

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**Estoques e Composição Química dos Diferentes Compartimentos
da Matéria Orgânica do Solo Afetados pela Introdução do
Monocultivo de Pinus**

Henrique Cesar Almeida

Porto Alegre, Setembro de 2011

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**Estoques e Composição Química dos Diferentes Compartimentos
da Matéria Orgânica do Solo Afetados pela Introdução do
Monocultivo de Pinus**

Tese realizada sob orientação da Prof^a. Dr^a. Deborah Pinheiro Dick, apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, Setembro de 2011

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2007 e setembro de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora Doutora Deborah Pinheiro Dick. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora.

Comissão examinadora:

Dr. Etelvino Henrique Novotny
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) – Unidade de Solos

Prof. Dr. Carlos Alberto Ceretta
Universidade Federal de Santa Maria – UFSM

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof^a. Dr^a. Leandra Franciscato Campo
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Prof^a. Dr^a. Deborah Pinheiro Dick
Orientadora

Henrique Cesar Almeida
Doutorando

Ao Deus Criador e Senhor da minha vida...

“Os céus proclamam a glória de Deus, e o firmamento anuncia as obras das suas mãos. Um dia discursa a outro dia, e uma noite revela conhecimento a outra noite. Não há linguagem, nem há palavras, e deles não se ouve nenhum som; no entanto, por toda a terra se faz ouvir a sua voz, e as suas palavras, até aos confins do mundo.” (Salmos 19: 1-4)

*À minha família e à minha esposa Denice.
Sem o apoio de vocês essa caminhada seria
improvável...*

...Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Instituto de Química pela oportunidade da realização deste doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudo.

À professora Dr.^a Deborah Pinheiro Dick pela dedicação e confiança por ter me orientado durante estes quatro anos.

Ao professor Dr. Fabiano Severo Rodembusch pelo apoio e companheirismo.

Ao professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela orientação do estágio em docência.

Ao pesquisador Dr. Etelvino Henrique Novotny pela colaboração nas análises de ¹³C RMN.

Ao professor Dr. Paulo Brenner pela colaboração nas análises de CHN.

À química M. Sc. Fabiana Grosser pela colaboração nas análises de infravermelho.

Ao químico Julio Cesar P. Vaggetti pela colaboração nas análises térmicas.

Aos meus amigos e colegas de laboratório e de sala de aula. Como são muitos, eu poderia correr o risco de me esquecer de alguém ou priorizar algum nome, por isso agradeço a todos de forma igual.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DA TESE

Deborah P. Dick; Simone B. Leite; Ricardo S. D. Dalmolin; Henrique Cesar Almeida; Heike Knicker. *Pinus* afforestation in South Brazilian highlands: soil chemical attributes and organic matter composition; *Scientia Agricola* **2011**, 68,175.

Henrique Cesar Almeida, Deborah P. Dick, Francielle L. Bertotto, Guilherme S. Chitarra. Distribution of chemical compartments of soil organic matter and C stocks of a cambisol from South Brazil as affected by *Pinus* afforestation. *Química Nova* **2011**. (Submetido).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS	2
1.1.1. Objetivo Geral.....	2
1.1.2. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. COMPARTIMENTOS QUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO	3
2.1.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³ C no estado sólido.....	5
2.1.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência utilizada como ferramenta de estudo da matéria orgânica do solo.....	7
2.1.3. Análise termogravimétrica aplicada para o estudo da matéria orgânica do solo.....	9
2.2. MODIFICAÇÕES NA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO IMPOSTAS PELA INTRODUÇÃO DE NOVAS ESPÉCIES VEGETAIS	9
2.3. QUIMIOMETRIA APLICADA A QUÍMICA DE SOLO	11
3. PARTE EXPERIMENTAL	13
3.1. LOCAL DE ESTUDO E COLETA DE AMOSTRAS	13
3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	14
3.3. ESTOQUES E COMPARTIMENTOS QUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS	14
3.3.1. Caracterização química do solo e da vegetação.....	14
3.3.2. Fracionamento químico da MOS.....	15
3.3.3. Desmineralização do solo com solução de HF 10%.....	17
3.3.4. Análise elementar por combustão seca.....	18
3.3.5. Quantificação dos compartimentos químicos da matéria orgânica do solo por combustão úmida.....	18
3.3.6. Cálculo dos estoques de carbono e de nitrogênio.....	19
3.3.7. Tratamento dos dados.....	19
3.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS	20

3.4.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS RMN ^{13}C)	20
3.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (FTIR) e de reflectância difusa (DRIFT)	20
3.4.3. Espectroscopia de emissão de fluorescência.....	21
3.4.4. Termogravimetria.....	22
3.4.5. Tratamento dos dados.....	23
3.5. RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE SOLO E DE CARVÃO E ÍNDICES DE FLUORESCÊNCIA	23
3.5.1. Origem das amostras	23
3.5.2. Índices de fluorescência em misturas de ácido húmico de carvão e de solo	23
3.5.3. Nitração dos ácidos húmicos de solo e seu efeito no comportamento espectral da emissão de fluorescência.....	24
3.5.4. Determinação de grupos carboxílicos	24
3.5.5. Análise elementar	25
3.5.6. Análise de metais.....	25
3.5.7. Espectroscopia de FTIR	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1. ESTOQUES E COMPARTIMENTOS QUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS	26
4.1.1. Propriedades químicas do solo e da vegetação	26
4.1.2. Compartimentos químicos da matéria orgânica do solo	28
4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS	36
4.2.1. Composição química da matéria orgânica do solo avaliada por VACP/MAS RMN ^{13}C	36
4.2.2. Composição química dos compartimentos AH, AF, AH-like, AF-like e $\text{HU}_{\text{acet/HCl}}$	40
4.2.3. Relação entre a MOS_{HF} e o compartimento químico $\text{HU}_{\text{R-HF}}$	56

4.3. RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS DE CARVÃO E DE SOLO E ÍNDICES DE FLUORESCÊNCIA.....	59
4.3.1. Índices de fluorescência em misturas de ácidos húmicos de carvão e de solo	59
4.3.2. Comportamento espectral do ácido húmico de solo após nitração..	68
5. CONCLUSÕES	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
7. ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de um gráfico <i>biplot</i> de uma ACP.	12
Figura 2. Esquema simplificado do fracionamento químico da MOS.	16
Figura 3. Gráfico <i>biplot</i> da ACP dos estoques dos compartimentos químicos da MOS de um Cambissolo nos ambientes: PN, P10 e P14; as letras a, b e c correspondem às profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.....	31
Figura 4. Gráfico <i>biplot</i> da ACP das proporções dos compartimentos químicos da MOS de um Cambissolo nos ambientes: PN, P10 e P14; as letras a, b e c correspondem às profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.....	31
Figura 5. Espectros de VACP/MAS RMN ¹³ C da MOS _{HF} nas camadas de (a) 0-5 cm, (b) 5-10 cm e (c) 10-15 cm de profundidade em ambientes de pastagem natural (PN) e de <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos.....	37
Figura 6. Espectros de FTIR de AH e de AF nos ambientes: PN (a), P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.....	41
Figura 7. Espectros de FTIR do AH-like e do AF-like nos ambientes: PN (a), P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.	42
Figura 8. Índice de aromaticidade para os compartimentos AH, AH-like e AF nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.	44
Figura 9. Gráfico <i>biplot</i> da ACP dos índices de FTIR de AH e de AF em Cambissolo nos ambientes: PN, P10 e P14; as letras a, b e c correspondem às profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.	45
Figura 10. Índice de fluorescência (A ₄₆₅) para os compartimentos AH e AF nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.	48
Figura 11. Espectros de FTIR da HU _{acet/HCl} nos ambientes: PN (a); P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.....	54
Figura 12. Espectros de DRIFT da MOS _{HF} e dos compartimentos HU _{R-HF} nos ambientes: PN (a), P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.	57

Figura 13. Espectros de DRIFT comparados entre MOS_{HF} e os compartimentos HU_{R-HF} nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.	59
Figura 14. Espectros de FTIR das proporções da mistura de $AH_{carvão} / AH_{solo}$	61
Figura 15. Relações entre $I_{C=C}/I_{C-H}$ com a proporção $AH_{carvão} / AH_{solo}$ (a) e com a razão atômica H:C (b).	61
Figura 16. Correlações entre os índices de fluorescência utilizados para investigar os AH extraídos de carvão mineral e de solo. $A_{465} \times A_4/A_1$ (a e b), $A_{465} \times A_4/A_1$ (sincronizado) (c e d) e $A_4/A_1 \times A_4/A_1$ (sincronizado) (e e f), para as forças iônicas 0,05 e 0,1 mol L ⁻¹ , respectivamente.	63
Figura 17. Correlações entre os índices de fluorescência utilizados e a proporção da mistura $AH_{carvão} / AH_{solo}$. A_{465} (a e b), A_4/A_1 (c e d) e A_4/A_1 (sincronizado) (e e f), para as forças iônicas 0,05 e 0,1 mol L ⁻¹ , respectivamente.	64
Figura 18. Relações entre a razão $I_{COOH}/I_{C=C}$ com a proporção $AH_{carvão} / AH_{solo}$ (a) e com os teores de grupos carboxílicos (COOH) (b).	65
Figura 19. Relação entre a intensidade máxima de fluorescência e do $\lambda_{m\acute{a}x}$ com os conteúdos de grupos COOH (a e b) e com o índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ (c e d) para o método do índice A_{465} e para as forças iônicas 0,05 e 0,1 mol L ⁻¹ , respectivamente.	66
Figura 20. Relação entre a intensidade máxima de fluorescência e do $\lambda_{m\acute{a}x}$ com os conteúdos de grupos COOH (a e b) e com o índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ (c e d) para o método do índice A_4/A_1 (sincronizado) e para as forças iônicas 0,05 e 0,1 mol L ⁻¹ , respectivamente.	67
Figura 21. Espectros de FTIR (a) e de fluorescência (b) do ácido húmico de solo após reação com HNO_3 em concentrações de 5, 10 e 20%.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de carbono das amostras de MOS _{HF} , AH e AF (purificados) utilizadas para as análises de VACP/MAS RMN ¹³ C e de emissão de fluorescência de um Cambissolo sob pastagem nativa (PN) e <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.	22
Tabela 2. Propriedades químicas e densidade do solo de um Cambissolo sob pastagem nativa (PN) e sob <i>Pinus taeda</i> com 10 (P10) e 14 (P14) anos de plantio em Lages, SC. (n=3)	27
Tabela 3. Composição química das amostras de vegetação coletadas de um Cambissolo em Lages, SC. (n=3).....	28
Tabela 4. Percentagem de variância, peso dos autovalores e correlação das variáveis com os componentes principais (CP's) dos estoques e da relação C:N dos compartimentos químicos da MOS.....	29
Tabela 5. Percentagem de variância, peso dos autovalores e correlação das variáveis com os componentes principais (CP's) das proporções dos compartimentos químicos da MOS em relação aos teores de carbono do solo inteiro e da MOS coloidal.	30
Tabela 6. Teores de carbono e nitrogênio no solo inteiro, das amostras contendo somente a MOS coloidal (C _{CO} e N _{CO}), da MOS _{HF} , e dos índices derivados do tratamento com HF de um Cambissolo sob pastagem nativa (PN) e sob <i>Pinus taeda</i> com 10 (P10) e 14 (P14) anos de plantio em Lages, SC. (n=3).	35
Tabela 7. Proporção dos diferentes grupos funcionais (%) presentes na MOS de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.	46
Tabela 8. Percentagem de variância, peso dos autovalores e coeficientes dos autovetores da análise de componentes principais do AH e do AF.....	46
Tabela 9. Perda de massa (%) analisada por TGA nas regiões de 105-400 °C (Δm_1) e de 400-600 °C (Δm_2), resíduo para T>600 °C e relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$ de amostras de AH e de AH-like extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.	51

Tabela 10. Temperatura máxima de decomposição térmica (°C) observada pela DTGA das amostras de AH e de AH-like extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.	52
Tabela 11. Perda de massa (%) analisada por TGA nas regiões de 105-400 °C (Δm_1), 400-600 °C (Δm_2), resíduo para T>600 °C e relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$ de amostras de HU _{acet/HCl} extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.	55
Tabela 12. Temperatura máxima de decomposição térmica (°C) observada pela DTGA das amostras de HU _{acet/HCl} extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e <i>Pinus</i> plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em em Lages, SC.....	56
Tabela 13. Teores de C, N, H, O, COOH, relações C:N e razões H:C e O:C, das amostras de AH _{carvão} e AH _{solo}	60
Tabela 14. Teores de C, N, H, O, relação C:N, razão atômica H:C, razão atômica O:C, índice I _{COOH/I_{C=C}} e o índice A ₄₆₅ para AH _{solo} após reação com HNO ₃ em concentrações de 5, 10 e 20%.	69

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AF – ácido fúlvico

AH – ácido húmico

AF-like – ácido fúlvico like

AH-like – ácido húmico like

ACP – análise de componentes principais

CP's – componentes principais

CTC_E – capacidade efetiva de troca de cátions

C – teor de carbono do solo inteiro

C_T – estoque de carbono do solo inteiro

C_{CO} – teor de carbono da matéria orgânica coloidal do solo

C_{TCO} – estoque de carbono da matéria orgânica coloidal do solo

C_{AF} – estoque de carbono do ácido fúlvico

C_{AH} – estoque de carbono do ácido húmico

C_{BPM} – estoque de carbono da matéria orgânica de baixo peso molecular

C_{H₂O} – carbono extraído do solo com água destilada

C_{HCl} – carbono extraído do solo com ácido clorídrico

C_{HUH} – estoque de carbono da fração humina que contêm a HU_{acet/HCl} + HU_{R-HF}

C_{HUI} – estoque de carbono da fração mais hidrofílica da humina

C_{SHE} – estoque de carbono das substâncias húmicas extraíveis

C_E – enriquecimento de carbono da matéria orgânica do solo após tratamento com ácido fluorídrico

C_{ECO} – enriquecimento de carbono da matéria orgânica coloidal do solo após tratamento com ácido fluorídrico

C_{HF} – carbono do solo após tratamento com ácido fluorídrico

C_R – carbono recuperado do solo após tratamento com ácido fluorídrico

C_{RCO} – carbono recuperado da matéria orgânica coloidal após tratamento com ácido fluorídrico

C:N – relação entre carbono e nitrogênio do solo inteiro

C:N_{CO} – relação entre carbono e nitrogênio da matéria orgânica coloidal

C:N_{HF} – relação entre carbono e nitrogênio do solo após tratamento com ácido fluorídrico

DRIFT – infravermelho com transformada de Fourier em reflectância difusa
Ds – densidade do solo
DTGA – análise termogravimétrica diferencial
FTIR – infravermelho com transformada de Fourier
g – força gravitacional
HU – humina
HUI – fração mais hidrofílica da humina
HU_{acet/HCl} – fração da humina extraída com acetona + HCl
HU_{R-HF} – fração mais hidrofóbica da humina enriquecida com ácido fluorídrico
IF – índice de fluorescência
MOS – matéria orgânica do solo
MOP – matéria orgânica particulada
MANOVA – análise de variância multivariada
Mg ha⁻¹ – megagrama por hectare
Mg m⁻³ – megagrama por metro cúbico
M_R – massa de solo recuperada após tratamento com ácido fluorídrico
N – teor de nitrogênio do solo inteiro
N_E – enriquecimento de nitrogênio da matéria orgânica do solo após tratamento com ácido fluorídrico
N_{E_{CO}} – enriquecimento de nitrogênio da matéria orgânica coloidal após tratamento com ácido fluorídrico
N_{HF} – nitrogênio do solo após tratamento com ácido fluorídrico
N_T – estoque de nitrogênio do solo
N_{TCO} – estoque de nitrogênio da matéria orgânica coloidal do solo
PN – pastagem nativa
P10 – pinus plantado há 10 anos
P14 – pinus plantado há 14 anos
ppm – partes por milhão
Pg – petagrama
R – razão entre a relação C:N do solo inteiro antes e depois do tratamento com ácido fluorídrico
R_{CO} – razão entre a relação C:N da matéria orgânica coloidal antes e depois do tratamento com ácido fluorídrico

RMN ^{13}C – ressonância magnética nuclear de carbono 13

SH – substâncias húmicas

SHE – substâncias húmicas extraíveis

SNH – substâncias não húmicas

SNH_{H₂O} – substâncias não-húmicas extraídas com água destilada

SNH_{HCl} – substâncias não-húmicas extraídas com ácido clorídrico

UV-vis – região do ultravioleta e do visível

VACP/MAS – polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável

TGA – análise termogravimétrica

$\lambda_{\text{máx}}$ – comprimento de onda máximo

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo investigar possíveis mudanças na composição química da matéria orgânica do solo em áreas de pastagem natural localizadas no planalto catarinense que sofreram a introdução do monocultivo de *Pinus*, além de investigar a relação entre a composição química de ácidos húmicos extraídos de solo e de carvão mineral e índices de fluorescência. A introdução de *Pinus* aumentou a acidez do solo, diminuiu o teor de seus nutrientes e aumentou os estoques de carbono na camada de 0-5 cm. Isso se verificou em todos os compartimentos químicos da matéria orgânica do solo. O *Pinus* também provocou aumento na aromaticidade da matéria orgânica do solo e em todos os seus compartimentos. Em subsuperfície, a mudança na vegetação promoveu uma redistribuição dos compartimentos químicos da matéria orgânica do solo, diminuindo seu caráter hidrofílico e aumentando seu caráter hidrofóbico. Em solos sob *Pinus*, as interações organo-minerais foram relevantes até 15 cm de profundidade, enquanto que em ambiente de pastagens esse mecanismo foi pronunciado principalmente na camada de 0-5 cm. Os índices de fluorescência e o deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão das soluções contendo as misturas de ácidos húmicos aumentaram com a maior proporção de ácido húmico de solo. A introdução de grupos nitro em sua estrutura também afetou os fenômenos de fluorescência observados.

ABSTRACT

This work aimed to investigate possible changes on the amount and on the chemical composition of the soil organic matter of pastures areas from the *planalto catarinense* caused by the introduction of the *Pinus* monoculture. Additionally, the relationship between the chemical composition of humic acids extracted from soil and from mineral coal and fluorescence indexes were further investigated. The *Pinus* introduction increased soil acidity, decreased nutrients content and increased carbon stocks in the 0-5 cm layer. This last result occurred in all chemical compartments of the soil organic matter. *Pinus* also promoted the increase of soil organic matter aromaticity in all compartments. In subsurface, the change off vegetation promoted the redistribution of the chemical compartments of soil organic matter, decreasing its hydrophilic character and increasing its hydrophobic character. In soils under *Pinus*, organo-mineral interactions were relevant until 15 cm depth, while in soil under pasture this mechanism was pronounced until 5 cm depth. Fluorescence indexes and the bathochromic shift of the emission $\lambda_{\text{máx}}$ of the humic acids suspensions increased with the increase of soil humic acids proportion in the mixture. The introduction of nitro groups in their structure affected also the observed fluorescence behavior.

1. INTRODUÇÃO

Entre os ecossistemas terrestre, o ambiente solo é o que detém o maior compartimento de carbono (C), com aproximadamente 2500 Pg de carbono (1Pg = 10^{15} g). Destes, 60% está na forma de carbono orgânico, o que equivale a 2,4 vezes mais carbono do que o encontrado na vegetação do planeta.¹ Pode-se dizer, desta forma, que o solo representa o principal dreno de carbono entre os ecossistemas terrestre, armazenado na forma de um compartimento orgânico conhecido como matéria orgânica do solo (MOS).

Qualquer alteração no tipo de vegetação e no manejo do solo pode aumentar ou diminuir a liberação de carbono do solo para atmosfera e/ou modificar a composição química da matéria orgânica. Isto ocorre porque a dinâmica do carbono no solo é dependente do balanço entre o aporte deste elemento via processos fotossintéticos e demais resíduos depositados sobre o solo, e suas perdas na forma de CO₂ para atmosfera resultante da oxidação microbiana da matéria orgânica.²

Práticas de florestamentos e/ou reflorestamentos afetam estes processos e tem implicações diretas na quantidade e na qualidade da MOS. Isto fica mais evidente em áreas que sofreram transição de sistemas nativos, mata ou campo, por novas espécies arbóreas.³

O estado de Santa Catarina é responsável por 10% das novas florestas existentes no Brasil,⁴ utilizando-se principalmente de espécies exóticas de crescimento rápido, como o *Pinus* e o *Eucalyptos*.⁵ Além disso, com o surgimento da indústria de papel e celulose neste estado por volta da década de 1960, houve também um aumento das áreas florestadas, principalmente em áreas que anteriormente eram destinadas a pastagens naturais. Com isso, tanto a paisagem quanto a atividade sócio-econômica da região sofreram grandes modificações. Então, nos últimos cinquenta anos, várias discussões e idéias conflitantes surgem entre os proprietários de terra e o meio acadêmico no que tange ao impacto causado por essas espécies no ecossistema terrestre.

A magnitude das alterações da MOS nestes sistemas vai depender do tempo de plantio, da espécie florestal, da posição geográfica da área, do clima, do tipo de solo, entre outros fatores.^{3,6,7} Quantitativamente isto é observado medindo-se o teor e/ou o estoque de carbono e de nitrogênio existente no solo. Porém, em se tratando

da composição química da MOS, esta pode ser muito variável, uma vez que também recebe influência do grau de decomposição que o material depositado sobre o solo sofre ao longo do tempo.^{8,9}

No caso específico do estado de Santa Catarina estudos sobre o impacto do florestamento de espécies exóticas na MOS tem se restringido a determinações quantitativas de carbono e nitrogênio, de fertilidade e de atributos microbiológicos do solo.^{10,11} Informações sobre o efeito de tais alterações nas propriedades químicas dos diferentes compartimentos químicos da MOS são todavia escassos.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Avaliar o impacto da introdução do monocultivo de *Pinus* nos estoques e na qualidade dos diferentes compartimentos químicos da MOS em solo de altitude no Planalto Catarinense.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Investigar a relação da distribuição dos compartimentos químicos da MOS em profundidade com os ambientes de *Pinus* e de pastagem natural;
- Relacionar a composição química desses compartimentos com os ambientes avaliados;
- Investigar a relação entre a composição química de ácidos húmicos extraridos de carvão e de solo utilizando a espectroscopia de emissão de fluorescência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMPARTIMENTOS QUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Desde os primórdios dos estudos sobre matéria orgânica do solo (MOS), muitas pesquisas foram realizadas com grande avanço no aspecto metodológico para determinação dos seus constituintes. Numa descrição clássica, a MOS é uma mistura heterogênea de compostos orgânicos que podem ser de origem vegetal, animal e microbiana, nos mais diversos estágios de decomposição. Esta é historicamente dividida em duas frações principais: as substâncias não-húmicas (SNH) e as substâncias húmicas (SH).^{8,9}

As SNH são compostas por estruturas orgânicas conhecidas, tais como polissacarídeos, peptídeos, lipídeos e ácidos orgânicos liberados durante a decomposição de resíduos (vegetais e/ou animais) pelos organismos do solo ou que são exsudadas pelas raízes de plantas.¹² Já o conceito mais aceito sobre as SH é aquele que utiliza a teoria supramolecular,^{9,13} na qual estas são formadas pela interação intermolecular de estruturas orgânicas já estabilizadas através de forças atrativas fracas, como as de van der Waals, π - π e CH- π , e interações fortes, como as ligações hidrogênio. A predominância de uma ou de outra interação vai depender da força iônica, das condições de pH do solo e da estrutura da matéria orgânica do solo.

É importante destacar que as SH não possuem uma estrutura molecular definida, e o tamanho de suas unidades básicas pode variar bastante.^{9,14}

A investigação da MOS está sujeita ao método de fracionamento utilizado. Isto vai depender do objetivo do estudo, seja ele para a caracterização e identificação química ou para a quantificação ou descrição dos seus compartimentos. Esses métodos são frequentemente empregados em estudos de uso e manejo do solo.¹⁵

O fracionamento químico da MOS, que é o método empregado no presente trabalho, baseia-se nas diferentes propriedades físico-químicas da matéria orgânica, como solubilidade, carga de superfície e sorção. Esse fracionamento, em geral, é utilizado em estudos para caracterização química e estrutural dos componentes húmicos, e avaliação do grau de reatividade dos compartimentos químicos.¹⁶

Tradicionalmente, o fracionamento químico da MOS é realizado de acordo com a solubilidade das SH em meio aquoso em função do pH.¹⁷ As frações solúveis em meio alcalino são chamadas de ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF), e a fração insolúvel de humina (HU). Os extratores alcalinos mais utilizados são soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH 0,1 a 0,5 mol L⁻¹) ou de pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇ 0,1 a 0,2 mol L⁻¹) em pH 10.¹⁶

Os AH são separados dos AF mediante acidificação do meio (~pH 2,0) empregando-se soluções ácidas diluídas, geralmente HCl ou H₂SO₄.¹⁶ O AF é solúvel em meio ácido enquanto que o AH é precipitado neste meio. Estes compartimentos são separados fisicamente por centrifugação.

Os AH e AF constituem a fração mais reativa da MOS, devido a maior proporção de grupos funcionais, como carboxílicos e fenólicos, contribuindo para as propriedades químicas do solo, principalmente na capacidade de troca de cátions, complexação com metais e contaminantes do solo.⁹ Já a HU é um compartimento químico da MOS caracterizado por possuir uma forte interação com a matriz mineral do solo.¹⁸

O pré-tratamento do solo com HCl 0,1 mol L⁻¹ antes do emprego de soluções alcalinas, visa remover os carbonatos (caso ocorram) e cátions trocáveis que realizem pontes catiônicas entre moléculas orgânicas e entre essas e a superfície de minerais.¹⁶ Ao romper estas pontes catiônicas e ao solubilizar as SNH presentes na solução do solo extraem-se também os componentes orgânicos dissociados.¹⁹

Atualmente várias metodologias vêm sendo utilizadas para melhor separar os diferentes compartimentos químicos da MOS. O emprego de soluções mistas diluídas, tais como: NaOH + Uréia, DMSO + H₂SO₄, DMSO + HCl e de acetona + HCl, vêm regendo os últimos trabalhos sobre este assunto.^{20,21,22}

Estes extratores utilizados em sequência, conferem uma separação mais detalhada dos compartimentos químicos da MOS, pois rompem e solubilizam diferentes partes de sua estrutura supramolecular. A utilização de solução de NaOH + Uréia como extrator após o fracionamento químico clássico, permite o rompimento das ligações hidrogênio que agregam a fração mais recalcitrante da MOS, conhecida tradicionalmente como humina. Pelo fato da uréia ser aceptora de prótons, esta interage com os hidrogênios existentes nestas estruturas, o que provoca seletivamente o rompimento de partes da humina, geralmente associadas aos

minerais do solo.²² Extratores orgânicos como acetona ou DMSO, em meio ácido (HCl ou H₂SO₄), tendem a solubilizar a fração mais hidrofóbica da humina.^{20,21,23} Estes solventes são classificados como dipolares apróticos.²⁴ Portanto, a utilização de HCl ou H₂SO₄ faz com que aumente a tendência destes solventes em participar de transferência de prótons, o que melhora suas propriedades de solvatação tanto para a parte catiônica quanto para a parte aniônica da estrutura rompida.

O emprego de um ou de outro solvente orgânico vai depender do foco do estudo, pois até mesmo dentro de uma mesma classe de solventes existem diferenças acentuadas na sua constante dielétrica e no seu momento de dipolo.²⁴

Para a quantificação e a investigação das estruturas da MOS, as técnicas mais utilizadas são: análise elementar por combustão seca; espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), podendo ser em modo de reflectância difusa (DRIFT) ou reflectância total atenuada (ATR); espectroscopia de ressonância magnética nuclear, principalmente de hidrogênio e de carbono (RMN ¹H / ¹³C), tanto no estado líquido quanto no estado sólido; espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR); cromatografia líquida por exclusão de tamanho (HPSE); análise termogravimétrica e espectroscopia de emissão de fluorescência.^{9,25,26,27}

2.1.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C no estado sólido

A técnica de RMN ¹³C no estado sólido mais utilizada para avaliar a composição química da MOS é a de polarização cruzada em torno do ângulo mágico (CPMAS).⁸ Esta técnica é usada tanto para avaliar os diferentes grupos funcionais do ¹³C, informando sobre sua identidade estrutural,²⁸ quanto para avaliar a extensão das suas transformações no solo devido a tipo de manejo empregado.^{29,30}

No caso da polarização cruzada, os núcleos de ¹H e de ¹³C submetidos ao mesmo campo magnético precessionam a diferentes frequências. Porém, ao utilizarem-se diferentes campos de rádio frequência para cada um dos núcleos, pode-se atingir uma situação em que estes precessionam à mesma frequência nos seus respectivos sistemas girantes de coordenadas.³¹ Esta condição é conhecida como condição de Hartmann-Hahn, onde os núcleos de ¹H e de ¹³C estarão em contato térmico um com o outro, podendo ocorrer a transferência de energia entre

eles, uma vez que estes núcleos se comportam de forma idêntica nesta situação. Então, na polarização cruzada, é ajustada uma situação em que os núcleos mais abundantes (^1H , por exemplo) estejam em uma situação de não equilíbrio com uma temperatura de spins na ordem de mK, necessitando transferir energia para os núcleos mais raros, caso do ^{13}C , por exemplo.³¹

Porém, o núcleo de ^{13}C só pode efetuar a polarização cruzada com núcleos de ^1H que estejam próximos. Com isso, os núcleos de ^{13}C distantes dos de ^1H não são observados com eficiência. Para contornar este problema, alguns melhoramentos desta técnica foram desenvolvidos, tais como a polarização cruzada em torno do ângulo mágico com desacoplamento defasado (DD CPMAS RMN ^{13}C) e a polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS RMN ^{13}C). Em relação à DD CPMAS RMN ^{13}C , o desacoplador é desligado por um certo período de tempo, desta forma os carbonos protonados menos móveis relaxam via interação dipolar, podendo-se visualizar melhor os carbonos não protonados e os carbonos que possuem mobilidade, caso do CH_3 , por exemplo.³² Já na VACP/MAS RMN ^{13}C , o artifício utilizado consiste em variar a amplitude do campo magnético nos núcleos ^1H e de ^{13}C durante o tempo de contato da polarização cruzada. Este artifício minimiza os problemas decorrentes da alta rotação em torno do ângulo mágico, que causa perda seletiva dos sinais de grupos químicos com fraco acoplamento dipolar ^{13}C - ^1H .³¹

Quando se utiliza a técnica de RMN ^{13}C no estado sólido para avaliar as proporções dos diferentes grupos funcionais existentes na MOS, o espectro adquirido é dividido em diferentes faixas de deslocamentos químicos, onde cada faixa corresponde à diferentes ambientes químicos ligados aos núcleos de ^{13}C . Conhecendo-se estas faixas, as diferentes percentagens dos grupos funcionais ligados ao ^{13}C são obtidas em relação à área total do espectro. De uma maneira geral, os espectros de RMN ^{13}C podem ser divididos nos seguintes grupos funcionais e respectivas regiões: C alquil (0-45 ppm), C metoxila (45-60 ppm), C O-alquil (60-110 ppm), di-O-alquil (90-110 ppm), C aril (110-140 ppm), C O-aril (140-160 ppm), C carbonílico (160-245 ppm).^{33,34} O C alquil corresponde a metilas terminais existentes em cadeias alifáticas longas; o C metoxila corresponde a estruturas alifáticas com grupos funcionais $-\text{OCH}_3$ e $-\text{NH}_2$; o C O-alquil corresponde ao carbono existente na estrutura de carboidratos, sendo o di-O-alquil relacionado

ao carbono anomérico; C aril corresponde a estruturas conjugadas relacionadas a hidrocarbonetos aromáticos ou olefinas; C O-aril a compostos fenólicos; e C carbonílico corresponde as carbonílas existentes em ácidos carboxílicos, amidas, esterres, cetonas e aldeídos.³⁴

2.1.2. Espectroscopia de emissão de fluorescência utilizada como ferramenta de estudo da matéria orgânica do solo

Na espectroscopia de emissão de fluorescência utilizada para avaliação de substâncias húmicas de várias origens ambientais,^{35,36,37} verifica-se que o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão, bem como a eficiência de emissão de fluorescência, estão relacionados com a presença ou não nestas substâncias de estruturas aromáticas condensadas altamente substituídas e/ou cadeias alifáticas altamente insaturadas. Isto ocorre porque tais estruturas possuem, em geral, grupos ricos em elétrons π e elétrons não ligantes, tais como: C=O, C aril, O aril, quinonas e olefinas. Compostos contendo tais grupos apresentam transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$, sendo a emissão de fluorescência decorrente principalmente destes dois tipos de processos.³⁸

O fenômeno da fluorescência é mais provável de ocorrer em compostos nos quais a transição de menor energia é a do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Isto acontece porque tais transições têm uma maior eficiência quântica de emissão de fluorescência, decorrente de uma maior absorvidade molar, de 100 a 1000 vezes maior que para um processo $n \rightarrow \pi^*$. Assim, o tempo de vida do estado excitado numa transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é menor (10^{-7} a 10^{-9} s) do que numa transição $n \rightarrow \pi^*$ (10^{-5} a 10^{-7} s).³⁸

Em uma transição $n \rightarrow \pi^*$, o cruzamento intersistema aumenta a probabilidade de formar um estado excitado tripleto, aumentando a emissão de radiação na forma de fosforescência, não de fluorescência.

Algumas variáveis podem diminuir a eficiência de emissão de fluorescência molecular ou deslocar o $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão. São estas: menor rigidez estrutural, maior temperatura da solução, tipo de solvente, pH e presença de outras espécies supressoras de fluorescência, tais como os metais pesados.^{38,39,40} Em moléculas flexíveis ocorre a perda de energia na forma de desativação não-radiativa devido ao aumento do processo de conversão interna e relaxação vibracional. Já o aumento da temperatura provoca a diminuição da intensidade de emissão de fluorescência,

devido ao aumento da frequência de colisões entre as espécies em solução favorecendo a transferência de energia da molécula excitada para o solvente (conversão externa). A variação do caráter prótico e da polaridade do solvente afetam a energia do estado excitado, isto explica porque algumas substâncias não fluorescem ou apresentam pouca fluorescência em solventes apolares, tendo comportamento diferente em solventes polares e próticos. A modificação do pH pode alterar a emissão de fluorescência e o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$, principalmente em compostos aromáticos com anéis substituintes ácidos ou básicos, sendo diferentes quando estas espécies estão protonadas ou desprotonadas. Já a variação da fluorescência devido à presença de metais pesados ocorre pela desativação do estado excitado singleto, favorecendo o estado tripleto.

Atualmente, a espectroscopia de emissão de fluorescência em solução vem sendo utilizada pelos químicos de solo para avaliar o grau de humificação da MOS e o efeito da variação do pH, da força iônica e a interação dos grupos funcionais presentes nestas substâncias com metais.²⁶⁻⁴¹

Quando se utiliza esta técnica para avaliar o grau de humificação da MOS é importante dizer que quase todos os métodos empregados para este fim estão baseados no pressuposto de que o aumento da policondensação aromática é o principal responsável para o deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ e pelo aumento da emissão de fluorescência.²⁶⁻⁴⁵ Tal pressuposto tem com base a teoria macromolecular.⁸ Esta teoria parte da hipótese de que o aumento da complexidade estrutural devido à formação de substâncias aromáticas com um alto grau de condensação é a principal responsável pela formação das SH no solo.

Os principais índices de emissão de fluorescência gerados em solução aquosa para avaliar o grau de humificação da MOS²⁶⁻⁴⁵ são: Zsolnay *et al.*,⁴⁴ que após a excitação da amostra em 240 nm considera a razão entre a área da quarta parte do espectro de emissão pela área da primeira parte (A_4/A_1); Kalbitz *et al.*,⁴⁵ que após a excitação da amostra em varredura sincronizada, ou seja, com excitação a cada 55 nm ($\Delta\lambda = 55$), considera a razão entre a intensidade máxima de fluorescência da região mais deslocada para o vermelho pela intensidade máxima de fluorescência da região mais deslocada para o azul ($I_{\text{vermelho}}/I_{\text{azul}}$); e o de Milori *et al.*,²⁶ que após excitar a amostra em 465 nm, considera a razão entre área total de emissão de fluorescência pela concentração de carbono da amostra em solução.

2.1.3. Análise termogravimétrica aplicada para o estudo da matéria orgânica do solo

Neste tipo de técnica, a perda de massa do composto ou substância é monitorada através da variação de temperatura pelo tempo, também conhecida como taxa de decomposição térmica. Como informação, obtém-se uma resposta do nível de resistência térmica da MOS e/ou dos seus compartimentos químicos.

As diferenças de perda de massa (Δm) são verificadas pelo termograma obtido, e este é dividido em diferentes regiões ou faixas de temperatura. De 105 a aproximadamente 400 °C é verificada a perda de massa relacionada a estruturas contendo cadeias laterais alifáticas, enquanto que de 400 a aproximadamente 600°C é verificada a perda de massa de núcleos aromáticos.^{46,47} Acima destes valores de temperatura, a perda de massa pode ser atribuída a estruturas recalcitrantes termicamente que podem estar associadas a frações minerais presentes na MOS.^{47,48} Ao fazer a relação entre a perda de massa de estruturas de cadeia alifática pela perda de massa de núcleos aromáticos obtém-se um índice de estabilidade ou de resistência térmica.⁴⁹

Com a derivada da TGA (DTGA) pode-se obter informações complementares, tais como o deslocamento dos picos máximos de temperatura de termod decomposição. O deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas, pode ser um indicativo do aumento de estruturas de difícil decomposição, ou seja, compostos ou substâncias que seriam mais resistentes à oxidação microbiana.

Outra informação interessante obtida pela DTGA é a temperatura de perda de alguns grupos funcionais importantes existentes na estrutura da MOS ou de seus compartimentos químicos. De 105 a 200 °C ocorre perda de água de hidratação; de 200 a 300 °C ocorre decomposição de hidroxilas e de grupos carboxílicos; de 300 a 400 °C ocorre decomposição de carboidratos e/ou de compostos alifáticos; e de 400 a 600 °C ocorre a perda de carbono de compostos aromáticos.⁴⁷⁻⁵⁰

2.2. MODIFICAÇÕES NA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO IMPOSTAS PELA INTRODUÇÃO DE NOVAS ESPÉCIES VEGETAIS

Modificações no ecossistema terrestre podem influenciar na composição química da MOS, uma vez que sua formação é dependente das condições ambientais.⁸ Por exemplo, práticas de florestamento e/ou reflorestamento podem alterar o seu conteúdo e a sua composição química.⁵⁰ No entanto, os resultados de

estudos sobre a mudança de uso do solo são muitas vezes conflitantes, e a magnitude do impacto sobre a qualidade e a quantidade desta matéria orgânica **pode** depender do tipo de solo, da espécie florestal, da idade do plantio, da localização geográfica, do clima, entre outros fatores.^{3,6,7,51} Balieiro *et al.*⁵², observaram uma diminuição do estoque de carbono do solo após cinco anos de introdução de *Eucalyptus* em uma área de pastagem em um Planossolo no RJ. No entanto, em solos subtropicais de altitude sob plantio de *Pinus taeda*, observou-se tanto a elevação dos estoques de carbono em um Nitossolo em SC, após 20 anos de cultivo,¹¹ bem como uma diminuição de carbono após 30 anos de plantio em um Neossolo no RS.^{50,53}

Além dos estoques de carbono, os estoques de nitrogênio também podem variar com a introdução de novas espécies arbóreas. Guo *et al.*³ observaram uma diminuição de 15% nos estoques deste elemento em Cambissolo sob pastagem que receberam a introdução de *Pinus* na Austrália. Este fenômeno também foi observado na região sul do Brasil, onde foi reportada uma diminuição média de 42% dos conteúdos de nitrogênio em um Neossolo que sofreu a mesma transição.⁵⁰

Os estoques de carbono dos compartimentos químicos da MOS também podem atuar como bons indicadores do impacto do reflorestamento e/ou florestamento sobre a dinâmica da MOS.^{54,55} Isto ocorreu devido à redistribuição do carbono destes compartimentos em virtude da mudança da qualidade da vegetação. O plantio de *Pinus*, por exemplo, pode diminuir os conteúdos de carbono de ácidos fúlvicos na MOS,⁵⁶ enquanto que a de *Eucalyptus* pode promover seu incremento.⁵⁷ Resultados diferentes foram obtidos por Lima *et al.*⁵⁴. Neste caso, a introdução de *Eucalyptus* em antigas áreas de pastagens degradadas promoveu um aumento do estoque de AH e de HU na camada 0-10 cm de um Latossolo Vermelho localizado a uma altitude inferior. Em contrapartida, observou-se um aumento do estoque de ácidos húmicos até 20 cm de profundidade para a mesma classe de solo localizado em uma altitude superior. O comportamento diferente foi atribuído à diferença da mineralogia (proporções de gibbsita e caulinita) e do microclima existente nas duas áreas. Ambos os fatores afetaram a taxa de decomposição da MOS e os seus mecanismos de estabilização.

Trabalhos realizados em solos florestados por diversas espécies nos Estados Unidos e na Etiópia mostraram que o AF é mais aromático que o AH.^{20,58} Além disso,

dependendo da espécie florestal e da classe de solo, pode haver uma variação dos compartimentos mais hidrofóbicos da MOS.²⁰

Em estudos recentes sobre o impacto da introdução de *Pinus* na MOS de um Neossolo localizado na Serra Gaúcha, foi observado um aumento da recalcitrância química e de grupos carboxílicos na estrutura da matéria orgânica após 30 anos de plantio desta espécie.⁵³ Porém avaliações realizadas com $\delta^{13}\text{C}$ neste mesmo solo verificaram que tais efeitos começam a ocorrer somente a partir de três décadas de plantio, começando pelas camadas superficiais.⁵⁰ No entanto, até o presente estudo, a maioria dos trabalhos sobre o impacto da plantação de espécies exóticas na MOS, compreendendo as regiões brasileiras, têm-se centrado principalmente em seus estoques e com maior ênfase nas plantações de *Eucalyptus*.

2.3. QUIMIOMETRIA APLICADA A QUÍMICA DE SOLO

A quimiometria consiste na aplicação de métodos estatísticos ou matemáticos em dados de origem química e tem o intuito de enriquecer a discussão dos mesmos. Na química de solo a quimiometria entra como uma ferramenta indispensável para otimização dos resultados obtidos dada a grande quantidade de variáveis avaliadas e a utilização cada vez mais recorrente de instrumentação analítica que necessita de um melhor tratamento do sinal observado. Na literatura, a quimiometria está mais relacionada com a estatística multivariada.⁵⁹

Na estatística univariada, a análise de variância (ANOVA) é a ferramenta empregada para comparar dois ou mais conjuntos de dados. Isto é realizado aplicando-se o Teste de Fischer.⁴¹ Outra característica da ANOVA é que ela pode ser realizada para um ou mais fatores. Um fator nada mais é do que um tratamento, este pode ser uma área, uma droga terapêutica ou um aditivo químico, enfim algo que tenha influência sob as variáveis avaliadas. Por exemplo, quando é envolvido somente um fator, a análise é chamada de *one-way* ANOVA, com dois fatores é chamada de *two-way* ANOVA, e assim por diante. O segundo passo da estatística univariada é aplicar os testes de médias. Estes podem analisar as médias duas a duas, contra um controle ou fazer comparações múltiplas. Os testes mais utilizados nestes casos são os de Tukey, Dunnet, Duncan, Bonferroni e Scheffé.⁴¹⁻⁴³

Na estatística multivariada pode ocorrer a análise descritiva dos fenômenos observados, a verificação estatística da existência ou não de separação ou

similaridade entre diferentes grupos, além do emprego de calibração multivariada. Isto pode ser realizado para diversas variáveis simultaneamente⁶⁰ como também para a interpretação de um espectro, por exemplo.^{61,62} Uma das técnicas mais utilizadas neste caso é a análise de componentes principais (ACP). A ACP consiste na manipulação de uma matriz de dados com o intuito de resumir os resultados em um número menor de componentes, chamados de componentes principais (CP's). Estes componentes possuem informações que estão relacionadas às amostras, chamados de autovalores ou *scores* (projeção das amostras no espaço) e as variáveis, onde seus coeficientes são chamados de autovetores ou *loadings* (ângulo do vetor de direção). Quando existe a junção de *loadings* e *scores* num mesmo gráfico, este é chamado de *biplot* (Figura 1).

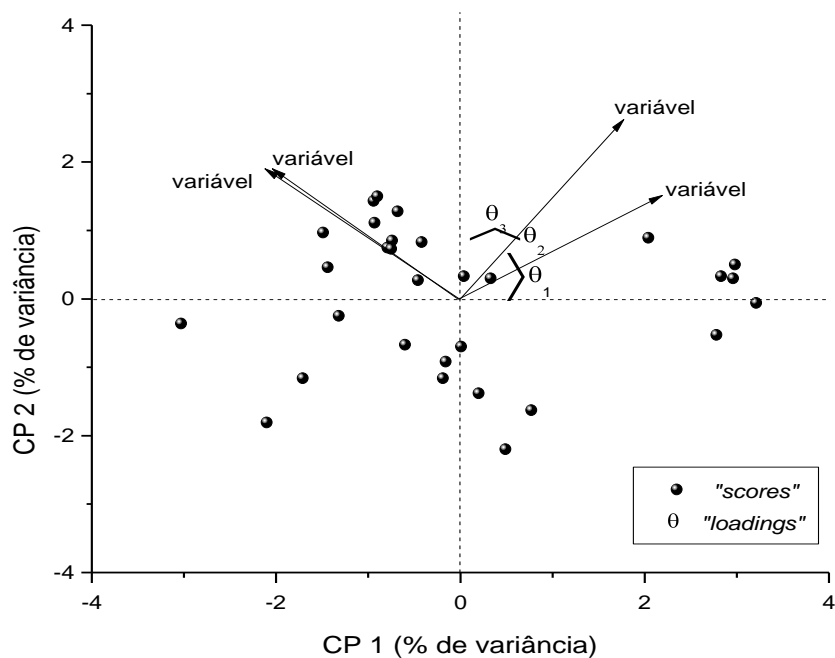


Figura 1. Exemplo de um gráfico *biplot* de uma ACP.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. LOCAL DE ESTUDO E COLETA DE AMOSTRAS

A área de estudo está localizada a 940 m de altitude no Planalto Catarinense, no município de Lages, Estado de Santa Catarina, Brasil (27° 48'63"S e 50° 16'11"W), com temperatura média anual de 17 °C e precipitação média anual de 1.550 mm.⁶³ O solo é classificado como Cambissolo Húmico alumínico⁶⁴ e apresenta uma distribuição granulométrica média de 294 g kg⁻¹ de argila, 302 g kg⁻¹ de silte e 404 g kg⁻¹ de areia. Dentro de uma área de 2 hectares, amostras de solo foram coletadas em fevereiro de 2008 em três profundidades (0-5, 5-10 e 10-15 cm) e em três ambientes diferentes em relação à vegetação do solo: pastagem nativa (principalmente *Paspalum notalum* e *Paspalum plicatum*) (PN) e monocultura de *Pinus taeda* com 10 (P10) e com 14 anos (P14) de idade com espaçamento entre árvores de 2,5 x 2,5 m. Todas as áreas de florestamento tinham livre acesso para animais (bois e cavalos). O manejo florestal, principalmente a retirada de árvores, variou de uma área para outra, fazendo que quantidade de árvores remanescentes fosse diferente em cada área. Do quarto ao oitavo ano de plantio, as áreas sofreram cerca de 3 a 4 desramas. Ambas as áreas de plantio se encontravam sob pastagem nativa antes do florestamento, sendo que nenhuma delas recebeu adubação ou corretivo para acidez do solo. Em cada ambiente foram abertas três trincheiras localizadas na mesma posição da paisagem e cerca de 25 ± 5 m de distância umas das outras. Em cada trincheira aberta, após a remoção da liteira e da vegetação superficial, foram coletadas três amostras deformadas de solo de suas paredes internas, a fim de fazer uma amostra de campo composta para cada profundidade. Antes Adicionalmente foram coletadas amostras de acículas de *Pinus* e da vegetação da parte aérea da pastagem. A densidade do solo (Ds) foi determinada pelo método do anel volumétrico coletando-se amostras indeformadas com anéis de aço (2,0 cm de altura x 5,0 cm de diâmetro) em cada trincheira e em cada profundidade.⁶⁵ As amostras de solo deformadas e a vegetação foram secas à temperatura ambiente, trituradas em almofariz e passadas em peneira com malha de 2,0 mm para análises posteriores.

3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- Espectrofotometro de absorção atômica de chama (FAAS) (Perkin Elmer, 2380) do Departamento de Solos da UFRGS;
- Fotômetro de chama (Digimed, NK 2000) do Departamento de Solos da UFRGS;
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer Optima 7300 DV) do Departamento de Solos da UFRGS;
- Analisador elementar CHN (Perkin Elmer, 2400) do Instituto de Química da UFRGS;
- Espectrofotômetro UV-vis (PG Instruments) do Instituto de Química da UFRGS;
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável (Varian Inova) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR);
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (Varian 640 IR) do Instituto de Química da UFRGS;
- Espectrofluorímetro (Shimadzu RF 5301 PC) do Instituto de Química da UFRGS;
- Analisador termogravimétrico (TGA-Q5000 IR) do Instituto de Química da UFRGS;
- Estufa do Instituto de Química da UFRGS;
- Centrífuga do Instituto de Química da UFRGS;
- Balança analítica do Instituto de Química da UFRGS;
- Agitador horizontal do Instituto de Química da UFRGS;
- Agitador magnético do Instituto de Química da UFRGS.

3.3. ESTOQUES E COMPARTIMENTOS QUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS

3.3.1. Caracterização química do solo e da vegetação

As análises químicas de solo foram realizadas de acordo com Tedesco *et al.*⁶⁶. O pH do solo foi medido em água destilada ($\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) em uma relação

solo:solução de 1:2,5. Os cátions trocáveis Ca^{+2} , Mg^{+2} e Al^{+3} , foram extraídos com solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e quantificados por espectroscopia de absorção atômica de chama. O teor de K^{+} trocável foi determinado por fotometria de chama após extração com solução Mehlich 1. A capacidade efetiva de troca de cátions (CTC_E) foi calculada pela soma dos quatro cátions trocáveis e, posteriormente, a saturação da CTC_E por Al^{+3} ($\text{Al}_{\text{saturação}}$) foi estimada. A acidez potencial ($\text{H}^{+} + \text{Al}^{+3}$) foi estimada pela titulação com NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ após a extração do solo com $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 7,0. A composição química das amostras de vegetação foi determinada em extratos de ácido sulfúrico, após digestão das amostras secas empregando-se os mesmos equipamentos.⁶⁶

3.3.2. Fracionamento químico da matéria orgânica do solo

O fracionamento químico da MOS foi adaptado a partir dos métodos de Dick *et al.*⁶⁷, Spaccini *et al.*²⁰ e Song *et al.*²¹, sendo realizado em triplicata (Figura 2).

Para a remoção da matéria orgânica particulada (MOP), com densidade $<1,0 \text{ g cm}^{-3}$, e para a extração simultânea das substâncias não-húmicas, 50 mL de água destilada foram adicionados a 10 g de solo sendo a suspensão agitada mecanicamente por 2 h. A seguir, a suspensão foi centrifugada (10 min, 15.000 g) e o sobrenadante filtrado através de uma membrana de papel ($0,45 \mu\text{m}$). Este procedimento foi repetido três vezes. A MOP retida no filtro foi descartada e o extrato contendo as substâncias não-húmicas extraíveis em água ($\text{SNH}_{\text{H}_2\text{O}}$) teve seu volume medido e mantido a $4 \text{ }^\circ\text{C}$. O solo restante foi tratado com solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para remover as substâncias não-húmicas extraíveis em ácido (SNH_{HCl}), seguindo o mesmo procedimento descrito para a extração com água. O fracionamento químico das substâncias húmicas foi realizado na amostra de solo contendo a MOS coloidal (C_{CO}), ou seja, amostra de solo livre de MOP e de substâncias não-húmicas ($\text{SNH}_{\text{H}_2\text{O}} + \text{SNH}_{\text{HCl}}$).

Nestas amostras foram adicionados 50 mL de solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a suspensão foi agitada mecanicamente durante 3 h. O extrato alcalino contendo as substâncias húmicas extraíveis (SHE) foi separado por centrifugação (10 min, 15.000 g) e este procedimento foi repetido até que o sobrenadante ficasse límpido. Entre 10 e 12 extrações foram realizadas para a extração completa das SHE. Depois de medir o volume total do extrato alcalino e da remoção de uma alíquota de 10 mL,

o pH foi ajustado para 2,0 com solução de HCl 4,0 mol L⁻¹ e a suspensão foi deixada em repouso por 24 h. O ácido húmico (AH) precipitado foi separado do ácido fúlvico (AF) por centrifugação (10 min, 15.000 g)

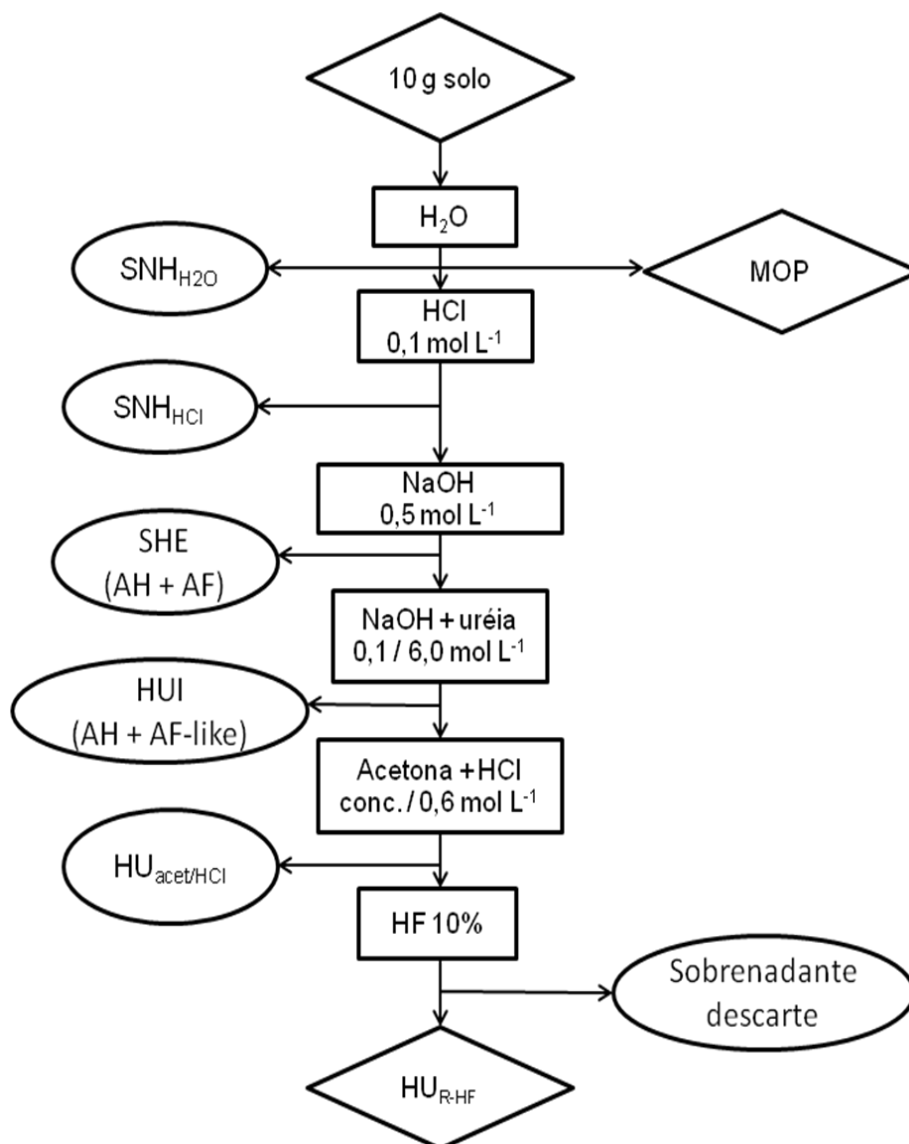


Figura 2. Esquema simplificado do fracionamento químico da MOS.

O fracionamento da humina (HU) foi realizado na amostra de solo restante pela adição de 50 mL de solução NaOH 0,1 mol L⁻¹ + uréia 6,0 mol L⁻¹ (1:1 v/v) sendo a suspensão agitada por 3 h. O extrato de base / uréia foi separado por centrifugação (10 min, 15.000 g). Este procedimento foi repetido até que o sobrenadante ficasse límpido (6 extrações). O extrato alcalino contendo a fração

mais hidrofílica da humina (HUI) foi acidificado com solução de HCl 4,0 mol L⁻¹ até pH 2,0 e deixado decantar por 24 h. O ácido húmico-like (AH-like) precipitado foi separado do ácido fúlvico-like (AF-like) solúvel por centrifugação (10 min, 15.000 g).

Os compartimentos químicos AH e AH-like foram purificados por tratamento com solução de HCl + HF 5% / 5 % (v/v) sob agitação mecânica durante 2 h, repetindo-se três vezes o procedimento. Após lavagem com água destilada (3x), os AH purificados foram secos sob vácuo a 60 °C. As soluções de AF e AF-like (pH 2,0) foram purificadas por passagem em resina XAD-8 e, em seguida, eluídas com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. O eluato foi acidificado com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH 2,0, mantendo-se uma agitação magnética por 3 h para assegurar a protonação dos grupos carboxílicos destas frações. Finalmente, os compartimentos AF foram dialisados em membranas de *cut-off* de 1 kDa (Sigma Aldrich) até teste negativo para cloreto com solução concentrada de AgNO₃, sendo secos em estufa a 60 °C.⁶⁸

A MOS insolúvel após a extração com NaOH + Uréia corresponde ao compartimento químico mais hidrofóbico da humina. A esta foram adicionados 50 mL de uma solução de acetona + HCl 0,6 mol L⁻¹ (8:2 v/v) sendo retirada a fração da HU conhecida como HU_{acet/HCl}.²³ Esta fração possui uma hidrofobicidade intermediária entre a HUI e a MOS residual do solo. A suspensão foi agitada por 3 h e o extrato foi separado por centrifugação (10 min, 15.000 g). O procedimento foi repetido até o sobrenadante tornar-se incolor (4 extrações), sendo seu volume reduzido em rotavapor até o volume de ~10 mL e seco em estufa a 60 °C.

3.3.3. Desmineralização do solo com solução de HF 10%

Para a desmineralização das amostras de solo inteiro e do solo contendo somente a MOS coloidal (item 3.3.2.), 10 g de amostra foi tratado com 30 mL de HF 10% (v/v).⁶⁹ A suspensão foi mecanicamente agitada por 2 h, centrifugada (10 min, 15.000 g) e o sobrenadante devidamente descartado. Este procedimento foi repetido sete vezes e o resíduo sólido contendo a MOS enriquecida (MOS_{HF}) foi lavado três vezes com água destilada, sendo a fração seca em estufa a 60 °C.

Após a extração da fração HU_{acet/HCl}, o resíduo de solo foi tratado com 30 mL de HF 10%⁷⁰ para enriquecer a fração mais hidrofóbica da humina (HU_{R-HF}) (Figura 2) empregando-se o mesmo procedimento utilizado para o solo.

3.3.4. Análise elementar por combustão seca

Foram obtidos por combustão seca os teores de C e de N do solo inteiro; do solo contendo apenas a MOS coloidal (C_{CO} e N_{CO}), da MOS_{HF} (C_{HF} e N_{HF}); do resíduo da extração da SHE; do resíduo da extração da HUI; das amostras de vegetação e das frações de AH e AF purificados.

As relações C:N e $C_{HF}:N_{HF}$ foram calculados para o solo inteiro (C_T e N_T) e para o solo contendo somente a MOS coloidal (C_{CO} e N_{CO}). Posteriormente, o fator R (R e R_{CO}) foi estimado. Fator R é a relação entre C:N antes e após o tratamento HF.⁷¹ A recuperação de C após tratamento com solução de HF 10% (C_R) foi calculado usando a equação 1.

$$C_R (\%) = M_R (\%) \times [C_{HF} / (C_T \text{ ou } C_{CO})] \quad (1)$$

Nesta equação, M_R é a proporção de massa remanescente após tratamento com HF 10% em amostras secas em estufa a 60 °C. O enriquecimento em C e em N após o tratamento com HF do solo inteiro (C_E e N_E) e da amostra contendo apenas o SOM coloidal (C_{ECO} e N_{ECO}), foi calculado dividindo-se o teor do elemento na amostra tratada pelo seu teor na amostra não tratada.

3.3.5. Quantificação dos compartimentos químicos da matéria orgânica do solo por combustão úmida

A concentração de C nos extratos de SNH_{H_2O} , de SNH_{HCl} , alcalino (C_{SHE}) e no extrato de AF (C_{AF}) foi determinada por combustão úmida. Após quatro horas de reação a 60 °C na presença de uma solução de $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ 1,25 mol L⁻¹, foi determinada a absorbância em $\lambda = 580$ nm por absorção molecular.⁶⁸ A curva de calibração foi preparada com seis soluções de D-frutose (P.A) com concentrações variando de 0 a 200 mg C L⁻¹.

O teor de C contido na forma de ácidos húmicos (C_{AH}) foi calculado pela diferença: $C_{SHE} - C_{AF}$. O teor de C componentes orgânicos dissociados (C_{COD}) foi obtido pela soma dos teores de C das substâncias não-húmicas ($C_{H_2O} + C_{HCl}$). O teor de C da HUI (C_{HUI}) foi obtido pela diferença do teor de C do solo após a extração da SHE e o teor de C do solo após a extração com NaOH + Uréia. Por fim, o teor de C

da MOS após esta última extração (C_{HUH}) foi considerado como aquele que contém tanto a $HU_{acet/HCl}$ quanto a humina residual (HU_{R-HF}).

A proporção (%) dos compartimentos químicos da MOS em relação ao carbono da MOS do solo inteiro e em relação ao carbono da MOS coloidal foram obtidos pela equação 2.

$$\%CQ = (\text{teor de C CQ} / \text{teor de C ou } C_{CO}) \times 100 \quad (2)$$

Nesta equação, %CQ é a proporção (%) de carbono do compartimento químico, CQ é o teor de carbono do compartimento químico, C o teor de carbono da MOS do solo inteiro e C_{CO} o teor de carbono da MOS coloidal. As proporções (%) dos compartimentos químicos C_{MOP} e C_{COD} foram obtidas com base no teor de C da MOS do solo inteiro. As proporções (%) dos outros compartimentos químicos da MOS foram obtidas com base no teor de C da MOS coloidal (C_{CO}).

3.3.6. Cálculo dos estoques de carbono e de nitrogênio

Os estoques de C e de N ($Mg\ ha^{-1}$) no solo inteiro, do solo contendo apenas a MOS coloidal e dos diferentes compartimentos químicos da MOS foram calculados de acordo com Sisti *et al.*⁷² pela equação 3.

$$\text{estoque do elemento} = (\text{elemento presente na amostra} \times Ds \times c) \quad (3)$$

Nesta equação, Ds é a densidade do solo ($Mg\ m^{-3}$) do ambiente de referência (PN) e c é a espessura da camada de solo analisada (m).

3.3.7. Tratamento dos dados

Os dados foram analisados considerando-se um experimento em faixas. Os resultados dos diferentes compartimentos químicos da MOS (C_T , C_{TCO} , N_T , N_{TCO} , C_{MOP} , C_{COD} , C_{AF} , C_{AH} , C_{SHE} , C_{HUI} , C_{HUH} , $C_T:N_T$ e $C_{TCO}:N_{TCO}$) e das percentagens de carbono dos compartimentos químicos ($\%C_{AF}$, $\%C_{AH}$, $\%C_{HUI}$, $\%C_{MOP}$ e $\%C_{COD}$) foram submetidos à análise de componentes principais (ACP) e a análise de variância multivariada (MANOVA) para verificar diferenças entre os ambientes, as profundidades e a existência ou não de interação entre ambiente e profundidade

(InfoStat). Os resultados das propriedades químicas do solo, da vegetação e da densidade do solo foram analisados por média e desvio padrão.

3.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DA MOS AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS

Os compartimentos químicos da MOS e da MOS_{HF} obtidos no estudo 1 foram caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas e termogravimétricas.

3.4.1. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹³C no estado sólido com polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS RMN ¹³C)

Os espectros de VACP/MAS RMN ¹³C da MOS_{HF} foram obtidos num espectrômetro com frequências de 500 e 125 MHz do ¹H e do ¹³C, respectivamente. A polarização cruzada em torno do ângulo mágico com amplitude variável (VACP/MAS) foi aplicada com um tempo de contato de 1 ms, obtendo-se uma aquisição de 8192 transientes.

A fim de obter-se uma boa qualidade de sinal, as amostras de MOS_{HF} foram resuspensas em H₂O destilada e, após 2 h de repouso, as mesmas foram centrifugadas (5 min, 25.000 g). Por ser mais leve, a MOS depositou-se acima dos grãos de quartzo, sendo seca em estufa (60 °C), separada com espátula e triturada em almofariz para análise. O teor de C das amostras resuspensas encontra-se na tabela 1.

A distribuição relativa dos diferentes grupos de carbono foi determinada pela área dos sinais dos espectros de RMN ¹³C, sendo atribuídos os seguintes grupos funcionais: C alquil (0-45 ppm); C alquil-N e C metoxila (45-60 ppm); C O-alquil (60-110 ppm), dividida entre C de carboidratos e de álcool (60-95 ppm) e C de carboidratos (95-110 ppm); C aromático (110-160 ppm), dividido entre C aril (110-140 ppm) e C O-aril (140-160 ppm); e C carbonílico de COOH e amidas (160-185 ppm).^{33,34} A relação C alquil / C O-alquil também foi calculada.³⁰

3.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (FTIR) e de reflectância difusa (DRIFT)

Os espectros de FTIR das frações AH e AF e AH-like e AF-like purificadas (item 3.3.2) foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra:KBr relação de 1:100). Os espectros das amostras de $HU_{\text{acet/HCl}}$ foram obtidos em janela de NaCl. Também foram obtidos espectros de DRIFT da MOS_{HF} e da $HU_{\text{R-HF}}$, ambas enriquecidas com HF 10%.

Todas as amostras foram previamente secas sob vácuo ($\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 24 h. O espectro foi varrido de 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando-se resolução de 4 cm^{-1} , aquisição de 32 scans por amostra e empregando-se o espectro do ar como “back ground”.

As bandas de absorção dos espectros de AH, AF, AH-like e AF-like foram atribuídas segundo Tan⁷³ e Farmer.⁷⁴ O índice de aromaticidade ($I_{\text{C=C}}/I_{\text{C-H}}$)⁷⁵ foi calculado dividindo-se a intensidade de absorção em torno de 1630 cm^{-1} com a intensidade de absorção em 2920 cm^{-1} . O valor da intensidade foi obtido a partir do “software” do equipamento depois de estabelecer-se uma linha de base entre 1700 e 1500 cm^{-1} e entre 3000 e 2800 cm^{-1} , respectivamente. Para a obtenção do índice de aromaticidade (FTIR) foram adquiridos três espectros de cada amostra.

A fim de comparar os espectros entre as amostras, foram calculadas as intensidades relativas (RI) dos picos principais, sendo expressas em percentagem. Estas foram obtidas dividindo-se a intensidade de um pico distinto (por exemplo, em torno de $2920, 1720, 1630, 1540, 1080\text{ cm}^{-1}$) pela soma das intensidades de todos os picos estudados, sendo o resultado multiplicado por 100.⁷⁶ Os parâmetros para a determinação de uma dada intensidade de pico foram as seguintes: Base 1/ pico /Base 2 (todos em cm^{-1}) $3100/2920/2800$; $1800/1720/1700$; $1700/1630/1500$; $1600/1540/1490$; $1200/1080/900$.⁵³

3.4.3. Espectroscopia de emissão de fluorescência

Soluções com concentrações de 20 mg L^{-1} de AH e de AF purificados foram preparadas em NaHCO_3 $0,05\text{ mol L}^{-1}$ a pH 8,0. Espectros de emissão de fluorescência foram adquiridos no modo de emissão num espectrofluorímetro utilizando os seguintes parâmetros: slit de 10 nm para excitação e de 5 nm para emissão, velocidade de leitura de 20 nm s^{-1} e janela de 350 a 700 nm . As amostras foram excitadas em 465 nm para obtenção da área de emissão correspondente

(A_{465}).²⁶ O índice de fluorescência foi obtido dividindo-se A_{465} pelo teor de C destes compartimentos químicos (Tabela 1).

Tabela 1. Teor de carbono das amostras de MOS_{HF} , AH e AF (purificados) utilizadas para as análises de VACP/MAS RMN ^{13}C e de emissão de fluorescência de um Cambissolo sob pastagem nativa (PN) e *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.

Ambientes	PN			P10			P14		
Prof. (cm)	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15
	-----g kg ⁻¹ -----								
* MOS_{HF}	246	208	166	344	266	242	349	270	294
AH	521	530	521	512	535	512	532	553	544
AF	435	389	427	425	414	367	420	460	367

Prof. = profundidades; * MOS_{HF} resuspensa em H_2O destilada; C analisado por combustão seca de amostras compostas por três repetições de campo.

3.4.4. Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) dos compartimentos químicos AH, AH-like e $HU_{acet/HCl}$ foi realizada sob atmosfera de ar estático, utilizando-se $8,0 \pm 2,0$ mg de amostra. A massa inicial foi estabilizada a $45\text{ }^\circ\text{C}$ e a taxa de aquecimento foi de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até temperatura de $105\text{ }^\circ\text{C}$ com um tempo de espera de 5 min. Posteriormente, a taxa de aquecimento foi de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $700\text{ }^\circ\text{C}$. As curvas de termod decomposição foram divididas em três regiões de acordo com a perda de massa ao longo do aquecimento: região 1 (105 a $400\text{ }^\circ\text{C}$), para estruturas alifáticas; região 2 (400 a $600\text{ }^\circ\text{C}$), para estruturas contendo núcleos aromáticos e região 3 ($>600\text{ }^\circ\text{C}$) para estruturas térmicamente muito estáveis, ou seja, térmicamente recalcitrantes.^{46,47,48} Foi calculado o índice de estabilidade térmica (resistência à termod decomposição) pela razão entre a perda de massa da segunda (400 a $600\text{ }^\circ\text{C}$) pela primeira região (105 a $400\text{ }^\circ\text{C}$).⁴⁹ O maior valor do índice indica maior recalcitrância química do material estudado.

Com os dados da TGA foram obtidos os picos de decomposição térmica pela derivada da análise termogravimétrica (DTGA) realizada pelo programa Origin 8.0.

3.4.5. Tratamento dos dados

Para os índices de FTIR e de fluorescência, para as proporções das áreas dos sinais dos espectros de RMN ^{13}C e para as perdas de massa obtidas por TGA, não foi utilizada análise estatística, uma vez que os resultados foram obtidos de amostras compostas pelas três repetições de campo.

Os espectros de AF e AH avaliados por FTIR também foram obtidos de amostras compostas, porém foram realizadas repetições químicas destas frações onde os índices e as percentagens das intensidades relativas dos picos principais (RI) foram tratados pela classificação multivariada de componentes principais (ACP) (InfoStat). O teste de Mahalanobis (SAS Institut) também foi utilizado para verificar a significância das separações entre os grupos avaliados pela ACP.

3.5. RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE SOLO E DE CARVÃO E ÍNDICES DE FLUORESCÊNCIA

3.5.1. Origem das amostras

Para este estudo foram utilizadas as amostras de AH da camada de 0-5 cm de um Cambissolo Húmico (descrito no item 4.1.3) e de AH extraído de carvão mineral proveniente de Candiota (RS) já estudado por Dick *et al.*⁷⁷. Os AH extraídos de carvão mineral e de solo possuem composição química diferenciada, principalmente em relação aos teores de C aromático e razão O:C atômica.⁷⁷

3.5.2. Índices de fluorescência em misturas de ácido húmico de carvão e de solo

As frações de AH foram misturadas nas seguintes proporções $\text{AH}_{\text{carvão}} / \text{AH}_{\text{solo}}$ (% , m/m): 0/100; 30/70; 40/60; 50/50; 60/40; 70/30; 100/0. A partir destas misturas sólidas, foram preparadas soluções de concentração de 20 mg AH L^{-1} em NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} a pH 8,0 e em NaHCO_3 0,10 mol L^{-1} a pH 9,0.

Os espectros de emissão de fluorescência foram adquiridos no modo de emissão num espectrofluorímetro utilizando os seguintes parâmetros: slit de 10 nm para excitação e de 5 nm para emissão, velocidade de leitura de 20 nm s^{-1} e janela de 240 a 700 nm.

Estes espectros foram obtidos de acordo com os seguintes métodos: excitação em 465 nm para obtenção da área de emissão correspondente (A_{465}), sendo um índice de fluorescência obtido dividindo-se A_{465} pelo teor de C desta fração;²⁶ excitação em 240 nm para obtenção da área de emissão correspondente, onde um índice de fluorescência foi obtido dividindo-se a quarta parte da área do espectro (A_4) pela primeira parte (A_1);⁴⁴ outro índice de fluorescência foi obtido através de uma adaptação dos métodos Kalbitz *et al.*⁴⁵ e Zsolnay *et al.*⁴⁴. Neste procedimento as amostras foram excitadas no modo sincronizado, com intervalos de 55 nm ($\Delta\lambda = 55$), dividindo-se a quarta parte da área do espectro (A_4) pela primeira parte (A_1).

3.5.3. Nitração dos ácidos húmicos de solo e seu efeito no comportamento espectral da emissão de fluorescência

Amostras de AH_{solo} ($n = 2$) foram colocadas para reagir com soluções de 5, 10 e 20% de HNO_3 conforme método adaptado de Fong *et al.*⁷⁸. O procedimento foi feito em placa de aquecimento, com a temperatura da solução controlada entre 60 e 65 °C, sob agitação magnética, por 60 min e na proporção de 10 mg de AH para 20 mL de solução ácida. Após o procedimento, as amostras foram centrifugadas com água destilada (10 min, 15.000 g) para retirar o excesso de ácido nítrico e a seguir foram secas em estufa (60 °C).

As análises de fluorescência foram realizadas em soluções preparadas em meio de $NaHCO_3$ 0,05 mol L⁻¹ com as amostras secas seguindo o mesmo procedimento do item 3.5.2.

3.5.4. Determinação de grupos carboxílicos

Nas misturas empregadas no experimento do item 4.3.3 foram determinadas as concentrações dos grupos COOH por titulação potenciométrica conforme o método de Schnitzer e Gupta.⁷⁹ Foram pesados $25 \pm 0,5$ mg das misturas ($n = 2$), aos quais foram adicionados 5 mL de acetato de cálcio 1 mol L⁻¹ e 20 mL de água destilada livre de CO_2 . Na sequência, o material foi homogeneizado mecanicamente por 24 h, à temperatura ambiente, sendo a suspensão filtrada ao final deste tempo. Em seguida, procedeu-se à titulação potenciométrica do sobrenadante com NaOH 0,1 mol L⁻¹ até pH 9,8.

3.5.5. Análise elementar

Os teores de C, N e H das amostras dos AH puros e das misturas foram obtidas por combustão seca em analisador elementar. Os teores de O foram obtidos por diferença após descontar o teor de cinzas avaliado por TGA segundo o item 3.4.5. A partir dos resultados, foram calculadas a relação ponderal C:N e as razões atômicas H:C e O:C.

3.5.6. Análise de metais

Com o intuito de verificar uma possível influência de metais paramagnéticos nos espectros de emissão de fluorescência, as soluções de NaHCO₃ contendo os AH de carvão e de solo (20 mg AH L⁻¹) foram analisadas em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Com isso, foram obtidos os teores de ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn) e vanádio (V) nestas soluções.

3.5.7. Espectroscopia de FTIR

Espectros de FTIR foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra:KBr relação de 1:100). As amostras foram previamente secas sob vácuo (~50 °C) durante 24 h. O espectro foi obtido de 4000 e 400 cm⁻¹, utilizando-se resolução de 4 cm⁻¹, aquisição de 32 scans por amostra e empregando-se o espectro do ar como “background”. O índice de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$)⁷⁵ foi calculado para os espectros das proporções de AH_{carvão} / AH_{solo}. O procedimento foi dividir a intensidade de absorção em torno de 1630 cm⁻¹ pela intensidade de absorção em torno de 2920 cm⁻¹, que são correspondentes a estiramentos aromáticos e alifáticos, respectivamente. O valor da intensidade da banda foi obtido a partir do *software* do equipamento, depois de estabelecer-se uma linha de base entre 1700 e 1500 cm⁻¹ e entre 3000 e 2800 cm⁻¹, respectivamente. Também foi obtida a razão $I_{COOH}/I_{C=C}$, que informa a proporção de grupos COOH em relação a grupos aromáticos. O procedimento foi similar ao realizado para o índice de aromaticidade, onde a intensidade de absorção em torno de 1710 cm⁻¹ foi dividida pela intensidade de absorção em torno de 1630 cm⁻¹, que são correspondentes a estiramentos carboxílicos e aromáticos, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. ESTOQUES E COMPARTIMENTOS QUÍMICOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS

4.1.1. Propriedades químicas do solo e da vegetação

As amostras de solo estudadas são ácidas e apresentam CTC_E semelhantes, independentemente do ambiente e da profundidade avaliada (Tabela 2). Diferenças nas características químicas foram encontradas principalmente na camada de 0-5 cm: no ambiente sob pastagem, o nível de pH foi maior, implicando num menor Al^{+3} , e os teores de Ca^{+2} e Mg^{+2} foram maiores que nos ambientes sob plantio de *Pinus*. Conseqüentemente, saturação por Al^{+3} e a acidez potencial ($H^+ + Al^{+3}$) foram menores na camada superficial sob PN (Tabela 2). Acidificação do solo em consequência da arborização por *Pinus* tem sido relatada em regiões de altitude no sul do Brasil.⁵⁰

Por outro lado, o teor de K^+ foi afetado em todas as camadas do solo pela mudança de uso do solo, sendo os menores valores encontrados em ambientes sob *Pinus*. A densidade do solo (D_s) variou entre 1,1 e 1,5 $Mg\ m^{-3}$ e não diferiu entre os ambientes estudados (Tabela 2).

Em relação à vegetação sobre o solo, as acículas de *Pinus* apresentaram um maior teor de C, mas foram, em geral, mais pobres em nutrientes (Tabela 3). Portanto, o baixo teor de cátions trocáveis observados nos ambientes P10 e P14 pode ser atribuído não apenas à alta exportação de nutrientes através da colheita de madeira,⁸⁰ mas também às menores entradas de nutrientes no solo por meio da decomposição do resíduo vegetal do *Pinus* em comparação à vegetação da pastagem.

Tabela 2. Propriedades químicas e densidade do solo de um Cambissolo sob pastagem nativa (PN) e sob *Pinus taeda* com 10 (P10) e 14 (P14) anos de plantio em Lages, SC. (n=3)

Ambientes Prof. (cm)	PN			P10			P14		
	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15
pH-H ₂ O	4,3 ^{(±0,12)*}	3,9 ^(±0,12)	3,9 ^(±0,03)	3,8 ^(±0,11)	3,9 ^(±0,10)	3,8 ^(±0,12)	3,8 ^(±0,11)	3,8 ^(±0,12)	3,8 ^(±0,05)
-----cmol _c kg ⁻¹ -----									
Ca ²⁺	1,5 ^(±0,13)	0,83 ^(±0,08)	0,51 ^(±0,10)	0,60 ^(±0,10)	0,62 ^(±0,06)	0,50 ^(±0,10)	0,64 ^(±0,20)	0,40 ^(±0,10)	0,31 ^(±0,06)
Mg ²⁺	1,3 ^(±0,20)	0,77 ^(±0,15)	0,47 ^(±0,07)	0,67 ^(±0,20)	0,68 ^(±0,03)	0,53 ^(±0,12)	0,47 ^(±0,15)	0,37 ^(±0,12)	0,28 ^(±0,10)
Al ³⁺	4,7 ^(±0,46)	6,5 ^(±0,75)	6,7 ^(±0,17)	6,8 ^(±0,30)	7,1 ^(±0,50)	7,4 ^(±0,15)	7,6 ^(±0,25)	7,4 ^(±0,31)	7,6 ^(±0,10)
(H ⁺ + Al ³⁺)	24 ^(±3)	33 ^(±3)	33 ^(±2)	42 ^(±3)	39 ^(±5)	39 ^(±5)	76 ^(±2)	40 ^(±3)	37 ^(±2)
CTC _E	8,1 ^(±0,6)	8,4 ^(±0,7)	8,0 ^(±0,4)	8,3 ^(±0,4)	8,5 ^(±0,6)	8,5 ^(±0,2)	8,9 ^(±0,4)	8,3 ^(±0,2)	8,3 ^(±0,2)
K ⁺	0,62 ^(±0,05)	0,32 ^(±0,07)	0,23 ^(±0,04)	0,21 ^(±0,03)	0,21 ^(±0,02)	0,18 ^(±0,01)	0,15 ^(±0,01)	0,15 ^(±0,01)	0,11 ^(±0,01)
-----%-----									
Al _{sat}	58 ^(±8)	77 ^(±6)	84 ^(±3)	82 ^(±3)	83 ^(±1)	87 ^(±3)	86 ^(±7)	90 ^(±4)	92 ^(±3)
-----Mg m ⁻³ -----									
Ds	1,3 ^(±0,10)	1,4 ^(±0,10)	1,4 ^(±0,02)	1,1 ^(±0,04)	1,4 ^(±0,13)	1,4 ^(±0,12)	1,2 ^(±0,03)	1,4 ^(±0,12)	1,5 ^(±0,15)

Prof. = profundidades; *: média ± desvio padrão; (H⁺ + Al³⁺) = acidez potencial; CTC_E = capacidade efetiva de troca de cátions; Al_{sat} = percentagem de Al³⁺ na CTC_E; Ds = densidade do solo.

Tabela 3. Composição química das amostras de vegetação coletadas de um Cambissolo em Lages, SC. (n=3)

Vegetação	C	N	P	K	Ca	Mg	C:N
	-----g kg ⁻¹ -----						
Acícula	465 ^{(±6)*}	5,5 ^(±0,5)	0,4 ^(±0,06)	0,8 ^(±0,1)	5,1 ^(±0,6)	1,2 ^(±0,2)	85 ^(±7)
Pastagem	373 ^(±10)	8,2 ^(±3)	1,3 ^(±0,3)	14 ^(±3)	3,6 ^(±0,5)	4,0 ^(±0,3)	50 ^(±19)

*: média ± desvio padrão;

4.1.2. Compartimentos químicos da matéria orgânica do solo

As análises de componentes principais distribuíram em oito componentes principais a matriz de dados das variáveis relacionadas aos estoques de C, N e relação C:N dos compartimentos químicos da MOS (C_T , C_{TCO} , N_T , N_{TCO} , C_{MOP} , C_{COD} , C_{AF} , C_{AH} , C_{SHE} , C_{HUI} , C_{HUH} , $C_T:N_T$ e $C_{TCO}:N_{TCO}$) e em quatro componentes principais a matriz de dados das proporções $\%C_{AF}$, $\%C_{AH}$, $\%C_{HUI}$, $\%C_{HUH}$, $\%C_{MOP}$ e $\%C_{COD}$ em relação aos teores de carbono do solo inteiro e da MOS coloidal (Tabelas 4 e 5).

Em ambas as análises, os componentes principais que apresentaram as maiores percentagem de variância foram o CP1 e o CP2. Juntos estes apresentaram 79 e 81% da percentagem da variância, respectivamente (Tabelas 4 e 5). Desta forma, na discussão dos resultados somente estes componentes serão considerados.

A análise de variância multivariada (MANOVA) mostrou interação entre ambiente e profundidade, indicando que as variáveis avaliadas foram diferentes a luz desta interação (Teste de Pillai, $p < 0,0001$).

Na primeira multivariada (Figura 3), o CP1 separou os estoques dos compartimentos químicos da MOS dos ambientes sob *Pinus* (P10 e P14) na camada de 0-5 cm das demais profundidades e da pastagem nativa. Já o CP2, com excessão do P10 na camada de 10-15 cm, separou os ambientes sob *Pinus* do ambiente sob pastagem.

Na segunda multivariada (Figura 4), o CP1 separou o ambiente P14 dos demais ambientes. Já o CP2, em geral, separou as camadas superficiais da camada de 10-15 cm.

Tabela 4. Percentagem de variância, peso dos autovalores e correlação das variáveis com os componentes principais (CP's) dos estoques e da relação C:N dos compartimentos químicos da MOS.

Autovalores		
CP's	Peso	% Variância
1	7,92	61
2	2,27	17
3	1,55	12
4	0,92	7
5	0,23	2
6	0,08	0,95
7	0,02	0,1
8	0,01	0,05
Correlação com as Variáveis		
Variáveis	CP 1	CP 2
C _T	0,95	-0,23
C _{TCO}	0,99	-0,13
C _{COD}	0,87	0,47
C _{MOP}	0,88	-0,30
C _{SHE}	0,87	0,47
C _{AF}	0,95	0,12
C _{AH}	0,68	0,71
C _{HUI}	0,41	-0,70
C _{HUH}	0,70	-0,42
N _T	0,53	0,26
N _{TCO}	0,56	-0,36
C _T :N _T	0,84	-0,42
C _{TCO} :N _{TCO}	0,66	0,32

Tabela 5. Percentagem de variância, peso dos autovalores e correlação das variáveis com os componentes principais (CP's) das proporções dos compartimentos químicos da MOS em relação aos teores de carbono do solo inteiro e da MOS coloidal.

Autovalores		
CP's	Peso	% Variância
1	3,70	62
2	1,13	19
3	0,87	14
4	0,29	5
Correlação com as Variáveis		
Variáveis	CP 1	CP 2
%C _{MOP}	-0,65	0,25
%C _{COD}	0,98	-0,09
%C _{AF}	0,70	0,50
%C _{AH}	0,93	-0,17
%C _{HUI}	-0,91	-0,38
%C _{HUH}	-0,35	0,80

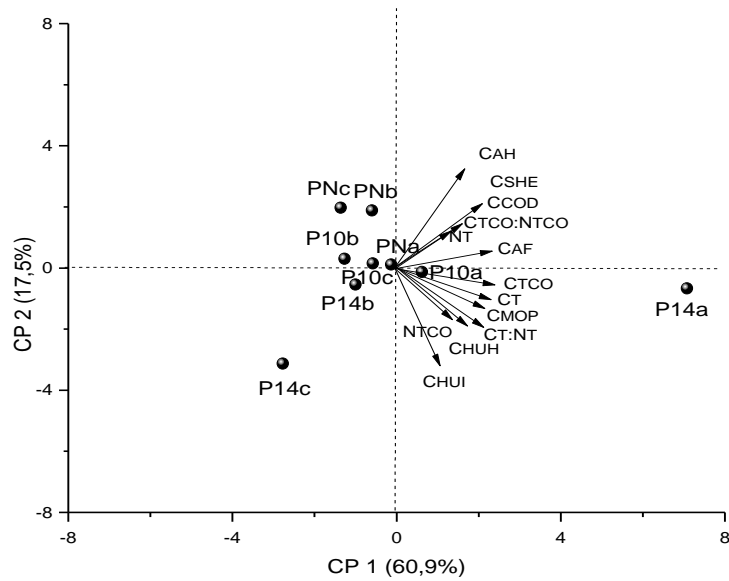


Figura 3. Gráfico *biplot* da ACP dos estoques dos compartimentos químicos da MOS de um Cambissolo nos ambientes: PN, P10 e P14; as letras a, b e c correspondem às

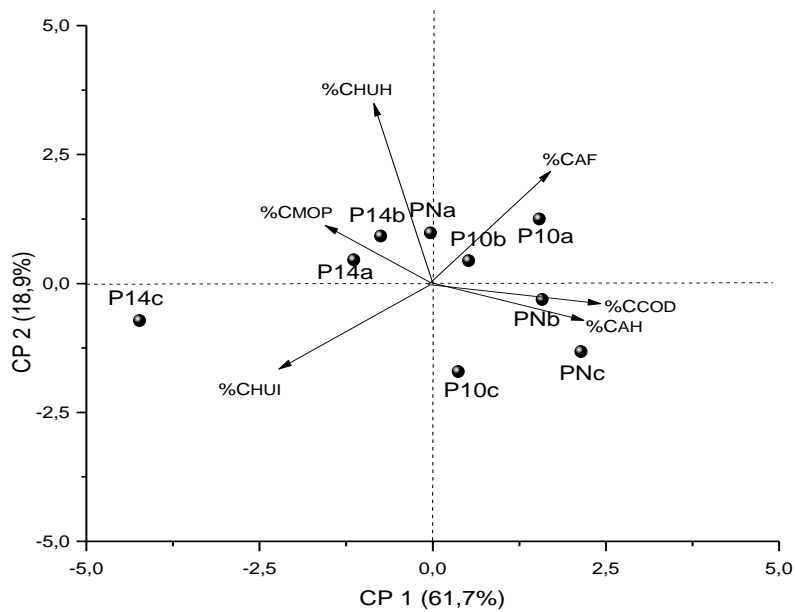


Figura 4. Gráfico *biplot* da ACP das proporções dos compartimentos químicos da MOS de um Cambissolo nos ambientes: PN, P10 e P14; as letras a, b e c correspondem às profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

Todas as variáveis relacionadas aos maiores estoques dos compartimentos químicos da MOS se associaram com os ambientes sob *Pinus* (P10 e P14) na camada de 0-5 cm (Figura 4). Isto mostra que a introdução de *Pinus* no solo aumentou os estoques de carbono, nitrogênio e da relação C:N ($C_T:N_T$ e $C_{TCO}:N_{TCO}$) das frações químicas da MOS na camada superficial.

Em se tratando dos estoques de carbono do solo inteiro (C_T), estes resultados foram diferentes dos observados em áreas de altitude também do sul do Brasil, onde ocorreu uma diminuição dos estoques de carbono até 15 cm de profundidade após 30 anos de florestamento com a mesma espécie de *Pinus*.⁵⁰ Essa discrepância pode residir na diferença existente entre o microclima de cada região e também no tipo de manejo florestal empregado. No caso do presente estudo, a permanência maior de alguns ramos e de árvores após a colheita da madeira pode ter contribuído para os maiores estoques de carbono no solo com a introdução de *Pinus*.

A acumulação de carbono após o florestamento com *Pinus* ocorreu tanto na forma de partículas leves (C_{MOP} = densidade $<1,0 \text{ g cm}^{-3}$), como na forma de matéria orgânica humificada (C_{TCO}) na camada superficial, o que foi acompanhado por uma maior relação C:N da MOS ($C_T:N_T$ e $C_{TCO}:N_{TCO}$) (Figura 3). A maior proporção de carbono na forma de matéria orgânica particulada em relação ao teor carbono do solo inteiro em superfície no P14 também foi verificada (Figura 4). Tal resultado mostra a grande acumulação de resíduo vegetal no solo sob *Pinus*, devido ao aumento do tempo de plantio e/ou ao tipo de manejo empregado.

Além disso, a menor taxa de decomposição deste resíduo vegetal,⁸¹ que deriva provavelmente de sua alta recalcitrância química (indicado pela alta C:N) (Tabela 3), contribui para sua longa permanência no solo. No entanto, outros fatores locais, como o microclima e o tipo de solo,^{80,82} podem desempenhar um papel importante no acúmulo de carbono do solo sob plantações de espécies exóticas, já que tanto o aumento como a diminuição dos estoques de carbono no solo foi observada em áreas com distância de 180 km do presente estudo, após uma década de introdução de *Pinus*.¹¹ O aumento nos estoques de carbono da MOS coloidal (C_{TCO}) observado para o P14, indica que a maior concentração de carbono no resíduo vegetal na superfície do solo (Tabela 3) contribui para o aumento da matéria orgânica humificada.

Em profundidade, a pastagem nativa e os ambientes com *Pinus* apresentaram uma maior proporção de componentes orgânicos dissociados ($\%C_{COD}$) em relação ao teor de carbono do solo inteiro (Figura 3). No caso da pastagem, este comportamento pode ser causado pela migração destes compostos ao longo do perfil de solo, promovido pela elevada precipitação na região, cerca de 1.550 mm ano⁻¹.⁶³ Além disso, uma maior taxa de consumo destas estruturas pelos microorganismos do solo devido à sua maior atividade na camada superior pode contribuir para os estoques mais baixos C_{COD} na camada 0-5 cm em comparação com as camadas mais profundas.⁸³

No caso do *Pinus*, esta explicação não é válida, devido a proteção que tanto as copas das árvores, quanto a espessa camada de liteira rica em acícula formam na superfície do solo. O que pode ter ocorrido nestes ambientes é que nos primeiros centímetros de solo existe uma maior atividade da fauna do solo que fica protegida pela liteira, desenvolvendo ali um processo de fragmentação e incorporação de resíduo vegetal (principalmente MOP). Então, a maior atividade microbiana começa a ocorrer a partir dos 5 cm superficiais do solo, consumindo o C_{COD} existente. No entanto, depois dos 10 cm de profundidade, diminui esta atividade microbiana, podendo haver um acúmulo de estruturas mais lábeis de C. Neste caso, a labilidade está relacionada à menor resistência destes compostos à oxidação microbiana.

A mudança da dinâmica do carbono da MOS promovido pela introdução de *Pinus* em áreas originalmente ocupadas por pastagem também foi evidenciada em outros compartimentos químicos da mesma. Na camada de 0-5 cm, a MOS do ambiente com *Pinus* plantado há mais tempo apresentou os maiores estoques de C_{SHE} , o que foi acompanhado pelos estoques de carbono dos compartimentos AH e AF (Figura 3). No entanto, a análise multivariada das proporções destes compartimentos químicos em relação aos teores de carbono da MOS coloidal ($\%C_{AH}$ e $\%C_{AF}$) mostrou que o AF é a fração dominante destas substâncias húmicas na camada superficial (Figura 4). Esta visualização fica mais clara com o auxílio do componente principal 2 (Figura 4). O CP2 também destacou na camada de 0-5 cm do P14 uma maior proporção de C_{HUH} em relação ao carbono da MOS coloidal, o que é comprovado pela alta correlação desta proporção com este componente principal (Tabela 5).

Estes resultados mostram que o aumento nos estoques de carbono do solo com o tempo de plantio de *Pinus* ocorreu em todos os compartimentos químicos da MOS na sua camada superficial. Aumentos nos estoques de C_{AH} , C_{AF} e humina na MOS na camada de 0-5 cm em áreas sob *Pinus* em relação à pastagem também foram observados por Lima *et al.*⁵⁵ em solos sob diferentes altitudes e climas.

Enquanto que na camada superficial do solo sob *Pinus* com maior tempo de plantio ocorreu um aumento dos estoques C das frações hidrofílicas ($C_{AH} + C_{AF}$) e hidrofóbicas ($C_{HUI} + C_{HUH}$) da MOS, na camada de 10-15 cm observou-se um aumento do compartimento C_{HUI} (Figuras 3 e 4). Isto indica um enriquecimento preferencial de estruturas de caráter hidrofóbico no solo sob esta nova floresta, o que pode estar ligado ao maior conteúdo de compostos hidrofóbicos existentes no resíduo de *Pinus*.⁸⁴ O componente principal 2 mostrou uma associação menos acentuada da proporção do compartimento C_{HUI} no *Pinus* com menor tempo de plantio. Isto indica que o ambiente P10 parece representar uma transição entre as influências dos dois tipos de vegetação na compartimentos químicos da MOS.

Esses resultados mostram que a dinâmica do carbono na MOS como um todo e/ou em seus diferentes compartimentos químicos é afetada pela mudança da vegetação sobre o solo, mesmo que esta mudança tenha se dado num espaço de tempo não tão prolongado. Neste caso, o impacto causado pelo *Pinus* na MOS mostrou-se ser interessante no tocante ao aporte de carbono no solo.

A desmineralização do solo com HF 10% pode dar informações relevantes sobre a labilidade e as interações organo-minerais existentes na MOS.⁷¹ Como esperado, os teores de C e de N do solo inteiro (C e N), em todos os ambientes, aumentaram após o tratamento com este ácido (Tabela 6) indicando que os componentes inorgânicos foram dissolvidos na sua maior parte.⁵³

A massa recuperada (M_R) após o tratamento do solo com HF variou de 21 a 33% (Tabela 5). Estes resultados estão relacionados ao teor da fração areia existente nestas amostras, que variou em torno de 40%. Os grãos de quartzo existentes na fração areia do solo são mais resistentes ao tratamento com HF.⁷⁰ A recuperação de C do solo inteiro (C_R) variou de 36 a 80% e a da MOS coloidal (C_{RCO}), ou seja, aquela livre da matéria orgânica particulada (MOP), variou de 52 a 96% (Tabela 4). Estes valores estão de acordo com os relatados na literatura.^{53,71} Para uma dada amostra, C_R foi sempre menor que C_{RCO} , o que resulta da perda de

MOP por flotação e remoção da matéria orgânica de baixa massa molecular (C_{BPM}) existente no sobrenadantes descartados ao longo do tratamento com HF.

Tabela 6. Teores de carbono e de nitrogênio no solo inteiro, das amostras contendo somente a MOS coloidal (C_{CO} e N_{CO}), da MOS_{HF} , e dos índices derivados do tratamento com HF de um Cambissolo sob pastagem nativa (PN) e sob *Pinus taeda* com 10 (P10) e 14 (P14) anos de plantio em Lages, SC. (n=3)

Ambientes	PN			P10			P14		
Prof. (cm)	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15
	-----g kg ⁻¹ -----								
C	35	24	20	29	25	24	83	26	26
C_{CO}	22	20	18	26	21	20	45	20	18
N	1,4	1,3	1,1	0,9	0,9	1,2	1,6	1,0	0,9
N_{CO}	1,7	0,9	0,9	2,0	1,0	1,4	1,7	1,0	1,3
C_{HF}	51	64	50	68	52	49	122	42	71
N_{HF}	2,3	4,0	3,0	3,0	3,0	2,7	5,6	2,2	4,0
	-----%-----								
M_R	33	30	30	24	25	23	25	25	21
C_R	48	80	73	55	51	48	36	41	57
C_{RCO}	75	96	85	62	61	56	67	52	84

C_E	1,5	2,7	2,4	2,3	2,1	2,1	1,5	1,6	2,8
C_{ECO}	23	49	41	25	37	25	53	30	40
N_E	1,6	3,2	2,8	3,4	3,3	2,2	3,5	2,2	4,4
N_{ECO}	1,4	4,4	3,6	1,5	3,1	1,9	3,2	2,3	3,2
$C_{HF}:N_{HF}$	22	16	17	23	17	18	22	19	18
R	1,1	1,1	1,2	1,5	2,0	1,0	2,4	1,4	1,6
R_{CO}	0,5	1,0	0,9	0,4	0,9	0,6	0,9	0,8	0,6

Prof. = profundidades; C, N = teores de C e N do solo inteiro; C_{CO} , N_{CO} = teores de C e N da MOS coloidal; C_{HF} , N_{HF} = teores de C e N do MOS_{HF} ; M_R = percentagem de massa remanescente após tratamento com HF; C_R = C recuperado após tratamento com HF do solo inteiro; C_{RCO} = C recuperado após tratamento com HF da MOS coloidal; C_E , N_E = enriquecimento de C e N após tratamento com HF do solo inteiro; C_{ECO} , N_{ECO} = enriquecimento de C e N após tratamento com HF da MOS coloidal; $C_{HF}:N_{HF}$ = razão C:N da MOS_{HF} ; R, R_{CO} = relação entre a razão C:N antes e depois do tratamento com HF no solo inteiro e na MOS coloidal, respectivamente.

O fator de enriquecimento para C e N do solo inteiro variou entre 1,5 e 2,8 (C_E) e entre 1,6 e 4,4 (N_E), respectivamente. Da mesma forma que ocorreu para a recuperação de C, os maiores valores de enriquecimento destes elementos no solo foram observados para a MOS livre de MOP (23 a 53 para C_{ECO} e 1,4 a 4,4 para N_{ECO}) (Tabela 5). Isto demonstra que as inferências realizadas a partir dos índices calculados após o tratamento com HF do solo inteiro em amostras que contêm quantidades consideráveis MOP devem ser feitas com cautela.

O fator R, que dá a relação entre a razão C:N do solo antes e após o tratamento com HF, variou entre 1,0 e 2,4 para o solo inteiro (Tabela 5). Os maiores valores de R foram encontrados na camada superficial (0-5 cm) do solo nos ambientes sob *Pinus*, o que é uma consequência direta da MOP (Tabela 5). No entanto, o fator R do solo livre de MOP (R_{CO}) foi sempre menor ou igual à unidade. Considerando que R_{CO} deriva apenas da MOS coloidal, segue-se que em ambiente sob pastagem ocorre uma perda preferencial de compostos de nitrogênio na camada superficial, indicando a ocorrência de uma MOS mais lábil nesta camada. Em camadas mais profundas, esta perda preferencial não foi observada (Tabela 5). No ambiente com *Pinus* plantado há mais tempo (P14), o comportamento inverso foi observado: o R_{CO} foi maior na superfície e diminuiu com a profundidade, indicando perda preferencial de compostos de N na camada mais profunda (Tabela 5). Segue-se que nesse ambiente os compostos orgânicos mais lábeis são encontrados na camada 10-15 cm e são provavelmente adsorvidos nas superfícies dos minerais. Na camada superficial, os compostos são mais recalcitrantes e menos associada aos minerais. Estes resultados estão em linha com a discussão feita anteriormente sobre o enriquecimento de estruturas recalcitrantes sob plantio de *Pinus*.

4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADOS PELO FLORESTAMENTO COM PINUS

4.2.1. Composição química da matéria orgânica do solo avaliada por VACP/MAS RMN ^{13}C

Os principais grupos observados nos espectros de RMN ^{13}C da MOS foram: C alquil de metilas terminais (23 ppm), grupos metilênicos (30 ppm) e C quaternário

(33 ppm); C alquil de grupos metoxila e C alquil-N (56 ppm); C O-alkil dos carbonos de carboidratos e C-OH de álcool (74 ppm) e di-O-alkil de carbono anomérico de polissacarídeos (104 ppm); C aril de carbono sp^2 de aromáticos e de olefinas (130 ppm), C O-aril (150 ppm) e C carbonílico de ácidos carboxílicos e de amidas (174 ppm) (Figura 5).^{33,34}

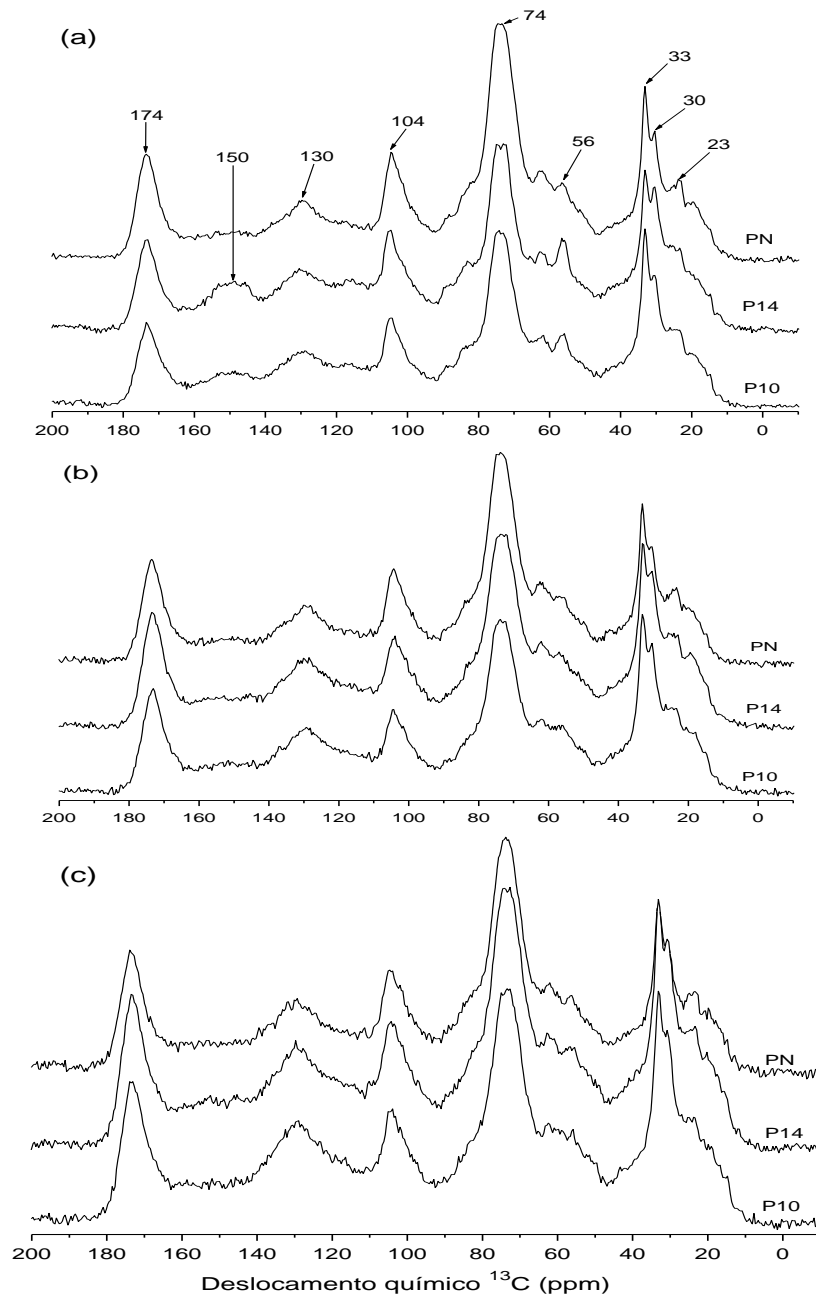


Figura 5. Espectros de VACP/MAS RMN ^{13}C da MOS_{HF} nas camadas de (a) 0-5 cm, (b) 5-10 cm e (c) 10-15 cm de profundidade em ambientes de pastagem natural (PN) e de *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos.

Os valores dos diferentes grupos avaliados por RMN ^{13}C para a MOS que sofreu a influência do monocultivo de *Pinus* encontram-se nos intervalos de valores apresentados na literatura para esta espécie e para coníferas em geral.^{50,58}

A MOS sob *Pinus* tendeu a apresentar maiores proporções de C alquil do que a MOS sob pastagem (Tabela 7), o que pode estar ligado ao maior teor de compostos hidrofóbicos alifáticos existentes no resíduo de *Pinus*.⁸⁴ Em profundidade, dentro do mesmo ambiente, não foi observado uma variação expressiva da proporção deste grupo funcional.

Tabela 7. Proporção dos diferentes grupos funcionais (%) presentes na MOS de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.

Ambientes	PN			P10			P14		
Prof. (cm)	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15
$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)									
0-45	20	21	20	24	24	23	23	24	23
45-60	7,8	7,6	7,2	8,1	7,5	7,7	8,3	7,6	7,8
60-95	35	33	32	31	27	29	28	28	29
95-110	9,3	8,9	8,9	9,1	8,0	8,6	9,0	8,1	8,8
60-110	44	42	41	40	35	38	37	36	38
110-140	12	12	13	14	14	16	14	13	15
140-160	5,0	5,1	5,3	6,4	6,0	6,0	7,6	5,7	6,2
110-160	17	17	18	20	20	22	22	19	21
160-185	9,8	11	11	8,8	10	11	8,5	10	10

C alquil / C O-alquil	0,46	0,49	0,47	0,60	0,68	0,61	0,61	0,66	0,60

Prof. = profundidades; $\delta^{13}\text{C}$ (ppm) = deslocamento químico de ^{13}C em partes por milhão.

Na MOS do ambiente sob pastagem as proporções de C O-alquil (60-110 ppm) foram, em geral, superiores às observadas na MOS sob *Pinus*. Já os valores de C O-alquil para P10 foram intermediários aos da pastagem e aos do ambiente P14 (Tabela 7). Estes resultados indicam que a MOS proveniente da pastagem

tende a ser mais rica em estruturas lábeis. Isto pode estar relacionado ao maior teor de celulose compondo a MOS sob ambiente de pastagem em detrimento a do *Pinus*, mais rica em compostos lignificados. Já o ambiente P10 pode estar representando uma transição entre a vegetação da pastagem, e a nova oferta de resíduo vegetal proveniente da introdução do *Pinus*. Em profundidade não foi observado uma diferenciação expressiva do grupo C O-alkil em cada ambiente.

Os ambientes sob *Pinus* apresentaram maior proporção de C aromático (110-160 ppm) na MOS em comparação a pastagem (Tabela 7), o que foi acompanhado pela maior proporção de C O-aril. Isto indica um enriquecimento de C aromático na matéria orgânica com a transição da pastagem para o plantio de *Pinus*. Estes resultados concordam com os obtidos por Wiesmeier *et al.*⁵⁰ em Neossolo de altitude no sul do Brasil e por Mathers *et al.*³⁴ em várias classes de solo na Austrália, que observaram um incremento de C O-aril na composição da MOS no ambiente que recebeu grandes quantidades de resíduo de *Pinus*. Já a proporção de C carbonílico da MOS praticamente não diferiu entre a pastagem e os ambientes com *Pinus* (Tabela 7).

A relação C alkil / C O-alkil³⁰ foi utilizada neste trabalho para verificar uma possível mudança na qualidade de formação da MOS em relação aos ambientes com *Pinus*, pois estes apresentam a mesma qualidade de material depositado sobre o solo. Não foram observadas diferenças nesta relação do P10 para o P14 (Tabela 7). Provavelmente a diferença de quatro anos entre o plantio destas espécies não foi suficiente para diferenciar a qualidade de formação da MOS. Trabalhos realizados com mais de uma década de diferença entre a introdução desta espécie mostraram uma maior relação C alkil / C O-alkil com o tempo de plantio.⁵⁰

Os menores valores de C alkil / C O-alkil observados na MOS sob pastagem (Tabela 7) confirmam a maior proporção de grupos mais lábeis em ambientes de pastagem natural comparativamente ao ambiente sob *Pinus*.

4.2.2. Composição química dos compartimentos AH, AF, AH-like, AF-like e HU_{acet/HCl}

As principais bandas de absorção encontradas nos espectros de FTIR dos compartimentos químicos AH, AF (Figura 6) e de AH-like (Figura 7) foram: 3410 cm⁻¹ de estiramentos de grupos O-H em ligação hidrogênio; 2920-2850 cm⁻¹ de estiramentos C-H de grupos alifáticos; 1720 cm⁻¹ de estiramentos C=O de COOH; 1630-1620 cm⁻¹ de estiramentos C=C de grupos aromáticos; 1540 cm⁻¹ de deformação N-H e estiramentos C-N de amidas; 1403-1360 cm⁻¹ de deformação C-H de alifáticos; 1240-1230 cm⁻¹ de estiramentos C-O e deformação O-H, ambos de grupos COOH; 1120 cm⁻¹ de estiramentos C-OH de álcool; 1060-1090 cm⁻¹ de estiramentos C-O de carboidratos e 1040-1030 cm⁻¹ atribuídos a impurezas inorgânicas.²⁷ Os espectros de FTIR do AH e do AF foram semelhantes entre si, com excessão do sinal característico das amidas em 1540 cm⁻¹, que praticamente não foi observado nos AF. Os espectros de AF-like não mostraram uma boa resolução devido à contaminantes inorgânicos e não serão discutidos.

As atribuições das bandas observadas nesses espectros estão de acordo com os dados citados na literatura sobre espectroscopia na região do infravermelho para substâncias húmicas de solo.^{8,27}

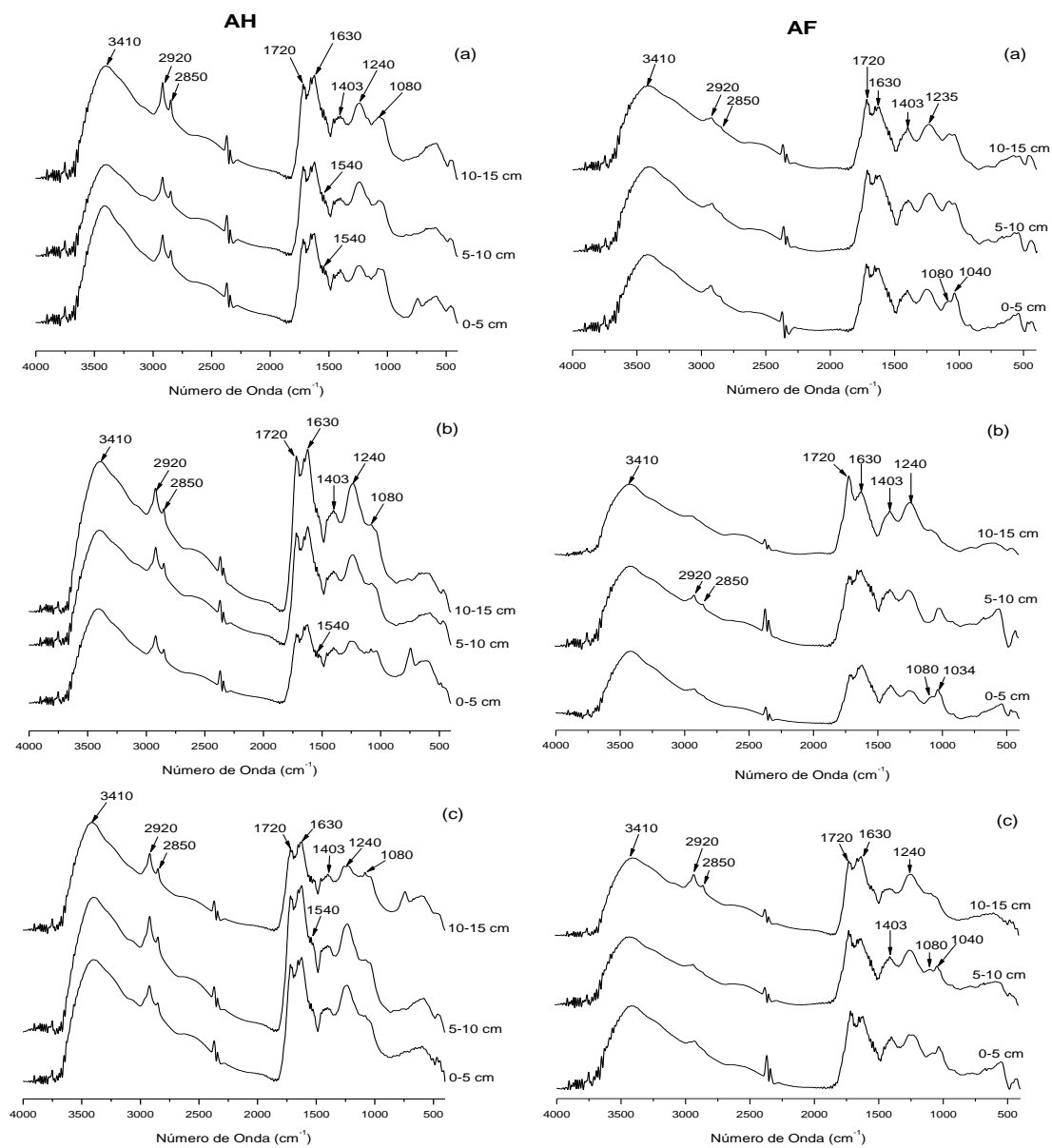


Figura 6. Espectros de FTIR de AH e de AF nos ambientes: PN (a), P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

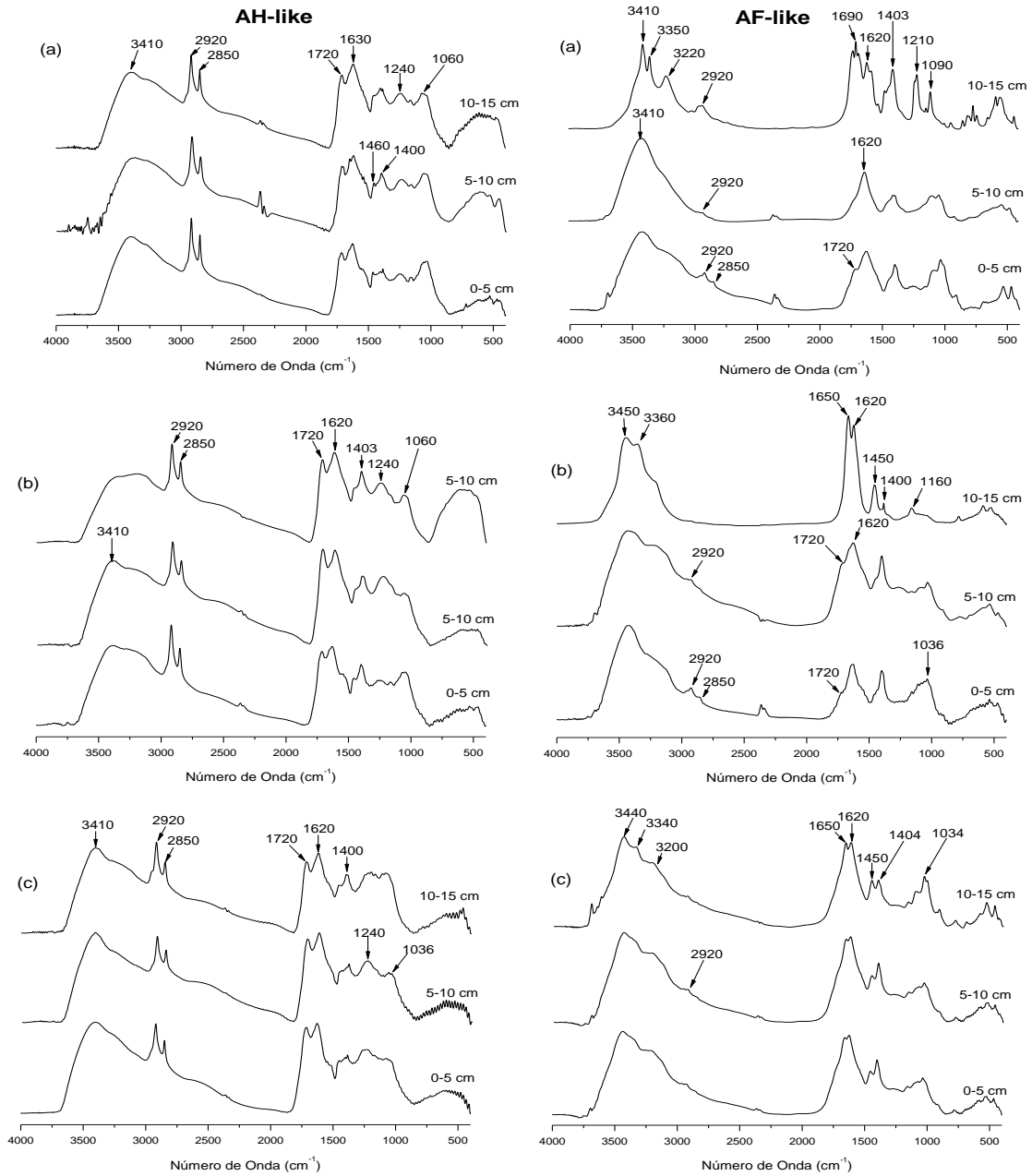


Figura 7. Espectros de FTIR do AH-like e do AF-like nos ambientes: PN (a), P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

Os índices de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$) obtidos por FTIR variaram de 1,0 a 1,4 para AH, de 1,9 a 4,5 para AF, e de 0,36 a 0,71 para o AH-like (Figura 8). O compartimento químico AF apresentou sempre valores maiores de $I_{C=C}/I_{C-H}$ que o AH e o AH-like, indicando que os AF possuem um caráter mais aromático que os AH. Estes resultados concordam com os obtidos por Ussiri e Johnson⁵⁸ e por Spaccini *et al.*²⁰ que, em análise realizada com RMN ¹³C, observaram que, em solos sob floresta, os AF são mais aromáticos que os AH.

Em relação aos compartimentos químicos de AH, os menores valores de $I_{C=C}/I_{C-H}$ foram observados para AH-like (Figura 8), indicando que este compartimento é menos aromático que os de AH. Adicionalmente infere-se que a maior hidrofobicidade do AH-like em relação ao AH (indicado pelos diferentes extratores utilizados) se deve a uma maior proporção de estruturas alifáticas, provavelmente pouco substituídas. Resultado semelhante foi observado por Song *et al.*²² em análise realizada para este tipo de compartimento por RMN ¹³C de um Vertissolo.

A maior proporção de grupos alifáticos, em torno de 40%,⁸⁵ em relação aos aromáticos existente na fração humina é documentada na literatura. Portanto, uma vez que o AH-like corresponde a um compartimento da humina, esse resultado era esperado.

A análise multivariada (Figura 9) distribuiu em quatro componentes principais a matriz de dados dos índices de FTIR (RI_{1080} , RI_{1540} , RI_{1630} , RI_{1720} , RI_{2920} , $I_{C=C}/I_{C-H}$) analisados para AH e para AF (Tabela 8). Porém somente o CP1 e o CP2 apresentaram percentagem de variância maior que 10%. Então, na discussão dos resultados, somente estes componentes serão considerados. Os componentes 3 e 4, por apresentarem valores muito baixos de variância, são considerados como resíduos desta variância.

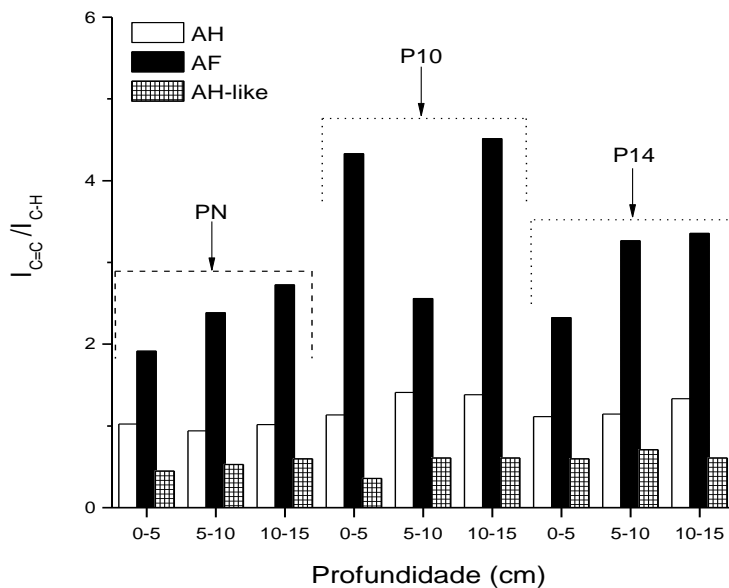


Figura 8. Índice de aromaticidade para os compartimentos AH, AH-like e AF nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

A ACP também permitiu destacar todos os índices obtidos pelos espectros de FTIR como bons indicadores para avaliar a composição química dos compartimentos AH e AF, pois apresentaram uma boa correlação com seus componentes principais (CP1 ou CP2) ao diferenciar os ambientes e as profundidades avaliadas por esta técnica (Tabela 8). Além disso, o teste de Mahalanobis mostrou que esta diferenciação é significativa ($p < 0,01$) mesmo com pouco tempo de transição entre a pastagem e o plantio de *Pinus*. Isto mostra a importância destes compartimentos ao inferir-se sobre a composição química da MOS.

A multivariada mostrou que o compartimento de AH do solo sob *Pinus* apresenta maior variabilidade das intensidades relativas dos estiramentos C=C de grupos aromáticos (RI_{1630}), relação $I_{C=C}/I_{C-H}$ e estiramentos C=O de grupos carboxilados (RI_{1720}) nas camadas de 5-10 e 10-15 cm (Figura 9). Estes resultados são indicativos de um tipo de AH mais aromático e funcionalizado (grupos COOH) nas camadas mais profundas do solo sob *Pinus* quando comparado com a pastagem nativa. Isto também foi observado na MOS avaliada por RMN ^{13}C , onde houve um aumento de C aromático em profundidade no P10 (Tabela 7). O aumento

da aromaticidade de AH em profundidade já foi relatado em solos florestados por coníferas.⁵⁸

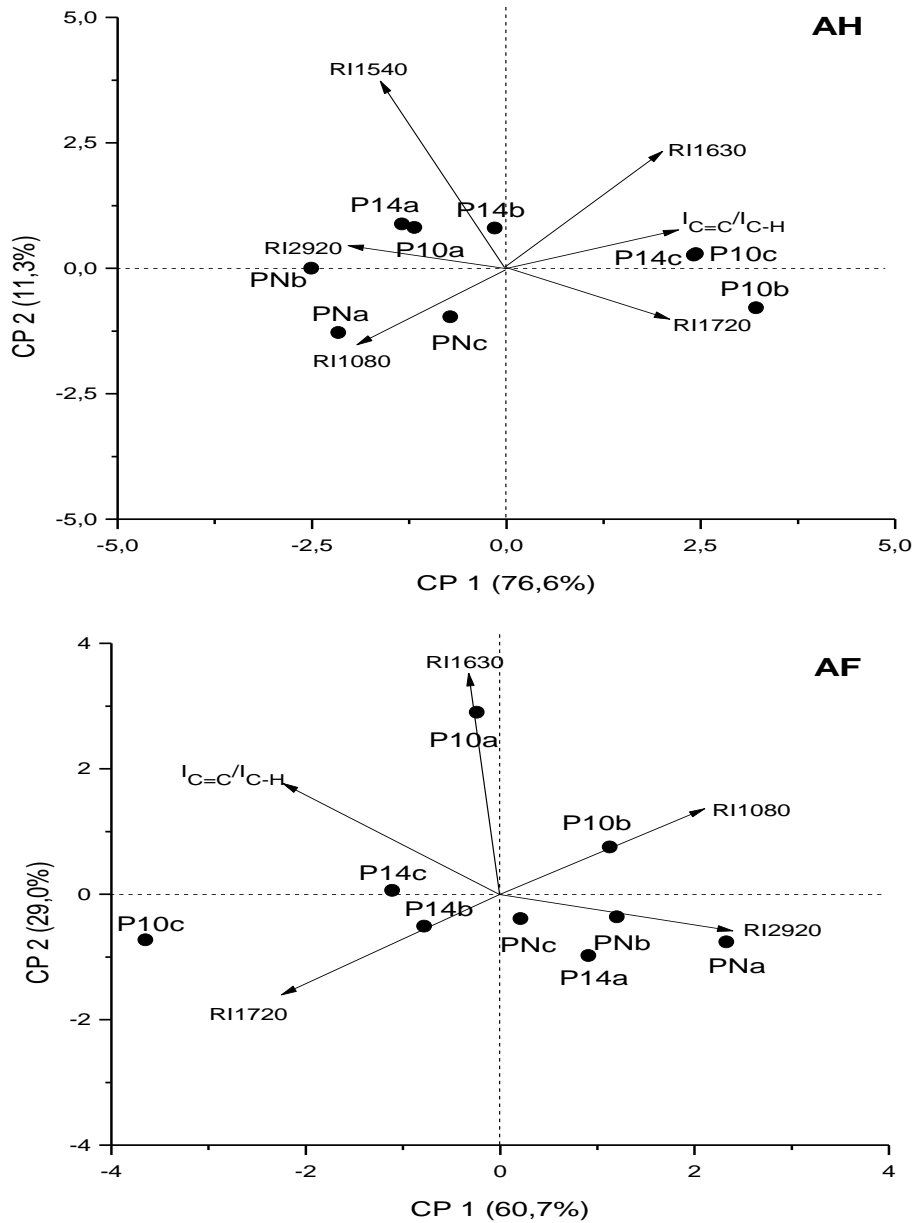


Figura 9. Gráfico *biplot* da ACP dos índices de FTIR de AH e de AF em Cambissolo nos ambientes: PN, P10 e P14; as letras a, b e c correspondem às profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

Tabela 8. Percentagem de variância, peso dos autovalores e coeficientes dos autovetores da análise de componentes principais do AH e do AF.

Autovalores				
AH			AF	
CP's	Peso	% Variância	Peso	% Variância
1	4,6	77	3,0	61
2	0,7	11	1,5	29
3	0,52	8,0	0,4	8,0
4	0,32	4,0	0,1	2,0

Correlação com as Variáveis				
Variáveis	CP 1	CP 2	CP 1	CP 2
RI ₁₀₈₀	-0,85	-0,26	0,81	0,36
RI ₁₅₄₀	-0,73	0,64	-	-
RI ₁₆₃₀	0,87	0,39	-0,13	0,94
RI ₁₇₂₀	0,92	-0,17	-0,87	-0,43
RI ₂₉₂₀	-0,91	0,08	0,92	-0,15
I _{C=C} /I _{C-H}	0,96	0,13	-0,86	0,47

O compartimento de AH do solo sob *Pinus* e sob pastagem esta associado à intensidade relativa de estiramentos C-H de grupos alifáticos (RI₂₉₂₀) além de grupos característicos de carboidratos e amidas (RI₁₀₈₀ e RI₁₅₄₀) nas camadas superficiais para o *Pinus* e em todas as camadas para a PN (Figura 8). Porém os maiores coeficientes de correlação ocorrem entre o CP 1 e os índices RI₂₉₂₀ e RI₁₀₈₀ (Tabela 8).

No AH do solo sob *Pinus*, os maiores valores de RI₂₉₂₀ e RI₁₀₈₀ foram observados na camada de 0-5 cm, com 25 e 15% para P14 e com 26 e 16% para P10. Na pastagem, os maiores valores de RI₂₉₂₀ e RI₁₀₈₀ foram observados nas camadas de 0-5 e 5-10 cm, com 25 e 20% e com 28 e 15%, respectivamente.

No caso da pastagem, estes resultados indicam a ocorrência de um AH mais lábil e alifático em superfície, o que pode estar relacionado à maior oferta de estruturas lábeis de carbono na formação deste compartimento químico. Já no caso do *Pinus*, esta explicação não poderia ser utilizada, uma vez que as raízes desta espécie arbórea são mais profundas. O que pode estar ocorrendo é que ainda existe

um efeito residual da vegetação da pastagem que formou a MOS mesmo o solo estando sob uma nova forma de vegetação. Outra explicação é que a maior oferta de compostos hidrofóbicos alifáticos existentes no resíduo de *Pinus*⁸⁴ pode estar contribuindo para a elevação de grupos alifáticos na formação da MOS.

Comportamento semelhante foi observado na ACP do AF, indicando uma maior variabilidade neste compartimento de RI₂₉₂₀ no solo sob PN e sob P14 nas camadas superficiais (Figura 9). Tanto na pastagem quanto no P14, este índice foi maior na camada de 0-5 cm, com 12 e 15%, respectivamente. Similar ao discutido para AH, os compartimentos de AF na camada de 0-5 cm sob PN também apresentaram uma associação com os valores de RI₁₀₈₀ (Figura 9), corroborando o efeito da composição química dos resíduos químicos sobre a qualidade química das substâncias húmicas.

O AF do solo sob *Pinus* com menor tempo de plantio mostrou associação com o RI₁₆₃₀ e com I_{C=C}/I_{C-H} na camada de 0-5 cm e com RI₁₇₂₀ na camada de 10-15 cm (Figura 9). A ocorrência de um AF mais aromático na superfície do solo sob P10 e o aumento dos grupos carboxílicos em profundidade sugere uma migração de ácidos carboxílicos ao longo do perfil de solo, o que pode representar uma etapa transitória derivada da mudança de vegetação.

Os espectros de emissão de fluorescência dos AH apresentaram $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão em 520 nm (Apêndices 1, 2 e 3) enquanto que para os AF este variou de 523 a 526 nm. Este deslocamento batocrômico de cerca de 4,0 nm no espectro de AF em relação ao de AH, ocorreu independentemente do ambiente e da profundidade. Isto pode indicar, mesmo que de forma discreta, a presença de um maior número de grupos auxocrômicos (principalmente COOH) no AF,⁸⁶ que desloca o máximo de absorção dos fluoróforos existentes neste ácido para comprimentos de onda maiores.

As amostras de AF também apresentaram maiores índices de fluorescência quando comparadas as de AH (Figura 10). Portanto, o maior índice de fluorescência associado ao maior índice de aromaticidade encontrado no AF (Figura 8) sugere que este ácido possui estruturas aromáticas mais funcionalizadas por COOH do que as observadas no compartimento de AH. Segundo a literatura, quanto maior o grau de substituição existente em estruturas aromáticas de SH extraídas de amostras

ambientais, maior é o deslocamento $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão para comprimentos de onda maiores e maiores são as intensidades de fluorescência.³⁷

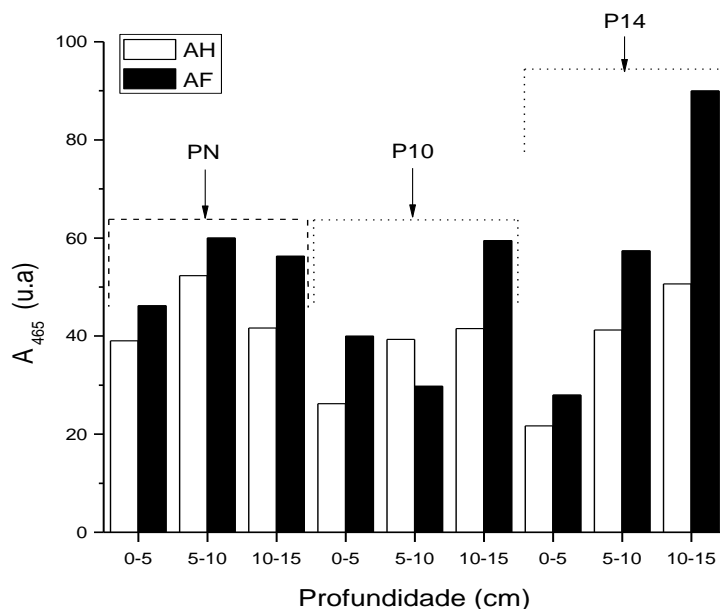


Figura 10. Índice de fluorescência (A_{465}) para os compartimentos AH e AF nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

Verificou-se também que os índices de fluorescência, tanto para o compartimento de AF quanto para AH, tenderam a aumentar em profundidade no ambiente P14 (Figura 10). Possivelmente as estruturas herdadas do material do *Pinus* depositado sobre o solo, ao serem processadas e funcionalizadas pela ação microbiana, migraram através do perfil do solo. No ambiente sob pastagem o índice de fluorescência do AH se mostrou uniforme de um modo geral, com um ligeiro aumento na camada de 5-10 cm. Para o compartimento de AF, este índice tendeu a ser maior nas camadas de 5-10 e de 10-15 cm, indicando maior presença de estruturas mais funcionalizadas nas camadas mais profundas do solo.

No ambiente P10, os índices de fluorescência e de aromaticidade do compartimento AH apresentaram um ligeiro aumento em profundidade (Figuras 8 e 10). Para o AF, os maiores valores deste índice foram observados nas camadas de 0-5 e de 10-15 cm. Comportamento semelhante do índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ foi observado

para este compartimento. Isto pode representar uma etapa transitória derivada da mudança de vegetação, conforme discutido para estes compartimentos avaliados pela ACP.

Os compartimentos químicos AH e AH-like analisados por TGA apresentaram as seguintes proporções de perda de massa (Tabela 9): região 1 (105 a 400 °C), de 32 a 36% para AH e de 25 a 65% para AH-like; região 2 (400 a 600 °C), de 52 a 60% para AH e de 7,5 a 55% para AH-like. O resíduo remanescente para temperatura acima de 600 °C (região 3) variou de 3,2 a 9,4% para AH e de 7,5 a 34% para AH-like, indicando uma maior associação do AH-like com a fração mineral do solo. O intervalo de temperatura que compreende a perda de umidade da amostra (45-105 °C) variou de 2,9 a 5,8% para AH e de 2,9 a 4,8 para AH-like.

As estruturas alifáticas existentes no AH se decompõem em torno de 300 °C enquanto que as estruturas contendo núcleos aromáticos se decompõem em torno de 450 °C.^{46,47} Uma vez que esse comportamento pode variar dependendo da conformação da cadeia existente em cada estrutura, utilizou-se uma escala mais ampla (105 a 400 °C e de 400 a 600 °C) para avaliar-se a decomposição destas estruturas por TGA.

Os termogramas de DTGA dos compartimentos AH e AH-like (Apêndices 4 e 5) apresentaram as seguintes temperaturas de decomposição térmica^{47,48}: de 105 a 200 °C e de 200 a 300 °C, perda de grupos funcionais por desidratação, dehidroxilação e descarboxilação, respectivamente, e de 300 a 400 °C, perda de carboidratos e de compostos alifáticos (região 1). Na região 2 (400 a 600 °C) ocorre a perda de compostos aromáticos (400 a 500 °C), sendo que acima de 600 °C ocorrem picos característicos de perda de massa relacionados a estruturas termicamente recalcitrantes e a minerais presentes nestas frações orgânicas.

Os valores do índice termogravimétrico $\Delta m_2 / \Delta m_1$ para o compartimento AH-like foram menores do que para o de AH, indicando uma menor estabilidade térmica do primeiro. Estes resultados corroboram com os índices de aromaticidade obtidos por FTIR, que também foram menores para o AH-like (Figura 8).

Em geral, os compartimentos AH e AH-like do solo sob *Pinus* apresentaram um deslocamento dos picos da DTGA para temperaturas superiores (Apêndices 4, 5 e Tabela 10). Esses também mostraram maiores valores de temperatura máxima da DTGA e maior relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$ na camada de 5-10 cm (Tabelas 9 e 10). Tal

comportamento não ocorreu no solo sob pastagem, onde, de forma geral, as temperaturas de decomposição numa dada região de temperatura se deslocaram gradualmente para valores maiores com a profundidade. Uma possível explicação para este comportamento seria que, com a transição do ambiente sob pastagem para o plantio de *Pinus*, ocorre também uma mudança na composição química dos compartimentos AH e AH-like. Esta alteração se verifica com o aumento da estabilidade térmica destes compartimentos no solo, porém estes efeitos ficaram mais evidentes na camada intermediária.

Tabela 9. Perda de massa (%) analisada por TGA nas regiões de 105-400 °C (Δm_1) e de 400-600 °C (Δm_2), resíduo para T>600 °C e relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$ de amostras de AH e de AH-like extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.

Ambientes	*Prof. (cm)	Δm_1	Δm_2	T>600 °C	$\Delta m_2 / \Delta m_1$	
-----%-----						
PN	AH	0-5	32	60	7,0	1,9
		5-10	32	53	9,4	1,6
		10-15	32	58	3,7	1,8
	AH-like	0-5	39	37	19	0,9
		5-10	31	30	34	1,0
		10-15	37	37	21	1,0

P10	AH	0-5	33	54	8,0	1,7
		5-10	32	56	7,0	1,8
		10-15	35	52	3,2	1,5
	AH-like	0-5	44	38	14	0,9
		5-10	25	40	31	1,6
		10-15	58	9,2	26	0,2

P14	AH	0-5	36	54	5,3	1,5
		5-10	32	57	6,2	1,8
		10-15	33	55	5,5	1,7
	AH-like	0-5	65	7,5	22	0,1
		5-10	31	55	7,5	1,8
		10-15	35	43	15	1,2

*Prof. = profundidades.

Tabela 10. Temperaturas máximas de decomposição térmica (°C) observadas pela DTGA das amostras de AH e de AH-like extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.

		Picos de temperaturas máximas					
Ambientes	Prof. (cm)	1	2	3	4	5	
		-----°C -----					
PN	AH						
		0-5	133	245	340	.	.
		5-10	.	260	475	.	.
		10-15	.	270	480	530	.
	AH-like						
		0-5	.	252	312	405	.
	5-10	.	260	310	393	523	
	10-15	.	258	325	440	.	

P10	AH						
		0-5	.	280	460	575	.
		5-10	.	285	507	580	.
		10-15	.	280	416	537	.
	AH-like						
		0-5	.	292	420	466	.
	5-10	.	269	462	481	.	
	10-15	.	290	381	.	.	

P14	AH						
		0-5	.	291	445	560	.
		5-10	.	295	534	.	.
		10-15	.	302	505	.	.
	AH-like						
		0-5	.	286	345	.	.
	5-10	.	267	465	.	.	
	10-15	.	270	396	440	515	

*Prof. = profundidades.

Os espectros de FTIR do compartimento químico HU_{acet/HCl} (Figura 11) não mostraram uma boa resolução e não serão discutidos. Assim como explicado para o AF-like, isto pode ter ocorrido devido à presença de contaminantes inorgânicos na amostra.

Em geral, o compartimento HU_{acet/HCl} analisado por TGA apresentou maiores perdas de massa na região 1 (105 a 400 °C), variando de 19 a 86%, e uma baixa relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$, variando de 0,03 a 0,28 (Tabela 11). Estes resultados são confirmados pelos termogramas da DTGA, onde a maioria das temperaturas dos picos de decomposição térmica está deslocada para regiões abaixo de 400 °C (Tabela 12 e Apêndice 6). Isto indica uma maior presença de estruturas alifáticas neste compartimento, independentemente do ambiente e da profundidade.

Estes resultados concordam com os observados na literatura, onde este tipo de compartimento apresenta uma alta proporção de C alquil.^{20,23} Além disso, conforme discutido anteriormente, a fração humina possui naturalmente uma alta proporção de estruturas alifáticas.⁸⁵

Os termogramas de HU_{acet/HCl} dos ambientes pastagem e P10 mostraram uma alta percentagem de resíduo (>600 °C) na camada de 5-10 cm, com 56 e 40% de massa, respectivamente (Tabela 11). Isto é confirmado pelos picos de decomposição térmica em torno 400 °C e pela maior relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$ nesta camada e nestas amostras (Tabela 12 e Apêndice 6). No entanto, considerando o tipo de compartimento extraído da humina, estes compostos estáveis termicamente não devem ter relação com a presença de compostos aromáticos, sendo mais provável a presença de contaminação inorgânica.

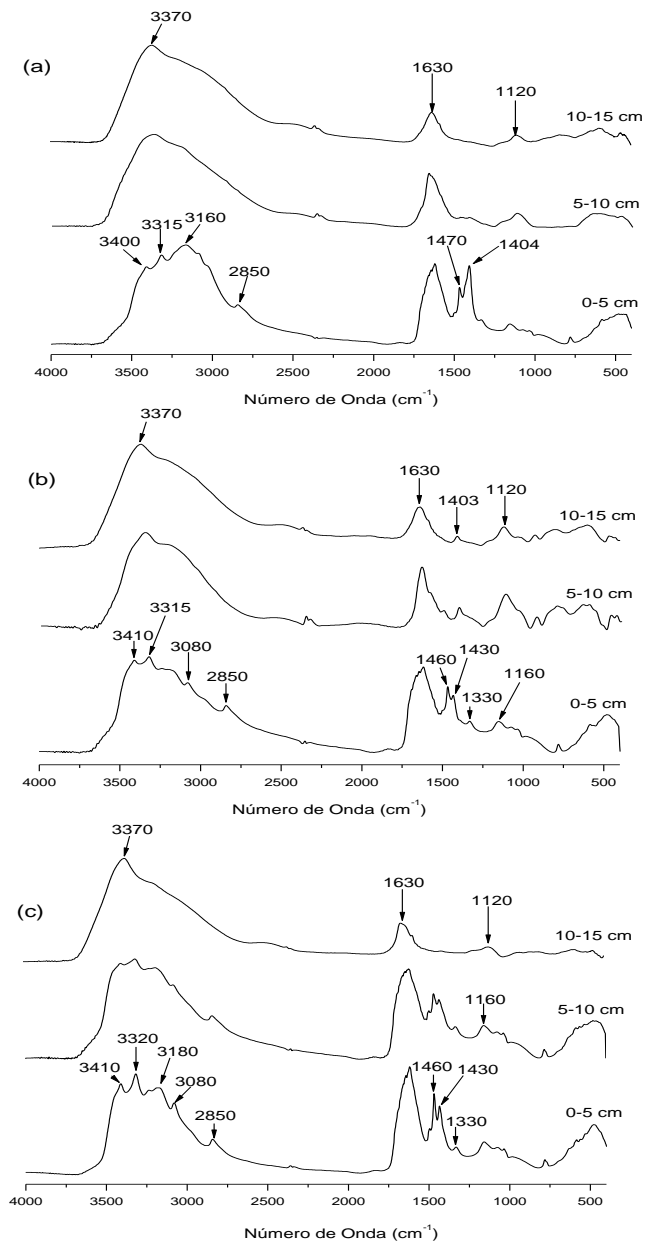


Figura 11. Espectros de FTIR da HU_{acet/HCl} nos ambientes: PN (a); P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

Tabela 11. Perda de massa (%) analisada por TGA nas regiões de 105-400 °C (Δm_1), 400-600 °C (Δm_2), resíduo para T>600 °C e relação $\Delta m_2 / \Delta m_1$ de amostras de HU_{acet/HCl} extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.

Ambientes	Prof. (cm)	Δm_1	Δm_2	T>600 °C	$\Delta m_2 / \Delta m_1$
-----%-----					
PN	0-5	83	2,4	1,7	0,03
	5-10	27	7,5	56	0,28
	10-15	23	4,0	24	0,17
P10	0-5	86	2,9	1,7	0,03
	5-10	32	5,1	40	0,16
	10-15	48	3,4	24	0,07
P14	0-5	79	3,2	5,5	0,04
	5-10	86	3,1	4,7	0,04
	10-15	19	1,7	25	0,09

*Prof. = profundidades.

Tabela 12. Temperaturas máximas de decomposição térmica (°C) observadas pela DTGA das amostras de HU_{acet/HCl} extraídas de um Cambissolo nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm em ambientes de pastagem nativa (PN) e *Pinus* plantado há 10 (P10) e há 14 (P14) anos em Lages, SC.

		Picos de temperaturas máximas			
Ambientes	Prof. (cm)	1	2	3	4
-----°C -----					
PN	0-5	229	252	330	.
	5-10	.	289	.	406
	10-15	131	239	.	.
P10	0-5	222	246	323	.
	5-10	139	202	.	405
	10-15	143	.	.	.
P14	0-5	227	.	315	.
	5-10	238	252	327	.
	10-15	127	286	.	.

*Prof. = profundidades.

4.2.3. Relação entre a MOS_{HF} e o compartimento químico HU_{R-HF}

As principais bandas encontradas nos espectros de DRIFT da MOS_{HF} e do compartimento HU_{R-HF} (Figura 12) foram: 3410-3400 cm⁻¹ de estiramentos de grupos O-H em ligação hidrogênio; 2920-2850 cm⁻¹ de estiramentos C-H de grupos alifáticos; 2000-1870 cm⁻¹ atribuídas a bandas fracas de combinação e harmônicas, característico de substituições em anéis aromáticos; 1720 cm⁻¹ de estiramentos C=O de grupos COOH; 1680-1600 cm⁻¹ atribuído a bandas sobrepostas de estiramentos assimétricos do ânion COO⁻ e de estiramentos C=C de grupos aromáticos; 1525 cm⁻¹ de deformação N-H e estiramentos C-N de amidas; 1400-1200 cm⁻¹ atribuído a deformação C-H de alifáticos e a estiramentos simétricos do ânion COO⁻; 1160 cm⁻¹ de estiramentos C-O-C em ponte assimétrica, característico de celulose; e 1040-1035 cm⁻¹ atribuídos a impurezas inorgânicas.^{87,88}

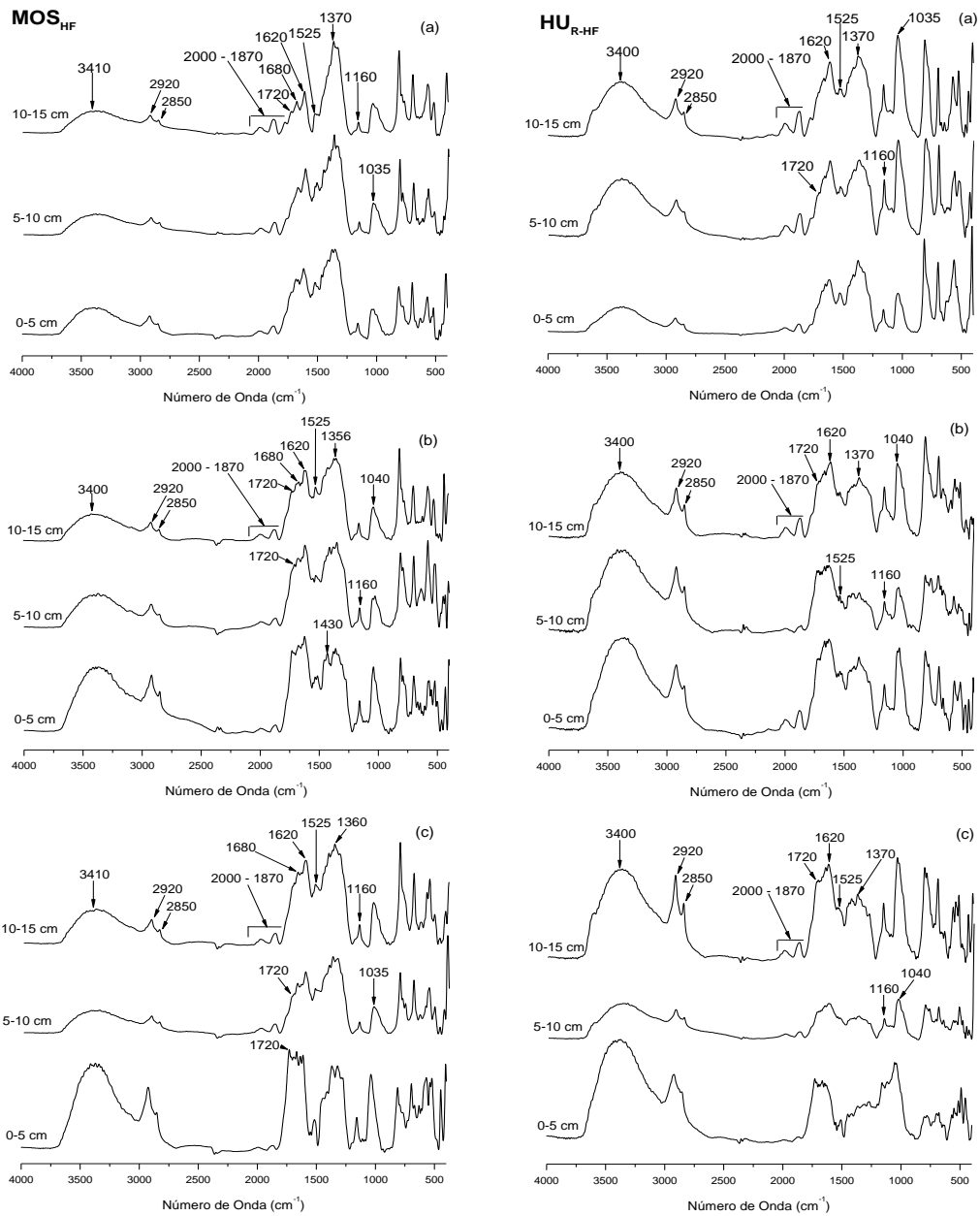


Figura 12. Espectros de DRIFT da MOS_{HF} e dos compartimentos HU_{R-HF} nos ambientes: PN (a), P10 (b) e P14 (c) e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

Ao compararem-se os espectros de DRIFT da MOS_{HF} e da HU_{R-HF} (Figura 13) verificou-se que, com excessão da pastagem na camada de 0-5 cm, todos os outros ambientes mostraram uma diminuição brusca e uniforme na absorbância em todo o espectro, uma vez que houve uma diminuição na concentração da matéria orgânica após as diversas extrações realizadas. Apesar disso, foram mantidas as mesmas atribuições observadas nos espectros da MOS (Figura 12). Isto demonstra que as extrações sequenciais da MOS realizadas por diferentes solventes, apesar de extrair partes desta estrutura, não mudou sua identidade espectral, mostrando a dominância da fração humina em relação aos outros compartimentos químicos da MOS. Não obstante, com exceção da pastagem na camada de 0-5 cm, as extrações foram suficientes para diminuir sobremaneira os sinais nos intervalos entre 1800-1200 cm⁻¹ (Figura 13). Por isso que utilizamos a reflectância difusa ao invés do infravermelho de transmissão.

Observou-se também uma elevada absorbância obtida pelo DRIFT da MOS na região abaixo de 1800 cm⁻¹ (Figura 12). Isto pode ter ocorrido devido a uma convolução de sinais atribuídos a grupos que absorvem em regiões muito próximas no espectro, principalmente abaixo de 1800 cm⁻¹, provocada pela interferência de alguns minerais existentes na amostra.⁸⁹ Portanto, o que pode ter ocorrido no nosso trabalho é que, com a extração exaustiva das substâncias húmicas, houve uma supressão dos sinais referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos de COO⁻ ligado a algum íon de mineral devido a sua remoção seletiva. Após este procedimento, a resolução das bandas referentes à deformação C-H de alifáticos (~1400 cm⁻¹) e estiramento C=C de aromáticos (~1630 cm⁻¹) melhoraram. Intensidades de absorbância mais próximas na região em torno de 2920 cm⁻¹ e na região em torno de 1360 cm⁻¹ após as extrações corroboram com esta hipótese (Figura 13).

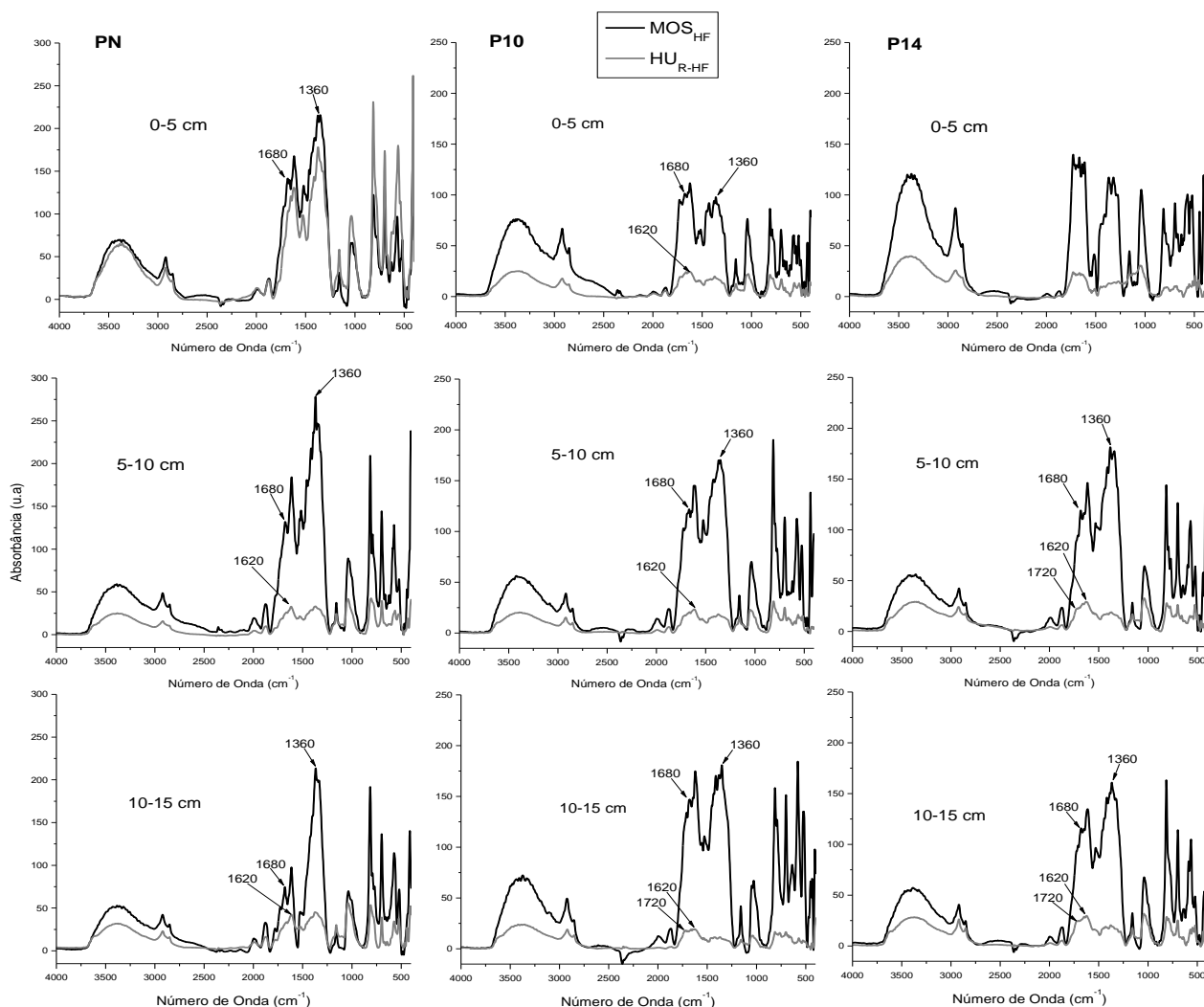


Figura 13. Espectros de DRIFT comparados entre MOS_{HF} e os compartimentos HU_{R-HF} nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm, respectivamente.

4.3. RELAÇÃO ENTRE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS DE CARVÃO E DE SOLO E ÍNDICES DE FLUORESCÊNCIA

4.3.1. Índices de fluorescência em misturas de ácidos húmicos de carvão e de solo

A amostra de AH_{solo} apresentou uma menor relação C:N, maior valor para razão H:C e O:C e maior teor de grupos COOH quando comparada a de AH_{carvão} (Tabela 13). Estes valores estão de acordo com os observados na literatura para estes compartimentos químicos tanto para solos⁹⁰ quanto para carvão mineral.⁷⁷

Ao contrário do processo de formação do carvão mineral, no solo, a estabilização da matéria orgânica é realizada em sua grande maioria por microrganismos aeróbios, o que confere uma maior oxidação da mesma.

As principais bandas de absorção encontradas nos espectros de FTIR das amostras de AH de solo e de carvão (Figura 14) foram: 3375 cm^{-1} de estiramentos de grupos O-H; 2910-2810 cm^{-1} de estiramentos C-H de grupos alifáticos; 1710 cm^{-1} de estiramentos C=O de COOH; 1620 cm^{-1} de estiramentos C=C de grupos aromáticos; 1400 cm^{-1} de deformação C-H de alifáticos e 1200 cm^{-1} de estiramentos C-O e deformação O-H, ambos de grupos COOH.^{27, 77}

O aumento da proporção de AH_{carvão} em relação ao de solo promoveu um incremento relativo dos índices de aromaticidade ($I_{\text{C}=\text{C}}/I_{\text{C}-\text{H}}$) das misturas e diminuiu proporcionalmente a razão atômica H:C (Figura 15). Estes resultados indicam que a amostra de AH_{carvão} possui maior caráter aromático que a de AH_{solo}, o que é confirmado pela literatura.^{77,91}

Tabela 13. Teores de C, N, H, O, COOH, relações C:N e razões H:C e O:C, das amostras de AH_{carvão} e AH_{solo}.

Amostras	*C	N	H	O	Cinzas	C:N	H:C _{atôm.}	O:C _{atôm.}	COOH
	-----g kg ⁻¹ -----					-----			mol kg ⁻¹
AH _{carvão}	653	13	48	286	22,5	50	0,88	0,33	1,04
AH _{solo}	544	33	57	366	50	16	1,26	0,50	1,84

* Valores calculados para uma base livre de cinzas.

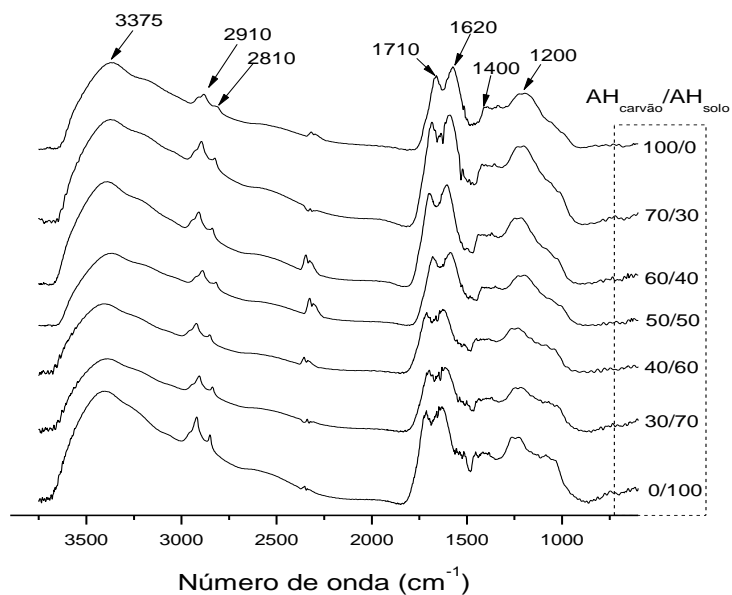


Figura 14. Espectros de FTIR das proporções da mistura de AH_{carvão} / AH_{solo}.

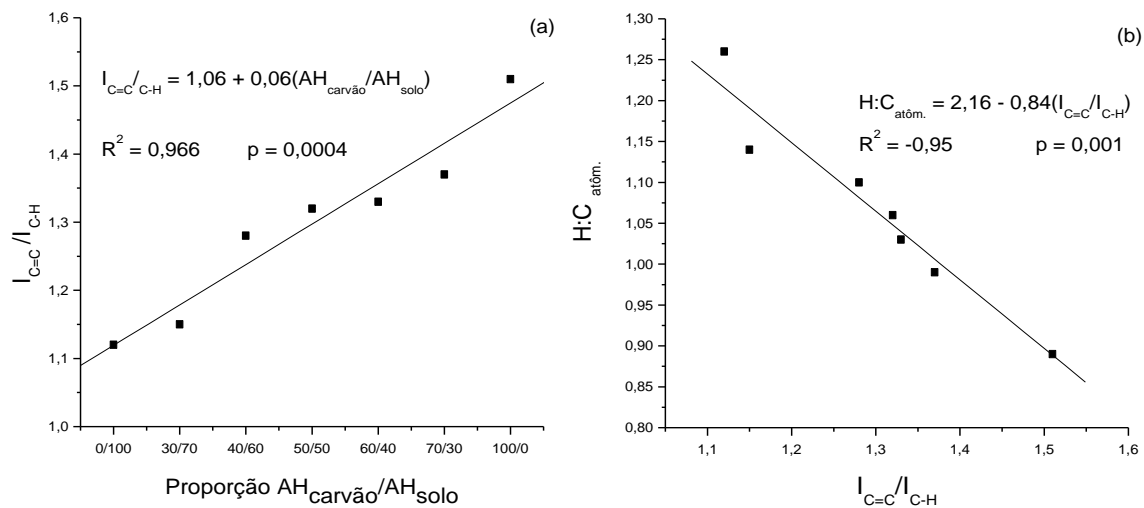


Figura 15. Relações entre $I_{C=C}/I_{C-H}$ com a proporção AH_{carvão} / AH_{solo} (a) e com a razão atômica H:C (b).

Os valores observados para os índices de fluorescência (IF) A_{465} , A_4/A_1 e A_4/A_1 sincronizado nas soluções de AH_{solo} e de $AH_{\text{carvão}}$ (Apêndice 7), independente da força iônica, variaram de 22 a 8 u.a. para A_{465} , de 2,3 a 0,5 para A_4/A_1 e de 7,9 a 2,1 para A_4/A_1 sincronizado. Esta faixa de valores está de acordo com a observada na literatura.^{26,44,92} Além disso, todos os índices correlacionaram-se entre si, o que também foi independente da modificação da força iônica (Figura 16). Isto mostra uma boa concordância destes métodos para avaliar fenômenos de luminescência para amostras de AH em solução aquosa.

As soluções contendo apenas AH_{solo} apresentaram valores de IF cerca de 60 a 78% maiores que as de $AH_{\text{carvão}}$ puro. Correlações positivas entre a quantidade de grupos COOH e os valores de IF com o aumento da proporção de AH_{solo} na mistura (Apêndice 8) mostraram que isto ocorreu porque o AH_{solo} apresenta um maior teor de grupos COOH ($1,84 \text{ mol kg}^{-1}$) quando comparado ao de carvão ($1,04 \text{ mol kg}^{-1}$) (Tabela 12). Isto indica que o aumento dos IF está relacionado, neste caso, ao grau de substituição existente,⁹³ o que vai de encontro aos resultados observados no presente estudo com relação à presença de grupos COOH como substituintes.

Efeito contrário foi observado quando se aumentou a proporção de $AH_{\text{carvão}}$ em relação ao de solo (Figura 17). A diminuição do índice $I_{\text{COOH}}/I_{\text{C=C}}$ com o aumento da proporção de $AH_{\text{carvão}}$ também indica este efeito (Figura 16). Além disso, a existência de uma correlação positiva entre a quantidade de grupos COOH e o índice $I_{\text{COOH}}/I_{\text{C=C}}$ mostra uma boa concordância entre o método potenciométrico e o espectroscópico (Figura 18).

Com base nestes resultados, pode-se supor que os índices de fluorescência utilizados foram pouco afetados pelo grau de aromaticidade dos ácidos húmicos. No entanto, a maioria dos trabalhos dão maior ênfase à policondensação aromática como a principal responsável para o deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão e para o aumento relativo destes índices.^{26,44,45} Por outro lado, um efeito de reabsorção de fluorescência, conhecido como “quenching”,³⁸ pode ter ocorrido devido a maior concentração de estruturas aromáticas condensadas na mistura contendo maior quantidade de $AH_{\text{carvão}}$. Portanto, ao aumentar-se a proporção de AH_{solo} nas misturas, a concentração de $AH_{\text{carvão}}$ diminui e esse efeito é minimizando.

Os teores de metais avaliados nas soluções de NaHCO_3 (20 mg AH L^{-1}) tanto para o AH_{solo} quanto para o $\text{AH}_{\text{carvão}}$, ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento, que foi de: $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ para Fe, $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ para V, $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ para Mn e $0,004 \text{ mg L}^{-1}$ para Cu, respectivamente.

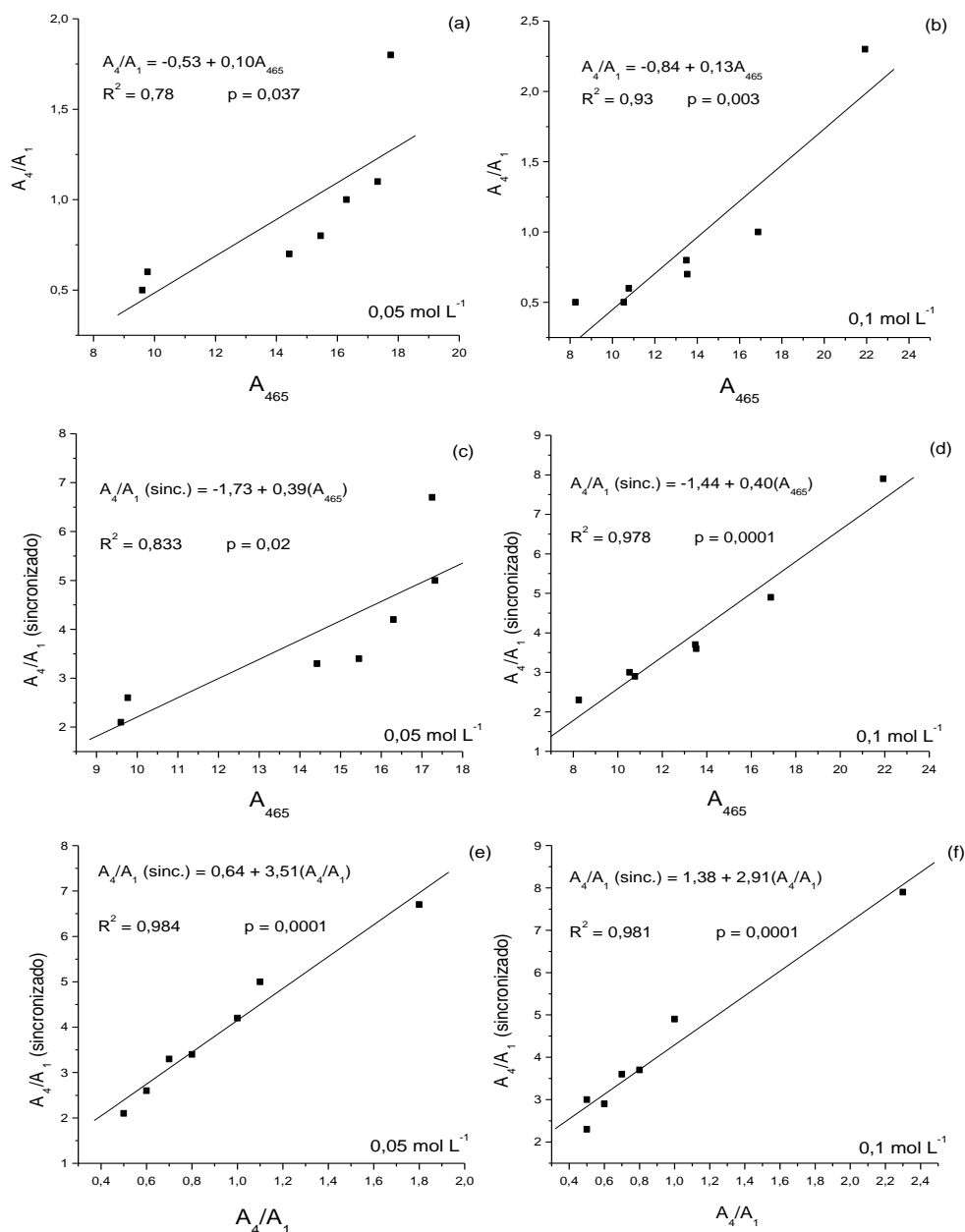


Figura 16. Correlações entre os índices de fluorescência utilizados para investigar os AH extraídos de carvão mineral e de solo. $A_{465} \times A_4/A_1$ (a e b), $A_{465} \times A_4/A_1$ (sincronizado) (c e d) e $A_4/A_1 \times A_4/A_1$ (sincronizado) (e e f), para as forças iônicas $0,05$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

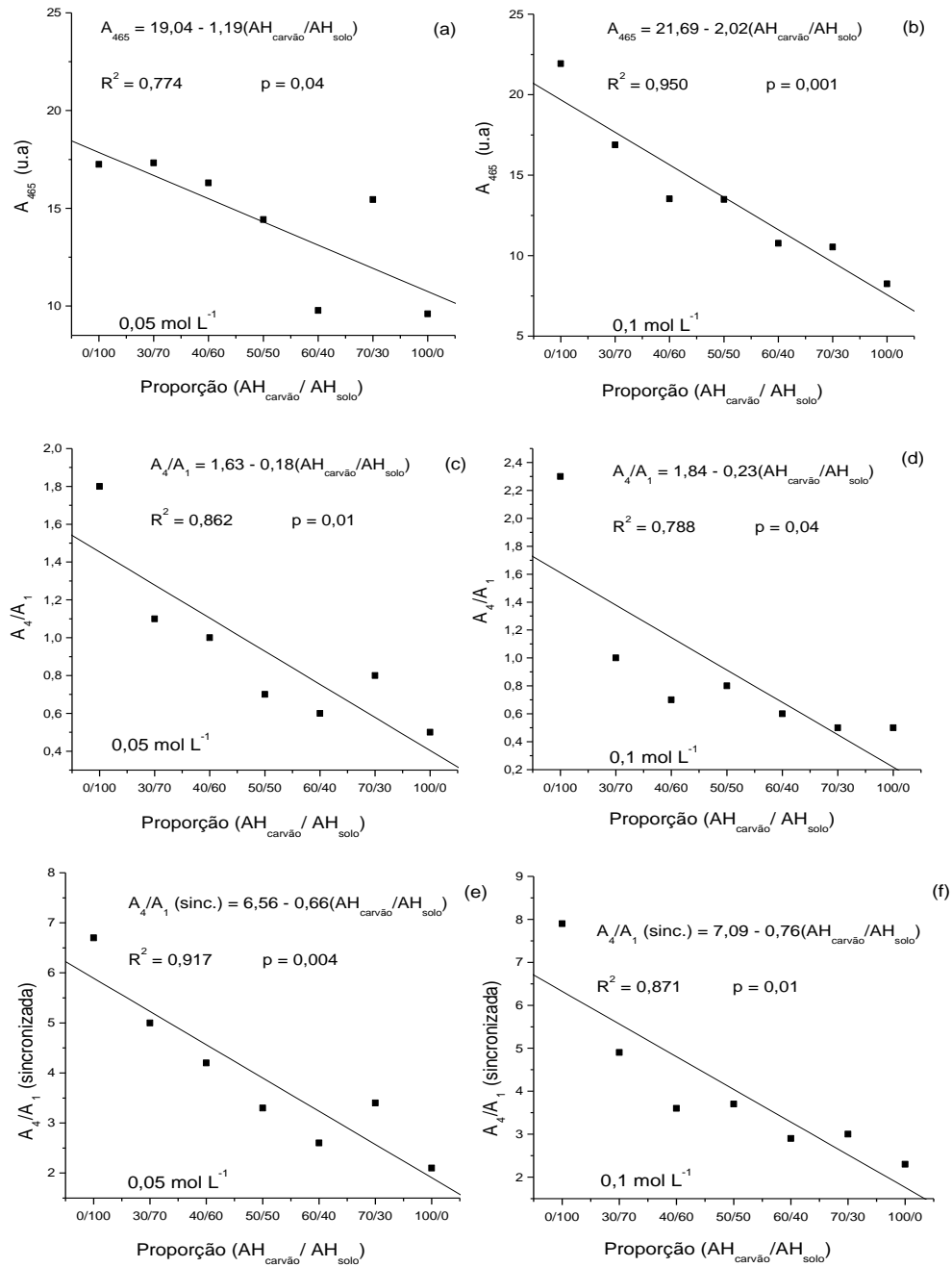


Figura 17. Correlações entre os índices de fluorescência utilizados e a proporção da mistura $AH_{carvão} / AH_{solo}$. A_{465} (a e b), A_4/A_1 (c e d) e A_4/A_1 (sincronizado) (e e f), para as forças iônicas $0,05$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

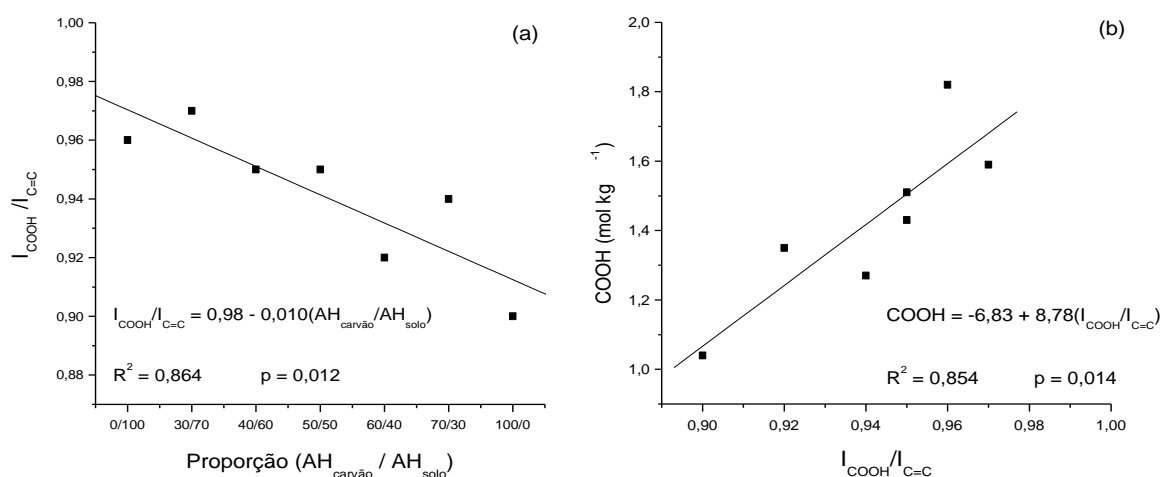


Figura 18. Relações entre a razão $I_{\text{COOH}}/I_{\text{C=C}}$ com a proporção $\text{AH}_{\text{carvão}} / \text{AH}_{\text{solo}}$ (a) e com os teores de grupos carboxílicos (COOH) (b).

Tanto para o método A_{465} quanto para o A_4/A_1 sincronizado, verificou-se o aumento da intensidade máxima de fluorescência e o deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão com o aumento de grupos carboxílicos existentes no AH_{solo} (Figuras 19 e 20). De acordo com a literatura, a mudança na intensidade máxima de fluorescência para comprimentos de onda maiores está associada a um número crescente de núcleos aromáticos altamente substituídos.^{36,37}

Para as soluções de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, estas variáveis aumentaram até a proporção de 70% de AH_{solo} (Figuras 19 e 20), indicando uma saturação do efeito batocrômico e hiperacrômico provocado pela carboxila nesta força iônica e neste valor de pH (8,0).

No sistema com o dobro da força iônica e com maior pH (9,0), independente do método utilizado, ocorreu um aumento proporcional da intensidade máxima de fluorescência até a suspensão com 100% de AH_{solo} (Figuras 19 e 20). Porém somente para o método A_4/A_1 sincronizado estes aumentos foram acompanhados pelo aumento do deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão. Isto pode ter ocorrido devido à utilização da varredura sincronizada neste método, que proporciona um maior número de regiões excitadas na estrutura do AH em solução. Provavelmente, o aumento do pH promoveu uma maior desprotonação de grupos substituintes ácidos das estruturas aromáticas existentes no AH. A desprotonação destes grupos em estruturas contendo anéis aromáticos tende a aumentar a

emissão de fluorescência e o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão para a região do vermelho.⁴⁰

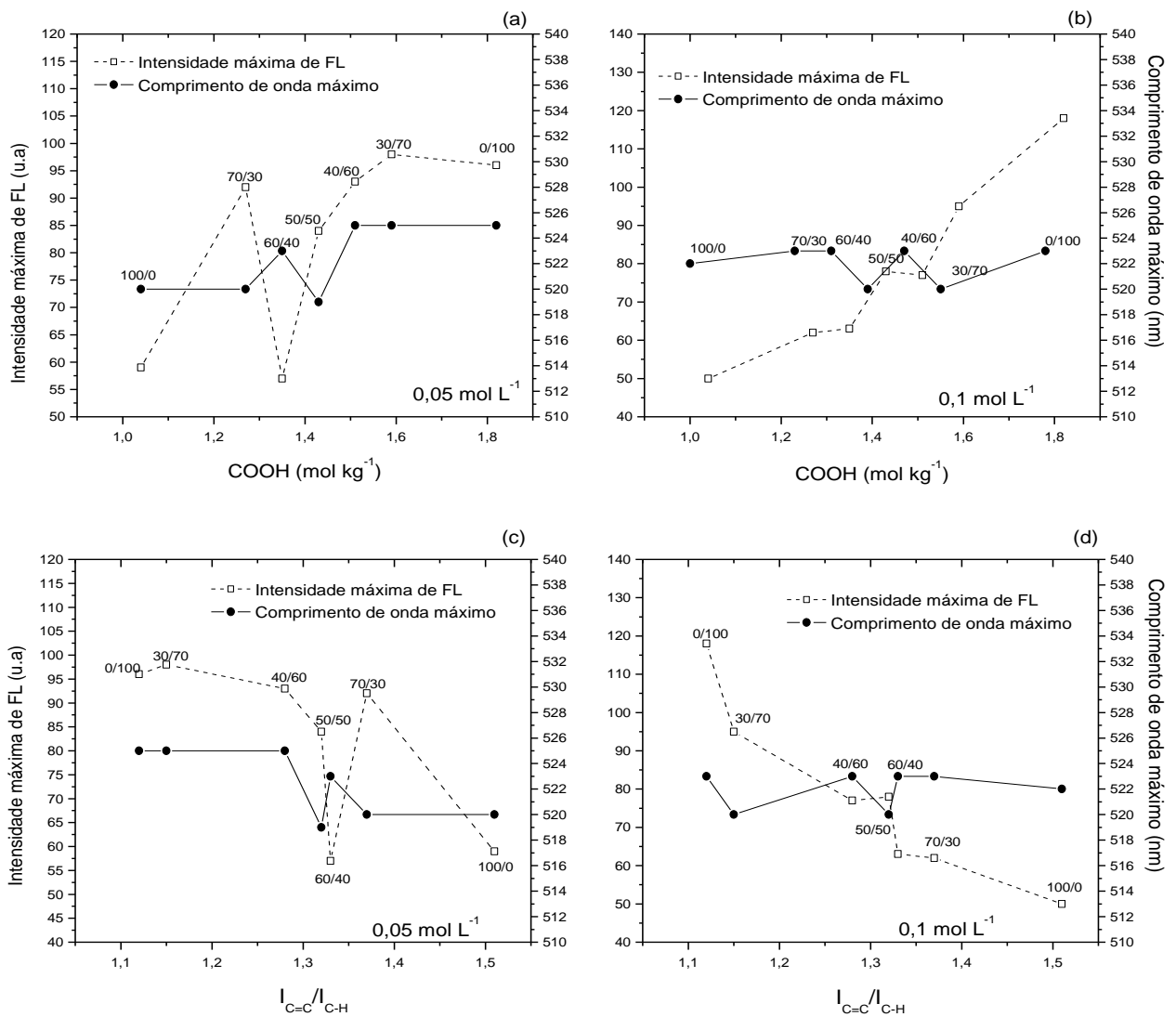


Figura 19. Relação entre a intensidade máxima de fluorescência e do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão com os conteúdos de grupos COOH (a e b) e com o índice $I_{\text{C=C}}/I_{\text{C-H}}$ (c e d) para o método do índice A_{465} e para as forças iônicas $0,05$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

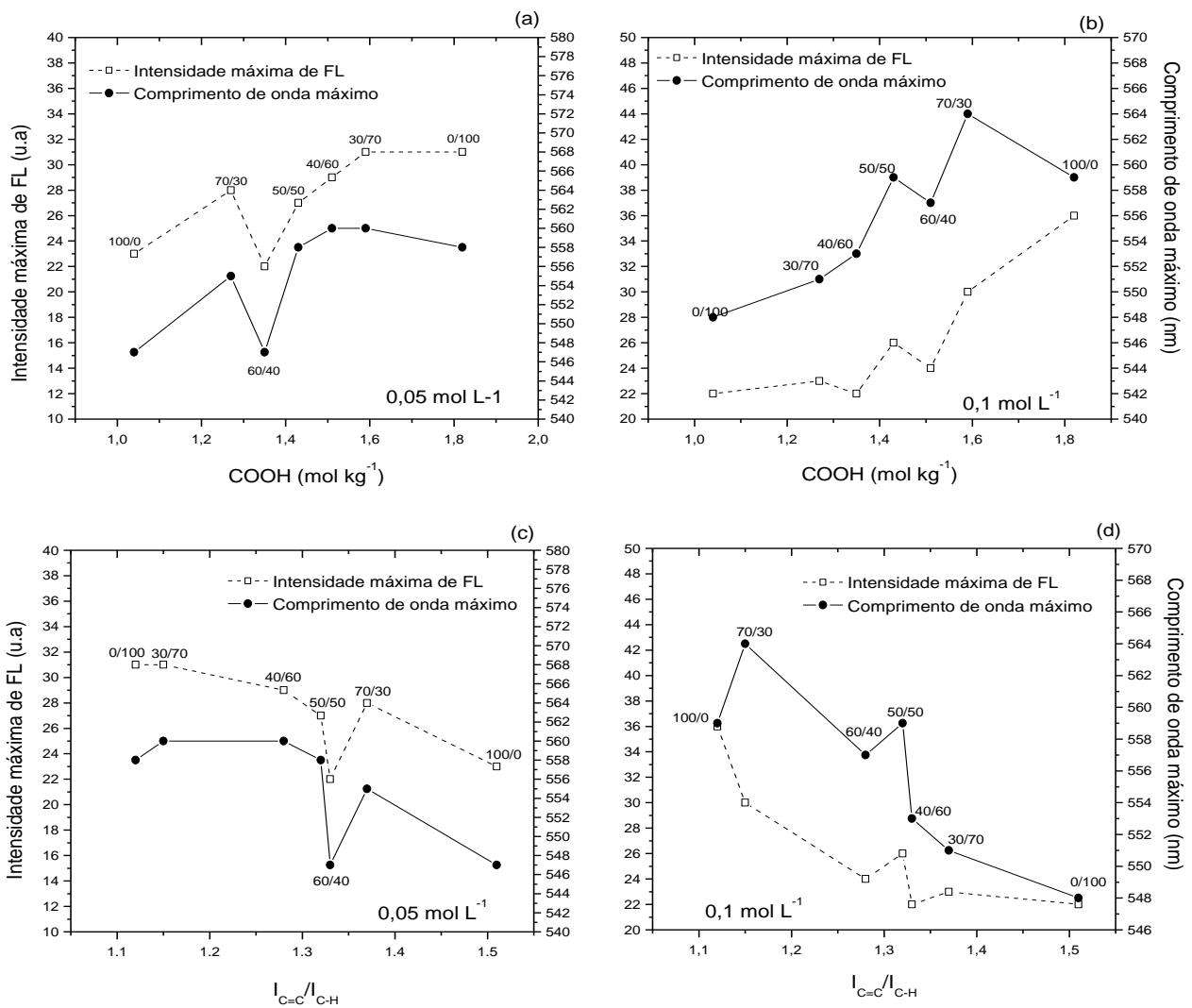


Figura 20. Relação entre a intensidade máxima de fluorescência e do $\lambda_{m\acute{a}x}$ de emissão com os conteúdos de grupos COOH (a e b) e com o índice $I_{C=C}/I_{C-H}$ (c e d) para o método do índice A_4/A_1 (sincronizado) e para as forças iônicas 0,05 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente.

Em trabalhos que analisaram SH de diferentes origens em diferentes pH's e forças iônicas, também foi observado que o aumento do pH aumenta proporcionalmente a emissão de fluorescência e o deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ para o vermelho.³⁹ Segundo estes autores, este resultado não é obtido com aumento da força iônica num mesmo pH. Isto indica que para o presente estudo o efeito observado provavelmente se deve somente ao aumento do pH em solução.

4.3.2. Comportamento espectral do ácido húmico de solo após nitração

A reação do AH_{solo} com HNO_3 em três diferentes concentrações promoveu a introdução de grupos nitro na estrutura deste ácido, como pôde ser verificado pelos espectros de FTIR, com a presença de bandas de absorção em 1544 e em 1380 cm^{-1} , relacionadas as estiramentos assimétricos e simétricos do grupo NO_2 , pelo aumento do teor de N e pela diminuição da relação C:N na amostra (Figura 21 e Tabela 14).

Além disso, o processo da nitração com a solução contendo maior concentração de HNO_3 (20%), aumentou também a razão $\text{O}:\text{C}_{\text{atôm}}$ e o índice $I_{\text{COOH}}/I_{\text{C=C}}$ da amostra de AH_{solo} (Tabela 14) indicando a oxidação de estruturas do AH.⁹⁸

Os valores dos IF observados para as reações do AH_{solo} com HNO_3 5, 10 e 20% foram de 22, 26 e 15 u.a., respectivamente (Tabela 14). Portanto, a introdução destes grupos na maior concentração de HNO_3 (20%), além de não provocar o deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão (Figura 19), promoveu a diminuição de 39% da área de emissão de fluorescência avaliada pelo índice A_{465} (Tabela 14). A diferença do A_{465} de 26 para 22 u.a. quando se utilizou 5 e 10% de HNO_3 está relacionada provavelmente a alguma variação do sinal analítico.

A inserção de grupos nitro na estrutura molecular do AH pode ter causado a desativação dos estados excitados de mesma multiplicidade, como a fluorescência, pois o grupo nitro pode, via cruzamento entre sistemas, favorecer o estado excitado tripleto, que competiria com a fluorescência, decaindo via fosforescência.³⁸ O presente trabalho, no entanto, não pode precisar se esta nitração ocorreu em estruturas rígidas de anéis aromáticos ou em cadeias alifáticas. Os resultados obtidos, no entanto, indicam que o efeito batocrômico e/ou hipercrômico no sinal de emissão de fluorescência é seletivo para um dado grupo funcional. Por esta razão,

não se deve generalizar que o aumento da funcionalização das estruturas das substâncias húmicas e/ou o número de substituições nos anéis aromáticos desloca sempre o $\lambda_{\text{máx}}$ para comprimentos de onda maiores ou se observam intensidades maiores de emissão.

Tabela 14. Teores de C, N, H, O, relação C:N, razão atômica H:C, razão atômica O:C, índice $I_{\text{COOH}}/I_{\text{C=C}}$ e o índice A_{465} para AH_{solo} após reação com HNO_3 em concentrações de 5, 10 e 20%.

HNO_3	C*	N	H	O	C:N	H:C _{atôm.}	O:C _{atôm.}	$I_{\text{COOH}}/I_{\text{C=C}}$	A_{465}
	-----g kg ⁻¹ -----				-----u.a-----				
5%	541	31	42	386	17	0,93	0,53	0,91	22
10%	535	37	50	380	14	1,12	0,53	0,90	26
20%	523	42	45	390	12	1,03	0,56	1,00	15

* Valores calculados para uma base livre de cinzas (Tabela 12).

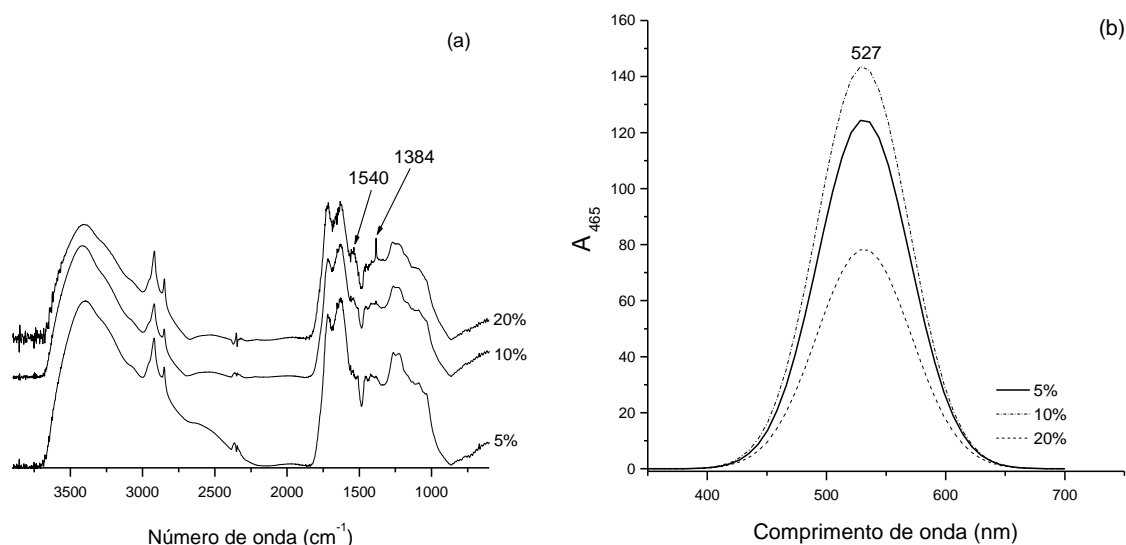


Figura 21. Espectros de FTIR (a) e de fluorescência (b) do ácido húmico de solo após reação com HNO_3 em concentrações de 5, 10 e 20%.

5. CONCLUSÕES

A mudança de uso do solo de pastagem natural para o plantio de *Pinus* modificou suas propriedades químicas: aumentou a acidez do solo e empobreceu o mesmo em nutrientes. A dinâmica e a qualidade química da matéria orgânica do solo também foram afetadas. O *Pinus* plantado há mais tempo aumentou os estoques de carbono do solo nos primeiros 5 cm de profundidade, e este efeito foi observado em todos os compartimentos químicos da matéria orgânica do solo. Tal aumento quantitativo foi acompanhado pelo aumento do caráter aromático da matéria orgânica do solo em todos os seus compartimentos químicos. Adicionalmente verificou-se a migração dos compartimentos AH e AF para as camadas mais profundas do solo, devido a maior funcionalização (grupos COOH) destes.

Apesar do pequeno intervalo de tempo decorrido deste plantio, a qualidade química diferente de resíduo vegetal fornecido pelo *Pinus* promoveu uma redistribuição dos compartimentos químicos da matéria orgânica do solo nas camadas subsuperficiais: as frações mais hidrofílicas diminuíram enquanto que as mais hidrofóbicas aumentaram. Após a extração exaustiva e seletiva da matéria orgânica do solo mediante o uso de diferentes solventes, a identidade espectral da mesma foi mantida, mostrando a dominância da fração humina na diferenciação da composição química da matéria orgânica do solo em relação aos outros compartimentos químicos.

A introdução dessa espécie em áreas de pastagem também afetou as interações da matéria orgânica do solo. No ambiente sob *Pinus*, a associação da matéria orgânica do solo com os minerais foi relevante nas camadas mais profundas, enquanto uma auto associação entre estruturas orgânicas foi mais evidente na camada superficial. Em contrapartida, em ambiente sob pastagem a associação organo-mineral é mais relevante na camada superficial no conteúdo de carbono.

O aumento da proporção do AH de solo em relação ao de carvão contribuiu para o aumento dos índices de fluorescência e para o deslocamento batocrômico do $\lambda_{\text{máx}}$ de emissão. Porém outros experimentos são necessários para verificar se esse comportamento se deve à diminuição do efeito “quenching” ou ao aumento de

estruturas mais funcionalizadas por grupos COOH. Apesar da reação de nitração aumentar a razão atômica O:C e o número de grupos carboxílicos no AH de solo, tal aumento não foi suficiente para suprimir o efeito da diminuição da emissão de fluorescência provocada pela inserção de grupos nitro. Então, a ocorrência ou não do efeito batocrômico e/ou hiperacrômico nos espectros de emissão de fluorescência, vai depender do grupo funcional que entra na estrutura do AH.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lal, R.; *Global Climate Newsletter* **1999**, 37, 4.
2. Costa, F.S.; Bayer, C.; Zanatta, J.A.; Mielniczuk, J.; *R. Bras. Ci. Solo* **2008**, 32, 323.
3. Guo, L.B.; Wang, M.; Gifford, R.M.; *Plant and Soil* **2007**, 299, 251.
4. [http: www.sbs.org.br/publicacoes.htm](http://www.sbs.org.br/publicacoes.htm), accessed in May 2011.
5. Simioni, F.J.; Santos, J.A.; *Bras. Flor.* **2004**, 79, 25.
6. Guo, L.B.; Cowie, A.L.; Montagu, K.D.; Gifford, R.M.; *Agri. Ecos. Environ.* **2008**, 124, 205.
7. Schulp, C.J.E.; Nabuurs, G.; Verburg, P.H.; Waal, R.W.; *Forest. Eco. Manag.* **2008**, 256, 482.
8. Stevenson, F.J.; *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*; Wiley: New York, 1994.
9. Tan, K.H.; *Principles of soil chemistry*. CRC Press: Boca Raton, 2011.
10. Baretta, D., Santos, J. C. P., Figueiredo, S. R., Klauberg-Filho, O.; *R. Bras. Ci. Solo* **2005**, 29, 715.
11. Mafra, A.L., Guedes, S.F.F.; Klauberg-Filho, O.; Santos, J.C.P.; Almeida, J.A.; Rosa, J.D.; *R. Árvore* **2008**, 32, 217.
12. Sparks, D. L.; *Environmental Soil Chemistry*; Academic Press: San Diego, 1995.
13. Piccolo, A.; *Adv. Agron.* **2002**, 75, 57.
14. Remmler, M.; Georgi, A., Kopinke, F.D.; *Eur. Mass Spectrom.*, **1995**, 1, 403.
15. Bayer, C.; Mielniczuk, J.; Martin-Neto L.; Ernani, P. R.; *Plant and Soil* **2002**, 238, 133.
16. Dick, D. P.; Novotny, E. H.; Dieckow, J.; Bayer, C.; *In Química da matéria orgânica do solo. Química e mineralogia do solo*; Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Edt.); SBCS: Viçosa, 2009, p. 1-67.
17. Swift, R.S. In *Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods*; Sparks, D. L. (Edt.); Soil Science Society of America: Madison, 1996, p 1001.
18. Dick, D. P.; Martinazzo, R. *In Matéria orgânica em ambientes terrestres e aquáticos: composição, reações e técnicas de caracterização. Qualidade de Sedimentos*; Poletto, C.; Merten, G. (Edt.); Porto Alegre, 2006, p. 65-80.

19. Potes, M. L.; Dick, D. P.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H.; Rosa, A. S.; *R. Bras. Ci. Solo* **2010**, *34*, 23.
20. Spaccini, R.; Mbaqwu, J.S.C.; Conte, P.; Piccolo, A.; *Geoderma* **2006**, *132*, 9.
21. Song, G.; Novotny, E.H.; Simpson, A.J.; Clapp, C.E.; Hayes, M.H.B.; *Eur. J. Soil Sci.* **2008**, *59*, 505.
22. Song, G.; Hayes, M.H.B.; Novotny, E.H.; Simpson, A.J.; *Naturwissenschaften* **2011**, *98*, 9.
23. Spaccini, R.; Piccolo, A.; Haberhauer, G.; Gerzabek, M.H. 2000. *Eur. J. Soil Sci.* **2000**, *51*, 583.
24. Popovich, O.; Tomkins, R. P. T.; *Nonaqueous solution chemistry*; Wiley-Interscience: New York, 1981.
25. Cozzolino, A.; Piccolo, A.; *Organic Geochem.* **2002**, *33*, 281.
26. Milore, D.; Martin-Neto, L.; Bayer, C.; Mielniczuk, J.; Bagnato, V.S.; *Soil Sci.* **2002**, *167*, 739.
27. Senesi, N.; Xing, B.; Huang, P.M. *Biophysico-chemical processes involving natural nonliving organic matter in environmental systems*; John Wiley and Sons: New Jersey, 2009.
28. Kögel-Kabner, I.; Zech, W.; Hatcher, P.G; *Soil Sc. Soc. Am. J.* **1991**, *55*, 241.
29. Preston, C.M.; Newman, R.H.; Rother, P.; *Soil Sc.* **1994**, *157*, 26.
30. Baldock, J.A.; Oades, J.M.; Waters, A.G.; Peng, X.; Vassallo, A.M.; Wilson, M.A.; *Biogeochemistry* **1992**, *16*, 1.
31. Novotny, E.H.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2002.
32. Opella, S.J.; Frey, M.H.; *J. Am. Chem. Sc.***1979**, *101*, 5854.
33. Mathers, N. J.; *Austr. J. Soil Res.* **2000**, *38*, 769.
34. Mathers, N.J.; Xu, Z.; Blumfield, T.J.; Berners-Price, S.J.; Saffigna, P.G.; *F. Ecol. Manag.* **2003**, *175*, 467.
35. Senesi, N.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *232*, 51.
36. Senesi, N., Miano, T.M., Provenzano, M.R., Brunetti, G.; *Soil Sci.* **1991**, *152*, 259.
37. Miano, T.M.; Senesi, N.; *Sci. Total Environ.* **1992**, *117*, 41.
38. Lakowicz, J. R.; *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer: New York, 2006.
39. Mobed, J.J.; Hemmingsen, S.L.; Autry, J.L.; MCGown, L.B.; *Environ. Sci. Tech.* **1996**, *30*, 3061.

40. Provenzano, M.R.; D'Orazio, V.; Jerzykiewicz, M.; Senesi, N.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 885.
41. Vieira, S. *Análise de variância: ANOVA*. Atlas: São Paulo, 2006.
42. Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M.; *Química Nova*, **2008**, *31*, 10.
43. Linke, R.; Shmulevich, I.; Kenny, A.; Shaviv, A.; 2005. *Chemosphere* **2005**, *61*, 652.
44. Zsolnay, A.; Baigar, E.; Jimenez, M.; Steinweg, B.; Saccomandi, F.; *Chemosphere* **1999**, *38*, 45.
45. Kalbitz, K.; Geyer, W.; Geyer, S.; *Biogeochemistry* **1999**, *47*, 219.
46. Shurygina, E.A.; Larina, N.K.; Chubarova, M.A.; Kononova, M.M. *Geoderma* **1971**, *6*, 169.
47. Duguy, B.; Rovira, P.; *Organic Geochem.* **2010**, *41*, 742.
48. Plante, A.F.; Fernández, J.M.; Leifeld, J.; *Geoderma* **2009**, *153*, 1.
49. Benites, V. M.; Mendonça, E. S.; Schaeffer, C. E. G. R.; Novotny, E. H.; Reis, E. L.; Ker, J. C. *Geoderma* **2005**, *127*, 104.
50. Wiesmeier, M., Dick, D.P.; Rumpel, C.; Dalmolin, R.S.D.; Hilscher, A.; Knicker, H.; *Eur. J. Soil Sci.* **2009**, *60*, 347.
51. Djukic, I.; Zehetner, F.; Tatzber, M.; Gerzabek, M. H.; *J. Plant Nutri. Soil Sci.* **2010**, *173*, 30.
52. Balieiro, F.C.; Pereira, M.G.; Alves, B.J.R.; Resende, A.S.; Franco, A.A.; *R. Bras. Ci. Solo* **2008**, *32*, 1253.
53. Dick, D.P.; Leite, S.B.; Dalmolin, R.S.D.; Almeida, H.C.A.; Knicker, H.; *Sci. Agri.* **2011**, *68*, 175.
54. Lima, A.M.N.; Neves, J.C.L.; Novais, R.F.; Barros, N.F.; Mendonça, E.S.; Smyth, T.J.; Moreira, M.S.; Leite, F.P.; *F. Ecol. Manag.* **2006**, *235*, 219.
55. Lima, A.M.N.; Silva, I.R.; Neves, J.C.L.; Novais, R.F.; Barros, N.F.; Mendonça, E.S.; Demolinari, M.S.M.; Leite, F.P.; *R. Bras. Ci. Solo* **2008**, *32*, 1053.
56. Chen, C.R.; Xu, Z.H.; Mathersb, N.J. 2004. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2004**, *68*, 282.
57. Schiavo, J.A.; Busato, J.G.; Martins, M.A.; Canellas, L.P.; *Sci. Agri.* **2009**, *66*, 353.
58. Ussiri, D.A.N.; Johnson, C.E.; *Geoderma* **2003**, *111*, 123.

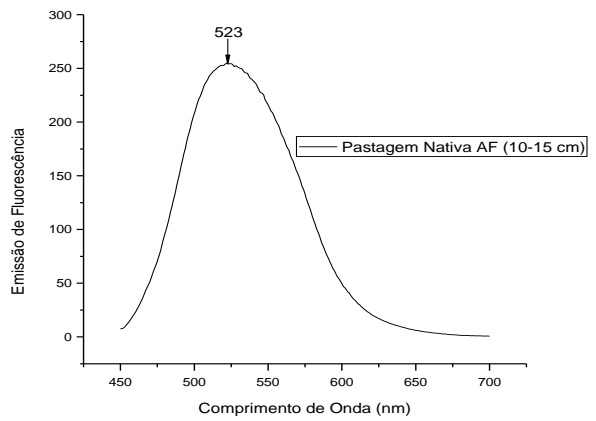
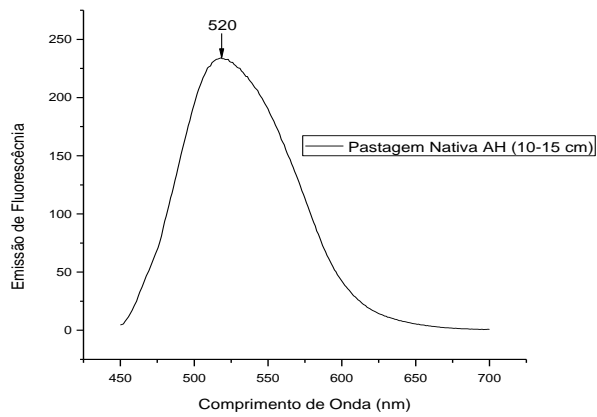
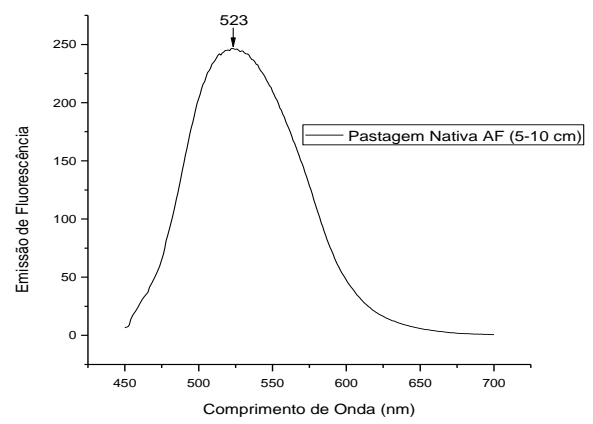
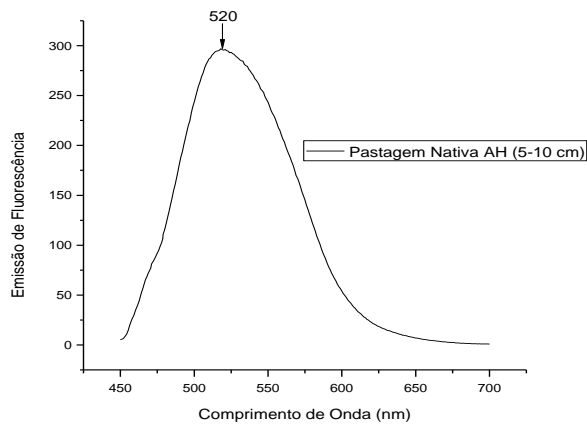
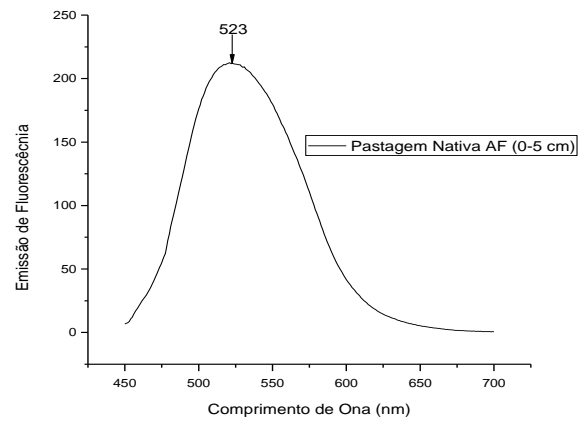
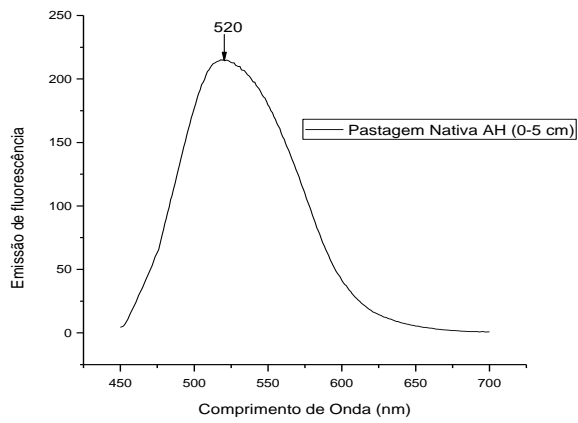
59. Sena, M.M.; Poppi, R.J.; Frighetto, R.T.S.; Valarini, P.J.; *Química Nova* **2000**, *23*, 547.
60. Hortellani, M.A.; Sarkis, J.E.S.; Abessa, D.M.S.; Sousa, E.C.P.M.; *Química Nova*, **2008**, *31*, 10.
61. Linke, R.; Shmulevich, I.; Kenny, A.; Shaviv, A.; 2005. *Chemosphere* **2005**, *61*, 652.
62. Novotny, E. H.; Hayes, M.H.B.; Madari, B. E.; Bonagamba, T. J.; Azevedo, E. R.; Souza, A.A.; Song, G.; Nogueiraf, C. M.; Mangrich, A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 1003.
63. Bertol, I.; Schick, J.; Batistela, O.; Leite, D.; Visentin, D.; Cogo, N.P.; *R. Bras. Ci. Solo* **2002**, *26*, 455.
64. Embrapa. 2006. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Embrapa Solos, Rio de Janeiro, Brazil.
65. Blake, G.R.; Hartge, K.H.; *In Methods of soil analysis. Bulk density*. Klute, A.; American Society of Agronomy: Madison, 1986, p. 363-375.
66. Tedesco, M.J.; Gianello, C.; Bissani, C.A.; Volkswiss, S.J. 1995. Análise de solo, planta e outros materiais. 2th ed. Departamento de Solos da UFRGS: Porto Alegre, 1995.
67. Dick, D.P.; Gomes, J.; Rosinha, P.B. 1998. *R. Bras. Ci. Solo* **1998**, *22*, 603.
68. Dick, D.P.; Burba, P.; Herzog, H.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, *10*, 140.
69. Gonçalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Klant, E.; Koegel-Knabner, I.; *Geoderma* **2003**, *116*, 373.
70. Dick, D.P.; Silva, L.B.; Inda-Júnior, A.V.; Knicker, H.; *R. Bras. Ci. Solo* **2008**, *32*, 2289.
71. Dick, D.P.; Goncalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kögel-Knabner, I.; Simoes, M.L.; Martin-Neto, L.M.; *Geoderma* **2005**, *124*, 319.
72. Sisti, C.P.J.; Santos, H.P.; Kohhann, R.; Alves, B.J.R.; Urquiaga, S.; Boddey, R.M.; *Soil Till. Research* **2004**, *76*, 39.
73. Tan, K.H.; *Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies*. Marcel Dekker: New York, 2003.
74. Farmer, V.C.; *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society: London, 1974.
75. Chefetz, B.; Hatcher, P.; Hadar, Y.; Chen, Y.; *J. Environ. Quali.* **1996**, *25*, 776.

76. Gerbazek, M.H.; Antil, R.S.; Kögel-Knabner, I.; Knicker, H.; Kirchmann, H.; *Eur. J. Soil Sci.* **2006**, *57*, 485.
77. Dick, D.P.; Mangrich, A.S.; Menezes, S.M.C.; Pereira, B.F.; *J. Braz. Chem. Soci.* **2002**, *13*, 177.
78. Fong, S. S.; Seng, L.; Chong, W.N.; Asing, J.; Faizal, M.; Nor, M.; Pauzan, A.S.M.; *J. Braz. Chem. Soci.* **2006**, *17*, 582.
79. Schnitzer, M.; Gupta, U.C.; *Soil Sci. Soci. Proc.* **1965**, *1*, 274.
80. Hernández, J.; Pino, A.; Salvo, L.; Arrarte, G.; *F. Ecol. Manag* **2009**, *258*, 92.
81. Jandl, R.; Lindner, M.; Vesterdal, L.; Bauwens, B.; Baritz, R.; Hagedorn, F.; Johnson, D.W.; Minkinen, K.; Byrne, K.A.; *Geoderma* **2007**, *137*, 253.
82. Baritz, R.; Seufert, G.; Montanarella, L.; Ranst, E.V.; *F. Ecol. Manag.* **2010**, *260*, 262.
83. Gama-Rodrigues, E.F.; Gama-Rodrigues, A.C.; Barros, N.F.; *R. Bras. Ci. Solo* **1997**, *21*, 361.
84. Ciampa, A.; Benedetti, A.; Sequi, R.; Valentini, M.; *Agrochimica* **2009**, *53*, 41.
85. Preston, C.M.; Newman, R.H.; *Geoderma* **1995**, *68*, 229.
86. Sposito, G.; *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press: New York, 2008.
87. Stone A. G.; Traina, S. J.; Hoitink, H. A. J.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2001**, *65*, 761.
88. Francioso, O.; Ferrari, E.; Saladini, M.; Montecchio, D.; Giocchini, P.; Ciavatta, C.; *J. Hazard. Mat.* **2007**, *149*, 408.
89. Groenigen, J.W.V.; Mutters, C.S.; Horwath, W.R.; Kessel, C.V.; *Plant and Soil* **2003**, *250*, 155.
90. Madrid, R.; Valverde, M.; Guillén, I.; Sanchez, A.; Lax, A.; *J. Plant Nutri. Soil Sci.* **2004**, *167*, 39.
91. Mao, J.D.; Hu, W.G.; Schmidt-Rohr, K.; Davies, G.; Ghabbour, E.A.; Xing, B. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2000**, *64*, 873.
92. Fasurová, N.; Čechlovská, H.; Kučerík, J.; *Petroleum & Coal* **2006**, *48*, 24.
93. Rivero, C.; Senesi, N.; Paolini, J.; D'orazio, V.; *Geoderma* **1998**, *81*, 227.
94. Martin-Neto, L.; Rosell, R.; Sposito, G.; *Geoderma* **1998**, *81*, 305.
95. Barriquello, M.F.; Saab, S.C.; Filho, N.C.; Martin-Neto, L.; *J. Braz. Chem. Soci.* **2010** (Prelo).
96. Atlas, R.M.; Bartha, R.; *Microbial Ecology: fundamentals and applications*; Addison Wesley Longman: Menlo Park, 1998.

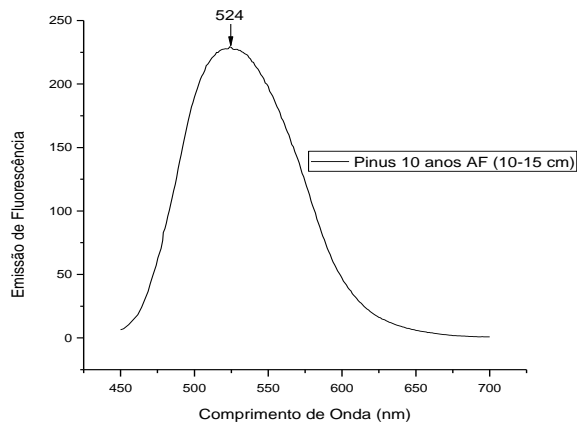
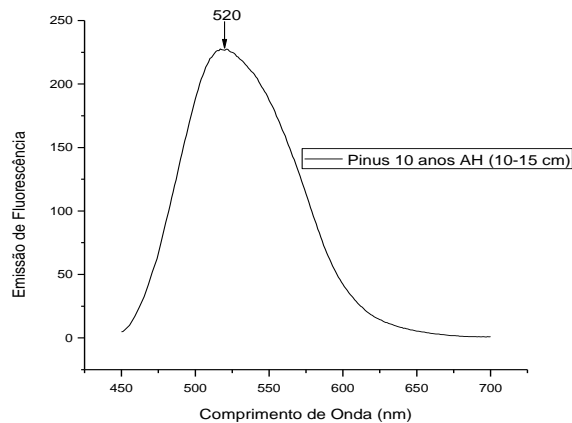
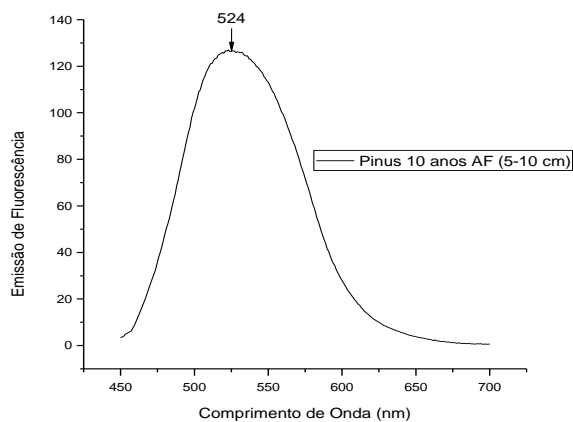
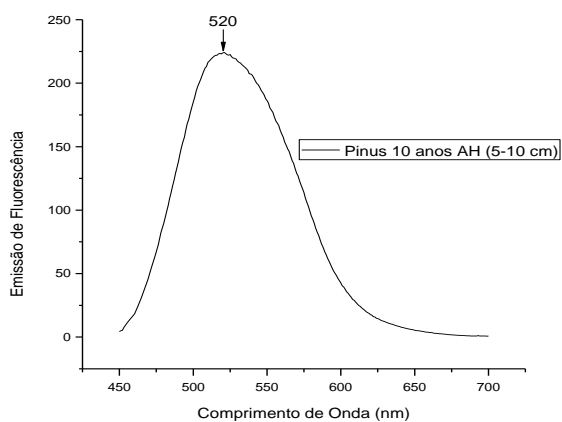
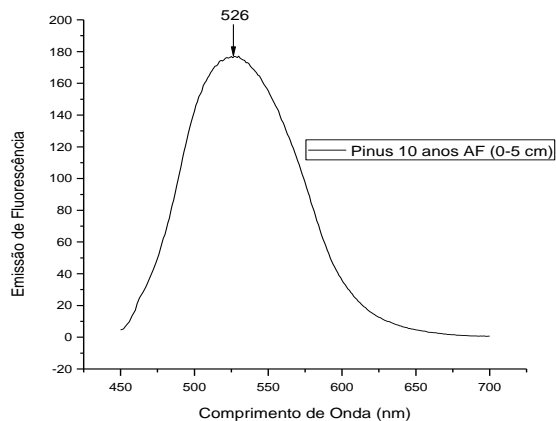
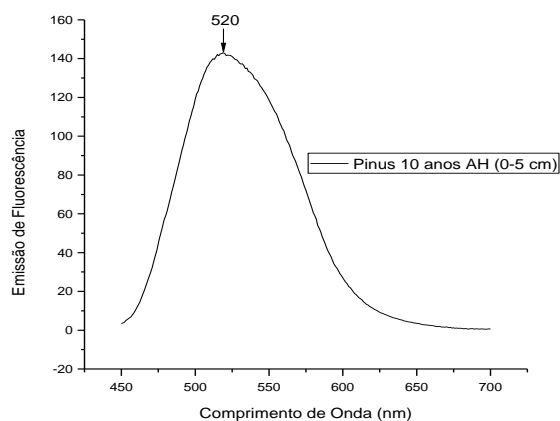
97. Burdon, J.; *Soil Science* **2001**, *166*, 752.

98. Fong, S.S.; Seng, L.; Majri, N.B.; Mat, H.B.; *J. Braz. Chem. Soci.* **2007**, *18*, 34.

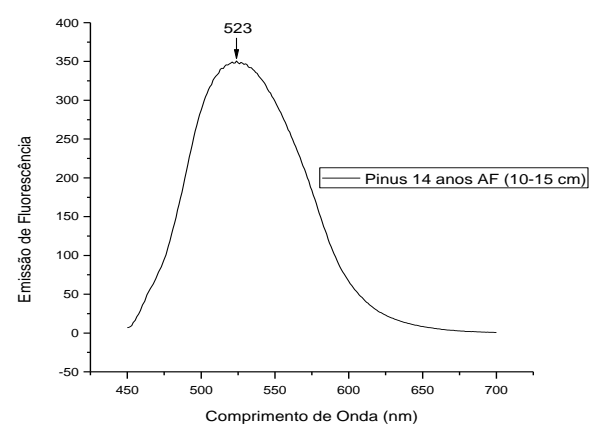
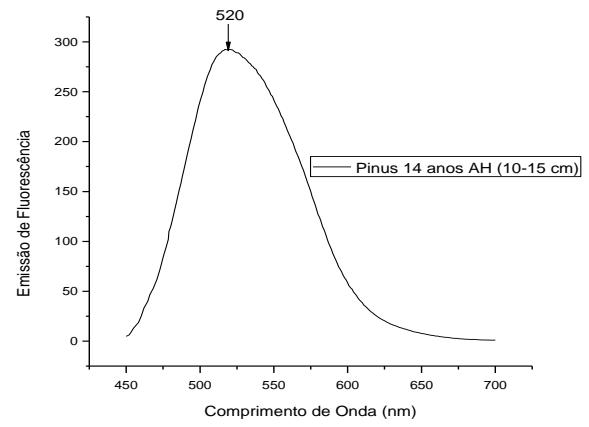
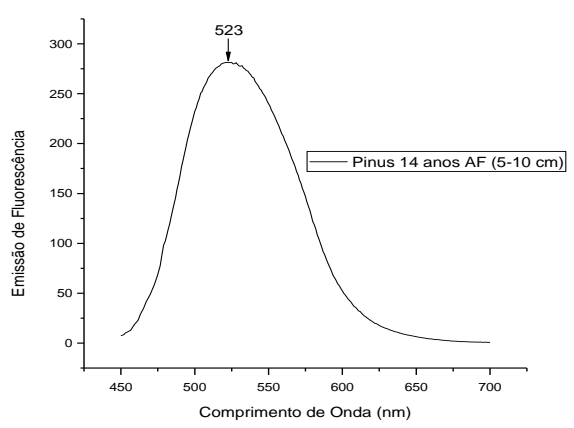
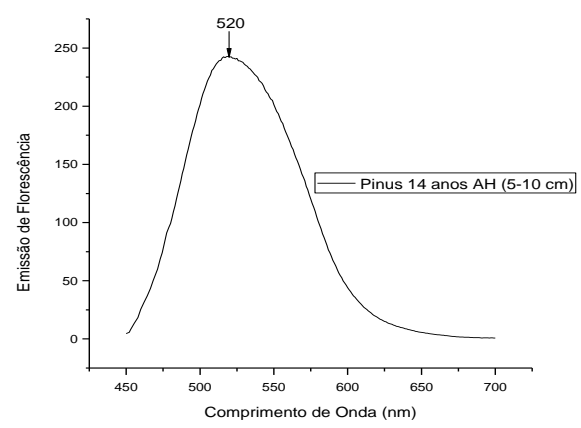
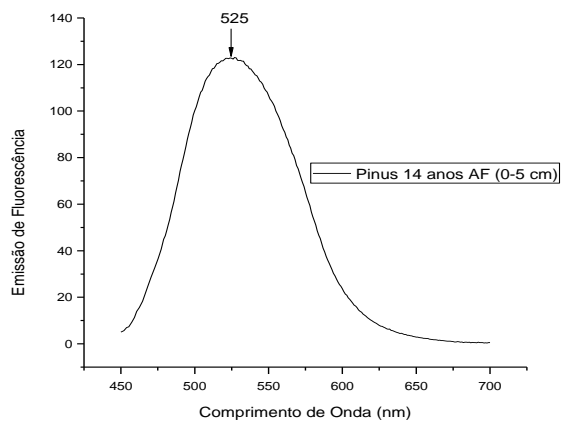
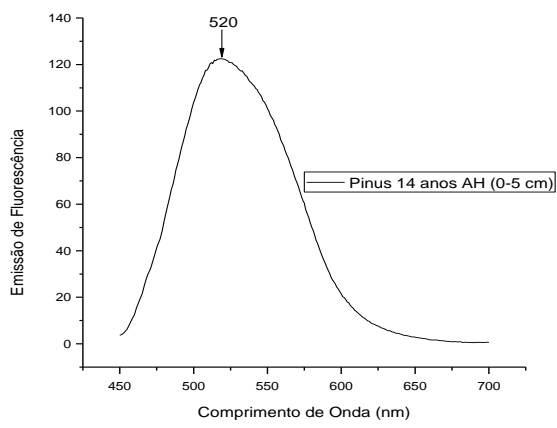
7. ANEXOS



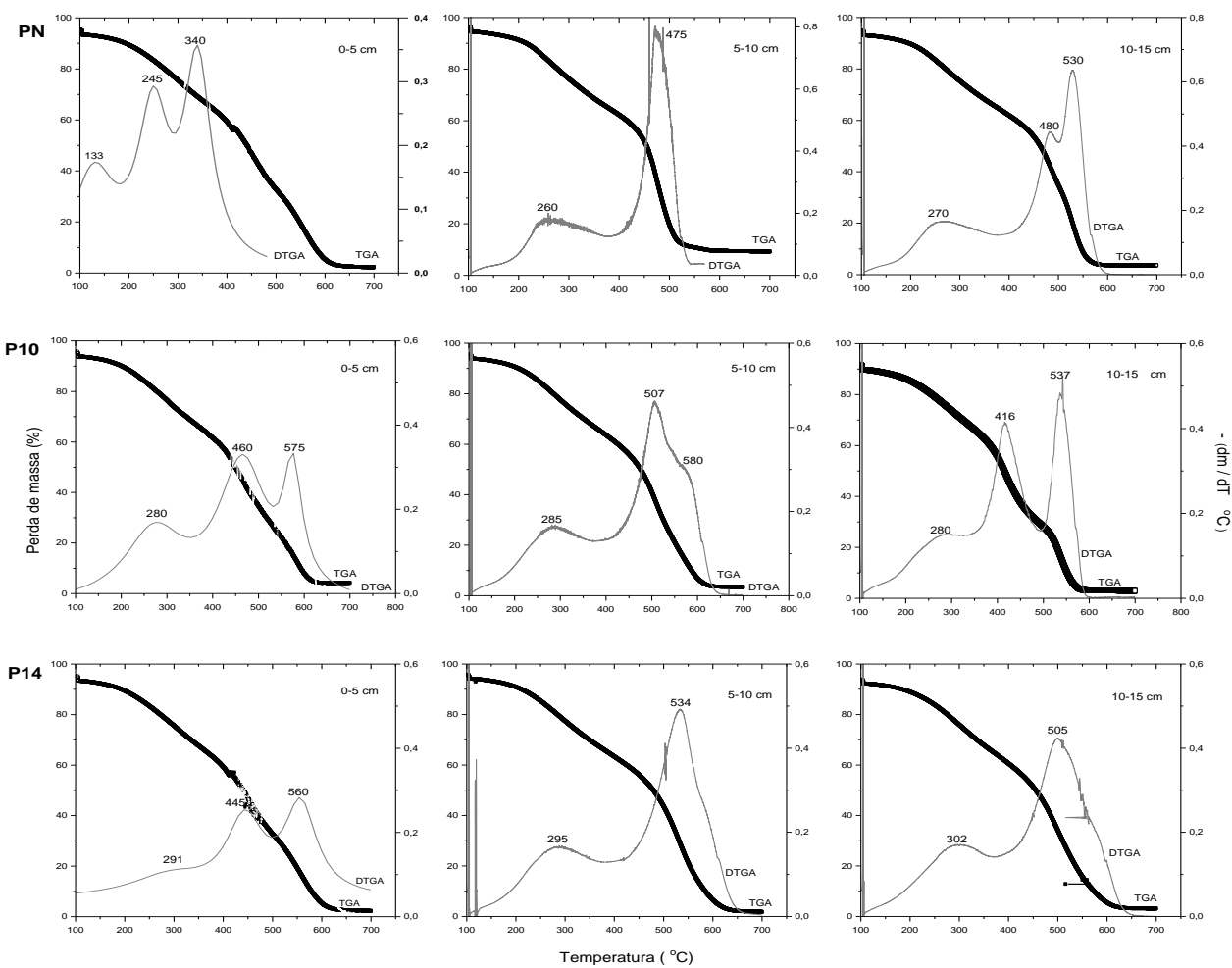
Anexo 1. Espectros de emissão de fluorescência (índice A_{465}) do AH e AF da pastagem nativa (PN).



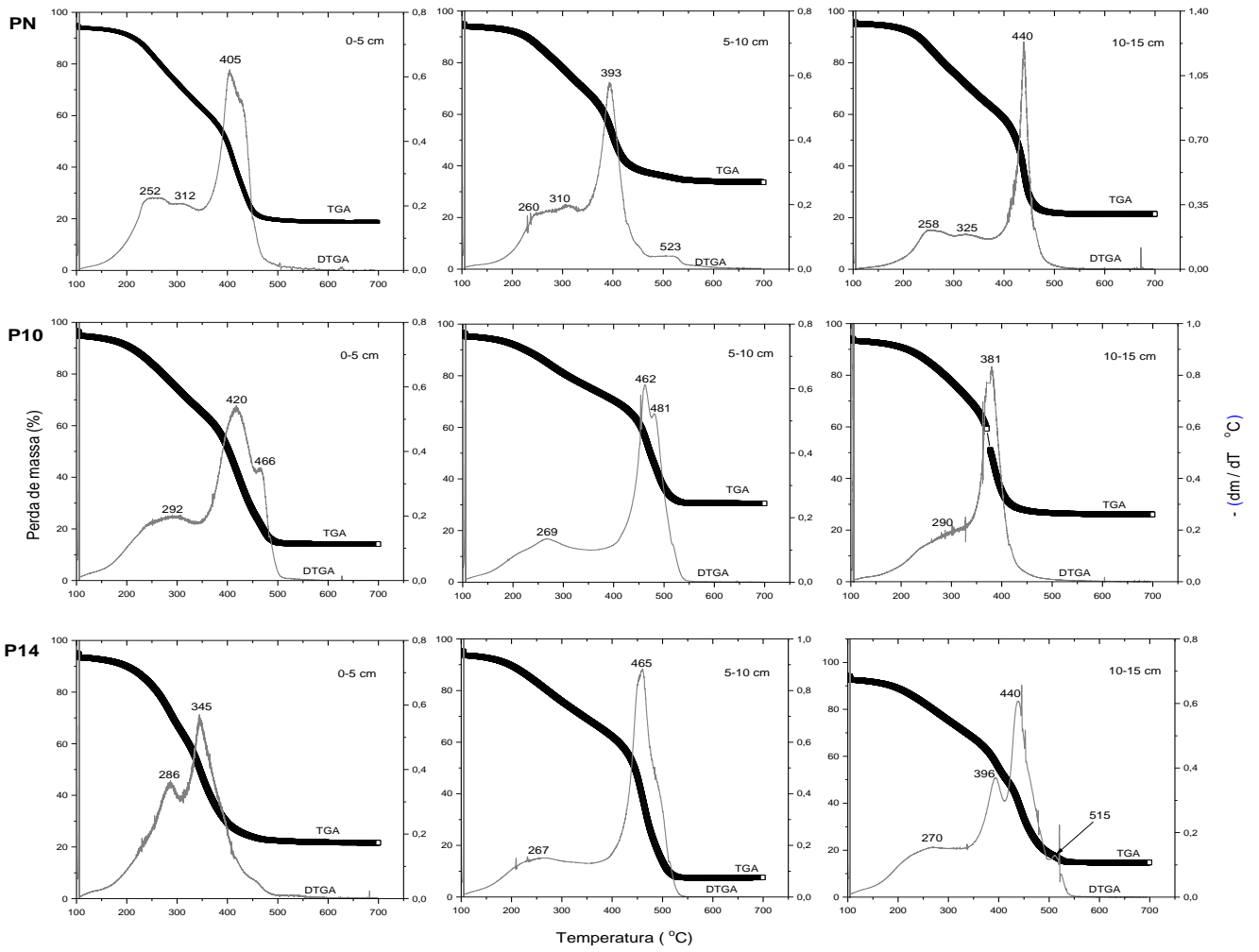
Anexo 2. Espectros de emissão de fluorescência (índice A_{465}) do AH e AF do *Pinus* plantado há 10 anos (P10).



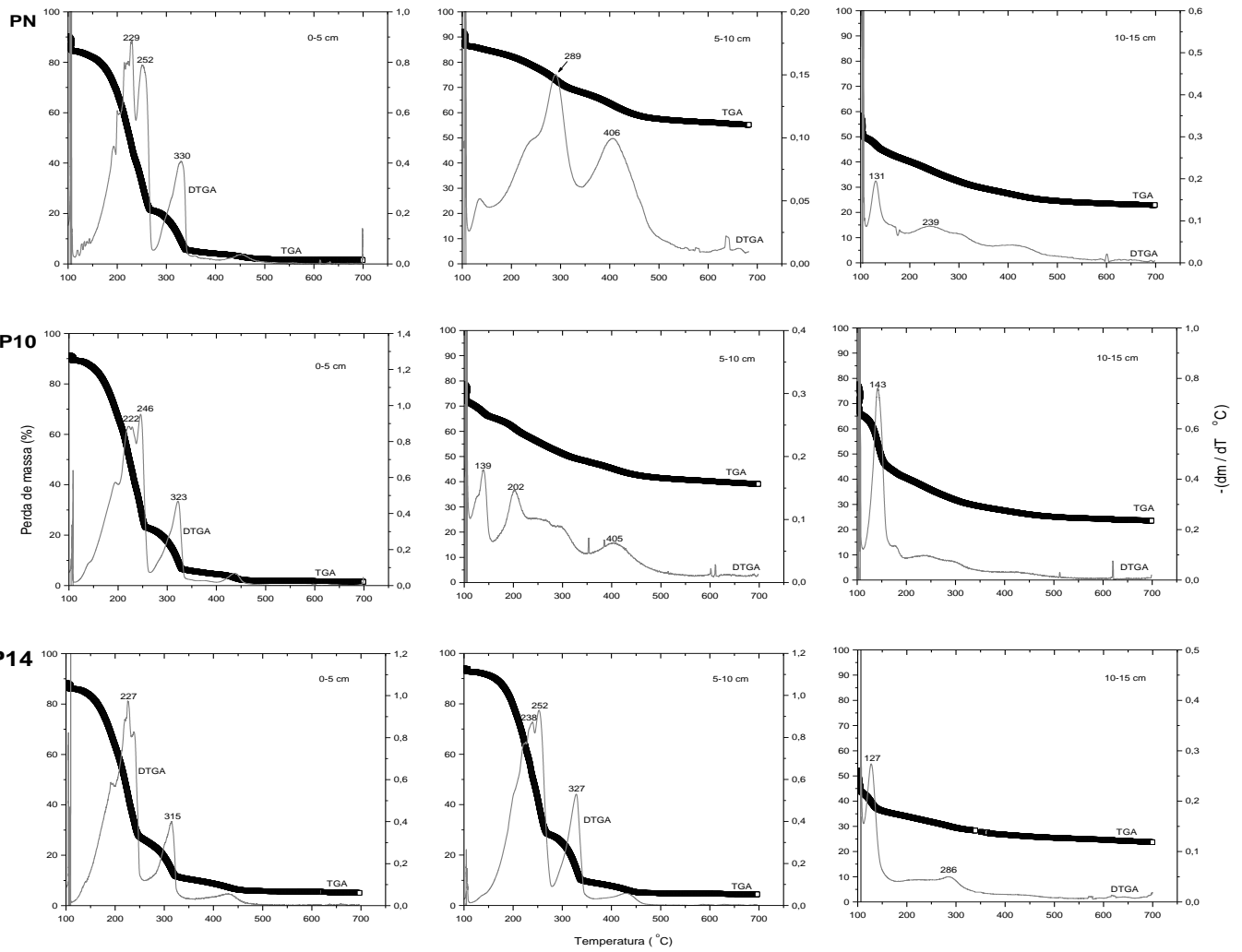
Anexo 3. Espectros de emissão de fluorescência (índice A_{465}) do AH e AF do *Pinus* plantado há 14 anos (P14).



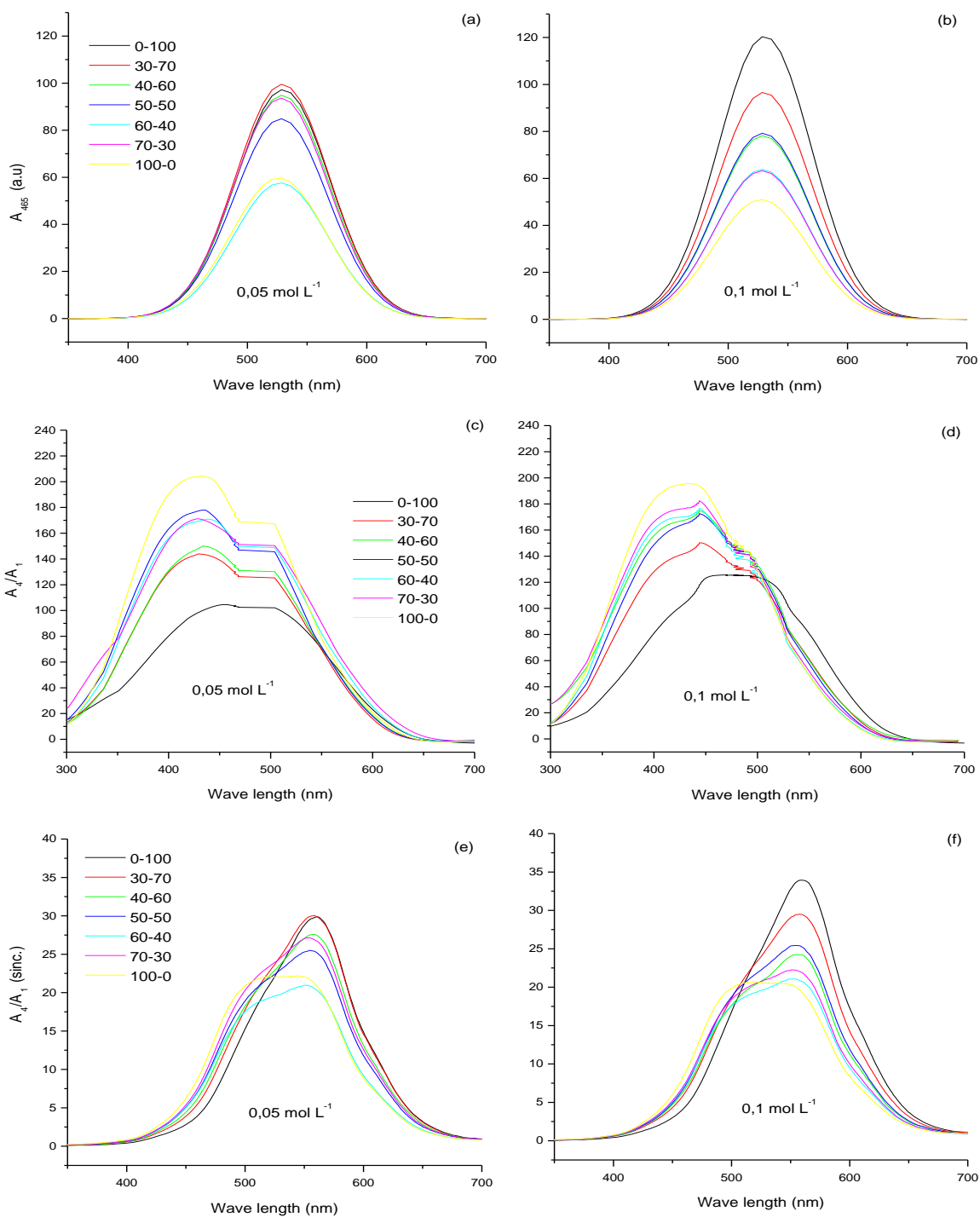
Anexo 4. TGA e DTGA do AH nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm.



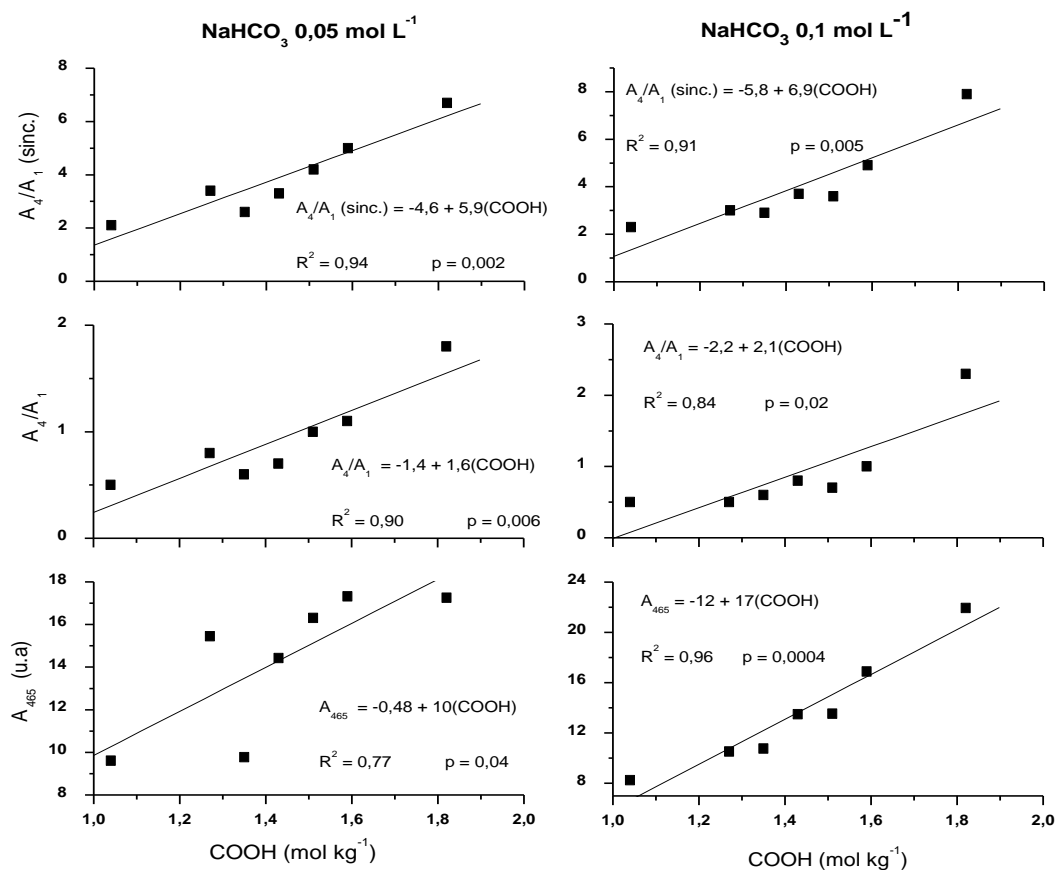
Anexo 5. TGA e DTGA do AH-like dos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm.



Anexo 6. TGA e DTGA da $HU_{acet/HCl}$ nos ambientes: PN, P10 e P14 e nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-15 cm.



Anexo 7. Espectros de emissão de fluorescência das soluções das misturas de AH_{carvão}/AH_{solo} para os índices A₄₆₅ (a e b), A₄/A₁ (b e c) e A₄/A₁ sincronizado (c e d), nas forças iônicas de 0,05 e 0,1 mol L⁻¹, respectivamente.



Anexo 8. Relação entre os índices de fluorescência e grupos COOH com o aumento da proporção de AH_{solo} na mistura $\text{AH}_{\text{carvão}}/\text{AH}_{\text{solo}}$ e nas forças iônicas de 0,05 e de 0,1 mol L^{-1} .