

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

**DISSERTAÇÃO**

**Caracterização Química e Espectroscópica da  
Matéria Orgânica em Solos do Brasil**

**Ademir Fontana**

**2006**



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

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DA  
MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS DO BRASIL**

**ADEMIR FONTANA**

*Sob a Orientação do Professor*  
**Marcos Gervasio Pereira**

*e Co-orientação da Professora*  
**Lúcia Helena Cunha dos Anjos**

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

Seropédica, RJ  
Julho de 2006

631.417

F679c

T

Fontana, Ademir, 1979-

Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solos do Brasil / Ademir Fontana. – 2006.

60 f. : il.

Orientador: Marcos Gervasio Pereira.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia.

Bibliografia: f. 47-56.

1. Solos – Teor de compostos orgânicos – Teses. 2. Química do solo - Teses. 3. Solos – Classificação – Teses. 4. Solos – Composição - Teses. 5. Fertilidade do solo – Teses. 6. Substâncias húmicas – Teses. I. Pereira, Marcos Gervasio, 1965-. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Instituto de Agronomia. III. Título.

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

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

**ADEMIR FONTANA**

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 07/07/2006

---

Marcos Gervasio Pereira. Dr. UFRRJ  
(Orientador)

---

Nelson Mazur. Dr. UFRRJ

---

Vinícius de Melo Benites. Dr. Embrapa Solos

*Aos meus avós Maria e Vitório Fontana, Clementina e  
Guilherme Spessatto (in memorium), aos meus pais Anari e  
Deolindo Fontana, aos meus irmãos e a sempre presente  
querida, amada e companheira esposa Raphaela....*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo e principalmente pela vida.

Aos meus pais que muito se sacrificaram, para que eu chegasse até esse momento, me ensinando a lutar com dignidade e acima de tudo a respeitar as pessoas.

Aos meus irmãos e cunhados que mesmo morando distante sempre estiveram presentes e incentivando nos momentos difíceis e compartilhando os momentos felizes.

À minha esposa Raphaela que se fez presente em todos os momentos.

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

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

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

Aos professores do curso de graduação de Agronomia da UFRRJ, pela amizade, formação e conhecimentos adquiridos.

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

Aos amigos e companheiros do laboratório de Gênese e Classificação de Solos pelo apoio e companheirismo.

Aos laboratórios de Química do Solo e Matéria Orgânica pela paciência e disponibilidade dos equipamentos.

A todos funcionários do Departamento de Solos, em especial ao Anselmo, Pedro, Luciene, Roberto, Marcos.

Ao professor Dari do Departamento de Química, pelo auxílio na liofilização dos ácidos húmicos e ao técnico de laboratório Carlos pelas análises espectroscópicas.

Ao Dr. Gustavo Souza Valladares pelo apoio em análises estatísticas e perfis de solo.

Ao Dr. Pablo da ESALQ e ao Dr. Felipe pelo fornecimento de perfis de solo.

Ao Dr. Vinícius de Melo Benites, Beata Madari e Daniel Vidal pelo apoio, disponibilização de material didático e perfis de solo.

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

## **BIOGRAFIA**

Ademir Fontana, nascido em 19 de maio de 1979 em Lindóia do Sul, estado de Santa Catarina, filho de Deolindo e Anari Fontana. Ingressou na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro no semestre do ano de 1998 no curso de Agronomia, onde graduou-se em setembro de 2004. Foi estagiário do laboratório de Gênese e Classificação do Solo desde o primeiro dia de Universidade Rural, participou de vários projetos e foi bolsista de iniciação científica no período de fevereiro de 2001 a julho de 2002. Em março de 2005, ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo.

## RESUMO

FONTANA, Ademir. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solos do Brasil**. 2006. 60f. Dissertação (Mestrado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

A importância da matéria orgânica nos estudos de pedologia e classificação de solos em regiões tropicais é evidenciada pelos atributos diferenciais: teor de carbono orgânico, grau de decomposição da matéria orgânica e teor de fibras. No entanto, variáveis quantitativas e qualitativas, como o fracionamento químico da matéria orgânica e a caracterização espectroscópica das substâncias húmicas, não são contempladas no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS). Este estudo teve como objetivo analisar química e espectroscopicamente a matéria orgânica de algumas ordens de solo do Brasil e correlacionar os resultados com as propriedades químicas e granulometria. Foram utilizados 52 perfis das seguintes ordens: Chernossolos, Latossolos, Espodossolos, Gleissolos e Organossolos; o que totalizou 87 horizontes diagnósticos, sendo 61 superficiais e 26 subsuperficiais. Nestes horizontes foram avaliados o pH,  $H^+$ , soma de bases (valor S), valor T (CTC), carbono orgânico total (COT) e granulometria, além, do fracionamento químico da matéria orgânica para obtenção do carbono orgânico das frações: ácidos fúlvicos (C-FAF), ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM). Também, foram feitas análises espectroscópicas na região do visível para o extrato alcalino (EA) e os ácidos húmicos e na região do infravermelho para os ácidos húmicos. Quanto ao fracionamento químico observaram-se peculiaridades para cada ordem de solo, sendo estas separadas em três grupos, com base no material de origem e a drenagem do solo. No grupo dos solos minerais e bem drenados (Chernossolos e Latossolos) a HUM foi predominante nos horizontes estudados (média de 61,0 %) e os valores das relações C-EA/C-HUM e C-FAH/C-FAF foram, em geral, menores que 1,0. Nos solos minerais, imperfeitamente e mal drenados (Espodossolos e Gleissolos), a HUM predominou somente nos horizontes superficiais; enquanto, nos horizontes subuperficiais as maiores participações foram da FAF e da FAH. Dentro deste grupo, para os horizontes subsuperficiais os valores da relação C-EA/C-HUM foram maiores que 1,5, indicando movimentação das frações alcalino-solúveis ao longo do perfil. Para os solos de constituição orgânica e muito mal drenados (Organossolos), a FAH predominou e os valores da relação C-FAH/C-FAF foram maiores que 2,0, mostrando influência do hidromorfismo na dinâmica da MOS. As correlações mais significativas foram observadas entre o C-FAH, C-HUM e COT com pH, valor S e CTC, evidência da importância das frações da MOS e do COT na fertilidade destes solos. As análises espectroscópicas na faixa visível do EA mostraram comportamentos diferenciados entre os horizontes, sendo os valores de  $E_4/E_6$  influenciados pela quantidade de ácidos fúlvicos e húmicos; enquanto, para os ácidos húmicos, os valores de  $E_4/E_6$  demonstraram alto índice de humificação e/ou moléculas de maior tamanho e massa molecular. As características dos espectros de infravermelho dos ácidos húmicos permitem diferenciar cinco tipos, denominados de *Tipo A* (mais aromático); *Tipo B*; *Tipo C* (intermediário); *Tipo D* e *Tipo E* (mais alifático). A distribuição das substâncias húmicas por meio do fracionamento químico e os agrupamentos apresentados pelas variáveis na análise de componentes principais, associados às características dos espectros dos horizontes diagnósticos podem contribuir na estruturação do SiBCS nos níveis hierárquicos inferiores (5° e 6°), principalmente, nos horizontes A chernozêmico, A húmico, A moderado, B espódico, H hístico.

**Palavras-chave:** Fracionamento químico. Substâncias húmicas. Fertilidade. Pedogênese.



## ABSTRACT

FONTANA, Ademir. **Chemical and spectroscopic characterization of organic matter in Brazilian soils**. 2006. 60f. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science) Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

The importance on the study of organic matter in pedology and soil classification studies in tropical regions can be substantiated by the differential attributes: organic carbon content, degree of organic matter decomposition, and fibers content. However, quantitative and qualitative variables such as chemical fractionating of organic matter and spectroscopic humic substance characterization are not contemplated in the Brazilian System of Soil Classification (SiBCS). This study had as objective to analyze chemically and spectroscopically the organic matter from some Brazilian soil orders and to correlate the results with chemical properties and texture. There were utilized 52 soil profiles of the following soil orders: Mollisols, Oxisols, Spodosols, Entisols, and Histosols, that total 87 diagnostics horizons, being 61 surface and 26 subsurface horizons. In these horizons they were evaluated for pH,  $H^+$ , sum of bases (S value), T value (CEC), total organic carbon (COT), and texture. Also, the chemical fractionating of organic matter to obtain the organic carbon of fulvic acid fraction (C-FAF), humic acid fraction (C-HAF) and humin (C-HUM), and spectroscopic analyses on visible range for the alkaline extract (AE) and humic fraction, and on infrared region for the humic acid fraction. The results of chemical fractionating showed unique for each soil order, which were separated in three groups, with base on nature of parent material and soil drainage. In the group of mineral and well drained soils (Mollisols and Oxisols) the HUM was predominant in the studied horizons (average of 61.0%), and the values of C-AE/C-HUM and C-HAF/C-FAF ratios were, in general, smaller than 1.0. In the mineral and imperfect and poor drained soils (Spodosols and Entisols), the HUM prevailed only in the surface horizons; while, in the subsurface horizons the FAF and HAF had the highest participations. Within this group, for the subsurface horizons the values of C-AE/C-HUM ratio were higher than 1.5, indicating the movement of alkaline-soluble fractions along the soil profile. For the soils of organic constitution and very poor drained (Histosols), the HAF was predominant and the values of C-HAF/C-FAF ratio were higher than 2.0, showing the influence of hidromorphic conditions in the soil organic matter dynamics. The most significant correlations were observed among C-HAF, C-HUM and TOC with pH, S value and CEC, an evidence of the importance of the SOM fractions and TOC in the fertility of these soils. The results of the spectroscopic analyses in the visible range of AE showed different behavior among the horizons, being the  $E_4/E_6$  values influenced by the quantity of fulvic and humic acids; while, for the humic acid, the  $E_4/E_6$  values showed high humification rate and/or big molecules size and molecular mass. The characteristics of the infrared spectra of humic acid allowed to differentiated five types, named as *Type A* (more aromatic); *Type B*; *Type C* (intermediate); *Type D* and *Type E* (more aliphatic). The distribution of the humic substances according to the chemical fractionating and the groupings showed by the variables in the analysis of principal components, associated to the characteristics of the diagnostic horizons spectra may contribute to structuring the SiBCS in the lower hierarchical levels (5<sup>th</sup> and 6<sup>th</sup>); mainly, in the mollic, humic, and moderate A horizons, and the spodic (B) and histic (H) horizons.

**Key words:** Chemical fractionating. Humic substances. Soil fertility. Pedogenesis.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>2</b>
2.1	Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo .....	2
2.2	Humificação e as Substâncias Húmicas .....	4
2.2.1	Processo de humificação .....	4
2.2.2	As substâncias húmicas .....	6
2.2.3	Solubilidade e extração das substâncias húmicas .....	8
2.3	Purificação dos Ácidos Húmicos .....	9
2.4	Métodos Espectroscópicos de Avaliação da Matéria Orgânica do Solo .....	10
2.5	Matéria Orgânica na Classificação de Solos, Influência na Pedogênese e Diferenciação de Horizontes .....	12
2.6	Substâncias Húmicas e a Relação com as Propriedades do Solo .....	17
<b>3</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>19</b>
3.1	Material .....	19
3.2	Métodos .....	20
3.3	Análises Estatísticas .....	22
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>25</b>
4.1	Análise de Componentes Principais Aplicada ao Agrupamento de Solos .....	25
4.2	Teores de Carbono Orgânico e Fracionamento da Matéria Orgânica .....	28
4.2.1	Solos minerais e bem drenados (Chernossolos e Latossolos) .....	28
4.2.2	Solos minerais e imperfeitamente a mal drenados (Espodossolos e Gleissolos) ..	31
4.2.3	Solo orgânico e muito mal drenado (Organossolos) .....	34
4.3	Fracionamento Químico da Matéria Orgânica do Solo e sua Contribuição para o 5º e 6º Níveis Categóricos do SiBCS. ....	36
4.4	Análises Espectroscópicas na Região do Visível do Extrato Alcalino (EA) e dos Ácidos Húmicos .....	38
4.5	Análises Espectroscópicas na Região do Infravermelho dos Ácidos Húmicos .....	40
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÃO FINAL</b> .....	<b>46</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>47</b>
	<b>ANEXO I</b> .....	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, crescente atenção tem sido dada à matéria orgânica nos estudos de pedologia e classificação de solos em regiões tropicais. Até então, para efeito de classificação de solos, somente o teor de carbono total era utilizado como atributo diferencial, sendo este empregado principalmente na distinção entre material mineral e orgânico. Com a criação do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) no ano de 1999, novos atributos diferenciais relacionados a matéria orgânica (grau de decomposição, teor de fibras, entre outros), foram incorporados aproximando desta forma o SiBCS de outros sistemas nos quais variáveis quantitativas (carbono extraído por pirofosfato, teor de fibras) e qualitativas (grau de decomposição) relacionadas à matéria orgânica do solo tem sido contempladas como atributos diagnósticos, em especial para as classes dos Histosols, Mollisols e Spodosols do sistema Americano de classificação de solos, Soil Taxonomy, publicado em 1999.

A matéria orgânica do solo, que se apresenta, como um sistema complexo de substâncias, tem sua dinâmica governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos físicos, climáticos e do uso e manejo da terra. Não mais distante, os fatores de formação dos solos: clima, vegetação, topografia, material de origem e tempo, associados aos processos de decomposição, mineralização, humificação e estabilização podem participar ativamente sobre a dinâmica da matéria orgânica do solo e contribuir para a maior ou menor expressão desta sobre a formação e diferenciação de horizontes do solo.

A formação do húmus do solo por meio do processo de humificação, é mediada por variáveis locais como a temperatura, regime de água no solo, pH e disponibilidade de nutrientes, por variáveis externas e fatores internos como qualidade dos recursos de origem, resulta na formação de compostos com estruturas químicas mais complexas e de maior estabilidade do que os materiais que as originaram (substâncias húmicas, frações húmicas ou frações orgânicas) que podem influenciar os processos pedogenéticos do solo, em especial nos solos com horizonte diagnóstico A chernozêmico, B espódico e H ou O hístico.

Uma vez demonstrada a importância destes compostos/substâncias na gênese dos solos e diferenciação de horizontes, espera-se com o desenvolvimento técnicas especiais de análise entender melhor a dinâmica das frações da matéria orgânica e utilizar algumas características da matéria orgânica como auxiliares no processo de classificação de solos pelo SiBCS.

Este trabalho apresentou como hipóteses científicas que, pedoambientes distintos influenciam diferentemente na constituição da matéria orgânica e na distribuição das substâncias húmicas e o fracionamento quantitativo das substâncias húmicas pode ser utilizado como ferramenta auxiliar na compreensão da gênese de solos.

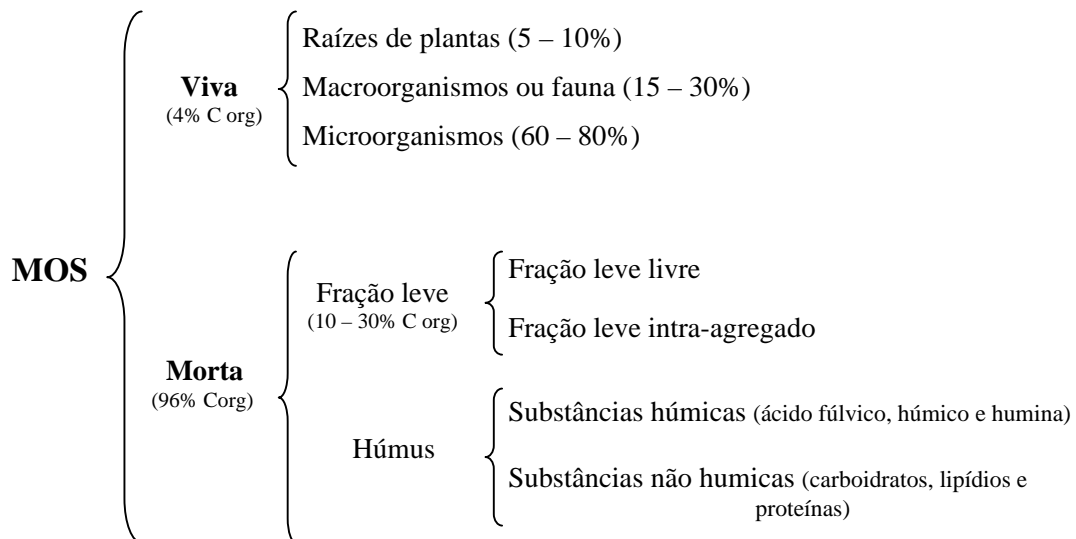
Os objetivos específicos foram analisar química e espectroscopicamente a matéria orgânica de algumas ordens de solo e correlacionar os resultados obtidos com as propriedades químicas e granulometria desses solos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo

A matéria orgânica do solo (MOS), pode ser definida como toda a fração orgânica, localizada abaixo da superfície do solo, que provenha de plantas, de microorganismos, da meso e macrofauna e de resíduos de animais (Zech et al., 1997).

Camargo et al. (1999) definem a MOS como um sistema complexo de substâncias, onde a dinâmica é governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos. Para Theng et al. (1989) a MOS é resultante, principalmente, da deposição de resíduos (fonte primária) e animais (fonte secundária) e pode ser dividida em dois compartimentos: a) matéria orgânica viva; raízes de plantas, macroorganismos e fauna, e microorganismos; b) matéria orgânica morta; fração leve e húmus (substâncias húmicas e não húmicas) (Figura 1).

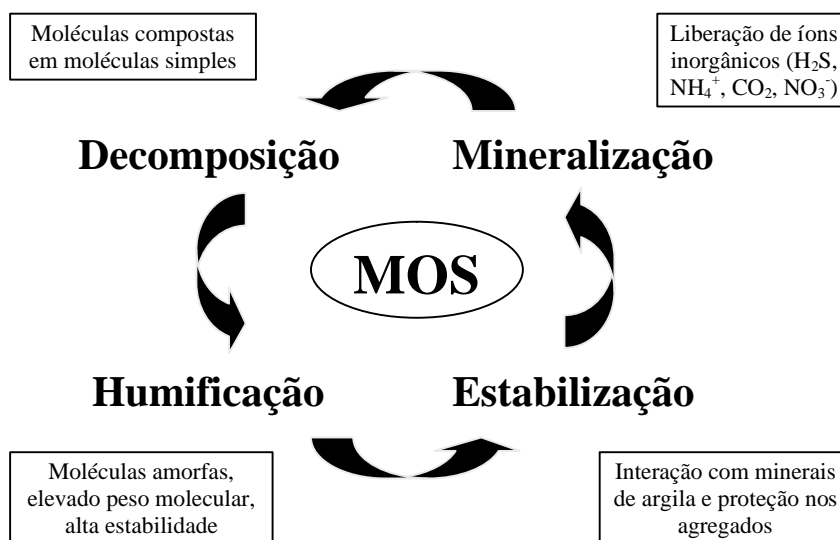


**Figura 1.** Divisão dos compartimentos da matéria orgânica. Theng et al. (1989).

A quantidade e as frações relativas da MOS, podem, segundo Wander (2004) ser classificadas em: 1) MOS lábil ou ativa; tem meia vida de dias até poucos anos por se tratar de material fresco ou fazer parte de organismos vivos, possui altos teores de nutrientes e energia, não está protegida fisicamente e participa da formação de macroagregados na superfície do solo (biomassa microbiana, substratos lábiles e compostos como polissacarídeos e carboidratos); 2) MOS pouco transformada ou intermediária; tem meia vida de poucos anos até décadas e pode estar protegida fisicamente (resíduos parcialmente decompostos e compostos amínicos, glicoproteínas e, alguns compostos húmicos solúveis em ácido/base); 3) MOS recalcitrante, passiva, estável ou inerte; tem meia vida décadas até séculos por estar bioquimicamente estável ou associada com minerais do solo (macromoléculas alifáticas, ligninas, substâncias húmicas de alto peso molecular como a humina).

A dinâmica da MOS é governada principalmente pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e pela contínua transformação sob ação dos fatores: físicos, químicos, biológicos, climáticos e do uso e manejo da terra (Kononova, 1984, Feller, 1997). Para Jenny (1941), a dinâmica é controlada pelos diversos fatores de formação do solo (tempo, topografia, material de origem, vegetação e clima), sendo que, em condições de boa drenagem

podem atuar da seguinte ordem de importância: clima > vegetação > topografia = material de origem > tempo. Os fatores de formação possuem estreita relação com processos importantes na dinâmica da MOS, em destaque para a decomposição, mineralização, humificação, estabilização (Figura 2), além da produção e translocação da matéria orgânica dissolvida (Zech et al., 1997; Silva & Pasqual, 1999).



**Figura 2.** Matéria orgânica do solo nos diferentes processos que interferem a dinâmica no solo.

Segundo Sollins et al. (1996) e Silva & Pasqual (1999) a decomposição é resultado principalmente da despolimerização e as reações oxidativas de moléculas relativamente grandes, tais como as poli-aromáticas, carboidratos, lipídios e proteínas, em moléculas menores, mais simples, como os ácidos carboxílicos, aminoácidos e  $CO_2$ . Substratos simples como a glicose, possuem taxas de decomposição muito variada, onde polímeros, tais como polifenóis, celulose e proteínas pela interação com polifenóis, são decompostos mais lentamente e sua resistência para a decomposição aumenta de acordo com a sua complexidade (Oades, 1988).

A rapidez com que um dado resíduo de planta é oxidado, depende da sua composição química e condições físicas do ambiente que o cerca. Os fatores principais são temperatura, suprimento de oxigênio, umidade, pH, disponibilidade de nutrientes, relação C:N do resíduo da planta, microorganismos, mesofauna e o conteúdo de lignina (Abd-el-Malek et al., 1977; Bastardo et al., 1982; Oades, 1988).

A mineralização, associado à decomposição, consiste na liberação de nutrientes ligados organicamente (C,N,S,P) para a forma mineral de compostos inorgânicos ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $H_2S$ ) (Stevenson, 1986; Zech et al., 1997), afetando as diferentes fontes de MOS, como as fontes primárias acima e abaixo do solo, as fontes secundárias, os compostos húmicos e também a matéria orgânica dissolvida (Zech et al., 1997), sendo controlados pelos mesmos fatores que exercem influência sobre a decomposição, além do distúrbio do solo pelo cultivo, conteúdo de argila, tipo de argila, drenagem, acidez e condição nutricional do solo (Greenland et al., 1992).

Na dinâmica da MOS, a estabilidade é um dos principais critérios da qualidade da MOS (Ceri et al., 1997; Silva & Pasqual, 1999). Assume-se que detritos de plantas frescas são convertidos gradualmente a formas mais estáveis e que esta estabilização envolve uma

variedade de processos físicos, químicos, microbianos e a fauna do solo. De acordo com Sollins et al. (1996) a estabilização significa um decréscimo do potencial de perda da MOS por respiração, erosão ou lixiviação.

A estabilidade do carbono orgânico é resultante de três conjuntos gerais de características: recalcitrância, interações e acessibilidade. Por definição ela aumenta com a recalcitrância e decresce com a acessibilidade. A recalcitrância compreende características a nível celular de substâncias orgânicas, incluindo composição elementar, presença de grupos funcionais e conformação molecular, que influencia sua degradação por microorganismos e enzimas. Interações referem-se às relações entre as substâncias orgânicas e inorgânicas, ou outras substâncias que alteram a taxa de degradação destes compostos orgânicos ou a síntese de novos compostos orgânicos. Acessibilidade refere-se à localização (posição) de substâncias orgânicas com respeito a microorganismos e enzimas (Sollins et al., 1996).

A MOS pode ser estabilizada pela interação com minerais, principalmente com argila em íons de Ca, formando um complexo de elevada estabilidade (Oades, 1988). Os óxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn exercem papel importante na dinâmica da MOS de muitos solos de clima tropical, tais como Latossolos e Argissolos pela interação entre as cargas positivas destes minerais com os radicais orgânicos de carga negativa (Zech et al., 1997).

## **2.2 Humificação e as Substâncias Húmicas**

### **2.2.1 Processo de humificação**

Zech et al. (1997) definem a humificação como sendo a transformação de compostos com morfologia conhecida e identificável em compostos húmicos amorfos. As substâncias húmicas originam-se de celulose, lignina, proteínas, lipídios e outras substâncias da degradação química e biológica ou da ressíntese, em um grupo amorfo de substâncias de coloração castanha-escura com estruturas químicas complexas de maior estabilidade do que os materiais que o originaram, bem como, estrutura e natureza particulares (Felbeck, 1971; Kononova, 1982 e 1984; Stevenson, 1994).

Aiken et al. (1985) definem substâncias húmicas como sendo uma categoria de ocorrência natural, biogênica, composta de substâncias orgânicas heterogêneas que geralmente se caracterizam por sua coloração amarelada ou escura, de alto peso molecular e de natureza refratária. Todavia, não existe concordância no meio científico de que as substâncias húmicas são de alto peso molecular, conforme demonstrado por Piccolo (2001). As principais transformações que ocorrem durante a decomposição do resíduo e a humificação, são a perda de polissacarídeos e componentes fenólicos, modificação das estruturas de lignina, e enriquecimento em estruturas aromáticas não lignínicas recalcitrantes (Zech et al., 1997).

A humificação é mediada primeiramente pelo processo microbiológico, controlado principalmente por variáveis locais, como a temperatura, o regime de água no solo, o pH e a disponibilidade de nutrientes e, por variáveis externas, como a qualidade dos recursos de origem (Zech et al., 1997). Não apenas microorganismos, mas também animais do solo participam do processo de humificação e, assim, pode-se dizer que ocorrem transformações físicas, químicas e biológicas, ao invés de apenas microbiana e química (Kumada, 1987).

Apesar dos organismos vegetais conterem em geral os mesmos grupos de substâncias (proteínas, carboidratos, ligninas e outros componentes), a proporção destes é muito variada, o que influi consideravelmente na velocidade de humificação. Tem sido estabelecido, que os resíduos vegetais humificam-se tanto mais rápido quanto maior o conteúdo de componentes de fácil decomposição (carboidratos e proteínas) e menor de componentes estáveis (em especial a lignina) (Kononova, 1982).

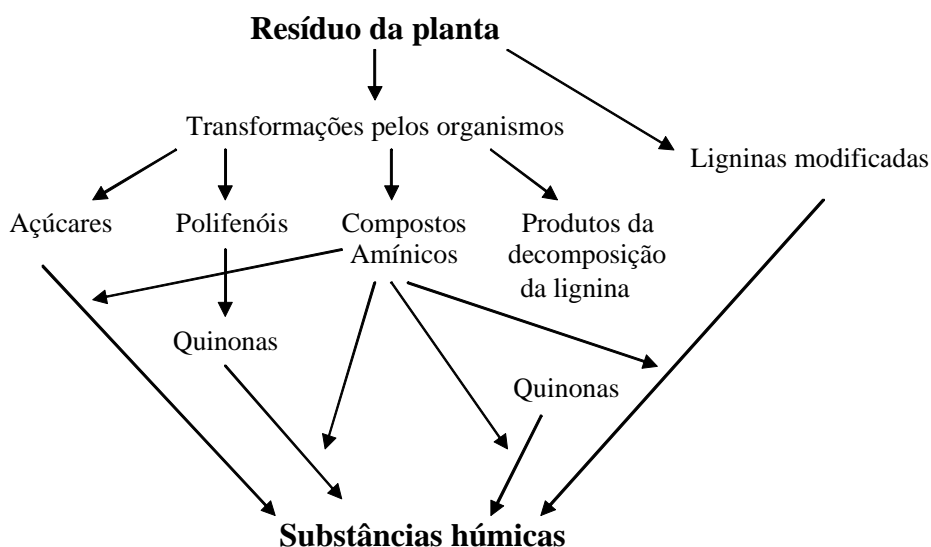
A formação de substâncias húmicas pode ser por diferentes caminhos, podendo-se destacar como mais importantes: a) a teoria de Walksman, na qual as substâncias húmicas representam ligninas modificadas; b) mecanismos envolvendo quinonas; e c) condensação de amino-açúcares (Stevenson, 1982) (Figura 3).

Na reação 1 (condensação amino-açúcar), há produção de polímeros nitrogenados castanhos de composição desconhecida, a partir da condensação de açúcares redutores e aminados, onde as ligninas seriam completamente utilizadas pelos microorganismos e a parte residual se tornaria parte do húmus do solo (Stevenson, 1982). Nas reações 2 e 3 (mecanismos envolvendo quinonas), haveria a formação das substâncias a partir de quinonas provenientes da oxidação enzimática ou espontânea (em meio alcalino) de compostos fenólicos (Kononova, 1982). A teoria de Walksman (reção 4) baseia-se na natureza fenólica e resistência à decomposição da lignina.

Para regiões onde queimadas ocorrem naturalmente ou são praticadas sob cultivo de corte/queima e/ou com intuito de renovar a vegetação (pastagem) a qualidade e quantidade de MOS podem, ao longo do tempo serem influenciadas pela produção de carvão (black carbon ou charcoal), que representa uma fração do carbono orgânico total (COT) estável (recalcitrante) no solo.

Ainda não está totalmente claro, todavia, vários autores têm destacado a possibilidade do carvão presente no solo influenciar na formação de substâncias húmicas, podendo ser, pela sua contribuição na dinâmica do carbono do solo por meio de sua recalcitrância (Roscoe et al., 2001), pela elevada aromaticidade (Skjemstad et al., 2002; Schmidt et al., 1999), como destacado por Rumpel et al. (2006) devido à presença de estruturas do tipo C-aril (C-aromático).

Kumada (1983) baseado na composição do húmus, relata que os ácidos fúlvicos e húmicos originados a partir de materiais carbonizados (carvão) são idênticos aos dos ácidos fúlvicos e húmicos encontrados nos solos. Haumaier & Zech (1995) observaram a partir de análises dos espectros de RMN-C<sup>13</sup> de ácidos húmicos de diferentes solos e também de diferentes origens de carvão, que havia uma similaridade entre os espectros e desta forma a possibilidade de parte dos ácidos húmicos do solo se originarem do carvão.



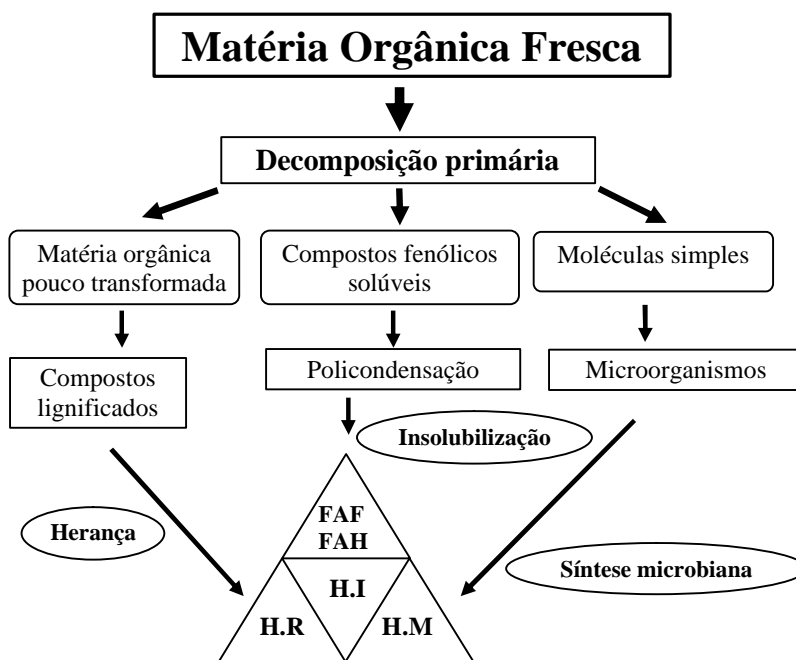
**Figura 3.** Mecanismos de formação de substâncias húmicas. Stevenson (1982).

Para Santos (1984), a humificação pode desenvolver-se a partir de três vias principais: via de herança, de insolubilização e de neo-síntese microbiana (Figura 4). A *via de herança*

descreve uma evolução direta dos compostos insolúveis lignificados, presentes na matéria orgânica pouco transformada. A humina derivada dessa via é encontrada em ambientes desfavoráveis à atividade microbiana, como turfas, solos hidromórficos ou ambientes concentrados em calcários.

Na *via de síntese microbiana*, parte das moléculas simples participa do processo de humificação através da síntese microbiana. Neste caso, uma porção de polissacarídeos é incorporada às cadeias laterais das frações extraíveis, enquanto 80 a 90 % permanecem não extraíveis, formando a humina de neo-síntese microbiana, caracterizada pela presença de cadeias alifáticas (Monrozier & Duchaufour, 1986).

A *via de insolubilização* refere-se a humificação dos compostos fenólicos solúveis, a partir de sua oxidação a quinonas e polimerização. A partir da policondensação dos núcleos aromáticos destes compostos são formados os ácidos fúlvicos, os quais se condensam, formando os ácidos húmicos cinzentos. Neste caso, ocorre a policondensação, caracterizada pelo aumento do tamanho do núcleo aromático, pela diminuição proporcional das cadeias alifáticas, pelo aumento do peso molecular, pela diminuição da solubilidade e pela formação de ligações covalentes com colóides minerais do solo (Camargo et al., 1999), formando uma fração insolúvel chamada de humina de insolubilização ou aromática (Monrozier & Duchaufour, 1986).



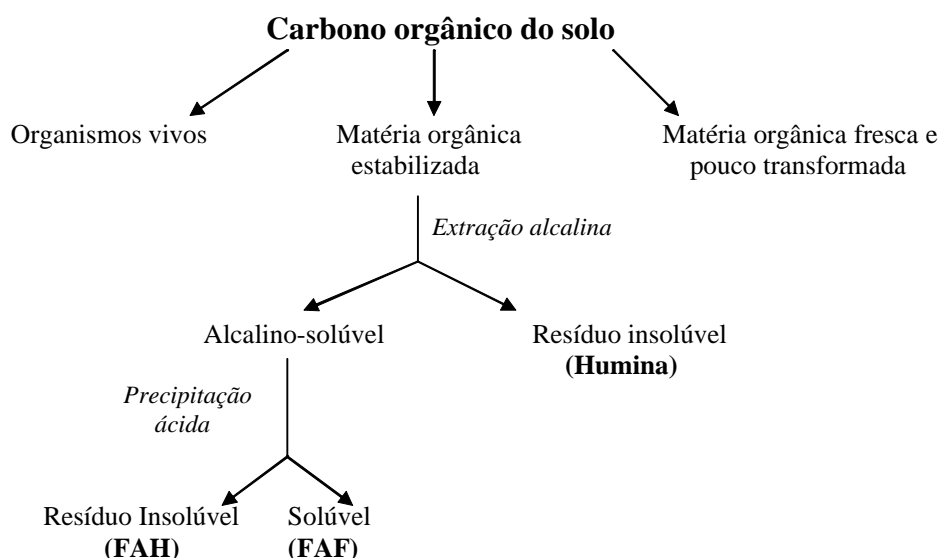
**Figura 4.** Esquema geral da evolução da matéria orgânica do solo. H.R: Humina residual; H.I: Humina de insolubilização; H.M: Humina de neo-síntese microbiana (Modificado de Santos, 1984).

### 2.2.2 As substâncias húmicas

De maneira geral, em trabalhos com substâncias húmicas, a divisão tem como base à solubilidade destes compostos a partir de diferentes métodos de extração e fracionamento. Desta forma, o húmus do solo seria dividido em três constituintes principais: **fração ácidos fúlvicos - FAF** - fração colorida alcalino-solúvel que se mantém em solução após a remoção dos ácidos húmicos por acidificação; **fração ácidos húmicos - FAH** - fração escura extraída geralmente em meio alcalino (NaOH e Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e insolúvel em meio ácido diluído;



*humina* - **HUM** - fração insolúvel em meio alcalino (Stevenson, 1982 e 1994; Camargo et al., 1999) (Figura 5).



**Figura 5.** Matéria orgânica do solo e a solubilidade das substâncias húmicas (Modificado de Thorn et al., 1996).

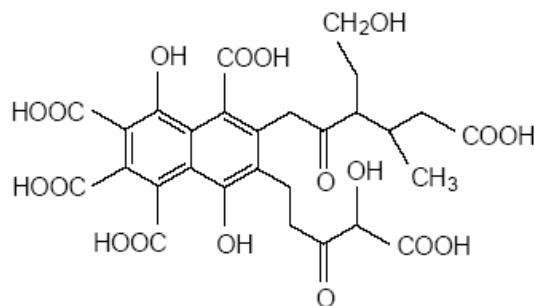
Camargo et al. (1999) definem as substâncias húmicas como sistemas coloidais, por considerar que pelo menos uma de suas dimensões ocorre dentro do intervalo de 1 – 1000 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ), que é uma característica essencial comum a todos os sistemas coloidais, onde, a grande relação área/volume das partículas é o fator responsável pelo comportamento químico e físico dos colóides.

Embora a descrição das estruturas moleculares dessas frações ainda encontra-se em estágio de definição (Guerra & Santos, 1999), sabe-se que são compostas por estruturas aromáticas e cadeias alifáticas, de peso molecular bastante variável e de composição química relativamente complexa (Schnitzer 1991), apresentando-se mais estáveis à degradação química e biológica. Sposito (1989) afirma que as substâncias húmicas apresentam um empobrecimento relativo de N, compensado pelo aumento de S. Também, a relação C:N presente nos ácidos fúlvicos e húmicos supera em 50 % à observada na MOS, além do decréscimo na razão H:C de 2:1 para 1:1, o que indica um maior grau de saturação e aumento no caráter aromático, diminuindo assim, a suscetibilidade a degradação microbiana.

Fortes evidências indicam que a estrutura química e as propriedades da humina são similares as dos ácidos húmicos, e que sua insolubilidade pode ser devido a forte interação com os constituintes inorgânicos do solo, principalmente, minerais do solo e com a água. Também, dados obtidos por Schnitzer & Khan (1972), sugerem que as três frações são similares estruturalmente, porém diferem quanto ao peso molecular e ao conteúdo de grupos funcionais.

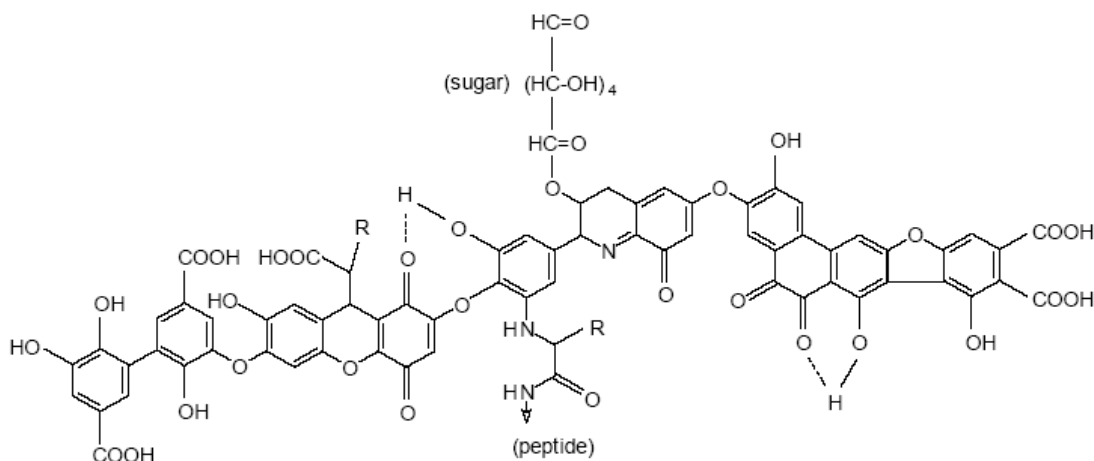
Piccolo et al. (1996ab), destaca que os ácidos fúlvicos seriam formados por pequenas micelas estáveis que permanecem dispersas devido à repulsão das cargas negativas originadas da dissociação da grande quantidade de grupos ácidos presentes na estrutura. As micelas de ácidos húmicos, por apresentarem uma menor quantidade de grupos funcionais ácidos, podem aproximar-se o suficiente para formar agregados de elevada massa molar. Piccolo (1998), relata que até o momento, as substâncias húmicas são modeladas como grandes compostos macromoleculares de massa molar variável e comportamento conformacional semelhante aos das proteínas.

Na Figura 6, apresenta-se um modelo de estrutura empírica de ácidos fúlvicos proposto por Buflé 1977 (Schulten & Schnitzer, 1997), na qual, consiste em um grupo de naftaleno substituído por hidroxilas, carboxilas e cadeias alifáticas curtas contendo grupos alcoólicos, metilas, carboxilas e carbonilas. Schnitzer (1978), propôs que os fenóis e ácidos benzóicos estariam ligados por pontes de H.



**Figura 6.** Estrutura de ácidos fúlvicos proposta por Buflé (1977).

Fuchs (1931) sugere que os ácidos húmicos continham grupos carboxílicos e são derivados principalmente de compostos nitrogenados, como as proteínas e anéis aromáticos das ligninas, sendo aceitos por Kononova (1966), Schnitzer (1978) e Stevenson (1994) (Figura 7). Todavia, com o uso da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, verificou-se que o grau de aromaticidade era muito menor que o esperado, e que as estruturas dos ácidos húmicos continham grandes porções alifáticas (Schulten & Schnitzer, 1993). Tanto nos modelos dos ácidos fúlvicos como dos ácidos húmicos, observam-se espaços vazios de diferentes tamanhos, os quais, poderiam alojar compostos orgânicos ou inorgânicos de baixa massa molecular (argilas, óxi-hidróxidos) (Schulten & Schnitzer, 1997).



**Figura 7.** Estrutura de ácidos húmicos proposta por Stevenson (1982).

### 2.2.3 Solubilidade e extração das substâncias húmicas

Novotny (2002) afirma que a solubilização das substâncias húmicas em meio alcalino pode estar relacionada à conversão dos grupos ácidos (principalmente carboxílicos e fenólicos) em íons, com subsequente formação de uma dispersão. Porém, é provável que outros mecanismos contribuam com a solubilidade das substâncias húmicas e colóides do solo

e também com a repulsão intramolecular que leva a uma conformação mais “aberta” facilitando a sua hidratação.

Os diferentes solventes utilizados para a extração do material húmico do solo de maneira geral são polares e com altas constantes dielétricas, que aumentam a dispersão do material húmico ou a solubilidade pelo rompimento das pontes de hidrogênio, sendo estes considerados como os extratores mais eficientes, apesar de provocarem pequenas alterações químicas no material (Whitehead & Tinsley, 1964).

Diferentes métodos e extratores têm sido utilizados para a extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas, porém, alguns métodos têm-se tornados cada vez mais específicos, mesmo que o extrator ideal ainda não tenha sido desenvolvido (Schnitzer, 1991). Alguns dos extratores inorgânicos, mais comumente utilizados são:  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ;  $\text{Na}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ . A Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) considera o  $\text{NaOH}$ , que foi utilizado pela primeira vez em 1919 por Oden, como o sendo o reagente mais efetivo na extração dos ácidos húmicos e também das substâncias húmicas, além do também muito utilizado  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .

As soluções alcalinas têm sido criticadas por modificar as propriedades físicas e/ou químicas das substâncias extraídas (Flaig et al., 1975). Stevenson (1994) aponta como principais desvantagens do método: a dissolução da sílica mineral e de tecidos orgânicos frescos que contaminariam o extrato; a autoxidação de alguns constituintes orgânicos no contato do extrato alcalino com o ar e outras alterações químicas que poderiam ocorrer em meio alcalino como a condensação entre aminoácidos e os grupos  $\text{C}=\text{O}$  de aldeídos aromáticos ou quinonas.

No entanto, estes problemas podem ser minimizados efetuando-se todos os passos em atmosfera de  $\text{N}_2$  (Schnitzer & Khan, 1972). Bremner (1950) relatou que o uso de atmosfera com gás  $\text{N}_2$  não teve efeito significativo na extração dos ácidos húmicos, e corroborada por Tan et al. (1991), que em seus estudos não encontraram diferença nas propriedades químicas e espectrais dos ácidos húmicos extraídos pelo método do  $\text{NaOH}$  sob  $\text{O}_2$  ou sob atmosfera de  $\text{N}_2$ .

O pirofosfato de sódio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), embora não tão efetivo quanto o  $\text{NaOH}$ , é usado freqüentemente para extração do material húmico do solo com elevado conteúdo de óxidos, todavia, maiores quantidades de substâncias húmicas pode ser extraídas pela mistura de  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  com pH cerca de 13 (Kononova, 1961).

Para Stevenson (1994), o método de extração ideal deve atender algumas características:

- O extrator deve remover quantitativamente todas as substâncias húmicas do solo sem alterar suas propriedades físicas e químicas;
- As substâncias húmicas extraídas devem ser livres de contaminantes inorgânicos, como argilas e cátions polivalentes;
- O método de extração deve ser universalmente aplicado a todos os solos;
- Não ser tóxico;
- Faça a extração completa e assegure que todas as frações de pesos molecularres diferentes sejam representadas.

### **2.3 Purificação dos Ácidos Húmicos**

Das três frações que compõem a matéria orgânica do solo, os ácidos húmicos vem sendo objetivo de estudos mais detalhados nos últimos anos, devido a sua facilidade de obtenção por precipitação e também pela maior relação com a identidade do solo, visando conhecer melhor a natureza química, reatividade, arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados presentes, grau de humificação e tamanho da partícula ou peso molecular.

MacCarthy (2001) sugere que os mesmos apresentam natureza heterogênea, e que não é possível isolar componentes húmicos verdadeiros que satisfaçam todos os critérios de pureza. Desta forma, muitos estudos realizados no passado com materiais denominados de substâncias húmicas, continham na verdade muitos materiais não húmicos de natureza orgânica (carboidratos, peptídeos, ácidos graxos, hidrocarbonetos) e de natureza inorgânica (Si, Fe, Al), além de carvão.

Devido às impurezas dos ácidos húmicos, antes da caracterização é necessária a purificação deste material, sendo realizada após os procedimentos de extração e fracionamento. O conteúdo de cinza do extrato pode ser diminuído com sucessivas redissoluções e precipitações dos ácidos húmicos e com modificações do pH do meio. Pode-se também reduzir o conteúdo de cinza e minerais ligados aos ácidos húmicos, utilizando-se uma mistura de HF + HCl (0,5%), devido à alta capacidade do HF em dissolver argilo-minerais e formar complexos solúveis com silício, e também, complexar cátions. A diálise tem sido amplamente usada para purificação de ácidos húmicos, sendo também aplicada para remover sais e componentes orgânicos de baixo peso molecular (Schnitzer & Khan, 1978).

## **2.4 Métodos Espectroscópicos de Avaliação da Matéria Orgânica do Solo**

Aliado ao fracionamento químico, o estudo espectroscópico da MOS pode fornecer informações importantes a respeito da caracterização do carbono orgânico do solo (Christensen, 2000). Dentre os métodos disponíveis pode-se relatar: espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-visível), do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN), ressonância paramagnética eletrônica (RPE), fluorescência de luz visível (Stevenson, 1982).

São utilizadas diferentes regiões do espectro eletromagnético, para obter, a partir da interação da energia com a matéria, informações úteis sobre a estrutura das substâncias e compostos orgânicos, pela 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 (?) ou a frequência desta radiação (?) (Silverstein et al., 1987).

### **a) Ultravioleta-visível (UV-visível)**

Apresenta informações relevantes, sendo fundamentada pelas transições eletrônicas, resultante de absorção de luz por moléculas. O UV-visível não é uma técnica qualitativa, os espectros gerados na análise correspondem a um gráfico de frequência ou a um comprimento de onda de absorção relacionado com a intensidade de absorção, medida em transmitância ou absorbância (Ceretta et al., 1999).

Na irradiação com UV-visível, a molécula absorve energia e, um dos elétrons é excitado, passando de um orbital de menor energia para outro de maior energia e quando retornam ao estado natural dissipam a energia absorvida na forma de calor, ou emissão de radiação eletromagnética (MacCarthy & Rice, 1985). Em compostos orgânicos, a absorção do UV-visível se dá em grupos de átomos com ligações não saturadas (cromóforos), cuja absorção coincide com a faixa do ultravioleta (200 - 400 nm) e ao visível (400 – 800 nm) (Bloom & Leenheer, 1989).

Espectros UV-visível de substâncias húmicas apresentam pouca definição, e a absorção decresce com o aumento do comprimento de onda. Não importando a origem das substâncias húmicas, espectros UV-visível são similares devido a presença de elétrons livres, a ligações p, a presença de conjugações na molécula, que promovem a sobreposição das absorções de energia. Para muitas das estruturas eletrônicas, esta absorção ocorre em uma porção pouco acessível do ultravioleta, sendo limitada, na maior parte, aos sistemas

conjugados. Entretanto, a seletividade da absorção no ultravioleta constitui uma vantagem, permitindo que grupos característicos possam ser reconhecidos em moléculas de complexidade bastante variável (Silverstein et al., 1991).

Em estudos com MOS, é comum o uso da razão  $E_4/E_6$  (465 nm/665 nm) por ser uma das principais informações obtidas através da espectroscopia do UV-visível (Chen et al., 1977). Para Kononova (1966) a relação  $E_4/E_6$  pode ser usada como parâmetro de humificação, estando relacionada à aromaticidade e ao grau de condensação da cadeia de carbonos aromáticos dos ácidos húmicos (Kononova, 1966, Stevenson, 1982).

A magnitude da relação  $E_4/E_6$  foi descrita por Kononova (1982) como um indicador do grau de condensação dos núcleos aromáticos das substâncias húmicas, ou grau de humificação, onde a alta relação  $E_4/E_6$  refletiria um baixo grau de condensação aromática e devido a maior presença ou proporção relativa de cadeias alifáticas laterais. Para este mesmo autor, os valores  $E_4/E_6$  para ácidos húmicos variam de 3,5 (chernozênicos) a 5,0 (espódicos) e para ácidos fúlvicos de 6 a 8.

Chen et al. (1977) demonstraram que a relação  $E_4/E_6$  está mais relacionada ao tamanho da partícula ou peso molecular, do que ao grau de condensação das moléculas húmicas. Estes mesmos autores correlacionaram a relação  $E_4/E_6$  com o conteúdo de C, O, radicais livres, COOH e acidez total. A relação  $E_4/E_6$  é influenciada pelo pH, onde o aumento da concentração de  $H^+$  ou de sais, resulta em um decréscimo na absorbância na região do UV-visível que segundo Ghosh & Schnitzer (1979) é devido à contração das moléculas com o aumento da força iônica ou da acidez. Estas se contraem cada vez mais até assumir uma configuração semelhante à de um colóide esférico rígido, o menor tamanho possível de um colóide orgânico.

## **b) Infravermelho (IV)**

Segundo Stevenson (1994), a espectroscopia IV permite obter informações das substâncias húmicas sobre natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados presentes; identificar a ocorrência de estruturas de carboidratos e proteínas; estabelecer a presença ou ausência de impurezas inorgânicas (metais, argilo-minerais); realizar análise semiquantitativa sob condições controladas e analisar as interações entre matéria orgânica – metal.

A identificação de diferentes ligações químicas entre átomos é feita através do emprego de níveis de energia situada entre a região do visível e de microondas, o que promove as deformações rotacionais e vibracionais das moléculas de diversos grupos funcionais e estruturais (Stevenson, 1982). Martin-Neto et al. (1998) relata que a espectroscopia IV se baseia no fato que os diferentes tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes numa molécula absorvem energia oriunda da radiação eletromagnética em comprimentos de onda característicos na região do infravermelho.

A energia total de uma molécula consiste de energias de translação, rotação, vibração e eletrônica (Jonhston & Aochi, 1996). Interagindo com o material, diferentes comprimentos de ondas de radiação infravermelha podem ser absorvidos nos níveis de energia de rotação e vibração. Existem dois principais tipos de vibrações: estiramentos (simétrico e assimétrico) e dobramentos ou deformações. No estiramento as ligações axiais dos átomos não mudam, mas a distância entre os átomos aumenta ou diminui. No dobramento ou deformação as ligações axiais dos átomos se alteram e as vibrações destes são geralmente encontradas em baixas frequências e requerem menos energia, que nos estiramentos vibracionais.

Essa energia absorvida causa alterações vibracionais variáveis conforme a frequência de ressonância das ondas e das características químicas dos átomos envolvidos. As regiões do infravermelho usadas nas leituras das análises da MOS vão do número de ondas 4000 a

400  $\text{cm}^{-1}$ . As regiões do infravermelho próximo, 14290 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  (bastante usadas) e do infravermelho distante, 400 a 30  $\text{cm}^{-1}$  (pouco usadas) (Silverstein et al., 1987).

Os aparelhos atuais de espectrometria IV possuem um dispositivo chamado interferômetro não-dispersivo multiplex, mais conhecidos como espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier, ou simplesmente FTIR (Silverstein et al., 1987). O surgimento dessa nova técnica possibilitou haver maior velocidade de leitura dos espectros de infravermelho, permitindo o somatório de muitos espectros, melhorando a definição dos sinais e a maior veracidade das análises. Com o avanço tecnológico, ocorreu a redução do custo do aparelho e, com isso, a espectroscopia IV tornou-se relativamente simples e econômica, além de fornecer importantes informações para análise qualitativa de ácidos húmicos, inclusive, de pequenas amostras (Benites et al., 1999).

As principais bandas de absorção das substâncias húmicas nos espectros de infravermelho são as seguintes (comprimento de onda em  $\text{cm}^{-1}$ ), Stevenson & Goh (1971), Orlov (1985), Paim et al. (1990), Silverstein et al. (1991), Niemeyer et al. (1992), Stevenson (1994), Pavia et al. (1996), Wander & Traina (1996).

3400 - 3300	estiramento O-H e N-H
3380	estiramento O-H de OH fenólico
3030	estiramento C-H aromático
2966	estiramento simétrico C-H de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ alifático
2928	estiramento assimétrico C-H de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ alifático
2852	estiramento simétrico C-H de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ alifático
2600	estiramento O-H de COOH
1725 - 1720	estiramento C=O de COOH e parcialmente de outros C=O
1660 - 1630	estiramento C=O de amidas (amida I), C=C aromático, C=O de quinonas e/ou de cetonas conjugadas
1628	estiramento C=C aromático, estiramento assimétrico $\text{COO}^-$ e banda I de amida
1598	C=C aromático, amida e estiramento assimétrico $\text{COO}^-$
1542	banda II de amida (deformação de N-H), anel aromático (estiramento C=C)
1508	estiramento de C=C aromático
1475	estiramento de anel aromático
1460 - 1435	deformação C-H de grupamentos alifáticos
1378 - 1330	deformação O-H e estiramento C-O fenólico, estiramento simétrico $\text{COO}^-$ , deformação de $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$
1250 - 1220	estiramento C-O, deformação O-H de COOH, parcialmente de estiramento C-O de aril éter
1150 - 1050	estiramento O-H alcoólico alifático e polissacarídeos
1030 - 900	estiramento Si-O
830	deformação C-H aromático
775	deformação C-H aromático (fora do plano)

## 2.5 Matéria Orgânica na Classificação de Solos, Influência na Pedogênese e Diferenciação de Horizontes

Nos últimos anos, crescente atenção tem sido dada à matéria orgânica nos estudos de pedologia e classificação de solos em regiões tropicais. Até então, para efeito de classificação de solos, somente o teor de carbono orgânico total (COT) era utilizado como atributo diferencial, sendo este empregado principalmente na distinção entre material mineral e

orgânico (Embrapa, 1988). Com a criação do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Embrapa, 1999; Santos et al., 2003) novos atributos diferenciais relacionados à material orgânica (grau de decomposição, teor de fibras, entre outros), foram incorporados aproximando desta forma o SiBCS de outros sistemas nos quais variáveis quantitativas e qualitativas relacionadas à matéria orgânica do solo tem sido contempladas como atributos diagnósticos, em especial para as classes dos Spodosols, Mollisols e dos Histosols (Estados Unidos, 1999).

A matéria orgânica por meio de seus compostos, como as substâncias húmicas, pode desempenhar diferentes papéis no solo, com destaque para: a) favorecer o intemperismo de minerais, acelerando ou retardando a neoformação de minerais secundários (Ehrlich, 1990); b) reduzir o grau de cristalinidade de óxidos de ferro (Pereira & Anjos, 1999); c) promover modificações nas relações hematita/goethita (Kämpf & Schwertmann, 1983) e d) atuar em processos pedogenéticos (Duchaufour, 1977; Buol et al., 1980; Fanning & Fanning, 1989).

A incorporação inicial de matéria orgânica através da colonização do regolito em condições de acentuada drenagem contribui para a formação do horizonte A, seguindo-se ao longo do tempo com a formação do horizonte B. Em determinadas situações de clima e relevo, em função da presença ou não de hidromorfismo, um horizonte de natureza orgânica é formado na superfície e designado como H ou O (Anjos et al., 1999).

Altas concentrações de sílica dissolvida são observadas em solos com elevados teores de matéria orgânica, possivelmente os ácidos orgânicos aumentam a atividade da sílica através de reações de complexação com troca de ligantes. Por outro lado, em condições naturais, o revestimento de superfícies de minerais silicatados por material não-complexante pode reduzir as taxas de dissolução da sílica atuando como escudo contra reações de hidrólise, comuns em ambiente aquoso (Anbeek, 1993; Welch & Ullman, 1993).

Diversos autores tais como Schnitzer & Khan, (1972); Volkoff et al., (1984); Kotto Same et al., (1989/1990) verificaram que a matéria orgânica por meio de suas frações húmicas mais ácidas e pouco polimerizadas, é capaz de favorecer os processos de degradação de argilominerais, podendo, assim ser responsável pela alteração da caulinita.

Quanto à formação e grau de cristalinidade dos óxidos de ferro, Kodama & Schnitzer (1977), estudando o efeito dos ácidos fúlvicos na cristalização de óxidos de ferro, concluíram que a forma na qual o íon ferro ocorre inicialmente (como ferridrita ou na forma de complexo orgânico), a concentração e o pH do sistema foram os fatores mais importantes na reação. Baixas concentrações de ácido fúlvico e pH em torno de 4 ou 5 tendem a favorecer a formação de goethita sobre hematita. Concentrações de ácido fúlvico igual ou ligeiramente superiores a  $0,5 \text{ g L}^{-1}$  favorecem a cristalização de hematita em detrimento de goethita. Entretanto, se os ácidos fúlvicos estiverem presentes em elevadas concentrações ( $0,5 \text{ g L}^{-1}$ ), a cristalização é completamente inibida.

A matéria orgânica retarda a cristalização dos óxidos de ferro, sendo este efeito mais evidente nos horizontes superficiais (Espírito Santo, 1988; Pereira & Anjos, 1999). Após observações feitas em climosseqüências em solos originados de basalto na região sul do Brasil, Kämpf & Schwertmann (1983) verificaram aumento da relação goethita/goethita + hematita com o aumento do teor de carbono. Ker & Resende (1990), estudando solos brunados subtropicais na região Sul, observaram o predomínio de goethita nos horizontes superficiais. Os autores atribuem esse fato à presença dos seguintes fatores: umidade elevada, baixas temperaturas, elevados teores de matéria orgânica e restrição à drenagem. Comportamento similar foi verificado por Kämpf & Dick (1984) em áreas de acúmulo de matéria orgânica.

Anjos et al. (1999) destacam os compostos orgânicos como principais influenciadores nos processos pedogenéticos que darão origem aos horizontes diagnósticos chernozêmico, espódico, hístico, glei e em menor atividade no latossólico, sendo estes apresentados a seguir :

**Horizonte A chernozêmico:** É um horizonte mineral superficial formado a partir materiais minerais ricos em carbonatos, sob cobertura vegetal densa como as pradarias ou estepes, formando um horizonte de cor escura a partir dos processos pedogenéticos de calcificação e melanização. A ciclagem de elementos minerais no horizonte superficial e no topo do horizonte B, é o principal processo de gênese desses solos. O principal processo de solubilização de carbonatos é acelerado pela intensa produção de CO<sub>2</sub> devido a mineralização da matéria orgânica bruta e a respiração de organismos do solo (Anjos et al., 1999).

Duchaufour (1977); Buol et al. (1980) destacam que na superfície do solo, cátions solúveis são complexados por húmus tipo *Mull*, formando humatos de cálcio (complexo orgânico-mineral estável). Este tipo de húmus é característico de solos formados sob vegetação de gramínea, produzido sob alta atividade biológica, representando material orgânico de alto grau de humificação, com pH próximo da neutralidade e relação C:N em torno de 10.

Kononova (1966) e Duchaufour (1983) estudando a matéria orgânica de epipedons mólicos verificaram que esta era predominantemente composta por humina e ácidos húmicos, apresentando estas substâncias extrema estabilidade, conferida principalmente pelos íons cálcio (Theng, 1979).

Em estudos realizados sobre a composição húmica de solos derivados de calcário na região de Irecê (BA) Cunha & Ribeiro (1998) constataram diferenças no grau de polimerização das substâncias húmicas, observando que alguns perfis apresentavam predomínio de compostos pouco polimerizados (ácidos fúlvicos), enquanto outros possuíam grandes quantidades de elevadas de compostos bem polimerizados, sendo que nestes últimos a matéria orgânica mais polimerizada parece atuar como agente estabilizador da estrutura do solo.

Ainda destacando o efeito estabilizador das substâncias húmicas, Volkoff (1980) e Volkoff & Cerri (1981) relatam que a composição mineralógica (argilas 2:1) associada às condições do meio (complexo sortivo com predomínio de bases) favorece a polimerização das pequenas moléculas orgânicas em substâncias altamente condensadas e pouco móveis, que atuam no processo de cimentação e estabilização dos agregados.

**Horizonte B espódico:** O processo de formação do horizonte espódico é um exemplo clássico da importância da matéria orgânica e das substâncias húmicas na gênese dos solos. Neste solo, ocorre eluviação e acumulação de material orgânico (substâncias húmicas), formando o horizonte E e Bh, ou pela interação da matéria orgânica com Al e Fe originando complexos orgânicos, que são então translocados e depositados ao longo do perfil, formando o horizonte Bhs, sendo todos minerais e subsuperficiais (Buol et al., 1980). Neste tipo de horizonte encontra-se o húmus do tipo *Moder*, que tem características de médio grau de humificação, associado a transformação ácida do material orgânico, com relação C:N entre 15 e 25, além de formarem complexos orgânico-mineral de fácil translocação.

São solos que ocorrem predominantemente em regiões úmidas, sob clima boreal e vegetação florestal, e em menor frequência, em regiões de climas menos severos, sobre materiais de origem silicosos (Lundström et al., 2000a). Nas regiões tropicais úmidas, ocorrem em materiais de origem quartzosos muito pobres (Oliveira et al., 1992; Lundström et al., 2000b).

O transporte e precipitação da matéria orgânica e sesquióxidos em horizontes espódicos são geralmente explicados através da complexação de metais por substâncias húmicas (queluviação), precipitando a uma determinada relação carbono/sesquióxidos, sendo esta relação, dependente do pH do solo e da acidez potencial dos compostos orgânicos (Buurman, 1985). Anderson et al. (1982) sugeriram a possibilidade de migração de Fe, Al e Si na forma de complexos inorgânicos, positivamente carregados, com a matéria orgânica



coloidal precipitando após entrar em contato com estes complexos. Buurman & Van Reeuwijk (1984) demonstraram que géis de Si-Fe-Al não são estáveis em ambientes com ácidos orgânicos complexantes, e atribuíram a presença de aluminossilicatos pobremente cristalizados no horizonte B a neoformação a partir da sílica iluvial junto a espécies de Al liberadas do complexo orgânico pela atividade microbiana. Buol et al. (1980) denomina este processo pedogenético de podzolização, enquanto para Andriess (1969); Evans & Mokma (1996) destacam que além da podzolização, ocorre a hidromorfia, sendo este dependente e sempre ocorrendo em conjunto.

Andriess (1969) destaca que Espodosolos em regiões tropicais úmidas, mal drenados e sobre materiais de origem pobres, apesar da semelhança morfológica com Espodosolos de regiões mais frias, tinham outro mecanismo de formação, no qual a hidromorfia era fundamental no processo, devido à falta de drenagem impedindo a água rica em material orgânico solúvel de sair do sistema. Uma evidência disto é o maior desenvolvimento do horizonte E nos locais mais elevados (antigas cristas praias) e menor desenvolvimento deste horizonte nas zonas mais baixas, onde a saturação é mais permanente e conseqüentemente o horizonte espódico está mais próximo à superfície. Nestes locais, mais baixos os horizontes hístico e E, além de serem mais delgados, possuem cores mais escuras, com valores mais baixos, indicando uma maior influência do lençol freático neste horizonte.

Entre as substâncias húmicas, os ácidos fúlvicos parecem ser os compostos mais ativos para o desenvolvimento do processo, sendo que as condições de oligotrofismo pronunciado e ambientes saturados por água são as mais freqüentes no Brasil (Oliveira, 1999). O acúmulo de ácidos fúlvicos associados aos sesquióxidos amorfos de Fe e Al em horizontes espódicos tem sido reportado por vários autores (De Coninck, 1980; Kennedy et al., 1996), sendo a estes atribuídos o transporte de Fe e Al na forma de sais eletronegativos (Deb, 1949).

Benites et al. (2001) observaram a ação mais intensa de compostos orgânicos mais solúveis (ácidos fúlvicos) nos processos de queluviação e transporte de cátions metálicos pelo sistema. Rossi & Queiroz Neto (2002) verificaram que a que a matéria orgânica ácida depositada pela vegetação, associada à umidade elevada, foi uma das principais responsáveis pela remobilização e remoção do ferro, contribuindo para a evolução de Espodosolo Ferrocárbico em Gleissolo Háptico no planalto da Serra do Mar, Rio Guaratuba (SP).

**Horizonte H hístico:** Diferentemente dos horizontes de composição essencialmente mineral, o horizonte H, tem sua origem a partir de materiais orgânicos, conseqüentemente maior influência destes nas propriedades morfológicas, físicas, químicas e mecânicas, além disso, os materiais orgânicos formados nos distintos ambientes são de composição botânica e grau de resistência à decomposição e teores de minerais bastante variáveis (Pereira et al., 2005). Buol et al. (1980) denominam como processo de formação a paludização, que consiste no acúmulo de matéria orgânica bruta pela redução do teor de O<sub>2</sub> e, desta forma inibindo a atividade de organismos aeróbicos.

A formação destes solos envolve alguns subprocessos (Simonson, 1959; Buol et al., 1980) e reações: a) acumulação de liteira, que consiste na adição de restos vegetais, sendo influenciado pela composição florística e o clima úmido com temperaturas mais baixas; b) humificação, é principal mecanismo de transformação de matéria orgânica bruta em húmus, sendo influenciado pela qualidade da matéria orgânica, a composição vegetal e clima; c) decomposição, está associada ao processo anterior, envolvendo reações químicas, biológicas e físicas na matéria orgânica do solo, sendo influenciada pela composição vegetal, nutrientes e temperatura do solo e; d) paludização, que consiste na acumulação de camadas espessas de material orgânico pela colonização progressiva de plantas e adição de restos vegetais em ambiente predominantemente anaeróbico, onde destacam-se o fator relevo e a composição florística (Pereira et al., 2005).

Estudos com substâncias húmicas em horizontes H, têm demonstrado importante para o conhecimento da dinâmica da matéria orgânica nestes solos, além de entender melhor o processo de paludização. Mendonça (1999) trabalhando com Organossolos da região de Santa Cruz, no estado do Rio de Janeiro, observou que o carbono orgânico não humificado constituía a maior parte do COT na maioria das amostras dos solos, representando de 25,5% a 74,7%. Segundo Mendonça (1999) esta fração pode ser constituída por biopolímeros e moléculas orgânicas de constituição definida, como por exemplo, aminoácidos, ceras ou graxas, que não são solubilizadas pelo extrator utilizado (NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Mendonça (1999) observou ainda que maior humificação do carbono ocorreu nas áreas de melhor drenagem e com relação a fração humificada, observou que a humina representou a maior parte, seguido dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Conceição (1989), trabalhando com Organossolos da mesma região, encontrou maior equilíbrio entre as frações alcalino-solúveis e a humina, em comparação a Mendonça (1999). Conceição et al. (1999), verificou o domínio da humina em relação à contribuição dos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos ligados e ácidos fúlvicos livre em Organossolos do Estado do RJ, sob diferentes usos agrícolas.

Valladares (2003) estudando Organossolos de todo o Brasil observou que os teores das frações húmicas tiveram grande variação, com predomínio da humina, seguida da fração ácidos húmicos. Segundo este autor, o método utilizado superestima os valores de humina verdadeira, pois quantifica as formas de carbono não solúveis em meio alcalino, o que inclui fibras e outras formas de material orgânico. Neste mesmo trabalho, foi observado que a soma das frações húmicas representou em média 93,9 % do COT, utilizando como referência o carbono determinado pelo CHN.

**Horizonte O hístico:** Assim como o horizonte H, tem sua origem a partir de materiais orgânicos, conseqüentemente maior influência destes nas propriedades morfológicas, físicas, químicas e mecânicas, porém desenvolvido em ambientes de drenagem livre, sem estagnação de água. A formação destes solos envolve a adição de material orgânico, ou seja, acumulação de liteira pela adição de restos vegetais e condicionados pelo relevo e clima (ambiente altimontano, clima úmido e baixas temperaturas), sendo dependentes da cobertura vegetal e da atividade de organismos no solo (Anjos et al., 1999).

**Horizonte glei:** É um horizonte mineral subsuperficial, formado em condições de drenagem impedida ou elevado lençol frático, onde há predominância de um ambiente redutor, caracterizado pela cor cinzento-clara, mesclada com cores azuis ou esverdeadas, resultantes da solubilização e remoção de agentes pigmentantes, como óxidos de Fe cristalizados e húmus. O processo de gleização pode ser definido a partir de duas teorias de formação, a primeira, envolve a participação de compostos orgânicos, que são ativados, quando o pH é elevado e, na ausência de oxigênio, são oxidados às custas da redução do Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>. Na segunda, os compostos orgânicos associados à superfície de partículas minerais são utilizados como fonte de energia por microorganismos no solo, os quais, por sua vez, reduzem o Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (Stevenson, 1994).

**Horizonte B latossólico:** É um horizonte subsuperficial mineral, cuja característica principal é o seu avançado estágio de intemperismo. A principal contribuição da matéria orgânica e da atividade de organismos no solo se dá através da produção de ácido carbônico, promovendo seletiva dissolução e remoção de Si em relação ao Fe e Al no processo pedogenético de latolização (Anjos et al., 1999). Além do processo de remoção de sílica e bases, a pedoturbação proporcionada pela fauna do solo é apresentada como uma das razões principais para a homogeneidade de propriedades nos horizontes latossólicos.

## 2.6 Substâncias Húmicas e a Relação com as Propriedades do Solo

De acordo com Waksman (1936), desde as civilizações mais antigas o húmus do solo é utilizado como referência ao solo fértil (“terra gorda”), onde a palavra gorda tem conotação com fertilidade, reserva de nutrientes. Stevenson (1994); Rezende (1999) afirmam que as substâncias húmicas podem participar de muitos processos agronômicos, ambientais e geoquímicos, servir como reservatório de micronutrientes, atuar como tamponante no sistema solo, contribuir na estruturação dos solos, ajudar a manter o regime de água no solo e dissolução de minerais. Para Stevenson (1982), as substâncias húmicas possibilitam a formação de complexos organo-minerais e organo-metálicos, agregados estáveis e a adsorção de pesticidas e herbicidas.

As substâncias húmicas são consideradas como polieletrólito de ácido fraco, apresentando capacidade de reagir na solução do solo dentro de uma faixa ampla de pH (Stevenson, 1994). Os ácidos fúlvicos e húmicos atuam como ácidos de Lewis devido à ocorrência na sua estrutura de grupos com insuficiência de elétrons como O-H, N-H e S-H. A presença de carga negativa dependente de pH, ou carga variável, confere capacidade às substâncias húmicas de participarem de inúmeras reações do solo (Canellas et al., 1999).

A importância dos ácidos húmicos, principalmente nas camadas superficiais dos solos, onde sua concentração é maior, se deve ao fato de participar da maioria das reações que ocorrem no solo, tais como: agregação e estabilidade dos agregados pela formação de complexos organo-minerais; solubilização de P e diminuição da energia de fixação dos óxidos; adsorção de metais pesados; tampão do solo e diminuição do PCZ (ponto de carga zero), além de servir como reserva de nutrientes às plantas e microorganismos.

Os ácidos fúlvicos que é a fração humificada mais reativa, apresenta maior grau de oxidação dos seus compostos e maior acidez total, porém, com menor estabilidade, favorecendo a formação de complexos mais solúveis e de menor peso molecular, interferindo de forma mais intensiva no meio, podendo facilitar o fenômeno de lixiviação de cátions e iluviação de argila (Canellas, 1999).

Sposito (1989) destaca que os ácidos fúlvicos e húmicos contribuem com um saldo de cargas negativas nos solos, já que os grupamentos carboxílicos e fenólicos são responsáveis por 80 a 90% das cargas negativas do húmus. Essas cargas negativas nas superfícies dos colóides orgânicos conferem-lhes capacidade de troca catiônica muito superior àquelas geradas pela fração mineral de elevada CTC, como as argilas 2:1 (Sposito, 1989). Os ácidos fúlvicos e húmicos apresentam carga líquida negativa devido à maioria dos grupamentos funcionais das substâncias húmicas dissociarem-se entre valores de pH 5 e 7, funcionando como ácidos de Lewis.

Em comparação com alguns minerais de argila que apresentam CTC baixa (caulinita: 3 a 5  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ; montmorilonita: 80 a 150  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ), as substâncias húmicas apresentam CTC elevada que varia de 400 a 1400  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . No entanto, a contribuição dessa CTC não pode ser considerada aditiva, pois alguns sítios reativos são bloqueados por cátions polivalentes, pela interação com minerais ou pela ocorrência de interações inter e intramoleculares que, durante a extração, são ionizadas (Canellas et al., 1999).

Para Stevenson (1982); Rice (2001) as frações alcalino-solúveis que compõem o húmus do solo podem interferir com a fertilidade natural do solo, principalmente na CTC, onde, os ácidos fúlvicos podem apresentar de 640 a 1420  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , e os ácidos húmicos de 560 a 890  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (Stevenson, 1994). Mendonça & Rowell (1996) estudando Latossolos do Cerrado brasileiro, com predomínio de caulinita e gibsitita na mineralogia da argila, observaram a contribuição das substâncias húmicas na CTC do solo. A pequena CTC efetiva determinada foi atribuída principalmente às substâncias húmicas, pois o aumento em profundidade de argila não alterou o pH do solo nem a CTC.

Bayer & Mielniczuk (1999), relatam a importância das substâncias húmicas na estruturação do solo, onde durante a formação e estabilização de agregados, principalmente de microagregados, as macromoléculas húmicas interagem de forma distinta com a superfície mineral do solo, favorecendo a cimentação entre as frações minerais e orgânicas que compõem o solo. Para Oades (1995) e Canellas et al. (1999) a formação de agregados pode ser atribuída às substâncias húmicas, que devido à qualidade de agentes cimentantes persistentes, podem, ao se ligarem com cátions polivalentes como  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ca^{2+}$ , promoverem a formação de microagregados, sendo pouco influenciados pelas mudanças no conteúdo de matéria orgânica e pelo manejo do solo e com isso aumentar capacidade de armazenar água (Fontana et al., 2004).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material

Foram utilizados para este trabalho 52 perfis de diferentes ordens de solo, amostradas em vários estados do Brasil, assim distribuídas de acordo com o SiBCS (Embrapa, 1999): 13 Chernossolos, 5 Espodossolos, 10 Gleissolos, 16 Latossolos e 8 Organossolos. Um exemplar de cada classe de solo é ilustrado na Figura 8, enquanto maiores informações dos perfis são apresentadas no Anexo 1. O estudo se concentrou em 87 horizontes diagnósticos, sendo 61 superficiais (1 A antrópico, 13 A chernozêmico, 5 A húmico, 21 A moderado, 1 A fraco e 20 H hístico) e 26 subsuperficiais (5 B espódico, 16 B latossólico, 4 C glei e 1 B glei).



**Chernossolo**  
(Excursão do XXX CBCS)



**Espodossolo**  
Gomes (2005)



**Gleissolo**



**Latossolo**  
(VI RCC)



**Organossolo**  
Valladares et al. (2003)

**Figura 8.** Fotos de perfis representando as ordens de solo estudadas.

## 3.2 Métodos

### a) Descrição dos perfis e caracterização analítica

A descrição dos perfis foi feita segundo as normas preconizadas por Lemos & Santos (1996) e classificados segundo Embrapa (1999) e Santos et al. (2003). Foram determinados os valores de pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e H+Al, sendo calculadas a soma de bases (valor S) e o valor T (CTC), além do carbono orgânico total (COT) e granulometria (Embrapa, 1997).

### b) Fracionamento químico da matéria orgânica

As substâncias húmicas foram identificadas segundo técnica de solubilidade diferencial estabelecida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996; Machado, 1999), conforme técnica adaptada e apresentada por Benites et al. (2003).

Pesou-se uma massa de solo igual a 1,0 g para horizontes minerais e 0,5 para horizontes hísticos, submetendo-se ao contato com 20 ml de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> por um tempo de 24 h. A separação entre o extrato alcalino (EA = FAF + FAH) e o resíduo foi feita por centrifugação a 5000 g por 30 minutos. Seguiu-se mais uma lavagem com a mesma solução anterior, juntando-se o extrato com o anteriormente obtido, resultando em volume final de aproximadamente 40 ml. O resíduo foi retirado dos tubos de centrífuga e em placa de petry secado à 65°C (secagem completa). O pH do extrato alcalino (EA) foi ajustado a 1,0 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%, seguido de decantação por 18 h. O precipitado (FAH) foi separado da fração solúvel (FAF) por filtragem e ambos os volumes aferidos a 50 ml.

As determinações quantitativas do carbono orgânico nas FAF e FAH foram feitas usando-se alíquotas de 5,0 ml de extrato, 1,0 ml de dicromato de potássio 0,042 mol L<sup>-1</sup> e 5,0 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, em bloco digestor a 150°C (30 min) e titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol L<sup>-1</sup>. No resíduo seco em estufa, foi determinado o carbono orgânico na HUM, e adicionando 5,0 ml de dicromato de potássio 0,1667 mol L<sup>-1</sup> e 10,0 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, em bloco digestor a 150°C (30 min) e titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,25 mol L<sup>-1</sup> e indicador ferroin (Yeomans & Bremner, 1988).

Foram obtidos os teores de carbono orgânico na fração ácidos fúlvicos (C-FAF), fração ácidos húmicos (C-FAH) e humina (C-HUM). Também, foi calculado o percentual de cada fração em relação ao COT (% do COT), sendo a soma dessas porcentagens correspondente a Taxa de Recuperação (TxRe). Foram calculadas as relações C-FAH/C-FAF, e a relação entre C-EA/C-HUM (Benites et al., 2003).

Algumas considerações podem ser feitas a partir do volume e variabilidade das amostras analisadas. Em solos minerais, cujos teores de areia total são elevados, a TxRe do método apresentou menor consistência (altos e baixos valores), assim como, em solos com teores de COT inferiores a 5,0 g kg<sup>-1</sup>. Nos horizontes hísticos, devido aos elevados teores de COT tem-se a necessidade de várias adições de dicromato pela metodologia da Embrapa (1997) e desta forma pode-se aumentar o erro e superestimar os teores de COT (Valladares, 2003), interferindo para a baixa TxRe do método nestes solos.

### c) Extração, fracionamento e purificação dos ácidos húmicos

A extração e o fracionamento da MOS para obtenção dos ácidos húmicos, bem como sua purificação, foram realizados conforme método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), cujo protocolo metodológico encontra-se descrito em Swift (1996), com uma modificação deste com pré-tratamento da amostra de solo com uma solução de HCl a pH entre 1 e 2 para redução do conteúdo de cinzas (remoção de metais adsorvidos),

e utilização do  $K^+$  para remoção dos sólidos em suspensão (Novotny, 2002), conforme descrição a seguir.

Foi adicionada uma quantidade de amostra de solo que continha cerca de 200 mg de ácidos húmicos (estimado pelo fracionamento quantitativo) e 200 mL de solução de HCl 0,1 mol  $L^{-1}$  e agitado por 1 hora em agitador mecânico e centrifugado por 10 minutos a 5.000 g e a 10°C. Após o descarte do material sobrenadante (ácidos fúlvicos), adicionou-se 200mL da solução de NaOH 0,1 mol  $L^{-1}$  em cada amostra, seguido de agitação por mais 2 horas em agitador mecânico e centrifugado por 20 minutos a 10.000 g e a 10°C.

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

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

Após esta etapa os ácidos húmicos foram purificados com solução de HF + HCl 0,5% (Schnitzer, 1982) por 24 h e centrifugados a 5.000 g, repetiu-se o processo mais uma vez. As amostras purificadas foram lavadas com HCl 0,1 mol  $L^{-1}$  e transferidas para sacolas de celofane de aproximadamente 100 mL. A diálise das amostras foi realizada em água deionizada, sendo a água trocada três vezes ao dia, até que não haver aumento maior que 1 $\mu$ S na medida de condutividade da água de diálise, 1 hora após a troca desta. As amostras foram então congeladas e liofilizadas.

#### **d) Análises espectroscópicas na região do visível**

O extrato alcalino EA foi obtido colocando-se uma amostra de terra com teor de carbono no EA de 10 mg em 100 ml de solução de NaOH 0,1 mol  $L^{-1}$  (100 mg C org EA  $L^{-1}$ ) por um período de 24 horas e separado por filtração. Os espectros foram obtidos em extratos com concentração de 20, 50 e 100 mg C org EA  $L^{-1}$ . Para os ácidos húmicos foi preparada uma solução com 100 mg de ácidos húmicos purificados em 1 L de  $NaHCO_3$  0,05 mol  $L^{-1}$ , com pH em torno de 8,0 e a partir desta solução, foram preparadas concentrações de 50 e 20 mg  $L^{-1}$  (Canellas et al., 2000a; Chen et al., 1977; Yonebayashi & Hattori, 1988).

Os espectros na faixa do visível foram obtidos usando espectrofotômetro digital modelo 22pc, da marca Spectrumbab, na faixa do visível para determinação das absorvâncias em 380, 465 e 665 nm. Para determinação da relação  $E_4/E_6$ , foi dividida a absorvância em 465nm pela obtida em 665 nm.

### e) Análises espectroscópicas na região do infravermelho (IV)

Para a caracterização da matéria orgânica na região dos espectros de IV, compreendidos na faixa e 4.000 - 400 cm<sup>-1</sup>, foi utilizada a fração ácidos húmicos liofilizada, em pastilhas de KBr (2 mg de ácido húmico liofilizado + 200 mg de KBr seco). Foi utilizado para medição um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), modelo 1600 Series FTIR, fabricado pela Perkin Elmer, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

### 3.3 Análises Estatísticas

Foram utilizadas técnicas de estatística para análises de correlação de Pearson dos teores de carbono orgânico das frações húmicas e COT pelo programa Excel (Microsoft). Para melhor observação do comportamento dos solos em função da matéria orgânica, realizou-se análise de componentes principais (ACP) utilizando o programa XL Stat, visando principalmente o agrupamento dos solos e horizontes a partir do fracionamento químico da MOS.

A análise de componentes principais é associada à idéia de redução de massa de dados, com menor perda possível da informação. Procura-se redistribuir a variação observada nos eixos originais de forma a se obter um conjunto de eixos ortogonais não correlacionados. Esta técnica também pode ser utilizada para o agrupamento de indivíduos similares, mediante exame visual em gráficos de dispersão no espaço bi ou tridimensional. A análise agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, isto é, os indivíduos são agrupados segundo suas variâncias, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população, representado pela variação do conjunto de características que define o indivíduo, ou seja, a técnica agrupa os indivíduos de uma população segundo a variação de suas características.

O objetivo da análise de componentes principais é transformar um conjunto de 'p' variáveis  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_p$ , com estrutura de interdependência complicada, em um outro conjunto de 'p' variáveis  $y_1, y_2, y_3, \dots, y_p$  não correlacionadas e com variâncias ordenadas para que seja possível comparar os indivíduos usando apenas as variáveis  $y_i$  que apresentam maior variância.

Foram feitas várias simulações com as seguintes variáveis: C-FAF, C-FAH e C-HUM, C-SOMA, COT, % FAF, % FAH, % HUM, as relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e argila total, realizando-se análise com dados padronizados (Regazzi, 2000). A partir das simulações, foram selecionados os seguintes atributos: COT, % FAF, % FAH, % HUM, as relações C-FAH/C-FAF, C-EA/C-HUM e argila total.

Padronização com média zero e variância 1 (Regazzi, 2000).

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s(x_j)}, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad \text{e} \quad j = 1, 2, \dots, p$$

Primeiramente, foram realizadas análises das variáveis dos horizontes diagnósticos, considerando-se os dois primeiros fatores, que tiveram porcentagem da variância acumulada de 74,20 %. A Tabela 1 apresenta os autovalores e a contribuição percentual de cada variável para os fatores de ordem 1 e 2.



**Tabela 1.** Autovalores e contribuição de cada variável nos fatores de ordem 1 e 2 para os horizontes diagnósticos.

Variável	Fatores	
	F1	F2
<b>Autovalores</b>		
Autovalor	3,543	1,650
% variância	50,62	23,58
Cumulativo %	50,62	74,20
<b>Contribuição (%)</b>		
COT	14,955	14,663
% FAF	7,987	22,988
% FAH	13,935	14,092
% HUM	17,936	8,101
C-FAH/C-FAF	20,074	4,904
C-EA/C-HUM	5,893	35,011
Argila total	19,219	0,241

Em uma segunda avaliação, foram realizadas análises com os valores das variáveis nas ordens de solo, apresentando porcentagem da variância acumulada de 74,46 %. A Tabela 2 apresenta os autovalores e a contribuição percentual de cada variável para os fatores de ordem 1 e 2.

**Tabela 2.** Autovalores e contribuição de cada variável nos fatores de ordem 1 e 2 para as ordens de solo.

Variável	Fatores	
	F1	F2
<b>Autovalores</b>		
Autovalor	3,562	1,651
% variância	50,88	23,58
Cumulativo %	50,88	74,46
<b>Contribuição (%)</b>		
COT	14,904	14,607
% FAF	7,995	22,951
% FAH	13,858	14,136
% HUM	17,813	8,144
C-FAH/C-FAF	20,000	4,867
C-EA/C-HUM	5,856	35,047
Argila total	19,573	0,247

A partir das observações feitas na distribuição dos horizontes diagnósticos detectou-se que alguns horizontes apresentavam comportamento característico que os diferenciavam dos demais. Desta forma, partiu-se para a o estudo mais específico a fim de estabelecer padrões com a contribuição das variáveis selecionadas. Foram separados os horizontes diagnósticos A chernozêmico, A húmico, A moderado, B espódico e H hístico. A porcentagem da variância acumulada foi de 71,96 %, sendo os autovalores e a contribuição percentual de cada variável para os fatores de ordem 1 e 2 apresentados na Tabela 3.

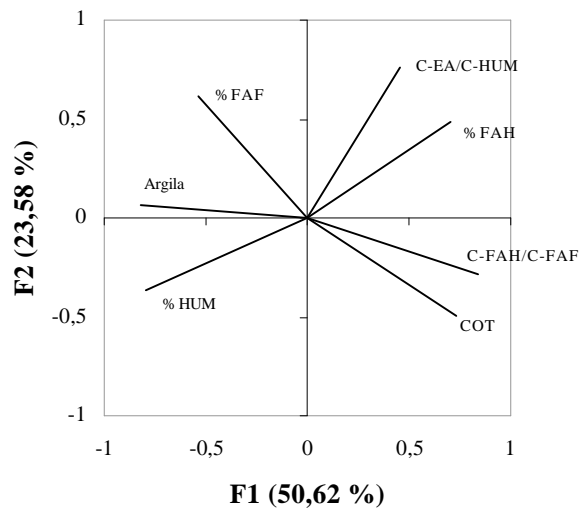
**Tabela 3.** Autovalores e contribuição de cada variável nos fatores de ordem 1 e 2 para os horizontes selecionados.

Variável	Fatores	
	F1	F2
<b>Autovalores</b>		
Autovalor	3,305	1,732
% variância	47,21	24,75
Cumulativo %	47,21	71,96
<b>Contribuição (%)</b>		
COT	16,489	14,226
% FAF	5,284	25,863
% FAH	14,352	11,769
% HUM	18,216	8,991
C-FAH/C-FAF	21,247	5,042
C-EA/C-HUM	6,008	33,721
Argila total	18,404	0,388

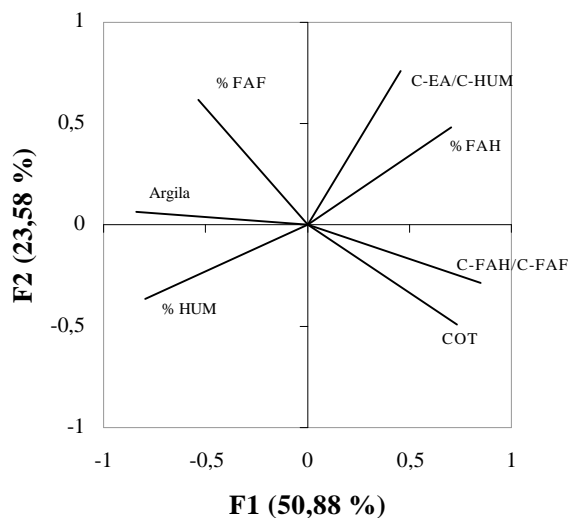
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise de Componentes Principais Aplicada ao Agrupamento de Solos

As Figuras 9 e 10 mostram a distribuição das variáveis selecionadas dos horizontes diagnósticos e das ordens de solo avaliadas por meio da análise de ACP. Para avaliação, considerou-se a proporcionalidade do comprimento de cada linha com a sua importância, sendo que os ângulos entre elas refletem as intercorrelações entre as variáveis (Alvarenga & Davide, 1999) e também, o ângulo entre determinada linha e cada eixo de ordenação representa um grau de correlação com o eixo (Souza, 1996).



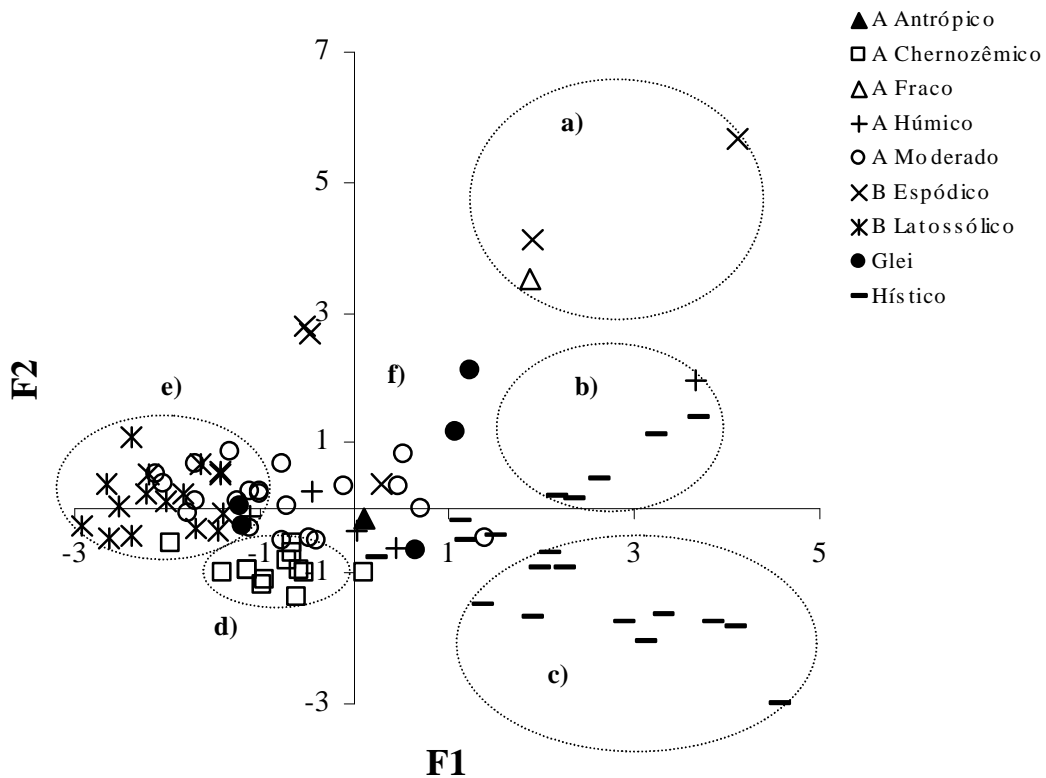
**Figura 9.** Distribuição das variáveis estudadas pela análise de componentes principais (ACP) dos horizontes diagnósticos.



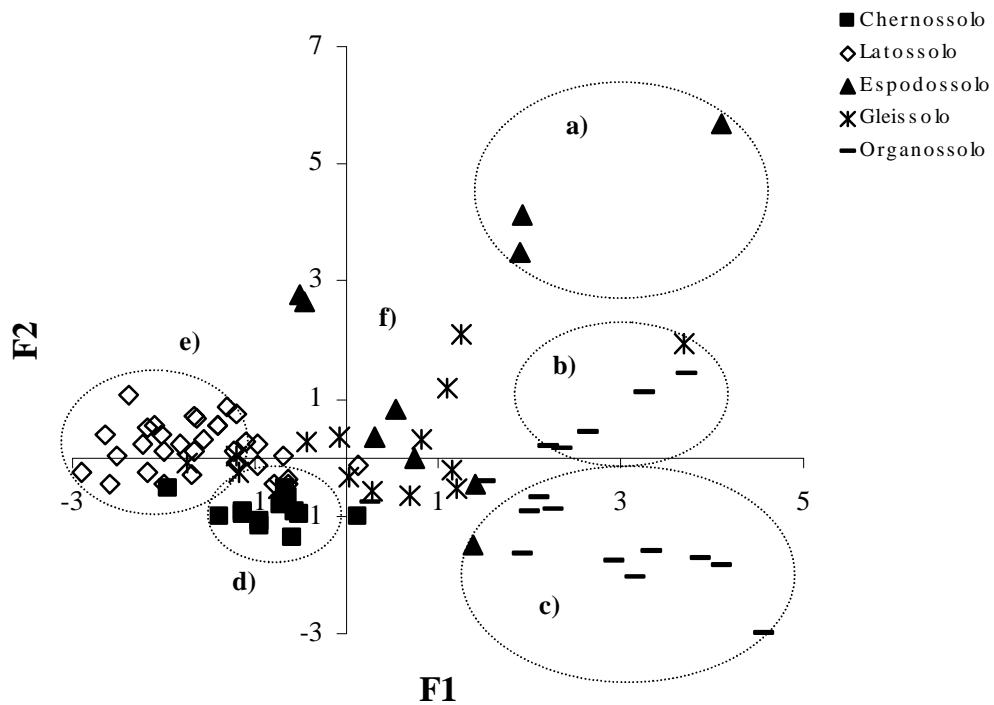
**Figura 10.** Distribuição das variáveis estudadas pela análise de componentes principais (ACP) das ordens de solo.

Diante da dispersão dos valores referentes aos escores dos fatores nos eixos F1 e F2 para os horizontes diagnósticos (Figura 11), percebeu-se primeiramente que a análise de ACP separa grupos distintos e importantes para a classificação de solos, neste caso, influenciados principalmente pelos teores de COT, onde no eixo X (positivo) destacam-se os horizontes hísticos e no eixo X (negativo) têm-se horizontes com baixos teores de COT, desta forma, confirmou-se a importância do uso deste atributo para a separação entre solos orgânicos e minerais pelo SiBCS e também do uso da ACP como ferramenta de apoio.

Em uma segunda avaliação, observou-se uma certa ordenação/comportamento dos horizontes diagnósticos e das ordens de solo em relação a determinadas variáveis apresentadas anteriormente nas Figuras 9 e 10. Desta forma, foi possível a separação de grupos distintos de horizontes e ordens (Figuras 11 e 12), destacando-se seis agrupamentos de solos: (a) os influenciados principalmente pela alta relação C-EA/C-HUM; (b) os com maior participação da % FAH; (c) os com maior influência dos elevados teores de COT; (d) os com participação significativa da % HUM; (e) os com significativa participação dos teores de argila, principalmente; e (f) os influenciados, principalmente, por características como presença de água durante parte do ano (drenagem deficiente), variação na quantidade e qualidade do material orgânico (COT), diferença na composição mineral matriz do solo (granulometria), podendo, pela combinação de tais características estarem influenciando na dinâmica da MOS e na distribuição nas substâncias húmicas, e desta forma também significativamente na correlação das variáveis com os eixos de dispersão.

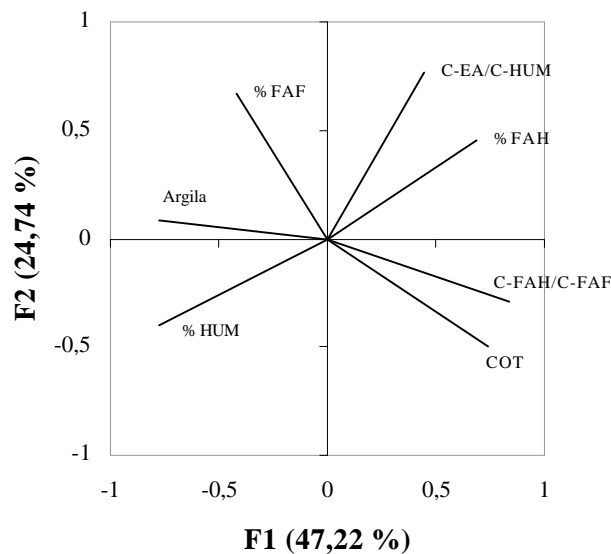


**Figura 11.** Dispersão dos escores dos fatores 1 e 2 e agrupamento dos horizontes diagnósticos das ordens de solo estudadas pela análise de ACP.

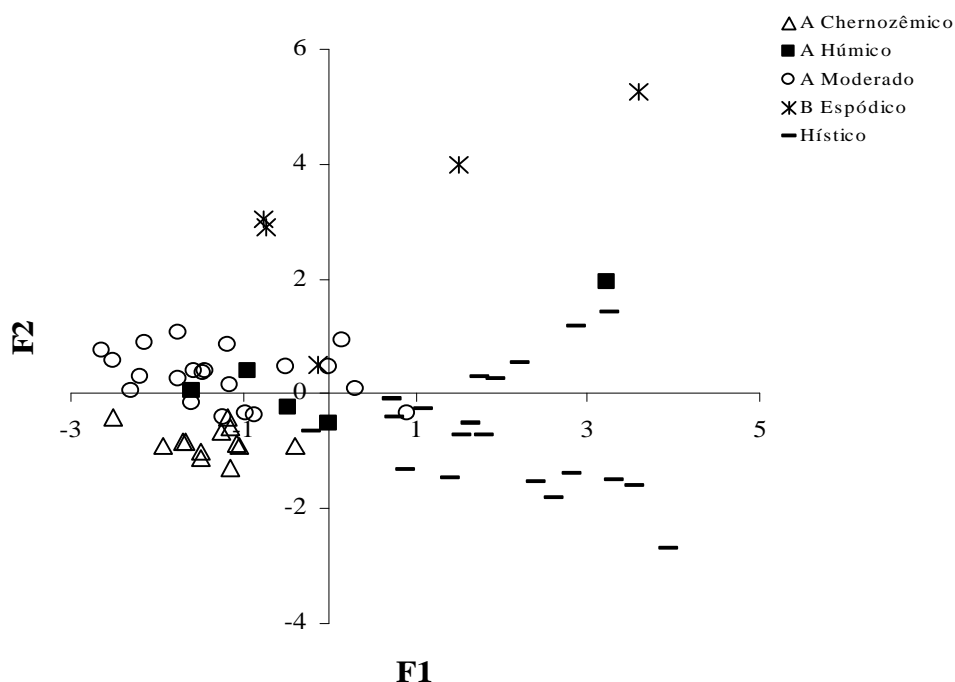


**Figura 12.** Dispersão dos escores dos fatores 1 e 2 e agrupamento das ordens de solo estudadas pela análise de ACP.

A partir dos padrões observados na Figura 11, selecionaram-se alguns horizontes que apresentaram maior influência das variáveis estudadas, a destacar, A chernozêmico, A húmico, A moderado, B espódico e H hístico, que foram identificados como principais horizontes quanto a maior influência das substâncias húmicas em seus atributos. A análise de ACP destacou e ordenou dentro de cada horizonte diagnóstico as variáveis de maior influência (Figuras 13 e 14).



**Figura 13.** Distribuição das variáveis estudadas pela análise de componentes principais (ACP) dos horizontes diagnósticos selecionados.



**Figura 14.** Dispersão dos escores dos fatores 1 e 2 dos horizontes diagnósticos selecionados pela análise de ACP.

## 4.2 Teores de Carbono Orgânico e Fracionamento da Matéria Orgânica

### 4.2.1 Solos minerais e bem drenados (Chernossolos e Latossolos)

Os teores de COT variaram de 4,4 a 44,8 g kg<sup>-1</sup> (média de 19,2 g kg<sup>-1</sup>), sendo os maiores teores observados nos Chernossolos e na maior parte dos horizontes com valores acima de 30 g kg<sup>-1</sup>, indicando a alta estabilidade da matéria orgânica destes solos com íons cálcio, principalmente, formando humatos de cálcio (Kononova, 1966; Duchafour, 1983; Theng, 1979), enquanto, os menores teores foram observados nos horizontes Bw e intermediários para os horizontes A dos Latossolos (Tabela 4).

Por meio do fracionamento da matéria orgânica observou-se que o C-HUM apresentou os maiores teores médios e predominou em todos os horizontes, com teores variando de 3,0 a 36,8 g kg<sup>-1</sup> (média de 11,8 g kg<sup>-1</sup>) e % HUM média de 61,0 % (Tabela 4). A HUM apresenta-se nestes solos como a fração do COT de maior importância, conferida possivelmente pela alta estabilidade/interação desta fração com a matriz mineral do solo, retardando o ciclo natural do carbono e possibilitando seu maior acúmulo.

Foi verificada uma grande variação para a relação C-FAH/C-FAF (Tabela 4), valores entre 0,08 e 3,50 (média de 0,83) e com cerca de 71,1 % dos valores menores que 1,0, demonstrando a predominância do C-FAF em detrimento ao C-FAH, principalmente nos Latossolos. Este comportamento, pode ser mais bem visualizado na Figura 15, onde se observa correlação negativa da relação C-FAH/C-FAF com teor de argila. Para Dabin (1981), Ortega (1982) e Canellas et al. (2000b), em solos intemperizados, os valores desta relação menores que 1,0 podem estar associados à intensa mineralização dos resíduos orgânicos, bem como, as restrições edáficas à atividade biológica.

De maneira contrária, a relação C-EA/C-HUM apresentou pequena variação, com valores entre 0,17 e 1,07 (média de 0,51) e cerca de 93,3 % dos valores menores que 1,0, o que demonstra a predominância do C-HUM nestes solos. Para os Chernossolos, foi observado o menor valor médio dentre as ordens de solos estudadas, todos menores que 0,35.

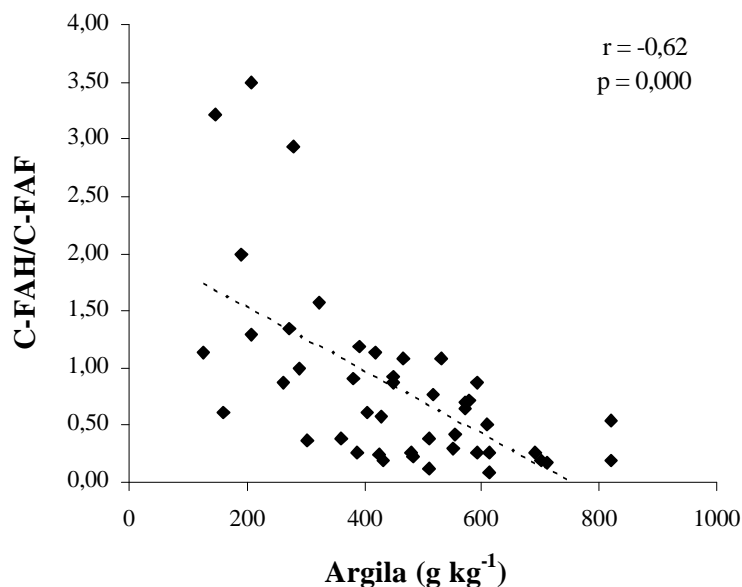
**Tabela 4.** Distribuição do carbono orgânico na ordem dos Chernossolos e Latossolos.

Perfil	Horiz	g kg <sup>-1</sup>						% do COT				
		C-FAF	C-FAH	C-HUM	C-SOMA	COT	TxRe	FAF	FAH	HUM	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
<b>Chernossolos (n = 13)</b>												
CMS1*	A	2,1	2,5	21,0	25,6	30,7	83	7	8	68	1,19	0,22
CMS2	A	2,9	3,9	19,6	26,4	30,1	88	10	13	65	1,34	0,35
CMS3	A	1,6	5,6	36,8	44,0	44,8	99	4	13	82	3,50	0,20
CMS4	A	3,9	1,5	31,9	37,3	44,8	83	9	3	71	0,38	0,17
CMS5	A	3,0	3,9	36,4	43,3	44,8	97	7	9	81	1,30	0,19
CMS6	A	2,6	4,1	31,9	38,6	43,5	88	6	9	73	1,58	0,21
CMS7	A	1,9	3,8	21,0	26,7	30,2	89	6	13	70	2,00	0,27
CMS8	A	2,3	2,6	19,9	24,8	30,7	80	7	8	65	1,13	0,25
CMS9	A	1,4	4,5	19,9	25,8	36,9	70	4	12	54	3,21	0,30
CMS10	A1	2,5	2,2	26,7	31,4	44,8	71	6	5	60	0,88	0,18
CRN	A1	2,5	1,6	12,3	16,4	15,6	105	16	10	79	0,64	0,33
CPR	Ap	1,5	0,4	7,1	9,0	23,2	39	6	2	31	0,27	0,27
CRJ	Ap	0,8	0,9	9,4	11,1	22,4	50	4	4	42	1,13	0,18
<b>Latossolos (n = 16)</b>												
LPR	A	3,2	3,5	10,2	16,9	16,6	101	19	21	61	1,09	0,66
LPR	Bw2	3,1	2,7	7,0	12,8	12,4	103	25	22	56	0,87	0,83
LMG1	A	6,3	4,8	11,1	22,2	22,3	100	28	22	50	0,76	1,00
LMG1	Bw2	3,6	2,6	7,2	13,4	13,8	97	26	19	52	0,72	0,86
LMG2	Ap	3,6	2,5	8,8	14,9	15,0	100	24	17	59	0,69	0,69
LMG2	Bw1	1,6	0,6	3,7	5,9	6,0	99	27	10	62	0,38	0,59
LMG3	A1	2,6	2,4	6,9	11,9	12,5	95	21	19	55	0,92	0,72
LMG3	Bw1	2,2	0,6	5,5	8,3	8,0	105	28	8	69	0,27	0,51
LMG4	A	1,8	1,8	9,0	12,6	18,5	69	10	10	49	1,00	0,40
LMG4	Bw1	1,5	0,3	5,1	6,9	8,1	86	19	4	63	0,20	0,35
LMG5	A	2,1	1,3	7,9	11,3	15,5	73	14	8	51	0,62	0,43
LMG5	Bw1	1,9	0,7	5,3	7,9	9,3	85	20	8	57	0,37	0,49
LSC	Ap	4,1	2,5	12,2	18,8	25,7	73	16	10	47	0,61	0,54
LSC	Bw1	1,8	0,4	6,9	9,1	9,3	97	19	4	74	0,22	0,32
LRJ1	A	1,3	1,4	6,6	9,3	15,9	59	8	9	42	1,08	0,41
LRJ1	Bw1	1,1	0,3	3,7	5,1	5,7	89	19	5	65	0,27	0,38
LGO	A	5,3	2,7	13,5	21,5	24,2	89	22	11	56	0,51	0,59
LGO	Bw2	1,2	0,2	3,1	4,5	4,4	102	27	5	70	0,17	0,45
LAM1	A	5,1	15,0	26,6	46,7	44,8	103	11	33	59	2,94	0,76
LAM1	Bw1	1,1	0,3	4,4	5,8	4,8	121	23	6	92	0,27	0,32
LAM2	A	3,1	2,7	9,0	14,8	17,3	86	18	16	52	0,87	0,64
LAM2	Bw1	2,4	0,6	3,6	6,6	7,0	94	34	9	51	0,25	0,83
LRS	A1	5,5	3,2	8,5	17,2	16,5	104	33	19	52	0,58	1,02
LRS	Bw1	1,7	0,2	3,5	5,4	4,4	124	39	5	80	0,12	0,54
LMS	Ap	3,5	1,0	7,0	11,5	11,2	103	31	9	63	0,29	0,64
LMS	Bw1	1,3	0,1	4,1	5,5	4,5	122	29	2	91	0,08	0,34
LBA	A	6,0	2,5	9,5	18,0	18,8	96	32	13	51	0,42	0,89
LBA	Bw2	1,5	0,4	3,5	5,4	5,2	104	29	8	67	0,27	0,54
LRJ2	Ap	3,2	2,9	8,5	14,6	15,1	96	21	19	56	0,91	0,72
LRJ2	Bw2	2,0	0,4	3,3	5,7	6,4	89	31	6	52	0,20	0,73
LPA	Ap	4,6	2,5	9,0	16,1	16,2	99	28	15	56	0,54	0,79
LPA	Bw1	2,7	0,5	3,0	6,2	7,0	89	39	7	43	0,19	1,07

\*Primeira letra refere-se a ordem de solo (C = Chernossolo, L = Latossolo), seguido pelo estado de procedência.

\*C-FAF = carbono orgânico na fração ácidos fúlvicos; C-FAH = carbono orgânico na fração ácidos húmicos; C-HUM = carbono orgânico na fração humina; TxRe = Taxa de Recuperação; C-EA/C-HUM = relação entre o C-FAF + C-FAH/ C-HUM.

Melo (2002) e Benites et al. (2000) observaram comportamento semelhante da C-EA/C-HUM nos Chernossolos. Vários estudos realizados com Latossolos do Brasil mostram a tendência de valores menores que 1,0 tanto para a relação C-FAH/C-FAF quanto para C-EA/C-HUM (Benites, 1998; Benites et al., 2000; Lima, 2001; Melo, 2002; Cunha et al., 2003).



**Figura 15.** Diagrama de dispersão da relação C-FAH/C-FAF e os teores de argila (n = 45).

Na avaliação dos coeficientes de correlação de Pearson das frações húmicas e do COT com as propriedades químicas e teor de argila, para os Chernossolos, somente, o C-FAH destacou-se, apresentando correlação significativa e negativa com valor S ( $r = -0,67^{**}$ ) e com o teor de argila ( $r = -0,68^{**}$ ). Esta observação mostra que nestes solos as argilas 2:1 representam a maior parte dos sítios de troca de bases e que o aumento dos teores de argila favoreceu a formação de compostos de alta estabilidade do C-FAH com  $\text{Ca}^{2+}$  (humatos de cálcio) (Theng, 1979), dificultando a extração e quantificação completa desta fração durante o fracionamento.

Nos Latossolos, diferentemente dos Chernossolos, observou-se boa correlação do material orgânico com as propriedades químicas, principalmente (Tabela 5). Nos horizontes superficiais, o C-FAF apresentou correlação significativa e positiva com  $\text{H}^+$  ( $r = 0,61^{**}$ ), CTC e argila. Todavia, nestes horizontes as melhores correlações foram observadas do C-FAH com valor S ( $r = 0,78^{***}$ ) e CTC ( $r = 0,82^{***}$ ), do C-HUM com valor S ( $r = 0,83^{***}$ ) e CTC ( $r = 0,89^{***}$ ) e COT com valor S ( $r = 0,84^{***}$ ) e CTC ( $r = 0,92^{***}$ ). Para os horizontes subsuperficiais, observaram-se os maiores valores de correlação do C-HUM, sendo significativas e positivas com  $\text{H}^+$  e CTC ( $r = 0,82^{***}$  e  $r = 0,81^{***}$ , respectivamente) e menores do C-FAF com estas mesmas propriedades.

Mendonça & Rowell (1996) estudando Latossolos do Cerrado brasileiro, com predomínio de caulinita e gibsitina na mineralogia da argila, observaram a contribuição significativa das substâncias húmicas na CTC do solo, pois, mesmo com o aumento em profundidade dos teores de argila a CTC não foi alterada.



**Tabela 5.** Correlação de Pearson entre carbono orgânico nas frações húmicas e COT com as propriedades químicas e teor de argila.

Propriedades	C-FAF	C-FAH	C-HUM	C-SOMA	COT
Horizontes superficiais (n = 16)					
pH	-	0,59**	0,60***	0,56*	0,58**
S	-	0,78***	0,83***	0,78***	0,84***
H <sup>+</sup>	0,61**	-	-	-	0,42*
CTC	0,45*	0,82***	0,89***	0,87***	0,92***
Argila	0,49*	-	-	-	-
Horizontes subsuperficiais (n = 16)					
pH	-	-	-	-	-
S	-	-	-	-	-
H <sup>+</sup>	0,65**	0,79***	0,82***	0,87***	0,82***
CTC	0,43*	0,58**	0,81***	0,74***	0,67***
Argila	-	-	-	-	-

\*\*\* significativo a 0,1%; \*\* significativo a 1%; \* significativo a 5%; - = não significativo; pH = pH água (1:2,5); S = Soma de bases; H<sup>+</sup> = Hidrogênio

#### 4.2.2 Solos minerais e imperfeitamente a mal drenados (Espodosolos e Gleissolos)

Em virtude da possibilidade de ocorrência de horizontes superficiais hísticos em ambas as ordens de solo, os teores de COT apresentaram ampla variação, variando de 2,4 g kg<sup>-1</sup> a 317,0 g kg<sup>-1</sup> e somente nos horizontes minerais de 2,4 a 76,5 g kg<sup>-1</sup>. Os maiores teores foram observados nos horizontes hísticos e em determinados minerais, já, os menores teores estão normalmente associados a horizontes minerais superficiais dos Espodosolos e gleis. Para os horizontes espódicos, foi observada menor amplitude entre o menor e o maior teor, com teores intermediários, variando de 7,1 a 19,2 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 6). Vejre et al. (2003) observaram em solos da Dinamarca que os horizontes superficiais apresentavam grande variação nos teores de COT, enquanto, nos horizontes espódicos os teores de COT tinham menor variação, assim como, em solos sob vegetação rupestre de altitude na Serra do Espinhaço e na Serra da Mantiqueira (Benites, 2002) e também como trabalhos de Gomes et al. (1998) e Gomes (2005) em solos de restinga.

Nestes solos, observou-se por meio do fracionamento da matéria orgânica que o C-HUM apresentou os maiores teores médios (16,9 g kg<sup>-1</sup>), principalmente nos horizontes superficiais e % HUM média de 35,5. Nos horizontes espódicos e gleis o C-FAF e C-FAH predominaram em relação ao C-HUM, sendo, em determinados solos os ácidos fúlvicos e em outros, os ácidos húmicos (Tabela 6).

Para Santos (1984), nos horizontes superficiais a ocorrência de alagamento do solo durante parte do ano impede a oxidação da matéria orgânica, observando-se a formação de HUM herdada através da lenta transformação da matéria orgânica em compostos orgânicos mais estáveis pela perda de grupamentos OCH<sub>3</sub> das ligninas. Para os horizontes espódicos, principalmente, os ácidos fúlvicos e húmicos, devido sua maior reatividade e menor peso molecular formam complexos mais solúveis, interferindo de forma mais intensiva no meio e facilitando o fenômeno de lixiviação de cátions e iluviação de argila e desta forma servindo como condições ideais para o processo pedogenético de podzolização (Deb, 1949; Benites et al., 2001; Buol et al., 1980; Anjos et al., 1999).

**Tabela 6.** Distribuição do carbono orgânico na ordem dos Espodosolos e Gleissolos.

Perfil	Horiz	g kg <sup>-1</sup>					% do COT					
		C-FAF	C-FAH	C-HUM	C-SOMA	COT	TxRe	FAF	FAH	HUM	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
<b>Espodosolos (n = 5)</b>												
ESP*	A	1,7	4,8	7,0	13,5	16,4	82	10	29	43	2,82	0,93
ESP	Bhsj2	2,4	10,0	0,5	12,9	17,1	75	14	58	3	4,17	24,8
EPR1	A	1,8	3,3	3,7	8,8	8,8	100	20	38	42	1,83	1,38
EPR1	Bh2	4,1	1,4	1,5	7,0	7,1	99	58	20	21	0,34	3,67
EPR2	A	0,8	1,5	0,3	2,6	2,4	109	33	63	13	1,88	7,67
EPR2	Bh2	4,3	5,9	0,7	10,9	15,3	72	28	39	5	1,37	14,57
ERJ	Ho1	14,3	49,6	145,2	209,1	317,0	67	5	16	46	3,47	0,44
ERJ	Bhj	6,9	0,4	1,4	8,7	12,6	69	55	3	11	0,06	5,21
ERO	Ap	2,6	10,3	10,1	23,0	76,5	29	3	13	13	3,96	1,28
ERO	Bhs1	2,9	2,0	3,3	8,2	19,2	42	15	10	17	0,69	1,48
<b>Gleissolos (n = 10)</b>												
GMS	A	2,1	1,5	10,0	13,6	17,9	76	12	8	56	0,71	0,36
GBA	A1	4,7	12,5	31,0	48,2	63,5	76	7	20	49	2,66	0,55
GBA	Cg	1,5	3,3	1,7	6,5	5,4	120	28	61	31	2,20	2,82
GPR	Ap	6,0	12,0	19,9	37,9	38,5	99	16	31	52	2,00	0,90
GRJ1	A	8,1	26,4	24,1	58,6	73,0	80	11	36	33	3,26	1,43
GRJ2	H	8,9	30,2	47,6	86,7	121,6	71	7	25	39	3,39	0,82
GRJ3	A	4,9	11,8	25,3	42,0	52,5	79	9	22	48	2,41	0,66
GPA	Ag	2,6	2,1	9,3	14,0	14,3	98	18	15	65	0,81	0,51
GPA	Bg	3,2	3,4	13,2	19,8	24,0	82	13	14	55	1,06	0,50
GRS	Hdp	10,9	33,2	44,3	88,4	109,8	80	10	30	40	3,05	1,00
GRS	Cg	3,8	11,6	6,0	21,4	25,1	85	15	46	24	3,05	2,57
GRJ4	Ap	2,3	2,7	5,2	10,2	12,5	82	18	22	42	1,17	0,96
GRJ4	Cg1	0,8	0,7	2,6	4,1	3,6	113	22	19	72	0,88	0,58
GSP	Ap	4,2	39,3	6,6	50,1	51,0	98	8	77	13	9,36	6,59
GSP	Cg1	0,2	1,1	2,3	3,6	4,2	86	5	26	55	5,50	0,57

\*Primeira letra refere-se a ordem de solo (E = Espodosolo, G = Gleissolo), seguido pelo estado de procedência.

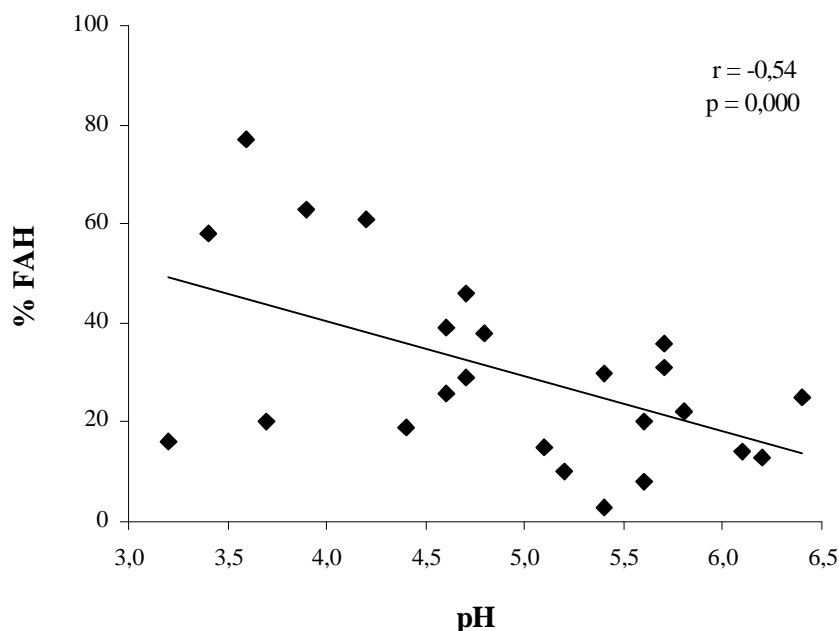
Para a relação C-FAH/C-FAF verificou-se uma ampla variação entre os valores para ambos os horizontes superficiais variando de 0,71 a 9,36 e subsuperficiais variando de 0,06 a 5,50, sendo esta relação para a maioria dos horizontes maior que 1,0, sendo a exceção a esse comportamento os horizontes espódicos, com valores dividindo-se entre valores maiores e menores que 1,0 (Tabela 6).

Gomes et al. (1998), estudando solos de restinga da costa norte do estado do Rio de Janeiro, também observaram este comportamento. Bonifacio et al. (2005) estudando a evolução de Espodosolos e Histossolos, encontraram o C-FAF predominando em relação ao C-FAH, assim como trabalho de Benites (1998), já este último autor, em 2002 relatou o predomínio do C-FAH em detrimento ao C-FAF em solos sob vegetação rupestre de altitude na Serra do Espinhaço e na Serra da Mantiqueira.

Estudos têm demonstrado que os ácidos fúlvicos parecem ser o agente de transporte de ferro e alumínio na forma de sais eletronegativos que percolam através do perfil até atingirem uma camada mais rica em cátions metálicos, onde são complexados e precipitam (Deb, 1949). Observações feitas por Oliveira (1999) destacam os ácidos fúlvicos como sendo os compostos mais ativos para o desenvolvimento do processo pedogenético de podzolização, assim como relatado por Benites et al. (2001), em estudo de solos de campos de altitude no Parque estadual da Serra do Brigadeiro (MG) e trabalhos de Buol et al. (1980) e Anjos et al. (1999).

Solos com predomínio de ácidos húmicos podem estar relacionados ao pH do solo, onde, observou-se que o aumento da % FAH se dava com a diminuição do pH, indicando que

em pH mais baixos os ácidos húmicos tendem a precipitar (diminuição da solubilidade), como mostrado pela Figura 16. Segundo Schnitzer (1986), os ácidos húmicos em associação com colóides formam complexos insolúveis em pH inferior a 6,5, possibilitando a imobilização e o acúmulo dessa fração em solos ácidos.

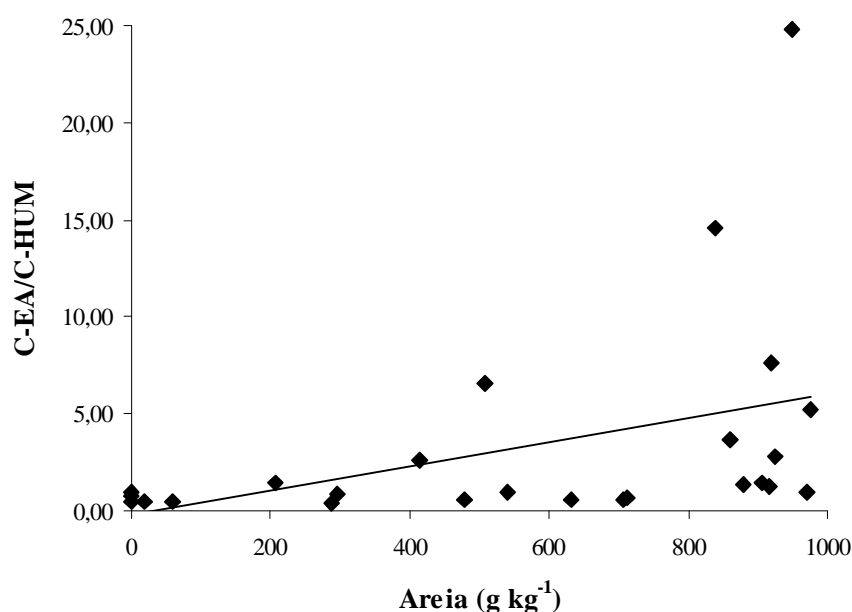


**Figura 16.** Diagrama de dispersão da % FAH com os valores de pH do solo (n = 25).

Na relação entre C-EA/C-HUM também apresentou ampla variação, sendo nos horizontes superficiais os valores variando de 0,36 a 7,67, enquanto nos subsuperficiais de 0,58 a 24,8 (Tabela 6). Principalmente nos horizontes espódicos e gleis, os valores apresentaram-se altos e de maneira geral maiores que 1,5, indicando o movimento dos compostos alcalino-solúveis dentro do perfil de solo (em profundidade). Valores semelhantes aos apresentados anteriormente foram observados por Schaefer et al. (2002) e Benites (1998; 2002), em estudos com diferentes perfis de Espodosolos e por Melo (2002) com Gleissolos, indicando que essas relações fornecem informações sobre a gênese do solo, identificando zonas de movimentação ou acúmulo de carbono.

Para avaliação dos coeficientes de correlação de Pearson das frações húmicas e do COT com as propriedades químicas e teor de argila, nos Espodosolos, destaca-se a alta correlação significativa e negativa do C-FAH e C-SOMA com pH ( $r = -0,98^{**}$  e  $r = -0,96^{**}$ ) e positiva com CTC ( $r = 0,80^*$  e  $r = 0,86^*$ ). Nos Gleissolos, para os horizontes superficiais somente o C-HUM apresentou correlações significativas e positivas com a CTC ( $r = 0,64^*$ ), enquanto nos horizontes gleis destaca-se a correlação do C-FAF, C-HUM, C-SOMA e COT com CTC ( $r = 0,84^*$  a  $r = 0,99^{***}$ ) e do C-HUM com o teor de argila ( $r = 0,93^{**}$ ).

Na Figura 17, que mostra a dispersão da relação C-EA/C-HUM com teor de areia total, observa-se que com o aumento dos teores de areia, tem-se uma certa tendência de aumento destas relações, indicando uma possível influência da granulometria na dinâmica das substâncias húmicas.



**Figura 17.** Diagrama de dispersão da relação C-EA/C-HUM com teores de areia total (n = 25).

#### 4.2.3 Solo orgânico e muito mal drenado (Organossolos)

Nesta ordem, que inclui solos de natureza orgânica contendo mais de 80 g kg<sup>-1</sup> de COT, os horizontes estudados apresentaram grande variação, com teores variando entre 114,3 a 568,8 g kg<sup>-1</sup> (média de 351,3 g kg<sup>-1</sup>), demonstrando a riqueza e heterogeneidade do material de origem destes solos (Tabela 7). Couto e Resende (1985) em estudos de caracterização da MOS de solos orgânicos e gleizados do Sudoeste da Bahia observaram de um universo de 59 amostras que os teores médios ficaram em torno de 369 g kg<sup>-1</sup>.

No fracionamento da matéria orgânica, o C-FAH apresentou os maiores teores médios (94,5 g kg<sup>-1</sup>) e ligeira predominância em relação ao C-HUM, onde o teor médio foi de 90,3 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 7). Em termos percentuais a % FAH média foi de 30,1 enquanto, a % HUM foi de 25,5. Benites (2002) em solos sob vegetação rupestre de altitude na Serra do Espinhaço e na Serra da Mantiqueira também observou a predominância dos ácidos húmicos em detrimento as demais frações. Valladares (2003) e Conceição et al. (1999) observaram comportamento diferente em estudos de caracterização de Organossolos de todo o Brasil e da baixada litorânea do estado do Rio de Janeiro, onde o C-HUM foi predominante na maioria das amostras estudadas.

Para estes solos, a relação C-FAH/C-FAF apresentou ampla variação, valores entre 1,91 e 16,94, sendo os maiores valores médios dentre todas as ordens estudadas (6,14) (Tabela 7). Nestes solos, diferentemente dos Espodosolos o acúmulo dos ácidos húmicos deve estar mais relacionado a via de síntese das substâncias húmicas em condições de constante alagamento do que as próprias condições de solubilidade dos mesmos, como mostrado pela Figura 18, onde, com o aumento do pH tem-se uma maior participação desta fração. Comportamento semelhante desta relação também foi observado por Benites (2002) em solos sob vegetação rupestre de altitude e por Valladares (2003) em estudos de caracterização de Organossolos de todo o Brasil.

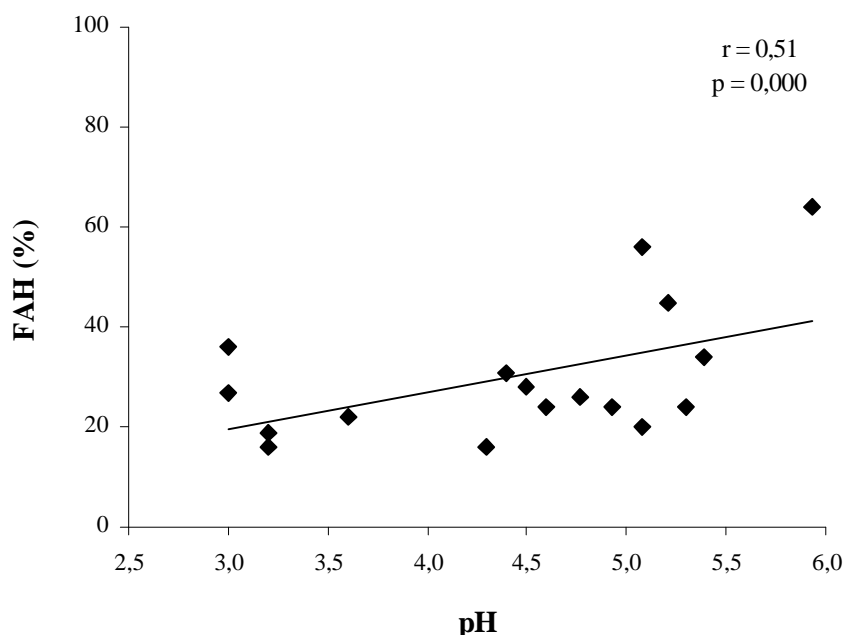
A relação C-EA/C-HUM, também apresentaram ampla variação, com valores entre 0,41 e 7,24 e média de 1,64 (Tabela 7). A maior parte das amostras (76%) apresentou valores inferiores a 2, como observado por Valladares (2003) em estudos de caracterização de

Organossolos de todo o Brasil. Enquanto, Benites (2002) em solos sob vegetação rupestre de altitude encontrou valores na sua maioria superiores a 2,0.

**Tabela 7. Distribuição do carbono orgânico na ordem dos Organossolos.**

Perfil	Horiz	g kg <sup>-1</sup>					% do COT				C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
		C-FAF	C-FAH	C-HUM	C-SOMA	COT	TxRe	FAF	FAH	HUM		
OAL*	Hdopj	17,6	101,3	112,7	231,6	522,3	44	3	19	22	5,76	1,06
OAL	Hdopj1	16,8	189,5	151,1	357,4	529,3	68	3	36	29	11,28	1,37
ODF	Hd1	14,4	92,8	26,6	133,8	145,8	92	10	64	18	6,44	4,03
ODF	Hd2	12,1	57,2	25,3	94,6	167,6	56	7	34	15	4,73	2,74
OMG	Hdo1	11,7	22,4	71,9	106,0	114,3	93	10	20	63	1,91	0,47
OMS	Hdo1	14,8	57,2	26,0	98,0	182,4	53	8	31	14	3,86	2,77
OMS	2Hd	6,9	75,3	38,5	120,7	459,8	26	2	16	8	10,91	2,14
ORJ	Hdp	21,8	90,1	88,8	200,7	349,5	57	6	26	25	4,13	1,26
ORJ	Hdo1	29,2	91,5	106,2	226,9	375,0	60	8	24	28	3,13	1,14
ORJ	Hdo2	36,1	92,8	81,1	210,0	391,3	54	9	24	21	2,57	1,59
ORS	Hdpj	15,3	126,3	113,8	255,4	470,0	54	3	27	24	8,25	1,24
ORS	Hdj	14,2	93,4	113,8	221,4	568,8	38	2	16	20	6,58	0,95
ORS	Hdoj	7,2	122,0	201,8	331,0	556,4	59	1	22	36	16,94	0,64
OSC	H1	32,7	78,0	95,1	205,8	277,2	74	12	28	34	2,39	1,16
OSC	H2	26,0	108,5	224,5	359,0	445,7	80	6	24	50	4,17	0,60
OSP	Hp1	23,3	104,6	40,6	168,5	231,0	73	10	45	18	4,49	3,15
OSP	Hp2	15,1	104,4	16,5	136,0	186,2	73	8	56	9	6,91	7,24

\*Primeira letra refere-se a ordem de solo (O = Organossolo), seguido pelo estado de procedência.



**Figura 18.** Diagrama de dispersão da % FAH com os valores de pH do solo (n = 17).

Nos Organossolos o C-FAF e C-HUM apresentaram correlação significativa e positiva com valor S. O C-FAH, C-HUM e COT apresentaram correlação significativa e positiva com CTC, destaque para COT ( $r = 0,64^*$ ), indicando que esta fração pode aumentar a CTC do solo, mais do que outras substâncias húmicas. O C-FAH, C-HUM, C-SOMA e COT apresentaram correlação significativa e negativa com pH ( $r = -0,54^*$  a  $r = -0,81^{***}$ ), O C-

FAH e COT também apresentaram correlação significativa e positiva com  $H^+$  ( $r = 0,47^*$  e  $0,46^*$ ), demonstrando a influência deste íon nos valores de pH do solo (Tabela 8).

**Tabela 8.** Correlação de Pearson entre carbono orgânico nas frações húmicas e COT com as propriedades químicas (n = 17).

Propriedades	C-FAF	C-FAH	C-HUM	C-SOMA	COT
<b>pH</b>	-	-0,54*	-0,54*	-0,58**	-0,81***
<b>S</b>	0,50*	-	0,41*	-	-
<b>H<sup>+</sup></b>	-	0,47*	-	-	0,46*
<b>CTC</b>	-	0,54*	-	0,46*	0,64**

\*\*\* significativo a 0,1%; \*\* significativo a 1%; \* significativo a 5%; - = não significativo; pH = pH água (1:2,5); S = Soma de bases; H<sup>+</sup> = Hidrogênio

### 4.3 Fracionamento Químico da Matéria Orgânica do Solo e sua Contribuição para o 5º e 6º Níveis Categóricos do SiBCS.

Na Tabela 9 apresentam-se os valores médios e desvio padrão da média (entre parênteses) das porcentagens das frações e das razões nas ordens de solo, enquanto, nas Tabelas 10 e 11, é apresentada uma síntese do comportamento das frações húmicas entre e dentro das ordens de solo através da comparação.

**Tabela 9.** Valores médios e desvio padrão da média (entre parênteses) das porcentagens das frações e das razões nas ordens de solo.

Solos	Características	Horiz.	% FAF	% FAH	% HUM	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
Chernossolos	solos minerais e bem drenados	Superficial	7,1 (3,1)	8,4 (3,7)	64,7 (14,4)	1,43 (0,94)	0,24 (0,06)
Latosolos	solos minerais e bem drenados	Superficial	21,0 (7,9)	15,7 (6,6)	53,7 (5,5)	0,86 (0,60)	0,68 (1,19)
		Subsuperficial	27,1 (6,4)	8,0 (5,3)	65,2 (14,0)	0,30 (0,21)	0,57 (0,23)
Espodossolos	solos minerais e mal drenados	Superficial	14,2 (12,4)	31,8 (20,1)	31,4 (16,9)	2,79 (0,94)	2,34 (3,00)
		Subsuperficial	34,0 (21,3)	26,0 (22,4)	11,4 (7,7)	1,32 (1,66)	9,95 (9,69)
Gleissolos	solos minerais e mal drenados	Superficial	11,6 (4,3)	28,6 (18,8)	43,7 (14,2)	2,88 (2,48)	1,38 (1,86)
		Subsuperficial	16,6 (8,8)	33,2 (19,7)	47,4 (19,6)	2,54 (1,87)	1,41 (1,18)
Organossolos	solo orgânico e muito mal drenado	Superficial + Subsuperficial	6,4 (3,4)	30,1 (13,5)	25,5 (14,2)	6,14 (3,9)	1,97 (1,68)

Na Tabela 10 (comparação entre ordens), para a % FAF os maiores valores foram observados nos horizontes subsuperficiais dos Latossolos e Espodossolos, enquanto, para a % FAH os maiores foram nos horizontes superficiais dos Espodossolos e subsuperficiais dos Gleissolos e nos Organossolos. A percentagem de HUM apresentou maiores valores nos Chernossolos, horizontes superficiais dos Latossolos e subsuperficiais dos Latossolos e Gleissolos. Para a relação C-FAH/C-FAF destacam-se os baixos valores nos Latossolos, assim como, para o C-EA/C-HUM com os menores valores ocorrendo nos Latossolos e Chernossolos.

Na Tabela 11 (comparação dentro das ordens), observou-se predomínio absoluto da % HUM nos Chernossolos e leve nos Latossolos e Gleissolos. Nos Espodossolos o carbono orgânico distribui-se entre as três frações equilibradamente, enquanto nos Organossolos houve um predomínio da % FAH e % HUM.

**Tabela 10.** Comparação das porcentagens das frações e das razões entre as ordens de solo.

Solos	Características	Horiz.	% FAF	% FAH	% HUM	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
Chernossolos	solos minerais e bem drenados	Superficial	-	-	+++	+++	-
Latosolos	solos minerais e bem drenados	Superficial	++	+	+++	+	+
		Subsuperficial	+++	-	+++	-	+
Espodosolos	solos minerais e mal drenados	Superficial	+	+++	+	+++	+++
		Subsuperficial	+++	++	-	+++	+++
Gleissolos	solos minerais e mal drenados	Superficial	+	++	++	+++	+++
		Subsuperficial	++	+++	+++	+++	+++
Organossolos	solo orgânico e muito mal drenado	Superficial + Subsuperficial	-	+++	-	+++	+++

**Tabela 11.** Comparação das porcentagens das frações e razões dentro das ordens de solo.

Solos	Características	Horiz.	% FAF	% FAH	% HUM
Chernossolos	solos minerais e bem drenados	Superficial	-	-	+++
Latosolos	solos minerais e bem drenados	Superficial	-	-	++
		Subsuperficial	++	-	+++
Espodosolos	solos minerais e mal drenados	Superficial	-	-	+
		Subsuperficial	+	+	-
Gleissolos	solos minerais e mal drenados	Superficial	-	+	++
		Subsuperficial	-	+	+
Organossolos	solo orgânico e muito mal drenado	Superficial + Subsuperficial	-	+++	+++

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

Com a intenção de apresentar sugestões para a evolução do SiBCS, principalmente nos níveis de família e série (5º e 6º níveis categóricos) buscou-se com a contribuição da análise de ACP (Figuras 13 e 14) identificar variáveis dentro de cada horizonte diagnóstico que pudessem ser utilizadas a partir do fracionamento químico da MOS (Tabela 12). Segundo Embrapa (1999) no nível de família devem estar relacionadas às características diferenciais e propriedades que afetam o uso e o manejo do solo. Já para o nível de série devem-se buscar características diretamente relacionadas com o crescimento das plantas, principalmente, desenvolvimento do sistema radicular, relações solo-água-planta e propriedades importantes nas interpretações nas áreas de engenharia e geotecnia. As diferenças de características e propriedades, dentro de uma família, que afetam o uso e o manejo do solo devem ser consideradas em nível de série, para facilitar interpretações quantitativas sobre uso e manejo dos solos, seja agrícola ou não agrícola.

Com base nesses princípios buscou-se variáveis que apresentaram dentro de cada horizonte de solo uma certa variabilidade, podendo, desta forma, separar grupos distintos. Foram assim selecionadas e destacadas (sombreadas e negrito) as variáveis que poderiam ser

utilizadas nos níveis hierárquicos inferiores do SiBCS, baseando-se sempre no maior desvio padrão (interesse pela maior diferença) para cada horizonte diagnóstico (Tabela 12).

**Tabela 12.** Valores médios e desvio padrão da média (entre parênteses) das porcentagens das frações e das razões nos horizontes diagnósticos selecionados.

Horizontes	COT	% FAF	% FAH	% HUM	C-FAH/ C-FAF	C-EA/ C-HUM
A chernozêmico	34,0 (9,6)	7,1 (3,1)	8,4 (3,7)	64,7 (14,4)	<b>1,43 (0,94)</b>	0,24 (0,06)
A húmico	46,2 (14,5)	11,2 (4,4)	<b>32,0 (26,2)</b>	41,8 (16,2)	<b>3,41 (3,42)</b>	<b>1,85 (2,65)</b>
A moderado	21,7 (18,0)	19,1 (8,3)	17,6 (8,5)	49,9 (11,6)	<b>1,18 (0,98)</b>	0,78 (0,31)
B espódico	14,3 (4,7)	<b>34,0 (21,3)</b>	<b>26,0 (22,4)</b>	11,4 (7,7)	<b>1,32 (1,66)</b>	<b>9,95 (9,69)</b>
H hístico	326,1 (161,3)	6,5 (3,3)	39,2 (12,8)	28,0 (14,3)	<b>5,72 (3,72)</b>	<b>1,79 (1,61)</b>

Em síntese, os resultados demonstram comportamentos diferenciados entre as ordens para distribuição das substâncias húmicas, o que indica que elas podem ser utilizadas como atributo para separar os pedoambientes. Numa segunda avaliação, o comportamento de certas variáveis para os horizontes diagnósticos sugere a possibilidade de utilização das substâncias húmicas como atributo diferencial de classificação de solos, ao nível de família e série, principalmente para os horizontes A chernozêmico, A húmico, B espódico e H hístico, também, podendo-se fazer com menor destaque para o horizonte A moderado.

#### 4.4 Análises Espectroscópicas na Região do Visível do Extrato Alcalino (EA) e dos Ácidos Húmicos

Foi observado nas concentrações de 100 e 50 mg Corg EA L<sup>-1</sup> que os valores dos espectros apresentaram comportamento variável e não consistentes nos diferentes comprimentos de onda, desta forma, para discussão dos resultados dos espectros na região do visível, somente será dada ênfase à concentração de 20 mg Corg EA L<sup>-1</sup>.

De maneira geral, foi observada uma diminuição da intensidade de absorção com o aumento do comprimento de onda em todos os perfis (Tabela 13). Contudo, os maiores valores dos espectros foram verificados para o perfil LRJ1 em todos os comprimentos de onda e os menores no perfil CMS10 para 380nm e 465nm e no perfil ERJ para 665nm. Os maiores valores dos espectros no perfil LRJ1 (Latossolo Amarelo) podem estar relacionados aos óxidos-hidróxidos de ferro, principalmente a goethita, deixando a solução extraída com aspecto turvo. Os óxidos de Fe influenciam o comportamento da curva espectral na região do visível e infravermelho próximo (Obukhov & Orlov, 1964; Montgomery, 1976; Formaggio et al., 1996; Galvão et al., 1997; Dematê & Garcia, 1999), no infravermelho médio (Stoner, 1979) diminuindo o albedo conforme aumenta o teor do óxido de Fe no solo. Stoner & Baumgardner (1981) relatam que os teores de óxidos de Fe maiores que 4% podem mascarar o efeito da matéria orgânica

No perfil CMS10, um Chernossolo Rêndzico, os menores valores dos espectros podem estar relacionados à alta estabilidade entre o material mineral e o material húmico (FAF e FAH), limitando assim, a extração destes compostos orgânicos e/ou as características do material húmico mais próximas às dos ácidos fúlvicos.

Os valores de E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> do EA variaram de 3,3 no perfil ORS a 11,1 no perfil ERJ (Tabela 13). Segundo Kononova (1982), valores da relação E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> menores que 5 são observados para os ácidos húmicos, enquanto para os ácidos fúlvicos os valores estiveram entre 6 e 8. Desta forma, em determinados horizontes os valores dos espectros do EA parecem



terem sido influenciados pela presença de ácidos fúlvicos, como mostrado pela relação C-FAH/C-FAF, onde a maior relação indica predomínio dos ácidos húmicos e vice-versa (Tabela 13). Também se pode destacar uma tendência dos maiores valores estarem relacionados a cores mais amareladas (matiz mais amarelo) dos horizontes e os menores valores estarem associados a cores mais escuras, indicando a influência da presença destes compostos na cor do solo, não sendo observado este mesmo comportamento quando esta análise foi realizada com ácidos húmicos purificados (Tabela 14).

**Tabela 13.** Espectros de visível em absorbância do extrato alcalino (EA) na concentração de 20 mg Corg EA L<sup>-1</sup>.

Perfil	Horizonte/Tipo	Cor <sup>(2)</sup>	380nm	465nm	665nm	E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>	C-FAH/C-FAF
CMS10	A1 - Chernozêmico	10YR 2/1	0,229	0,102	0,014	7,2	0,88
LRJ1 <sup>(1)</sup>	Ap - Moderado	10YR 3/2	1,097	0,558	0,157	3,5	1,08
LSC	Ap - Húmico	5R 3/2	0,434	0,218	0,056	3,9	0,61
ERO	Bhs1 - Espódico	7,5YR 3/3	0,530	0,231	0,036	6,5	0,69
ERJ	Bhj - Espódico	10YR 3/1	0,359	0,137	0,012	11,1	0,06
EPR2	Bh2 - Espódico	N 2/	0,660	0,393	0,110	3,6	1,37
ESP	Bhsj2 - Espódico	10YR 2/2	0,590	0,255	0,034	7,5	4,17
GRJ1	A - Húmico	N 2,5/	0,489	0,228	0,041	5,5	3,26
ORS	Hdpj - Hístico	N 2/	0,564	0,249	0,075	3,3	8,25
ORJ	Hdo2- Hístico	10YR 2/1	0,527	0,206	0,032	6,4	2,57

<sup>(1)</sup>Primeira letra refere-se a ordem de solo, seguido pelo estado de procedência.

<sup>(2)</sup>Cor do solo úmida.

Para os valores dos espectros para os ácidos húmicos nas diferentes concentrações (100, 50 e 20 mg Corg FAH L<sup>-1</sup>) foi encontrada maior consistência dos valores na concentração de 50 mg Corg FAH L<sup>-1</sup> (Tabela 14). Para estes espectros, o perfil ORS apresentou os maiores valores no comprimento de onda de 380 e 465nm e o perfil EPR2 para 465 nm. Já, os menores valores foram observados no perfil ORJ em todos os comprimentos de onda. Os valores de E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> variaram de 2,4 (perfil ORS) a 4,1 (perfil ERJ), situando-se dentro da faixa dos ácidos húmicos (menores que 5).

Zhang et al. (1988) estudando *epipedons mollicos* sob diferentes coberturas e formas de uso (cultivado e não cultivado) no meio-oeste dos Estados Unidos, observaram valores entre 2,7 e 4,4. Couto & Resende (1985) estudando ácidos húmicos de Gleissolos do sudoeste da Bahia observaram valores que os valores variavam de 3,3 a 3,4. Benites et al. (2005) estudando solos formados sob diferentes materiais de origem (rochas) verificaram que os valores variavam de 4,5 a 5,2, sendo os menores encontrados sob rocha metamórfica (quartzito) e maiores sob rocha ígnea. Valores semelhantes aos do autor anterior foram encontrados por Rivero et al. (1998) em estudos de caracterização de solos da Venezuela, onde os maiores valores estavam relacionados a Espodossolo, sendo atribuído ao menor tamanho das moléculas e peso molecular destes ácidos húmicos, indicando menor grau de condensação. Bonifácio et al. (2005) observaram que horizontes espódicos apresentavam valores desta relação semelhantes aos encontrados neste trabalho (2,5 a 4,5).

Comparando os valores encontrados, com os sugeridos pela literatura para os ácidos húmicos (3,5 a 5,0), os solos estudados parecem apresentar informações que os qualifiquem com alto índice de humificação, onde, segundo (Kononova, 1982) quanto menor a relação E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>, maior é o grau de humificação. Para Kononova (1966) e Stevenson (1982) uma menor relação E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> indica maior aromaticidade e grau de condensação da cadeia de carbonos

aromáticos, enquanto para Chen et al. (1977) e Tan (1992) estaria relacionado ao maior tamanho das moléculas e maior massa molecular.

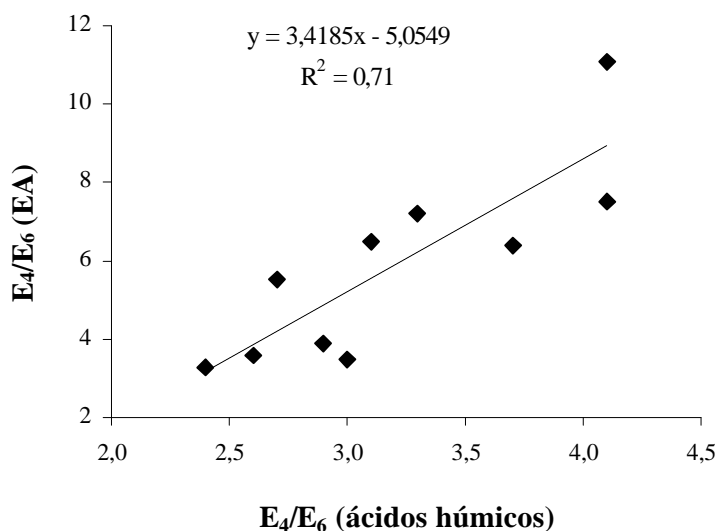
Analisando o diagrama de dispersão entre os valores do  $E_4/E_6$  dos ácidos húmicos e do EA, observa-se correlação positiva entre os mesmos (Figura 19). O ajuste linear apresentou  $R^2 = 0,71$  indicando que há uma certa correspondência entre os espectros e principalmente a influência dos ácidos húmicos nos espectros do EA.

**Tabela 14.** Espectros de visível em absorbância dos ácidos húmicos na concentração de 50 mg Corg FAH L<sup>-1</sup>.

Perfil	Horizonte/Tipo	Cor <sup>(2)</sup>	380nm	465nm	665nm	$E_4/E_6$
CMS10	A1 - Chernozêmico	10YR 2/1	0,593	0,302	0,090	3,3
LRJ1 <sup>(1)</sup>	Ap - Moderado	10YR 3/2	0,516	0,258	0,085	3,0
LSC	Ap - Húmico	5R 3/2	0,582	0,310	0,108	2,9
ERO	Bhs1 - Espódico	7,5YR 3/3	0,620	0,335	0,109	3,1
ERJ	Bhj - Espódico	10YR 3/1	0,595	0,246	0,060	4,1
EPR2	Bh2 - Espódico	N 2/	0,827	0,527	0,205	2,6
ESP	Bhsj2 - Espódico	10YR 2/2	0,583	0,249	0,061	4,1
GRJ1	A - Húmico	N 2,5/	0,730	0,402	0,149	2,7
ORS	Hdpj - Hístico	N 2/	0,893	0,511	0,213	2,4
ORJ	Hdo2- Hístico	10YR 2/1	0,376	0,161	0,044	3,7

<sup>(1)</sup>Primeira letra refere-se a ordem de solo, seguido pelo estado de procedência.

<sup>(2)</sup>Cor do solo úmida.



**Figura 19.** Diagrama de dispersão dos valores do  $E_4/E_6$  dos ácidos húmicos com  $E_4/E_6$  do EA (extrato alcalino).

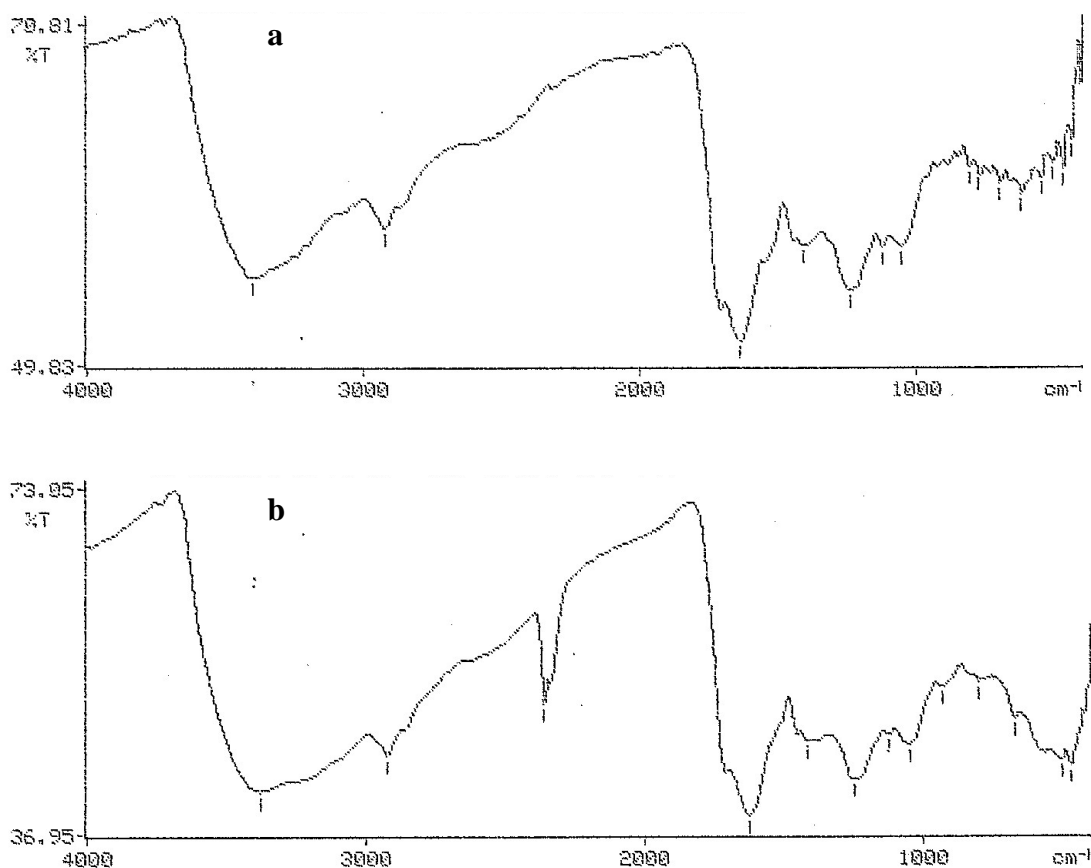
#### 4.5 Análises Espectroscópicas na Região do Infravermelho dos Ácidos Húmicos

Os espectros apresentaram comportamentos semelhantes, picos fortes e evidentes na região de 2928 (estiramento assimétrico C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifáticos), 1628 (estiramento C=C aromático, estiramento assimétrico COO<sup>-</sup> e banda I de amida) e 1250 - 1220 cm<sup>-1</sup>

(deformação C-O, deformação O-H de COOH, parcialmente de estiramento C-O de aril éter), com pequenas diferenças na região em torno de 2852 (estiramento simétrico C-H de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> alifático) e 1720 cm<sup>-1</sup> (estiramento C=O de COOH e parcialmente de outros C=O).

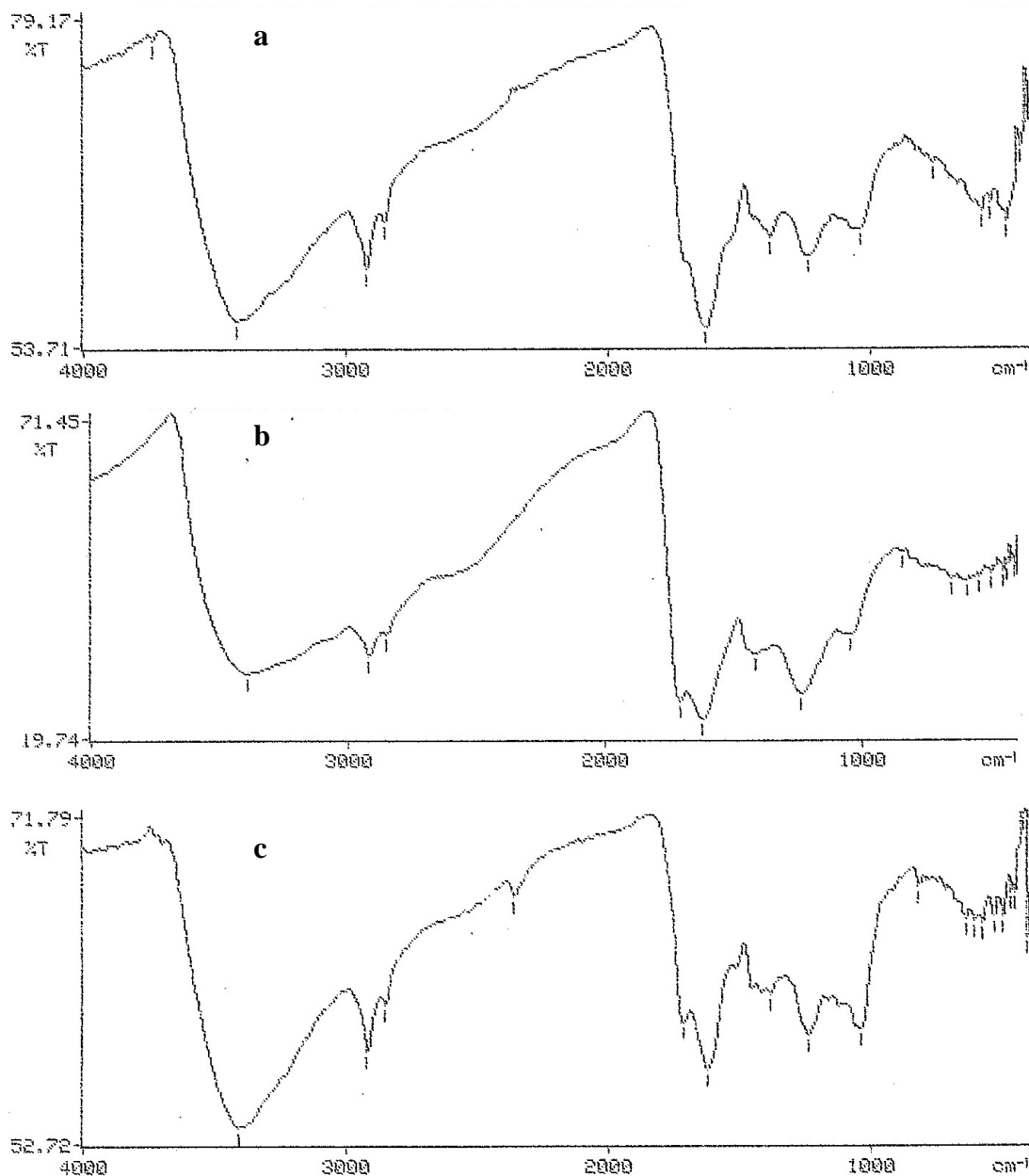
Na seqüência de figuras a seguir, se observam algumas diferenças entre os espectros, que indicam aumento da alifacidade e como conseqüência a diminuição da aromaticidade dos ácidos húmicos purificados. Desta forma, procurou-se estabelecer padrões pela semelhança dos espectros e a partir desta avaliação estabelecer padrões espectrais para solos brasileiros.

Nos ácidos húmicos apresentados na Figura 20, que representam um A chernozêmico e A moderado, observou-se um forte pico em torno de 2928, 1628 e 1244 cm<sup>-1</sup> e apenas um ombro em 1720 cm<sup>-1</sup>. Este comportamento indica que estes espectros representam ácidos húmicos mais evoluídos (alto grau de evolução). Stevenson (1994) relata que a banda de absorção em torno 1720 cm<sup>-1</sup> pode desaparecer progressivamente com o aumento da intensidade da cor. Benites et al. (2001) em estudos de caracterização da MOS sob solos de campos de altitude da Serra do Brigadeiro em Minas Gerais, encontraram comportamento semelhante para os horizontes A de Latossolo.



**Figura 20.** Espectros de transmitância (%T) no infravermelho de ácidos húmicos purificados. a- A chernozêmico (Chernossolo) e b- A moderado (Latossolo).

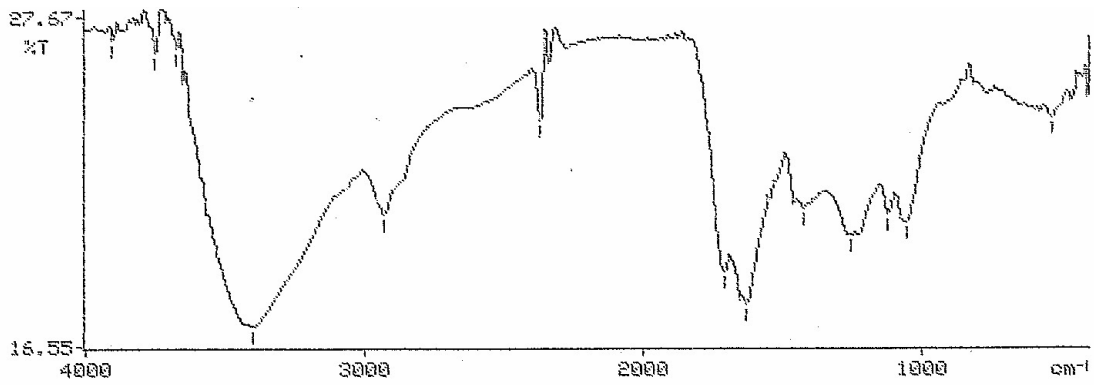
Para os espectros apresentados na Figura 21, o que os diferencia dos mostrados na Figura 20 é a presença de um pico de absorção mais forte em 2928 cm<sup>-1</sup> e um outro fraco em torno de 2852 cm<sup>-1</sup> (maior alifacidade). Tan (2003) relata que os espectros com fraca absorção em 1720 cm<sup>-1</sup> e mais uma banda de absorção entre 2900 e 2840 cm<sup>-1</sup> seriam semelhantes aos espectros das huminas.



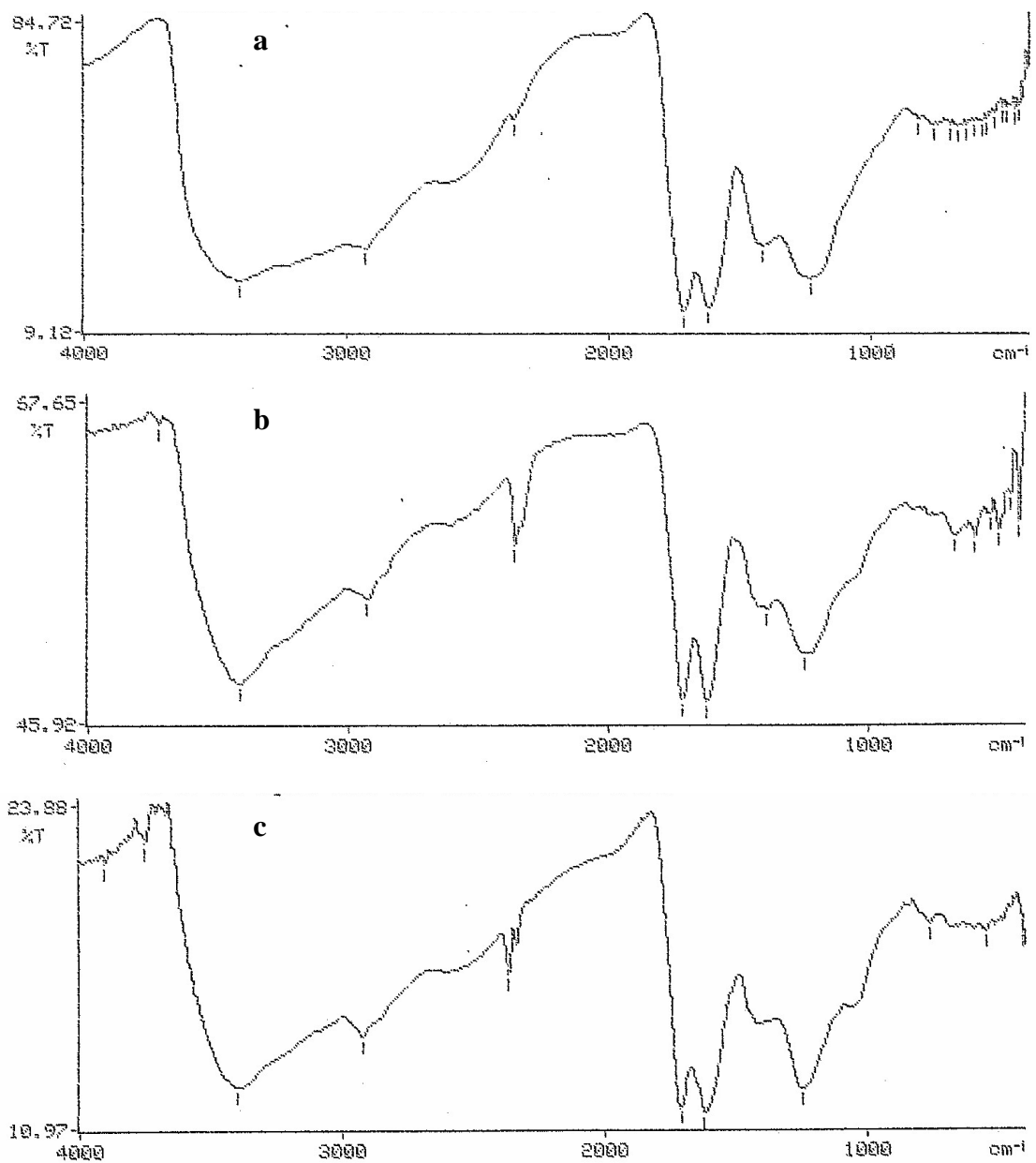
**Figura 21.** Espectros de transmitância (%T) no infravermelho de ácidos húmicos purificados. a- A húmico (Latosolo), b- A húmico (Gleissolo) e c – Bhs espódico (Espodossolo).

No espectro na Figura 22, que representa um horizonte H hístico (hêmico), observam-se características semelhantes aos espectros da Figura 19, porém, com ausência de pico de absorção em  $2852\text{ cm}^{-1}$ , indicando menor alifacidade que os espectros anteriores, o que pode ser caracterizado como grau intermediário de evolução.

Os espectros na Figura 23 caracterizam solos (horizontes) com influência de tiomorfismo, indicados pelo subscrito "j". Nestes espectros observam-se picos de absorção fortes em torno  $2928$ ,  $1628$  e  $1250 - 1220\text{ cm}^{-1}$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  (semelhantes).



**Figura 22.** Espectro de transmitância (%T) no infravermelho de ácidos húmicos purificados. Horizonte H hístico (hêmico) (Organossolo).



**Figura 23.** Espectros de transmitância (%T) no infravermelho de ácidos húmicos purificados. a e b – Bhj espódicos (Espodossolo) e c – Hj hístico (sáprico) (Organossolo).

No espectro da Figura 24, que representa um horizonte espódico "Bh" formado somente pela iluviação de ácidos orgânicos, observa-se uma semelhança com os espectros da Figura 21, porém com um pico em torno de  $2852\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 24.** Espectro de transmitância (%T) no infravermelho de ácidos húmicos purificados. Horizonte Bh espódico (Espodossolo).

A partir dos espectros de infravermelho apresentados, sugere-se para solos brasileiros, a seguinte classificação:

*Tipo A:* caracterizado por bandas de absorção fortes e evidentes em  $2928$ ,  $1628$  e  $1250 - 1220\text{ cm}^{-1}$  e apenas ombro em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Este tipo é característico de horizontes chernozêmicos e superficiais de Latossolos e indica ácidos húmicos de alto grau de evolução (maior aromaticidade).

*Tipo B:* caracterizado por bandas de absorção fortes e evidentes em  $2928$ ,  $1628$  e  $1250 - 1220\text{ cm}^{-1}$ , fraca em  $2852\text{ cm}^{-1}$  e fraca/ombro em  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Este tipo é característico de horizontes A húmico e Bhs.

*Tipo C:* intermediário, possui característica semelhante ao Tipo B, porém, com ausência de banda de absorção em  $2852\text{ cm}^{-1}$ .

*Tipo D:* caracterizado por bandas fortes e evidentes em  $2928$ ,  $1628$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  (semelhantes),  $1250 - 1220\text{ cm}^{-1}$ . Este tipo é característico de horizontes muito mal drenados, com influencia de tiomorfismo (Bhj, Bhsj e Hj), outros H e O.

*Tipo E:* possui característica semelhante ao Tipo D, porém, com uma banda de absorção fraca em  $2852\text{ cm}^{-1}$ . Este tipo é característico de horizontes com material orgânico pouco humificado e indicam ácidos húmicos de baixo grau de evolução (maior alifacidade).

## 5 CONCLUSÕES

As ordens dos Chernossolos e Latossolos apresentaram a HUM como fração predominante e os valores das relações C-EA/C-HUM e C-FAH/C-FAF foram menores que 1,0. Nos Espodossolos e Gleissolos a HUM predominou nos horizontes superficiais, enquanto nos horizontes subuperficiais as maiores participações foram das frações FAF e a FAH e nestes últimos os valores da relação C-EA/C-HUM foram maiores que 1,5. Para os Organossolos a FAH foi predominante e os valores da relação C-FAH/C-FAF foram maiores que 2,0.

Os valores de correlação das substâncias húmicas e COT com as propriedades químicas e granulometria apresentaram peculiaridades distintas dentre as ordens de solo, sendo observadas maiores correlações do C-FAH, C-HUM e COT com pH, valor S e CTC.

As análises na faixa de espectro visível do EA mostraram comportamentos diferenciados entre os solos, sendo os valores de  $E_4/E_6$  influenciados pela maior ou menor quantidade de ácidos fúlvicos e húmicos presentes. Para os ácidos húmicos, os valores de  $E_4/E_6$  apresentam pequena variação entre os valores dos horizontes, sendo os baixos indicando alto índice de humificação e/ou moléculas de maior tamanho e massa molecular.

As características dos espectros de infravermelho dos ácidos húmicos permitem diferenciar, para os solos brasileiros avaliados no estudo, cinco tipos: *Tipo A (mais aromático)*, bandas de absorção fortes e evidentes em 2928, 1628 e 1250 - 1220  $\text{cm}^{-1}$  e apenas ombro em 1720  $\text{cm}^{-1}$  (horizontes chernozêmicos e superficiais de Latossolos); *Tipo B*, bandas de absorção fortes e evidentes em 2928, 1628 e 1250 - 1220  $\text{cm}^{-1}$ , fraca em 2852  $\text{cm}^{-1}$  e fraca/ombro em 1720  $\text{cm}^{-1}$  (horizontes A húmico e Bhs); *Tipo C (intermediário)*, semelhante ao Tipo B, porém, com ausência de banda de absorção em 2852  $\text{cm}^{-1}$ ; *Tipo D*, bandas fortes e evidentes em 2928, 1628 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  (semelhantes), 1250 - 1220  $\text{cm}^{-1}$  (horizontes muito mal drenados, tiomórficos -Bhj, Bhsj e Hj, outros H e O); *Tipo E (mais alifático)*, semelhante ao Tipo D, porém, com uma banda de absorção fraca em 2852  $\text{cm}^{-1}$  (horizontes poucos humificados).

A distribuição das substâncias húmicas por meio do fracionamento químico e os agrupamentos apresentados pelas variáveis na análise de componentes principais, associados às características dos espectros dos horizontes diagnósticos podem contribuir na estruturação do SiBCS nos níveis hierárquicos inferiores (5º e 6º), principalmente, nos horizontes A chernozêmico, A húmico, A moderado, B espódico, H hístico.

## 6 CONSIDERAÇÃO FINAL

A importância da matéria orgânica para os solos tropicais é indiscutível. Este estudo mostrou relações entre atributos relativos a pedogênese, à fertilidade dos solos, e a algumas características da matéria orgânica. Portanto, o incentivo a pesquisas sobre o fracionamento químico e análises espectroscópicas da matéria orgânica nos horizontes diagnósticos A chernozêmico, A proeminente, A húmico, A moderado, B espódico e H e O hísticos, é muito importante. Além de validar a proposta de utilização de atributos destes horizontes nos níveis hierárquicos inferiores (5º e 6º) do SiBCS, os resultados podem contribuir para o manejo das terras nos sistemas agrícolas visando à conservação e o aumento nos teores da matéria orgânica do solo. Como sugestões de pesquisa devem ser estabelecidos padrões para a porcentagem de cada fração húmica em relação ao COT e para as relações C-FAH/C-FAH e C-EA/C-HUM, assim como, para os espectros do ultravioleta visível e infravermelho dos ácidos húmicos, nas diferentes classes de solos, horizontes diagnósticos e ambientes de pedogênese.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABD-EL-MALEK, Y.; MONIB., M.; GOHAR, M.R.; RIZK, S.G.; ANTOUN, G.G. Decomposition of organic matter under different conditions with special reference to changes in plant nutrients. In: Symposium on Soil Organic Matter Studies, Vienna. Soil Organic Matter Studies. Austria: IAEA, v.1, p.183-195, 1977.
- AIKEN, G.R.; McKINGHT, D.M.; WERSHAW, R.L.; MacKARTHY, P. An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In: AIKEN, G.R. et al. (Eds.). Humic substances in soil, sediment, and water. New York: Wiley, p.1-9, 1985.
- ALVARENGA, M.I.N. & DAVIDE, A.C. Características físicas e químicas de um Latossolo Vermelho-Escuro e a sustentabilidade de agroecossistemas. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 23, n. 4, p. 933-942, 1999.
- ANBEEK, C. The effect of natural weathering on dissolution rates. Geochimica, v.57, p.4963-4975, 1993.
- ANDERSON, H.A.; BERROW, M.L.; FARMER, V.C.; HEPBURN, A.; RUSSELL, J.D.; WALKER, A.D. A reassessment of podzol forming processes. Journal of Soil Science, v.33, p.125-136, 1982.
- ANDRIESSE, J.P. Study of the environmental and characteristics of tropical podzols in Sarawak (East-Malasia). Geoderma, v.2, p.201-227, 1969.
- ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G.; RAMOS, D.P. Matéria orgânica e pedogênese. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (Eds.). Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Genesis. p.91-116, 1999.
- BASTARDO, H.; ESTEVES, A.; FLORES, D. A. Desaparición de materia-orgánica en un bosque cultivado de *Pinus caribaea* var. hondurensis, en Venezuela. In Regional Colloquium on Soil Organic Matter Studies, Piracicaba. Proceedings of the Regional Colloquium on Soil Organic Matter Studies. Piracicaba: CENA/PROMOCET, p.65-71, 1982.
- BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (Eds.). Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Gênese, p.9-26, 1999.
- 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. Programa de Pós - Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, 1998. 123f. (Dissertação de Mestrado).
- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.R.; MARTIN NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no infravermelho. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.23, p.543-551, 1999.
- BENITES, V.M.; KER, J.K.; MENDONÇA, E.S. Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região sul do Brasil – VI RCC. VI RCC – Reunião de correlação, classificação e aplicação de levantamentos de solos RS/SC/PR. In: Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. Embrapa, IAC, 2000, (Embrapa Florestas, Doc. 222p.)

- BENITES, V.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MENDONÇA, E.S.; MARTIN NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob campos de altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro (MG). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.25, p.661-674, 2001.
- BENITES, V.M. Caracterização de solos e das substâncias húmicas em Complexo Rupestre de Altitude. Universidade Federal de Viçosa, 2002, 83p. (Tese de Doutorado).
- BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).
- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L.; KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, v.127, p.104–113, 2005.
- BLOOM, P.R. & LEENHEER, J.A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods on characterizing humic substances. In: HAYES, M. H. B. et al. (Ed.). *Humic substances II. In search for the structure*. Chichester: John Wiley. p.409-446, 1989.
- BONIFACIO, E.; SANTONI, S.; CELI, L.; ZANINI, E. Espodosol – Histosol evolution in the Krkonoše National Park (CZ). *Geoderma*, 2005.
- BREMNER, J.M. Some observations on the oxidation of soil organic matter in the presence of alkali. *Journal of Soil Science*, v.1, p.198-204, 1950.
- BUOL, S.W.; HOLE, F.D.; MC CRACKEN, R.J. *Soil genesis and classification*. Ames: Iowa State University Press, 1980, 404p.
- BUURMAN, P. & VAN REEUWIJK, L.P. Proto-imogolite and the process of podzol formation: a critical note. *Journal of Soil Science*, v.35, p.447-452, 1984.
- BUURMAN, P. Carbon/ sesquioxide ratios in organic complexes and the transition albic-spodic horizon. *Journal of Soil Science*, v.36, p.255-260, 1985.
- CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G.A & CAMARGO, F.A.O. (Eds.). *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, Genesis, p.27-39, 1999.
- CANELAS, L.P. Avaliação de características físico-químicas de ácidos húmicos. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 1999, 163f. (Tese de Doutorado).
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, Genesis, p.69-90, 1999.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; MORAES, A.A.; RUMJANEK, V.M.; OLIVARES, F.L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: I. Métodos espectroscópicos (UV-vis, IV, RMN <sup>13</sup>C, C-PP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.24, p.741-750, 2000a.
- CANELLAS, L.P.; BERNER, P.G.; SILVA, S.G.; SILVA, M.B; SANTOS, G.A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma toposeqüência no Estado do Rio de Janeiro. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, p.133-143, 2000b.
- CERETTA, C.A.; BAYER, C.; DICK, D.P.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L.A. Métodos Espectroscópicos. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, Genesis, p.293-335, 1999.

- CERRI, C.C.; BERNOUX, M.; FEIGL, B.J.; PICCOLO, M. Ciclo de carbono e mudanças globais. In: II Encontro Brasileiro Sobre Substâncias Húmicas, São Carlos. Anais... Embrapa/CNPDIA, p.21-25, 1997.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> ratios. Soil Science Society of America Journal, v.41, p.352-358. 1977.
- CHRISTENSEN, B.T. Organic matter in soil – structure, function and turnover. Dias Report n. 30 Plant production, Tjele, 2000, 95p.
- CONCEIÇÃO, M. Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí - Santa Cruz, RJ. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1989. 169f. (Dissertação de Mestrado – CPGA/CS).
- CONCEIÇÃO, M.; FREIXO, A.A.; ARAÚJO, W.S.; CUNHA, T.J.F.; NETO, L.M.; SAAB, S.C. Caracterização das substâncias húmicas em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro, sob diversas atividades agrícolas. Pesquisa em andamento, n.5, p.1-6, 1999.
- COUTO, E.G. & RESENDE, M. Caracterização da matéria orgânica de alguns solos orgânicos e gleizados do sudoeste da Bahia. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.9, p.185-191, 1985.
- CUNHA, T.J.F. & RIBEIRO, L.P. Qualidade e relações pedogenéticas da matéria orgânica de alguns solos da região do Irecê (BA). Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.22, p.693-704, 1998.
- CUNHA, T.J.F.; RIBEIRO, L.P.; PALMIERI, F.; SILVA, E.F.da; CONCEIÇÃO, M. da. Caracterização e natureza do húmus de Latossolos Amarelos Coesos de Tabuleiro na Região do Recôncavo Baiano. Magistra, v.15, n.2, 2003.
- DABIN, B. Les matières organiques dans les sols. Série Pedologic, Paris, v.3, p.197-215, 1980-1981.
- DEB, B.C. The movement and precipitation of iron oxides in Podzol soils. Journal of Soil Science, v.1, p.112-122, 1949.
- DE CONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. Geoderma, v.24, p.101-128, 1980.
- DEMATTE, J.A.M. & GARCIA, G.J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. Soil Science Society of America Journal, v.63, p.327-342, 1999.
- DUCHAUFOR, P. Pedology. London: George Allen & Unwin Pub. Inc., 1977. 448p.
- DUCHAUFOR, P. Pédologie 1. Pédogèneses et classification. Masson, Paris. 1983.
- EHRlich, H.L. Geomicrobiology. New York: Marcel Dekker Inc., 1990. 646p.
- EMBRAPA. SNCLS. Definição e notação de horizontes e camadas de solo. Rio de Janeiro, 1988. 54p. (Documentos, nº 3).
- EMBRAPA. CNPS. Manual de métodos de análise de solos. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- EMBRAPA. CNPS. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412p.
- ESPÍRITO SANTO, F.C.R. Distribuição de óxidos de ferro em uma catena de solos derivados de granito na região fisiográfica da Depressão Central no Estado do Rio Grande do Sul.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1988, 141f. (Dissertação de Mestrado).

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Soil Survey Staff. Soil taxonomy: a basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys. 2.ed. Washington, 1999. 869p. (USDA. Agriculture Handbook, 436).

EVANS, C.V. & MOKMA, D.L. Sandy wet Spodosols: water tables, chemistry, and pedon partitioning. *Soil Science Society of America Journal*, v.60, p.1495-1501, 1996.

FANNING, D.S. & FANNING, M.C.B. Soil morphology, genesis, and classification. EUA: John Wiley & Sons, 1989, 395p.

FELBECK, G.T. Chemical and biology characterization of humic matter. In: McLAREN, A.D. & SKUJINS, J. (Eds.) *Soil biochemistry*. New York: Marcell Dekker, p.16-35, 1971.

FELLER, C. The concept of soil humus in the past three centuries. *Advances in GeoEcology*, v.29, p.15-46, 1997.

FLAIG, W.; BEUTELSPACHER, H.; RIETZ, E. Chemical composition and physical properties of humic substances. *Soil Components*, v.1, p.1-21, 1975.

FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; NASCIMENTO, G.B.; ANJOS, L.H.C. Disponibilidade de água e propriedades edáficas em solos de Tabuleiro no estado do Rio de Janeiro. *Revista Universidade Rural*, v.24, n.2, p.1-7, 2004.

FORMAGGIO, A.R.; EPIPHANIO, J.C.; VALERIANO, M.M.; OLIVEIRA, J.B. Comportamento espectral (450-2450 nm) de solos tropicais de São Paulo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.20, p.467-474, 1996.

FUCHS, W. *Die chemie der kohle*. Berlin: Springer, 1931, 178p.

GALVÃO, L.S.; VITORELLO, I.; FORMAGGIO, A.R. Relationship of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. *Remote Sensing of Environment*, v.61, p.24-33, 1997.

GHOSH, K. & SCHNITZER, M. Macromolecular structures of humic substances. *Soil Science*, v.129, p.266-276, 1980.

GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; REZENDE, S.B.; MENDONÇA, E.S. Solos de três áreas de restinga. II Dinâmica de substâncias húmicas, ferro e alumínio. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.33, n.11, 1998.

GOMES, F.H. Gênese e classificação de solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso-SP. Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz, 2005, 107f. (Tese de Doutorado).

GUERRA, J.G.M. & SANTOS, G.A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G.A. & CAMARGO, F.A.O. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, Genesis, p.267-289, 1999.

GREENLAND, D.J.; WILD, A.; ADAMS, D. Organic matter dynamics in soils of the tropics – from myth to complex reality. In: LAL, R. & SANCHEZ, P.A. *Myths and science of soils of the tropics*. SSSA Special Publication n.29. Wisconsin: Copyright, p.17-33, 1992.

HAUMAIER, L. & ZECH, W. Black carbon – possible source of highly aromatic components of soil humic acids. *Organic Geochemistry*, v.23, n.3, p.191-196, 1995.

JENNY, H. *Factors of soil formation*. Mac Graw Hill, New York USA, 1941, 281p.

- JOHNSTON, C.T. & AOCHI, Y.O. Fourier transform infrared and ramam spectroscopy. In: SPARKS, D.L et al. (Eds.). *Methods of soil analysis*. Madison: ASA: SSSA, p.269-321, 1996. Soil Science Society of America. Book Series, 5. Part 3: Chemical Methods.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climossequence in southern Brazil and their application in classification of kaolinite soils. *Geoderma*, v.29, p.27-39. 1983.
- KÄMPF, N. & DICK, D.P. Óxidos de ferro em Cambissolos brunos do Rio Grande do Sul e sul de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.8, p.183-188, 1984.
- KENNEDY, J.; BILLET, M.F.; DUTHIE, D.; FRASER, A.R.; HARRISON, A.F. Organic matter retention in an upland humic Podzol; the effects o pH solute type. *European Journal of Soil Science*, v.47, p.615-625, 1996.
- KER, J.C. & RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos Brunos subtropicais do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.14, p.215-225, 1990.
- KODAMA, H. & SCHNITZER, M. Effect of fulvic acid on the crystallization of Fe (III) oxides. *Geoderma*, v.19, p.279-291, 1977.
- KONONOVA, M.M. *Soil Organic Matter*. Pergamon Press, Oxford. England, 1961.
- KONONOVA, M.M. *Soil organic matter*. 2<sup>nd</sup> ed. Pergamon Press, Oxford, UK. 1966.
- KONONOVA, M.M. *Matéria orgânica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigacion*. Barcelona: Oikos-Tau, 1982. 365p.
- KONONOVA, M.M. Current problems in the study of organic matter accumulation in soils under anaerobiosis. *Soil Science*, v.137, p.419-427, 1984.
- KOTTO SAME, J.; BITON, D.; VOLKOFF, B. Matière organique et transformations structurales superficielles dans un sol ferralitique rouge de la zone forestière du Cameroun. *Cah. ORSTOM, Ser. Pedol.*, v.25, p.231-241, 1989/1990.
- KUMADA, K. Carbonaceous materials as a possible source of soil humus. *Soil Science Plant Nutrition. Short Communication*, v.29, n.3, p.383-386, 1983.
- KUMADA, K. *Chemistry of soil organic matter*. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1987, 241p.
- LEMOES, R.C. & SANTOS, R.D. dos. *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 3. Ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996, 83p.
- LIMA, H.N. *Gênese, química e micromorfologia de solos da Amazônia Ocidental*. Universidade Federal de Viçosa, 2001. 176p. (Tese de Doutorado).
- LUNDSTRÖM, U.S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D.C.; VAN HEES, P.A.W.; GIESLER, R.; GUSTAFSSON, J.P.; ILVESNIESMI, H.; KARLTUN, E.; MELKERUD, P.A.; OLSSON, M.; RIISE, G.; WAHLBERG, O.; BERGELIN, A.; BISHOP, K.; FINLAY, R.; JONGMANS, A.G.; MAGNUSSON, T.; MANNERKOSKI, H.; NORDGREN, A.; NYBERG, L.; STARR, M.; TAU STRAND, L. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries. *Geoderma*, v.94, p.335-353, 2000a.
- LUNDSTRÖM, U.S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D.C. The podzolization process. A review. *Geoderma*, v. 94, n.2, p. 91-107, 2000b.
- MacCARTHY, P.E. & RICE, J.A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN et al.; (Eds). *Humic substances in soil*,

sediment and water: Geochemistry, isolation and characterization. p.527-560. New York: John Wiley & Sons, 1985, 692p.

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

MACHADO, P.L.O.A. Método para extração de substâncias húmicas do solo – ácido húmico e ácido fúlvico. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999, 4p. (Embrapa Solos, Comunicado Técnico 1).

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. *Geoderma*, v.81, p.305-311, 1998.

MELO, V.F. Solos e indicadores de uso agrícola em Roraima: áreas indígena Maloca Flechal e de colonização do Apiaú. Universidade Federal de Viçosa. 2002, 145f. (Tese de Doutorado).

MENDONÇA, M.M. de. Diagnóstico de propriedades edáficas em áreas agrícolas e de floresta com elevado teor de matéria orgânica no município do Rio de Janeiro. 1999. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1999. 195f. (Dissertação Mestrado – CPGA/CS).

MENDONÇA, E.S & ROWELL, D.L. Mineral and organic fractions of two oxisols and their influence on effective cation-exchange capacity. *Soil Science Society of American Journal*, v.60, p.188-192, 1996.

MONTGOMERY, O.L. An investigation of the relationship between spectral reflectance and chemical, physical and genetic characteristics of soil. 1976. 148f. (Thesis PhD in Soil Science) - Purdue University.

MONROZIER, L.J. & DUCHAUFOR, P.H. Données recentes sur l'humification. *Science du sol*, Paris, v.25, p.377-388, 1986.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v.56, p.135-140, 1992.

NOVOTNY, E.H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Carlos. 2002, 215f. (Tese de Doutorado).

OADES, J.M. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry*, v.5, p.35-70, 1988.

OADES, J.M. Recent advances in organomineral interactions: implications for carbon cycling and soil structure. In: HUANG, P.M. et al. (Eds) *Environmental impact of soil component interactions*. Boca Raton: Lewis Publishers, p.119-134, 1995.

OBUKHOV, A.I. & ORLOV, D.S. Spectral reflectivity of the major soil groups and possibility of using diffuse reflection in soil investigation. *Soviet Soil Science*, v.1, p.174-184, 1964.

OLIVEIRA, J.B.; JACOMINE, P.K.T.; CAMARGO, M.N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. 2.ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.

OLIVEIRA, C. V. Atributos químicos, mineralógicos e micromorfológicos, gênese e uso de solos do projeto Jaíba, Norte de Minas Gerais. Universidade Federal de Viçosa, 1999. 161f. (Tese de Doutorado).

ORLOV, D.S. Humus acids os soils. Rotterdam, A.A. Balkema, 1985.

- ORTEGA SASTRIQUES, F. La material orgânica de los suelos y el húmus de los suelos de Cuba. Havana, Ed. Academia de Ciências de Cuba, 1982, 136p.
- PAIM, S.; LINARES, L.F.; MANGRICH, A.S.; MARTIN, J.P. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. *Biology and Fertility of Soils*, v.10, p.72-76, 1990.
- PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G.M.; KRIZ, G.S. Introduction to spectroscopy. 2<sup>th</sup> Edition, New York, Saunders, 1996.
- PEREIRA, M.G. & ANJOS, L.H.C. Formas extraíveis de ferro em solos do Estado do Rio de Janeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.23, p.371-382, 1999.
- PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H. C.; VALLADARES, G.S. Organossolos: ocorrência, gênese, classificação, alterações pelo uso agrícola e manejo. In: *Tópicos em Ciência do Solo*, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.4, p.145-276, 2005.
- PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. *European Journal of Soil Science*, v.47, p.319-328, 1996a.
- PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. *Chemosphere*, v.33, p.595-602, 1996b.
- PICCOLO, A. Hydrophobic interactions controlling molecular sizes of humic molecules in soils. Effects on the accumulation and decomposition of soil organic matter. In: 16<sup>th</sup> World Congress of Soil Science, Montpellier, Anais... Montpellier: International Soil Science Society, 1998. CD-ROM.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, v.166, p.810-832, 2001.
- REGAZZI, A.J. Análise multivariada, notas de aula INF 766, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, v.2, 2000.
- RICE, J.A. Humin. *Soil Science*, v.166, p.848-857, 2001.
- REZENDE, M.O.O. A importância ambiental das substâncias húmicas. USP/IQSC. Tese Livre Docência. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 1999, 152p.
- RIVERO, C.; SENESI, N; OAOLINI, J. D'ORAZIO, V. Characteristics of humic acids of some Venezuelan soils. *Geoderma*, v.81, p.227-239, 1998.
- ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E.J.; VASCONCELLOS, C.A. Soil organic matter dynamics in density and particle size fractions as revealed by the <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C isotopic ratio in a Cerrado's oxisol. *Geoderma*, v.104, p.185-202, 2001.
- ROSSI, M. & QUEIROZ NETO, J.P. Evolução de Espodossolo Ferrocárbico em Gleissolo Háptico no planalto da Serra do Mar, Rio Guaratuba (SP). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.26, p.407-415, 2002.
- RUMPEL, C.; ALEXIS, M.; CHABBI, A.; CHAPLOT, V.; RASSE, D.P. VALENTIN, C. MARIOTTI, A. Black carbon contribution to soil organic matter composition in tropical sloping land under slash and burn agriculture. *Geoderma*, v.130, p.35-46, 2006.
- SANTOS, G.A. Contribution a l'étude des interactions matière organique et phosphore dans un sol ferrallitique. Nancy: INPL, (Tese de Doutorado em Engenharia – Ciência do solo) – Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1984, 147f.

SANTOS, H.G; COELHO, M.R.; ANJOS, L.H.C.; JACOMINE, P. K.T.; OLIVEIRA, V.A LUMBRERAS, J.F.; OLIVEIRA, J.B.; CRVALHO, A.P.; FASSOLO, P.J. Propostas de revisão e atualização do Sistema Brasileiro de Classificação de solos (Conceitos, definições, atributos e horizontes diagnósticos e reestruturação de classes). Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2003, 50p. (Série Documentos nº 53). Disponível em: [www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/doc53\\_2003\\_revisao\\_sbcs.pdf](http://www.cnps.embrapa.br/solosbr/pdfs/doc53_2003_revisao_sbcs.pdf). Acesso em 28 de julho de 2006.

SCHAEFER, C.E.R.; KER, J.C.; GILKES R.J.; CAMPOS J.C.; COSTA L.M. DA; SAADI, A. Pedogenesis on the uplands of the Diamantina Plateau, Minas Gerais, Brazil: a chemical and micropedological study. *Geoderma*, v.107, p.243-269, 2002.

SCHMIDT, M.W.I; SKJMSTAD, J.O.; GERHT, E.; KÖGEL-KNABER, I. Charred organic carbon in German chernozemic soil. *European Journal of Soil Science*, v.50, p.351-363, 1999.

SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York, p.2-3, 1972.

SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHINTZER, M. & KHAN, S.U. Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers Company, (Developments in soil science 8). p.1-64, 1978.

SCHINTZER, M. & KHAN, S.U. Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishers Company, p.1-64, 1978. (Developments in soil science 8)

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Eds.). *Methods of soil analysis*. 2. ed. Madison: American Society of Agronomy: Soil Science Society of America, (Agronomy, 9). Part 2: Chemical and microbiological properties. p.581-594, 1982.

SCHNITZER, M. Binding of humic substances by soil mineral colloids. In: HUANG, P.M. & SCHNITZER, M. (Eds.) *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes*. Madiso:SSSA, p.77-102, 1986.

SCHNITZER, M. Soil organic matter – the next 75 years. *Soil Science*, v.151, p.41-58, 1991.

SCHULTEN, H.R. & SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften*, New York, v.80, p.29-30, 1993.

SCHULTEN, H.R. & SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Science*, v.162, p.115-130, 1997.

SILVA, L.M.V. da & PASQUAL, A. Dinâmica e modelagem da matéria orgânica do solo com ênfase ao ecossistema tropical. *Energia na agricultura*, v.14, p.13-24, 1999.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. New York: John Wiley e Sons, 1987. 301p.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. 5<sup>th</sup> Edition, New York: John Wiley e Sons, 1991.

SIMONSON, R.W. Outline of a generalized theory of soil genesis. *Soil Science Society of American Journal*, v.23, p.152-156, 1959.

SKJEMSTAD, J.O; REICOSKY, D.C.; WILTS, A.R.; MCGOWAN, J.A. Cherroal carbon in U.S. agricultural soils. *Soil Science Society of Americam Journal*, v.66, p.1249-11255, 2002.

SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. Stabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, v.74, p.65-105, 1996.



- SPOSITO, G. The chemistry of soils. New York: Oxford Academic Press, 1989. 227p.
- SOUZA, E.R. Alterações físico-químicas no deflúvio de três sub-bacias hidrográficas decorrentes da atividade agrícola. Universidade Federal de Lavras, 1996. 91p. (Dissertação de Mestrado).
- STEVENSON, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1982.
- STEVENSON, F.J. Cycles of soil – carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. United States of America: John Wiley & Sons, 1986. 380p.
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. 2nd ed. John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1994.
- STEVENSON, F.J. & GOH, K.M. Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochemistry*, v.35, p.471-483, 1971.
- STONER, E.R. Physicochemical, site and bi-directional reflectance factor characteristics of uniformly moist soils. Purdue University, 1979. 132f. (Thesis Ph.D in Soil Science).
- STONER, E.R. & BAUMGARDNER, M.F. Characteristic variations in reflectance of surface soils. *Soil Science Society America Journal*, v.45, p.1161-1165, 1981.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMNER, M.E. (Eds.). *Methods of soil analysis*. Madison: Soil Science Society of America: American Society of Agronomy, (Soil Science Society of America Book Series, 5). Part 3. Chemical methods. p.1011-1020, 1996.
- TAN, K. H. Principals of soil chemistry. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 1992.
- TAN, K.H.; LOBARTINI, J.C.; HIMMELSBACH, D.S.; ASMUSSEN, L.E. Composition of humic acids extracted under air and nitrogen atmosphere. *Comm. Soil Science and Plant Analysis*, v.22, p.861-877, 1991.
- TAN, K.H. Characterization og humic substance. In: TAN, K.H. *Humic matter in soil and the environment – priciples and controversies*. Marcel Dekker, New York, NY. 2003.
- THENG, B.K.G. The chemistry of clay-organic reactions. Adam Hilger, London, U.K. Formation and properties of clay-polymer complexes. Elsevier Science Publishing Co., New York. 1979.
- THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. (Eds.), *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii, NifTAL Project, 1989.
- THORN, K.A.; GOLDENBERG, W.S.; YOUNGERAND, S.J.; WEBER, E.J. Humic and fulvic acids: isolation, structure, and environmental role. In: GAFFNEY, J.S.; MARLEY, N.A.; CLARK, S. B. (Eds.). *ACS Symposium Series 651*, 1996, 299p.
- VALLADARES, G.S.; BENITES, V.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. dos; EBELING, A.G. Proposta para classificação de Organossolos em níveis inferiores com base nas frações Húmicas. *Embrapa Monitoramento por Satélite, Campinas*, 2003, 35p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2).
- VALLADARES. G.S. Caracterização de Organossolos, auxílio a sua classificação. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2003, 129f. (Tese de Doutorado – CPGA/CS).

- VEJRE, H.; CALLESSEN, I.; VESTERDAL, L.; RAULUND-RASMUSSEN, K. Carbon and nitrogen in Danish forest soils, contents and distribution determined by soil order. *Soil Science Society of America Journal*, v.67, p.335-343, 2003.
- VOLKOFF, B. Comparação do húmus de um Solontchak, uma Rendzina e um solo litólico da região semi-árida do Rio Grande do Norte. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.4, p.49-56, 1980.
- VOLKOFF, B. & CERRI, C.C. Húmus em solos da floresta amazônica na região do rio Madeira. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.5, p.15-21, 1981.
- VOLKOFF, B.; CERRI, C.C.; MELFI, A.J. Húmus e mineralogia dos horizontes superficiais de três solos de campo de altitude dos Estados de Minas Gerais, Paraná e Santa Catarina. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.8, p.277-283, 1984.
- ZECH, Z., SENESI, N., GUGGENBERGER, G., KAISER, K., LEHMANN, J., MIANO, T.M., MILTNER, A., SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma*, v.79, p.69-116, 1997.
- ZHANG, H.; THOMPSON, M.L.; SANDOR, J.A. Compositional differences in organic matter among cultivated and uncultivated Argiudolls and Hapludalfs derived from loess. *Soil Science Society of American Journal*. v.52, p.216-222, 1988.
- YOEMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Soil Science and Plant Analysis*, v.19, 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*, v.34, n.4, p.571-584, 1988.
- WAKSMAN, S.A. Humus, origin, composition, and importance in nature. Williams & Wilkins, Baltimore, Co., 1936.
- WANDER, M.M. Soil organic matter fractions and their relevance to soil function. In: MAGDOFF, F. & WEIL, R. (Eds.). *Advances in Agroecology*. CRC Press LLC, p.67-102, 2004.
- WANDER, M.M. & 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.
- WELCH, S.A. & ULLMAN, W.J. The effect of organic acids on plagioclases dissolution rates and stoichiometry. *Geochimica Cosmochimica*, v.57, p.2725-2736, 1993.
- WHITEHEAD, D.C.; TINSLEY, J. Extraction of soil organic matter with dimethyl formamide. *Soil Science*, v.97, p.34-42, 1964.

## ANEXO I

Perfil Original	Perfil Dissertação	Classificação original	Embrapa (1999); Santos et al. (2003)	Uso atual e Vegetação primária	Altitude (m)	Relevo local e regional	Drenagem	Localização
AE15	CMS1*	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	-	-	-	-	MS
AE20	CMS2	CHERNOSSOLO HÁPLICO	CHERNOSSOLO HÁPLICO	-	-	-	-	MS
AE23	CMS3	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	-	-	-	-	MS
AE125	CMS4	CHERNOSSOLO RÊNZDICO	CHERNOSSOLO RÊNZDICO	-	-	-	-	MS
AE133	CMS5	CHERNOSSOLO RÊNZDICO	CHERNOSSOLO RÊNZDICO	-	-	-	-	MS
AE135	CMS6	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	-	-	-	-	MS
AE143	CMS7	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	-	-	-	-	MS
AE147	CMS8	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	-	-	-	-	MS
AE151	CMS9	CHERNOSSOLO RÊNZDICO	CHERNOSSOLO RÊNZDICO	-	-	-	-	MS
MS1	CMS10	CHERNOSSOLO RÊNDZICO	CHERNOSSOLO RÊNDZICO	Campo, Acuri	100	Suave ondulado	Imperfeitamente drenado	Ladário, MS
P07	CRN	CHERNOSSOLO RÊNDZICO	CHERNOSSOLO RÊNDZICO	-	-	-	-	Apodi, RN
P22	CPR	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO	-	-	-	-	Mandaquari, PR
RJ10	CRJ	CHERNOSSOLO RÊNDZICO	CHERNOSSOLO RÊNDZICO	Pastagem, Floresta tropical caducifólia	50	Suave ondulado	Moderadamente drenado	Campos, RJ

\*C = Chernossolo, seguido pelo estado de procedência.

<b>Perfil Original</b>	<b>Perfil Dissertação</b>	<b>Classificação original</b>	<b>Embrapa (1999); Santos et al. (2003)</b>	<b>Uso atual e Vegetação primária</b>	<b>Altitude (m)</b>	<b>Relevo local e regional</b>	<b>Drenagem</b>	<b>Localização</b>
CV EX44	LPR*	LATOSSOLO VERMELHO	LATOSSOLO VERMELHO	-	-	-	-	Tibagi, PR
CV P106	LMG1	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	-	-	-	-	Candeias, MG
CV P107	LMG2	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	-	-	-	-	Candeias, MG
CV P110	LMG3	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	-	-	-	-	Itapecerica, MG
JR9	LMG4	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	Vegetação nativa, Cerrado	846	Suave ondulado	-	Rio Pardo de Minas, MG
JR12	LMG5	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	Vegetação nativa, Cerrado	939	Suave ondulado	-	Rio Pardo de Minas, MG
LS	LSC	LATOSSOLO VERMELHO	LATOSSOLO VERMELHO	Erva-mate, Floresta subtropical	600	Suave ondulado, Forte ondulado	Bem drenado	Lindóia do Sul, SC
P1	LRJ1	LATOSSOLO AMARELO	LATOSSOLO AMARELO	Mata secundária, Floresta tropical subcaducifólia	50	Palmo e suave ondulado	Bem drenado	Campos dos Goytacazes, RJ
P02	LGO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO	-	-	-	-	Morrinhos, GO
P15	LAM1	LATOSSOLO AMARELO (terra preta)	LATOSSOLO AMARELO	Lavoura, Floresta tropical subperenifólia	-	Plano, Plano e suave ondulado	Bem drenado	Vicinal Matupiri, AM
P19	LAM2	LATOSSOLO AMARELO (terra preta)	LATOSSOLO AMARELO	Floresta tropical subperenifólia	-	Plano	Bem drenado	Humaitá-Apuí, AM
PCC6	LRS	LATOSSOLO VERMELHO	LATOSSOLO VERMELHO	-	-	-	-	Unistalda, RS
PD03	LMS	LATOSSOLO VERMELHO	LATOSSOLO VERMELHO	-	-	-	-	Ponta Porã, MS
PD06	LBA	LATOSSOLO VERMELHO	LATOSSOLO VERMELHO	-	-	-	-	Prado, BA
PM1	LRJ2	LATOSSOLO AMARELO	LATOSSOLO AMARELO	-	-	-	-	Casimiro de Abreu, RJ
TS1	LPA	LATOSSOLO AMARELO	LATOSSOLO AMARELO	-	-	-	-	Presidente Medice, PA

\*L = Latossolo, seguido pelo estado de procedência.

Perfil Original	Perfil Dissertação	Classificação original	Embrapa (1999); Santos et al. (2003)	Uso atual e Vegetação primária	Altitude (m)	Relevo local e regional	Drenagem	Localização
<b>ESPODOSSOLOS</b>								
H9	ESP*	-	ESPODOSSOLO HUMILÚVICOS	Vegetação nativa, Floresta hidrófila de restinga	3	Plano, Plano - suave ondulado	Imperfeitamente drenado	Ilha do Cardoso, SP
PR1	EPR1	-	ESPODOSSOLO HUMILÚVICOS	-	-	-	-	Paranaguá, PR
PR2	EPR2	-	ESPODOSSOLO HUMILÚVICOS	-	-	-	-	Paranaguá, PR
RJ5	ERJ	-	ESPODOSSOLO HUMILÚVICOS	Vegetação nativa, Floresta de ericácia	3	Plano	Mal drenado	Restinga da Marambaia, RJ
RO	ERO	-	ESPODOSSOLO HUMILÚVICOS	Brachiaria, Floresta amazônica	200	Plano	Acentuadamente drenado	Machadinho d'Oeste, RO
<b>GLEISSOLOS</b>								
AE183	GMS*	GLEISSOLO HÁPLICO	GLEISSOLO HÁPLICO	-	-	-	-	MS
BA1	GBA	GLEISSOLO MELÂNICO	GLEISSOLO MELÂNICO	Smambaias e dendezeiros, Campo de várzea e dendezeiros	3	Plano	Mal drenado	Camaçari, BA
Castro13	GPR	GLEISSOLO MELÂNICO	GLEISSOLO MELÂNICO	-	-	-	-	Castro, PR
PMRO7	GRJ1	GLEISSOLO MELÂNICO	GLEISSOLO MELÂNICO	Pastagem, Gramíneas e vegetação higrófila de várzea	-	Plano, Plano e ondulado	Mal drenado	Rio das Ostras, RJ
PMRO9	GRJ2	GLEISSOLO MELÂNICO	GLEISSOLO MELÂNICO	Pastagem, Capim angola	-	Plano, Plano e ondulado	Mal drenado	Rio das Ostras, RJ
PMRO10	GRJ3	GLEISSOLO MELÂNICO	GLEISSOLO MELÂNICO	Pastagem, Gramíneas e arbustos	-	Plano	Mal drenado	Rio das Ostras, RJ
UFRRJ	GRJ4	-	GLEISSOLO HÁPLICO	Pastagem, Floresta tropical higrófila de várzea	35	Plano, Ondulado	Mal drenado	Seropédica, RJ
SP1A	GSP	-	GLEISSOLO HÚMICO	Brachiaria, Vegetação higrófila	400	Plano e suave ondulado, Plano	Mal drenado	Taubaté, SP
P02 TE	GPA	GLEISSOLO HÁPLICO	GLEISSOLO HÁPLICO	-	-	-	-	Bragança, PA
RS1	GRS	GLEISSOLO MELÂNICO	GLEISSOLO HÁPLICO	Pastagem e araucárias, Floresta de araucárias	100	Suave ondulado	Imperfeitamente a mal drenado	PNA da Serra, RS

\* E = Espodossolo, G = Gleissolo, seguido pelo estado de procedência.

<b>Perfil Original</b>	<b>Perfil Dissertação</b>	<b>Classificação original</b>	<b>Embrapa (1999); Santos et al. (2003)</b>	<b>Uso atual e Vegetação primária</b>	<b>Altitude (m)</b>	<b>Relevo local e regional</b>	<b>Drenagem</b>	<b>Localização</b>
AL2	OAL*	ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO	ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO	Olerícolas e mandioca, Floresta de várzea	5	Plano	Mal drenado	Coruripe, AL
DF1	ODF	ORGANOSSOLO MÉSICO	ORGANOSSOLO HÁPLICO	Pastagem, Vereda	800	Plano e suave ondulado	Mal drenado	Guará II, DF
MG2	OMG	ORGANOSSOLO MÉSICO	ORGANOSSOLO HÁPLICO	Vegetação nativa, Campo de várzea	432	Plano	Muito mal drenado	Coronel Pacheco, MG
MS2	OMS	ORGANOSSOLO MÉSICO	ORGANOSSOLO HÁPLICO	Extração de argila, Campo de várzea	280	Plano	Muito mal drenado	Porto Morumbi, MS
RJ3	ORJ	ORGANOSSOLO HÁPLICO	ORGANOSSOLO HÁPLICO	Culturas anuais, Várzea úmida	40	Plano	Muito mal drenado	São José da Boa Morte, RJ
RS4	ORS	ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO	ORGANOSSOLO TIOMÓRFICO	Pastagem, Campo de várzea hidrófilo	20	Plano	Mal drenado	Viamão, RS
SC1	OSC	ORGANOSSOLO MÉSSICO	ORGANOSSOLO HÁPLICO	Pasto de gramíneas, Floresta hidrófila	12	Plano	Muito mal drenado	Gravatal, SC
SP1	OSP	ORGANOSSOLO MÉSICO	ORGANOSSOLO HÁPLICO	Pastagem, Campo de várzea	500	Plano e suave ondulado, Plano	Mal drenado	Taubaté, SP

\*O = Organossolo, seguido pelo estado de procedência.