e/ou pela possível translocação desses compostos pelo perfil.

**AGRADECIMENTOS:** Agradecemos ao CNPq pela concessão de bolsas e financiamento do projeto.

## REFERÊNCIAS

- CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y. & CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, v.25, p.776-785, 1996.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of oxisols from the Central plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, v.48, p.341-346, 1984.
- DICK, D. P.; GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMOES, M. L. & MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, v.124, p.319-333, 2005.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.
- KÄMPF, N. & DICK, D. Óxidos de ferro em Cambissolos Brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.8, p.183-188, 1984.
- KRULL, E.S., SKJEMSTAD, J.O., GRAETZ, D., GRICE, K., DUNNING, W., COOK, G., PARR, J.F. <sup>13</sup>C-depleted charcoal from C<sub>4</sub> grasses and the role of occluded carbon in phytoliths. *Organic Geochemistry*, v.34, p.1337-1352, 2003.
- McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.



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

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F. & FONTES, M. P. F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – Rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc Am. J.**, v.65, p.1324-1333, 2001.

SCHONING, I.; KNICKER, H. & KOEGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in caly fractions of forest soils. **Org. Geochem.**, v.36, p.1378-1390, 2005.

TAN, K.H. Infrared spectroscopy. In: TAN, H.K., ed. **Soil sampling, preparation and analysis**. New York, Marcel Dekker, 1996. p.278-298.

WATTEL-KOEKKOEK E. J. W.; VAN GENUCHTEN, P. P. L.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma** v.99, p.27-49, 2001.

WISEMAN, C. L. S.; PÜTTMANN W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter. **Geoderma**, v.134, p.109-118, 2006.