

# ESTUDO COMPARATIVO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE DIFERENTES CLASSES DE SOLOS DE ALTITUDE DO SUL DO BRASIL POR TÉCNICAS CONVENCIONAIS E ESPECTROSCÓPICAS<sup>(1)</sup>

Deborah Pinheiro Dick<sup>(2)</sup>, Leticia Barros da Silva<sup>(3)</sup>, Alberto Vasconcellos Inda<sup>(4)</sup> & Heike Knicker<sup>(5)</sup>

## RESUMO

A região dos Campos de Cima da Serra, RS, apresenta solos com elevados teores de matéria orgânica (MOS), sendo freqüente teores altos de Al trocável. A proposta deste trabalho foi investigar a qualidade da MOS de amostras de camadas superficiais (0 a 10 cm) de oito solos representativos da região (dois Neossolos, dois Gleissolos, três Cambissolos e um Latossolo) sob pastagem nativa, com os seguintes objetivos: avaliar seu comportamento diante da desmineralização da amostra com solução de HF; determinar a sua composição química; e investigar a influência do Al trocável e dos óxidos de Fe na qualidade da MOS. A matéria orgânica foi concentrada com solução de HF 10 cL L<sup>-1</sup> e posteriormente avaliada por análise elementar e espectroscopias de FTIR e de RMN <sup>13</sup>C CP/MAS. A fração da massa recuperada (5,8 a 10 %) após tratamento com HF correlacionou-se com teor de C original do solo, enquanto a proporção de C recuperado (47 a 86 %) correlacionou-se inversamente com o teor de óxidos de Fe. Esse resultado indica que parte da MOS encontra-se associada a esses minerais nesses ambientes. Os teores de estruturas C O-alquil totais (52 a 59 %) foram elevados e os valores de índice I<sub>1630</sub>/I<sub>2920</sub>(FTIR) foram baixos, evidenciando baixo grau de decomposição e de humificação da MOS desses solos.

**Termos de indexação:** espectroscopia, grau de humificação, tratamento HF, organomineral, carboidrato.

---

<sup>(1)</sup> Parte da Dissertação de Mestrado do segundo autor. Recebido para publicação em março de 2008 e aprovado em outubro de 2008.

<sup>(2)</sup> Professora Associada do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves 9500, Caixa Postal 15003, CEP 91501-970 Porto Alegre (RS). Bolsista do CNPq. E-mail: dpdick@iq.ufrgs.br

<sup>(3)</sup> Mestre em Ciência do Solo, Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, UFRGS. E-mail: letyqmc@yahoo.com.br

<sup>(4)</sup> Professor Adjunto do Departamento de Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS. E-mail: alberto.inda@ufrgs.br

<sup>(5)</sup> Professora Titular do Instituto de Ciência do Solo, Universidade Técnica de Munique, Alemanha. E-mail: knicker@wzw.tum.de

**SUMMARY: COMPARATIVE STUDY OF ORGANIC MATTER FROM DIFFERENT HIGH-ALTITUDE SOIL CLASSES IN SOUTH BRAZIL BY CONVENTIONAL AND SPECTROSCOPIC TECHNIQUES**

*Soils in the region of Campos de Cima da Serra, RS, have high organic matter contents (SOM) and high levels of exchangeable Al. This study aimed to investigate the SOM quality of surface samples (0–10 cm) of eight representative soils from the region (two Neossols, two Gleissols, three Cambissols, one Latosol) under native pasture. The objectives were to evaluate the sample behaviour under demineralization with HF solution, to determine the chemical composition and the influence of exchangeable Al and iron oxides on it. The SOM was concentrated with 10 % (v/v) HF solution and then submitted to elemental analysis, FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR CP/MAS spectroscopy. The recovered mass after HF treatment (5.8 to 10 %) was correlated with the soil C content, while the recovered C (47 to 86 %) was inversely correlated with the Fe oxide content. This result indicates that part of the SOM in these soils is associated to these minerals. The proportion of total C O-alkyl groups was high (52 to 59 %) and the values for the  $I_{1630}/I_{2920}$  index (FTIR) were low, evidencing a low humification and decomposition degree of SOM in these soils.*

*Index terms: spectroscopy, humification degree, HF treatment, organo-mineral, carbohydrate.*

## INTRODUÇÃO

Os Campos de Cima da Serra localizam-se na região de maior altitude (800 a 1.300 m) do Estado do Rio Grande do Sul, sendo também sua região mais fria e úmida (Moreno, 1961). As condições climáticas e o tipo de relevo da região propiciam a ocorrência de solos rasos a profundos, destacando-se os Cambissolos Húmicos e Hísticos, associados a Neossolos Litólicos, os Latossolos Brunos e, em menor proporção, os Gleissolos (Streck et al., 2002). O clima também favorece o acúmulo de MOS, sendo freqüente a ocorrência de horizontes hísticos e húmicos (Streck et al., 2002; Silva et al., 2008). Nesse tipo de pedoambiente, a baixa taxa de decomposição da MOS é atribuída principalmente ao reduzido metabolismo microbiano (Dias et al., 2003). Também o elevado teor de acidez trocável usualmente observado nesses solos contribui para o acúmulo de MOS devido tanto a seu efeito biotóxico para a atividade microbiana como a seu efeito estabilizador ao formar complexos metalorgânicos estáveis, tornando os compostos orgânicos resistentes à oxidação (Schwesig et al., 2003; Silva et al., 2008).

A contribuição da MOS para os atributos do solo não se restringe apenas à sua quantidade, mas também depende da sua qualidade. Do ponto de vista de composição química, a fração mais recalcitrante da MOS, que é constituída principalmente por estruturas hidrofóbicas, apresenta maior resistência à decomposição e pode residir no solo até milhares de anos (Lutzow et al., 2006). Em contrapartida, estruturas tipo carboidratos são mais lábeis e preferencialmente consumíveis pelos microrganismos, podendo ser degradadas em até dois meses (Derrien et al., 2006).

Interações organominerais podem estabilizar a MOS, por dificultarem a acessibilidade de enzimas e de microrganismos, ou por conferirem uma estabilidade puramente química (Lutzow et al., 2006; Kaiser & Guggenberg, 2007). Na MOS de Latossolos e Argissolos sob campo nativo de clima subtropical, proporções de estruturas tipo C O-alkil, determinadas por espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$ , da ordem de 40 a 51 % têm sido encontradas (Dick et al., 2005; Dieckow et al., 2005). A proporção relativamente elevada dessas estruturas químicas lábeis nesses ambientes foi relacionada à interação entre MOS e óxidos de Fe. A participação de grupos funcionais O/N-alkil e alkil na interação entre MOS e óxido de Fe foi evidenciada recentemente (Eusterhues et al., 2005; Schoning et al., 2005).

A caracterização da composição química da MOS por técnicas espectroscópicas usualmente requer o pré-tratamento com ácido fluorídrico; a dissolução dos minerais por esse método pode ser acompanhada por perdas parciais da MOS (Gonçalves et al., 2003). Essa fração perdida corresponde àqueles compostos orgânicos da MOS de baixo peso molecular e hidrofílicos, que se encontram associados aos minerais nas condições naturais do solo, e, com a dissolução da matriz inorgânica, solubilizam-se no meio ácido, sendo removidos do meio pelas lavagens com água (Dick et al., 2005; Eusterhues et al., 2005; Schoning et al., 2005).

Devido à restrita acessibilidade da área e à sua baixa densidade habitacional, estudos sobre os solos dos Campos de Cima da Serra são incipientes. Considerando que a sustentabilidade do bioma dessa região está sendo ameaçada pela progressiva introdução da monocultura de pinus e do uso agrícola em áreas de pastagem (Overbeck et al., 2007),

informações sobre as condições originais do solo são imprescindíveis para o estabelecimento de estratégias mitigadoras do impacto ambiental provocado pela alteração do seu uso. Em estudo realizado recentemente com amostras de camadas superficiais de oito solos da região sob campo nativo, constatou-se que o teor de C do solo apresentou relação direta com o aumento de altitude (900 a 1200 m) e com o aumento do teor de Al trocável (Silva et al., 2008).

A fim de complementar o estudo realizado por Silva et al. (2008), os objetivos principais deste trabalho foram: avaliar o comportamento das amostras de camadas superficiais de oito solos da região de Campos de Cima da Serra, RS, diante da desmineralização com solução de HF; determinar a composição química da matéria orgânica dessas amostras; e investigar a influência do Al trocável e dos óxidos de Fe na qualidade da MOS.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Localização e descrição da área de coleta das amostras

Neste trabalho, foram analisadas amostras de solo coletadas de 0 a 10 cm de profundidade do perfil modal de oito solos sob pastagem nativa da região de Campos de Cima da Serra, RS, situados nas coordenadas de 28 ° a 29 ° de latitude sul e 50 ° a 52 ° de longitude oeste. O clima da região é temperado, segundo classificação de Köppen (Cfb 1), com temperatura média anual de 14,4 °C e precipitação média anual de 2.468 mm, com exceção da região da amostra LB12, que apresenta temperatura média anual de 17,0 °C e precipitação média anual de 1.800 mm.

A classificação dos solos, a altitude do sítio de coleta, o teor de argila e alguns atributos químicos da camada de 0–10 cm encontram-se no quadro 1.

### Desmineralização com solução de HF 10 cL L<sup>-1</sup> e análise elementar

A concentração da MOS foi obtida em duplicata, tratando-se 10 gramas de solo com 30 ml de HF 10 cL L<sup>-1</sup> sob agitação mecânica por 2 h (Gonçalves et al., 2003). Após centrifugação (4.000 rpm, 10 min) e separação do sobrenadante, o procedimento foi repetido sete vezes até o resíduo adquirir coloração escura. A MOS concentrada (MOS<sub>HF</sub>) foi lavada cinco vezes com água deionizada, sendo o pH do sobrenadante na última lavagem de 4,0. Em seguida, as amostras foram secas em estufa a 60 °C durante 24 h e posteriormente pesadas. A fração da massa recuperada após tratamento com HF (M<sub>R</sub>, %) foi calculada relacionando-se a massa após HF (M<sub>HF</sub>) com a massa inicial (M<sub>solo</sub>):  $M_R = (M_{HF}/M_{solo}) \times 100$ . Os enriquecimentos de C (C<sub>E</sub>) e de N (N<sub>E</sub>) após HF foram calculados dividindo-se o teor do elemento após tratamento (C<sub>HF</sub> e N<sub>HF</sub>) pelo teor do elemento no solo não-tratado:  $C_E = C_{HF}/C_{solo}$  e  $N_E = N_{HF}/N_{solo}$ . As recuperações de C (C<sub>R</sub>, %) e de N (N<sub>R</sub>, %) após HF foram calculadas segundo as equações:  $C_R = M_R \times C_E$  e  $N_R = M_R \times N_E$ . A relação C/N foi calculada antes e após o tratamento com HF [(C/N)<sub>HF</sub>]. O fator R, que relaciona C/N antes e após HF, foi também obtido:  $R = (C/N)_{solo} / (C/N)_{HF}$ .

Os teores de C, N e H foram determinados por combustão seca (analisador Perkin Elmer 2400) em duplicata, nas amostras de solo e de MOS<sub>HF</sub>. O teor de oxigênio na MOS<sub>HF</sub> foi determinado por diferença de 100 % após correção dos teores de C, H e N para uma base livre de cinzas. O teor de cinzas foi determinado gravimetricamente após calcinação em mufla a 750 °C durante 4 h. Foram calculadas as razões atômicas H/C e O/C.

### Análises espectroscópicas

As amostras de MOS<sub>HF</sub> foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de

**Quadro 1. Classificação dos solos (Embrapa, 2006), código da amostra, altitude do sítio de coleta, teor de argila, pH em água, teor de Al trocável, saturação por Al, teores de C e de N do solo (C e N), relação C/N do solo, teores de óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo) e pedogênicos (Fed) do solo e razão Feo/Fed, determinados na camada de 0–10 cm (Silva et al., 2008)**

Solo classificação	Código	Altitude	Argila	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Al <sub>trocável</sub>	Al <sub>Sat.</sub>	C	N	C/N	Feo	Fed	Feo/Fed
		m	g kg <sup>-1</sup>		cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>	%	– dag kg <sup>-1</sup> –			– g kg <sup>-1</sup> –		
Neossolo Litólico <sup>(1)</sup>	RL2	923	420	4,7	5,6	28,3	6,3	0,42	15	4,6	45,3	0,10
Gleissolo Melânico <sup>(1)</sup>	GM4	1.014	560	4,3	11,7	45,7	23,3	1,42	16	0,9	3,6	0,25
Gleissolo Háptico <sup>(1)</sup>	GX6	986	320	4,7	4,0	30,8	5,1	0,40	13	2,8	14,5	0,19
Neossolo Litólico <sup>(1)</sup>	RL7	1.215	570	4,6	8,2	47,2	12,9	0,77	17	10,9	37,1	0,29
Cambissolo Húmico <sup>(1)</sup>	CH8	1.108	500	4,6	7,4	41,8	8,4	0,52	16	6,8	38,6	0,18
Cambissolo Húmico <sup>(2)</sup>	CH9	980	600	4,5	5,3	32,1	4,1	0,30	14	7,2	54,6	0,13
Cambissolo Húmico <sup>(2)</sup>	CH10	939	540	4,5	6,3	34,2	4,6	0,23	20	3,9	41,1	0,10
Latossolo Bruno <sup>(3)</sup>	LB12	909	610	4,8	2,9	17,9	4,5	0,41	11	6,7	59,9	0,11

<sup>(1)</sup> Locais de coleta no Estado do Rio Grande do Sul: São José dos Ausentes. <sup>(2)</sup> Bom Jesus. <sup>(3)</sup> Vacaria.

Fourier (FTIR) por transmissão (espectrofotômetro Shimadzu FTIR 8300) em pastilhas de KBr (1 amostra: 100 KBr, 32 scans, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ ). A atribuição das bandas de absorção foi feita segundo Tan (2003). Foi calculado o índice de aromaticidade  $I_{1630}/I_{2920}$ , que relaciona a intensidade de absorção em 1.630  $\text{cm}^{-1}$  com a de 2.920  $\text{cm}^{-1}$  (Chefetz et al., 1996), conforme descrito em Dick et al. (2006). O valor da intensidade foi obtido utilizando o software do aparelho, após ajustar-se a linha de base geral do espectro em três a quatro pontos (aproximadamente em 3.800, 1.750, 980 e 500  $\text{cm}^{-1}$ ). Para medição da intensidade dos grupos aromáticos, estabeleceu-se uma linha de base entre 1.696 e 1.530  $\text{cm}^{-1}$  e, para os grupos alifáticos, entre 3.000 e 2.800  $\text{cm}^{-1}$ . Previamente às análises, as amostras foram secas a 40 °C sob vácuo durante 24 h.

Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido ( $^{13}\text{C}$  RMN CPMAS) das amostras de  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  foram obtidos em espectrômetro Bruker DSX 200 (50,3 MHz), usando rotor de zircônio de 7 mm OD com tampas Kel-F (6,8 kHz). As medidas foram realizadas com tempo de contato de 1 ms, largura do pulso de  $^1\text{H}$  de 90 ° de 6,6  $\mu\text{s}$  e intervalo entre pulsos de 200 a 300 ms. Dependendo da razão sinal/ruído, 4.800 a 1.1500 scans foram acumulados, sendo empregada uma largura de linha de 100 Hz. Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C carboxila = 176,04 ppm), e suas respectivas atribuições foram feitas segundo Knicker & Ludeman (1995): 0–45 ppm, C alquil; 45–60, Nalquil/C metoxil; 60–90 ppm, C O–alquil; 90–110 ppm, C di–O–alquil; 110–140 ppm, C aromático; 140–160 ppm, C fenólico; 160–185 ppm, C carboxila, e 185–220 ppm, C carbonila. A proporção relativa (%) do sinal de cada grupo

funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral com o software do aparelho.

A fim de averiguar inter-relações entre os dados obtidos, foram realizadas correlações lineares, empregando-se o coeficiente de correlação (r) para avaliar a significância estatística a 1 %.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Tratamento com solução de HF 10 cL L<sup>-1</sup>

O tratamento com HF foi eficaz na dissolução dos silicatos e óxidos, e o teor de C e N aumentou em todas as amostras após esse tratamento (Quadros 1 e 2). O enriquecimento de C e de N variou de 2,0 a 8,2, indicando que a eficácia do método diferiu amplamente entre as amostras. A amostra GM4 - Gleissolo Melânico, com os maiores teores de  $\text{C}_{\text{HF}}$  e de  $\text{N}_{\text{HF}}$  do grupo estudado, apresentou os menores valores para  $\text{C}_{\text{E}}$  e  $\text{N}_{\text{E}}$  (Quadro 2), o que é devido aos elevados teores destes elementos originalmente nesse solo (Quadro 1). O método com HF empregado neste estudo solubiliza principalmente os minerais da fração argila, e partículas de quartzo da fração areia tendem a resistir à dissolução (Gonçalves et al., 2003). Portanto, o enriquecimento de C em função do tratamento com HF é favorecido, em geral, pelo maior teor de argila e menor teor de C (Dick et al., 2005, 2006). Neste estudo, o teor de C original do solo foi determinante no enriquecimento da MOS, conforme indicado pela regressão obtida entre  $\text{C}_{\text{E}}$  e C do solo:  $\text{C}_{\text{E}} = 11,02 \exp(-\text{C}/5,64) + 2,15$ ,  $R^2 = 0,929$ . Essa relação inversa foi relevante principalmente para teores de C entre 4 e 12  $\text{dag kg}^{-1}$ . Para o teor de argila não foi observada relação com a variação de  $\text{C}_{\text{E}}$ .

**Quadro 2. Teores de  $\text{C}_{\text{HF}}$  e de  $\text{N}_{\text{HF}}$ , relação  $(\text{C}/\text{N})_{\text{HF}}$ , fator R, valores de  $\text{C}_{\text{E}}$ ,  $\text{N}_{\text{E}}$ ,  $\text{M}_{\text{R}}$ ,  $\text{C}_{\text{R}}$  e de  $\text{N}_{\text{R}}$  e teor de cinzas após tratamento com HF, composição elementar (C, H, N e O), razões atômicas H/C e O/C e índice de aromaticidade ( $I_{1630}/I_{2920}$ ) determinado por FTIR, da  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  de amostras de 0 a 10 cm dos solos RL2, GM4, GX6, RL7, CH8, CH9, CH10 e LB12 da região de Campos de Cima da Serra, RS**

Solo <sup>(1)</sup>	$\text{C}_{\text{HF}}$ <sup>(2)</sup>	$\text{N}_{\text{HF}}$	$(\text{C}/\text{N})_{\text{HF}}$	R	$\text{C}_{\text{E}}$	$\text{N}_{\text{E}}$	$\text{M}_{\text{R}}$	$\text{C}_{\text{R}}$	$\text{N}_{\text{R}}$	Cinzas <sub>HF</sub>	C <sup>(3)</sup>	H <sup>(3)</sup>	N <sup>(3)</sup>	O <sup>(3)</sup>	H/C	O/C	$I_{1630}/I_{2920}$
	— % —							— % —			— dag kg <sup>-1</sup> —						
RL2	39,8	2,5	16	0,94	6,3	6,0	10,2	65	61	20,4	50,1	5,8	3,2	41,0	1,4	0,61	0,96
GM4	50,3	2,9	17	0,96	2,2	2,0	40,0	86	81	4,4	52,6	5,4	3,0	39,0	1,2	0,56	0,97
GX6	31,8	2,0	16	0,80	6,2	5,1	12,6	79	64	37,7	51,1	5,7	3,3	40,0	1,3	0,59	1,10
RL7	46,7	2,7	18	0,93	3,6	3,5	20,0	72	69	9,2	51,4	5,7	2,9	40,0	1,3	0,58	1,20
CH8	36,5	1,9	19	0,85	4,3	3,7	17,1	74	64	19,6	45,4	4,9	2,4	47,3	1,3	0,78	1,05
CH9	33,5	2,2	16	0,86	8,2	7,2	5,8	47	42	26,9	45,8	5,4	3,0	45,8	1,4	0,75	1,05
CH10	28,4	1,7	17	1,18	6,2	7,3	8,0	49	58	37,1	45,1	5,2	2,7	47,0	1,4	0,78	1,00
LB12	32,5	2,6	12	0,92	7,2	6,4	6,6	48	42	30,5	46,7	6,0	3,8	43,5	1,6	0,70	1,53

<sup>(1)</sup> Solo – consultar tipo de solo no quadro 1. <sup>(2)</sup>  $\text{C}_{\text{HF}}$  e  $\text{N}_{\text{HF}}$ : teor de C e de N após HF;  $(\text{C}/\text{N})_{\text{HF}}$ : razão C/N após HF; fator R =  $(\text{C}/\text{N})_{\text{solo}}/(\text{C}/\text{N})_{\text{HF}}$ ;  $\text{C}_{\text{E}} = \text{C}_{\text{HF}}/\text{C}_{\text{solo}}$  e  $\text{N}_{\text{E}} = \text{N}_{\text{HF}}/\text{N}_{\text{solo}}$ : enriquecimento de C e de N;  $\text{M}_{\text{R}} = (\text{M}_{\text{HF}}/\text{M}_{\text{solo}}) \cdot 100$ ;  $\text{C}_{\text{R}} = \text{M}_{\text{R}} \cdot \text{C}_{\text{E}}$  e  $\text{N}_{\text{R}} = \text{M}_{\text{R}} \cdot \text{N}_{\text{E}}$ : recuperação de massa, de C e de N, determinados após HF. <sup>(3)</sup> Teores de C, H, N e O corrigidos para uma base livre de cinzas.



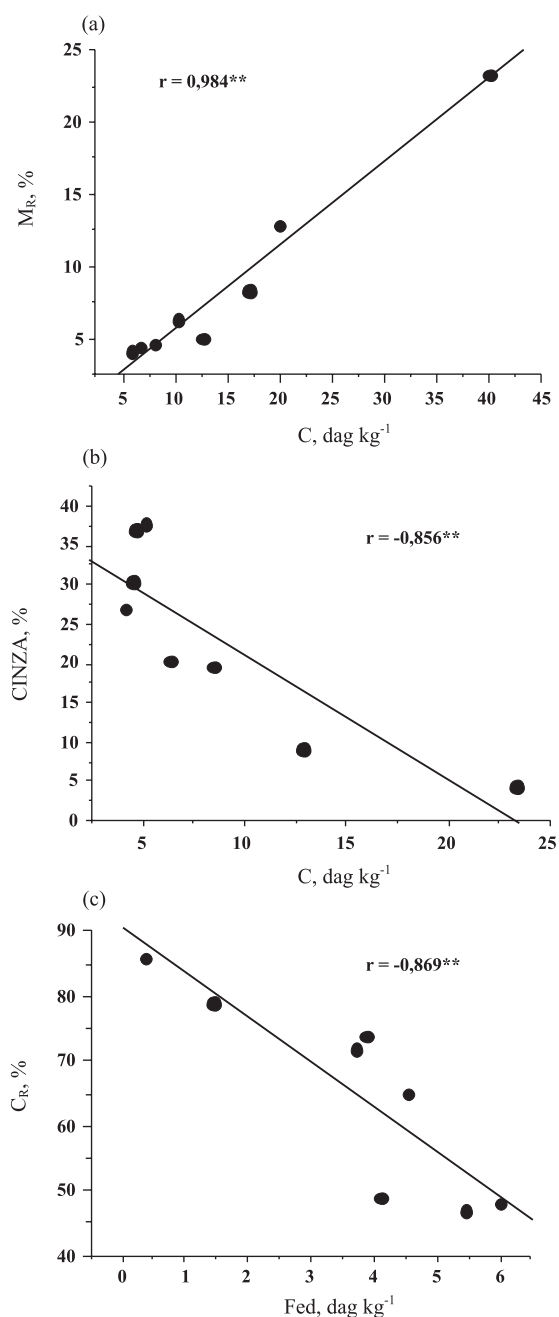
Com exceção da amostra CH10 (Cambissolo Húmico),  $C_E$  foi superior a  $N_E$  ( $R < 1$ ), revelando que ocorreu perda preferencial de N durante o tratamento com HF. Em contrapartida, o valor de R de 1,18 na amostra CH10 é indicativo de perdas seletivas de C comparativamente ao N. Porém, de maneira geral, as perdas seletivas não foram relevantes, uma vez que os valores de R se situaram no intervalo de 0,8 a 1,2, que é usualmente aceitável para este método (Dick et al., 2006). A recuperação de massa após tratamento com HF ( $M_R$ ) variou amplamente nas amostras estudadas (5,8 a 40,0 %) (Quadro 2) e se correlacionou com o teor de C original do solo (Figura 1a). Infere-se que, nesses solos de altitude, o teor de matéria orgânica determina a massa remanescente após tratamento com HF. O teor de cinzas após tratamento com HF, que informa sobre a proporção de material inorgânico que permaneceu na amostra após tratamento com HF, variou de 4,4 a 37,7 % (Quadro 2) e não apresentou correlação inversa com o teor de argila, como observado anteriormente em Latossolos subtropicais (Dick et al., 2005). Possivelmente, neste estudo, o tratamento com HF está dissolvendo, além da fração argila, também minerais contidos na fração silte. Esse fenômeno parece ser mais acentuado em solos com maior teor de C, uma vez que foi obtida uma correlação negativa entre o teor de cinzas da  $MOS_{HF}$  e o teor de C do solo (Figura 1b). Em amostras de camadas de 0 a 2,5 cm de Latossolos e Argissolos brasileiros sob uso agrícola com teores de C do solo entre 1 e 6  $dag\ kg^{-1}$ , tanto a  $M_R$  como o teor de cinzas após HF se correlacionaram negativamente com o teor de argila + silte (Santos, 2005). Naquele estudo, a fração inorgânica remanescente era constituída principalmente de quartzo.

A recuperação de C após HF apresentou ampla variação (47 a 86 %), bem como a recuperação de N (42 a 81 %) (Quadro 2). Os baixos valores de  $C_R$  e de  $N_R$  observados em algumas amostras indicam que houve perdas consideráveis de MOS durante a desmineralização, sendo esse comportamento já observado anteriormente em Latossolos sob campo nativo (Dalmolin et al., 2006). A proporção  $C_R$  se correlacionou inversamente com o teor de Fed (Figura 1c), sugerindo a existência de complexos organominerais envolvendo óxidos de Fe e compostos orgânicos de baixo peso molecular. Essa fração da MOS, originalmente adsorvida na superfície de óxidos de Fe, seria liberada para a solução após a dissolução deles pelo tratamento com HF, sendo eliminada do sistema durante as centrifugações no tratamento. A proporção  $N_R$  também se correlacionou com o teor de Fed ( $r = -0,836$ ,  $p < 0,01$ ), corroborando a hipótese anterior.

### Composição química da MOS

A distribuição relativa dos grupos funcionais, determinada por espectroscopia de RMN  $^{13}C$  CPMAS, não diferiu relevantemente entre as amostras de  $MOS_{HF}$  (Quadro 3, Figura 2). As amostras apresentaram

predominância de grupos C alquil substituído (C di-O-alkil + C O-alkil + N-alkil/C metoxil), cuja proporção variou de 52 a 59 %. A seguir, os grupos C alquil foram os mais abundantes (18 a 23 %), seguidos de estruturas aromáticas (15 a 19 %), de carboxilas (6,4 a 8,5 %) e de carbonilas (0,3 a 1,4 %).

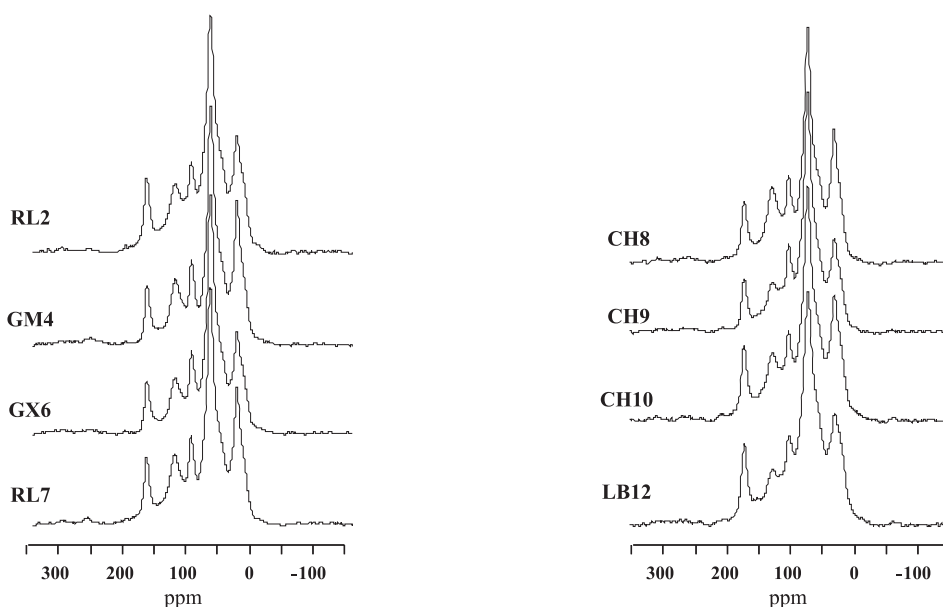


**Figura 1.** Relação entre proporção de massa recuperada após HF ( $M_R$ ) e teor de C do solo (a); entre teor de cinzas após HF e teor de C do solo (b); e entre proporção de C recuperado após HF ( $C_R$ ) e teor de óxidos de Fe (Fed) (c), da camada de 0 a 10 cm dos Neossolos (RL2, RL7), Gleissolos (GM4, GX6), Cambissolos (CH8, CH9, CH10) e Latossolos (LB12) da região de Campos de Cima da Serra, RS. \*\*: Significância estatística a 1%.

**Quadro 3. Distribuição dos grupos funcionais de C determinados por espectroscopia de  $^{13}\text{C}$  RMN CP/MAS em amostras de  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  de 0 a 10 cm dos solos RL2, GM4, GX6, RL7, CH8, CH9, CH10 e LB12 da região de Campos de Cima da Serra, RS**

Solo <sup>(1)</sup>	Distribuição de tipos de C/deslocamento químico "ppm"							
	C-alkil	N-alkil/C-metoxil	C-O-alkil	C-di-O-alkil	C-aromático	C-fenal	C-carboxil	C-carbonil
	0-45	45-60	60-90	90-110	110-140	140-160	160-185	185-245
				%				
RL2	20	9,5	33	10,0	13	4,7	8,3	1,0
GM4	23	9,5	33	9,2	12	5,6	6,8	0,6
GX6	20	10,0	37	10,0	12	4,4	6,5	0,3
RL7	22	8,9	33	10,0	13	5,0	7,6	1,2
CH8	21	9,1	33	10,0	14	5,2	7,2	1,4
CH9	18	9,8	38	11,0	11	4,2	6,4	0,7
CH10	21	9,4	32	10,0	12	5,6	8,3	1,3
LB12	21	10,0	33	10,0	10	5,8	8,5	1,3

<sup>(1)</sup> Solo – consultar tipo de solo no quadro 1.



**Figura 2. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  CP/MAS das amostras de  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  da camada de 0 a 10 cm dos Neossolos (RL2, RL7), Gleissolos (GM4, GX6), Cambissolos (CH8, CH9, CH10) e Latossolos (LB12) da região de Campos de Cima da Serra, RS.**

Em Latossolos (Dick et al., 2005) e em Argissolo subtropicais (Dieckow et al., 2005) coletados em regiões próximas, porém em menor altitude do que a da região estudada, foram obtidas frações inferiores de grupos C alkil substituídos (41 a 50 %), enquanto as proporções dos outros grupos funcionais foram mais elevadas do que neste estudo.

As elevadas percentagens de estruturas C O-alkil totais nos solos estudados indicam a presença em abundância de estruturas tipo polissacarídeos na MOS. A relação de aproximadamente 1:3 entre a proporção de C di-O-alkil e a da região de 60 a 90 ppm confirma que grande parte das estruturas contendo C O-alkil são polissacarídeos (Malcolm, 1989). Considerando-se que estes componentes são de fácil decomposição,

pois são preferencialmente atacados pelos microrganismos, a MOS desses solos pode ser considerada de baixo grau de decomposição. É interessante observar que os fatores que estabilizam a MOS desses ambientes, como o Al trocável e a temperatura/umidade (Silva et al., 2008), pouco afetam a qualidade dela. As correlações testadas entre proporção de C O-alkil (45 a 110 ppm) com Al-trocável e com altitude não resultaram estatisticamente significativas.

Os espectros de FTIR determinados nas amostras de  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  foram semelhantes e são característicos de matéria orgânica humificada (Figura 3). As seguintes bandas e respectivas atribuições foram identificadas: uma banda larga em  $3.417\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos

grupamentos OH; duas bandas em 2.918 e 2.850  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-H alifático; um pico em 1720  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico; um pico em 1.630  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à vibração C=C aromática, com contribuição de C=O de  $-\text{COO}^-$ ; uma banda em 1.540  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação N-H e ao estiramento C=N; uma banda fraca entre 1.300 e 1.400  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à ligação C-H alifática; uma banda larga em 1.244  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico; e um pico em 1.072  $\text{cm}^{-1}$  atribuído à ligação C-O de carboidratos.

O índice de aromaticidade  $I_{1630}/I_{2920}$ , que informa sobre o grau de condensação/saturação, apresentou estreita variação (Quadro 2), indicando semelhança no grau de aromaticidade, conforme já evidenciado pelos dados de RMN  $^{13}\text{C}$ . Dick et al. (2006) obtiveram uma correlação significativa com a relação entre C aril/C alquil obtida por RMN  $^{13}\text{C}$  e o índice  $I_{1630}/I_{2920}$  para a  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  de solos construídos após mineração de carvão no sul do Brasil. Nesse estudo, tanto  $I_{1630}/I_{2920}$  como C aril/C alquil variaram amplamente (1,86 a 7,00 e 29 a 57 %, respectivamente).

Os teores de C corrigidos para uma base livre de cinzas (Quadro 2) estão de acordo com os valores encontrados na literatura para composição da MOS, bem como os teores corrigidos de H e de O (Dick et al., 2003). No entanto, com exceção da amostra LB12 - Latossolo Bruno, os valores de N tendem a ser inferiores aos encontrados por outros autores, o que pode ser devido ao menor grau de humificação dessas amostras.

A razão atômica H/C apresentou estreito intervalo de variação (1,2 a 1,6), não permitindo discriminar a qualidade da MOS em função deste índice. Por outro lado, a razão atômica O/C foi mais elevada (0,70 a 0,78) nos Cambissolos e Latossolos, indicando que nesses solos comparativamente mais evoluídos a MOS tende a ser mais oxidada. Já nos Neossolos, onde o intemperismo é incipiente, e nos Gleissolos, onde o ambiente é redutor em dada época do ano, a razão O/C foi inferior (0,56 a 0,61), indicando uma MOS menos oxidada.

O valor médio de H/C de 1,4 caracteriza uma MOS de baixo grau de aromaticidade (Benites et al., 2005), corroborando os resultados de  $^{13}\text{C}$  RMN CPMAS.

## CONCLUSÕES

1. A perda de matéria orgânica em amostras superficiais de solos de Campos de Cima da Serra devido ao tratamento com HF (14 a 52 %) está relacionada à interação de compostos orgânicos de baixo peso molecular com óxidos de Fe.

2. A matéria orgânica dos solos de altitude estudados apresentou, comparados a outros solos subtropicais, baixo grau de decomposição, evidenciado pela elevada proporção de estruturas C O-alquil totais (52 a 59 %), baixos valores de índices  $I_{1630}/I_{2920}$  (FTIR) e resultados de composição elementar.

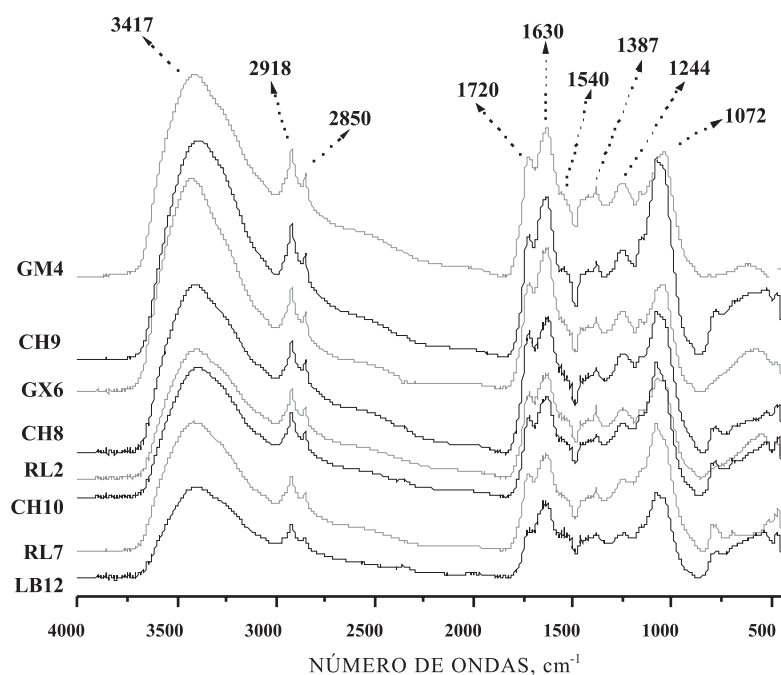


Figura 3. Espectros de FTIR das amostras de  $\text{MOS}_{\text{HF}}$  da camada de 0 a 10 cm dos Neossolos (RL2, RL7), Gleissolos (GM4, GX6), Cambissolos (CH8, CH9, CH10) e Latossolos (LB12) da região de Campos de Cima da Serra, RS.

3. A composição química da matéria orgânica não apresentou relação com o teor de Al trocável e tampouco com o teor de óxidos de Fe das amostras.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES e ao DAAD, pelo financiamento do projeto, e ao CNPq, pelas bolsas de pesquisador e de mestrado.

### LITERATURA CITADA

- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L. & KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma*, 127:104-113, 2005.
- CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y. & CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 25:776-785, 1996.
- DALMOLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C.N.; DICK, D.P.; KLAMT, E.; KNICKER, H. & KÖGEL-KNABNER, I. Organic matter characteristics and distribution in ferralsols profiles of a climosequence in Southern Brazil. *Eur. J. Soil Sci.*, 57:644-654, 2006.
- DERRIEN, D.; MAROL, C.; BALABANE, M. & BALESDENT, J. The turnover of carbohydrate carbon in a cultivated soil estimated by <sup>13</sup>C natural abundances. *Eur. J. Soil Sci.*, 57:547-557, 2006.
- DIAS, H.C.T.; SCHAEFFER, C.E.G.R.; FERNANDES FILHO, E.I.; OLIVEIRA, A.P.; MICHEL, R.F.M. & LEMOS JR, J.B. Caracterização de solos altimontanos em dois transectos no Parque Estadual do Ibitipoca (MG). *R. Bras. Ci. Solo*, 27:469-481, 2003.
- DICK, D.P.; FERRANTI, E.M. & SANTOS, J.H. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:29-39, 2003.
- DICK, D.P.; GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMOES, M.L. & MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, 124:319-333, 2005.
- DICK, D.P.; KNICKER, H.; ÁVILA, L.G.; INDA JUNIOR, A.V.; GIASSON, E. & BISSANI, C.A. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in Southern Brazil. *Org. Geochem.*, 37:1537-1545, 2006.
- DIECKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, H.; BAYER, C.; DICK, D.P. & KÖGEL-KNABNER, I. Organic N forms of a subtropical Acrisol under no-till cropping systems as assessed by acid hydrolysis and solid state NMR spectroscopy. *Biol. Fert. Soils*, 42:153-158, 2005.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 2006. 306p.
- EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C. & KÖGEL-KNABNER, I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. *Org. Geochem.*, 36:1567-1575, 2005.
- GONÇALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; DICK, D.P.; KNICKER, H.; KLAMT, E. & KÖGEL-KNABNER, I. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*, 116:373-392, 2003.
- KAISER, K. & GUGGENBERGER, G. Sorptive stabilization of organic matter by microporous goethite: Sorption into small pores vs. surface complexation. *Eur. J. Soil Sci.*, 58:45-59, 2007.
- KNICKER, H. & LÜDEMANN, H.D. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. *Org. Geochem.*, 23:329-341, 1995.
- LUTZOW, M.V.; KÖGEL-KNABNER, I.; EKSCHMITT, K.; MATZNER, E. GUGGENBERGER, G.; MARSCHNER, B. & FLESSA, H. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions: A review. *Eur. J. Soil Sci.*, 57:426-445, 2006.
- MALCOLM, R.L. Applications of solid state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy studies of humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R.L. & SWIFT, R.S., eds. Humic substances II, in search of structure. Chichester, John Wiley & Sons, 1989. p.340-372.
- MORENO, J.A. Clima do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Secretaria da Agricultura, Diretoria de Terras e Colonização, Seção de Geografia, 1961. 46p.
- OVERBECK, G.E.; MULLER, S.C.; FIDELIS, A.; PFADENHAUER, J.; PILLAR, V.D.; BLANCO, C.C.; BOLDRINI, I.I.; BOTH, R. & FORNECK, E.D. Brazil's neglected biome: The south brazilian campos. *Persp. Plant Ecol., Evolut. System.*, 9:101-116, 2007.
- SANTOS, C.A.A. Matéria orgânica de Argissolo e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: Distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 105p. (Tese de Doutorado)
- SCHONING, I.; KNICKER, H. & KÖGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in caly fractions of forest soils. *Org. Geochem.*, 36:1378-1390, 2005.
- SCHWESIG, D.; KALBITZ, K. & MATZNER E. Effects of aluminium on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors. *Eur. J. Soil Sci.*, 54:311-322, 2003.
- SILVA, L.B.; DICK, D.P. & INDA JUNIOR, A.V. Solos subtropicais de altitude: Características químicas, teor de matéria orgânica e sua resistência à oxidação química. *Ci. Rural*, 38:1167-1171, 2008.
- STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C. & SCHNEIDER, P. Solos do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002. 126p.
- TAN, K.H. Humic matter in soil and the environment. Principles and controversies. New York, Marcel Dekker, 2003. 385p.