# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

**ROBERTA CLEMENTE SANTIN** 

Avaliação da sensibilidade à mineralização e estudo detalhado da matéria orgânica em Espodossolos da alta bacia do Rio Negro, Amazonas

> Piracicaba 2017

# **ROBERTA CLEMENTE SANTIN**

Avaliação da sensibilidade à mineralização e estudo detalhado da matéria orgânica em Espodossolos da alta bacia do Rio Negro, Amazonas

> Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

> Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Profa. Dra. Célia Regina Montes Coorientador: Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva

Piracicaba 2017 AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

> Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Santin, Roberta Clemente

Avaliação da sensibilidade à mineralização e estudo detalhado da matéria orgânica em Espodossolos da alta bacia do Rio Negro, Amazonas / Roberta Clemente Santin; orientadora Célia Regina Montes, coorientador Wilson Tadeu da Silva Lopes. Piracicaba, 2017.

147 p.: il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Carbono 2. Efeito estufa 3. Espectroscopia 4. Matéria orgânica do solo 5. Mudança climática 6. Solo florestal I. Título

CDU 504.7 : 631.442.5

Dedico,

A todos aqueles que participaram e contribuíram direta ou indiretamente deste trabalho.

### AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) por toda infraestrutura e oportunidade do curso de doutorado oferecida

Ao Campus "Luiz de Queiroz", por todos os conhecimentos que adquiri em minha vida acadêmica e pessoal.

À Professora Célia Regina Montes pela orientação, prontidão, dedicação e compreensão.

Ao Wilson Tadeu Lopes da Silva pela coorientação, profissionalismo, paciência e otimismo.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro desde bolsa de estudo até desenvolvimento do projeto.

Aos Professores Adolfo José Melfi e Yves Lucas por todo conhecimento compartilhado.

A todos os integrantes do projeto FAPESP – ANR, pelas contribuições e conhecimentos.

A Débora Milori e Stephane Mounier por todo auxilio nas análises espectroscópicas.

Aos professores, técnicos, amigos e demais funcionários dos Laboratórios de Ecologia Isotópica, Geoprocessamento, Biogeoquímica, Departamento de Solos e Nupegel. Em especial, ao Gustavo Gobet Baldi e Débora Ayumi Ishida.

A todos os pesquisadores, técnicos, estagiários e colegas da Embrapa Instrumentação – São Carlos. Em especial a Marisol Serra, Amanda Tadini, Bruno de Paula, Silviane Zani e Alice Raabe.

Aos professores Carlos Eduardo Cerri, José Lavres e Plínio Camargo pelas contribuições no exame de qualificação.

Aos meus amigos, que o apoio deles facilitou a conclusão deste trabalho: Luana, Eva, Carlos, Priscila, Cintia, Eduardo, Samaritanos de Lucas, Magnus, Diana e especialmente Edson e Letícia por acreditarem em mim e estarem o tempo todo por perto. As famílias Clemente, Santin e Guerra, por todo amor e compreensão nos momentos fundamentais.

Ao meu irmão Anderson que, apesar da distância, está sempre perto e tem papel fundamental em minha vida.

A minha mãe Célia, por toda paciência e amor incondicional, e, principalmente por nunca desistir dos meus sonhos, estar sempre me apoiando e ao meu lado nos momentos crusciais.

Finalmente ao meu amado Henrique, que em momento algum poupou esforços em estar ao meu lado e me auxiliar no que precisasse. Que nos momentos mais difíceis ao longo deste período não me abandonou e se manteve firme acreditando mais em mim que eu mesma. Acredite, tudo só possível e mais fácil com você por perto. Muito obrigada por não desistir nunca das pessoas ao seu redor.

"A vída nem sempre é como sonhamos, mas nem sempre sonhamos o que queremos víver."

ALLAN KARDEC

#### **RESUMO**

SANTIN, R. C. Avaliação da sensibilidade à mineralização e estudo detalhado da matéria orgânica em Espodossolos da alta bacia do Rio Negro, Amazonas. 2017. 147 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

Na bacia do alto e médio Rio Negro, na região Amazônica, os Espodossolos são solos com representação espacial significativa. Estes solos têm sua gênese ligada a dois diferentes processos: a um sistema de transformação Latossolo-Espodossolo, desenvolvido sobre rochas do embasamento cristalino e outro formado diretamente a partir de rochas sedimentares. Os Espodossolos armazenam grande quantidade de carbono em seus horizontes espódicos profundos. Os modelos climáticos preveem mudanças nos padrões de precipitação, com maior frequência de períodos secos na Amazônica, resultando em abaixamento do nível freático, que levaria a um aumento da porosidade, e assim aumento na mineralização da matéria orgânica estocada nestes horizontes. Diversos fatores podem influenciar nas taxas de mineralização do carbono, como os processos pedogenéticos, materiais de origem dos solos, a vegetação presente e a característica da matéria orgânica nos diferentes horizontes dos solos. Nesse contexto, o objetivo foi caracterizar a matéria orgânica, em seus aspectos físico-químicos e avaliar sua vulnerabilidade diante de mudanças pedoclimáticas. Para isto, foi necessário avaliar a distribuição de tamanho de partículas e a composição mineralógica dos solos, determinar as concentrações e composições isotópicas de carbono e de nitrogênio, de amostras de solo, verificar a característica da matéria orgânica e quantificar a mineralização de carbono do solo nos diferentes horizontes. Os resultados mostraram que a matéria orgânica presente nos horizontes espódicos encontra-se mais humificada, e essa recalcitrância acarreta menores taxas de emissão de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. A mineralogia do solo, assim como a distribuição do tamanho de partículas contribuíram para maior proteção da matéria orgânica, aumentando sua estabilidade e diminuindo a susceptibilidade a mineralização nesses horizontes. A distribuição de tamanho de partículas e quantidade das frações granulométricas diferentes nas duas áreas refletem a influência do material de origem, que associadas a vegetação influenciam nas concentrações e emissão de carbono. Nos horizontes espódicos as emissões e os fluxos de C para a atmosfera foram menores que nos horizontes superficiais em razão da maior humificação da matéria orgânica e, provavelmente, pela deficiência de nitrogênio. Os horizontes espódicos profundos, considerando as áreas de Barcelos e São Gabriel da Cachoeira, são responsáveis pela liberação para atmosfera de 8 x 10<sup>13</sup> g C ano<sup>-1</sup>, valor que corresponde aproximadamente a 1 % do que volta para a atmosfera anualmente por meio da respiração do solo. Esta quantidade não pode ser negligenciada quando da elaboração de modelos de previsões de mudanças climáticas.

Palavras-chave: CO<sub>2</sub>. Mudanças climáticas. Grau de humificação. Horizontes espódicos. Carbono.

SANTIN, R. C. Evaluation of sensibility to mineralization and detailed study of organic matter in Spodosols of the upper basin of the Rio Negro, Amazonas. 2017. 147 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2017.

In the upper and middle Rio Negro basin, in the Amazon region, Spodosols are soils with significant spatial representation. These soils have their genesis linked to two different processes: a system of Latosol-Spodosol transformation, developed on rocks of the crystalline basement and another formed directly from sedimentary rocks. Spodosols store large amounts of carbon in their deep spodic horizons. The climate models predict changes in precipitation patterns, with a higher frequency of dry periods in the Amazon, resulting in lowering the water table, which would lead to an increase in porosity, and thus increase the mineralization of the organic matter stored in these horizons. Several factors may influence carbon mineralization rates, such as pedogenetic processes, soil source materials, present vegetation and organic matter characteristics in different soil horizons. In this context, the objective was to characterize the organic matter, in its physicochemical aspects and to evaluate its vulnerability to pedoclimatic changes. For this, it was necessary to evaluate the particle size distribution and the mineralogical composition of the soils, determine the isotopic and carbon and nitrogen composition and concentrations of soil samples, verify the organic matter characteristic and quantify soil carbon mineralization in different horizons. The results showed that the organic matter presented in the spodic horizons is more humid, and this recalcitrance leads to lower rates of CO<sub>2</sub> emission into the atmosphere. Soil mineralogy as well as particle size distribution contributed to greater protection of organic matter, increasing its stability and reducing susceptibility to mineralization in these horizons. The distribution of particle size and amount of different particle sizes in the two areas reflected the influence of the source material, which associated with vegetation influenced the concentrations and carbon emission. In the spodic horizons, the emissions and fluxes of C to the atmosphere were smaller than in the superficial horizons due to the greater humification of the organic matter and, probably, the nitrogen deficiency. The deep spodic horizons, considering the areas of Barcelos and São Gabriel da Cachoeira, are responsible for the release to atmosphere of 8 x  $10^{13}$  g C year<sup>-1</sup>, a value that corresponds approximately to 1% of what returns to the atmosphere annually through the respiration of the soil. This amount cannot be neglected when developing forecast models of climate change.

Keywords: CO<sub>2</sub>. Climate change. Humification degree. Spodic horizons. Carbon.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama dos níveis de energia relativa de orbitais moleculares e possíveis transições entre
os orbitais
Figura 2 - Diagrama de Jablonski. Níveis vibracionais e eletrônicos de uma molécula orgânica, e
caminhos de decaimento radiativos e não radiativos
Figura 3 - Esquema da montagem do sistema FIL portátil
Figura 4 - Vibrações típicas dos átomos40
Figura 5 - Espectro de 13C RMN típico de AH mostrando os grupos funcionais associados às bandas
correspondentes43
Figura 6 - Localização das áreas de coleta de amostras representada no mapa de solos (IBGE, 2008).
(A) Barcelos; (B) São Gabriel da Cachoeira
Figura 7 - Representação esquemática da área de coleta de amostras e dos perfis da área 1 - Barcelos
(BAR 1, 2, 3 e 4)46
Figura 8 - Representação esquemática dos perfis da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (SGC)48
Figura 9 - Mineralogia dos perfis de solo da área 1- Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)59
Figura 10 - Distribuição das frações granulométricas dos solos da área 1 - Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)
Figura 11 - Mineralogia do solo do perfil da área 2 - São Gabriel da Cachoeira (SGC)63
Figura 12 - Distribuição das frações granulométricas do solo da área 2 - São Gabriel da Cachoeira
(SGC)64
Figura 13 – Teor de carbono (%) ao longo dos perfis de solo da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)65
Figura 14 - Variação da composição isotópica do C ( $\delta^{13}$ C) ao longo dos perfis de solo da área 1 -
Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)
Figura 15 - Teor de nitrogênio (%) no solo para os perfis da área 1 - Barcelos
(BAR 1, 2, 3 e 4)
Figura 16 - Variação na composição isotópica do N ( $\delta^{15}$ N) ao longo dos perfis de solo da área 1 -
Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)75
Figura 17 – Relação C/N no solo para os perfis da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)78
Figura 18 - Teor de carbono (%) ao longo do perfil da área 2 - São Gabriel da Cachoeira
(SGC)
Figura 19 - Variação da composição isotópica do C ( $\delta^{13}$ C) ao longo do perfil de solo da área 2 – São
Gabriel da Cachoeira (SGC)
Figura 20 - Teor de nitrogênio (%) ao longo do perfil da área 2 - São Gabriel da Cachoeira
(SGC)

Figura 21 – Variação da composição isotópica de N ( $\delta^{15}$ N) ao longo do perfil de solo da área 2 – São
Gabriel da Cachoeira (SGC)
Figura 22 - Relação C/N no solo para o perfil de solo da área 2 - São Gabriel da Cachoeira
(SGC)
Figura 23 - Espectros de fluorescência induzida por laser (FIL) obtidos para as amostras de solo inteiro
dos perfis de solo da área 1- Barcelos (BAR 1, 2, 3, 4)
Figura 24 - Grau de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para os perfis de solo da área 1 - Barcelos
(BAR 1, 2, 3 e 4)
Figura 25 - Espectros de fluorescência induzida por laser (FIL) obtidos para as amostras de solo inteiro
dos perfis de solo da área 2- São Gabriel da Cachoeira (SGC)
Figura 26 - Grau de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para os perfis de solo da área 2 - São Gabriel da Cachoeira
(SGC)
Figura 27 - Distribuição percentual do carbono nas frações leve livre (FLL), leve oclusa (FLO) e
pesada (FP) da matéria orgânica do solo nos pontos de estudo91
Figura 28 - Espectros de absorção de radiação no UV-Vis obtidos para os ácidos húmicos (AH) do
solo da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (concentração 20 mg L-1, pH 8,0)Erro! Indicador não
definido.
Figura 29 - Razão E4/E6 do ácido húmico (AH) extraído do solo da área 2 - São Gabriel da
Cachoeira
Figura 30 - a) Espectros emissão de fluorescência obtidos para amostras de ácido húmico do solo da
área de São Gabriel da Cachoeira (concentração 3 mg L-1, pH 8,0) com comprimento de onda de
excitação 240 nm. b) Índice de humificação A4/A1 proposto por Zsolnay et al (1999)
para o solo da área 2
Figura 31 - a) Espectro típico de varredura sincronizada de fluorescência obtidos para os ácidos
húmicos do solo da área de São Gabriel da Cachoeira (concentração 3 mg L-1, pH 8,0)
com comprimento de onda de emissão e excitação $\Delta \lambda = \lambda em - \lambda ex = 55$ . b) Índice de humificação
I <sub>447</sub> /I <sub>371</sub> proposto por Kalbitz et al. (1999) para ao solo da área 2
Figura 32 - a) Espectros emissão de fluorescência obtidos para amostras de ácido húmico do solo da
área de São Gabriel da Cachoeira (concentração 3 mg L-1, pH 8,0) com comprimento de onda de
excitação em 465 nm. b) Índice de humificação A465 proposto por Milori et al (2002),
para o solo da área 2
Figura 33 - a) Correlação entre os índices de humificação A4/A1 e A465 b) Correlação entre os índices
de humificação $I_{447}/I_{371}$ e $A_{465}$ c) Correlação entre os índices de humificação
I <sub>447</sub> /I <sub>371</sub> e A <sub>4</sub> /A <sub>1</sub>
Figura 34 - Componentes de fluorescência 1 e 2 obtidos pelo método PARAFAC utilizando os
espectros de fluorescência tridimensional (MEE) dos ácidos húmicos (AH) extraídos e
diluídos em 2,5 mgL <sup>-1</sup>

Figura 35 - Contribuição das componentes 1 e 2 para cada profundidade	98
Figura 36 - Espectros de RMN dos ácidos húmicos da área 2 – São Gabriel da Cachoeira	99
Figura 37 - Espectros de absorção no infravermelho dos ácidos húmicos extraídos dos horiz	ontes
selecionados para a área 2- São Gabriel da Cachoeira	100
Figura 38 - Emissões de C-CO <sub>2</sub> acumuladas os para os quatro perfis da área de Barcelos	103
Figura 39 - Liberação de C-CO $_2$ (ppm) em função dos dias de incubação. SUP horizonte supe	erior;
E eluvial	109
Figura 40 - Emissões de C-CO $_2$ acumuladas para o perfil da área $2 - São$ Gabriel da Cachoeira	109
Figura 41 - Projeções das componentes principais 1 e 2 obtidos pela análise estat	ística
multivariada	112

# LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Principais picos encontrados nos espectros de matrizes de fluorescência de
excitação emissão obtidos nos estudos das substâncias húmicas
Tabela 2 - Bandas no infravermelho do ácido húmico41
Tabela 3 - Datação de ${}^{14}$ C para os solos da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)67
Tabela 4 - Datação de ${}^{14}$ C para os solos da área 2 – São Gabriel da Cachoeira81
Tabela 5 - Deslocamentos químicos de RMN-13C divididos pelos grupamentos químicos e
índice de aromaticidade para as amostras de ácido húmico da área de São Gabriel da
Cachoeira
Tabela 6 - Valores médios da concentração de C e N, porcentagem de C emitido (26 dias de
amostragem) e grau de humificação HFil para os solos dos horizontes superficial, eluvial e
espódico de Barcelos106
Tabela 7 - Valores médios da concentração de C e N, porcentagem de C emitido (206 dias de
amostragem) e grau de humificação HFil para os solos dos horizontes superficial, eluvial e
espódico de São Gabriel da Cachoeira

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1 Floresta Amazônica e problemática ambiental	23
2.2 Espodossolos e processos de podzolização	24
2.3 Matéria orgânica do solo	26
2.4 Mineralização do carbono	29
2.5 Técnicas de caracterização da matéria orgânica do solo	30
2.5.1Absorção de radiação na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)	30
2.5.2 Espectroscopia de fluorescência de luz ultravioleta visível	33
2.5.3 Fluorescência induzida por lazer	37
2.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier	
2.5.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	41
3 MATERIAL E MÉTODOS	44
3.1 Localização, descrição das áreas de estudos e coleta de solos	44
3.1.1 Área 1 - Barcelos	44
3.1.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira	47
3.2 Coletas das amostras de solo para as diferentes análises empregadas	48
3.3 Determinação do teor de carbono total	48
3.4 Determinação do teor de N total e composição isotópica de C e N	49
3.5 Fracionamento físico densimétrico do solo	49
3.6. Preparo e caracterização da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas	50
3.6.1 Índice de humificação	50
3.7 Extração e fracionamento químico das substâncias húmicas	51
3.7.1 Purificação das Frações ácido húmico, ácido fúlvico e humina	52
3.8 Caracterização dos ácidos húmicos da matéria orgânica do solo por técnicas	
espectroscópicas	53
3.8.1 Absorção no UV - Vis	53
3.8.2 Espectroscopia de fluorescência de luz UV-visível	54
3.8.3 Ressonância magnética nuclear	54
3.8.4 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (F	TIR)
3.9 Ensaios de respirometria para a quantificação da taxa de mineralização do carbono n	
	55
3.9.1 Área 1 - Barcelos	56
3.9.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira	56

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Composição mineralógica e granulometria dos solos estudados	58
4.1.1 Área 1 - Barcelos	58
4.1.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira	63
4.2 Distribuição de carbono e nitrogênio total, razões isotópicas $\delta^{13}$ C e $\delta^{15}$ N, e relação C/I	N
nos solos	64
4.2.1 Área 1 - Barcelos	64
4.2.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira	80
4.3 Índice de humificação (H <sub>FIL</sub> )	84
4.3.1 Área 1 - Barcelos	84
4.3.2 Área 2 – São Gabriel da Cachoeira	88
4.4 Fracionamento Físico Densimétrico	89
4.5 Análises espectroscópicas da matéria orgânica para o solo da área de São Gabriel da	
Cachoeira	92
4.5.1 Absorção no UV-visível	92
4.5.2 Espectroscopia de Fluorescência de Luz UV-Visível	93
4.5.3. Espectros tridimensionais de fluorescência – matriz emissão – excitação (MEE)	96
4.5.4 Ressonância magnética nuclear	98
4.5.5 Infravermelho com transformada de Fourier	. 100
4.6 Ensaios de respirometria para avaliação da mineralização do carbono no solo	. 102
4.6.1 Área 1 – Barcelos	. 102
4.6.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira	. 108
4.7 Análises Multivariadas	. 111
5 CONCLUSÕES	. 116
REFERÊNCIAS	. 117

# 1 INTRODUÇÃO

A cobertura de solos da bacia do Rio Negro é caracterizada, predominantemente, por dois grandes sistemas: o sistema ferralítico (Latossolos e Argissolos) e o sitesma podzólico, (Espodossolos).

Comparativamente, por representatividade em área, os Latossolos e Argissolos são largamente dominantes, então, por que o interesse em se estudar detalhadamente os Espodossolos? Vários aspectos poderiam ser abordados, desde pedogenéticos até a mudança do uso do solo nas áreas de Espodossolos. Entretanto, um aspecto relevante que vem ganhando importância ano a ano, está associado às mudanças climáticas globais e a necessidade de se estimar seus efeitos em importantes biomas terrestres, como é o caso da Floresta Amazônica.

No presente trabalho, os esforços foram concentrados na caracterização da matéria orgânica em Espodossolos para estimar sua vulnerabilidade frente a possíveis mudanças climáticas.

Os Espodossolos tropicais, em área florestal, são encontrados em ambientes pobremente drenados, em depressões ou nas partes centrais de platôs. A matéria orgânica produzida na superfície é transferida ao longo do perfil, através do horizonte eluvial, e se acumula em profundidade. Em razão das condições hidromórficas do meio, os Espodossolos acumulam elevadas quantidades de matéria orgânica, pois a transformação dos resíduos orgânicos fornecidos em grande quantidade pela floresta, se decompõem lentamente, devido ao ambiente anaeróbio existente.

Estudos realizados em áreas de Espodossolos da Amazônia têm mostrado a capacidade destes solos estocarem uma quantidade expressiva de C em seus horizontes superficiais (BERNOUX et al., 2002) e também em horizontes espódicos profundos (MONTES et al., 2011; PEREIRA, 2015).

Considerando a vasta área de Espodossolos na região Amazônica (~140.000 km<sup>2</sup>), e o grande estoque de carbono neles armazenados, estes solos são importantes reservatórios em escala global e poderiam, em casos de mudanças ambientais, devolver, em tese, uma quantidade não desprezível de  $CO_2$  para atmosfera, contribuindo significativamente para a elevação da temperatura na Terra.

Os modelos de mudanças climáticas, referentes à região Amazônica, produzidos por várias instituições internacionais, sugerem que a região onde os Espodossolos se acham concentrados, deverá sofrer mudanças em seu regime climático, com previsões de temperaturas mais elevadas, clima mais secos, em razão da diminuição dos índices pluviométricos e abaixamento do nível do lençol freático (MEEHL et al., 2007). Isto poderá trazer sérias consequências para a dinâmica da matéria orgânica do solo (aceleração de sua mineralização e aumento das emissões do C para a atmosfera).

Desta forma, estudos são necessários para compreender a sensibilidade do C estocado nos Espodossolos em relação a sua mineralização, considerando as possíveis variações de umidade no solo provocadas por mudanças climáticas globais.

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo caracterizar a matéria orgânica, em seus aspectos físico-químicos, contida em Espodossolos da alta e média bacia do Rio Negro e avaliar sua vulnerabilidade diante de mudanças pedoclimáticas.

Como hipóteses que nortearam o presente estudo têm-se: (i) os diferentes processos pedogenéticos, materiais de origem dos solos e a vegetação terão impacto na quantidade de carbono emitido nos diferentes Espodossolos avaliados; (ii) a emissão de C para atmosfera será menor nos horizontes espódicos em razão do grau de humificação da matéria orgânica.

Para testar estas hipóteses e alcançar o objetivo da tese foi necessário: (i) conhecer a distribuição de tamanho de partículas e a composição mineralógica dos solos, pois podem influenciar no armazenamento de C e na sua mineralização; (ii) determinar a concentração de carbono e de nitrogênio nos Espodossolos; (iii) determinar a composição isotópica  $\delta^{13}$ C de amostras de solo para obter informações do tipo de vegetação responsável pela matéria orgânica acumulada; (iv) determinar a qualidade da matéria orgânica considerando que o tipo de matéria orgânica tem influência direta na quantidade de C emitido; (v) quantificar a mineralização de C, avaliando a habilidade dos microorganismos de metabolizar a matéria orgânica do solo, em experimentos de laboratório.

# 2 REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 Floresta Amazônica e problemática ambiental

A floresta amazônica é a maior floresta tropical e uma das últimas remanescentes do planeta. Com cerca de 390 bilhões de árvores de 16 mil espécies, ocupa 7,86 milhões de km<sup>2</sup> em nove países e cobre aproximadamente 45% do continente sul americano. O território brasileiro aloca 60% dessa área, distribuída nos estados do Amazonas, Amapá, Mato Grosso, oeste do Maranhão, Pará, Rondônia, Roraima e Tocantins, constituindo a Amazônia Legal (IBGE, 2014). O restante encontra-se distribuído na Bolívia, Colômbia, Equador, Guiana, Guiana Francesa, Peru, Suriname e Venezuela (SOARES-FILHO et al., 2006).

Esse bioma vem passando por processos de fragmentação, desmatamento, mudanças no uso e cobertura da terra e mudanças climáticas, somente entre 2015 e 2016 foram perdidos aproximadamente 8000 km<sup>2</sup> de floresta (INPE, 2017). As mudanças climáticas podem ter um impacto direto sobre a vegetação, tais como o déficit de água, a destruição ou o aumento da frequência de incêndio, os efeitos combinados desses fatores podem afetar severamente esse bioma. Além disso, os modelos climáticos globais e regionais têm projetado mudanças nas precipitações e aumento do aquecimento na América do Sul para as próximas décadas (MARENGO et al., 2012).

É de pleno acordo que a mudança climática e a ocorrência de eventos climáticos extremos podem alterar a composição das espécies (IPCC, 2007) e afetar a sustentabilidade futura das florestas tropicais. Estudos sugerem que a variabilidade climática, a sazonalidade da umidade do solo, a frequência da seca e incêndios, além de outros fatores que podem interagir sinergicamente, são fatores críticos para a determinação dos limites e a vulnerabilidade da vegetação na Amazônia (HUTYRA et al., 2005). Modelos tentam demonstrar quais dos principais fatores mais afeta a conversão da floresta amazônica em outro bioma, porém, as projeções são dependentes dos modelos utilizados, onde estes demonstram grande discrepância nos dados de precipitação até o final do século (GALBRAITH et al., 2010; GOOD et al., 2011; SETTELE et al., 2014).

O desmatamento apresenta em termos globais outras externalidades negativas, como a perda de biodiversidade, erosão, alterações no ciclo da água (inundações e baixos níveis de água), no balanço de energia e no clima do planeta, além de provocar emissões de gases química ou radiativamente ativos (ANDERSON; DOMSCH, 1989; HOUGHTON, 1990; ESPINDOLA et al., 2011). A diminuição nos níveis dos lençóis freáticos nesse bioma é de grande importância devido sua ampla extensão.

Com uma área de mais de 4 milhões de km<sup>2</sup> em território brasileiro, a Bacia Amazônica é a maior bacia hidrográfica do planeta e sua superfície se aproxima do tamanho territorial dos Estados Unidos da América. Um dos principais afluentes desta Bacia é o Rio Negro, responsável pela drenagem de aproximadamente 10 % deste total, apresentando o clima mais chuvoso com médias anuais de 2100 mm, sendo a região do alto Rio Negro a de maior pluviosidade atingindo níveis maiores que 3.500 mm anuais (BUENO, 2009; ANA, 2016).

## 2.2 Espodossolos e processos de podzolização

Compreendendo os municípios de São Gabriel da Cachoeira, Santa Isabel do Rio Negro e Barcelos, os estudos de solos na região do alto Rio Negro se iniciaram por volta dos anos 60 (DAY, 1959) e apenas nos anos 70 foi realizado um levantamento mais completo pela EMBRAPA-SNLCS e pelo projeto RADAMBRASIL. Posteriormente outros trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de conhecer o funcionamento e estrutura desses solos, assim como compreender sua dinâmica evolutiva (DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; DUBROEUCQ; VOLKOFF; FAURE, 1999; MAFRA et al., 2002; NASCIMENTO et al., 2004; MONTES et al., 2007; BARDY et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2008; MONTES et al., 2011; ISHIDA et al., 2014; DE PAULA, 2015; PEREIRA et al., 2015; SANTOS et al., 2015a; TADINI et al., 2015).

Os dois principais tipos de solos que cobrem até 75% da Bacia Amazônica são os Latossolos e os Espodossolos, sendo a área restante composta por mais treze tipos de solo (JACOMINE; CAMARGO, 1996). Na Bacia do Rio Negro destaca-se a presença de Latossolos e Argissolos amplamente distribuídos e fortemente relacionados com os Espodossolos e também presença de Plintossolos e Gleissolos em alguns locais (DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; NASCIMENTO et al., 2004; CAMPBELL JUNIOR; FRAILEY; ROMERO-PITTMAN, 2006; IBGE, 2008; EMBRAPA, 2014; PEREIRA et al., 2015).

Os Espodossolos são solos ácidos caracterizados pelo acúmulo de matéria orgânica e óxidos e ferro e alumínio em subsuperfície de maneira eluvial (BUOL et al., 1989; JENNY, 1980; BRADY, 1994; LUNDSTRÖM et al., 2000). Esse tipo de solo é definido de acordo com o SiBCS (2006) pelo horizonte B espódico logo abaixo de um horizonte A (menos comum), E (álbico ou não) ou hístico. A matéria orgânica produzida na superfície (horizonte O) é transferida pelas águas de percolação, através dos horizontes eluviais, acumulando grandes quantidades de carbono na transição dos horizontes arenosos e os argilosos,

em profundidades superiores a 1 metro (CONINCK, 1979), formando os horizontes espódicos profundos como ocorre nos Espodossolos presentes na Alta Bacia do Rio Negro, AM (MONTES et al., 2011).

Os solos hidromórficos da bacia do Rio Negro apresentam elevada capacidade de estoque de carbono nos horizontes orgânicos (superficiais) e nos espódicos. Os estoques considerando uma profundidade de até 3 metros são aproximadamente duas vezes maiores que o estocado até 1 metro com médias de 21 a 60 kg C m<sup>-2</sup> nas áreas de Espodossolos (PEREIRA, 2015).

Os Espodossolos, geralmente, são solos profundos, nutricionalmente pobres e de textura arenosa ao longo do perfil, com acúmulo de quartzo em detrimento dos argilominerais (principalmente caulinita) (EMBRAPA, 2006; FERNANDES et al., 2007). A baixa fertilidade química destes solos é observada na soma de bases, que raramente atinge valores superiores a 1 cmolc.dm<sup>-3</sup> (OLIVEIRA et al., 1992), caracterizando-os como solos álicos ou distróficos. A capacidade de retenção de cátions está condicionada à matéria orgânica, pois a CTC normalmente não ultrapassa 10% e é constituída de minerais de baixa atividade.

Esse tipo de solo é encontrado predominantemente em regiões úmidas e frias do hemisfério norte (McKEAGUE et al., 1983; LUNDSTRÖM et al., 2000). Porém os Espodossolos também ocorrem em regiões tropicais como, por exemplo, no Brasil. A podzolização é o processo de formação desse solo, caracterizada pela lenta decomposição da MOS que é transportada dos horizontes superficiais, juntamente com Fe e Al precipitando nos horizontes espódicos (CONINCK, 1980; GOMES et al., 2007).

Nas regiões boreais e temperadas, este processo de lenta decomposição da matéria orgânica, gera espessas serrapilheiras, enquanto que em regiões tropicais, por apresentarem maiores precipitações e temperaturas, o processo de podzolização é associado a flutuação sazonal dos lençóis freáticos juntamente com as condições ácidas e redutoras (ASSINE, 2003; NASCIMENTO et al., 2004). Tais solos apresentam idade sedimentar jovem e grande variabilidade, decorrência de etapas e processos de sedimentação, desta forma a gênese dos Espodossolos é dependente da evolução dos ambientes sedimentares encontrados nos diferentes compartimentos geológico-geomorfológicos, assim como da evolução vegetação de cobertura (MOREIRA, 2007).

Os Espodossolos da Amazônia ocorrem em regiões de rochas sedimentares e cristalinas e sua formação ocorre pelas migrações dos ácidos orgânicos (lateralmente ou verticalmente) através dos materiais arenosos, quando há diminuição no nível do lençol freático (BRAVARD; RIGHI, 1989; NASCIMENTO et al., 2004).

Devido à alta porosidade nos horizontes eluviais, a permanência do lençol freático suspenso é breve, prevalecendo os fluxos laterais que intensificam os processos de lixiviação e acidificação do solo, dando origem aos horizontes espódicos espessos ricos em matéria orgânica (LUCAS et al., 1996; NASCIMENTO et al., 2008).

Existem algumas teorias para explicar a mobilização e imobilização da MO nos Espodossolos, sendo que as duas mais difundidas são as do fulvato e da protoimogolita, porém existe uma terceira considerando características dos dois modelos anteriores (BUURMAN; JONGMANS, 2000) .A teoria do fulvato tem sido a mais aceita, onde Fe e Al formam compostos organometálicos solúveis aos se ligarem a compostos orgânicos (principalmente ácidos fúlvicos), percolando em profundidade juntamente com a água e ao atingirem a capacidade de saturação precipitam em metais desses compostos orgânicos (McKEAGUE et al., 1968; LUNDSTRÖM, 1993; PATEL-SORRENTINO et al., 2007), já esses complexos tornam-se insolúveis quando aumenta a concentração do íon metálico (CONINCK; 1980).

Como já foram observadas formas inorgânicas (imogolita, alofana) de Al e Si nos horizontes espódicos, alguns autores não concordam com essa teoria (FARMER; RUSSELL; BERROW, 1980; ANDERSON et al., 1982; FARMER; FRASER, 1982), propondo a origem de alumino-silicato de alto peso molecular (proto-imogolita) por meio dos cátions de Al liberados em superfície pela alteração das fases argilosas, ou seja, a teoria da proto-imogolita.

Recentemente propuseram a teoria do fulvato-bicarbonato, onde ocorre a formação *in situ*, de imogolita/alofana no horizonte espódicos através de processos de intemperismo oriundos da ação do ácido carbônico, em sequência e ao mesmo tempo ocorre a precipitação de ácidos fúlvicos nos precipitados dos horizontes espódicos (BUURMAN; JONGMANS, 2000). Todas essas teorias concordam em mobilização, transporte e precipitação como modelo dominante.

#### 2.3 Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (MOS) apresenta estreita relação com as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, tendo efeito na atividade microbiana e na estabilidade de agregados (BALESDENT et al., 2000; KALBITZ et al., 2003), influenciando fatores como pH, capacidade de troca iônica e melhoria de sua estrutura (ZECH et al., 1997), estando também ligada à ciclagem e retenção de nutrientes e a dinâmica da água no solo (OADES, 1988). Solos formados em condições de hidromorfia acumulam elevadas quantidades de MO,

devido à transformação dos resíduos orgânicos em ambiente anaeróbio ocorrer de maneira lenta (DUCHAUFUR, 1982; PETERSEN, 1984).

O principal fator responsável pela deposição de materiais orgânicos no solo é a vegetação, o tipo de vegetação junto com as condições ambientais é determinante na quantidade e qualidade do material depositado na superfície do solo, determinando sua heterogeneidade e taxa de decomposição. O tipo e quantidade dos componentes na MOS limitará que sua degradação ocorra de maneira mais lenta ou acelerada.

A fração ativa, representada pelas substâncias não húmicas (aminoácidos, proteínas, carboidratos, ácidos orgânicos, etc.), é decomposta mais rapidamente, com curto período de permanência nos solos e sedimentos (em menos de um ano) (THENG et al., 1989; ANDRIULO et al., 1990), e representa 1/3 do carbono orgânico do solo com elevada taxa de decomposição e enquanto outras frações, representadas pelas substâncias húmicas (estável, com maior massa molecular), são mais resistentes a degradação e seu tempo de permanência pode ser de séculos ou até de milênios (SCHNITZER; KHAN, 1978). As transformações da MOS podem ser separadas em dois processos básicos: a degradação (ou mineralização) e a humificação.

A mineralização constitui a fase de perdas durante a decomposição dos compostos orgânicos, podendo ocorrer em duas etapas: (i) mineralização primária, na qual ocorre a transformação de até 80% da matéria orgânica em moléculas simples, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, continuando no solo pequena fração de compostos fenólicos solúveis e compostos lignificados parcialmente transformados; (ii) mineralização secundária, onde pode ocorrer a degradação da MO relativamente estabilizada, os compostos fenólicos solúveis e os tecidos lignificados pouco alterados, são estabilizados por processos bio-físico-químicos, formando as frações ou substâncias humificadas. (GUERRA et al., 2008).

As substâncias húmicas são formadas a partir do processo de humificação, alterando estruturas químicas da MOS pela degradação de resíduos orgânicos via lixiviação, trituração e catabolismo, e controlada por variáveis como temperatura, umidade do solo, pH e nutrientes livres. O termo humificação refere-se à transformação dos grupos de substâncias e moléculas presentes na matéria orgânica do solo em compostos de carbono mineral.

Diferentes fracionamentos são utilizados em estudos da matéria orgânica do solo para avaliar sua heterogeneidade, separando frações homogêneas quanto à natureza, dinâmica e função, mas ao mesmo tempo diferentes das outras frações do solo (CHRISTENSEN, 2000). Dessa maneira, um dos procedimentos mais utilizado para estudos da matéria orgânica humificada em solos é o fracionamento químico baseado nas características de solubilidade das substâncias húmicas (SCHNITZER; KHAN, 1978; SWIFT, 1996).

Além do método químico, o fracionamento físico, vem sendo um dos métodos mais promissores, pois está mais relacionado com a estrutura da MOS in situ, além de ser uma análise menos destrutiva e de menor geração de resíduos (COLLINS et al., 1997; CHRISTENSEN, 2000; FELLER et al., 2000). Neste método há o isolamento e dessa forma a quantificação dos compartimentos mais lábeis: fração leve livre (FLL) e fração leve oclusa (FLO).

A FLL é basicamente composta por materiais orgânicos oriundos principalmente de restos vegetais, contendo assim quantidades razoáveis de resíduos microbianos e microfauna, apresentando rápida taxa de transformação (MOLLOY; SPEIR, 1977; SPYCHER et al., 1983; GOLCHIN et al., 1997). A composição química dessa fração pode ser comparada a matérias vegetais e liteira (SKJEMSTAD et al., 1996; FREIXO et al., 2002), ou seja, predomínio de carboidratos de origem vegetal (principalmente celulose), porém com relação C/N inferior a liteira (GOLCHIN et al., 1997) porque a FLL já sofreu alterações perdendo parte dos compostos de rápida degradação, como carboidratos e proteínas (ROSCOE; MACHADO, 2002).

A FLO representa a parte da fração leve que está incorporada e fisicamente estabilizada em macroagregados (> 250  $\mu$ m), compreendendo um variado conjunto de compostos orgânicos, com tamanho reduzido e grau de decomposição mais avançado em relação a FLL (GOLCHIN et al., 1994; 1997; CHRISTENSEN, 2000). Após a determinação das frações leves resta a fração pesada (FP), constituída por materiais orgânicos de avançado estagio de decomposição, fortemente ligados a fração mineral do solo e de alta recalcitrância (CHRISTENSEN, 2000). A FP concentra na maioria dos solos a maior parte do carbono, correspondendo muitas vezes por mais de 90 % do carbono total (CHRISTENSEN, 1992; 1996; 2000; ROSCOE et al., 2001; ROSCOE, 2002).

Outra ferramenta considerada capaz de acompanhar a dinâmica da MOS é a composição isotópica de C ( $\delta^{13}$ C) da MOS (BALESDENT; MARIOTTI, 1996; PICCOLO et al., 1996; BERNOUX et al., 1998; ROSCOE et al., 2001; NARDOTO, 2005; MIRANDA, 2007) A composição isotópica do C ( $\delta^{13}$ C) pode ser usada como traçador natural da MOS devido ao fracionamento isotópico específico de plantas do ciclo fotossintético C3 ou C4, sendo possível determinar a origem da MOS.

# 2.4 Mineralização do carbono

A mineralização do carbono no solo constitui a fase de perdas durante a decomposição dos compostos orgânicos, podendo ocorrer em duas etapas: (i) mineralização primária, na qual ocorre a transformação de até 80% da matéria orgânica em moléculas simples, como CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, continuando no solo pequena fração de compostos fenólicos solúveis e compostos lignificados parcialmente transformados; (ii) mineralização secundária, onde pode ocorrer a degradação da MO relativamente estabilizada, os compostos fenólicos solúveis e os tecidos lignificados pouco alterados, são estabilizados por processos bio-físico-químicos, formando as frações ou substâncias humificadas (GUERRA et al., 2008).

A respiração do solo é a componente do balanço de  $CO_2$  no ecossistema que representa a emissão de  $CO_2$  pela respiração de raízes, atividades microbiológicas e oxidação do carbono decorrente da decomposição de matéria orgânica abaixo (raízes) e acima do solo (serrapilheira). A liberação de  $CO_2$  pelo solo depende da decomposição da MOS, que pode ser influenciada por aspectos como a vegetação, o clima, os gradientes de temperatura, a umidade, a concentração de  $CO_2$  no sistema solo-atmosfera, as propriedades físicas do solo e as flutuações de pressão do ambiente (RAICH, 1985).

Há muitos métodos utilizados para se obter as taxas de respiração do solo, com elevada diferença na precisão, devido às resoluções espaciais e temporais e a aplicabilidade. A escolha de uma técnica específica pode ser muitas vezes um procedimento equivocado entre o que se deseja (precisão, resolução, viabilidade, aplicabilidade e execução) e o que se obtém. Além disso, não tem um padrão ou referência para testar a precisão e a considerável incerteza característica de todos os tipos de medições (DAVIDSON et al., 2000).

As metodologias comumente utilizadas são através da instalação de câmaras fechadas portáteis, onde as medidas podem ser realizadas por instrumentos de medições instantâneas através de ondas de infravermelho (IRGA), por absorção alcalina, ou mesmo armazenagem dos gases e posterior leitura cromatográfica. Porém, em alguns casos, devido ao acompanhamento ao longo do tempo, para prever a taxa de mineralização do carbono do solo é necessária incubação em laboratório. Para isso alguns pesquisadores desenvolveram metodologias, já consagradas, principalmente em solos agrícolas, como é o caso de Paul et al. (2001), onde se trabalha com terra fina seca ao ar, umedecida inicialmente à 60% da capacidade de campo, e a incubação é realizada com pequenas quantidades de solo incubadas em frascos hermeticamente fechados. Essa metodologia apresentou sucesso quando realizada em solos agriculturáveis (LISBOA, 2009; COCHRAN et al., 2010).

Ao se trabalhar com solos que ainda não foram realizadas experimentações de campo ou laboratoriais de respirometria, como o caso dos Espodossolos da região amazônica, tem se de optar por alguma metodologia já existente, porém, estando passível de adaptações metodológicas para realizar o estudo com sucesso.

Estudos mostram que 84% do fluxo de  $CO_2$  total na floresta amazônica pode ser oriundo do solo (MEIR et al., 1996), o que representa globalmente uma grande fração para atmosfera, cujas maiores contribuições provêm de florestas tropicais e subtropicais (RAICH et al., 2002). A estimativa anual de emissão global no planeta varia entre 50 a 80 Gt C a<sup>-1</sup> (RAICH et al., 2002), o que representa uma fração de aproximadamente 20 a 40 % do total anual de todas as fontes de emissão enviados para a atmosfera (HOUGHTON; WOODWELL, 1989; RAICH; SCHLENSINGER, 1992). Entender a respiração do solo ajuda a compreender como componentes dos ecossistemas colaboram, por exemplo, para o aquecimento global (agravamento do efeito estufa) já que o solo, ou seja, os organismos que o habitam atuam liberando  $CO_2$  para atmosfera.

## 2.5 Técnicas de caracterização da matéria orgânica do solo

As técnicas espectroscópicas possuem vantagens como alta sensibilidade, utilização de pequenas quantidades de amostras e de fácil execução e tem sido bastante útil em ciência do solo por permitir um conhecimento detalhado dos processos químicos que estão relacionados com a transferência e transformação de elementos e de compostos no sistema solo-águaplanta-atmosfera. Essas técnicas fornecem informações sobre os grupos funcionais presentes na MOS, possibilitando avaliar o grau de humificação do material de estudo.

## 2.5.1Absorção de radiação na região do Ultravioleta e do Visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção de radiação na região do ultravioleta (200-400 nm) e do UV-Visível (400-800 nm) permite identificar as transições de elétrons dos orbitais de seu estado energético fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (NIEMAN, 2002; SILVERSTEIN et al., 2005). As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 143 kcal.mol<sup>-1</sup> na região ultravioleta, e 36 a 72 kcal.mol<sup>-1</sup> para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

A absorção das regiões visível e ultravioleta depende, primeiramente, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Consequentemente, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. A soma das energias eletrônicas, vibracional e rotacional compreendem a energia total de uma molécula. A energia de uma determinada radiação eletromagnética relaciona-se com a sua frequência (ou comprimento de onda), dada pela equação da lei de Planck ( $E = h.c/\lambda=h.f$  – onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação e f é a frequência).

A interação da radiação com a matéria, dependendo da energia envolvida, permite a ocorrência de alguns processos físicos como a absorção da luz, reflexão, transmissão, espalhamento, luminescência, entre outros. A energia absorvida na região UV-Vis gera uma transferência de elétrons de um orbital molecular ocupado (geralmente não ligante n ou ligante  $\sigma \in \pi$ ) para um orbital não ocupado antiligante,  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$  (Figura 1). Orbitais  $\sigma$  ligantes tendem a apresentar uma energia menor que os orbitais  $\pi$  ligantes, os quais, por sua vez, têm energia menor que os orbitais não-ligantes. Quando a radiação eletromagnética de comprimento de onda correto é absorvida, uma transição ocorre destes orbitais para um orbital vazio, usualmente um orbital antiligante  $\sigma^*$  ou  $\pi^*$ . De todas essas, as que apresentam maior probabilidade de ocorrer, são a  $(n \to \pi^*)$  e  $(\pi \to \pi^*)$ , pois requerem menor energia, sendo que a última apresenta probabilidade de ocorrência 100 vezes maior que a primeira (ROHATGI-MUKHERJEE, 1992).

Figura 1 - Diagrama dos níveis de energia relativa de orbitais moleculares e possíveis transições entre os orbitais



Fonte: adaptado de Skoog, Holler e Nieman (2002).

A energia excessiva no estado excitado é capaz de produzir a quebra de ligação ou a ionização da molécula, além da possibilidade de ser reemitida como luz ou calor. Quando a absorção de luz é quantizada, cada transição deveria apresentar uma linha bem definida, mas isso nem sempre acontece, pois, para cada nível eletrônico há vários subníveis vibracionais e assim, são obtidas bandas de absorção.

A posição da banda e sua intensidade são as duas características mais importantes de um espectro UV. A primeira se refere ao comprimento de onda cuja energia corresponde àquela necessária para a transição. A segunda depende da probabilidade da transição ocorrer e a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado.

Compostos com elétrons desemparelhados nos átomos de O ou S apresentam absorção de energia na faixa UV-Vis, assim como sistemas contendo duplas ligações conjugadas. Os grupos que contém estes elétrons são chamados cromóforos, pois emitem a cor característica da molécula (GARBIN et al., 2007). Nas substâncias húmicas, os principais cromóforos são estruturas aromáticas, substituídas por grupos carboxila e hidroxila, e não aromáticos, como cetonas e carbonilas (BAES; BLOOM, 1990; KORSHIN et al., 1997; NARIMOTO, 2006). A absorção das substâncias húmicas no UV-Vis é influenciada pelo pH, tipo de solvente e concentração salina do meio (CHEN et al., 1977; FIALHO, 2007).

Os espectros de absorção das substâncias húmicas são considerados de pouca utilidade para alguns autores, mas muitas pesquisas consideram que uma análise bem conduzida fornece informações importantes acerca de sua estrutura química (CHEN et al., 1977; KULOVAARA et al., 1996; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997). Trabalhos tem utilizado a absorbância em determinados comprimentos de onda e/ou razões entre elas para determinar o grau de humificação e/ou conteúdo de material húmico (McDONALD et al., 2004).

A razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm (E4/E6) é amplamente utilizada para caracterização de substâncias húmicas atuando como indicador do grau de humificação. Razão E4/E6 baixa indica alto grau de condensação dos grupos aromáticos, e razão E4/E6 alta indica a presença de um número relativamente maior de estruturas alifáticas (STEVENSON, 1994; OUATMANE et al., 2002; MARTIN-NETO et al., 2009). Alguns autores (BAES; BLOOM, 1990; CHEN et al., 1997) relacionam a razão E4/E6 ao tamanho e peso molecular das substâncias húmicas e não à concentração de anéis aromáticos condensados. Mesmo com a utilização frequente para a caracterização das substâncias húmicas, a razão E4/E6 é controversa, pois outros fatores como interações intermoleculares, podem alterar significativamente os resultados, fazendo o uso desta técnica então, apenas para comparar resultados oriundos de mesmas condições de solo e clima (MARTIN-NETO et al., 2009).

Outros autores optam pela utilização da relação E2/E3 (razão entre as absorbâncias 250 e 350 nm), que mostra uma tendência de degradação de estruturas menos humificadas. Esta relação pode indicar a aromaticidade da molécula, quanto maior a razão E2/E3, menor a aromaticidade (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997).

# 2.5.2 Espectroscopia de fluorescência de luz ultravioleta visível

Luminescência é a emissão de luz por uma substância ao ser submetida a algum tipo de estimulo, que pode ser efeito de uma excitação mecânica (triboluminescência), térmica (termoluminescência ou crioluminescência), elétrica (eletroluminescência), química (quimioluminescência), biológica (bioluminescência), ou luminosa, causada por radiação ultravioleta ou na região do visível (fotoluminescência) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A luminescência pode ser dividida, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo, em fluorescência se o fenômeno for instantâneo e fosforescência se ocorrer um lapso de tempo entre a excitação e a emissão (Figura 2) (LAKOWICZ, 1999). Estados excitados com tempos de vida curtos (10-8s) levam a processos chamados de fluorescentes, onde a radiação emitida cessa imediatamente após a radiação de excitação ser extinta. Os processos denominados fosforescentes, devido a reversão do spin entre o estado fundamental e o excitado, retarda a emissão levando a estados excitados com tempo de vida longo (>10-6s), sendo que essa emissão espontânea pode persistir por frações de segundos até horas (ATKINS, 1998).



Figura 2 - Diagrama de Jablonski. Níveis vibracionais e eletrônicos de uma molécula orgânica, e caminhos de decaimento radiativos e não radiativos

Fonte: adaptado de Skoog, Holler e Nieman (2002).

A fluorescência refere-se ao decaimento radioativo resultante do retorno de um elétron excitado ao seu estado fundamental, dessa forma, a molécula de interesse precisa estar no estado excitado. Na fluorescência, as transições típicas desse processo, envolvem a promoção de elétrons não ligantes (n) ou ligantes ( $\pi$ ) para orbitais antiligantes ( $\pi$ \*), sendo comum em sistemas moleculares contendo átomos com pares de elétrons não compartilhados, denominados de fluoróforos. Isso normalmente ocorre em estruturas aromáticas e/ou sistemas alifáticos conjugados de insaturações com alto grau de ressonância, como é o caso das substâncias húmicas (SENESI et al., 1991).

A utilização da espectroscopia de fluorescência em estudos com substâncias húmicas baseia-se na presença de estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica, como compostos aromáticos, fenóis e grupos quinona (SENESI et al., 1991). Devido à heterogeneidade das substâncias húmicas, os espectros obtidos são utilizados como critério para se diferenciar e classificar a MO de acordo com sua gênese, origem e natureza. Esta mesma complexidade, porém, significa um obstáculo para a identificação de
componentes estruturais individuais responsáveis pela fluorescência (SENESI et al., 1991). Somando-se a isso, as propriedades dos ácidos húmicos são dependentes de fatores como a sua origem, temperatura, pH, concentração e massa molecular, potencial redox do meio e das interações com compostos orgânicos e íons metálicos (SENESI, 1990).

O comportamento fluorescente médio da molécula é resultante da soma dos todos os espectros individuais dos variados fluoróforos da molécula, consequência de sua heterogeneidade e complexidade molecular (NARIMOTO, 2006). Trata-se de uma técnica que analisa as substâncias húmicas em concentrações e condições naturais, gerando informações estruturais das moléculas que as compõe.

Essa metodologia vem sendo utilizada para avaliar o índice de humificação da MOS (ZSOLNAY et al., 1999; KALBITZ et al., 2000; OHNO, 2002; MILORI et al., 2002; CARVALHO et al., 2004) diferenciando os compostos orgânicos que contêm grupos funcionais aromáticos, uma vez que estes fornecem valores de intensidade de fluorescência superiores comparados aos outros tipos de estruturas químicas (COSTA, 2011). Sistemas aromáticos com maior grau de condensação apresentam intensidades de fluorescência maiores, isto é, quanto maior o número de anéis aromáticos, maior será a eficiência do processo de fluorescência (LIYING et al., 2009; WHEIHONG et al., 2009).

Os espectros bidimensionais de fluorescência podem ser adquiridos por três metodologias propostas utilizando modalidades de emissão, excitação e de varredura sincronizada (SENESI, 1992). Na modalidade de emissão, os espectros são obtidos a partir da medida da intensidade relativa da radiação emitida como uma função do comprimento de onda, mantendo-se constante o comprimento de onda de excitação. Para os espectros de excitação, sua obtenção se dá medindo a intensidade relativa de emissão em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação é variado. Os espectros de varredura sincronizada são obtidos medindo a intensidade de fluorescência enquanto simultaneamente a molécula é varrida por ambos os comprimentos de onda de excitação e emissão, mas mantendo uma diferença de comprimentos de onda entre eles ( $\Delta\lambda=\lambda$ em –  $\lambda$ ex). Quando o  $\Delta\lambda$  é utilizado, a técnica pode aumentar a intensidade de alguns picos, aumentando a sensibilidade do método.

De acordo com Zsolnay et al. (1999) a humificação da MO leva à condensação de anéis aromáticos e esse processo faz com que a fluorescência desse grupo se desloque para comprimento de ondas maiores (região do vermelho) do espectro de emissão. Os espectros de emissão, excitados em 240 nm e obtidos na região de 300 a 700 nm, foram divididos em 4 regiões, e o grau de humificação foi calculado através da razão A4/A1, ou seja, entre a

35

última região de emissão A4 (570-641 nm) e a primeira região do espectro A1 (356-432 nm). A área do primeiro quarto corresponde à estruturas mais simples e a área do último quarto seria oriunda de fluorescência de estruturas mais humificadas (ZSOLNAY et al., 1999; MILORI et al., 2002).

A metodologia proposta por Milori et al. (2002) consiste em excitar as substâncias húmicas em 465 nm (região da luz azul) e medir a emissão de fluorescência. Este comprimento de onda foi mais eficiente para excitar estruturas cuja condensação aumenta durante o processo de humificação. Portanto, nesta proposta a área total sob o espectro de emissão de fluorescência com excitação em 465 nm (A465) é proporcional ao grau de humificação.

De acordo com a metodologia proposta por Kalbitz et al. (2000) o espectro de varredura sincronizada das substâncias húmicas apresenta dois picos ao redor de 360 e 400 nm e um ombro em torno de 470 nm. Esses perfis podem ser alterados dependendo do grau de humificação e medidos através da razão entre os picos de fluorescência. A região do espectro com maiores comprimentos de onda (região do vermelho) está associada a núcleos aromáticos substituídos e/ou conjugados, enquanto a região com menores comprimentos de onda (região do azul) aos compostos mais simples. Dessa forma, a razão entre a intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm, ou 470 e 360 nm, pode ser utilizada para medir o grau de humificação das substâncias húmicas dissolvidas.

Alguns autores consideram a utilização da espectroscopia tridimensional de matrizes de fluorescência de excitação-emissão (MEE) ou do inglês Excitation-Emission Matrix (EEM), melhor para caracterizar as substâncias húmicas em relação aos espectros obtidos por fluorescência bidimensional (CHEN et al., 2003). Essas matrizes são geradas por duas dimensões independentes de comprimentos de onda, onde a projeção destes espectros gera uma superfície tridimensional de fluorescência total, com a presença de todas as bandas de excitação e emissão dos fluoróforos presentes (TREVISAN, 2003; SIERRA et al., 2005). Os espectros tridimensionais de MME são gerados a partir de vários espectros individuais de emissão e excitação de uma amostra.

Os ácidos húmicos presentes na MOS são caracterizados por sua emissão em comprimentos de onda mais longos e baixos valores de intensidade de fluorescência, os principais picos observados nos MEE são apresentados na Tabela 1.

Pico	Características	λ <sub>em</sub> máximo	λ <sub>ex</sub> máximo
А	Tipo ácido fúlvico	250-260	380-460
С	SHs provenientes de ambientes terrestres	330-350	420-480
	Tipo ácido húmico	260-380	>500
Т	Semelhante à proteína (triptofano)	270-280	320-350
В	Semelhante à proteína (tirosina)	270-280	300-320

Tabela 1 - Principais picos encontrados nos espectros de matrizes de fluorescência de excitação emissão obtidos nos estudos das substâncias húmicas

Os espectros de MEE podem ser utilizados nas caracterizações qualitativas e quantitativas da MOS quando combinadas com técnicas quantitativas, como, por exemplo, a análise de fatores paralelos (PARAFAC).

### 2.5.3 Fluorescência induzida por lazer

A espectroscopia de fluorescência induzida por laser (FIL) é uma técnica eficaz para análise da matéria orgânica em amostras de solo inteiro, ou seja, sem tratamentos físicos ou químicos e estudos da MO associada com minerais do solo (MILORI et al., 2006). Os resultados deste método são obtidos rapidamente e de maneira próxima as condições naturais. (MILORI et al., 2003; 2006; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2007; FAVORETTO et al., 2008; MARTINS et al., 2011).

A FIL é utilizada para o estudo de flouróforos e outros grupos que fluorescem em comprimentos de ondas específicos. Desta forma o que compõe os espectros de fluorescência gerados pelas substâncias húmicas é a soma da variedade desses fluoróforos, podendo ser compostos tanto por cadeias aromáticas condensadas com diversos grupos funcionais e também por cadeias alifáticas insaturadas presentes nas substâncias húmicas (SENESI et al., 1991).

Na FIL, a diferença em relação à espectroscopia de fluorescência é na fonte de irradiação, onde excitação do material é realizada por um lazer e não por lâmpada, gerando assim algumas vantagens. Quando se utiliza o laser é possível obter uma intensidade de luz mais alta em comprimentos de onda com excitação especifica e com uma melhor relação sinal-ruído e também uma seletividade maior na excitação com menos fatores influenciando no sinal, com essa maior sensibilidade é possível a análise em amostras de solo inteiro (MILORI et al., 2003).

O sistema para medir a FIL (Figura 3) é constituído de um laser de diodo (Coherent CUBE) que emite luz em 405nm, com potência máxima de 50mW (1). Essa radiação é conduzida até a amostra (7) através de um cabo ótico (2 e 11) composto por seis fibras óticas (12) (diâmetro de 400µm, comprimento de 2m abertura numérica de 0,22 - Ocean Optics) que excitam a amostra e uma fibra ótica central (13) que coleta o sinal de fluorescência do solo acoplado ao laser e um cabo ótico de excitação (5) acoplado ao filtro atenuador (3 e 4). Após ser filtrado para atenuar o efeito da reflectância da luz na amostra, o sinal é conduzido até um miniespectrômetro de alta sensibilidade (9) (abertura de entrada de 200µm, grade de 600 linhas por milímetro e janela de sensibilidade de 380nm a 1058nm - Ocean Optics) através de um cabo óptico de emissão (8) (diâmetro 1000µm, comprimento de 2m e abertura numérica de 0,22 – Ocean Optics). A emissão da amostra, por sua vez, é decomposta por meio de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtêm-se o espectro de emissão que será enviado para um computador (10). Este fará o controle, a aquisição e o tratamento dos dados por meio de um software (MILORI et al., 2011).

Figura 3 - Esquema da montagem do sistema FIL portátil.

1 – laser; 2 - cabo óptico de excitação; 3 – filtro óptico ajustável; 4 – acoplador de fibra óptica; 5 – cabo óptico misto; 6 – sonda; 7 – amostra de solo; 8 – cabo óptico de emissão; 9 – miniespectrômetro; 10 – computador portátil para aquisição de dados; 11 – corte transversal do cabo óptico misto; 12 – fibras óptica de excitação; 13 – fibra óptica para coletar emissão



Fonte: MILORI et al. (2006)

O índice HFIL é obtido através do cálculo da razão entre o valor da área sob o espectro de emissão de fluorescência e o valor da porcentagem de carbono total presente na amostra de solo inteiro. Essa razão é proposta com o intuito de deixar as amostras de solo sob uma mesma concentração de fluoróforos, uma vez que neste tipo de análise o interesse maior é por carbonos ligados a anéis aromáticos e não aos sinais de fluorescência de carbonos em cadeias abertas, que emitem com menos eficiência e mais frequentemente na MOS (MILORI et al., 2006).

## 2.5.4 Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho é amplamente utilizada em estudos envolvendo substancias húmicas, pois é possível obter informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais oxigenados, a ocorrência de carboidratos e proteínas, e o grau de pureza da amostra quanto a contaminantes inorgânicos como metais, sais e argilas (BLOOM; LEEHEER, 1989; STEVENSON, 1994; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Também é possível a caracterização estrutural qualitativa das substâncias húmicas, onde se é possível identificar componentes moleculares como polissacarídeos, alifáticos e peptídeos (ABREU JUNIOR et al., 2009). É um método acessível e com uma interpretação de dados simples, porém muito utilizado em associação com outras metodologias de análises devido à sobreposição de bandas (PIGATIN, 2011).

A radiação de infravermelho (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético que se situa entre a região visível e as micro-ondas, sendo a região de maior interesse espectroscópico o intervalo entre 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> (STEVENSON, 1994). O espectro de infravermelho caracteriza a molécula como um todo, mas alguns grupos funcionais apresentam bandas que ocorrem em frequências especificas independente da estrutura molecular. Através dessas bandas é possível a caracterização destas estruturas através de tabelas e da análise dos espectros.

A absorção da radiação nesta região pela molécula pode gerar movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas, sendo os vibracionais os mais relevantes nesse método. Deformação axial (estiramento) e deformação angular são os dois tipos de vibrações moleculares nesse processo. No estiramento os átomos fazem o movimento de vibração no mesmo eixo, variando a distância entre eles, com movimentos simétricos ou assimétricos, enquanto na deformação angular o que muda é a posição dos átomos em vibração em relação ao eixo de ligação, gerando vibrações no plano e fora do plano (Figura 4) (STUART, 1996; SILVERSTEIN et al., 2005). Figura 4 - Vibrações típicas dos átomos. Os sinais + e – significam vibrações perpendiculares ao plano do papel



Fonte: adaptado de Stuart (1996).

Quando a amostra sofre a incidência da radiação UV, a energia é absorvida e a amplitude de vibração aumentada em 26 vezes. O equipamento ira registrar com seu detector um pico de absorção naquele determinado comprimento de onda, que ocorre devido a alteração de energia pela absorção na frequência de ressonância (STEVESON, 1994).

A espectroscopia de IV para estudos com substâncias húmicas tem fornecido muitos resultados sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural de grupos funcionais contendo átomos de oxigênio. Assim como podem também fornecer a identificação de bandas de grupos funcionais presentes na mistura complexa deste e de outros materiais essencialmente orgânicos (STEVENSON, 1994). Na Tabela 2 são apresentadas algumas bandas típicas das substâncias húmicas.

Região (cm <sup>-1</sup> )	Origem	
3380	Estiramento OH do grupo fenólico (contribuição de OH alifático, H2O e	
	possivelmente NH)	
3030	Estiramento CH aromático	
2930	Estiramento CH assimétrico	
2840	Estiramento CH simétrico	
2600	Estiramento OH de H ligado a –COOH	
1720	Estiramento –C=O de –COOH	
1610	Estiramento C=C aromático e/ou estiramento -COO assimétrico	
1520-1525	Estiramento C=C aromático, deformação N-H e estiramento C=N de amidas	
1450	Deformação –CH de –CH <sub>3</sub> e dobramento –CH de –CH <sub>2</sub>	
1350	Estiramento -COO simétrico e/ou dobramento -CH de alifáticos	
1270	Estiramento –C-O de fenólico	
1225	Estiramento –C-O e deformação OH de –COOH	
1170	Estiramento –C-OH de alifáticos OH	
1050 e 1040	Estiramento C-O de polissacarídeos ou derivados de polissacarídeos e Si-O de	
	impurezas silicatadas	
830	Vibração CH fora do plano. Impurezas argilosas	
775	Vibração CH fora do plano	

Tabela 2 - Bandas no infravermelho do ácido húmico

Fonte: NIEMEYER et al. (1992).

A espectrometria com transformações de Fourier (FTIR) foi introduzida na aquisição de espectros de IV proporcionando maior velocidade de leitura, permitindo obter um somatório de muitos espectros, melhorando a resolução e definição dos sinais assim como a exatidão da análise. Por não se utilizar monocromadores, toda faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra em um tempo bem reduzido e também permite resoluções extremamente altas ( $\leq 0,001$  cm-1). Os resultados de várias varreduras combinados diminuem os ruídos, gerando espectros com boa relação sinal/ruído com a utilização de quantidade reduzida de amostra (SILVERSTEIN, 2000).

## 2.5.5 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup>C com polarização cruzada e rotação em torno do ângulo mágico tem sido amplamente utilizada nos estudos da matéria orgânica do solo tanto na avaliação de sua composição e estrutura, quanto para acompanhar suas

transformações (KÖGEL-KNABER et al., 1991; LEINWEBER et al., 1993; PRESTON et al., 1994; STEVENSON, 1994). Esta técnica permite distinguir, em diferentes regiões do espectro, grupos de um determinado elemento, que ocupa configurações diferentes em uma molécula.

Em condições apropriadas, sob um campo magnético, a amostra absorve radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra. Resumidamente uma análise de <sup>13</sup>C RMN consiste em posicionar a amostra entre os pólos de um campo eletromagnético aplicando uma radiofrequência variável. A excitação do núcleo do estado fundamental para um de energia mais elevado resulta na absorção de radiação a uma frequência própria, gerando um espectro de uma ou mais linhas de ressonância. O espectro de <sup>13</sup>C RMN consiste em um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades. O número e a intensidade dessas linhas estão relacionados com a estrutura da molécula.

Os principais grupos funcionais detectados no espectro gerado por <sup>13</sup>C RMN, em substâncias húmicas são basicamente, alifáticos não substituídos (0-45 ppm), N-alifáticos e metoxil (45-60 ppm), O-alifáticos (60-110 ppm), aromáticos (110-140 ppm), fenólicos (140-160 ppm), carboxílicos (160-185 ppm) e carbonílicos (185-230 ppm) (STEVENSON, 1994; SKJEMSTAD; JANIK; TAYLOR, 1998). Esses grupos estão representados na Figura 5.



Figura 5 - Espectro de 13C RMN típico de AH mostrando os grupos funcionais associados às bandas correspondentes

Fonte: Adaptado de Skoog, Holler e Nieman (2002).

A partir da utilização da técnica de <sup>13</sup>C RMN é possível realizar estudos direcionados para um determinado núcleo, sendo esta uma das grandes vantagens da técnica, além de ser não destrutiva, dispensa a utilização de solventes e é possível a utilização em amostras sólidas e líquidas (DAÍ, 1999).

# **3 MATERIAL E MÉTODOS**

#### 3.1 Localização, descrição das áreas de estudos e coleta de solos

Duas áreas, cujos materiais de origem dos solos são formações geológicas distintas e que também apresentam, em parte, diferentes tipos de vegetação, foram selecionadas para realizar os estudos detalhados sobre a matéria orgânica, associados à sensibilidade desta matéria orgânica à mineralização.

Figura 6 - Localização das áreas de coleta de amostras representada no mapa de solos (IBGE, 2008). (A) Barcelos; (B) São Gabriel da Cachoeira



## 3.1.1 Área 1 - Barcelos

A área de estudo 1 está localizada a 234 km do centro do município de Barcelos (BAR) no estado do Amazonas (0° 15' 18.14" N e 62° 46'36.05" W) (Figura 6a). De acordo com a classificação de Köeppen (1948), o clima local é do tipo Af, tropical úmido com temperatura média anual de 26 °C e pluviosidade média anual de 2200 mm, assim como toda a região da Alta bacia do Rio Negro. Em relação à vegetação, esta área é dominada por biomas da Floresta Ombrófila Densa e o das Campinaranas. O substrato geológico é constituído por rochas sedimentares pertencentes ao Pediplano Rio Branco – Rio Negro

(BRASIL, 1977; IBGE, 2008). Esta área apresenta em sua maior parte colinas tabulares com vastas interzonas planas, cuja elevação varia de 50 a 60 m acima do nível do mar, predominando Espodossolos bem drenados e sem ocorrência de Latossolos (PEREIRA, 2015).

No que se refere à litologia, a área de sondagem está localizada na alta bacia do Rio Negro, sobreposta a rochas pré-cambrianas do escudo Guianês ao norte, e do Brasil central ao sul. De acordo com estudos de Santos et al. (1993), os depósitos sedimentares observados nessa área, correspondem a uma bacia sedimentar continental. Esta sucessão é composta dominantemente por areias inconsolidadas, com níveis síltico-argilosos e conglomeráticos subordinados, o que explica a predominância de texturas arenosas para os quatro perfis investigados.

Foi possível identificar três domínios principais relacionados ao Espodossolo nesta área durante as observações de campo. O primeiro grupo é dominante na paisagem, apresentando inundações sazonais e Espodossolos alagados. A vegetação está fortemente correlacionada com a topografia, com presença de campina herbácea em áreas de depressão inundada e, cerrado nos planaltos adjacentes e, em algumas regiões, manchas de areia branca descoberta onde gramíneas e líquenes crescem de acordo com as variações na umidade da superfície do solo. De acordo com o IBGE (2008) e observações de campo, as manchas de areia branca descoberta podem ser consideradas como Gleissolos ou Espodossolos com baixo teor de matéria orgânica nos horizontes superficiais, devido à baixa umidade ocasional do material de superfície.

Um segundo grupo é representado por Espodossolos mal drenados em uma área, segundo o IBGE (2008), dominada por colinas tabulares e vastas interzonas planas. No entanto, as observações de campo, mostraram que esse domínio é uma paisagem plana, cuja elevação varia de 50 a 60 m de altitude, coberta por campinarana e, com áreas de floresta ombrófila densa relacionada a Espodossolos bem drenados. Desta forma a fitofisionomia compreende um ecótone. Essas áreas encontram-se alagadas em algumas épocas do ano e este Espodossolo encontra-se em pleno desenvolvimento.

O terceiro grupo de solo compreende os Espodossolos bem drenados cobertos por floresta ombrófila densa. Esta área é caracterizada por uma ligeira inclinação em relação a rede de drenagem, apresentado um Espodossolo desenvolvido, mais estabilizado que nos demais grupos. As amostras coletadas representam os diferentes tipos de Espodossolos observados na área e estão representados na Figura 7 e a descrição mais detalhada de cada amostra encontrase no Anexo A.

Figura 7 – Representação esquemática da área de coleta de amostras e dos perfis da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)



## 3.1.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira

A segunda área selecionada está situada a 26 km do centro do município de São Gabriel da Cachoeira (SGC) (0°6'24,5" S e 66°54'19,3" W) (Figura 6b). A classificação climática de acordo com Köeppen (1948) é clima tropical úmido (Af) com temperatura média anual de 25°C e temperaturas superiores 18°C no mês mais frio, a pluviosidade média anual é de 3000 mm. Quanto à vegetação, predominam formações das Campinaranas e das Florestas Ombrófilas Densas.

Esta área pertence a suíte intrusiva do Curicuriari, com ocorrência de colinas residuais desgastadas, normalmente associadas a solos ferralíticos (Latossolos e Argissolos). Para esta região, à margem esquerda do Rio Negro, observou-se a ocorrência de manchas de Espodossolos, distribuídas em padrão insular como pequenas áreas de relevo abaulado, circundadas por Latossolos e Argissolos. Os processos de erosão química, com a produção de soluções organometálicas ácidas, devido à intensificação do processo de hidromorfia, levam ao início do processo de podzolização e consequentemente ao abaulamento do relevo, desencadeando o desenvolvimento centrífugo dos Espodossolos em direção aos Latossolos. Conforme se adentra em direção a mancha espódica, a vegetação torna-se mais esclerófila passando de formações de Floresta Ombrófila para o domínio das Campinaranas com prevalência de subformações das Campinaranas Florestadas (Espodossolos jovens) e arborizadas (Espodossolos bem desenvolvidos) (ISHIDA et al., 2014; PEREIRA, 2015).

Neste contexto, é importante destacar que os Espodossolos hidromórficos bem desenvolvidos estão localizados nos centros das machas espódicas com transição bem marcada para os Latossolos adjacentes. Tal transição é associada à Espodossolos bem drenados, cobertos por vegetação do tipo ecótono Floresta/Campinarana. Destaca-se que tanto a quantidade relativa de carbono estocado, quanto a espessura do horizonte espódico, aumentam conforme adentra-se em direção ao centro da mancha espódica, podendo alcançar até 3 m de espessura, para as regiões de Espodossolos mal drenados (MONTES et al., 2011). A configuração típica dos horizontes para essa região, observada em campo, foi a seguinte: (i) horizonte superior O/A, rico em MOS; (ii) horizonte E eluvial arenoso; (iii) horizonte Bh espesso, rico em MOS e oxidróxidos de Fe; (iv) horizonte C, saprolito que surge na profundidade média de 12 a 13 m.

A representação esquemática do perfil pode ser observada na Figura 8 e a descrição mais detalhada de cada amostra encontra-se no Anexo B.



Figura 8 - Representação esquemática dos perfis da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (SGC)

## 3.2 Coletas das amostras de solo para as diferentes análises empregadas

O solo foi coletado por meio de trado holandês, em furos de sondagens que atingiram até 6m de profundidade. Foi utilizado quando necessário um coletor tipo bailer para retirada de água do furo de sondagem e canos de PVC para contenção da água do lençol freático. Sempre que possível, procurou-se atingir o material de alteração ou a rocha na base dos perfis amostrados, mas nem sempre isso foi possível em razão de dificuldades técnicas como, por exemplo, colapso do furo de sondagem em consequência da textura arenosa dos solos e presença do lençol freático que impedia a coleta de amostras.

Após as coletas, as amostras foram armazenadas levando em conta o tipo de análise a ser realizada. Para as análises químicas, físicas e mineralógicas, foram armazenadas em sacos plásticos tipo zip e mantidas resfriadas. Para os estudos da matéria orgânica, as amostras armazenadas em sacos plásticos tipo zip foram mantidas congeladas até o início do processamento e análises. Para os ensaios de respirometria, as amostras foram mantidas em sacos plásticos semiabertos para permitir a oxigenação e sob refrigeração.

#### 3.3 Determinação do teor de carbono total

Em laboratório, as amostras de solo congeladas foram liofilizadas, peneiradas em malha de 2 mm e, ao final, separadas em alíquotas para a determinação do teor de carbono total, as quais passaram por cominuição de partículas menores que 0,106 mm.

O teor de carbono orgânico total (COT) foi obtido por combustão via seca através do equipamento Total Organic Carbon (TOC-L) da marca Shimadzu, acoplado ao Solid Sample Module (SSM-5000A) da mesma marca.

O teor de carbono é obtido em % de carbono com relação à massa total de solo, por meio de curva de calibração feita com padrões LECO(0,84%; 2,35%; 12,26%) e 22,8% de C) com um erro máximo estimado de ± 0,1%. Cada amostra foi analisada em duplicata e realizada a média para a obtenção do resultado final.

## 3.4 Determinação do teor de N total e composição isotópica de C e N

Para a determinação da composição isotópica ( $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N) e N total, o solo, depois de liofilizado, foi moído passado em peneira de 0,2 mm, homogeneizado, cominuído a partículas menores que 0,106 mm e pesadas alíquotas de 35 a 90 mg, dependendo da concentração de carbono da amostra. As amostras foram acondicionadas em cápsulas de estanho e encaminhadas ao analisador elementar (Carlo Erba, modelo EA 1110) que por combustão determina a concentração de N total. O gás proveniente da combustão após purificado em uma coluna de cromatografia gasosa é transportado para um espectrômetro de massas (ThermoQuest-Finnigan Delta Plus) para determinação das razões isotópicas. A abundância natural de <sup>13</sup>C e <sup>15</sup>N são expressas como na forma de  $\delta$  por mil (‰), segundo a equação:

# $\delta = (R \text{ amostra}/R \text{ padrão - 1}) \times 10^3$

onde:

R amostra = relação  ${}^{13}C/{}^{12}C$  ou  ${}^{15}N/{}^{14}N$  da amostra;

R padrão = relação  ${}^{13}C/{}^{12}C$  ou  ${}^{15}N/{}^{14}N$  do padrão.

O padrão utilizado para o carbono foi o PDB (rocha calcária da região do Grand Canyon, EUA) enquanto o padrão para o nitrogênio foi o ar atmosférico. O erro analítico aceitável para N,  $^{13}$ C e  $^{15}$ N foi de 0,01 %, 0,15 ‰ e 0,30 ‰, respectivamente.

## 3.5 Fracionamento físico densimétrico do solo

Para a realização do fracionamento físico densimétrico, optou-se pelo procedimento recomendado por Sohi et al. (2001). Incialmente foram pesados 5 g de solo (2mm) (em triplicata) em tubos para centrífuga e adicionados 35 mL de iodeto de sódio na densidade de 1,8 g cm<sup>-3</sup> (solução saturada), o material foi agitado manualmente por período de 30 segundos visando a dispersão dos agregados instáveis e permitindo que a fração leve

livre transloque à superfície da suspensão. Após agitação, o material foi centrifugado por período de 30 minutos a 8000 rcf e filtrou-se o extrato através de filtro de fibra de vidro, sob vácuo. O material retido no filtro representa a fração leve livre da matéria orgânica do solo.

Utilizando a mesma amostra, adicionou-se novamente 35 mL de iodeto de sódio à fase sólida e procedeu-se a sonificação para a quebra de macro e microagregados. Ao final da sonificação, centrifugou-se o extrato por período de 30 minutos a 8000 rcf com posterior filtragem, conforme etapa anterior, o material retido no filtro representa a fração leve oclusa. O solo restante representa a fração pesada da matéria orgânica, ou seja, aquela adsorvida aos minerais do solo.

O material foi encaminhado para estufa para secagem, realizou-se a avaliação dos teores de C nas frações físicas da matéria orgânica separadas e no solo inteiro.

Para esta etapa foram selecionadas as amostras de todo o perfil de solo de São Gabriel da Cachoeira e das amostras dos perfis BAR 1, BAR 3 e BAR 4 de Barcelos. Devido à similaridade com o ponto BAR 3 e restrição da quantidade de amostras, optou-se por não utilizar o ponto BAR 2 nesta etapa.

## 3.6. Preparo e caracterização da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas

As análises espectroscópicas foram realizadas nas amostras de solo do perfil de São Gabriel da Cachoeira, exceto para a determinação do índice de humificação pela metodologia da fluorescência induzida por laser (FIL) que foi aplicada para as duas áreas de estudo. Os estudos espectroscópicos dos solos da região de Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4) são objetos de outra tese de doutorado.

## 3.6.1 Índice de humificação

Para a obtenção do índice de humificação pela metodologia da fluorescência induzida por laser (FIL), as amostras foram liofilizadas, homogeneizadas e processadas até atingirem tamanhos de partículas menores que 0,106 mm. Devido à dificuldade de obtenção de pastilhas, por se tratar de solo bastante arenoso, as leituras foram realizadas em solo solto nos amostradores, num total de cinco repetições por amostra.

As medidas foram obtidas por meio de laser de diodo (Coherent CUBE) emitindo luz em 405 nm (região do ultravioleta/azul), com potência máxima de 50 mW. Esta radiação foi conduzida até a amostra por cabo ótico composto por seis fibras óticas que promovem a excitação e, uma fibra ótica central que coleta o sinal de fluorescência do solo. Os sinais de fluorescência e reflectância foram conduzidos até miniespectômetro de alta sensibilidade, sendo que este sinal foi filtrado antes desta etapa atenuando o sinal da reflectância. Por meio de grade de difração fixa, e também pela detecção de um conjunto de fotodiodos previamente calibrados, a emissão da amostra foi decomposta, formando o espectro de emissão que foi enviado ao computador, onde através de software de aquisição de dados foi possível fazer o controle, aquisição e tratamento destes espectros (MILORI et al., 2011).

A proposta de cálculo para obtenção do índice de humificação, pela metodologia de FIL, é a razão entre o valor da área (ACF) sobre espectro de emissão de fluorescência (com excitação em 405 nm) e o valor de carbono orgânico total (COT) presente na amostra de solo (MILORI et al., 2004; 2006), ou seja:

$$H_{fil} = \frac{ACF}{COT}$$

## 3.7 Extração e fracionamento químico das substâncias húmicas

As seis amostras da região de São Gabriel da Cachoeira (0-20; 30-40; 100-120; 150-190; 300-320 e 400-410 cm), selecionadas em função dos resultados de FIL, foram submetidas a processo de extração e fracionamento químico das substâncias húmicas por diferença de solubilidade, de acordo com a metodologia recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Nesta metodologia utilizou-se como solução extratora do ácido húmico o NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para sua precipitação (SWIFT, 1996). O solo utilizado foi liofilizado e passado em peneira de 2mm. O fracionamento foi realizado seguindo os seguintes procedimentos:

- Realizou-se a extração com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em proporção de 1 g solo para 10 mL de solução.
- Agitou-se a solução manualmente durante 1 hora e manteve-se em repouso por 2 horas, após esse período separou-se o sobrenadante (Ácido Fúlvico – Extrato 1) do resíduo por sifonação ou centrifugação quando necessário.
- Realizou-se a extração com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, na mesma proporção utilizada anteriormente (item 1). Agitou-se a solução manualmente durante 4 horas e manteve-se em repouso para decantação por período de 12 a 16 horas.
- Centrifugou-se as amostras a 10.000 rpm por 15 minutos. O material insolúvel resultante da centrifugação, denominado fração humina, foi reservado para purificação.

- Acidificou-se o sobrenadante obtido na etapa anterior com HCl 6 mol L<sup>-1</sup>, com agitação simultânea até obtenção de pH 1 e manteve-se novamente em repouso por período de 12 a 16 horas, para decantação.
- 6. Centrifugou-se as amostras a 10.000 rpm por 15 minutos para separar o ácido húmico (precipitado) e a fração de ácido fúlvico (sobrenadante). A fração ácido fúlvico foi armazenada em refrigerador para posterior purificação.
- Redissolveu-se o precipitado (AH) através da adição de volume mínimo conhecido de KOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e adição de cloreto de potássio (KCl) na forma sólida, para atingir uma concentração de 0,3 mol L<sup>-1</sup> de íons [K+].
- 8. Agitou-se por 3 horas, centrifugou-se a solução a 12.000 rpm por 15 minutos para que os sólidos suspensos fossem removidos.
- Adicionou-se HCl 6 mol L<sup>-1</sup> ao sobrenadante afim de reprecipitar o AH. Agitou-se simultaneamente até atingir pH 1,0 e manteve-se em repouso para decantação por período de 12 a 16 horas.
- 10. Centrifugou-se a solução a 10.000 rpm por 15 minutos e o sobrenadante foi então descartado.
- 11. Dissolveu-se e suspendeu-se o precipitado (AH) em solução HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> + HF 0,3 mol L<sup>-1</sup> num recipiente plástico e agitou-se durante 12 a 16 horas em temperatura ambiente. Em alguns casos esta etapa foi repetida a fim de eliminar o máximo de metais e sílica que pudessem estar presentes na amostra.
- 12. Centrifugou-se as amostras a 10.000 rpm por 15 minutos, descartando-se o sobrenadante e obtendo então a fração ácido húmico.

## 3.7.1 Purificação das Frações ácido húmico, ácido fúlvico e humina

Nos ácidos extraídos foi realizada a purificação com o objetivo de diminuir os teores de cinza e remover compostos orgânicos de baixa massa molecular, não considerados componentes estruturais das substâncias húmicas (GUERRA; SANTOS, 1999).

A purificação do ácido húmico inicia com a solução mista de HCl 0,1 mol  $L^{-1}$  + HF 0,3 mol  $L^{-1}$ , onde ocorre a quebra de ligações Si-O existentes entre a argila e a MOS, esse tratamento reduz o teor de cinzas sem grandes alterações na estrutura e composição química dos AH (SANCHEZ-MONEDERO et al., 2002). A diálise também é outro método utilizado para a purificação de substâncias através de uma membrana hidrofóbica de celulose, que não adsorve solutos e nem fixa cargas.

Para a diálise, as amostras de ácido húmico após o tratamento com HCl 0,1 mol  $L^{-1}$  + HF 0,3 mol  $L^{-1}$ , foram transferidas para a membrana de diálise (Spectra/Por 6000 – 8000 D) permanecendo submersas em água ultrapura. A diálise foi mantida por aproximadamente 7 dias, trocando a água duas vezes ao dia até que se obtivesse teste negativo de cloreto (Cl<sup>-</sup>) com nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>). A membrana foi preparada de acordo com a Metodologia descrita por Mc Phie (1971) e apresentava 25 cm de comprimento e 5 cm de largura. Após esta etapa, as amostras foram congeladas, liofilizadas e armazenadas para utilização nas análises espectroscópicas.

Os ácidos fúlvicos foram purificados utilizando duas colunas com as resinas XAD-8 e Amberlite IR 120+ para a eliminação de impurezas e sais e eluídos com NaOH 0,1 mol  $L^{-1}$ , sendo em seguida congelados e liofilizados, obtendo o material seco para análises.

A fração humina foi purificada através de lavagem com água ultrapura até que o material fosse neutralizado (pH = 7,0). Após esse processo o material foi seco em estufa à  $35^{\circ}$ C por aproximadamente 3 dias.

# 3.8 Caracterização dos ácidos húmicos da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas

As análises espectroscópicas dos ácidos húmicos foram realizadas nas amostras de solo do perfil de São Gabriel da Cachoeira. Como já mencionado, os estudos espectroscópicos dos solos da região de Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4) são objetos de outra tese de doutorado.

## 3.8.1 Absorção no UV - Vis

A absorção UV – Vis para as amostras de solos foi realizada, inicialmente, pela preparação de solução de 200 mg L<sup>-1</sup>, utilizando 2 mg da amostra de AH em 10 mL NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> e, posteriormente diluídas, afim de obter solução de 10 mg L<sup>-1</sup> (STEVENSON, 1994).

Os espectros de absorção foram obtidos na região de 800 a 200 nm. A varredura do espectro foi feita com passo de 0,1 nm. Para obtenção do branco do equipamento foi utilizada a solução de NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol  $L^{-1}$ . O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Absorção UV – Vis SHIMADZU modelo UV-1601PC.

## 3.8.2 Espectroscopia de fluorescência de luz UV-visível

As amostras foram preparadas conforme o item 3.8.2. Esta diluição foi utilizada com o intuito de minimizar o efeito de reabsorção da fluorescência e também reduzir interações entre moléculas. Para todos, foram utilizadas fendas de entrada e saída de 10 nm com velocidade de varredura de 500nm/min.

Utilizando o equipamento Perkin Elmer modelo LS-50B, os espectros foram adquiridos nos seguintes modos, variando de acordo com as metodologias selecionadas:

a) Emissão segundo a metodologia de Zsolnay et al. (1999): o espectro de emissão foi medido com excitação em 240 nm, utilizando intervalo de varredura entre 300 e 700 nm e com filtro de 290 nm. A razão A4/A1, utilizada com índice de humificação pela metodologia foi obtida pela divisão entre a área sobre o maior quarto de emissão entre 570 e 641 nm (A4) e a área sobre o menor quarto entre 356 e 432 nm (A1).

b) Emissão segundo a metodologia de Milori et al (2000): o espectro de emissão foi medido com excitação em 465 nm, utilizando intervalo de varredura entre 480 e 700 nm e com filtro aberto. O índice de humificação proposto por esse método é baseado na área total sob o espectro de emissão de fluorescência com excitação em 465 nm (A465).

c) Varredura sincronizada: segundo a metodologia de Kalbitz et al. (1999): o espectro foi obtido com intervalo de varredura entre 300 e 520 nm, simultaneamente com excitação e emissão e com filtro aberto, assumindo como diferença constante de comprimento de onda 55nm ( $\Delta\lambda = \lambda \text{em} - \lambda \text{ex.}$ ). A razão entre as intensidades de fluorescência em 400 e 360 nm ou 470 e 360 nm, respectivamente é sugerido como o índice de humificação por esse método.

d) Excitação-emissão (3D): o espectro foi obtido com um intervalo de varredura entre 240 a 700 nm para emissão e 220 a 510 nm para excitação sem filtro e com um incremento de excitação de 10 nm totalizando 30 varreduras.

## 3.8.3 Ressonância magnética nuclear

Para a obtenção dos espectros de 13C RMN no estado sólido, foi utilizado o equipamento VARIAN modelo Unity Inova 400, com campo de 9,4 T, operando a 100,6 MHz para o 13C. Os espectros foram obtidos com polarização cruzada e amplitude variável e rotação segundo o ângulo magico, empregando uma sonda de sólido da Doty.

A banda espectral foi de 50 kHz, com tempo de contato com 1 ms, tempo de relaxação de espera de 500 ms, tempo de aquisição de 12,8 ms e velocidade de rotação segundo o ângulo mágico de 6,5 kHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm em relação ao tetrametilsilano e foi utilizado hexametilbenzeno (HMB) como referência externa.

# **3.8.4** Espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

As pastilhas utilizadas para a obtenção dos espectros das seis amostras selecionadas de São Gabriel da Cachoeira foram preparadas com 1 mg de amostra e 100 mg de Brometo de Potássio (KBr) e permaneceram por aproximadamente 12 horas em dessecador com pentóxido de fósforo para retirada da umidade. A pressão utilizada para prensar a pastilha foi de 5 toneladas.

A análise vibracional na região do infravermelho foi realizada seguindo a metodologia de Stevenson (1994), em um equipamento da marca Bruker, modelo Vertex 70 (Embrapa Instrumentação), na região espectral 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> com um total de 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup>.

# 3.9 Ensaios de respirometria para a quantificação da taxa de mineralização do carbono no solo

Duas metodologias foram empregadas para quantificar a mineralização do carbono no solo. Inicialmente, utilizou-se a metodologia clássica proposta por Paul et al. (2001), amplamente utilizada em solos agrícolas, normalmente mantidos na capacidade de campo. O segundo método utilizado foi desenvolvido neste trabalho de tese, e considerou a particularidade dos solos estudados neste trabalho, que permanecem saturados em água por longos períodos ou em contato permanente com o lençol freático.

A motivação para desenvolvimento deste método foi a necessidade de testar se: (i) a alteração das condições de umidade das amostras observadas no campo poderia modificar significativamente a taxa de respiração dos organismos do solo, caso as amostras fossem colocadas na capacidade de campo (PAUL et al., 2001) e, (ii) se o tempo decorrido entre a coleta de amostras de solo em campo e o início da incubação em laboratório poderia, para os solos hidromórficos, mesmo sendo deixados, após coleta, em condições consideradas adequadas (sob refrigeração e em recipiente semiaberto para as permitir as trocas gasosas), reduzir a taxa de respiração dos organismos do solo.

Todos os detalhes do experimento proposto nesta tese para a avalição da taxa de mineralização e os resultados obtidos encontram-se na forma de um artigo apresentado no Anexo C.

Para os solos da área de Barcelos as taxas de mineralização foram obtidas empregando-se a metodologia de Paul et al. (2001) e para os solos da área de São Gabriel da Cachoeira, utilizou-se o método desenvolvido na presente tese.

## 3.9.1 Área 1 - Barcelos

Na área de Barcelos, foram coletadas 40 amostras de solo para os estudos de respirometria, representando os diferentes horizontes para os 4 pontos selecionados.

Cem gramas de cada amostra solo foram acomodadas em anéis volumétricos de 5 cm e vedados na parte inferior com tela. Os anéis foram levados à mesa de tensão afim de que todos atingissem uma mesma condição de umidade, 60% de tensão de água, antes do início da incubação. Após este procedimento, os anéis foram colocados em frascos de vidro com capacidade para 500 ml, mantidos abertos por 7 dias para estabilização e, então, fechados com tampas metálicas com septo de borracha, por onde foram realizadas as amostragens do gás através do uso de seringa. A primeira amostragem de  $CO_2$  foi realizada após um período de 24h (PAUL et al., 2001).

As coletas dos gases para determinação de  $CO_2$ , na primeira semana de incubação, foram realizadas em dias alternados, após este período, duas vezes por semana e, posteriormente, uma vez ao mês, evitando a saturação de  $CO_2$  no frasco. Após cada coleta foi realizado o *flash-out* por período de 5 minutos. Foram realizadas 48 coletas de gases durante o período experimental (629 dias). Entretanto, utilizou-se o resultado da emissão de C de 26 dias, considerando que este período ocorreu a estabilização das emissões. Por problemas experimentais não serão apresentados os resultados até 629 dias, pois se constatou uma oscilação anormal da amostra controle de  $CO_2$ , esta oscilação foi atribuída a contaminação atmosférica no laboratório. As medidas de  $CO_2$  foram determinadas por cromatografia gasosa, em equipamento Shimadzu GC-17A.

## 3.9.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira

Após a coerência dos resultados obtidos a partir da metodologia para avaliação da taxa de mineralização proposta na tese (Anexo C), optou-se pela incubação das amostras na umidade que foram coletadas no campo, sem a necessidade de correção da umidade inicial como proposta por Paul et al. (2001).

Para a determinação da taxa de mineralização do carbono no solo foram coletadas 15 amostras representando os diferentes horizontes de um perfil de solo representativo da área de São Gabriel da Cachoeira. Para minimizar os efeitos sobre os microrganismos, os sacos plásticos contendo os solos coletados foram mantidos semiabertos permitindo a oxigenação e, estes sacos foram mantidos sob refrigeração.

Uma alíquota de 25g de cada amostra de solo foi acondicionada, em triplicata, em anéis volumétricos de aço inox de 5 cm, vedados na parte inferior com tela fixada com elástico e colocados em frascos de vidro com capacidade para 500 mL. Os fracos mais amostras foram fechados com tampas metálicas com septo de borracha, por onde foram realizadas as amostragens do gás através do uso de seringa.

Cada frasco foi pesado no início da incubação e após cada coleta de gás, a fim de monitorar a umidade das amostras. No caso de redução de 5% da massa inicial, seria corrigida a massa perdida com adição de água deionizada, porém até o término da incubação, não se atingiu esse percentual de perda não sendo necessária a correção da umidade.

Os gases para determinação de  $CO_2$  foram coletados durante 206 dias, inicialmente, em dias alternados, depois semanalmente e, posteriormente, espaçados a cada 30 dias, evitando a saturação de  $CO_2$  no frasco. Após cada coleta foi realizado o *flash-out* por período de 5 minutos. A determinação de  $CO_2$  foi realizada por cromatografia gasosa, em equipamento Shimadzu GC-17A.

# **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 4.1 Composição mineralógica e granulometria dos solos estudados

## 4.1.1 Área 1 - Barcelos

O quartzo é o mineral dominante nos solos da área de Barcelos em todos os perfis estudados (BAR 1 a BAR 4) (Figura 9), o que já havia sido constatado em diversos estudos com Espodossolos na região Amazônica (DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; DUBROEUCQ; VOLKOFF; FAURE, 1999; MAFRA et al., 2002; NASCIMENTO et al., 2004; MONTES et al., 2006; BARDY et al., 2008; NASCIMENTO et al., 2008; MONTES et al., 2011, ISHIDA et al., 2014; PEREIRA et al., 2015; TADINI et al., 2015; SANTOS et al., 2015a, DE PAULA, 2015). A caulinita foi outro mineral encontrado em todos os perfis, porém associado, predominantemente, aos horizontes espódicos, exceto no perfil BAR 4 onde foi observado nos horizontes superficial e eluvial (Figura 9). A presença de caulinita pode ter influência na retenção do carbono nos horizontes profundos. Nos perfis BAR 1 e 4, além desses dois minerais houve ocorrência de goethita e gibbsita (Figura 9). A presença de goethita é frequente em solos da região amazônica (COSTA, 1991; COSTA; HORBE, 1995; COSTA et al., 1996), principalmente associada a sequências sedimentares do Quaternário.

BAR 1		BAR 2		BAR 3		BAR 4	
Profundidade (cm)	Mineralogia	Profundidade (cm)	Mineralogia	Profundidade (cm)	Mineralogia	Profundidade (cm)	Mineralogia
0-15	Quartzo - Caulinita	0-15	Quartzo	0-15	Quartzo	0-20	Quartzo - Caulinita - Gibbsita
15-30	Quartzo	15-30	Quartzo	15-30	Quartzo	20-30	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
30-40	Quartzo	30-40	Quartzo	30-40	Quartzo	30-40	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
40-50	Quartzo - Caulinita	40-50	Quartzo	40-50	Quartzo	40-50	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
55-60	Quartzo - Caulinita	50-60	Quartzo	50-60	Quartzo	60-70	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
60-65	Quartzo - Caulinita	85-95	Quartzo	90-100	Quartzo	90-100	
65-70	Quartzo - Caulinita	155-175	Quartzo	150-155	Quartzo	140-150	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
70-80	Quartzo - Caulinita	270-290	Quartzo - Caulinita	155-170	Quartzo - Caulinita	160-170	
85-100	Quartzo - Caulinita	310-330	Quartzo	170-180	Quartzo - Caulinita	190-200	
100-105	Quartzo - Caulinita	380-385	Quartzo - Caulinita	180-185	Quartzo - Caulinita	260-270	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
105-110	Quartzo - Caulinita	500-510	Quartzo - Caulinita	185-187	Quartzo - Caulinita	290-300	
115-130	Quartzo - Caulinita			187-195	Quartzo - Caulinita	320-330	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
130-140	Quartzo - Caulinita	]		210-215	Quartzo - Caulinita	380-390	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
140-150	Quartzo - Caulinita			250-260	Quartzo - Caulinita	400-410	Quartzo - Caulinita - Gibbsita - Goethita
160-180	Quartzo - Caulinita	1		260-275	Quartzo - Caulinita		
180-185	Quartzo - Caulinita	1		330-345	Quartzo - Caulinita	]	
190-230	Quartzo - Caulinita	1				•	
270-280	Quartzo - Caulinita - Gibbsita	1					H. Superficial
290-300	Quartzo - Caulinita - Gibbsita	]					H. Eluvial
350-360	Quartzo - Caulinita - Gibbsita	1					H. Espódico
370-380	Quartzo - Caulinita - Goethita	1					

Figura 9 - Mineralogia dos perfis de solo da área 1- Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

Em relação distribuição granulométrica dos solos dos perfis, houve predominância da fração areia (57 a 96%), principalmente areia fina, estando também a fração silte presente em todas as profundidades estudadas (Figura 10). A argila apresentou-se em maiores proporções (até 21%) apenas nos horizontes espódicos e, em alguns casos, encontra-se totalmente ausente nos horizontes eluviais (BAR 2 e 3). Arenare (2007) em domínios podzolizados na região amazônica encontrou perfis com predomínio de areia fina (acima de 70%) e com maiores teores de argila nos horizontes de alteração hidromorfizados e podzolizados.

A classe textural dos solos variou de areia, areia-franca a franco-arenosa, não apresentando, portanto, uma grande diferença na textura dos solos ao longo dos perfis. Entretanto, nota-se que a distribuição das frações granulométricas, sobretudo, areia fina e grossa, foi distinta ao longo perfil, com predomínio das frações mais finas nos horizontes superficiais e espódicos (Figura 10). A diferença na distribuição das frações mais finas pode implicar em comportamento de fluxo de soluções distintos e na distribuição do C, conforme descrito por Doupoux et al. (2017), para a mesma região de estudo, em que foram observados para os perfis mais arenosos valores de estoque de C variando de 53 a 108 kg.m<sup>-2</sup> C e nos de maior teor de silte atingindo a faixa de 158 kg.m<sup>-2</sup> C.









Figura 10 - Distribuição das frações granulométricas dos solos da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

# 4.1.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira

Entre os minerais observados no solo desta área estão presentes o quartzo e a caulinita apenas (Figura 11), sendo este último encontrado somente em profundidade, após ocorrer um aumento brusco da fração argila (Figura 11). Esta mesma composição mineralógica já havia sido observada em outros perfis de solos desta mesma região de estudo (MONTES et al., 2011; ISHIDA et al., 2014).

São Gabriel da Cachoeira		
Profundidade (cm)	Mineralogia	
0-20	Quartzo	
20-30	Quartzo	
30-40	Quartzo	
40-60	Quartzo	
60-80	Quartzo	
100-120	Quartzo	
130-140	Quartzo	
140-150	Quartzo	
150-190	Quartzo	
190-210	Quartzo	
230-250	Quartzo	
270-290	Quartzo - Caulinita	
300-320	Quartzo - Caulinita	
350-370	Quartzo - Caulinita	
400-420	Quartzo - Caulinita	

Figura 11 - Mineralogia do solo do perfil da área 2 - São Gabriel da Cachoeira (SGC)

A classe textural do solo variou de franco-arenosa em superfície a muito argilosa abaixo da profundidade 300-320cm. A fração argila apresentou-se em grandes quantidades na parte mais profunda do perfil, chegando a contribuir com mais de 70% da fração granulométrica (Figura 12). A fração silte aparece com teores mais elevados em superfície e nos horizontes espódicos mais profundos.



Figura 12 - Distribuição das frações granulométricas do solo da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (SGC)

# 4.2 Distribuição de carbono e nitrogênio total, razões isotópicas $\delta^{13}$ C e $\delta^{15}$ N, e relação C/N nos solos

## 4.2.1 Área 1 - Barcelos

Em relação a distribuição de carbono, as maiores concentrações em superfície (15,1%) foram associadas ao perfil BAR 1, que se encontra em área alagada. Para o perfil BAR 2, as concentrações médias de carbono associadas aos horizontes espódicos profundos (1,6 %) foram menores que os teores encontrados em superfície (2,1 %) (Figura 13). No perfil BAR 3, os teores médios de carbono no horizonte espódico (1,46 %) foram os mais elevados entre todos os perfis desta área e, para BAR 4, onde o Espodossolo já chegou a estabilização, os teores de carbono foram os menores (0,08 a 2,7%) ao longo de todo perfil (Figura 13).

Os perfis de solo coletados em Barcelos, de maneira geral, apresentaram concentração de carbono mais relacionada à distribuição das frações granulométricas mais finas (areia fina, silte e argila) do que em relação a classe textural do solo e a mineralogia, uma vez que o aumento das frações granulométricas mais finas em profundidades coincide com os maiores teores de carbono (horizontes espódicos) (Figura 10). Isto indica que a capacidade dos Espodossolos em estocar carbono está relacionada, em parte, com a natureza das frações granulométricas.



Figura 13 – Teor de carbono (%) ao longo dos perfis de solo da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

Os dados de abundância natural de  $\delta^{13}$ C obtidos nos quatro perfis desta área mostraram que a fração  ${}^{13}$ C/ ${}^{12}$ C apresentou enriquecimento isotópico em profundidade. O aumento dos valores de  $\delta^{13}$ C ao longo do perfil pode ser apontado pela decomposição da matéria orgânica, corroborando com outros trabalhos encontrados em literatura, como os de Pessenda et al. (1996), Nardoto (2005) e Mendonça (2011). Para a área de Barcelos, os valores, em geral, aumentaram em profundidade de -26 a -29,2 ‰ (Figura 14), e são coerentes com os encontrados na literatura para florestas tropicais que normalmente apresentam um aumento de 3 a 4 ‰ entre os horizontes superficiais e os horizontes mais profundos (MARTINELLI et al., 2009). Contudo, os resultados sugerem que a dinâmica de água nos solos pode estar influenciando os valores de  $\delta^{13}$ C. No caso do perfil BAR 1, que está em terreno permanentemente alagado, os valores são muito próximos ao da superfície, sugerindo que a matéria orgânica fresca poderia estar migrando em profundidade. O mesmo poderia ser sugerido para a diminuição nos valores de  $\delta^{13}$ C nas profundidades 270-290 cm para o perfil para BAR 2 e 330-345 cm para BAR 3, onde foi observado, respectivamente, a presença de um lençol freático suspenso no topo da camada amostrada e a amostra coletada no perfil BAR 3 estava dentro do lençol freático.

Idades <sup>14</sup>C obtidas para algumas amostras dos perfis estudados por pesquisadores do grupo envolvidos no projeto FAPESP/ANR (Processo: 2012/51469-6), no qual parte desta tese estava inserida, também sugerem que poderia estar ocorrendo a migração matéria orgânica mais fresca em profundidade resultando em idades mais jovens no caso do perfil BAR 3 (Tabela 3). Para o perfil BAR 2 não é evidente.

Para as idades dos perfis BAR 1 e BAR 4, observa-se um aumento com a profundida, o que, em geral, é observado quando não há contribuições de material mais fresco em horizontes mais profundos (GOUVEIA et al., 1999; SILVA et al., 2007).

Perfil	Profundidade (cm)	Idade
	15-30	2645±30 AP
BAR 1	40-50	3240±35 AP
	115-120	5020±40 AP
	0-15	145anos
	85-95	205±30 AP
	155-165	1885±30 AP
BAR 2	270-290	3420±30 AP
	310-330	3740±35 AP
	380-385	5950±40 AP
	500-510	5660±35 AP
	0-15	128anos
	15-30	75anos
	150-155	830±30 AP
	165-175	5060±30 AP
BAR 3	180-183	5860±35 AP
DAR 5	190-200	8480±40 AP
	270-280	7060±35 AP
	280-310	6165±35 AP
	335-350	5590±40 AP
	380	6770±40 AP
	0-20	108anos
	20-30	144anos
	40-50	460±30 AP
BAR 4	110-120	2510±30 AP
	160-170	6090±40 AP
	180-190	7570±50 AP
	370-380	9980±60 AP

Tabela 3 - Datação de  ${}^{14}$ C para os solos da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

AP = antes do presente

Ressalta-se, entretanto, que a datação da MOS é um tema controverso e, por vezes, apresenta resultados de difícil interpretação. Uma das principais dificuldades está relacionada à complexidade da formação do solo, que é um processo acumulativo contínuo e de decomposição de substâncias orgânicas nos horizontes, o que normalmente exclui a possibilidade de uma datação absoluta. Outra dificuldade é a contaminação dos solos por invasão de raízes, infiltração de compostos orgânicos dissolvidos em água, influência de microrganismos e da fauna do solo, resultando no rejuvenescimento das idades obtidas (NOWACZYK; PAZDUR, 1990), o que parece ter acontecido no caso estudado.

A vegetação atual que recobre os solos dos perfis BAR 1 (campina), BAR 2 (campinarana com árvores de menor porte) e BAR 3 e BAR 4 (campinarana com árvores maiores) é distinta (item 3.1.1; Figura 7). Entretanto, embora os valores de  $\delta^{13}$ C sejam ligeiramente maiores em BAR 1 e BAR 2 em superfície (-28,46 e -28,62 %<sub>0</sub>, respectivamente) que para BAR 3 e BAR 4 (-29,18 e -28,95 %<sub>0</sub>, respectivamente), não é possível afirmar que isso esteja refletindo a mudança de vegetação.



Figura 14 - Variação da composição isotópica do C ( $\delta^{13}$ C) ao longo dos perfis de solo da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)


As análises realizadas mostraram que os valores de nitrogênio no solo na área de Barcelos foram baixos para os horizontes eluviais e espódicos (< 0,01 a 0,06%; Figura 15), porém todos se encontravam dentro do limite de detecção dos equipamentos de determinação dos teores desse elemento, desta forma foi assegurada a confiabilidade dos dados. Embora o N seja um dos principais constituintes da MOS, e a expectativa que em regiões de floresta apresentem teores elevados (PICCOLO, et al., 1996; MARTINELLI et al.; 1999), os dados encontrados corroboram com os obtidos por Lopes (2010), que em estudo em Espodossolos no litoral do estado de São Paulo, determinou teores que variaram de 0,01 a 0,62% ao longo do perfil.

Em florestas tropicais é comum o N apresentar elevadas taxas de mineralização (PICCOLO et al., 1994; LUIZÃO et al., 2004), enquanto em florestas temperadas esse valor pode ser altamente variável (HILL; SHACKLETON, 1989) sendo que as taxas de transformação de N podem variar entre os diversos tipos de solo dentro da mesma bacia hidrográfica (VAN MIEGROET et al., 1990; GARTEN et al., 1994). O Espodossolo, mesmo sendo encontrado em regiões tropicais, se comporta de maneira similar aos ecossistemas florestais temperados e que somado com a elevada presença de areia nos perfis apresenta teores baixos de N (CUEVAS; MEDINA, 1986; VITOUSEK; MATSON, 1988; SILVER et al., 2000; NARDOTO, 2015). O mesmo foi verificado por Livingston et al. (1988) em solos arenosos na floresta Amazônica em regiões topográficas baixas, e por Silver et al. (2000) que encontraram menores transformações de nitrogênio em solos arenosos ao longo de um gradiente de areia para argila.







260-275 330-345 Figura 15 - Teor de nitrogênio (%) no solo para os perfis da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

O fluxo de N em um ecossistema pode ser avaliado por meio da abundância natural de isótopos estáveis de N ( $\delta^{15}$ N), apropriado para fornecer dados sobre a dinâmica de N ao longo do tempo (HANDLEY; RAVEN, 1992; HÖGBERG, 1997; NADELHOFFER; FRY, 1994).

Os solos florestais apresentam variações regulares na composição isotópica ao longo do seu perfil, fornecendo características da formação de matéria orgânica do solo (MELLO, 2003), padrões de ciclagem e a dinâmica de nitrogênio ao longo do tempo (NARDOTO, 2005). A humificação da matéria orgânica e o grau de decomposição das moléculas nitrogenadas podem ser indicados pela abundância natural do <sup>15</sup>N (LIAO et al., 2006). Por meio das medidas de  $\delta^{15}$ N associadas ao  $\delta^{13}$ C é possível compreender a dinâmica desses elementos no solo, por exemplo, enriquecimento de  $\delta^{15}$ N pode indicar maior grau de humificação da matéria orgânica (DIJKSTRA et al., 2004) e menores teores de N orgânico e inorgânico no solo (NADELHOFFER; FRY, 1988; ESHETU; HÖGBERG, 2000).

No perfil BAR 1, ocorreu empobrecimento do  $\delta^{15}$ N em superfície devido a influência da vegetação de plantas C4, a maior quantidade de MOS e o alagamento permanente da superfície do solo. Nos demais perfis, onde há predomínio de campinarana, a superfície do solo apresenta menor conteúdo de matéria orgânica, a presença de água em superfície é sazonal nos perfis BAR 2 e 3 em razão de lençol freático suspenso e não é observada no perfil BAR 4, os valores de  $\delta^{15}$ N são maiores, o que é um indício do processo de mineralização (Figura 16).

A distribuição comumente observada em ecossistemas florestais e agrícolas é o aumento da abundância do isótopo estável (<sup>15</sup>N) com a profundidade do solo ou a diminuição da concentração de N orgânico (MARIOTTI et al., 1980; NADELHOFFER; FRY, 1988; SHEARER et al., 1978; TIESSEN et al., 1984; NARDOTO, 2005). Na área de Barcelos não foi verificado esse tipo de distribuição, porém estudos mostram que horizontes minerais apresentam maiores valores de  $\delta^{15}$ N quando comparados aos horizontes orgânicos (GEBAUER; SCHULZE, 1991; BUSTAMANTE et al., 2004), o que se assemelha com essa área, onde ao alcançar os horizontes orgânicos Bh (espódico), o valor do  $\delta^{15}$ N diminui.



Figura 16 - Variação na composição isotópica do N ( $\delta^{15}$ N) ao longo dos perfis de solo da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)



A relação C/N é utilizada nas informações sobre o estado de humificação quando associada ao grau de decomposição do material, valores elevados da relação C/N significam, de maneira geral, alto grau de humificação (NICOLARDOT; RECOUS; MARY, 2001). O valor da relação C/N baixo significa que os microrganismos não são limitados pelo N durante a decomposição, resultando em liberação de N para a solução do solo (processo de mineralização). Em locais com baixos teores de N, a decomposição é mais lenta e menor proporção do N da serapilheira é mineralizada e removida (BONITO et al., 2003). Porém na matéria orgânica do solo quanto maior a relação C/N, significa compostos com mais carbonos de difícil decomposição que associado a baixos teores de N, resultariam em um material mais estável, de difícil decomposição pelos microrganismos.

Na área de Barcelos, todos os perfis mostraram aumento da relação C/N em profundidade, com valores variando entre 18 e 73 (Figura 17). Valores e distribuição similares foram encontrados por Neu (2005) e Lopes (2010). O perfil BAR 4 foi o que apresentou menor variação entre os valores da relação ao longo do perfil, entre 18 e 39, o que pode ser explicado pelo fato de ser um sistema onde o processo de podzolização está mais evoluído que os demais pontos. Relações C/N entre 20 e 30 estão no limiar entre a imobilização e a mineralização, isso significa que na superfície dos solos da área de Barcelos a mineralização do N é mínima ou não ocorre (HAVLIN et al., 2005).



#### Figura 17 – Relação C/N no solo para os perfis da área 1 – Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

#### 4.2.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira

No solo coletado em São Gabriel da Cachoeira, assim como ocorre em Barcelos, a concentração de carbono (Figuras 12 e 18) está relacionada à distribuição das frações granulométricas, onde o aumento das frações mais finas (areia fina, silte e argila), em profundidade, coincide com os maiores teores de carbono (horizontes espódicos) (Figura 12).

Os elevados teores de carbono na superfície são devido a matéria orgânica do tipo MOR (HEIBERG; CHANDLER, 1941) que é pouco humificada. Os teores de C são reduzidos bruscamente nos horizontes eluviais e voltam a aumentar nos espódicos, onde a porcentagem de frações finas aumenta, conforme mostrado nas figuras 12 e 18. A textura argilosa presente nas camadas mais profundas é capaz de proteger a matéria orgânica da decomposição pelos microrganismos.



Figura 18 - Teor de carbono (%) ao longo do perfil da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (SGC)

O comportamento da distribuição de  $\delta^{13}$ C no solo do perfil estudado na área 2 (Figura 19) foi semelhante ao encontrado na região de Barcelos (Figura 14), com os valores aumentando com a profundidade. Entretanto, abaixo da profundidade de 290 cm, no horizonte Bh, observa-se uma diminuição dos valores de  $\delta^{13}$ C, com teores próximos àqueles do horizonte superficial. Uma possível explicação para este comportamento seria a contribuição

de matéria orgânica fresca sendo transportada pelo lençol freático, lençol este observado nos trabalhos de campo, para estes horizontes mais profundos.

A faixa de variação dos valores de  $\delta^{13}$ C encontrados para os solos de São Gabriel da Cachoeira foi menor (aproximadamente -28 a -31‰) em relação à outra área, mas ainda assim referentes aos valores de plantas C3 predominantes da floresta amazônica (OMETTO et al., 2006).

Figura 19 - Variação da composição isotópica do C ( $\delta^{13}$ C) ao longo do perfil de solo da área 2 - São Gabriel da Cachoeira (SGC)



Idades <sup>14</sup>C também indicam que poderia estar ocorrendo a migração matéria orgânica mais fresca em profundidade resultando em idades mais jovens (Tabela 4).

Tabela 4 - Datação de $^{14}$ C para os solos da área 2 – São Gabriel da Cachoeira							
	0-30	108 anos					
	130-140	14470±100 AP					
SGC	140-150	21600±130 AP					
300	230-250	30740±130 AP					
	300-320	22180±130 AP					
	400-420	26410±180 AP					

AP = antes do presente

A distribuição de nitrogênio ao longo do perfil de solo em São Gabriel da Cachoeira (Figura 20) apresentou comportamento similar à distribuição do carbono (Figura 18). Entretanto, o comportamento do nitrogênio observado no Espodossolo estudado difere de outros sistemas florestais ou agrícolas, onde a tendência é a diminuição do teor de N com o aumento da profundidade (MARTINELLI et al., 1996; OMETTO et al., 2006).

82

Os valores de N variaram de <0,01(limite de detecção do equipamento), nos horizontes eluviais, a 0,9 % no horizonte superficial. Observa-se que nas profundidades com menores teores de silte e argila (de 30 a 250 cm; Figura 12) os teores de N também são os mais baixos. As concentrações de N medidas são baixas e muito próximas para as duas áreas estudadas, refletindo as características similares dos solos e da vegetação (campinaranas). A campinarana é uma formação vegetal pobre em nitrogênio (VITOUSEK; SANFORD, 1986) não devido a um estoque baixo no solo, mas sim a sua baixa disponibilidade devido a uma ciclagem muito lenta (JORDAN, 1985). Condições de temperaturas e umidade elevadas presentes nesse ecossistema aceleram a formação de compostos nitrogenados complexos e o processo de nitrificação é dificultado pelo fato da oxidação desse composto ser muito lenta (SANTOS; RIBEIRO, 1975).

Figura 20 – Teor de nitrogênio (%) ao longo do perfil da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (SGC)



Em relação aos valores isotópicos de nitrogênio, o solo do perfil de São Gabriel não apresentou um padrão de distribuição regular com a profundidade. O teor foi baixo na superfície, aumentou no horizonte subsequente, permanecendo com os mesmos valores até aproximadamente 60 cm de profundidade, correspondendo ao horizonte eluvial. Houve uma diminuição entre 60 e 80 cm, ainda no horizonte eluvial, e voltou a aumentar a partir do horizonte espódico.

Os valores de  $\delta^{15}$ N, de acordo com suas fontes naturais, variam de – 10 a 10 ‰ (HÖGBERG, 1997). Em florestas tropicais os valores de  $\delta^{15}$ N são elevados (6 a 21‰) e constantes (PICCOLO, et al., 1996; MARTINELLI et al.; 1999), porém em áreas tropicais com baixa disponibilidade de N, que são os casos de cerrados, campinas e campinaranas, alguns estudos mostraram valores muito baixos ou muito variáveis (MARTINELLI et al.; 1999; BUSTAMANTE et al., 2004; NARDOTO, 2005).

Os valores de  $\delta^{15}$ N no solo do perfil de Espodossolo da área de São Gabriel da Cachoeira variaram de 0,16 a 5,5 % (Figura 21), compatível com as observações realizadas por Martinelli et al. (1999), Bustamante et al. (2004) e Nardoto (2005), em áreas com baixa disponibilidade de nitrogênio e vegetação de campinarana, vegetação esta também observada na área de estudo.





Os valores mais elevados de C/N nessa área foram observados nos horizontes espódicos, atingindo valores de até 73, enquanto os menores valores observados foram da ordem de 25 (Figura 22), refletindo, como observado para os solos da área de Barcelos (Figura 17), os baixos teores de nitrogênio nos solos e, por consequência a lenta decomposição da matéria orgânica (SORO, 2015). Quanto mais baixo o valor C/N, maior será o processo de decomposição do material orgânico.

Figura 22 - Relação C/N no solo para o perfil de solo da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (SGC)



## 4.3 Índice de humificação (H<sub>FIL</sub>)

### 4.3.1 Área 1 - Barcelos

Para calcular o grau humificação ( $H_{FIL}$ ) das amostras de solo inteiro foram realizadas as análises de fluorescência induzida por laser (FIL) e os resultados dos espectros de fluorescência são apresentados na Figura 23.

Os espectros de emissão de FIL das amostras de solo inteiro apresentaram uma banda larga centrada entre 500 e 600 nm. Observou-se maior intensidade de sinal de fluorescência para as amostras do perfil BAR 2, destacando-se a profundidade 500-510. O perfil BAR 1 foi o que apresentou menores intensidades de fluorescência. De maneira geral, a intensidade de fluorescência é maior nos horizontes eluviais, onde também são observadas maiores quantidades das frações leve livre (Figura 27) comparadas aos horizontes espódicos. Comparando os horizontes superficiais, não há grande diferença entre as quantidades da fração leve livre com os horizontes eluviais (Figura 27).

Figura 23 - Espectros de fluorescência induzida por laser (FIL) obtidos para as amostras de solo inteiro dos perfis de solo da área 1- Barcelos (BAR 1, 2, 3, 4)



Na Figura 24 apresenta-se o  $H_{FIL}$  dos 4 perfis estudados da área de Barcelos. No horizonte superficial, onde geralmente ocorrem os maiores teores de carbono, os valores de  $H_{FIL}$  são menores. Este comportamento pode ser explicado em função do significativo aporte de matéria orgânica fresca na superfície, causando uma diluição da matéria orgânica mais humificada, resultando em altos teores de carbono e baixo grau de humificação da matéria orgânica. Nos horizontes eluviais devido à baixa quantidade de carbono, o  $H_{FIL}$  é elevado comparado com os demais pontos dos perfis.

Quanto mais elevado o  $H_{FIL}$ , mais recalcitrante seria o material presente, com maiores quantidades de cadeias aromática em sua composição. Os menores valores de HFIL indicam uma composição com predomínio de cadeias alifáticas, sendo assim um material mais lábil. Os elevados  $H_{FIL}$  nos horizontes eluviais nesse caso são devido aos baixos teores de carbono nesse conjunto de amostras, causando uma superestimação deste índice em Espodossolos.

A utilização da metodologia da fluorescência induzida por laser relacionada ao índice de humificação é uma técnica com consistente validação para solos onde se observa um decaimento regular da quantidade de carbono ao longo do perfil de solo. Pereira et al. (2016) mostrou que o estoque de carbono armazenado nos horizontes não podzólicos da Bacia do Alto Rio Negro pode ser modelado por equações exponenciais de decaimento. Entretanto, nos Espodossolos a distribuição vertical do estoque de carbono é altamente complexa com um aumento significativo nos horizontes profundos, o que não pode ser explicado por funções exponenciais negativas. Além disso, estudos em andamento sugerem que pode ocorrer algum tipo de efeito de reabsorção interna da fluorescência em razão da cor muito escura da matéria orgânica nos horizontes mais profundos, podendo resultar em interpretações equivocadas dos resultados. É possível que para a interpretação dos resultados do H<sub>FIL</sub> para os Espodossolos, outros estudos sejam necessários buscando uma alternativa de correção, considerando que é uma técnica de alto potencial.



Figura 24 - Grau de humificação (H<sub>FIL</sub>) para os perfis de solo da área 1 - Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4)

#### 4.3.2 Área 2 – São Gabriel da Cachoeira

Os espectros de fluorescência induzida por laser (FIL) das amostras de solo inteiro mostraram o mesmo comportamento que o observado para a área de Barcelos, apresentando uma banda larga centrada entre 500 e 600 nm (Figura 25). A maior intensidade de fluorescência foi observada no horizonte espódico na profundidade de 300-320cm. Também no perfil de solo de São Gabriel, em geral, a intensidade de fluorescência é maior nos horizontes eluviais quando comparados aos horizontes espódicos e são similares aos horizontes superficiais. Ressalta-se ainda, que o mesmo comportamento foi observado em relação as frações leve livre para os perfis de solo das duas áreas (Figura 27).

Figura 25 - Espectros de fluorescência induzida por laser (FIL) obtidos para as amostras de solo inteiro dos perfis de solo da área 2- São Gabriel da Cachoeira (SGC)



Os resultados observados de  $H_{FIL}$  (Figura 26) apresentam a mesma tendência daqueles de Barcelos, reforçando que a complexidade na distribuição do C nos Espodossolos e o efeito de possível reabsorção interna da fluorescência podem limitar a determinação do grau de humificação pela técnica de fluorescência induzida por laser.



Figura 26 - Grau de humificação (H<sub>FIL</sub>) para os perfis de solo da área 2 - São Gabriel da Cachoeira (SGC)

Embora, considerando possíveis discrepâncias nos resultados de  $H_{FIL}$  e também para buscar possíveis explicações, foram selecionadas seis amostras do perfil de São Gabriel da Cachoeira para dar continuidade às análises espectroscópicas de matéria orgânica. Para a seleção considerou-se as profundidades 0-20cm, 30-40cm, 100-120cm, 150-190cm, 300-320cm, 350-370cm. As amostras selecionadas foram submetidas às extrações químicas e separadas nas frações ácido húmico, ácido fúlvico e humina + minerais.

#### 4.4 Fracionamento Físico Densimétrico

Os resultados de fracionamento físico para os pontos BAR 1, 3 e 4 da área 2, mostraram variação na porcentagem das frações ao longo dos perfis (Figura 27). Para o perfil BAR 1 não houve boas correlações entre as frações físicas da matéria orgânica e as frações granulométricas desses perfis, não podendo afirmar nada em relação a comparação desses parâmetros. Porém apresenta alta correlação de Pearson ( $\rho = 0,9$ ) entre os parâmetros FLL e teor de carbono, ou seja, as amostras com maior teor de carbono apresentam maior porcentagem de fração leve livre. Com os resultados do fracionamento físico densimétrico foi possível observar aumento da fração pesada da MOS conforme aumenta a profundidade na área 2, que ocorre em função da alteração da fração argila neste perfil, existindo uma correlação forte entre essas duas variáveis de acordo com a correlação de Pearson acima de 0,7. Concomitantemente há também elevada correlação entre fração granulométrica areia grossa e a fração leve livre da MOS do solo, mostrando que a MOS em um material menos aderente se encontra mais susceptível a ação dos microrganismos.

Trabalhos com Espodossolo em área de floresta apresentaram as maiores taxas de carbono na fração leve (FL) nas camadas superficiais (EROKHOVA et al., 2014), sendo esta fração composta pela soma da FLL e FLO. O teor de carbono desta fração foi quatro vezes maior em relação aos demais horizontes avaliados e quanto mais antiga a floresta maior foi a taxa de carbono na FL. Valores de carbono na fração livre na superfície do solo mostraram-se maiores em Espodossolos quando comparados a Chernossolos em ambientes naturais (ARTEM'EVA; FEDOTOV, 2013). As diferenças nas composições qualitativas iniciais dos detritos vegetais que constituem a maior parte da MO nesta fração foi a resposta para esses resultados.

Pesquisadores australianos encontraram componentes relativamente lábeis na fração leve livre usando espectroscopia de RMN <sup>13</sup>C e os grupos predominantes foram carboidratos (O-Alquil, 55-63%) seguido de hidrocarboneto (18-25%), grupos aromáticos (14-18%) e carbonilas (5 7%) (GOLCHIN et al., 1994). A ausência de mineral de argila ou outra proteção explica a alta taxa de decomposição da MO nesta fração do solo. Por sua vez, a fração pesada está predominantemente ligada a minerais carregados positivamente e é caracterizado por maior estabilidade e menores mudanças sob o impacto de microrganismos do que nas frações mais leves (DYMOV; MILANOVSKII; KHOLODOV, 2014), similar ao encontrado para as profundidades superiores a 300 cm, onde foi observada a presença de caulinita.



Figura 27 - Distribuição percentual do carbono nas frações leve livre (FLL), leve oclusa (FLO) e pesada (FP) da matéria orgânica do solo nos pontos de

# 4.5 Análises espectroscópicas da matéria orgânica para o solo da área de São Gabriel da Cachoeira

#### 4.5.1 Absorção no UV-visível

Na Figura 28 são apresentados os espectros de absorção de radiação no UV-Vis na região de 200 a 800 nm dos ácidos húmicos (AH) das amostras selecionadas do perfil de São Gabriel da Cachoeira.

Figura 28 - Espectros de absorção de radiação no UV-Vis obtidos para os ácidos húmicos (AH) do solo da área 2 – São Gabriel da Cachoeira (concentração 20 mg L-1, pH 8,0)



As bandas identificadas nesses espectros entre 203 a 207 nm são características de carbonilas (aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e ésteres), enquanto em 270 nm é possível observar um ombro de absorção que pode ser atribuído aos compostos tipo quinona.

Na Figura 29 apresenta-se a razão E4/E6 dos ácidos húmicos ao longo do perfil da área 2. O valor deste índice tem relação inversa com grau de condensação da matéria orgânica do solo, ou seja, baixo valor na razão E4/E6 significa alto grau de condensação estrutural, de forma que, baixos valores encontrados para razão E4/E6 são indicativos de aumento de ligações químicas simples e duplas (BUDZIAK et al., 2004) e, um valor elevado aponta baixa condensação (SANCHES et al., 2007).



Figura 29 - Razão E4/E6 do ácido húmico (AH) extraído do solo da área 2 – São Gabriel da Cachoeira

Não foi observado um comportamento claro de decréscimo da razão E4/E com o aumento na profundidade do perfil, conforme sugerido na literatura (THOMSEN et al., 2002). Os estudos com matéria orgânica do solo mostram que a razão E4/E6 está diretamente relacionada à condensação estrutural da matéria orgânica, sendo indicativo de grau de humificação (ROSA et al., 2002; SAAB; MARTIM-NETO, 2007). Ainda que muito utilizadas na literatura, estas relações têm sido motivo de muita controvérsia, e essa razão deve ser utilizada e correlacionada com o devido cuidado com outros parâmetros espectroscópicos mais precisos (BLAES; BLOOM, 1990; SAAB; MARTIM-NETO, 2007).

#### 4.5.2 Espectroscopia de Fluorescência de Luz UV-Visível

Os espectros de fluorescência com excitação em 240 nm, utilizados para calcular o índice de humificação sugerido por Zsolnay et al. (1999), apresentaram banda larga, com máximos de intensidade em 420 e 470 nm (Figura 30). Quando a fluorescências dos ácidos húmicos ocorrem em maiores comprimentos de onda, como neste caso, estão associados a sistemas insaturados conjugados (hidrocarbonetos aromáticos condensados tipo tetraceno, de estrutura cíclica, de estrutura linear ou perileno), e/ou núcleos aromáticos altamente substituídos por grupos carbonila (C=O) e carboxílicos (COOH). O sinal de fluorescência da MOS em solução nos espectros de emissão com excitação em 240 nm mostram um deslocamento para maiores comprimentos de ondas, demonstrando desta maneira que o processo de humificação é maior com a profundidade.

Figura 30 - a) Espectros emissão de fluorescência obtidos para amostras de ácido húmico do solo da área de São Gabriel da Cachoeira (concentração 3 mg L-1, pH 8,0) com comprimento de onda de excitação 240 nm. b) Índice de humificação A4/A1 proposto por Zsolnay et al. (1999) para o solo da área 2



Após os cálculos do índice de humificação A<sub>4</sub>/A<sub>1</sub>, pode-se notar que os horizontes superficiais são os que apresentam menor humificação, não apresentando diferença significativa entre si, esse índice menor pode estar relacionado ao aporte de material vegetal fresco nesses horizontes. O deslocamento para maiores comprimentos de onda para as amostras das camadas 300-320 cm e 350-370 cm e seu maior grau de humificação pode estar relacionado com as diferenças texturais encontradas neste ponto, uma vez que maiores teores de argila favorecem a estabilidade da MO humificada. O horizonte eluvial foi o que apresentou menor humificação, isto pode estar relacionado as baixas quantidades de argila, o que indicaria uma matéria orgânica fisicamente mais disponível.

Nos espectros de varredura sincronizada utilizando a metodologia proposta por Kalbitz et al. (1999), o pico observado próximo a 370 nm (Figura 31) é sinal característico de fluoróforos de estrutura simples, de baixa policondensação aromática e poucos cromóforos conjugados, ou seja, pouco humificado. Comprimento de onda mais longo, como a região 450 nm, está associado a compostos aromáticos substituídos e/ou conjugados, ou sistemas insaturados conjugados, o que significa presença de material mais humificado.

Figura 31 - a) Espectro típico de varredura sincronizada de fluorescência obtidos para os ácidos húmicos do solo da área de São Gabriel da Cachoeira (concentração 3 mg L-1, pH 8,0) com comprimento de onda de emissão e excitação  $\Delta \lambda = \lambda \text{em} - \lambda \text{ex} = 55$ . b) Índice de humificação I<sub>447</sub>/I<sub>371</sub> proposto por Kalbitz et al. (1999) para ao solo da área 2



A partir dos resultados obtidos para o índice de humificação  $I_{447}/I_{371}$  proposto por Kalbitz et al. (1999), observou-se a mesma tendência da metodologia proposta por Zsolnay et al. (1999) para o solo estudado, isto é, o grau de humificação e a intensidade de fluorescência aumentam com a profundidade. Para as profundidades de 0-20cm, 30-40cm e 100-120cm, não ocorrem diferenças, mas aumenta consideravelmente a partir de 150 cm e após os 300 cm, onde se encontra elevado teor de argila, o grau de humificação é ainda maior.

Os espectros de emissão com excitação em 465 nm, seguindo a metodologia de Milori et al. (2002), apresentam uma única banda localizada próxima aos 515 nm (Figura 32). Quanto mais profunda a camada, maior foi a área sob o espectro, ou seja, maior foi o índice de humificação para o solo, corroborando com as outras metodologias citadas acima.

Figura 32 - a) Espectros emissão de fluorescência obtidos para amostras de ácido húmico do solo da área de São Gabriel da Cachoeira (concentração 3 mg L-1, pH 8,0) com comprimento de onda de excitação em 465 nm. b) Índice de humificação A465 proposto por Milori et al (2002), para o solo da área 2



As correlações entre os índices de humificação obtidos pelas diferentes metodologias de fluorescência apresentaram coeficientes de correlação de Pearson muito forte ( $R \ge 0,90$  com P < 0,0001) e nas equações de regressão linear os valores do  $R^2$  foram maiores que 0,92 (Figura 33), demonstrando alta correlação entre os métodos.

Figura 33 - a) Correlação entre os índices de humificação  $A_4/A_1$  e  $A_{465}$  b) Correlação entre os índices de humificação  $I_{447}/I_{371}$  e  $A_{465}$  c) Correlação entre os índices de humificação  $I_{447}/I_{371}$  e  $A_4/A_1$ 



Os índices de humificação obtidos para a fração do AH parecem não ser afetados pelo material mais fresco que viria da superfície, conforme sugerido pelos resultados de  $\delta^{13}$ C, pois o aumento do da humificação é observada em a profundidade, o que seria o comportamento normal esperado.

#### 4.5.3. Espectros tridimensionais de fluorescência - matriz emissão - excitação (MEE)

A espectroscopia de fluorescência MEE vem sendo utilizada com sucesso para avaliar as características da matéria orgânica natural e substâncias húmicas de diversas origens (COBLE, 1996; BAKER, 2001; LU; JAFFE, 2001; REYNOLDS, 2002; CHEN et al., 2003). A espectroscopia de fluorescência MEE é uma técnica rápida, seletiva e sensível. A vantagem excepcional desta técnica é que a informação sobre as características da fluorescência pode ser inteiramente adquirida pela mudança de comprimento de onda de excitação e de emissão simultaneamente.

Após a obtenção dos dados espectrais de fluorescência no modo matriz excitaçãoemissão (MEE) para os ácidos húmicos do Espodossolo da área de São Gabriel da Cachoeira, aplicou-se o modelo matemático PARAFAC para o tratamento dos dados. Com este método foi realizada a identificação e a contribuição dos fluoróforos presentes por meio do diagnóstico de consistência do tensor núcleo (CORCONDIA) apresentando valor de 93,58% (Figura 34). Para ser considerado válido, os dados precisam resultar em um valor de CORCONDIA acima de 60% (BRO, 1997).





A componente 1 (240/440 nm, 330/440 nm) é composta por um par de fluoróforos típicos das componentes do tipo C e A (COBLE, 1996; HOLBROOK et al., 2006; BAKER et al., 2008; SINGH et al., 2010), isto é, grupos de fluoróforos mais simples e pode ser associado as substâncias húmicas terrestres, neste caso representado pelos ácidos húmicos. Em relação a componente 2 (210/350 nm e 290/350 nm), de acordo com a literatura, ela não apresenta origem estabelecida até o momento, alguns autores a relacionam com material húmico terrestre com maiores concentrações em corpos d'água e zonas úmidas como florestas (STEDMON; MARKENGER, 2005).

As contribuições de ambas componentes mostraram incremento nas duas camadas mais profundas para o solo da área de São Gabriel da Cachoeira, com maior destaque para a componente 1, porém essa mesma componente apresentou maior intensidade no horizonte de 30-40 cm. Para a camada eluvial nota-se uma equivalência na contribuição das duas componentes, e a partir do horizonte espódicos componente 2 encontra-se em suas maiores intensidades (Figura 35).



Figura 35 - Contribuição das componentes 1 e 2 para cada profundidade

#### 4.5.4 Ressonância magnética nuclear

A RMN em estudos de caracterização da MOS permite verificar a decomposição de estruturas como carboidratos, polissacarídeos e grupos alquil, além do aumento das estruturas aromáticas e diminuição de carbono alifático durante o processo de humificação de resíduos orgânicos (FIALHO, 2007).

Nota-se nos espectros da Figura 36 e na Tabela 5 a presença de material alifático em superfície e uma tendência de aumento da aromaticidade no horizonte espódico. Entretanto, não foi possível confirmar esta observação, pois nos horizontes espódicos mais profundos, em razão principalmente aos altos conteúdos de argila, o teor em cinza permaneceu alto, mesmo após sucessivas purificações, impedindo a obtenção de resultado confiável.



Figura 36 - Espectros de RMN dos ácidos húmicos da área 2 - São Gabriel da Cachoeira

Tabela 5 - Deslocamentos químicos de RMN-13C divididos pelos grupamentos químicos e índice de aromaticidade para as amostras de ácido húmico da área de São Gabriel da Cachoeira

Prof	Alifáticos 0-45	N-alifáticos metoxílicos 45-60	O- alifáticos 60-110	Aromáticos 110-140	O- aromáticos 140-160	Carboxílicos 160-185	Carbonílicos 185-230	Índice de Aromaticidade
cm				Ppm				%
0-20	26,28	7,88	29,06	16,80	8,18	9,39	2,52	24,99
30-40	30,53	9,12	25,01	17,27	6,64	9,05	2,37	23,92
100-120	25,42	8,68	29,10	17,01	7,86	9,39	2,55	24,86
150-190	23,37	5,74	16,43	26,98	12,68	11,01	3,79	39,66

Os dados de RMN confirmam a heterogeneidade química dos AHs, de acordo com a mudança na profundidade dos perfis solos, conforme tem sido reportado na literatura (TOLEDO; CARVALHO, 1985; BARTON; SCHNITZER, 1963; KNICKER, 1996). A presença destes diferentes grupos, assim como as suas intensidades são importantes durante o processo de interpretação e identificação de materiais mais lábeis ou recalcitrantes durante o processo de humificação do solo. Com o avanço da humificação, o conteúdo de grupos carboxílicos e aromáticos aumenta, enquanto os de alifáticos e metoxilas diminuem (KÖGEL-KNABER, 1997; PRESTON et al., 1994).

Estudos com RMN indicam que a estabilidade da MO do solo é mais dependente dos mecanismos de proteção física do que da recalcitrância intrínseca dos compostos orgânicos (SKJEMSTAD et al., 1993; LADD et al., 1993), demonstrando a dificuldade de isolamento dos efeitos na estabilização do C no solo, determinados pela recalcitrância, pela interação com a fração mineral ou pela proteção física no interior de agregados, como no caso dos horizontes mais profundos deste perfil de solo estudado em que há a presença de caulinita.

#### 4.5.5 Infravermelho com transformada de Fourier

Foram obtidos os espectros das seis amostras de AH através da técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A análise dos resultados consiste na correlação, pico a pico, entre o espectro observado e as bandas dos grupos funcionais caracterizados e identificados na literatura (NAKANISHI, 1962; PICCOLO; STEVENSON, 1982; BLOOM; LEENHEER, 1989; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRIL, 1994; CANELLAS et al., 2001; POLAK et al.,2005). Os espectros na região do infravermelho no modo transmitância são apresentados na Figura 37.

Figura 37 - Espectros de absorção no infravermelho dos ácidos húmicos extraídos dos horizontes selecionados para a área 2- São Gabriel da Cachoeira



De maneira geral, observou-se nos espectros de FTIR uma larga banda em 3421 cm<sup>-1</sup> associada aos estiramentos N-H e O-H de fenóis, álcoois, além de água, presente como impureza, sendo observada em maiores intensidades nas camadas superficiais e menores nas duas últimas camadas analisadas do horizonte espódico. As bandas em 2926 e 2847 cm<sup>-1</sup>, estão, respectivamente, associadas a estiramento assimétrico e simétrico de C-H alifático de grupos metileno e metil, isto indica presença de cadeias alifáticas absorventes (mais organizadas e não polimerizadas) nos AH (SILVERSTEIN et al., 2005). Esses sinais foram observados em maiores intensidades na superfície, ausente na profundidade de 150-190 e em menores intensidades nos demais horizontes espódicos e no eluvial.

Outra banda observada encontra-se região de 1724 cm<sup>-1</sup> e pode ser atribuída, ao estiramento C=O de grupos carboxílicos, aldeídos ou cetonas na forma protonada (STEVENSON; GOH, 1971; BAES; BLOOM, 1989; SENESI et al., 2003; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008), geralmente as intensidades desses picos tendem a aumentar em profundidade, porém seus maiores picos foram observados nas camadas de 30-40 e 150-190, sendo nas demais camadas muito similares. Em 1618 cm<sup>-1</sup> a banda presente relaciona-se a presença de estiramento C=C aromático (SILVERSTEIN et al., 2005) ou ainda ao estiramento C=O de amidas, cetonas conjugadas ou quinonas (STEVENSON, 1994; MACCARTHY; RICE, 1985; SENESI et al., 2003), e segue a mesma distribuição da região 1724 cm<sup>-1</sup>. Devido as possíveis sobreposições de grupamentos nessa região, nada pode ser afirmado seguramente sobre essa região.

A banda próxima a 1394 cm<sup>-1</sup> indica grupamentos metil e metileno (PARIKH et al., 2014), evidenciando a característica alifática das amostras que estão em maiores intensidades na superfície do solo e horizonte eluvial. Entretanto, essa banda, pode estrar relacionada a nitro-compostos, quando acompanhada de banda na região de 1550 cm<sup>-1</sup> (SILVERSTEIN et al., 2005) indicando presença de matéria orgânica fresca.

A banda em 1256 cm<sup>-1</sup> demonstra a presença de estiramentos C-O de álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos, fenóis e ésteres benzóicos (STEVENSON, 1994; SENESI, 2003) em superfície e ao final em 1031 cm<sup>-1</sup>, após o teste de cinza, pode se concluir que esse pico é devido a presença de silicatos.

Os grupos funcionais observados pela espectroscopia de FTIR mostram que os ácidos húmicos são compostos por grupos como hidroxilas, aminas, alquilas, carbonílicos e carboxílicos, ligados tanto a cadeias alifáticas como a anéis aromáticos como também observado a partir dos resultados de RMN.

Resultados semelhantes foram encontrados em Espodossolos da região amazônica. (MAFRA et al., 2007; DE PAULA, 2015) e Espodossolos litorâneos do estado de São Paulo (LOPES, 2010) ou seja, de maneira geral, os resultados de FTIR sugerem um aumento no grau de humificação da matéria orgânica conforme aumenta a profundidade no perfil do solo. Leenheer (1980) examinando a matéria orgânica nas águas do Rio Negro, originárias da drenagem de Espodossolos, obteve resultados semelhantes aos encontrados para os ácidos húmicos deste presente trabalho na camada superficial.

Observa-se na Figura 42 que a banda 2, relacionada a presença de compostos alifáticos, é mais intensa na superfície. Esta banda diminui com a profundidade, desaparecendo em 150-190cm (horizonte espódico) e reaparecendo nos horizontes espódicos mais profundos. Verifica-se ainda que as bandas 5 e 6, que representam de compostos aromáticos e fenóis (matéria orgânica mais condensada), são mais acentuadas na profundidade 150-190cm e abaixo deste horizonte, é similar aos horizontes superficiais.

Diferentemente dos resultados dos índices de humificação para os AH que não indicam a presença de material mais fresco em profundidade, os resultados de FTIR, sugerem, pela presença da banda 2 nos horizontes espódicos profundos (300-320cm e 350-400cm), que, assim como observado nos resultados de  $\delta^{13}$ C esta hipótese não pode ser descartada.

# 4.6 Ensaios de respirometria para avaliação da mineralização do carbono no solo 4.6.1 Área 1 – Barcelos

As emissões acumuladas de carbono para os diferentes horizontes, após 26 dias desde o início da incubação, são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 - Emissões de C-CO<sub>2</sub> acumuladas os para os quatro perfis da área de Barcelos







1,2

1,0

0,8



Embora a dispersão dos resultados seja muito elevada, será, para efeito de discussão, utilizado o valor da média da concentração de C e N, da %C emitido e do HFil para a comparação entre os horizontes.

Na área de Barcelos duas situações bem contrastantes são observadas em relação a presença de água nos perfis. O perfil BAR 1 encontra-se permanentemente alagado e o perfil BAR 4 não sofre mais a influência do lençol freático permanecendo seco (Figura 7). Os perfis BAR 2 e BAR 3 estão em condições intermediárias, apresentando-se alagados sazonalmente (Figura 7).

Comparando-se os perfis BAR 1 e BAR 4 (Tabela 6), observa-se que para o BAR 1, no horizonte superficial, a concentração de C é da ordem de 10 vezes maior e a %C emitido é aproximadamente 3 vezes maior que para BAR 4. O HFil não foi determinado para BAR 1. Para os horizontes eluviais não foram observadas diferenças importantes entre os dois perfis. Enquanto que para os horizontes espódicos, obteve-se o valor médio de C para o BAR 1, 3 vezes maiores que para o BAR 4, as porcentagens de %C emitido foram muito próximas e o HFil para BAR 1 foi 6 vezes menor que para o BAR 4.

	BAR 1	Emissão C (%)	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	HFil.10 <sup>3</sup> (u.a)
	Média	0,11	15,15	0,76	-
Horizonte Superficial	Mínimo	-	-	-	-
	Máximo	-	-	-	-
	Média	0,04	1,30	0,02	66
Horizontes Eluvial	Mínimo	0,03	0,99	-	27
	Máximo	0,06	1,61	-	104
	Média	0,05	1,36	0,02	20
Horizonte Espódico	Mínimo	0,02	0,62	0,01	11
	Máximo	0,07	2,74	0,04	26
	BAR 2	Emissão C (%)	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	HFil x 10 <sup>3</sup> (u.a)
	Média	0,09	2,10	0,14	14
Horizonte Superficial	Mínimo	-	-	-	-
	Máximo	-	-	-	-
	Média	0,46	0,25	0,02	505
Horizontes Eluvial	Mínimo	0,07	0,05	0,01	52
	Máximo	1,18	0,74	0,02	1176
	Média	0,06	1,65	0,04	55
Horizonte Espódico	Mínimo	0,04	0,75	0,01	5
	Máximo	0,08	3,28	0,06	152
	BAR 3	Emissão C (%)	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	HFil x 10 <sup>3</sup> (u.a)
	Média	0,50	2,06	0,08	31
Horizonte Superficial	Mínimo	-	-	-	-
	Máximo	-	-	-	-
	Média	0,55	0,48	0,01	285
Horizontes Eluvial	Mínimo	0,16	0,06	0,01	67
	Máximo	1,15	1,02	0,01	803
	Média	0,05	1,71	0,03	35
Horizonte Espódico	Mínimo	0,04	0,91	0,01	9
	Máximo	0,06	2,36	0,04	74
	BAR 4	Emissão C (%)	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	HFil x 10 <sup>3</sup> (u.a)
	Média	0,04	1,45	0,07	23
Horizonte Superficial	Mínimo	-	-		-
	Máximo	-	-		-
	Média	0,05	0,95	0,04	79
Horizontes Eluvial	Mínimo	0,03	0,37	0,02	29
	Máximo	0,08	1,51	0,06	231
	Média	0,08	0,46	0,02	162
Horizonte Espódico	Mínimo	0.06	0.25	0.005	83
-	winnino	0,00	0,25	0,005	05

Tabela 6 - Valores médios da concentração de C e N, porcentagem de C emitido (26 dias de amostragem) e grau de humificação HFil para os solos dos horizontes superficial, eluvial e espódico de Barcelos
Exceto para o horizonte superficial onde fica evidente que a quantidade de matéria orgânica fresca implicou numa maior taxa de respiração, para os demais horizontes o comportamento entre os dois perfis é similar, mesmo que se observe para o horizonte espódico a concentração de C 3 vezes maior para o BAR 1.

Uma provável explicação que justificaria, mesmo em presença de mais carbono no solo, respiração muito similar no horizonte espódico, seria que a limitação para a mineralização da matéria orgânica seria a baixa concentração de nitrogênio, restringindo a atividade microbiana. No horizonte superior do perfil BAR 1 a concentração de N é 10 vezes maior que para o BAR 4, enquanto para os horizontes espódicos os valores para os perfis são igualmente baixos (Tabela 6). O efeito do nitrogênio sobre a mineralização de Espodossolos da Amazônia foi avaliado no mesmo perfil de solo estudado nesta tese para a área de São Gabriel da Cachoeira por Soro (2015) e Nunan et al. (2015). Os resultados mostraram que o efeito do nitrogênio sobr respiração do solo foi mais importante mesmo quando comparado com situações de restrições de oxigênio, justificando os resultados observados neste trabalho.

Os resultados  $\delta^{13}$ C sugerem para o BAR 1 que a matéria orgânica fresca poderia estar migrando em profundidade, o que poderia em tese, levar a uma maior taxa de mineralização. Entretanto, se o efeito do nitrogênio for o preponderante, os resultados são coerentes.

O valor médio de HFil para o perfil BAR 4 no horizonte espódico é 8 vezes maior que para o BAR 1, mas como as taxas de respiração são muito similares e considerando a dificuldade de interpretação dos dados de HFil para horizontes espódicos, como já mencionado anteriormente, não é possível afirmar que se trata de maior grau de humificação.

As idades <sup>14</sup>C para os dois perfis (BAR 1 e BAR 4) mostraram um aumento com a profundidade (Tabela 3, item 4.2.1), esperando-se que a taxa de mineralização diminuisse com a profundida, com o observado.

Comparando-se os perfis BAR 2 e BAR 3 (Tabela 6) cujos solos estão sob regime hídrico similar, sazonalmente alagados, observa-se que para os horizontes superficiais as concentrações de C são iguais, a %C emitido é 5 vezes maior para o BAR 3. Nos horizontes eluviais, a concentração de C é quase o dobro no BAR 3 e as porcentagens de %C emitido são similares. Para os horizontes espódicos tanto a concentração de C como a respiração são semelhantes.

Assim como para os perfis BAR 1 e BAR 4, não parece haver uma relação clara entre as concentrações de C e as taxas de respiração. Entretanto, diferentemente do observado para aqueles perfis, onde a concentração de N poderia ser utilizada para justificar o comportamento

observado, nos casos de BAR 2 e BAR 3 em todos os horizontes os teores de N são igualmente baixos.

No que diz respeito aos resultados de  $\delta^{13}$ C e da idade <sup>14</sup>C para o perfil BAR 3, foi sugerido que a presença do lençol freáticos poderia levar matéria orgânica mais fresca para os horizontes espódicos e, neste caso, poderia se esperar uma taxa maior de respiração. Entretanto, não se observa esta tendência.

Para as elevadas emissões de C nos horizontes eluviais para os dois perfis não foram encontradas justificativas, havendo necessidade de um estudo detalhado da qualidade da matéria orgânica nestes horizontes. Estudos estes que estão sendo realizados, como mencionado anteriormente, em outra tese de doutorado no âmbito do projeto geral de pesquisa sobre os Espodossolos da Amazônia.

Aparentemente, os dois perfis em situações bem contrastantes em relação a presença de água, BAR 1e BAR 4, mostram, entre os parâmetros estudados, comportamento mais coerente que aqueles em situação intermediária (BAR 2 e BAR 3). Os resultados obtidos nesta tese não permitem elucidar este comportamento.

### 4.6.2 Área 2 - São Gabriel da Cachoeira

A emissão acumulada do carbono mostrou relação exponencial com o tempo de incubação. No período de até 30 dias iniciais a velocidade de mineralização foi maior, seguida de diminuição gradativa dos acréscimos de C mineralizado até o período final de incubação (Figura 39). Outros autores também encontraram taxas de mineralização de C mais altas nos períodos iniciais, seguidas de diminuição gradativa no C mineralizado (POTTKER; TEDESCO, 1979; SALCEDO et al., 1985; MINHONI; CERRI, 1987; ARAÚJO et al., 2001; MANTOVANI et al., 2006; BARRETO et al., 2010).



Figura 39 - Liberação de C-CO<sub>2</sub> (ppm) em função dos dias de incubação. SUP horizonte superior; E eluvial

As emissões acumuladas de carbono para os diferentes horizontes, após 206 dias desde o início da incubação, são apresentadas na Figura 40.



Figura 40 - Emissões de C-CO $_2$  acumuladas para o perfil da área 2 – São Gabriel da Cachoeira

Observa-se que para o perfil de São Gabriel da Cachoeira, os valores da concentração de C nos horizontes superficiais são muito elevados (média 22%C), sobretudo na profundidade 0-20 cm (Figura 18), apresentam valor médio de %C emitido de 1,64% e baixos valores de HFil (10 x  $10^3$  u.a) (Tabela 7). Nos horizontes eluviais apresentam baixa concentração de C (média 0,26%), a %C emitido é de 4,84% e alto HFil (296 x  $10^3$  u.a). Nos horizontes espódicos são observados valores intermediários de concentrações de C (média 2,80%), a %C emitido é de 0,56% e o HFil de 26 x  $10^3$  u.a.

Tabela 7 - Valores médios da concentração de C e N, porcentagem de C emitido (206 dias de amostragem) e grau de humificação HFil para os solos dos horizontes superficial, eluvial e espódico de São Gabriel da Cachoeira

	SGC	Emissão (%)	Carbono (%)	Nitrogênio (%)	Hfil.10 <sup>3</sup> (u.a)
Horizonte Superficial	Média	1,64	22,00	0,56	10
	Mínimo	1,58	6,94	0,21	1
	Máximo	1,70	37,06	0,91	19
Horizontes Eluvial	Média	4,84	0,26	0,01	296
	Mínimo	2,62	0,05	0,001	129
	Máximo	8,77	0,39	0,01	748
Horizonte Espódico	Média	0,56	2,80	0,06	26
	Mínimo	0,31	1,57	0,02	5
	Máximo	0,93	6,21	0,14	90

Para os horizontes superficial e espódico, os resultados obtidos são coerentes com as metodologias empregadas. Em superfície apresentam, em média, maior teor em C, maior respiração, menor HFil. Em profundidade apresentam, em média, menor teor de C, menor respiração e maior HFil.

Estes resultados estão, em geral, de acordo com as interpretações realizadas a partir dos dados de  $\delta^{13}$ C, onde os valores aumentaram com a profundidade indicando maior fracionamento isotópico, exceto abaixo de 290 cm onde se sugere uma contribuição de matéria orgânica fresca, diminuindo o valor  $\delta^{13}$ C.

As idades <sup>14</sup>C são bastante contrastantes em superfície (média 108 anos) e em profundidade (média 23.080 anos), o que justificaria menor taxa de respiração em profundidade.

Os resultados das análises espectroscópicas obtidas para os ácidos húmicos também estão de acordo com aqueles observados pela respirometria. Indicando aumento da aromaticidade em profundidade. Ressalta-se ainda, que em algumas profundidades, o efeito da proteção física da matéria orgânica a degradação pode ser verificado, conforme mostrado por Wiseman e Püttmann (2006). Estes autores mostraram que as interações minerais podem realizar papel significativo na estabilização da matéria orgânica, através da formação de complexos ou agregados que ajudam a protege-la da mineralização. Este fato poderia contribuir para explicar as emissões de C-CO<sub>2</sub> nas profundidades de 270 a 420 cm serem menores que as demais camadas do horizonte espódico, uma vez que nestas camadas a presença de caulinita poderia formar complexos com a matéria orgânica dificultando a mineralização e consequentemente gerando menor emissão de carbono. Contrariamente, na camada 150-190 cm, onde não se observa caulinita, a matéria orgânica estaria mais exposta a mineralização e, portanto, a maior respiração observada.

Considerando os resultados de Soro (2015) e Nunan et al. (2015) que indicam que a maior restrição para a respiração nos horizontes espódicos seria a deficiência de N, a emissão acumulada de C poderia ser maior nestes horizontes se a concentração de N fosse mais elevada. No horizonte espódico a concentração de N é da ordem de 10 vezes menor que no horizonte superficial.

Para os horizontes eluviais aparentemente há uma contradição, pois, a respiração apresenta valores elevados quando comparados aos demais horizontes, entretanto, o HFil é muito maior, indicando que o material deveria ser mais humificado. Como já ressaltado anteriormente, isto pode ser um efeito relacionado ao fator de normalização utilizado para a respiração e para o HFil (%C da amostra). Serão necessários mais estudos para resolver esta possível incoerência. Além disso, todos os resultados para os ácidos húmicos indicam que para estes horizontes a matéria orgânica é mais humificada que aquela dos horizontes superficiais e menos humificada que dos horizontes espódicos. Apresentando, portanto, comportamento compatível ao esperado ao longo de um perfil de solo.

### 4.7 Análises Multivariadas – São Gabriel da Cachoiera

Foi aplicada a análise por componentes principais para identificar os fatores que mais se correlacionam entre todos os dados obtidos para a área de São Gabriel da Cachoeira, entre eles granulometria, respirometria, humificação, fracionamento físico e teor de carbono. Os dois primeiros fatores explicaram 66,52% da variância dos dados (Figura 41). O primeiro fator representa 44,83% da variância total dos dados, e está fortemente ligado com as frações granulométricas,  $\delta^{13}$ C e fração pesada da matéria orgânica, enquanto o segundo fator que corresponde a 30,34% da variância dos dados está amplamente ligado as porcentagens de C e N e também a fração leve livre da matéria orgânica.





# 4.8 Considerações sobre as emissões de C pelos solos e cálculo dos fluxos de C para atmosfera das áreas de Barcelos e São Gabriel da Cachoeira para os horizontes superficiais e espódicos

Avaliando as possíveis inconsistências nos resultados obtidos para os horizontes eluviais, justificadas anteriormente, optou-se por concentrar as discussões sobre as emissões e fluxos de C para a atmosfera apenas nos horizontes superficiais e espódicos.

Como os resultados apresentados para as emissões de C das duas áreas de estudo correspondem a períodos distintos de incubação (Tabelas 6 e 7), na Tabela 8 foram recalculadas as emissões de C acumuladas para a área de São Gabriel da Cachoeira, aproximando ao período experimental de Barcelos (26 dias de incubação). Ressalta-se, como já mencionado anterioremente, a estabilidade da emissão de C pelos solos da área de Barcelos foi alcançada aos 26 dias e para São Gabriel aos 32 dias.

Tabela 8 - Valores médios da porcentagem de C emitido para os horizontes superficiais e espódicos dos solos de Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4) após 26 dias de incubação, e para o solo de São Gabriel da Cachoeira (SGC) após 32 dias de incubação

	BAR 1	Emissão C (26 dias) (%)	BAR 2	Emissão C (%)
	Média	0,11	Média	0,09
Horizonte Superficial	Mínimo	-	Mínimo	-
Supernetar	Máximo	-	Máximo	-
	Média	0,05	Média	0,06
Horizonte Espódico	Mínimo	0,02	Mínimo	0,04
	Máximo	0,07	Máximo	0,08
	BAR 3	Emissão C (%)	BAR 4	Emissão C (%)
	Média	0,50	Média	0,04
Horizonte	Mínimo	-	Mínimo	-
Supernetar	Máximo	-	Máximo	-
	Média	0,05	Média	0,08
Horizonte Espódico	Mínimo	0,04	Mínimo	0,06
	Máximo	0,06	Máximo	0,11
	SGC	Emissão C (32 dias) (%)		
	Média	0,60		
Horizonte	Mínimo	0,57		
Supernetai	Máximo	0,62		
	Média	0,12		
Horizonte Espódico	Mínimo	0,06		
	Máximo	0,22		

As emissões de C para os horizontes superficiais e espódicos são mais elevadas para São Gabriel da Cachoeira que para Barcelos (Tabela 8), o que pode ser justificado pela presença vegetação mais exuberante contribuindo com mais material orgânico em superfície. Observa-se ainda teor de umidade maior no perfil de São Gabriel, o que poderia permitir maior acumulação de matéria orgânica em profundidade e, portanto, sujeita a mineralização. Além disso, a maior quantidade de areia grossa poderia favorecer a migração de matéria orgânica da superfície para os horizontes profundos. O valor médio do C emitido para o horizonte superficial do perfil BAR 3 é o mais próximo ao de São Gabriel da Cachoeira.

Considerando a vegetação, os perfis BAR 3, BAR 4 e SGC, estão em áreas de campinarana, já em Barcelos a vegetação é mais aberta. No caso especifíco do perfil de BAR 4, por estar localizado numa encosta, parte do horizonte orgânico foi removido pela erosão,

tal fato poderia explicar as diferenças observadas para os horizontes superficiais quanto a emissão de C.

Não foi encontrado na literatura a comparação de resultados para emissões de C para solos e vegetação, similares aos estudados neste trabalho.

A comparação para emissões de C em solos florestais com outros que não são Espodossolos, considerando condições hídricas diferentes, não se justifica, por exemplo, que para Latossolos com fragmentos de Mata Atlântica, Nunes et al. (2009) encontrou valores nos primeiros 10 cm de solo, da ordem 70% de C emitido. Para solos agrícolas ou cultivados com eucalipto e adição de compostos orgânicos, os valores de emissão de C variaram desde 0,25 a 80% (MEDEIROS et al., 2011; BARRETO et al., 2010). Assim, sendo não seria possível tecer comparações.

Ao se calcular o fluxo de  $CO_2$  para atmosfera para as duas áreas estudadas (Tabela 9), observou-se que os valores em superfície são mais elevados que para o horizonte espódico, o que seria o esperado, exceto para o perfil BAR 4. Neste perfil, há uma inversão, com o horizonte espódico apresentando maior fluxo. Isto, provavelmente, é em razão do processo de erosão, mencionado acima. Além disso, as datações <sup>14</sup>C mostram para o BAR 4 idade mais antiga, entre os perfis da área de Barcelos, e o processo de podzolização neste perfil não se encontra mais ativo.

Os maiores fluxos superficiais de C-CO<sub>2</sub> foram para os perfis BAR 3 e SGC, provavelmente, em razão das similaridades da vegetação, com maior contribuição do SGC.

Perfil	Horizonte	Fluxo de C g.m <sup>-2</sup> .ano <sup>-1</sup>	
BAD 1	Superficial	719	
DAK I	Espódico	389	
DAD 2	Superficial	642	
DAK 2	Espódico	502	
BAD 3	Superficial	3434	
DAKJ	Espódico	371	
BAD A	Superficial	286	
DAK 4	Espódico	661	
SGC	Superficial	5170	
	Espódico	878	

Tabela 9 - Fluxo de C para atmosfera dos horizontes superficias e espódicos nas áreas de Barcelos (BAR 1, 2, 3 e 4) e São Gabriel da Cachoeira (SGC), para os períodos de incubação de 26 e 32 dias, respectivamente

Em florestas boreais os fluxos de C nos horizontes superficiais são em média de 2588 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>, (com dispersão de 1165 a 4437 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>) (OJANEN et al., 2010), sendo maior que a média obtida nos Espodossolos deste estudo, de 2050 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> (com variações de 286 a 5170 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>). Entretanto, nas florestas boreais, a presença de turfa justifica os maiores fluxos de C para atmosfera em superfície. Nas áreas de Floresta Amazônica, próxima a Manaus, Malhi et al. (1999) obtiveram fluxos de C de 970 até 1650 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> na superfície do solo, em Latossolo. Estes valores são menores que os obtidos nos Espodossolos do presente trabalho, mesmo considerando que a vegetação sobre os Latossolos de Manaus é de floresta ombrófila.

Doupoux et al. (2017) e Doupoux (2017), utilizando valores da taxa de mineralização obtida em experimento em condições controladas, em amostras de horizontes espódicos de São Gabriel da Cachoeira (SGC), determinou, a partir de modelagem matemática, o fluxo de C para diferentes Espodossolos da região Amazônica. Entre eles, para os perfis de BAR 3 e SGC). Os resultados obtidos neste trabalho (Tabela 9) e aqueles de Doupoux et al. (2017) e Doupoux (2017) são da mesma ordem de grandeza (modelagem BAR 3 = 211 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> e SGC = 602 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>), sendo pouco mais elevado neste estudo.

Considerando um valor médio de fluxo de C obtido por Doupoux et al. (2017) e Doupoux (2017) para os horizontes espódicos dos Espodossolos de 356 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup> e a área de abrangência destes solos na região Amazônica, esses autores em seus trabalhos, determinaram que a quantidade de C liberado anualmente para atmosfera seria de 5,5 x  $10^{13}$ g em presença de oxigênio. Já para o presente estudo, com o valor médio obtido dos fluxos de C para os horizontes espódicos dos perfis da área de Barcelos (481 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>) tem-se, considerando a área de exposição destes solos (421 km<sup>2</sup>), a liberação para atmosfera de 2 x  $10^{11}$  g C ano<sup>-1</sup> e, para São Gabriel da Cachoeira (área: 21 km<sup>2</sup>; fluxo de C: 878 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>) a emissão anual seria de 2 x  $10^{10}$  g C.

Se considerada a área total dos Espodossolos da região Amazônica  $(1,36 \times 10^5 \text{ km}^2)$  e o fluxo médio calculado para os horizontes espódicos de Barcelos e São Gabriel da Cachoeira (2050 g C m<sup>-2</sup> ano<sup>-1</sup>), a liberação de C para atmosfera seria de 8 x 10<sup>13</sup> g C ano<sup>-1</sup>, valor que corresponde a aproximadamente a 1 % do que volta para a atmosfera anualmente por meio da respiração do solo (REICH et al., 2002).

### **5 CONCLUSÕES**

Os resultados obtidos permitiram, parcialmente, responder às duas hipóteses levantadas no trabalho: (i) os diferentes processos pedogenéticos, materiais de origem dos solos e a vegetação terão impacto na quantidade de carbono emitido nos diferentes Espodossolos avaliados; (ii) a emissão de C para atmosfera será menor nos horizontes espódicos em razão da maior humificação da matéria orgânica.

A podzolização que atuou nos diferentes materiais de origem que levou à formação dos Espodossolos de Barcelos e São Gabriel da Cachoeira promoveu solos com distribuição de tamanho de partículas e quantidade das frações granulométricas diferentes refletindo o material de origem. Estas diferenças, em parte, explicam a maior quantidade de carbono nos solos de São Gabriel da Cachoeira, associada a vegetação de campinarana mais densa nesta área e que podem levar a uma maior emissão de carbono.

A determinação dos isótopos de <sup>13</sup>C foi importante para evidenciar a presença de matéria orgânica fresca em profundidade, justificando a maior emissão de C dentro de horizontes espódicos. Esta observação é apoiada por idades mais recentes determinadas pelo método <sup>14</sup>C.

Os perfis de solo apresentaram, de maneira geral, concentrações de carbono mais relacionadas à distribuição das frações granulométricas finas (areia fina, silte e argila) do que em relação à classe textural do solo e a mineralogia. Está característica também influenciou nas emissões de C-CO<sub>2</sub>, onde na presença de maiores teores de frações finas, ocorreram menores emissões para a atmosfera, auxiliada pela proteção física destas frações.

Nos horizontes espódicos as emissões e os fluxos de C para a atmosfera foram menores que nos horizontes superficiais em razão da recalcitrância da matéria orgânica nestes horizontes espódicos e, provavelmente, pela deficiência de nitrogênio nos horizontes espódicos. Para São Gabriel da Cachoeira o aumento da aromaticidade em profundidade confirma a segunda hipótese formulada neste trabalho.

Os horizontes espódicos profundos, considerando as áreas de Barcelos e São Gabriel da Cachoeira, são responsáveis pela liberação para atmosfera de 8 x  $10^{13}$  g C ano<sup>-1</sup>, valor que corresponde a aproximadamente 1 % do que volta para a atmosfera anualmente por meio da respiração do solo. Esta quantidade não pode ser negligenciada quando da elaboração de modelos de previsões de mudanças climáticas.

# REFERÊNCIAS

ABREU JUNIOR, C. H.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMOES, M. L.; DA SILVA, W. T. L. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. (Org.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 2, p. 529-685.

ANDERSON, H. A.; BERROW, M. L.; FARMER, V. C.; HEPBURN, A.; RUSSELL, J. D.; WALKER, A. D. A reassessment of podzol formation processes. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 33, p. 125-136, 1982.

ANDERSON, T.-H.; DOMSCH, K. H. Ratios of microbial biomass carbon to total organic carbon in arable soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 21, p. 471-479, 1989.

ANDRIULO, A. E.; GALANTINI, J. A.; PECORATI, C.; TORIONI, E. Matéria organica del suelo enla región pampeana; I. Un método de fraccionamento por tamizado. **Agrochimica**, Pisa, v. 34, p. 475-489, 1990.

ARAUJO, A. M. S.; SAMPAIO, E. V. S. B.; SALCEDO, I. H. Mineralização do C e do N em amostras armazenadas de solo cultivado com cana-de-açúcar, ao longo de dez anos, com e sem fertilização nitrogenada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, n. 1, p. 43-53, 2001.

ARENARE, B. S. Estudo da estrutura, morfologia e mineralogia de um sistema de solos laterítico-podzolizado na bacia do Alto Rio Negro - AM. 2007. 155 p. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2007.

ARTEM'EVA, Z. S.; FEDOTOV, G. N. The composition of the functional pools of labile organic matter in the zonal range of automorphic soils of the central Russian Plain. **Moscow University Soil Science Bulletin**, Moscow, v. 68, n. 4, p. 147-153, 2013.

ASSINE, M. L. Sedimentação na bacia do Pantanal Mato-Grossense, centro-oeste do Brasil. 2003. 115 p. (Tese de Livre Docência) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro, 2003.

ATKINS, P. W. Physical chemistry. 6. ed. Oxford: Oxford University Press, 1998. 1014 p.

BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: influence of solvent and pH. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 54, p. 1248-1254, 1990.

BAES, A. U.; BLOOM, P.R. Diffuse reflectance and transmition Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 53, p. 695-700, 1989.

BAKER, A. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewageimpacted rivers. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 35, p. 948-953, 2001.

BAKER, A.; TIPPING, E.; THACKER, S. A.; GONDAR, D. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. **Chemosphere**, Oxford, v. 73, p. 1765–1772, 2008.

BALESDENT, J.; MARIOTTI, A. Measurement of soil organic matter turnover using <sup>13</sup>C natural abundance. In: BOUTTON, T. W.; YAMASAKI, S. (Ed.). **Mass spectrometry of soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 83-111.

BALESDENT, J.; CHENU, C.; BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 53, p. 215-230, 2000.

BARRETO, P. A. B.; GAMA-RODRIGUES, E. F.; GAMA-RODRIGUES, A. C.; BARROS, N. F.; ALVES, B. J. R.; FONSECA, S. Mineralização de nitrogênio e carbono em solos sob plantações de eucalipto, em uma sequência de idades. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, n. 3, p. 735-745, 2010.

BARDY, M.; FRITSCH, E.; DERENNE, S.; ALLARD, T.; NASCIMENTO, N.; BUENO, G. T. Micromorphology and spectroscopic characteristics of organic matter in waterlogged podzols of the upper Amazon basin. **Geoderma**, Amsterdam, v. 145, p. 222-230, 2008.

BARTON, D. H. R.; SCHNITZER, M. A new experimental approach to the humic acid problem. **Nature**, London, v. 198, p. 217-218, 1963.

BERNOUX, M.; CERRI, C.C.; ARROUAYS, D.; JOLIVET, C.; VOLKOFF, B. Bulk densities of Brazilian Amazon soils related to other soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 62, n. 3, p. 743-749, 1998.

BLOOM, P. R.; LEENHER, J. A. In search of structure. New York: John Wiley, 1989. p. 410-446.

BONITO, G. M.; COLEMAN, D. C.; HAINES, B. L.; CABRERA, M. L. Can nitrogen budgets explain differences in soil nitrogen mineralization rates of forest stands along an elevation gradient forest ecology and management. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 176, n. 3, p. 563-574, 2003.

BOUL S.; HOLE F.; McCRACKEN R. J. **Soil genesis and classification**. Ames: Iowa State University Press, 1989. 446 p.

BOULET, R.; PESSENDA, L. C. R.; TELLES, E. C. C.; MELFI, A. J. Une évaluation de la vitesse de l'accumulation superficielle de matière par la faune du sol à partir de la datation des charbons et de l'humine du sol: exemple des latosols des versants du lac Campestre, Salitre, Minas Gerais, Brésil. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, Paris, v. 320, p. 287-294, 1995.

BRADY, N. C. The nature and properties of soils. New York: Macmillan, 1994. 750 p.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. **Projeto RADAMBRASIL**. Folha SA.19 – Içá-AM: Geomorfologia. Rio de Janeiro, 1977. p. 125-180. (Levantamento dos Recursos Naturais, 14).

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Geochemical differences in an oxisolspodosol toposequence of Amazonia (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 44, p. 29-42, 1989.

BRO, R. PARAFAC : tutorial and applications. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, Amsterdam, v. 38, p. 149-171, 1997.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S.Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

BUENO, G. T. Appauvrissement et podzolisation des latérites du bassin du Rio Negro et genèse des Podzols dans le haut bassin amazonien. 2009. 193 p. Tese (Doutorado em Geografia) - Instituto de Geografia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Presidente Prudente, 2009.

BUSTAMANTE, M. M. C.; MARTINELLI, L. A.; SILVA, D. A.; CAMARGO, P. B.; KLINK, C. A.; DOMINGUES, T. F.; SANTOS, R. V. <sup>15</sup>N natural abundance in Woody plantas and soils of central Brazilian savannas (Cerrado). **Ecological Applications**, Washington, DC, v. 14, n. 4, p. S200-S213, 2004.

BUTTON, T. W.; ARCHER, S. R.; MIDWOOD, A. J.; ZITZER, S. F.; BOL. R.  $\delta$  <sup>13</sup>C values of soil organic carbon and their use in documenting vegetation change in a subtropical savanna ecosystem. **Geoderma**, Amsterdam, v. 82, p. 5-41, 1998.

CAMPBELL JUNIOR, K. E; FRAILEY C. D.; ROMERO-PITTMAN L. The Pan-Amazonian Ucayali Peneplain, late Neogene sedimentation in Amazonia, and the birth of the modern Amazon River system. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, Amsterdam, v. 239, p. 166-219, 2006.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.

CARVALHO, E. R.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, n. 53, p. 421-426, 2004.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 41, p 352-358, 1977.

CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHERR, J.; BOOKSH, K. Fluorescence excitationemission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. . **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 37, p. 5701-5710, 2003.

CHRISTENSEN, B. T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. New York: Springer, 1992. 90 p. (Advances in Soil Science, 20).

CHRISTENSEN, B. T. Structure and organic matter storage in agricultural soils. Boca Raton: CRC Press, 1996. p. 97-165. (Advances in Soil Science).

CHRISTENSEN, B. T. **Organic matter in soil**: structure, function and turnover. Tjele: Danish Institute of Agricultural Sciences, 2000. 95 p. (DIAS Report, Plant Production, 30).

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation– emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, Amsterdam, v. 51, p. 325–346, 1996.

COCHRAN, R. L.; COLLINS H. P.; KENNEDY, A.; BEZDICEK D. F. Soil carbon pools and fluxes following land conversion to irrigated agriculture in a semi-arid shrub-steppe ecosystem. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 43, p. 479–489, 2010.

COLLINS, H. P.; PAUL, E. A.; PAUSTIAN, K.; ELLIOTT, E. T. Characterization of soil organic carbon relative to its stability and turnover. In: PAUL, E. A.; ELLIOTT, E. T.; PAUSTIAN, K.; COLE, C. V. (Ed.). **Soil organic matter in temperate agroecosystems**: long-term experiments in North America. Boca Raton: CRC Pres, 1997. p. 51-72.

CONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. Geoderma, Amsterdam, v. 24, p. 101-126, 1980.

CONINCK, F. Application des phénomènes de surface au processus de podzolisation. In: SOUCHIER, B. (Ed.). **Migrations organo-minérales dans les sols tempérés.** Paris: Éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1981. p. 259. (Colloque CNRS, 303).

COSTA, M. L.; HORBE, A. C. Pedras de ferro de interface areia-argila no perfil lateritico da Ilha de Mosqueiro (Região Norte, Brasil). **Cadernos de Geociências**, Rio de Janeiro, v. 14, p. 61-68, 1995.

COSTA, M. L.; ANGELICA, R. S.; FONSECA, L. R. Geochemical exploration for gold in deep weathered lateritized gossans in the Amazon Region-Brazil: a case history of the Igarapé Bahia deposit. **Geochimica Brasiliensis,** Rio de Janeiro, v. 10, n. 1, p. 13-26, 1996.

CUEVAS, E.; MEDINA, E. Nutrient dynamics within Amazonian forests. I. Nutrient flux in fine litter fall and efficiency of nutrient utilization. **Oecologia**, Berlin, v. 68, p. 466-472, 1986.

COSTA, M. L. Gold in Amazon region: lateritic profiles versus gossans. **ILGGM** Newsletter, Southampton, v. 12, p. 63-64, 1991.

DAI, K. H.; JOHNSON, C. E. Applicability of solid-state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. **Geoderma**, Amsterdam, v. 93, p. 289-310, 1999.

DAVIDSON, E. A.; KELLER, M.; ERICKSON, H. E.; VERCHOT, L. V.; VELDKAMP, E. Testing a conceptual model of soil emissions of nitrous and nitric oxides: using two functions based on soil nitrogen availability and soil water content, the hole-in-the-pipe model characterizes a large fraction of the observed variation of nitric oxide and nitrous oxide emissions from soils. **BioScience**, Washington, DC, v. 50, n. 8, p. 667-680, 2000.

DAY, T. H. Guide to the classification of the late tertiary and quaternary soils of the lower Amazon Valley. Rome: FAO, 1959. 59 p.

DE PAULA, B. S. Caracterização do carbono associado a horizontes espódicos profundos de solos da floresta amazônica, visando sua estabilidade. 2015. 133 p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

DIJKSTRA, F. A.; HOBBIE, S. E.; KNOPS, J. M.; REICH, P. B. Nitrogen deposition and plant species interact to influence soil carbon stabilization. **Ecology Letters**, Oxford, v. 7, n. 12, p. 1192-1198, 2004.

DOUPOUX, C. Characterization and modeling of the dynamics of deep organic matter stocks in Amazonian soils. 2017. 109 p. Thèse (Doctor) - Universitè de Toulon, Toulon, 2017.

DOUPOUX, C.; MERDY, P.; MONTES, C. R.; NUNAN, N.; MELFI, A. J.; PEREIRA, O. J. R.; LUCAS, Y. Modelling the genesis of equatorial podzols: age and implications for carbon fluxes. **Biogeosciences**, Göttingen, v. 14, p. 2429–2440, 2017.

DUBROUECQ, D.; VOLKOFF, B. From oxisols to spodosols and histosols: evolution of the soil matles in the Rio Negro basin (Amazonas). **Catena**, Amsterdam, v. 32, p. 245-280, 1998.

DUBROEUCQ, D.; VOLKOFF, B.; FAURE, P. Les couvertures pédologiques à Podzols du bassin du haut Rio Negro. Étude et Gestion des Sols, Bondy, v. 6, p. 131-153, 1999.

DUCHAUFOUR P. **Pedology**: pedogenesis and classification. London: George Allen and Unwin, 1982. 481 p.

EMBRAPA. Digital Soils System Information (Brazilian Soils Database). Rio de Janeiro:EmbrapaSolos,2014.Disponívelem:<http://www.bdsolos.cnptia.embrapa.br/consulta\_publica.html>. Acesso em: 25 out. 2014.

EROKHOVA, A. A.; MAKAROV, M. I.; MORGUN, E. G.; RYZHOVA, I. M. Effect of the natural reforestation of an arable land on the organic matter composition in soddy-podzolic soils. **Eurasian Soil Science**, Heidelberg, v. 47, p. 1100-1106, 2014.

ESHETU, Z.; HOGBERG, P. Effects of land use on <sup>15</sup>N natural abundance of soils in Ethiopian highlands. **Plant and Soil**, The Hague, v. 222, p. 109–117, 2000.

FARMER, V. C.; RUSSELL, J. D.; BERROW, M. L. Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: evidence for a mobile aluminium silicate complex in podzol formation. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 31, p. 673-684, 1980.

FARMER, V. E.; FRASER, A. R. Chemical and colloidal stability of sols in the  $A1_2O_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system: Their role in podzolization. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 33, p. 737-742, 1982.

FAVORETTO, C. M.; GONÇALVES, D.; MILORI, D. M. B. P.; ROSA, J. A.; LEITE, W. C.; BRINATTI, A. M.; SAAB, S. C. Determination of humification degree of organic matter of an oxisol and of its organo-mineral fractions. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 1994-1996, 2008.

FERNANDES, F. A.; FERNANDES, A. H. B. M.; SOARES, M. T. S.; PELLEGRIN, L. A.; LIMA, I. B. T. de. Atualização do mapa de solos da planície pantaneira para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Corumbá: Embrapa Pantanal, 2007. 6 p. (Comunicado Técnico, 61).

FIALHO, L. L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 2007. 170 p. Tese (Doutorado em Ciências -Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FELLER, C.; BERNOUX, M. Historical advances in the study of global terrestrial soil organic carbon sequestration. **Waste Management**, New York, v. 28, p. 734-740, 2008.

FREIXO, A. A.; CANELLAS, L. P.; MACHADO, P. L. O. A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e intra-agregados de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 445-453, 2002.

GALBRAITH, D.; LEVY, P. E.; SITCH, S.; HUNTINGFORD, C.; COX, P.; WILLIAMS, M.; MEIR, P. Multiple mechanisms of Amazonian forest biomass losses in three dynamic global vegetation models under climate change. **New Phytologist**, London v. 187, p. 647–665, 2010.

GARBIN, J. R.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L.; MARTIN-NETO, L. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. **Chemosphere**, Oxford, v. 66, n. 9, p. 16921698, 2007.

GARTEN, C. T.; VAN MIEGROET, H. Relationships between soil nitrogen dynamics and natural <sup>15</sup>N abundance in plant foliage from Great Smoky Moutain National Park. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 24, n. 8, p. 1636-1645, 1994.

GEBAUER, G.; SCHULZE, E. D. Carbon and nitrogen isotope ratios in different compartments of a healthy and declining Picea abies forest in the Fichtelgebirge, NE Bavaria. **Oecologia**, Berlin, v. 87, p. 198-207, 1991.

GOLCHIN, A.; OADES, J. M.; SKJEMSTAD, J. O.; CLARKE, P. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Clayton, v. 32, p. 285-309, 1994b.

GOLCHIN, A.; BALDOCK, J. A.; OADES, J. M. A model linking organic matter decomposition, chemistry, and agregate dynamics. In: LAL, R.; KIMBLE, J. M.; FOLLETT, R. F.; STEWART, B. A. (Ed.) **Soil processes and the carbon cycle.** Boca Raton: CRC Press, 1997. p. 245-266. (Soil and Land Systems).

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; TORRADO, P. V.; COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L.; OTERO, X. L.; MILORI, D. M. B. P.; GOMES, F. H. <sup>13</sup>C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, n. 3-4, p. 425-433, 2008.

GOOD, P.; JONES, C.; LOWE, J.; BETTS, R.; BOOTH, B.; HUNTINGFORD, C. Quantifying environmental drivers of future tropical forest extent. **Journal of Climate**, Boston, v. 24, p. 1337–1349, 2011.

GOUVEIA, S. E. M.; PESSENDA, L. C. R. Datação da fração humina da matéria orgânica do solo e sua comparação com idades <sup>14</sup>C de carvões fósseis. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 6, p. 810-814, 1999.

GOUVEIA, S. E. M.; PESSENDA, L. C. R.; ARAVENA, R.; BOULET, R.; SCHEEL-YBERT, R.; BENDASSOLLI.; J. A.; RIBEIRO, A. S.; FREITAS, H. A. Carbon isotopes in charcoal and soils in studies of paleovegetation and climate changes during the late Pleistocene and the Holocene in the southeast and centerwest regions of Brazil. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 33, p. 95–106, 2002.

GOUVEIA, S. E. M.; PESSENDA, L. C. R. Datation par le <sup>14</sup>C de charbons inclus dans le sol pour l'etude du role de la remonté e biologique de matiére et du colluvionnement dans la formation de latosols de l'etat de São Paulo, Brésil. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, Paris, v. 330, n. 2, p. 133–138, 2000.

GUERRA, J. C. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. A. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo**: ecossistemas tropicais & subtropicais. 2. ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 19-26.

GOMES, F. H.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS-VAZQUEZ, F.; GHERARDI, B.; OTERO, X. L. Solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso-SP. I. Caracterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 1563-1580, 2007.

HANDLEY, L. L.; RAVEN, J. A. The use of natural abundance of N isotopes in plant physiology and ecology. **Plant, Cell and Environment**, Oxford, v. 15, p. 965-985, 1992.

HAVLIN, J. L.; TISDALE, S. L.; BEATON, J. D.; NELSON, W. L. **Soil fertility and fertilizers**: an introduction to nutrient management. 7. ed. Upper Saddle River, Pearson Educator, 2005. 515 p.

HEIBERG, S. O.; CHANDLER, R. F. A revised nomenclature of forest humus layers for the northeastern United States. **Soil Science**, Baltimore, v. 52, p. 87-99, 1941.

HILL, A. R.; SHACKLETON, M. Soil N mineralization and nitrification in relation to nitrogen solution chemistry in a small forested watershed. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 8, p. 167-184, 1989.

HOGBERG, P. <sup>15</sup>N natural abundance in soil-plant systems. **New Phytologist**, London, v. 137, n. 2, p. 179-203, 1997. (Tansley Review, 95).

HOLBROOK, R. D.; YEN, J. H.; GRIZZAR, T. J. Characterizing natural organic material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) using fluorescence spectroscopy and PARAFAC . Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 361, n. 1-3, p. 249-266, 2006.

HOUGHTON, R. A. The global effects of tropical deflorestations. Environmental Science and Technology, Washington, DC, v. 24, n. 4, p. 414-422, 1990.

HOUGHTON, R. A.; WOODWELL, G. M. Global climate change. Scientific American, New York, v. 260, p. 36-44, 1989.

HUTYRA, L. R.; MUNGER, J. W.; NOBRE, C. A.; SALESKA, S. R.; WOFSY, S. C. Climatic variability and vegetation vulnerability in Amazonia. **Geophysical Research Letters**, Washington, DC, v. 32, n. 24, p. 1-4, 2005.

IBGE. Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais (CREN). **Mapas** georreferencias de recursos naturais. Escala 1: 250:000, formato digital. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <a href="https://geoftp.ibge.gov.br/mapas">https://geoftp.ibge.gov.br/mapas</a> /banco\_dados\_georeferenciado\_recursos\_naturais/>. Acesso em: 25 set. 2014.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. IPCC **Climate change 2007:** synthesis report; Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva: IPCC, 2007. 104 p.

ISHIDA, D. A.; MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; PEREIRA, O. J. R.; MERDY, P.; MELFI, A. J. Genetic relationships between ferralsols, podzols and white kaolin in Amazonia. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 65, p. 706-717, 2014.

JACOMINE, P. K. T.; CAMARGO, M. N. Classificação pedológica nacional em vigor. **Solos nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado.** Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. p. 675-689.

JENNY, H. **The soil resource:** origin and behavior; ecology student. Springer: New York, 1980. v. 37, 377p.

JORDAN, C. F. Nutrient cycling in tropical forest ecosystems. New York: Wiley, 1985. 190 p.

KALBITZ, K.; GEYER, S.; GEYER, W. A. Comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. **Chemosphere**, Oxford, v. 40, p. 1305-1312, 2000.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances: a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219- 238, 1999.

KALBITZ, K.; SCHMERWITZ, J.; SCHWESIG, D.; MATZNER, E. Biodegradation of soilderived dissolved organic matter as related to its properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, p. 273–291, 2003.

KNICKER, H.; ALMENDROS, G.; GONZALES-VILA, F. J.; MARTIN, F.; LUDEMANN, H. D. <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N-NMR spectroscopic examination of the transformation of organic nitrogen in plant biomass during thermal treatment. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 28, p. 1053-1060, 1996.

KÖGEL-KANBER, I. <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v. 80, p. 243-270, 1997.

KÖGEL-KNABER, I.; ZECH, W.; HATCHER, P. G. Chemical structural studies of forest soil humic aromatics: aromatic carbon fraction. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 241-247, 1991.

KONONOVA, M. M. Current problems in the study of organic matter accumulation in soils under anaerobiosis. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 137, n. 6, p. 419-427, 1984.

KÖPPEN, W. **Climatologia**: con un estudio de los climas de la tierra. México, DF: Fondo de Cultura Econômica, 1948. 479 p.

KORSHIN, G. V.; CHI-WANG, L.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. **Water Research**, Oxford, v. 31, n. 7, p. 1787-1795, 1997.

KRØSSHAVN, M.; SOUTHON, T. E.; STEINNES, E. The influence of vegetational origin and degree of humification of organic soils on their chemical composition, determined by solid-state 13C NMR. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.43, p. 485-493, 1992.

KULOVAARA, M.; CORIN, N.; BACKLUND, P.; TERVO, J. Impact of UV<sub>254</sub> radiation on aquatic humic substances. **Chemosphere**, Oxford, v. 33, p. 783-790, 1996.

LADD, J. N.; FOSTER, R. C.; SKJEMSTAD, J. O. Soil structure: carbon and nitrogen metabolism. **Geoderma**, Amsterdam, v. 56, p. 401–434, 1993.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. New York: Kluwer Academics, 1999. 698 p.

LEINWEBER, P.; REUTER, G.; BROZIO, K. Cation exchange capacities of organomineral particle-size fractions in soils from long-term experiments. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 44, p. 111-119, 1993.

LEENHEER, J. A. Origin and nature of humic substances in the waters of the Amazon river basin. Acta Amazônica, Manaus, v. 10, p. 513–526, 1980.

LIAO, J. D.; BOUTTON, T. W.; JASTROW, J. D. Storage and dynamics of carbon and nitrogen in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 38, p. 3184–3196, 2006.

LISBOA, C. C. **Vulnerabilidade da matéria orgânica do solo ao aumento de temperatura**. 2008. 96 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

LIVINGSTON G. P.; VITOUSEK P. M.; MATSON P. A. Nitrous oxide flux and nitrogen transformations across a landscape gradient in Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, Washington, DC, v. 93, p. 1593-1599, 1988.

LIYING, W.; FENGCHANG, W.; RUNYU, Z.; WEN, L.; HAIQING, L. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. **Journal of Environmental Sciences**, Amsterdam, v. 21, p. 581-588, 2009.

LOPES, J. M. Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes espódicos na planície costeira do estado de São Paulo. 2010. 110 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

LU, X. Q.; JAFFE, R. Interaction between Hg (II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy based study. **Water Research**, Oxford, v. 35, p. 1793-1803, 2001.

LUCAS, Y.; NAHON, D.; CORNU, S.; EYROLLE, F. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences**, Paris, v. 322, p. 1-16, 1996.

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

LUIZÃO, R. C. C.; LUIZÃO, F. J.; PAIVA, R.Q.; MONTEIRO, T. F.; SOUSA, L. S.; KRUIJT, B. Variation of carbon and nitrogen cycling processes along a topographic gradient in a central Amazonian forest. **Global Change Biology**, Oxford, v. 10, p. 592-600, 2004.

MACCARTHY, P. E.; RICE, J. A. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN G. R.; MCKNIGHT D. M.; WERSHAW, R. L.; MACCARTHY, P. (Ed.). **Humic substances in soil, sediment and water**: geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley, 1985. p. 527- 560.

MAFRA, A. L.; MIKLÓS, A. A. W.; VOLKOFF, B.; MELFI, A. J. Pedogênese numa sequência Latossolo-Espodossolo na região do alto rio Negro, Amazonas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 381-394, 2002.

MANTOVANI, J. R.; FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; BARBOSA, J. C.; FREIRIA, A. C. Mineralização de carbono e de nitrogênio provenientes de composto de lixo urbano em argissolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 30, p. 677-684, 2006.

MAFRA, A. L.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MIKLÓS, A. A. W.; MELFI, A. J. Humic acids from hydromorphic soils of upper Negro River basin Amazonas: chemical and spectroscopic characterisation. **Geoderma**, Amsterdam, v. 138, p. 170-176, 2007.

MARENGO, J. A.; CHOU, S. C.; KAY, G.; ALVES, L. M.; PESQUERO, J. F.; SOARES, W. R.; SANTOS, D. S.; LYRA, A. A.; SUEIRO, G.; BETTS, R.; CHAGAS, D. J.; GOMES, J. L.; BUSTAMANTE, J. F.; TAVARES, P. Development of regional future climate change scenarios in South America using the Eta CPTEC/HadCM3 climate change projections: climatology and regional analysis for the Amazon, São Francisco and the Paraná River basins. **Climate Dynamics,** Heidelberg, v. 38, p.1829-1848, 2012.

MARIOTTI, A.; PIERRE, D.; VEDY, J. C.; BRUCKERT, S. The abundance of natural nitrogen 15 in the organic matter of soils along altitudinal gradient. **Catena**, Amsterdam, v. 7, p. 293-300, 1980.

MARTEL, Y. A.; PAUL, E. A. The use of radiocarbon dating of organic matter in the study of soil genesis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 38, n. 3, p. 501-506, 1974.

MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; SILVA, W. T. L.; SIMOES, M. L. EPR, FTIR, Raman, UV-visible light absorption and fluorescence spectroscopies in studies of humic substances. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P. M. (Ed.). **Biophysico-chemical processes involving natural organic matter in environmental systems**. Hoboken: Wiley, 2009. p. 651-728.

MARTINELLI, L. A.; OMETTO, J. P. H. B.; FERRAZ, E. S. B.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; MOREIRA, M. Z. **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis.** São Paulo: Oficina de Textos, 2009. 143 p.

MARTINELLI, L. A.; PESSENDA, L. C. R.; ESPINOZA, E.; CAMARGO, P. B.; TELLES, E. C.; CERRI, C. C.; VICTORIA, R. L.; ARAVENA, R.; RICHEY, J.; TRUMBORE, S. Carbon-13 variation with depth in soils of Brazil and climate change during the quaternary. **Oecologia**, Berlin, v. 106, n. 3, p. 376-381, 1996.

MARTINELLI, L. A.; PICCOLO, M. C.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M.; CUEVAS, E.; MCDOWELL, W.; ROBERTSON, G. P.; SANTOS, O.C.; TRESEDER, K. Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil: tropical versus temperate forests. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 46, n. 1-3, p. 45-65, 1999.

MCDONALD, S.; BISHOP, A.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 527, p. 105-124, 2004.

McKEAGUE, J. A.; DAMMAN, A. W. H.; HERINGA, P. K. Iron-manganese and other pans in some soils of Newfoundland. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 46, p. 243-253, 1968.

MCKEAGUE, J. A.; DeCONINCK, F.; FRANZMEIER, D. P. Spodosols. In: WILDING, L. P.; SMECK, N. E.; HALL, G. F. **Pedogenesis and soil taxonomy**. II. The soil orders. Amsterdam: Elsevier, 1983. cap. 2, p. 217-252.

MEDEIROS, J. C.; SILVA, A. P.; CERRI, C. E. P.; GIAROLA, N. F. B.; FIGUEIREDO, G. C.; FRACETTO, F. J. C. Linking physical quality and CO2 emissions under long-term notill and conventional-till in a subtropical soil in Brazil. **Plant and Soil**, The Hague, v. 338, p. 5-15, 2011.

MENDONÇA, B. A. F. **Campinaranas amazônicas**: pedogênese e relações solo-vegetação. 2011. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

MEEHL, G. A.; STOCKER, T. F.; COLLINS, W. D.; FRIEDLINGSTEIN, P.; GAYE, A. T.; GREGORY, J. M.; KITOH, A.; KNUTTI, R.; MURPHY, J. M.; NODA, A.; RAPER S. C. B.; WATTERSON, I. G.; WEAVER A. J.;. ZHAO Z. C. 2007: Global climate projections. In: SOLOMON, S.; QIN, D.; MANNING, M.; CHEN, Z.; MARQUIS, M.; AVERYT, K. B.; TIGNO, M.; MILLER, H. L. (Ed.). **Climate change 2007**: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

MEIR, P.; GRACE, J.; MIRANDA, A. C.; LOYD, J. Soil respiration in a rainforest in Amazônia and in Cerrado in central Brazil. In: GASH, J. H. C.; NOBRE, C. A.; ROBERTS, J. M.; VICTORIA, R. L. (Ed.). Amazonian deforestation and climate. New York, Wiley, 1996 .p. 319-330.

MELLO, A. W. F. **Avaliação do estoque e composição isotópica do carbono do solo no Acre.** 2003. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agroecossistemas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science,** Baltimore, v. 167, n. 11, p. 739-749, 2002.

MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIEKOW, J.; GONZÁLEZ-PERÉZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 70, p. 57-63, 2006.

MILORI, D. M. B. P; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C. Nova metodologia utilizando fluorescência induzida por laser para análise de solos inteiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. Anais... Jaboticabal: UNESP, 2003. 1 CD-ROM.

MINHONI, M. T. A.; CERRI, C. C. Decomposição de vinhaça em solo sob diferentes níveis de umidade: liberação de CO<sub>2</sub>, formação de biomassa microbiana e imobilização do nitrogênio adicionado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 11, p. 25-30, 1987.

MIRANDA, E. J. Efeito temporal da cultura da soja nos atributos físico-quimicos do solo no Estado do Mato Grosso. 2007. 86 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MOLLOY, L. F.; SPEIR, T. W. Sudies on a climosequence of soil in tussock grasslands. 12. Constituents of the soil light fraction. **New Zealand Journal of Soil Science**, Hamilton, v. 20, p. 167-177, 1977.

MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; MELFI, A. J.; ISHIDA, D. A. Systèmes sols ferrallitiques– podzols et genèse des kaolins. **Comptes Rendus Geoscience**, Paris, v. 339, p. 50–56, 2007.

MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; PEREIRA, O. J. R.; ACHARD, R.; GRIMALDI, M.; MELFI, A. J. Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. **Biogeosciences**, Göttingen, v. 8, p. 113-120, 2011.

MOREIRA, M. G. Associações entre os solos, os ambientes sedimentares quaternários e as fitofisionomias da planície costeira e baixa encosta nas bacias dos rios Itaguaré e Guaratuba (Bertioga-SP). 2007. 157 p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade e Meio Ambiente) – Instituto de Botânica, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 2007.

NADELHOFFER, K. J.; FRY, B. Nitrogen isotope studies in forest ecosystems. In: LAJTHA, K.; MICHENER, R. H. (Ed.). Stable isotopes in ecology and environmental science. Oxford: Blackwell Scientific, 1994.

NADELHOFFER, K. J.; FRY, B. Controls on natural nitrogen-15 and carbon-13 abundances in forest soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, n. 6, p. 1633-1640, 1988.

NAKANISHI, K. Infrared absorption spectroscopy. Tokyo: Nankondo, 1962. 233 p.

NARDOTO, G. B. Abundância natural de <sup>15</sup>N na Amazônia e Cerrado: implicações para a ciclagem de nutrientes. 2005. 100 p. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistemas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005. 100 p.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto**. 2006. 124 p. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NASCIMENTO, N. R.; BUENO, G. T.; FRITSCH, E.; HERBILLON, A. J.; ALLARD, T.; MELFI, A. J.; ASTOLFO, R.; BOUCHER, H.; LI, Y. Podzolization as a deferralitization process: a study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon basin. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 55, n. 3, p. 523-538, 2004.

NASCIMENTO, N. R.; FRITSCH, E.; BUENO, G. T.; BARDY, M.; GRIMALDI, C.; MELFI, A. J. Podzolization as a deferralitization process: dynamics and chemistry of ground and surface waters in an Acrisol-Podzol sequence of the upper Amazon Basin. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 59, p. 911-924, 2008.

NEU, V. Influência da cobertura vegetal na ciclagem de nutrientes via solução do solo na Região de Manaus - AM. 2005. 93 p. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Ecossistemas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

NICOLARDOT, B.; RECOUS, S.; MARY, B. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition : a simple dynamic model based on the C:N ratio of the residues. **Plant and Soil**, The Hague, v. 228, p. 83–103, 2001.

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

NOWACZYK, B.; PAZDUR, M. F. Problems concerning the 14C dating of fossil dune soils. **Quaestiones Geographicae,** Berlin, v. 11/12, p. 135, 1990.

Nowaczyk, B. 1990: Quaestiones. Geographicae 11/12, 135-151.

NUNAN, N.; SORO, A.; KEVIN P.; POUTEAU, V.; LUCAS, Y.; MONTES, C. R.; MELFI, A. J.; CHENU, C. C dynamics in Amazonian podzols under climate change. **Geophysical Research Abstracts**, Oxford, v. 18, p. 7005, 2015.

NUNES, D. A. A.; GAMA-RODRIGUES, E. F.; GAMA-RODRIGUES, A. C. Potencial de mineralização de C em solos com e sem adição de serapilheira sob diferentes coberturas vegetais. **Cadernos de Agroecologia**, Porto Alegre, v. 4, n. 1, p. 2176-2179, 2009.

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

OHNO, T. Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, Washington, DC, v. 36, p. 742-746, 2002.

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

OMETTO, J. P. H. B.; EHLERINGER, J. R.; DOMINGUES, T. F.; BERRY, J. A.; ISHIDA, F. Y.; MAZZI, E.; HIGUCHI, N.; FLANAGAN, L. B.; NARDOTO, G. B.; MARTINELLI, L. A. The stable carbon and nitrogen isotopic composition of vegetation in tropical forests of the Amazon region, Brazil. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 79, p. 251–74, 2006

OUATMANE, A.; D'ORAZIO, V.; HAFIDI, M.; SENESI, N. Chemical and physicochemical characterization of humic acid-like materials from composts. **Compost Science Land Utilization**, Barcelona, v. 10, n. 1, p. 39-46, 2002.

PARIKH, S. J.; MARGENOT, A. J.; MUKOME, F. N. D.; CALDERON, F.; GOYNE, K. W. Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy. In: SPARKS, D.L. (Ed.). Advances in agronomy. San Diego: Academic Press, 2014. p. 1-148.

PATEL-SORRENTINO, N.; LUCAS, Y.; EYROLLE, F.; MELFI, A .J. Fe, Al and Si species and organic matter leached off a ferrallitic and Podzolic soil system from central Amazonia. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, p. 444-454, 2007.

PAUL, E. A.; MORRIS, S. J.; BOHM, S. The determination of soil C pool sizes and turnover rates: biophysical fractionation ant tracers. In.: LAL, R.; KIMBLE, J. M.; FOLLET, R. F.; STEWART, B. A. (Ed.). Assessment methods for soil carbon. Boca Raton: Lewis, 2001. p. 193-206.

PEREIRA, O. J. R. **Mapping soil organic carbon storage in deep soil horizons of Amazonian Podzols**. 2016. 131 p. Tese (Doutorado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2016.

PEREIRA, O. J. R.; MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; MELFI, A. J. Evaluation of pedotransfer equations to predict deep soil carbon stock in tropical Podzols compared to other soils of the Brazilian Amazon forest. Basel: Springer, 2016. p. 331-349.

PEREIRA, O. J. R.; MONTES, C. R.; LUCAS, Y.; SANTIN, R. C.; MELFI, A. J. A multisensor approach for mapping plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. **International Journal of Remote Sensing**, London, v. 36, n. 8, p. 2076-2092, 2015.

PESSENDA, L.C. R.; ARAVENA, R.; MELFI, A. J.; BOULET, R. The use of carbon isotopes (<sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C) in soil to evaluate vegetation changes during the Holocene in central Brazil. **Radiocarbon**, New Haven, v. 38, n. 2, p. 191-201, 1996.

PETERSEN, L. The Podzol concept. In: BUURMAN, P. (Ed.). **Podzols.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1984. p. 12-19.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 337, n. 2, p. 133-149, 1997.

PICCOLO, M. C.; NEILL, C.; MELILLO, J. M.; CERRI, C. C.; STEUDLER, P. A. <sup>15</sup>N natural abundance in forest and pasture soils of the Brazilian Amazon basin. **Plant and Soil**, The Hague, v. 182, p. 249-258, 1996.

PICCOLO, M C.; NEILL, C.; CERRI, C. C. Natural abundance of <sup>15</sup>N in soils along forest-topasture chronosequences in the western Brazilian Amazon basin. **Oecologia**, Berlin, v. 99, p. 112-117, 1994.

PICCOLO, A.; STEVENSON, F. J. Infrared spectra of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> complexes of soil humic substances. **Geoderma**, Amsterdam, v. 27, p. 195-208, 1982.

PIPERNO, D. R.; BUSH, M. B.; COLINVAUX, P. A.; Paleoenvironments and human occupation in Late-Glacial Panama. **Quaternary Research**, Amsterdam, v. 33, p. 108-116, 1990.

POLAK, J.; SULKOWSKI, W. W.; BARTOSZEK, M.; PAPIEZ, W. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic acid extracted from sewage sludge. **Journal of Molecular Structure**, Amsterdam, v. 744, p. 983-989, 2005.

POTTKER, D.; TEDESCO, M. J. Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 3, p. 20-24, 1979.

PRESTON, C. M.; HEMPLING, R.; SCHULTEN, H. R.; SCNITZER, M.; TROFYMOV, J. A.; AXELSON, D. E. Characterization of organic matter in a forest soil of coastal British Columbia by NMR and pyrolisis-field ionization mass spectrometry. **Plant and Soil**, The Hague, v. 158, p. 69-82, 1994.

RAICH, J. W.; SCHLESINGER, W. H. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. **Tellus**, Stockholm, v. 44, n. 2, p. 81-99. 1992.

RAICH, J. W., POTTER, C. S.; BHAGAWATI, D. Interannual variability in global soil respiration, 1980-1994. **Global Change Biology**, Oxford, v. 8, n. 8, p. 800–812, 2002.

REYNOLDS, D. M. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in waste waters using fluorescence spectroscopy. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Oxford, v. 77, p. 965-972, 2002.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry.** New Delhi: New Age International, 1992. 347 p.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; BURBA, P. Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat. **Talanta**, Oxford, v. 58, p. 969-978, 2002.

ROSCOE, R. Soil organic matter dynamics in a Cerrado Oxisol. 2002. 156 p. Tese (Doutorado) - Wageningen University, Wageningen, 2002.

ROSCOE, R.; MACHADO, P.L.O. A. **Fracionamento físico do solo em estudos de matéria orgânica**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 86 p.

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E. J.; VASCONCELLOS, C. A. Soil organic matter dynamics in density and particle-size fractions as revealed 13 12 by the C/ C isotopic ratio in a Cerrado's Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 104, p. 185-202, 2001.

ROSSIN, B. G. Evolução pedo-morfológica de uma bacia de águas escuras e dinâmica das suas matérias orgânicas no decorrer desta evolução: Bacia do Alto Rio Negro-AM. 2013. 109 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2013.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E4/E6: estudo de ácidos húmicos de gleissolos por RMN de 13C no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova,** São Paulo, v. 30, p. 260-263, 2007.

SAIA, S. E. M. G. Reconstrução paleoambiental (vegetação e clima) no Quaternário tardio com base em estudo multi/interdisciplinar no Vale do Ribeira (sul do estado de São Paulo). 2006. 137 p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

SALCEDO, I. H.; SAMPAIO, E. V. S. B.; ALVES, G. D. Mineralização do carbono e do nitrogênio em solo cultivado com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 9, p. 33-38, 1985.

SALDARRIAGA, J. G.; WEST, D. C. Holocene fires in the northern Amazon basin. **Quaternary Research**, Amsterdam, v. 26, p. 358-366, 1986.

SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M.. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, Rio Claro, v. 32, p. 49–56, 2007.

SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; CEGARRA, J.; GARCÍA, D.; ROIG, A. Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting. **Biodegradation**, Berlin, v. 13, p. 361–371, 2002.

SANTOS, J. O. S.; NELSON, B. W.; GIOVANNINI, C. A. Corpos de areia sob leitos abandonados de grandes rios. **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 93, p. 22-25, 1993.

SANTOS, C. H. Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. 2014. 155 f. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de OLIVEIRA, J. B. de; COELHO, M. R.; LUMBRERAS, J. F.; CUNHA, T. J. F. (Ed.). Sistema brasileiro de classificação de solos. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

SANTOS, C. H.; NICOLODELLI, G.; ROMANO, R. A.; TADINI, A. M.; VILLAS-BOAS, P. R.; MONTES, C. R.; MOUNIER, S.; MILORI, D. M. B. P. Structure of humic substances from some regions of the Amazon assessed coupling 3D fluorescence spectroscopy and CP/PARAFAC. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, v. 1, p. 1-7, 2015a.

SANTOS, C. H.; ROMANO, R. A.; NICOLODELLI, G.; CARVALHO, C. M.; VILLAS-BOAS, P. R.; MARTIN-NETO, L.; MONTES, C. R.; MELFI, A. J.; MILORI, D. M. B. P. Performance evaluation of a portable laser-induced fluorescence spectroscopy system for the assessment of the humification degree of the soil organic matter. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 26, n. 4, p. 775–783, 2015b.

SANTOS, A.; RIBEIRO, M. N. G. Nitrogênio na água de solo de ecossistema Campina Amazônica. Acta Amazônica, Manaus, v. 5, n. 2, p. 173-182, 1975.

SCHOBBENHAUS, C.; GONÇALVES, J. H.; SANTOS, J. O. S. Carta geológica do Brasil ao milionésimo. Brasília: CPRM, 2004.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Humic substances chemistry and reactions: soil organic matter. New York: Elsevier, 1978. 319 p.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker, 1972. 315 p.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of chemistry of fulvic acids and its interactions with metals ions and organic chemicals. Part I. The electrons spin resonance approach. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 232, p. 51-75, 1990.

SENESI, N.; MIANO, T. M.; PROVEZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Baltimore, v. 152, p. 259-271, 1991.

SENESI, N. Application of electron spin resonance and fluorescense spectroscopies to the study of soil humic substances. In: KUBÁT, J. (Ed.). Humus, its structure and role in agriculture and environment. Amsterdam: Elsevier Science, 1992. p. 11-26.

SENESI, N.; D'ORAZIO, V.; RICA, G. Humic acids in the first generation of Eurosoils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 116, n. 3-4, p. 325-344, 2003.

SETTELE, J.; SCHOLES, R.; BETTS, R.; BUNN, S.; LEADLEY, P.; NEPSTAD, D.; OVERPECK, J. T.; TABOADA, M. A. Terrestrial and inland water systems. In: FIELD, C. B.; BARROS, V. R.; DOKKEN, D. J.; MACH, K. J.; MASTRANDREA, M. D.; BILIR, T. E.; CHATTERJEE, M.; EBI, K. L.; ESTRADA, Y. O.; GENOVA, R. C.; GIRMA, B.; KISSEL, E.S.; LEVY A. N.; MACCRACKEN, S.; MASTRANDREA, P. R.; WHITE L. L. (Ed.). **Climate Change 2014**: impacts, adaptation, and vulnerability. Part A. Global and sectoral aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2014. p. 271-359.

SHEARER, G.; KOHL, D. H.; CHIEN, S. H. The nitrogen-15 abundance in a wide variety of soils. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 42, p. 899-902, 1978.

SIERRA, M. M. D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E. J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. **Chemosphere**, Oxford, v. 58, p. 715-733, 2005.

SILVA, V. E. Composição lignocelulósica e isótopica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical. I. Composição florística, fitomassa e acúmulo de carbono. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 1, p. 121-133, 2013.

SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 275-374.

SILVER, W. L.; NEFF, J.; MCGRODDY, M.; VELDKAMP, E.; KELLER, M.; COSME, R. Effects of soil texture on belowground carbon and nutrient storage in a lowland Amazonian forest ecosystem. **Ecosystems**, New York, v. 3, n. 2, p. 193-209, 2000.

SILVERSTEIN, R. M.; BONLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. 387 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley, 2005. 502 p.

SINGH, B. K.; BARDGETT, R. D.; SMITH, P.; REAY, D. S. Microorganisms and climate change: terrestrial feedbacks and mitigation options. **Nature Reviews Microbiology**, London, v. 8, n. 11, p. 779–790, 2010.

SKJEMSTAD, J. O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J. A.; OADES, J. M.; MCCLURE, S. G. The chemistry and nature of protected carbon in soil. Australian Journal of Soil Research, Victoria, v. 36, p. 251-271, 1996.

SKJEMSTAD, J. O.; DALAL, R. C.; BARRON, P. F. Spectroscopic investigations of cultivation effects on organic matter of Vertisols. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, p. 354-359, 1996.

SKJEMSTAD, J. O.; JANIK, L. J.; TAYLOR, J. A. Non-Living soil organic matter: what do we know about it?. Australian Journal of Experimental Agriculture, East Melbourne, v. 38, p. 667-680, 1998.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

SOARES-FILHO, B. S.; NEPSTAD, D.; CURRAN, L.; VOLL, E.; CERQUEIRA, G.; GARCIA, R. A.; RAMOS, C. A.; MCDONALD, A.; LEFEBVRE, P.; SCHLESINGER, P. Modeling conservation in the Amazon basin. **Nature**, London, v. 440, p. 520-523, 2006.

STEDMON, C. A.; MARKAGER, S. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. **Limnology and Oceanography**, Waco, v. 50, p. 686–97, 2005

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2. ed. New York: John Willey, 1994. 496 p.

SORO, A. D. L'influence du regime hydrique sur la mineralisation des matieres organiques des horizons profonds du sol. Paris: Université Paris Sud, 2015. 33 p.

SPYCHER, G.; SOLLINS, P.; ROSE, S. Carbon and nitrogen in the light fraction of a forest soil: vertical distribution and seasonal patterns. Soil Science Society of America Journal, Madison, v. 51, p. 1390-1393, 1983.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reaction. New York: Wiley Interscience, 1994. 443 p.

STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 35, p. 471-483, 1971.

STUART, B. **Modern infrared spectroscopy**: analytical chemistry by open learning. New York: John Wiley, 1996. 179 p.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. cap. 35, p. 1018-1020.

TADINI, A. M.; NICOLODELLI, G.; MOUNIER, S.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. Characterization of organic matter in spodosol Amazonian by fluorescence spectroscopy. International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering, Abu Dahbi, v. 11, p. 334-337, 2017.

TADINI, A. M.; NICOLODELLI, G.; MOUNIER, S.; MONTES, C. R.; MILORI, D. M. B. P. The importance of humin in soil characterisation: a study on Amazonian soils using different fluorescence techniques. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 537, p. 152-158, 2015.

TIESSEN, H.; KARAMANOS, R. E.; STEWART, J. W. B.; SELLES, F. Natural nitrogen 15 abundance as an indicator of soil organic matter transformations in native and cultivated soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 48, p. 312-315, 1984.

THENG, B. K. G.; TATE, K. R.; SOLLINGS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C.; OADES, J.M.; UEHARA, G. (Ed.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu, University of Hawaii, 1989. p.5-32.

THOMSEN, M.; LASSEN, P.; DOBEL, S.; HANSEN, P. E.; CARLSEN, L.; MOGENSEN, B. B. Characterisation of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. **Chemosphere**, Oxford, v. 49, p. 327-1337, 2002.

TOLEDO, A. P. P.; CARVALHO, J. L. Comparação sobre a capacidade de extração de substâncias húmicas por vários solventes. **Ciência e Cultura**, Campinas, v. 37, p. 1174, 1985.

TREVISAN, M. G. Aplicação de métodos quimiométricos de ordem superior e fluorescência molecular na análise em matrizes biológicas. 2003. 86 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

VAN MIEGROET, H.; COLE, D. W.; HOMANN, P. S. The effect of alder forest cover and alder forest conversion on site fertility and productivity. In: GESSEL, S. P.; LACATE, D.S.; WEETMAN, G.F.; POWERS, R.F. (Ed.). **Sustained productivity of forest land**. Vancouver: University of British Columbia, Faculty of Forestry, 1990.

VITOUSEK, P. M.; SANFORD, R. L. Nutrient cycling in most tropical forest. Annual Review of Ecology Science, Palo alto, v. 17, p. 137-167, 1986.

VITOUSEK, P. M.; MATSON, P. A. Nitrogen transformations in a range of tropical forest soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 20, p. 361-367, 1988.

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

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGNBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T. M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralizing of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, p. 117-161, 1997.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, p. 45-50, 1999.

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

ANEXOS

## Anexo A – Caderno de campo da área de Barcelos

# ÁREA 1

## Trilha 1 BAR 1 (DPQ)

Dentro da depressão fechada com capim encharcado

**0-15** – mistura de raízes com matéria orgânica tipo turfa pouco decomposta marrom escura, poucos quartzos lavados e finos;

**15-30** – material torna-se arenoso com um pouco de argila, cor heterogênea bege claro (domínios milimétricos a centimétricos), marrom claro (domínios milimétricos a centimétricos), presença de raízes;

**30-40** – idem ao anterior, com fase marrom mais escuro que aparece e a fase bege claro diminui bastante, presença de raízes;

40-50 – aos poucos o material torna-se mais argiloso e manchas pretas e marrons muito escuras aumentam, o restante é idem ao anterior;

55 – torna-se muito difícil para tradar, fase escura mais abundante;

60 – muito difícil para tradar, somente utilizando a talhadeira antes; parece um pouco mais argiloso, permanece a fase marrom escura e é ainda abundante;

65-70 – idem ao ponto anterior;

70-80 – idem ao ponto anterior;

85 - idem ao ponto anterior, um pouco menos endurecido;

90 - idem ao ponto anterior, não usou talhadeira;

**100** - idem ao ponto anterior;

**105-110** – idem ao ponto anterior;

115 - o material torna-se mais claro, arenoso, areia média, volumes com a cor indo do marrom ao bege, com a fase bege em menor quantidade que a marrom;

**120** – a fase bege torna-se mais abundante, mas ainda tem a fase marrom, permanece arenoso (um pouco de argila, mas muito pouco);

**130** – idem ao ponto anterior;

140 – idem ao ponto anterior;

160-165 - o material torna-se marrom mais avermelhado, permanece areia fina branca, mais fina que no ponto anterior;

**170** – material com cor heterogênea, bruno avermelhado, bege claro e um pouco de cinza com manchinhas de matéria orgânica;

**180** – idem ao ponto anterior, pouco mais argiloso e um pouco mais bege acinzentado; a cor é menos viva;

190 - idem ao ponto anterior, mais bruno avermelhado;

**210** – a cor é mais homogênea, bruno avermelhado, com manchas milimétricas marrom escuras; as demais características permanecem idem ao ponto anterior;

240 – idem ao ponto anterior, com areia um pouco mais grossa e menos argiloso;

260 – idem ao ponto anterior;

**270-280** – transição do material anterior (mais arenoso) para um material mais argiloso; no material mais arenoso maior quantidade de manchas escuras. No material mais argiloso bege claro observa-se manchas de material marrom escuro arenoso;

**290** - volta o material arenoso, mais avermelhado que o anterior, algumas bolinhas de argila são observadas;

350 - idem ao ponto anterior;

370 - idem ao ponto anterior, sem quartzo grande, mais claro e bem úmido;

### Trilha 2BAR 2 (DPQS)

Floresta com árvores com troncos de tamanhos variados, dominando os finos, menores que 10cm diâmetro e arbustos com diâmetro médio de 2cm (Campinarana), com palmeiras. Serrapilheira espessa (tipo MOR) de aproximadamente 25cm, com folhas reconhecíveis e raízes mortas embricadas.

**0-15** – material arenoso, com areia fina a média, com uma fase orgânica "granular" entre os grânulos de quartzo. Cor cinza (10YR4/1 cinzento-escuro) e fase preta orgânica (10YR3/1 cinzento muito escuro);

15-30 – material arenoso, a cor cinza fica um pouco mais clara (10YR5/1 cinzento) e mais evidente;

30-40 - idem ao ponto anterior, mais úmido;

40-50 – vai passando gradualmente a cor branca, presença de quartzo lavado, mas ainda permanece acinzentada (10YR6/5/1 cinzento). Demais características idem ao ponto anterior;

**50-60** – areia média a grossa, cor cinza esbranquiçada (10YR6/1 cinzento), presença de algumas raízes finas;

**85-95** – areia média a grossa, material branco (10YR7/6/1 cinzento) com raias bruno acinzentado esbranquiçado (10YR6/2 cinzento-brunado-claro);

155-165- idem ao ponto anterior, água livre;

**165-175** – sobre uma espessura de 10cm tem-se material orgânico de cor preta (10YR4/1 cinzento-escuro), material arenoso com cores cinza claro (10YR7/1 cinzento-claro) e cinza mais escuro (10YR5/1 cinzento);

185 – Bh;

**250** – Bh (um pouco misturado);

270 – Bh bruno avermelhado (5YR2,5/2 bruno-avermalhado-escuro), arenoso, areia grossa a média;

**290** – Bh. Apresenta uma fase bem mais densa ("mais pastoso") e orgânica (5YR2,5/2 brunoavermalhado-escuro) na qual se intercalam níveis mais arenosos e mais bruno-cinza (5YR4/3/2 cinzento-avermelhado-escuro), tem quartzos (?) mais grosseiros que tamanho de areia grossa.

310 – idem ao ponto anterior;

330 – idem ao ponto anterior;

340 – idem ao ponto anterior;

**345-350** – Bhs, arenoso, areia grossa a média, material bruno escuro (7,5YR3/3 bruno-escuro);

370-380 – idem ao ponto anterior;

380-385 - idem ao ponto anterior;

400-410 – idem ao ponto anterior;

430-460 – idem ao ponto anterior;

480-490 – idem ao ponto anterior;

500-510 – muito similar ao ponto anterior, talvez um pouco mais arenoso, um pouco mais claro (7,5YR4/4 bruno).

\*\* Não deu para continuar mais porque acabou o tubo.

### Trilha 3BAR 3 (DPQT)

Relevo plano, com micro relevo de canais e murundus com 60 cm de altura. Campinarana baixa, arvores com troncos finos dominantes, algumas com troncos de até 30 cm de diâmetro e palmeiras (piaçabarana). Serrapilheira de aproximadamente 8 cm.

**0-15** – material arenoso, areia fina a média, sensação lisa pela presença de matéria orgânica; cor heterogênea fundo cinza enegrecido (7,5YR3/2 bruno-escuro) com domínios arenosos acinzentado (7,5YR6/2 cinzento-rosado), presença de raízes finas; domínios só com matéria orgânica;

**15-30** – a partir do meio do trado para a base, o material torna-se mais heterogêneo em termos de cor, dominando o acinzentado (7,5YR6/2 cinzento-rosado) em relação ao enegrecido (7,5YR4/2 bruno); material arenoso fino a médio;

**30 - 40** – idem ao ponto anterior;

40 - 50 – idem ao ponto anterior, aumentando a fase acinzentada;

**50 - 60** – domina a fase acinzentada (10YR6/1 cinzento), tornando-se quase branca, com raias brunadas/enegrecidas; o restante é similar ao ponto anterior com areia um pouco mais grossa;

60 - 70 – material arenoso branco (10YR7/1 cinzento-claro), úmido, as raias brunadas e enegrecidas continuam presentes;

70 - 80 – idem ao ponto anterior, muito molhado;

150 – idem ao ponto anterior, com manchas escuras (10YR4/2 bruno-acinzentado-escuro);

155 – material arenoso (areia média), bruno avermelhado (10YR2/2 bruno muito escuro) com domínios mais orgânicos enegrecidos lisos ao tato; Bh;

165 - 175 – arenoso (10YR2/1 preto); com muita matéria orgânica;

177 – material arenoso (areia média a fina), cor homogênea bruna escura (7,5YR3/3 bruno-escuro);

180 - 183 – mesma textura, tornando-se bruno avermelhado claro (7,5YR3/3 bruno-escuro);

**190 – 200** – idem ao ponto anterior; com domínios mais claros (10YR5/4 bruno-amarelado) e (10YR4/4 bruno-amarelado-escuro);

202 – idem ao ponto anterior; clareando progressivamente (10YR5/4 bruno-amarelado);

210 - idem ao ponto anterior; um pouco mais úmido;

240 – idem ao ponto anterior;

**250** – idem ao ponto anterior; matriz (7,5YR3/3 bruno-escuro) e bolinhas mais resistentes e mais escuras (5YR3/2 bruno-avermelhado-escuro);

260 - idem ao ponto anterior; com material mais escuro (5YR3/2 bruno-avermelhado-escuro);

270 - 280 - idem ao ponto anterior; dentro do material mais escuro (5YR3/2 bruno-avermelhado-escuro) observa-se "bandas" pretas;

280 - 310 – idem ao ponto anterior; material bem preto (matriz) (5YR2,5/1 preto);

**315** – idem ao ponto anterior; clareando (7,5YR3/2 bruno-escuro);

**320** – material arenoso com um pouquinho de argila; matriz com cor bruno escuro a bruno (7,5YR4/3 bruno), cor heterogênea com manchas mais escuras;

325 – idem ao ponto anterior; com material preto na ponta do trado;

335 – 350 – idem ao ponto anterior; com material preto generalizado;

**355** – textura idem ao ponto anterior; gradualmente vai ficando bruno avermelhado escuro (5YR3/3 bruno-avermelhado-escuro) e na ponta do trado, bruno avermelhado claro (5YR3/4 bruno-avermelhado-escuro);

365 – idem ao ponto anterior; um pouco mais bruno escuro (7,5YR4/4 bruno); dentro da água;

**380** – idem ao ponto anterior;

400 – idem ao ponto anterior; cor bruno forte (7,5YR4/6 bruno-forte);

\*\* Não deu para continuar mais porque acabou o tubo.

## Trilha 4 BAR 4 (DPQD)

Floresta com arvores altas, dominam aquelas com troncos de aproximadamente 10 cm de diâmetro e alguns da ordem de 50 cm. Serrapilheira de aproximadamente 3 cm. Na borda do platô um pouco antes da ruptura de declive para o canal do Demeni.

0 - 20 cm - de 0 a 8cm material arenoso grosseiro, cinza esbranquiçado (10YR5/2 brunoacinzentado), com pontuações de matéria orgânica; passa gradualmente para um material enegrecido (10YR3/2 bruno-acinzentado muito escuro) arenoso com grãos de areia branca; raízes finas e médias na parte superior e mais grossas na parte inferior, (a distribuição de matéria orgânica é granular);

20 - 30 cm – material arenoso, a cor mais escura é dominante (10YR2/2 bruno muito escuro); presença de algumas raízes na parte superior do trado;

30 – 40 cm – material arenoso, com areia mais grossa na ponta do trado; a cor torna-se homogênea escura (10YR2/2 bruno muito escuro); "estrutura" granular;

40- 50 cm - idem ao ponto anterior; preto amarronzado (10YR3/2 bruno-acinzentado muito escuro);

50 - 60 cm - idem ao ponto anterior;

60 - 70 cm - material clareia gradualmente, mas ainda permanece enegrecido; demais características idem ao ponto anterior;

70 - 80 cm - idem ao ponto anterior; mais claro;
80 - 90 cm – começam a aparecer fragmentos de quartzo maiores que fração areia; cor marrom acinzentado (10YR4/3/2 bruno-acinzentado muito escuro);

90 - 100 cm - idem ao ponto anterior;

110 – 120 cm – idem ao ponto anterior; bruno acinzentado escuro (10YR4/2 brunoacinzentado escuro); na ponta do trato aumento de quartzos maiores que fração areia;

120 - 130 cm - idem ao ponto anterior;

130 – 140 cm - idem ao ponto anterior; na ponta do trado material mais claro;

140 - 150 cm - idem ao ponto anterior;

150 – 160 cm - idem ao ponto anterior; na ponta do trado material um pouco mais brunado (10YR3/2 bruno-acinzentado muito escuro);

160 - 170 cm - idem ao ponto anterior; material grosseiro; na ponta do trado escurece novamente (10YR2/2 bruno muito escuro);

170 – 180 cm - idem ao ponto anterior; material mais grosseiro;

180 – 190 cm – idem ao ponto anterior; cor (10YR4/2 bruno-acinzentado escuro); o material preto é grosseiro maior que fração areia;

190 – 200 cm - idem ao ponto anterior; bruno amarelado (10YR5/4/2 bruno-acinzentado a bruno- acinzentado escuro);

210 – 220 cm – material bem grosseiro com fragmentos de quartzo acima da fração areia até 6mm; cor cinza brunado claro (10YR6/2 cinzento-brunado-claro);

240 - 250 cm - idem ao ponto anterior;

260 – 270 cm – idem ao ponto anterior; bruno alaranjado (7,5YR5/6 bruno-forte);

270 – 280 cm - idem ao ponto anterior; a cor bruno alaranjada desaparece e a cor amarelo brunado domina (2,5Y5/4 bruno-oliváceo-claro);

290 – 300 cm - material marrom amarelado escuro (10YR3/4 bruno-amarelado-escuro); demais características idem ao ponto anterior;

320 – 330 cm – idem ao ponto anterior; marrom acinzentado (10YR5/2 bruno-acinzentado);

350 - 360 cm – permanece bruno avermelhado (10YR3/4 bruno-amarelado-escuro); os fragmentos de quartzo desaparecem;

370 – 380 cm – material enegrecido (10YR2/2 bruno muito escuro) e na ponta do trado mais avermelhado (7,5YR3/3 bruno-avermelhado-escuro); arenoso;

380 – 390 cm – idem ao ponto anterior; a cor avermelhada domina (7,5YR3/3 bruno-avermelhado-escuro);

400 – 410 cm – gradualmente a cor bruno amarelado escuro (10YR4/4 bruno-amareladoescuro) vai perdendo o tom alaranjado e torna-se mais amarelada (10YR6/3 bruno-calroacinzentado);

420 – 430 cm – areia grossa dominante; amarelo pálido (2,5Y7/3 amarelo-claro-acinzentado);

470 – 480 cm – idem ao ponto anterior;

580 cm – idem ao ponto anterior; mais úmido;

\*\* Não deu para continuar, buraco fechando, acabou o tubo.

## Anexo B - Caderno de campo da área de São Gabriel da Cachoeira

## Viagem São Gabriel da Cachoeira, AM 21/04/2014

## Descrição das amostras no campo

OBS.: Descrição das cores entre parêntese é a cor do Munsell; fora do parêntese é a descrição informal do campo.

# **ÁREA 7 - SÃO GABRIEL DA CACHOEIRA – P7**

## **P721 W - SGC - 21/04/14**

Coordenadas: 00° 06' 36,83''S; 66° 54' 10,53''W

Campinarana alta com de árvores altas e finas (+/- 15 cm de diâmetro) e muito poucas grossas (+/- 40 cm de diâmetro) +/- 40m de altura.

0-20 cm – Serrapilheira de aproximadamente 10 cm (MOR); 0-10 cm material manteiga; cor marrom escuro (10YR2/1 preto); depois de 10 cm torna-se mais cinza (10YR2/2 bruno muito escuro).

20-30 cm - material arenoso com sensação de manteiga; cor marrom escuro (10YR2/1 preto);

30-40 cm – areia média; cor marrom claro (10YR6/2 cinzento-brunado-claro), com volumes cinza escuro (10YR4/2 bruno-acinzentado-escuro); dentro do lençol.

40-60 cm – areia média; cor marrom escuro (10YR4/3 bruno); dentro do lençol.

60-80 cm – idem

100-120 cm - idem

130-140 cm - Bh; (10YR3/4 bruno-amarelado-escuro)

140-150 cm - Bh; (7,5YR2,5/2 bruno muito escuro)

150-190 cm – argiloso com um pouco de areia; cor dominante cinza amarronzada (10YR4/1 cinzento-escuro) e tem volumes mais pretos (10YR2/2 bruno muito escuro).

190-210 cm – volta marrom (10YR2/2 bruno muito escuro); 210 cm + úmido.

220 cm – idem

 $230\text{-}250\ \text{cm}-\text{idem}$ 

 $270-290 \text{ cm} - \text{argiloso com um pouco de areia; cor dominante cinza amarronzada (10YR4/1 cinzento-escuro) e tem volumes mais pretos (10YR2/2 bruno muito escuro).$ 

300-320 cm - argiloso; (10YR5/4 bruno amarelado).

350-370 cm – muito argiloso; (10YR5/3 bruno).

400-420 cm - -idem um pouco mais escuro (10YR5/2 bruno-acinzentado) cinza escuro; meio amarronzado tem uns volumes meio alaranjado próximo aos 430 cm.

# Anexo C – Artigo em desenvolvimento

# AVALIAÇÃO DA MINERALIZAÇÃO DO CARBONO EM FUNÇÃO DOS DIAS DE INCUBAÇÃO PARA ESPODOSSOLOS DA REGIÃO AMAZÔNICA

Roberta Clemente Santin<sup>1</sup>; Célia Regina Montes<sup>1</sup>; Wilson Tadeu Lopes da Silva<sup>2</sup>; Yves

Lucas<sup>3</sup>; Osvaldo José Ribeiro Pereira<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, CENA, NUPEGEL, Piracicaba, Brasil; <sup>2</sup>Embrapa Instrumentação, São Carlos, Brasil; <sup>3</sup>PROTEE, Université du Sud Toulon-Var, La Garde, Toulon, France

### RESUMO

Os Espodossolos recobrem significativa área na região Amazônica, esses solos caracterizam-se pelo grande acúmulo de carbono em horizontes profundos. A respiração do solo apresenta que alta correlação com o teor de carbono é utilizada para avaliar os processos de mineralização. Nesse trabalho foram realizados dois ensaios de respirometria a fim de avaliar qual o melhor método de incubação para solos hidromórficos e quanto tempo estes solos poderiam aguardar para ser incubados evitando perdas não contabilizadas de C-CO<sub>2</sub> emitido. Conclui-se que até pelos menos 12 dias após a coleta em campo solos hidromórficos poderiam ficar armazenados sem perdas de carbono emitido e que a incubação dos solos em condições de umidade de campo é o modo mais adequado para este tipo de solo.

## **INTRODUÇÃO**

A Amazônia apresenta vasta área de Espodossolos, solos caracterizados por um horizonte arenoso de coloração clara sobre outro escuro que apresenta compostos de ferro, alumínio e matéria orgânica (MO), acumulados de maneira eluvial (BRADY, 1994; BUOL et al 1989; JENNY, 1980; LUNDSTRÖM et al., 2000). Somente nesta região, este tipo de solo recobre aproximadamente 140.000 km<sup>2</sup> (BERNOUX et al., 2002; BATJES AND DIJKSHOORN, 1999). Os estudos sobre os Espodossolos Amazônicos estão concentrados, sobretudo, na gênese e na dinâmica desses solos (BOULET et al. 1982; VEILON, 1991; LUCAS et al. 1984, 1988; DUBROEUCQ; VOLKOFF 1998; HORBE et al. 2004; NASCIMENTO et al. 2004; MONTES et al. 2007; PATEL-SORRENTINO et al. 2007; FRITSCH et al. 2009; VEILLON; SORIA-SOLANO 1988) e seu conhecimento é ainda incompleto. Segundo Montes et al. (2011), na Amazônia os Espodossolos podem apresentar horizontes espódicos com mais de 1 metro de espessura, estocando grandes quantidades de carbono.

Pesquisas já realizadas mostraram que de 70 a 80% da matéria orgânica do solo (MOS) pode ser mineralizada na forma de CO<sub>2</sub>, sendo pequena a porcentagem remanescente no solo convertida em substâncias húmicas.

Para a avaliação do processo de decomposição da MOS, faz-se uso da respiração do solo, pois está correlacionada positivamente com o carbono contido no solo e na biomassa microbiana (ALEF, 1995), consistindo na soma das respirações radiculares e microbianas. A parte não oriunda da respiração radicular é um indicador da atividade microbiana, que regula a dinâmica de nutrientes e o *turnover* da matéria orgânica do solo.

A respiração do solo é um parâmetro extremamente variável, de difícil quantificação e responsável por aproximadamente 25% do CO<sub>2</sub> emitido globalmente (BOUWMANN; GERMON, 1998; BEN-ASHER et al., 1994; PAUL; CLARK, 1996). Entre os principais fatores que podem afetar a taxa de respiração estão: estrutura do solo, qualidade e disponibilidade do substrato, temperatura, umidade e porosidade do solo. A umidade do solo pode interagir favorecendo ou inibindo a produção de CO<sub>2</sub>. Para cada condição há uma umidade ótima que maximiza a respiração, quando ela é muito elevada pode ocorrer limitação na difusão do oxigênio e, quando abaixo do ideal, a difusão pode se tornar limitada devido às condições restritas de solubilidade do carbono orgânico que é fonte de energia para organismos heterotróficos. (LINN; DORAN, 1984).

Uma das maneiras de avaliar a taxa de respiração do solo é por meio de ensaios em laboratório onde após um período de incubação do solo o  $CO_2$  emitido é quantificado.

Uma metodologia clássica aplicada para a avaliação da taxa de respiração do solo e amplamente utilizada em solos agrícolas foi desenvolvida por Paul et al. (2001). Neste método inicialmente os solos são secos, peneirados e umedecidos posteriormente até atingirem а capacidade de campo, ou são colocados na capacidade de campo sem a secagem inicial. Para solos agrícolas que normalmente são mantidos na capacidade de campo, estes procedimentos podem não alterar significativamente a taxa de respiração do solo. Entretanto, em solos que permanecem saturados em água por longos períodos ou em contato permanente com o lençol freático, como é o caso de Espodossolos da Amazônia, objeto de estudo deste trabalho, a alteração das condições de umidade das amostras observadas no campo poderia modificar significativamente a taxa de respiração dos organismos do solo.

Outro aspecto importante a ser considerado é o tempo decorrido entre a coleta de amostras de solo em campo e o inicio da incubação em laboratório. Novamente acredita-se que para os solos hidromórficos, mesmo sendo deixados, após coleta, em condições consideradas adequadas (sob refrigeração e em recipiente semiaberto para as permitir as trocas gasosas), a taxa de respiração poderia ser reduzida.

Desta forma, foram objetivos do trabalho avaliar (i) se o período entre a coleta de amostras no campo e o início da incubação em laboratório poderia acarretar em perdas do carbono respirado e (ii) se a metodologia utilizada para solos agrícolas para avaliar a taxa de respiração poderia ser aplicada em solos que permanecem saturados em água.

### **MATERIAL E MÉTODOS**

# 1. Local de amostragem e características dos solos

As amostras de solo foram coletadas em duas áreas de Espodossolos na bacia do Alto Rio Negro, estado do Amazonas (Figura 1), próximas às margens dos rios Cubate (00° 35'48,6''N; 67° 53'37,2''W) e Uaupés (00° 10' 11,2''N; 67° 48' 56,3''W).

Nas duas áreas predominam as formações vegetais do tipo Campinarana, com ocorrência mais expressiva da sub-formação das Campinaranas Florestadas, porém, com ocorrência de variações mais esclerófilas (Campinaranas herbáceo-arbustivas e Campinas), predominantes em áreas de Espodossolos alagados (Anderson, 1981).

Os solos ocorrem associados à formação Içá (Plio-pleistoceno), constituída por rochas com textura predominante arenosa (BRASIL, 1977). Para a área do rio Uaupês, observa-se ainda a ocorrência de manchas localizadas de coberturas dendritolateríticas mais recentes (Neogeno/Pleistoceno), sobre a formação Içá, destacando maior interferência de processos aluviais, devido a grande proximidade com o igarapé Tocandera (BRASIL, 1977). Nesse contexto observou-se que a declividade do terreno é suavemente inclinada em direção ao rio, já ao área do Rio Cubate pode ser descrita como um plano abaciado, em depressão fechada, mais sujeita a alagamentos sazonais.



Figura 1: Localização das áreas de coleta de amostras representada em mapa de solos (IBGE, 2008).

Os perfis de solo estudados apresentam características semelhantes diferenciando, contudo, na espessura e profundidade dos horizontes orgânicos. No perfil do Rio Cubate o horizonte orgânico superficial apresentou espessura de 50 cm, enquanto para o do Rio Uaupés foi observado um horizonte de 20cm de espessura. Os horizontes espódicos ocorrem a partir de 130 e 660 cm de profundidade nas áreas dos rios Cubate e Uaupés, respectivamente, apresentando espessura média de 270 cm para ambos locais.

A textura dos solos é arenosa, apresentando nos horizontes espódicos predomínio da fração areia fina no perfil do Rio Cubate (areia fina=68%; areia grossa=21%; silte 11%; argila 0%) e areia grossa (areia fina=32%; areia grossa=56%; silte 3,6%; argila=7,8%) no perfil do Rio Uaupés. Para o Rio Uaupés areia grossa domina no horizonte orgânico superficial (areia fina=33%; areia grossa=64%; silte 3%; argila=0%), enquanto nos primeiros 50cm de solo do Rio Cubate não se observa material mineral.

A mineralogia dos solos ao longo dos perfis é constituída predominantemente por quartzo com a presença de caulinita, como mineral acessório, no horizonte espódico das amostras do Rio Uaupés.

#### 2. Amostragem

As amostras foram coletadas por meio de sondagens em dois pontos representativos das áreas de Espodossolos selecionadas, obtendo amostras compostas dos horizontes superficiais e espódicos em ambos os locais. Na área próxima ao Rio Cubate o solo foi coletado entre 0 e 50 cm (horizonte superficial) e entre 130 e 180 cm (horizonte espódico Bh). Para a área adjacente ao Rio Uaupés amostras foram coletadas entre 0 e 20 cm no horizonte superficial e entre 675 e 875 cm no horizonte espódico.

Após a retirada de raízes, as amostras de solo foram armazenadas em sacos plásticos semiabertos para manter a troca de ar entre o solo e o ambiente e mantidas sob refrigeração. Estes procedimentos foram realizados a fim de preservar a comunidade microbiana presente no solo.

3. Quantificação do Carbono e Umidade do Solo

Uma alíquota de cada amostra composta de solo foi destinada a determinação do teor de carbono. Em laboratório, as amostras foram submetidas à secagem em estufa de circulação de ar a 35°C e cominuídas manualmente em gral de ágata a tamanhos de partículas menores que 0,106 mm. O teor de carbono orgânico total (COT) foi obtido por combustão via seca por meio do equipamento Total Organic Carbon (TOC-L) da marca Shimadzu, acoplado ao Solid Sample Module (SSM-5000A) de mesma marca.

Para a determinação da umidade do solo, necessária para as correções em base seca do carbono no cálculo da mineralização da matéria orgânica do solo, foi utilizada a metodologia proposta pela Embrapa (1997).

4. Ensaios de respirometria

4.1 Avaliação da influência do período de tempo entre a coleta das amostras de solo e a incubação em laboratório na taxa de carbono respirado

Para avaliar se o tempo entre a amostragem do solo e a incubação em laboratório poderia acarretar em perdas do carbono respirado, amostras compostas de solo dos horizontes superficiais e espódicos dos perfis dos rios Cubate e Uaupés foram incubadas, mantendo suas condições de umidade mais próximas possíveis daquelas observadas no campo.

Determinou-se que as incubações seriam realizadas no dia da coleta (t=0), três dias (t=3), seis dias (t=6), nove dias (t=9) e doze dias (t=12) após a coleta do solo. Estes tempos foram escolhidos para representar o período de maior atividade dos microrganismos e um tempo médio que as amostras permanecem no laboratório antes da incubação. Enquanto aguardava-se o tempo para a próxima incubação as amostras foram mantidas em sacos plásticos semiabertos e sob refrigeração.

Nos tempos determinados, uma alíquota de 100g de solo foi acondicionada em anel volumétrico de aço inox, vedados na parte inferior por tela porosa e elástico e colocados em frascos de vidro de 800 mL, fechados com tampas metálicas com septo de borracha, por onde foram realizadas as amostragens do gás utilizando uma seringa.

Cada frasco foi pesado no início da incubação e após cada coleta de gás a fim de monitorar a umidade das amostras. No caso de redução de 5% da massa inicial, seria completado o volume perdido com água deionizada, porém até o término da incubação essa perda não foi atingida não sendo necessária a correção da umidade.

Os gases para determinação de  $CO_2$  foram coletados inicialmente em dias alternados, depois semanalmente e, posteriormente, espaçados a cada 30 dias, evitando a saturação de  $CO_2$  no frasco. Após cada coleta foi realizado o *flash-out* por 5 minutos. A determinação de  $CO_2$  foi realizada por cromatografia gasosa, em equipamento Shimadzu GC-17A.

4.2 Avaliação se a metodologia utilizada para solos agrícolas poderia ser aplicada em solos que permanecem parte do tempo saturados em água

Para este ensaio foram utilizadas somente as amostras coletadas do perfil do Rio Uaupés e seguiu a metodologia proposta por Paul (2001).

Cem gramas de solo foram acondicionadas em anéis volumétricos, conforme procedimento descrito no item anterior, e estes anéis foram levados à mesa de tensão a fim de atingir uma mesma tensão inicial (60 cm de coluna de água) para todas as amostras. Após este procedimento os anéis foram colocados em frascos de vidro de 800 mL, mantidos abertos por 7 dias e então fechados para a realização da primeira coleta de gás. Os procedimentos de coleta e quantificação do  $CO_2$  foram os mesmos descritos no item 4.1. Os resultados deste ensaio foram comparados àqueles obtidos para as amostras de solo do Rio Uaupés incubadas em condições de campo (item 4.1).

### 5. Cálculo da Mineralização da Matéria Orgânica do Solo

A porcentagem de carbono mineralizado para cada amostra foi calculado a partir das seguintes equações:  a) Conversão da concentração de CO<sub>2</sub> (ppm<sub>v</sub>) para unidade de massa

$$C_m = \left(\frac{C_v * M * P}{R * T}\right)$$

Onde,

 $C_m = \mu g C - CO_2/L$  headspace  $C_v = ppm_v CO_2$   $M = peso molecular do C - CO_2 (12\mu g/\mu mol)$  P = pressão atmosférica local (atm) R = constante universal dos gases (0,082 L.atm/mol.K)T = temperatura de incubação (K)

### b) Porcentagem de C-CO<sub>2</sub> emitido

A quantidade em gramas de carbono no  $CO_2$ emitido pelo solo incubado foi dividido pela quantidade em gramas do carbono contido no solo para a obtenção da porcentagem de C-CO<sub>2</sub> liberada por cada amostra.

% C-CO<sub>2</sub> = g C-CO<sub>2 emitido</sub>/g C <sub>no solo incubado</sub>

6. Análise estatística

Os grupos de dados foram analisados a partir da estimativa da matriz de correlação linear múltipla, expressa em pares de dados. A correlação entre os pares é mostrada pelo coeficiente Pearson. Além disso, aplicou-se a análise por componentes principais para averiguar a variância dos dados, no conjunto de leituras de respirometria, para os diferentes tempos.

### **RESULTADOS e DISCUSSÃO**

1. Quantificação do carbono e Umidade do solo

Os teores de C para as amostras de solo dos horizontes superficiais dos perfis do Rio Cubate e Rio Uaupés, foram, respectivamente, 12%, e 1,9%. Estes resultados eram esperados considerando que no caso do Rio Cubate este horizonte era essencialmente orgânico, enquanto para o Rio Uaupés a matéria orgânica estava associada a quantidades importantes de areia (97%). Nos horizontes espódicos os teores de carbono são mais próximos para os dois perfis, com 2,1 % de C para o perfil do Rio Uaupés e 3,5% de C para do Rio Cubate (Figura 2).



**Figura 2**. Teor de carbono (%) para as amostras dos horizontes superficial e espódico para os perfis do Rio Cubate e Uaupés.

Na Tabela 1, são mostrados os teores de umidade obtidos para cada área. O horizonte superficial apresentou maior umidade no perfil do Rio Cubate, novamente justificado pelo tipo de horizonte superficial encontrado no local. O horizonte espódico deste perfil apresentou aproximadamente metade do valor de umidade superficial, porém próximo aos dois horizontes estudados do perfil do Rio Uaupés.

Tabela 1. Umidade do solo					
Umidade do solo (%)	Rio Cubate	Rio Uaupés			
Horizonte Superficial	53	15			
Horizonte Espódico	21	16			

## Influência do tempo entre a coleta das amostras de solo e a incubação em laboratório na taxa de carbono respirado

Observa-se nos resultados apresentados na Figura 3 que não há diferença na porcentagem de carbono emitido entre as incubações realizadas no momento da coleta do solos (t=0), ou no intervalo de 0 - 12 dias após coleta para os horizontes superficial e espódico para as amostras dos perfis dos rios Cubate e Uaupés. Tal comportamento pode ser observado por meio da análise da matriz de correlação dos dados, que indica linearidade no padrão da taxa de CO<sub>2</sub> emitido, para todos os tempos considerados (Tabelas 2 e 3), com coeficientes de correlação, sempre superiores a 0,98, e com maioria dos valores acima de 0,999.

 Tabela 2: Matriz de correlação linear entre os pares de dados

 (tempos) medidos para a área do Rio Cubate.

Superfície					
	SO	S3	<i>S6</i>	<i>S9</i>	<i>S12</i>
S0	1,000	0,999	0,999	0,999	0,999
<i>S3</i>		1,000	0,998	1,000	0,999
<i>S6</i>			1,000	0,998	0,999
<i>S9</i>				1,000	0,999
<i>S12</i>					1,000

Horizonte Espódico					
	BO	<i>B3</i>	<i>B6</i>	B9	B12
B0	1,000	0,995	0,993	0,993	0,993
B3		1,000	1,000	1,000	1,000
B6			1,000	1,000	1,000
B9				1,000	1,000
B12					1,000

 $S \in B$  representam, respectivamente, horizonte superficial e espódico. Números seguidos das letras  $S \in B$  representam os tempos decorridos desde a coleta até o início da incubação das amostras de solo.

 Tabela 3: Matriz de correlação linear entre os pares de dados (tempos) medidos para a área do Rio Uaupés.

Superfície					
	SO	S3	<i>S6</i>	<i>S9</i>	<i>S12</i>
S0	1,000	0,995	1,000	0,994	0,999
<i>S3</i>		1,000	0,996	0,999	0,998
<i>S6</i>			1,000	0,995	0,999
<i>S</i> 9				1,000	0,997
<i>S12</i>					1,000

Horizonte Espódico					
	BO	<i>B3</i>	<i>B6</i>	<i>B</i> 9	B12
<i>B0</i>	1,000	0,999	0,999	0,997	0,994
<i>B3</i>		1,000	1,000	0,995	0,995
<i>B6</i>			1,000	0,995	0,996
B9				1,000	0,985
B12					1,000

Legenda conforme Tabela 2.

A análise em componentes principais confirmou tais resultados, com capacidade de

representação da variabilidade na primeira componente de 99,95%, sendo a segunda componente responsável por 0,05% da variabilidade dos dados, para ambas as áreas analisadas, nas duas profundidades consideradas.

Diante disso, as amostras podem ser incubadas pelo menos até 12 dias após a coleta, o que proporciona maior tempo para iniciar o experimento em laboratório, desde que as amostras permaneçam em condições adequadas de armazenamento. A secagem do solo pode acarretar na morte, dormência ou resistência da microbiota (TATE, 2000) e também redução e alteração na composição dessas comunidades (SPARLING; CHESHIRE, 1979), sendo proporcional ao tempo de armazenamento. Em contrapartida amostras refrigeradas apresentam consumo lento do substrato devido a baixa atividade microbiana (Coxson & Parkinson, 1987), sendo esta a melhor forma de armazenamento das amostras.



Figura 3. Carbono emitido nos dois locais de estudo para cada horizonte de interesse para os diferentes tempos de armazenamento das amostras em relação ao período de incubação. Demais legendas conforme Tabela 2.

152

3. Avaliação se a metodologia utilizada para solos agrícolas poderia ser aplicada em solos que permanecem parte do tempo saturados em água

Em relação ao horizonte superficial, não houve diferença na porcentagem de carbono emitido entre as alíquotas de solo incubadas em condições de campo e aquelas incubadas seguindo a metodologia de Paul et al (2001). Enquanto para os horizonte espódico observa-se valor superior do C emitido para amostras mantidas na mesa de tensão e deixadas expostas as condições de laboratório 7 dias antes de se iniciar o processo de incubação (Paul et al. 2001). A diferença máxima observada no final do período de incubação (312 dias) foi 0,5% do C emitido.

Através das curvas de correlação é possível verificar correlação linear para as profundidades analisadas (Figura 4). Observa-se melhor correlação para os dados do horizonte superficial. Para o caso do horizonte espódico verifica-se uma leve tendência ao aumento nas taxas de respiração para os primeiros dias para as amostras mantidas na mesa de tensão, porém ao longo do experimento tal comportamento tende a se estabilizar.





**Figura 4**: Correlação para a emissão de C- $CO_2$  entre a média das incubações com as amostras em condições de campo (Média) e as amostras mantidas na tensão (MT) para a área do Rio Uaupés nos horizontes superficial (S) e espódico (B).

### CONCLUSÕES

A incubação de amostras de solo com o intuito da quantificação da mineralização da matéria orgânica pode ser realizada até pelo menos 12 dias após a coleta em campo sem perdas de carbono emitido.

A incubação das amostras de solo realizada nas condições de umidade no momento da coleta minimiza perdas nas taxas de mineralização do carbono.

Para solos hidromórficos a metodologia para a quantificação da mineralização da matéria orgânica utilizada para solos agrícolas não se mostrou adequada.

### AGRADECIMENTOS

À FAPESP, pelo auxilio financeiro para o desenvolvimento desse projeto e concessão da bolsa de doutorado.

### LITERATURA CITADA

ALEF K. Estimation of soil respiration. In: ALEF K., NANNIPIERI P. (Eds.). Methods in soil microbiology and biochemistry. New York: Academic. p.464–470, 1995. ANDERSON, B. A. White-sand vegetation of

Brazilian Amazonia. Biotropica, Washington, DC, v. 13, n. 3, p. 199-210, 1981. BATJES, N.H., DIJKSHOORN, J.A. Carbon and nitrogen stocks in the soils of the Amazon Region. *Geoderma* v.89, p.273-286. 1999.

BEN-ASHER J.; CARDON G. E.; PETERS D.; ROLSTON D. E.; BIGGAR J. W.; PHENE C. J.; EPHRATH J. E. Determining root activity distribution by measuring surface carbon dioxide fluxes. **Soil Sci. Soc. Am.** v.58, p. 926–930, 1994.

BERNOUX, M.; CARVALHO, M.C.S.; VOLKOFF, B.; CERRI, C.C. Brazil's soil carbon stocks. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.66, p. 888–896. 2002. BRADY, N.C. **The nature and properties of soils**. New York: Macmillan, 750p, 1994.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Projeto RADAMBRASIL. Folha SA.19 –Içá-AM: Geomorfologia. Rio de Janeiro, 1977. p. 125-180. (Levantamento dos Recursos Naturais, 14).

BOUL S.; HOLE F.; McCRACKEN R.J. Soil genesis and classification. Iowa State University. Press, Ames, 446p, 1989.

BOUWMAN, A.F. (Ed.).Soils and the Greenhouse Effect. J.Wiley & Sons, Chichester, UK, p. 575. 1990.

BRUCE, J.P.; FROME, M.; HAITES, E.; JANZEN, H.; LAL, R. Carbon sequestration in soils. Journal of Soil and Water Conservation, Ankeny, v. 54, n. 1, p. 382-389, 1999.

BOUWMANN A. F.;GERMON J. C. Special issue-Soils and climate change Introduction. **Biol. Fert. Soils** v. 27, p. 219, 1998.

D'ANDRÉA, A.F.; SILVA, M.L.N.; CURI, N.; SIQUEIRA, J.O. & CARNEIRO, M.A.C. Atributos biológicos indicadores da qualidade do solo em sistemas de manejo na região do cerrado no sul do Estado de Goiás. **R. Bras. Ci. Solo**, v.26, p.913-923, 2002.

ESWARAN, H.; VAN DEN BERG E. Organic carbono in soils of the world. **Soil Science Society of America Journal.** v.57, p.192-194, 1993

HEIBERG, S. O.; R. F. CHANDLER JR. A revised nomenclature of forest layers for the northeastern United States. **Soil Sci.** v.52, p.87-99, 1941.

HEILMANN B.; BEESE F. Miniaturized method to measure carbon dioxide production and biomass of soil microorganisms. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v.56, p.596–598, 1992.

IBGE. Diretoria de Geociências (DGC). Coordenação de Recursos Naturais e Estudos Ambientais (CREN). Mapas georreferencias de recursos naturais. Escala 1: 250:000, formato digital: shp. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <ftp://geoftp.ibge.gov.br/mapas

/banco\_dados\_georeferenciado\_recursos\_naturais/>. Acesso em: 25 set. 2011.

JENNY, H. **The soil resource: Origin and behavior**. Springer-Verlag. 1980.

LATHWELL, D.J. & BOULDIN, D.R. Soil organic matter and soil nitrogen behaviour in cropped soils. Trop. Agric., v.58, p.341-348, 1981.

LINN D.M.; DORAN J.W. Effects of water-filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soil. Soil Sci Soc Am J. v.48, p.1267–1272. 1984.

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

MEEHL, G.A. et al. in: Climate Change 2007: The Physical Science Basis (eds Solomon, S.D. et al.) (Cambridge University Press). 2007.

MONTES, R.; LUCAS, Y.; PEREIRA, O. J. R.; ACHARD, R.; GRIMALDI, M.; MELFI, A. J. Deep plant-derived carbon storage in Amazonian podzols. **Biogeosciences**, Göttingen, Germany, v. 8, p. 113-120, 2011.

NOBRE, C.A.; GASH, J. Desmatamento muda clima da Amazônia. Ci. Hoje, v.22, p.33-42, 1997.

NYE, P.H.; GREENLAND, D.J. The soil under shifting cultivation. Farnham Royal, England: Commonwealth Agricultural Bureaux, 1960. 156p. (Technical communications, 51).

PAUL E. A.; CLARK F. E. Soil Microbiology and Biochemistry. Academic Press, San Diego, California. 1996.

PAUL, E.A.; MORRIS, S.J.; BOHM, S. The determination of soil C pool sizes and turnover rates: biophysical fractionation ant tracers. In.: LAL, R.; KIMBLE, J.M.; FOLLET, R.F.; STEWART, B.A. (Ed.). Assessment methods for soil carbon. Boca Raton:Lewis Publishes. p. 193-206, 2001.

POST, W.M.; EMANUEL W.R.; ZINKE P.J.; SCANGENBERGER A.G. Soil carbon pools and world life zones. **Nature.** v.298, p.156-159, 1982.

ROBERTSON G. P.; KLINGENSMITH K. M.; KLUG M. J.; PAUL E. A.; CRUM J.R.; ELLIS B. G. Soil resources, microbial activity, and primary production across an agricultural ecosystem. **Ecological Applications.** v.7, p.158–170, 1997.