

## Comissão 2.4 - Química do solo

# SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E SUAS INTERAÇÕES COM Fe E Al EM LATOSSOLO SUBTROPICAL SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DE PASTAGEM<sup>(1)</sup>

Graciele Sarante Santana<sup>(2)</sup>, Deborah Pinheiro Dick<sup>(3)</sup>, Aino Victor Ávila Jacques<sup>(4)</sup> & Guilherme da Silva Chitarra<sup>(5)</sup>

### RESUMO

Sistemas de manejo de pastagem baseiam-se em geral na intensidade e pressão de pastejo, na roçada, no melhoramento da fertilidade do solo ou na queima da vegetação. Tendo em vista que o manejo do solo altera a dinâmica da matéria orgânica, este trabalho teve por objetivo avaliar a distribuição do C, do N e das substâncias húmicas, bem como investigar as interações destas com os íons Fe e Al, em Latossolo Vermelho nos seguintes ambientes: pastagem nativa sem queima há 41 anos, pastagem nativa sem queima há oito anos, pastagem nativa com melhoramento da fertilidade do solo e mata nativa. Em amostras coletadas nas profundidades de 0–5, 0–20, 20–40 e 40–60 cm foi realizado o fracionamento químico da matéria orgânica do solo, caracterizadas as substâncias húmicas por espectroscopia de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e quantificados os teores de Fe e Al coextraídos nas frações húmicas. O melhoramento da fertilidade do solo com calagem e adubação proporcionou, na camada superficial, aumento de 24 % do teor de C do solo em relação à pastagem nativa sem queima há oito anos e estimulou a formação de huminas. Nesta pastagem, as substâncias húmicas estavam presentes preferencialmente na forma de ácidos fúlvicos (9,4 g kg<sup>-1</sup>), enquanto na pastagem nativa sem queima há 41 anos os ácidos húmicos foram mais abundantes (11,2 g kg<sup>-1</sup>). Em todos os ambientes, o Fe associou-se preferencialmente aos ácidos húmicos, e o Al, aos ácidos fúlvicos. O melhoramento da fertilidade do solo representa alternativa sustentável em relação à prática da queima na condução de pastagens nativas.

**Termos de indexação:** queimada, melhoramento da fertilidade do solo, óxidos de ferro, infravermelho, composição química das substâncias húmicas.

<sup>(1)</sup> Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor. Recebido para publicação em fevereiro de 2010 e aprovado em dezembro de 2010.

<sup>(2)</sup> Engenheira Agrônoma, Doutoranda em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves 7712, CEP 91540-000 Porto Alegre (RS). E-mail: gsarante@yahoo.com.br

<sup>(3)</sup> Professora Associada do Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS. Professora do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, UFRGS. Bolsista do CNPq. E-mail: dpdick@iq.ufrgs.br

<sup>(4)</sup> Professor Titular do Departamento de Plantas Forrageiras e Agrometeorologia, UFRGS. Pesquisador do CNPq. E-mail: aino@ufrgs.br

<sup>(5)</sup> Graduando do curso de Engenharia Química, UFRGS. E-mail: bluefire@gmail.com

**SUMMARY:** *HUMIC SUBSTANCES AND THEIR INTERACTIONS WITH Fe AND Al IN A SUBTROPICAL OXISOL UNDER DIFFERENT PASTURE MANAGEMENT SYSTEMS*

*Pasture management systems are, in general, based on the grazing intensity and pressure, dry forage cutting, soil fertility improvement or vegetation burning. In view of the influence of soil management systems on soil organic matter (SOM) dynamics, this study aimed to evaluate soil carbon and nitrogen distribution, and to investigate humic substances (HS) and their interactions with Fe and Al ions in a subtropical Oxisol in the following environments: native pasture without burning for the last 41 years, native pasture without burning for 8 years, native pasture amended by liming and fertilization, and native forest. In samples from the layers 0–5, 0–20, 20–40 and 40–60 cm, chemical fractionation was performed the humic substances characterized by infrared spectroscopy and the contents of co-extracted Fe and Al determined. Soil fertility amendment resulted in an increase of 24 % of the C content and stimulated humin formation in the upper 5 cm in comparison to the native pasture without burning for 8 years. In this latter environment, HS were found mostly as fulvic acids (9.4 g kg<sup>-1</sup>) while in the native pasture without burning for 41 years humic acids prevailed (11.2 g kg<sup>-1</sup>). Ionic Fe was mostly associated with humic acids and Al with fulvic acids in all environments. Soil fertility amendment represents a sustainable alternative to the practice of vegetation burning in the management of native pastures.*

*Index terms: burning, soil fertility amendment, iron oxides, infrared, chemical composition of humic substances.*

## INTRODUÇÃO

As pastagens naturais constituem o principal recurso forrageiro para os rebanhos bovino e ovino no Estado do Rio Grande do Sul, sendo importante o desenvolvimento de práticas de manejo que resultem na manutenção ou no aumento de sua produtividade.

Práticas de manejo baseadas na intensidade e pressão de pastejo, roçada, introdução de espécies e correção e adubação do solo, quando bem conduzidas, melhoram a qualidade e aumentam a produção das pastagens nativas (Heringer & Jacques, 2002; Ferreira et al., 2008). A queima da pastagem, embora proibida por lei estadual (Lei nº 9.519, art.28), é uma prática de manejo que tem sido utilizada tradicionalmente após o rigoroso inverno na região dos Campos de Cima da Serra do Rio Grande do Sul. Os benefícios ocasionados pela queima são devido à rápida mineralização da vegetação, levando ao aumento dos teores de nutrientes disponíveis no solo imediatamente após a queima. Contudo, a médio e longo prazo esse efeito cessa e o teor de nutrientes no solo tende a diminuir (Rheinheimer et al., 2003; Dick et al., 2008).

Informações sobre os efeitos da queima na quantidade da matéria orgânica do solo (MOS) são conflitantes, sendo relatado tanto seu aumento (Brye, 2006; Silva & Batalha, 2008; Potes et al., 2010) quanto sua diminuição (Spagnollo, 2004; De La Rosa et al., 2008). Quanto ao efeito na sua qualidade, pode ocorrer formação de estruturas mais recalcitrantes a partir de compostos orgânicos mais lábeis, porém esse

processo depende da intensidade e duração do fogo (González-Pérez et al., 2004; Santín et al., 2008) e também das condições ambientais do local, como velocidade do vento, topografia, umidade do ar e quantidade de resíduos (Certini, 2005).

Alterações das substâncias húmicas devido à ação do fogo podem ocorrer na sua composição química com diminuição das razões H/C e O/C, sugerindo perda dos grupos oxigenados, desidratação e condensação (Fernández et al., 1997; González-Pérez et al., 2004). A queima da vegetação pode alterar também a distribuição dos compartimentos húmicos da MOS, ocasionando aumento da concentração de humina em detrimento daquela de ácidos húmicos e de ácidos fúlvicos (Fernández et al., 1997; Knicker et al., 2005).

Uma alternativa para suprimir a queima da vegetação de pastagens, que contribui para o aumento das emissões de gases do efeito estufa, é o melhoramento da fertilidade do solo por meio de correção da acidez e da adubação, que, além de aumentar a produção da forragem, favorece o desenvolvimento de espécies nativas, que são mais resistentes ao outono/inverno (Ferreira et al., 2008). Embora existam vários relatos sobre a influência dos sistemas de manejo agrícola nas substâncias húmicas (Barreto et al., 2008; Portugal et al., 2008), são escassos, porém, estudos que abordem o efeito do melhoramento da fertilidade de pastagens nessas frações orgânicas.

A complexação de íons como Al, Fe, Cu e Mn, entre outros, com a MOS dissolvida e com ácidos húmicos e fúlvicos pode alterar a sua mobilidade no solo (González-

Pérez et al., 2008). No processo de podzolização, a precipitação de óxidos de Fe e Al em horizontes B de solos aerados é atribuída à mineralização dos ligantes orgânicos e consequente liberação do metal (Buurman & Jongmans, 2005). Já em solos ácidos ou hidromórficos, estes autores alegam que a mineralização da MOS é inibida pela complexação com Fe e com Al. A estabilização da MOS em Cambissolos e Neossolos dos Campos de Cima da Serra, RS, devido à complexação com Al foi verificada recentemente (Silva et al., 2008). Considerando que as interações organominerais e complexos metal-orgânicos alteram a dinâmica da MOS (Dick et al., 2009), essas reações podem alterar o teor e qualidade da MOS em Latossolos, onde existe abundância de óxidos de Fe e elevado teor de Al trocável (Streck et al., 2008).

Visando investigar o efeito do manejo de pastagem no teor e na composição da MOS, este trabalho avaliou a distribuição do C e N no solo, quantificou e caracterizou as substâncias húmicas, bem como suas interações com íons Fe e Al, em Latossolo Vermelho distroférico típico sob três sistemas de manejo de pastagem na região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra, RS. Para fins de comparação da vegetação nativa da área, foi incluído no estudo o ambiente de mata nativa.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Descrição da área de estudo e caracterização das amostras

O trabalho foi realizado no município de André da Rocha (28° 38' S e 51° 34' O), na região fisiográfica dos Campos de Cima da Serra, RS, localizado a 900 m acima do nível do mar. O clima da região é mesotérmico, com temperatura média anual de 14,1 °C e precipitação pluvial de 2.470 mm ano<sup>-1</sup> (Streck et al., 2008). O solo, de origem basáltica, apresenta textura argilosa e é classificado como Latossolo Vermelho distroférico típico (Embrapa, 2006).

Os ambientes selecionados para as avaliações constaram de mata nativa (MN); pastagem nativa sem queima e sem roçada há 41 anos e com lotação de 1,2 animal ha<sup>-1</sup> (PN), pastagem nativa sem queima e sem roçada há oito anos e com lotação de 0,5 animal ha<sup>-1</sup> (PQ) e pastagem nativa com aplicação de calcário e fertilizante no solo (PM) sem queima há 41 anos e com lotação de 1,2 animal ha<sup>-1</sup> (PM). A PM recebeu aplicação de calcário anualmente por um período de sete anos (totalizando 8 Mg ha<sup>-1</sup>) e 200 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de adubo da fórmula 05-30-15 até o quarto ano. Depois disso, realizou-se adubação de manutenção, onde foram aplicados 100 kg ha<sup>-1</sup> da mesma formulação por um período de 10 anos, quando foi realizada a coleta. A vegetação das áreas de pastagem era constituída principalmente por espécies das famílias Poaceae, Asteraceae e Fabaceae, totalizando estas três famílias 70 % das espécies identificadas (Heringer, 2000).

Em cada ambiente, foi selecionada uma área representativa de 150 x 150 m em posição semelhante na paisagem e, aleatoriamente, foram demarcados três locais para a abertura de trincheiras de aproximadamente 1 x 1 m de superfície e 1,5 m de profundidade. Em cada uma das trincheiras foi realizada a coleta de amostras deformadas de solo nas profundidades de 0–20, 20–40 e 40–60 cm, para compor a amostra da repetição de campo. Para avaliar o efeito do manejo na MOS da superfície, foram coletadas adicionalmente amostras da camada de 0–5 cm em cada ambiente. As amostras de solo foram destorroadas, secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm, sendo determinados em cada repetição de campo os atributos químicos (Tedesco et al., 1995) e a distribuição granulométrica (Embrapa, 1997) (Quadro 1). Foram determinados os teores de Fe e de Al associados aos óxidos pedogênicos (Fe<sub>d</sub> e Al<sub>d</sub>) (Inda Junior & Kämpf, 2003) e os associados aos óxidos de baixa cristalinidade (Fe<sub>o</sub> e Al<sub>o</sub>) (Schwertmann, 1964) (Quadro 1). Os teores de C e N foram determinados por combustão seca (Perkin Elmer 2400), sendo calculada a relação C/N.

### Quantificação e purificação das substâncias húmicas e determinação de Fe e Al co-extraídos

As substâncias húmicas foram extraídas segundo o método da solubilização em meio básico (Dick et al., 1998). A uma massa de 0,8 g de solo foram adicionados 30 mL de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e procedeu-se à agitação (2 h). Após centrifugação (1.529 g, 15 min), o extrato ácido foi separado; o procedimento foi repetido mais duas vezes, e o volume total do extrato, medido. A seguir, no resíduo resultante da extração ácida, realizaram-se cinco a seis extrações sequenciais com 30 mL de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> sob agitação (três horas) até o sobrenadante ficar incolor. O extrato alcalino contendo as substâncias húmicas solúveis (SHs) teve seu volume medido e foi retirada uma alíquota (10 mL) para análise de C, Fe e Al. A solução alcalina foi acidificada a pH 2,0 com HCl 4 mol L<sup>-1</sup>, deixada em repouso por 24 h e, após, centrifugada para separação dos ácidos fúlvicos (AF - sobrenadante) e ácidos húmicos (AH - precipitado). O volume do extrato de AF foi medido, e uma alíquota (2 mL) foi retirada para análise de C, Fe e Al. Os teores de C no extrato ácido (C<sub>HCl</sub>), no extrato das substâncias húmicas solúveis (C<sub>SHs</sub>) e no extrato de ácidos fúlvicos (C<sub>AF</sub>) foram quantificados, determinando-se a absorvância em 580 nm (Shimadzu – UV-160 A) após oxidação do C com dicromato de K em meio ácido a 60 °C durante 4 h (Dick et al., 1998). O teor de C do solo referente aos ácidos húmicos (C<sub>AH</sub>) foi calculado a partir da equação: C<sub>AH</sub> = C<sub>SHs</sub> – C<sub>AF</sub>. O teor de C na forma de huminas (C<sub>HU</sub>) foi obtido por: C<sub>HU</sub> = C – (C<sub>SHs</sub> + C<sub>HCl</sub>), em que C é o teor de C total do solo.

Os AF foram purificados por passagem em coluna contendo resina DAX-8. Após retenção dos AF, a coluna foi lavada com dois volumes de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>

**Quadro 1. Atributos químicos, análise granulométrica e teores de ferro e alumínio extraídos com DCB ( $Fe_d$  e  $Al_d$ ) e um Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Prof.	pH <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	CTC <sub>ef</sub>	m	Argila	Silte	Areia	Fe <sub>d</sub>	Al <sub>d</sub>
	cm		cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>					%				g kg <sup>-1</sup>	
PN	0–5	4,6	2,8	2,1	0,7	2,6	8,3	32	63	27	8	55,1	9,9
	0–20	4,6	2,6	1,4	0,6	3,7	8,3	44	56	31	10	55,3	10,3
	20–40	4,7	2,0	0,4	0,4	4,4	7,2	60	58	29	8	58,4	11,1
	40–60	4,7	1,9	0,2	0,1	5,1	7,3	69	68	22	6	61,2	11,5
PQ	0–5	4,7	1,3	1,2	0,3	4,9	7,7	64	64	28	10	60,9	10,4
	0–20	4,7	0,8	0,7	0,2	5,8	7,5	78	56	34	12	56,5	10,9
	20–40	4,7	0,4	0,2	0,1	5,6	6,3	90	63	33	11	60,4	11,2
	40–60	4,7	0,3	0,1	0,1	6,0	6,5	94	73	26	4	66,1	12,3
PM	0–5	4,9	8,6	5,4	0,4	0,8	15,2	5	55	35	10	47,6	9,0
	0–20	5,1	8,5	4,1	0,2	0,6	13,4	5	54	36	10	49,9	9,5
	20–40	4,8	5,3	2,5	0,1	1,7	9,6	18	61	31	8	56,3	10,9
	40–60	4,4	2,0	1,4	< 0,1	4,6	8,0	57	74	21	5	65,5	12,0
MN	0–5	4,2	2,4	1,0	0,2	5,5	9,2	60	61	30	8	69,7	11,1
	0–20	4,2	0,9	0,4	0,1	6,7	8,1	83	55	36	9	62,8	9,9
	20–40	4,4	0,2	0,1	0,1	7,5	7,9	95	64	29	7	50,4	9,3
	40–60	4,5	0,2	0,1	0,1	7,3	7,6	96	72	23	5	57,7	9,3

e os AF foram eluídos com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O extrato de AF foi acidificado até pH 2 com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e submetido à agitação magnética por uma hora, para assegurar protonação de grupos carboxílicos e liberação de metais complexados. Após diálise contra água destilada em membranas de “cut-off” de 1 kDa (Sigma Aldrich) até teste negativo para cloreto com AgNO<sub>3</sub>, foi retirada uma alíquota de 2,5 mL para determinação de Fe e Al nesta fração (AFp), e a suspensão foi seca em estufa a 60 °C. Amostras de AH e HU foram purificadas, empregando-se, respectivamente, solução de HF/HCl 5 % (v/v) e HF 10 % (v/v) (Dick et al., 2003).

As determinações de Fe e de Al foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica (Perkin-Elmer 240).

### Espectroscopia de Infravermelho

As substâncias húmicas purificadas foram analisadas (duplicatas) por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu FTIR 8300) em pastilhas de KBr (1 mg amostra: 100 mg KBr, 32 scans, resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, intervalo espectral de 4.000 a 400 cm<sup>-1</sup>). A atribuição das bandas de absorção foi realizada segundo Tan (1996), sendo calculado o índice de aromaticidade ( $I_{1630}/I_{2920}$ ) (Chefetz et al., 1996). A intensidade foi obtida pelo programa do espectrômetro, após estabelecer a linha de base entre 1.696 e 1.530 cm<sup>-1</sup> e entre 3.000 e 2.800 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. As intensidades relativas das principais bandas de absorção foram calculadas segundo Gerzabek et al. (2006), dividindo-se a intensidade corrigida de um dado pico (p.ex., em

torno de 2.920, 1.720, 1.630, 1.540 e 1.070–1.030 cm<sup>-1</sup>) pela soma das intensidades de todos os picos e multiplicando por 100 %. Os limites (cm<sup>-1</sup>) para determinação da base para cada pico foram estabelecidos como segue (base1/pico/base2): 1.800/1.720/1.700; 1.560/1.540/1.490; e 1.190/1.070–1.030/900.

### Análise estatística

Os resultados foram analisados por meio de estatística descritiva, obtendo-se a média e o desvio-padrão dos diferentes atributos avaliados, verificando-se, assim, a variação desses atributos em relação aos ambientes estudados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Distribuição de C e N e relação C/N

Os teores de C e de N variaram entre 18 a 60 g kg<sup>-1</sup> C e entre 0,5 a 4,5 g kg<sup>-1</sup> N, decrescendo gradualmente em profundidade (Quadro 2). O teor de C na camada de 0–5 cm superou o verificado para a respectiva camada de 0–20 cm, evidenciando a importante contribuição da camada superficial do solo para a concentração de MOS na camada de 20 cm de espessura.

Nos ambientes sob pastagem, o maior valor de C na camada de 0–5 cm ocorreu na pastagem nativa melhorada com calagem e adubação, superando os valores observados em PQ (Quadro 2). Esse resultado pode estar relacionado com o maior aporte de resíduos

**Quadro 2. Teor de C e de N e relação C/N em perfis de Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Profundidade	C	N	C/N
	cm	g kg <sup>-1</sup>		
PN	0–5	48,5 ± 8,5	2,8 ± 0,5	17 ± 3,0
	0–20	32,2 ± 3,7	1,7 ± 0,3	19 ± 1,3
	20–40	25,7 ± 1,1	1,0 ± 0,4	30 ± 12,6
	40–60	18,3 ± 1,4	0,5 ± 0,1	36 ± 9,8
	Média 0-60 cm	25,4 ± 6,4	1,1 ± 0,6	28,5 ± 10,9
PQ	0–5	42,7 ± 4,4	2,3 ± 0,1	19 ± 1,7
	0–20	31,9 ± 0,6	1,0 ± 0,2	34 ± 7,2
	20–40	25,1 ± 2,4	1,1 ± 0,2	24 ± 5,1
	40–60	19,6 ± 2,1	0,9 ± 0,4	24 ± 11,7
	Média 0-60 cm	25,6 ± 5,6	1,0 ± 0,3	27,6 ± 8,8
PM	0–5	56,5 ± 8,8	3,4 ± 0,4	16 ± 1,4
	0–20	31,5 ± 2,6	1,5 ± 0,2	21 ± 3,1
	20–40	24,2 ± 1,6	1,1 ± 0,4	26 ± 13,3
	40–60	19,7 ± 0,4	0,5 ± 0,1	40 ± 9,2
	Média 0-60 cm	25,1 ± 5,4	1,0 ± 0,5	29,3 ± 12,1
MN	0–5	60,4 ± 7,9	4,5 ± 1,1	14 ± 2,1
	0–20	41,0 ± 5,6	2,7 ± 0,5	15 ± 0,7
	20–40	24,2 ± 2,8	1,3 ± 1,0	25 ± 13,4
	40–60	18,8 ± 0,5	0,7 ± 0,2	28 ± 5,6
	Média 0-60 cm	28,0 ± 10,5	1,6 ± 1,1	22,5 ± 9,3

superficiais em PM, decorrente da maior produção de forragem, conforme observado por Silva et al. (2004), que resulta dos bons níveis de fertilidade nesse ambiente (Quadro 1). Em contrapartida, quando considerados os primeiros 20 cm, não foram observadas diferenças entre os ambientes, tampouco ao longo do perfil.

No solo sob mata, os teores de C e de N superaram os de PN apenas na camada de 0–20 cm (Quadro 2), indicando que a elevada contribuição do aporte da parte aérea para a formação da MOS, usualmente observado em ambiente de floresta (Ferreira et al., 2007), se verificou além dos 5 cm superficiais.

A relação C/N variou de 14 a 19 na camada de 0–5 cm, com exceção do ambiente PQ, onde aumentou em profundidade (Quadro 2). Esse resultado diverge do observado para Latossolos subtropicais sob campo nativo (Dick et al., 2005) e pode estar relacionado com a MOS residual formada no passado pela queima periódica da vegetação. Na camada de 0–5 cm, onde o aporte de resíduo vegetal é constante, a MOS formada recentemente e sem a ação do fogo provoca efeito de diluição na relação C/N, diminuindo-a. Aumento da relação C/N na MOS em virtude de queima periódica de vegetação foi observado por outros autores em solos sob pastagem de regiões subtropicais (Brye, 2006).

No ambiente PQ, onde a ação fogo foi suspensa mais recentemente, a relação C/N na camada de 0–

20 cm foi superior à observada na mesma camada nos outros ambientes, bem como superior ao valor obtido para a camada de 0–5 cm desse ambiente (Quadro 2). O elevado desvio-padrão dos valores de razão C/N indica heterogeneidade da composição química da MOS, corroborando a presença de material recalcitrante residual. No ambiente da mata, os valores altos de C/N nas camadas mais profundas do que 20 cm devem-se à presença de fragmentos de MOS recalcitrante formada no passado pela queima da vegetação original de pastagem (Behling & Pillar, 2007).

### Distribuição da MOS em compartimentos químicos

O teor de C<sub>HCl</sub> variou entre 0,3 e 2,5 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 3) e contribuiu com 1,1 a 7,6 % do C total do solo (Quadro 4). O teor de C nesse extrato corresponde a compostos hidrofílicos menores do que as estruturas de ácidos húmicos e fúlvicos, solúveis em meio ácido e que são principalmente oriundos da atividade microbiana e da exsudação de raízes (Potes et al., 2010). Esses compostos, que são quimicamente mais lábeis do que as substâncias húmicas, estão associados fracamente à fração mineral, como também entre si, por meio de pontes de cátions de esfera externa (Dick et al., 1998).

No ambiente PQ, o teor (C<sub>HCl</sub>) e a proporção (relação C<sub>HCl</sub>/C) desses compostos lábeis ao longo do perfil do

solo foram menores do que em PN (Quadros 3 e 4). No ambiente de pastagem nativa melhorada com calagem e adubação, os teores de  $C_{HCl}$  foram semelhantes aos da PN nas camadas de 0–5 e 40–60 cm, porém a proporção  $C_{HCl}/C$  foi sempre inferior em PM (Quadros 3 e 4). Enquanto nos ambientes PN e PM a proporção de compostos orgânicos mais lábeis aumenta em profundidade, sugerindo migração, no ambiente PQ o comportamento é inverso (Quadro 4). No ambiente de mata nativa, os teores de  $C_{HCl}$  e a proporção ( $C_{HCl}/C$ ) foram semelhantes aos de PN (Quadros 3 e 4).

Os teores de SHs não diferiram entre os ambientes na camada de 0–5 cm (Quadro 3). Entretanto, no ambiente PM, o  $C_{SHs}$  foi inferior aos teores observados em PQ e em PN nas camadas de 0–20 e 20–40 cm, indicando menor formação de substâncias húmicas solúveis no campo submetido à calagem e adubação. Esse comportamento é corroborado pela razão  $C_{SHs}/C$ , que, nessas camadas de 20 cm, variaram de 51 a 78 % em PQ e PN e de 37 a 39 % em PM (Quadro 4).

O teor de SHs no ambiente de mata diferiu de PN apenas na camada de 20–40 cm (Quadro 3), porém a proporção de  $C_{SHs}/C$  foi sempre inferior no ambiente MN. Essa razão apresenta valores semelhantes aos observados em PM, aumentando também em profundidade (Quadro 4).

A fração humina, que contribuiu com mais de 50 % para o C do solo na camada de 0–5 cm (Quadro 4), decresceu em profundidade em todos os ambientes (Quadro 3), concordando com os resultados obtidos por Melo & Schefer (2009). Em geral, a variação de  $C_{HU}/C$  foi inversa à observada para  $C_{SHs}/C$  e diminuiu gradativamente em profundidade nos ambientes PM e MN (Quadro 4).

O ambiente PQ apresentou em média maior teor de AF ( $C_{AF} = 9,4 \text{ g kg}^{-1}$ ) quando comparado ao PN ( $C_{AF} = 4,4 \text{ g kg}^{-1}$ ). Comportamento inverso ocorreu com AH, onde a média de  $C_{AH}$  foi menor em PQ quando comparado a PN (Quadro 3). Portanto, apesar de o teor de SHs ser semelhante nesses dois ambientes, a sua distribuição nos compartimentos húmicos difere:  $C_{AF}/C$  varia entre 10 e 18 % em PN e entre 13 e 63 % em PQ (Quadro 4). Adicionalmente, a razão  $C_{AH}/C_{AF}$  é sempre maior no ambiente PN e, com exceção da camada de 0–5 cm, atinge valores menores do que a unidade em PQ. Esses resultados indicam uma diferente dinâmica de formação de AH e de AF; no ambiente alterado pelo fogo, até há oito anos a formação de AF foi favorecida em detrimento de AH. A maior proporção de micelas húmicas de maior tamanho (AH) em PN pode ser indicativo de maior estabilização da MOS nesse ambiente. Essa hipótese baseia-se na proposta de estrutura de matéria orgânica

**Quadro 3. Distribuição dos compartimentos químicos do carbono (C) em Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Profundidade	$C_{HCl}$	$C_{SHs}$	$C_{AF}$	$C_{AH}$	$C_{HU}$
	cm	$\text{g kg}^{-1}$				
PN	0–5	1,9 ± 0,1	20,3 ± 3,2	4,8 ± 0,6	15,6 ± 2,9	26,3 ± 8,4
	0–20	2,5 ± 0,7	19,3 ± 2,6	5,0 ± 1,4	14,2 ± 2,2	10,5 ± 5,0
	20–40	1,5 ± 0,4	13,0 ± 1,3	4,7 ± 1,3	8,3 ± 1,5	11,2 ± 1,2
	40–60	1,1 ± 0,5	10,1 ± 1,9	3,3 ± 0,7	6,8 ± 1,8	7,0 ± 3,0
	Média 0-60 cm	1,7 ± 0,7	15,7 ± 4,4	4,4 ± 1,3	11,2 ± 3,7	13,7 ± 3,5
PQ	0–5	0,9 ± 0,1	20,0 ± 4,9	5,6 ± 1,2	14,4 ± 5,5	21,8 ± 8,3
	0–20	0,7 ± 0,1	17,1 ± 3,7	10,8 ± 5,7	6,4 ± 3,9	14,1 ± 4,0
	20–40	0,3 ± 0,1	19,7 ± 4,3	15,7 ± 3,3	3,9 ± 2,3	5,2 ± 3,1
	40–60	0,3 ± 0,1	10,9 ± 3,8	5,7 ± 0,3	5,2 ± 3,5	8,4 ± 4,9
	Média 0-60 cm	0,5 ± 0,2	16,9 ± 5,2	9,4 ± 5,5	7,5 ± 3,1	12,4 ± 5,3
PM	0–5	1,3 ± 0,7	20,2 ± 3,3	8,3 ± 1,1	11,9 ± 2,4	34,9 ± 4,9
	0–20	0,3 ± 0,2	11,7 ± 0,2	5,0 ± 2,2	6,7 ± 2,0	19,4 ± 2,4
	20–40	0,3 ± 0,3	9,5 ± 0,3	4,1 ± 0,3	5,4 ± 0,1	14,4 ± 1,6
	40–60	1,1 ± 0,2	10,6 ± 0,1	4,4 ± 0,6	6,2 ± 0,7	8,0 ± 0,2
	Média 0-60 cm	0,7 ± 0,4	13,0 ± 1,0	5,4 ± 1,2	7,5 ± 1,2	19,2 ± 5,1
MN	0–5	1,9 ± 0,3	23,2 ± 1,0	9,3 ± 0,5	14,0 ± 0,5	35,3 ± 7,2
	0–20	1,2 ± 0,6	15,1 ± 2,0	7,5 ± 0,9	7,6 ± 1,3	24,7 ± 3,4
	20–40	1,3 ± 0,8	9,7 ± 0,8	5,9 ± 0,4	3,8 ± 0,5	13,2 ± 4,2
	40–60	1,2 ± 0,5	9,6 ± 1,1	5,7 ± 0,2	3,9 ± 1,3	8,1 ± 2,1
	Média 0-60 cm	1,4 ± 0,6	14,4 ± 3,0	7,1 ± 1,0	7,3 ± 2,1	20,3 ± 7,9

$C_{HCl}$ ,  $C_{SHs}$ ,  $C_{AF}$ ,  $C_{AH}$  e  $C_{HU}$  representam os teores de carbono contido nos extratos ácido, de substâncias húmicas solúveis e de ácidos fúlvicos, e os contidos sob forma de ácidos húmicos e huminas, respectivamente.

**Quadro 4. Proporção dos compartimentos químicos do C do solo de Latossolo Vermelho distroférrico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Profundidade	$C_{HCl}/C$	$C_{SHs}/C$	$C_{AF}/C$	$C_{AH}/C$	$C_{HU}/C$	$C_{AH}/C_{AF}$
	cm	%					
PN	0–5	3,9	42	9,8	32	54	3,3
	0–20	7,6	60	16	44	32	2,8
	20–40	5,7	51	18	32	44	1,8
	40–60	6,2	55	18	37	38	2,1
PQ	0–5	2,1	47	13	34	51	2,6
	0–20	2,2	54	34	20	44	0,6
	20–40	1,2	78	63	16	20	0,2
	40–60	1,6	55	29	26	43	0,9
PM	0–5	2,4	36	15	21	62	1,4
	0–20	1,1	37	16	21	62	1,3
	20–40	1,4	39	17	22	59	1,3
	40–60	5,5	54	22	31	41	1,4
MN	0–5	2,9	36	14	21	54	1,5
	0–20	2,9	37	18	19	60	1,0
	20–40	5,4	40	24	16	54	0,6
	40–60	6,3	51	30	20	43	0,7

$C_{HCl}/C$ ,  $C_{SHs}/C$ ,  $C_{AF}/C$ ,  $C_{AH}/C$  e  $C_{HU}/C$  representam a proporção dos teores de carbono contido nos compostos de baixo peso molecular, nas substâncias húmicas solúveis, frações de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas, em relação ao carbono total do solo.

de Kleber et al. (2007), onde a fração hidrofóbica da MOS posiciona-se no interior da micela e os grupos hidrofílicos localizam-se na parte externa. Quanto maior a porção hidrofóbica, maior o tamanho da micela e, portanto, maior sua estabilidade.

A menor abundância de  $C_{SHs}$  nas camadas de 0–20 e 20–40 cm no ambiente PM em relação à PN é causada pelo menor teor de  $C_{AH}$  no ambiente de pastagem nativa melhorada com calagem e adubação. O empobrecimento relativo de AH ( $21 \leq C_{AH}/C \leq 31$  %) em PM, quando comparado a PN ( $32 \leq C_{AH}/C \leq 44$  %), reflete-se na razão  $C_{AH}/C_{AF}$ , que variou em torno de 1,3 em PM, enquanto em PN foi  $\geq 1,8$  (Quadro 4). Portanto, em comparação ao ambiente de pastagem nativa, o melhoramento do campo com calagem e adubação tende a diminuir as micelas húmicas.

O teor de AH nas camadas de 0–20 e 20–40 cm de MN foi menor do que em PN (Quadro 3), e a maior abundância de AF em ambiente de mata é evidenciada pelos valores de  $C_{AH}/C_{AF} \leq 1,5$  (Quadro 4). A formação preferencial de AF em Latossolo Vermelho-Amarelo sob mata nativa em comparação a ambiente de pastagem foi reportada recentemente por Martins et al. (2009).

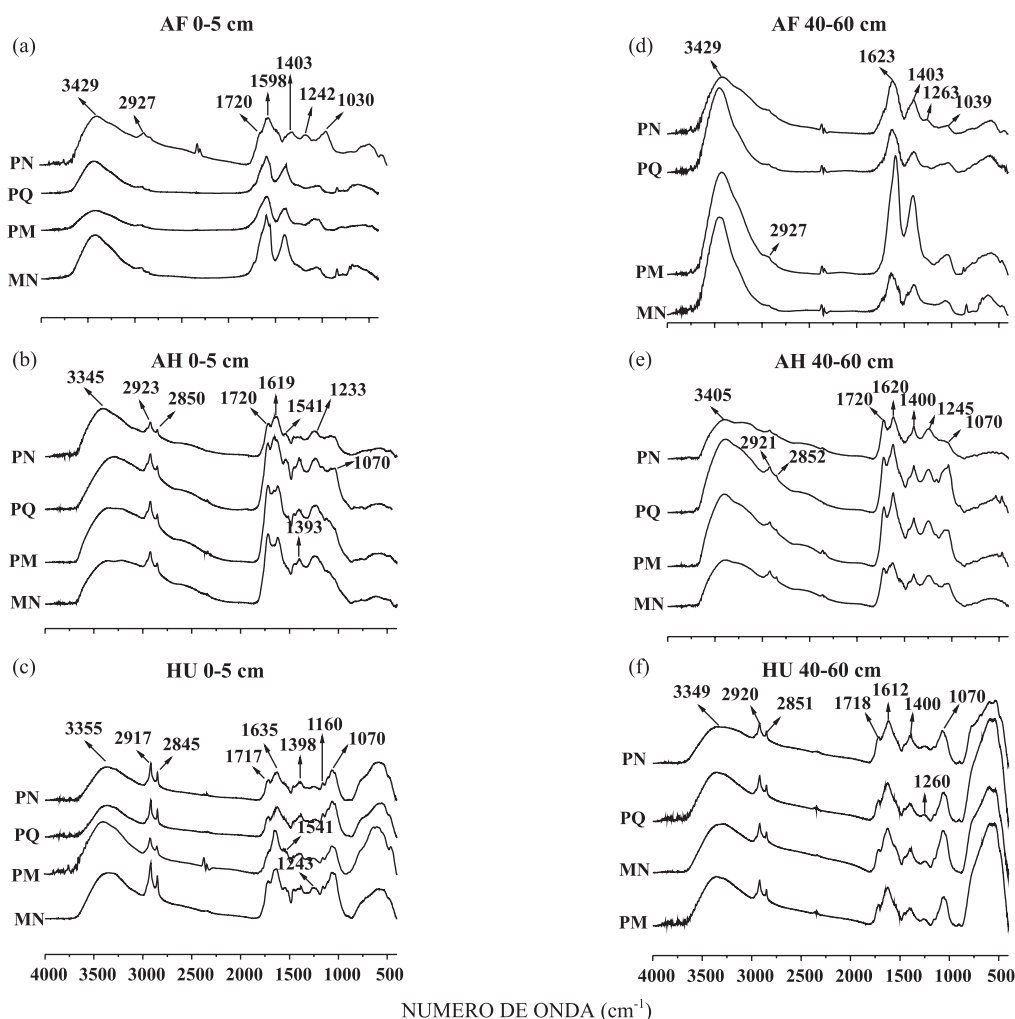
#### Comportamento espectral das substâncias húmicas

Os espectros de FTIR de AH e HU purificados da camada de 0–5 cm apresentaram o mesmo padrão (Figura 1b e c), sendo identificadas as seguintes bandas de absorção e respectivas atribuições: banda larga em  $3.345\text{--}3.355\text{ cm}^{-1}$  atribuída aos grupamentos

OH em ponte; banda na região de  $2.923\text{--}2.845\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-H alifático; banda em  $1.720\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico; banda na região em  $1.635\text{--}1.619$  atribuída ao estiramento C=C aromático; banda em torno de  $1.541\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação N-H e ao estiramento C=N; bandas em torno de  $1.400\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento C-H alifático; banda em  $1.233\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico; e pico em  $1.070\text{ cm}^{-1}$  correspondente aos estiramentos C-O de carboidratos.

A presença de fração inorgânica nas amostras de AH e HU da camada de 40–60 cm, mesmo após sua purificação, interferiu nas absorbâncias da região entre 1.500 e 1.000 (Figura 1e,f), inviabilizando a análise das intensidades relativas.

Nos ambientes de pastagem, a fração de AH da camada de 0–5 cm apresentou maior valor de  $IR_{1720}$  em PM. Esse resultado pode ser devido à maior oxidação da MOS, decorrente da atividade microbiana mais intensa nesse ambiente, resultante dos bons níveis de fertilidade, da menor saturação de Al e do maior pH (Fuentes et al., 2006). O AH do ambiente PQ diferiu dos demais por apresentar maior valor de  $IR_{1070}$ , indicando maior proporção de estruturas tipo carboidratos nesse ambiente (Quadro 5), concordando com os resultados de Potes et al. (2010) obtidos em Neossolos submetidos periodicamente à ação do fogo. O AH de mata nesta camada apresentou maior valor de  $IR_{1720}$  e de  $IR_{1630}$  e menor valor de  $IR_{1070}$  do que os ambientes PN e PQ (Quadro 5). A maior abundância



**Figura 1. Espectros de FTIR das frações de: ácidos fúlvicos (AF) (a), ácidos húmicos (AH) (b) e humina (HU) (c) da camada de 0–5 cm e de AF (d), AH (e) e de HU (f) da camada de 40–60 cm de Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN).**

de estruturas aromáticas carboxiladas e menor de carboidratos na MOS da MN provavelmente é devido a estruturas derivadas de lignina presente nesse ambiente (Shrestha et al., 2008).

Na fração HU da camada de 0–5 cm de PQ, o valor de  $IR_{1070}$  foi maior do que em PN, repetindo-se o comportamento observado para AH. Tanto no ambiente PM como no MN não foram detectadas diferenças nas intensidades relativas de HU em relação a PN (Quadro 5). Os maiores valores de  $IR_{1070}$  nas HU em comparação aos AH podem ser tanto devido à maior abundância de estruturas tipo carboidratos, que estariam encapsuladas nos nichos hidrofóbicos, como também pode ser um artefato. A permanência de grupos silicatos nesta fração, apesar de sua purificação, absorve na região de  $1.030\text{ cm}^{-1}$ , acarretando superestimação da banda em  $1.070\text{ cm}^{-1}$ .

As amostras de AH de mata e HU de pastagem nativa melhorada com calagem e adubação

apresentaram os maiores valores de índice de aromaticidade na camada de 0–5 cm, confirmando tendência constatada pelas intensidades relativas (Quadro 5). Em todos os ambientes e nas duas frações analisadas, o índice  $I_{1630}/I_{2920}$  aumentou em profundidade, indicando aumento do caráter aromático, corroborando resultados obtidos anteriormente em Latossolos subtropicais (Dick et al., 2005).

Os espectros de AF em ambas as profundidades caracterizaram-se por apresentar bandas proeminentes de carboxilato, apesar do processo de purificação, o que inviabilizou o cálculo dos índices de FTIR.

#### **Teores de Fe e de Al associados às frações húmicas**

O teor de Fe determinado no extrato de HCl foi considerado como devido principalmente à associação



com compostos orgânicos de baixo peso molecular. Uma possível contribuição da forma trocável pode estar ocorrendo, porém, em Latossolos, devido ao predomínio de Fe na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os teores de Fe trocável são baixos (Streck et al., 2008).

Os teores de Fe<sub>HCl</sub> variaram de 0,14 a 1,56 g kg<sup>-1</sup> e decresceram em profundidade em todos os ambientes

(Quadro 6). Em média, os valores de Fe<sub>HCl</sub> foram maiores nos ambientes PN e PQ e menores em MN e PM (Quadro 6).

A razão Fe<sub>HCl</sub>/Fe<sub>o</sub> variou de 0,05 a 0,82 (Quadro 7), o que indica que parte de Fe extraído por oxalato em meio ácido (pH = 3) pode ser proveniente da forma de Fe associado aos compostos orgânicos lábeis.

**Quadro 5. Intensidades relativas e índice de aromaticidade de ácidos húmicos (AH) e humina (HU), nas profundidades de 0–5 e 40–60 cm, em Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Fração	(%)					I <sub>1630</sub> /I <sub>2920</sub>	
		IR <sub>2920</sub>	IR <sub>1720</sub>	IR <sub>1630</sub>	IR <sub>1540</sub>	IR <sub>1070</sub>	0-5 cm	40-60 cm
		0-5 cm						
PN	AH	24,2 ± 0,9	21,6 ± 0,8	29,1 ± 2,0	8,8 ± 0,7	16,4 ± 2,5	1,2 ± 0,1	4,6 ± 1,0
PQ		20,8 ± 5,1	21,5 ± 1,0	24,9 ± 6,6	9,0 ± 4,3	23,8 ± 3,7	1,2 ± 0,6	3,1 ± 0,2
PM		25,5 ± 5,3	27,1 ± 1,6	26,2 ± 2,7	8,9 ± 4,1	12,4 ± 0,1	1,0 ± 0,4	4,4 ± 0,5
MN		22,3 ± 1,4	28,4 ± 4,6	32,3 ± 0,2	8,9 ± 3,0	8,1 ± 3,1	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,4
PN	HU	28,6 ± 8,8	9,3 ± 0,5	26,2 ± 7,3	7,6 ± 6,2	28,3 ± 4,1	0,9 ± 0,6	1,9 ± 1,2
PQ		29,6 ± 7,4	10,5 ± 1,3	25,8 ± 4,5	1,9 ± 0,5	32,1 ± 1,0	0,9 ± 0,4	1,7 ± 0,8
PM		21,7 ± 2,9	7,7 ± 1,9	36,0 ± 2,7	8,2 ± 0,9	26,3 ± 0,8	1,7 ± 0,3	2,3 ± 1,8
MN		33,1 ± 3,2	10,8 ± 0,6	21,7 ± 5,0	6,8 ± 0,3	27,7 ± 2,2	0,7 ± 0,2	1,8 ± 1,6

**Quadro 6. Teor de Fe<sub>HCl</sub>, Fe<sub>SHs</sub>, Fe<sub>AF</sub>, Fe<sub>AH</sub>, Al<sub>HCl</sub>, Al<sub>SHs</sub>, Al<sub>AF</sub>, Al<sub>AH</sub> e razões molares em Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Prof. cm	Fe <sub>(HCl)</sub>	Fe <sub>(SHs)</sub>	Fe <sub>(AF)</sub>	Fe <sub>(AH)</sub>	Al <sub>(HCl)</sub>	Al <sub>(SHs)</sub>	Al <sub>(AF)</sub>	Al <sub>(AH)</sub>	Al/Fe		
										AH	AF	AF <sub>p</sub>
		g kg <sup>-1</sup>								mol mol <sup>-1</sup>		
PN	0–5	1,56 ± 0,01	0,57 ± 0,03	0,06 ± 0,00	0,51 ± 0,03	2,82 ± 0,12	21,27 ± 2,04	17,16 ± 1,31	4,11 ± 1,78	17	593	24
	0–20	0,90 ± 0,04	0,42 ± 0,06	0,04 ± 0,01	0,38 ± 0,07	2,95 ± 0,35	22,42 ± 0,89	17,44 ± 3,19	4,98 ± 4,07	27	880	107
	20–40	0,73 ± 0,03	0,27 ± 0,02	0,04 ± 0,02	0,23 ± 0,02	3,16 ± 0,09	22,75 ± 0,73	19,85 ± 0,11	2,90 ± 0,83	26	1086	21
	40–60	0,49 ± 0,07	0,09 ± 0,02	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,03	3,17 ± 0,24	22,79 ± 2,78	21,26 ± 1,92	1,52 ± 1,07	79	1089	208 <sup>(1)</sup>
Média 0-60 cm		0,92 ± 0,18	0,34 ± 0,15	0,04 ± 0,01	0,29 ± 0,15	3,02 ± 0,24	22,30 ± 1,52	18,93 ± 2,50	3,38 ± 2,62	44	1018	112
PQ	0–5	1,02 ± 0,16	0,59 ± 0,04	0,11 ± 0,00	0,48 ± 0,04	3,52 ± 0,27	19,94 ± 2,59	19,73 ± 3,83	0,66 ± 1,14	3	381	8
	0–20	0,88 ± 0,02	0,45 ± 0,04	0,10 ± 0,01	0,35 ± 0,04	3,61 ± 0,23	21,15 ± 1,93	18,97 ± 0,35	2,18 ± 1,58	13	407	28
	20–40	0,66 ± 0,07	0,22 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,18 ± 0,01	3,85 ± 0,20	22,49 ± 2,78	21,42 ± 2,22	1,07 ± 0,86	12	1160	279 <sup>(1)</sup>
	40–60	0,52 ± 0,10	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,02	4,03 ± 0,29	24,31 ± 3,64	23,11 ± 4,46	1,43 ± 2,04	148	1960	1381 <sup>(1)</sup>
Média 0-60 cm		0,77 ± 0,17	0,32 ± 0,18	0,07 ± 0,03	0,26 ± 0,15	3,75 ± 0,28	21,97 ± 2,84	20,81 ± 3,08	1,33 ± 1,45	58	1176	563
PM	0–5	0,51 ± 0,15	1,04 ± 0,09	0,12 ± 0,02	0,92 ± 0,08	1,41 ± 0,46	14,61 ± 0,82	12,51 ± 0,67	2,10 ± 0,76	5	214	24
	0–20	0,33 ± 0,09	0,48 ± 0,11	0,08 ± 0,02	0,40 ± 0,10	1,50 ± 0,18	16,15 ± 0,98	13,01 ± 0,58	3,14 ± 0,61	16	327	7
	20–40	0,24 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,10 ± 0,03	0,06 ± 0,04	1,97 ± 0,18	18,51 ± 1,11	16,68 ± 0,20	1,42 ± 1,70	49	358	159 <sup>(1)</sup>
	40–60	0,18 ± 0,02	0,08 ± 0,00	0,09 ± 0,00	n.d.	2,20 ± 0,07	21,85 ± 2,10	18,10 ± 0,91	3,74 ± 1,31	139 <sup>(2)</sup>	401	0 <sup>(1)</sup>
Média 0-60 cm		0,31 ± 0,08	0,44 ± 0,19	0,10 ± 0,02	0,46 ± 0,19	1,77 ± 0,34	17,78 ± 2,79	15,07 ± 2,34	2,6 ± 1,53	68	362	55
MN	0–5	0,38 ± 0,07	1,57 ± 0,06	0,14 ± 0,03	1,43 ± 0,06	1,95 ± 0,07	13,57 ± 0,51	10,86 ± 0,93	2,71 ± 0,45	4	161	19
	0–20	0,30 ± 0,04	0,65 ± 0,18	0,12 ± 0,01	0,53 ± 0,19	1,62 ± 0,06	12,46 ± 0,57	11,25 ± 0,73	1,22 ± 0,38	5	196	9
	20–40	0,26 ± 0,03	0,24 ± 0,07	0,09 ± 0,01	0,16 ± 0,07	1,52 ± 0,14	13,27 ± 0,82	14,60 ± 0,55	n.d.	0 <sup>(3)</sup>	340	10
	40–60	0,14 ± 0,03	0,14 ± 0,04	0,10 ± 0,01	0,04 ± 0,04	1,56 ± 0,19	15,09 ± 1,80	17,16 ± 0,21	n.d.	0 <sup>(3)</sup>	348	255 <sup>(1)</sup>
Média 0-60 cm		0,27 ± 0,08	0,65 ± 0,25	0,11 ± 0,02	0,54 ± 0,25	1,66 ± 0,13	13,60 ± 1,55	13,47 ± 2,61	1,96 ± 0,38	2	295	91

Fe<sub>(HCl)</sub> e Al<sub>(HCl)</sub>: ferro e alumínio do extrato ácido HCl; Fe<sub>(SHs)</sub> e Al<sub>(SHs)</sub>: ferro e alumínio do extrato da substância húmica solúvel; Fe<sub>(AF)</sub> e Al<sub>(AF)</sub>: ferro e alumínio do extrato de ácido fúlvico; Fe<sub>(AH)</sub> e Al<sub>(AH)</sub>: ferro e alumínio do extrato de ácido húmico; n.d.: não detectado. <sup>(1)</sup> teores de Fe abaixo do limite de detecção, foi considerado como sendo = 1 mmol Fe kg<sup>-1</sup>AF; <sup>(2)</sup> teor de Fe abaixo do limite de detecção, foi considerado como sendo = 1 mmol Fe kg<sup>-1</sup> solo; <sup>(3)</sup> teores de Fe e de Al abaixo do limite de detecção, foi considerado Al = 0 mmol Fe kg<sup>-1</sup> solo.

**Quadro 7. Relação entre os teores de ferro e alumínio determinados em diferentes compartimentos químicos e mineralógicos em Latossolo Vermelho distroférico típico sob ambientes de pastagem nativa (PN), pastagem nativa queimada (PQ), pastagem nativa melhorada com calcário e adubação (PM) e mata nativa (MN)**

Ambiente	Profundidade	Relação					
		$Fe_{HCl}/Fe_o$	$Al_{HCl}/Al_o$	$Fe_{AH}/Fe_{SHs}$	$Al_{AF}/Al_{SHs}$	$Al_{HCl}/Al_t$	$Al_{SHs}/Al_t$
PN	cm						
	0-5	0,82	1,34	0,89	0,81	0,12	0,90
	0-20	0,50	1,60	0,90	0,78	0,12	0,95
	20-40	0,36	1,38	0,86	0,87	0,08	0,58
PQ	40-60	0,29	1,33	0,53	0,93	0,07	0,50
	0-5	0,34	1,74	0,82	0,99	0,08	0,45
	0-20	0,25	1,57	0,79	0,90	0,07	0,41
	20-40	0,26	1,75	0,83	0,95	0,08	0,44
PM	40-60	0,40	1,76	0,42	0,95	0,07	0,45
	0-5	0,25	0,77	0,88	0,86	0,20	2,03
	0-20	0,20	0,86	0,83	0,81	0,26	2,83
	20-40	0,14	0,86	0,37	0,90	0,13	1,19
MN	40-60	0,10	0,92	0,00	0,83	0,05	0,53
	0-5	0,22	0,85	0,91	0,80	0,04	0,27
	0-20	0,17	0,68	0,82	0,90	0,03	0,21
	20-40	0,11	0,55	0,64	1,10	0,02	0,20
	40-60	0,05	0,57	0,27	1,14	0,02	0,23

$Fe_{(HCl)}$  e  $Al_{(HCl)}$ : ferro e alumínio do extrato ácido HCl;  $Fe_o$  e  $Al_o$ : ferro e alumínio oxalato;  $Fe_{(SHs)}$  e  $Al_{(SHs)}$ : ferro e alumínio do extrato da substância húmica solúvel;  $Fe_{(AH)}$ : ferro do extrato de ácido húmico;  $Al_{(AF)}$ : alumínio do extrato de ácido fúlvico;  $Al_t$ : alumínio trocável.

No extrato das substâncias húmicas, o teor de Fe ( $Fe_{SHs}$ ) variou entre 0,04 e 1,57 g kg<sup>-1</sup> e, em média, foi superior nos ambientes MN e PM (Quadro 6). Interessante observar que nesses dois ambientes o teor de  $Fe_{HCl}$  é menor do que o de  $Fe_{SHs}$  – comportamento inverso ao observado em PN e PQ. Esse resultado sugere que os dois compartimentos orgânicos são interconvertíveis, porém essa hipótese deve ser investigada por estudos futuros.

O Fe encontrado associado às substâncias húmicas solúveis está principalmente na forma de ácidos húmicos ( $0,02 \leq Fe_{AH} \leq 1,43$  g kg<sup>-1</sup>), enquanto nos AF a concentração de Fe foi muito baixa ( $\leq 0,14$  g kg<sup>-1</sup>) (Quadro 6). Esse resultado indica associação preferencial de Fe pela fração de ácidos húmicos.

O teor de Al do extrato de HCl ( $Al_{HCl}$ ) variou de 1,41 a 4,03 g kg<sup>-1</sup> e, analogamente ao verificado com  $Fe_{HCl}$ , foi em média superior nos ambientes PN e PQ. Com exceção da mata nativa, o teor de  $Al_{HCl}$  aumentou em profundidade, e esse comportamento pode estar relacionado à contribuição de Al trocável para  $Al_{HCl}$ , que também aumentou em profundidade (Quadro 1). O método com solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> extrai também a fração de Al determinado na forma trocável, que emprega extração com sal neutro (KCl) em pH do solo. O ambiente PM, onde a concentração de Al trocável é menor, apresentou os maiores valores para razão  $Al_{HCl}/Al_{trocável}$ , enquanto os menores valores desta razão foram verificados em MN, que apresenta os maiores valores para Al trocável (Quadros 2 e 7).

O teor de  $Al_{SHs}$  variou entre 12 e 24 g kg<sup>-1</sup> e foi superior a  $Al_{HCl}$  em todos os ambientes (Quadro 6). O teor de Al no extrato fúlvico não purificado ( $Al_{AF}$ ) foi superior ao de  $Al_{AH}$ , enquanto para o Fe foi observado comportamento inverso:  $Fe_{AH} > Fe_{AF}$  (Quadro 6). Ao se separar AH de AF, por acidificação do meio, a competição com íons hidrogênio pode provocar a liberação do Al complexado pelo AH e pelo AF para a forma iônica livre, que permanece no extrato fúlvico. Uma vez que o pK da hidrólise do Fe (em torno de 3,0) é mais baixo do que o do Al (4,5), espera-se que o Fe seja menos alterado por esse processo.

A fim de investigar a contribuição do Al e Fe livre nos extratos de AF, esses íons foram quantificados no extrato de AF purificado. A razão molar Al/Fe nos AF purificados variou de 55 a 563 (Quadro 6) e foi inferior à  $Al/Fe_{AF}$ , confirmando a presença de íons livres no extrato de AF. No entanto, os valores superaram aqueles observados em AH, indicando complexação preferencial de Al por AF, comparativamente ao Fe.

A diferente afinidade de Fe e de Al pode estar relacionada à composição química diferenciada das duas frações húmicas. O Al é ácido duro e, portanto, apresenta maior afinidade por bases duras, como COOH, mais abundantes em AF (Sparks, 1995). A interação de Fe com a MOS se verifica principalmente com os grupos OH (Schwertmann et al., 2005), sendo mais abundante em AH, como grupos fenólicos ligados às cadeias alquila e a estruturas mais hidrofóbicas (Dobbs et al., 2009).

## CONCLUSÕES

1. O melhoramento da fertilidade do solo por meio de calagem e adubação favorece o acúmulo de C na superfície do solo, em comparação aos ambientes não manejados e submetidos recentemente à queima.

2. A alteração das condições físico-químicas do solo, pelos diferentes uso e manejo do solo, modifica a dinâmica de formação das SHs. A queima da pastagem por mais de 100 anos no passado favoreceu a maior incidência de AF, ao passo que a calagem e adubação estimularam a formação de HU, estabilizando a MOS.

3. Os compartimentos húmicos apresentam afinidades diferentes pelo Fe e Al, sendo o primeiro associado preferencialmente ao AH, e o Al, ao AF.

## LITERATURA CITADA

- BARRETO, A.C.; FREIRE, M.B.G.S.; NACIF, P.G.S.; ARAÚJO, Q.R.; FREIRE, F.F. & INÁCIO, E.S.B. Fracionamento químico e físico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1471-1478, 2008.
- BEHLING, H. & PILLAR, V.P. Late quaternary vegetation, biodiversity and fire dynamics on the southern Brazil highland and their implication for conservation and management of modern araucaria forest and grassland ecosystems. *Phil. Trans. Soc. B*, 362:243-251, 2007.
- BRYE, K.R. Soil physiochemical changes following 12 years of annual burning in a humid-subtropical tallgrass prairie: A hypothesis. *Acta Oecol.*, 30:407-413, 2006.
- BUURMAN, P. & JONGMANS, A.G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. *Geoderma*, 125:71-83, 2005
- CERTINI, G. Effects of fire on properties of forest soils: A review. *Oecologia*, 143:1-10, 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.
- De La ROSA, J.M.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, R.; KNICKER, H.; LÓPEZ-CAPEL, E.; MANNING, D.A.C. & GONZÁLEZ-VILA, F.J. Use of pyrolysis/GC-MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. *Catena*, 74:296-303, 2008.
- DICK, D.P.; GOMES, J. & ROSINHA, P.B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:603-611, 1998.
- 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.; SIMÕES, M.L. & MARTIN-NETO, L. Characteristic 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.; MARTINAZZO, R.; DALMOLIN, R.S.D.; JACQUES, A.V.A.; MIELNICZUK, J. & ROSA, A.S. Impacto da queima nos atributos químicos do solo, na composição da matéria orgânica e na vegetação. *Pesq. Agropec. Bras.*, 43:633-640, 2008.
- DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J. & BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.1-67.
- DOBBS, L.B.; RUMJANECK, V.M.; BALDOTTO, M.A.; VELLOSO, A.C.X. & CANELLAS, L.P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:51-63, 2009.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- FERNANDEZ, I.; CABANEIRO, A. & CARBALLAS, T. Organic matter changes immediately after a wildfire in an Atlantic forest soil and comparison with laboratory soil heating. *Soil Biol. Biochem.*, 29:1-11, 1997.
- FERREIRA, P.F.; AZEVEDO, A.C.; DALMOLIN, R.S.D. & GIRELLI, D. Carbono orgânico, óxidos de ferro e distribuição de agregados em dois solos derivados de basalto no Rio Grande do Sul – Brasil. *Ci. Rural*, 37:381-388, 2007.
- FERREIRA E.T.; NABINGER, C.; FREITAS, A.D.; ELEJALDE, D.G.; SCHIMITT, F. & BRAMBILLA, D.M. Melhoramento do campo nativo: Tecnologias e o impacto no sistema de produção. In: CICLO DE PALESTRAS EM PRODUÇÃO E MANEJO DE BOVINOS, 13., Canoas, 2008. Anais... Canoas, Ulbra, 2008. p.27-87.
- FUENTES, J.P.; BEZDICEK, D.F.; FLURY, M.; ALBRECHT, S. & SMITH, J.L. Microbial activity affected by lime in a long-term no-till soil. *Soil Tillage Res.*, 88:123-131, 2006.
- GERZABEK, M.H.; ANTIL, R.S.; KOÜGEL-KNABNER, I.; KNICKER, H.; KIRCHMANN, H. & HABERHAUER, G. How are soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: A spectroscopic approach. *Europ. J. Soil Sci.*, 57:485-494, 2006.
- GONZÁLEZ PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J. & KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, <sup>13</sup>C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, 118:181-190, 2004.

- 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*, 146:425-433, 2008.
- INDA JUNIOR, A.V. & KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:1139-1147, 2003.
- HERINGER, I. Efeitos do fogo por longo período e de alternativas de manejo sobre o solo e a vegetação de uma pastagem natural. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000. 208p. (Tese de Doutorado)
- HERINGER, I. & JACQUES, A.V.A. Acumulação de forragem e material morto em pastagem nativa sob distintas alternativas de manejo em relação às queimadas. *R. Bras. Zool.*, 31:599-604, 2002.
- KLEBER, M.; SOLLINS, P. & SUTTON, R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-Assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. *Biogeochemistry*, 85:9-24, 2007.
- KNICKER, H.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; POLVILLO, O.; GONZÁLEZ, J.A. & ALMENDROS, G. Wildfire induced alterations of the chemical composition of humic material in a Dystric Xerochrept under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster* Aiton). *Soil Biol. Biochem.*, 37:701-718, 2005.
- MARTINS, E.L.; CORINGA, J.E.S. & WEBER, O.L.S. Carbono orgânico nas frações granulométricas e substâncias húmicas de um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico – LVAd sob diferentes agrossistemas. *Acta Amaz.*, 39:655-660, 2009.
- MELO, V.F. & SCHAEFER, C.E.G.R. Matéria orgânica em solos desenvolvidos de rochas máficas no nordeste de Roraima. *Acta Amaz.*, 39:53-60, 2009.
- PORTUGAL, A.F.; JUCKSCH, I. & SCHAEFER, C.E.G.R. Determinação de estoques total de carbono e nitrogênio e suas frações em sistemas agrícolas implantados em Argissolo Vermelho-Amarelo. *R. Bras. Ci. Solo*, 32: 2091-2100, 2008.
- POTES, M.L.; DICK, D.P.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H. & ROSA, A.S. Matéria orgânica em Neossolos de altitude: Influência da queima da pastagem e do tipo de vegetação na sua composição e teor. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:23-32, 2010.
- RHEINHEIMER, D.S.; SANTOS, J.C.P.; FERNANDES, V.B.B.; MAFRA, A.L. & ALMEIDA, J.A. Modificações nos atributos químicos de solo sob campo nativo submetido à queima. *Ci. Rural*, 33:49-55, 2003.
- SANTÍN, C.; KNICKER, H.; FERNÁNDEZ, S.; MENÉNDEZ-DUARTE, R. & ÁLVAREZ, M.A. Wildfires influence on soil organic matter in an Atlantic mountainous region (NW of Spain). *Catena*, 74:286-295, 2008.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. *Zeitschrift Pflanzenernährung Düng Bodenkd.*, 105:194-202, 1964.
- SHRESTHA, B.M.; CERTINI, G.; FORTE, C. & SINGH, B.R. Soil organic matter quality under different land uses in a mountain watershed of Nepal. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72:1563-1569, 2008.
- SILVA, E.E.; RESCK, D.V.S.; CORAZZA, E.J. & VIVALDI, L. Carbon storage in clayey Oxisol cultivated pastures in the “Cerrado” region, Brazil. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 103:357-363, 2004.
- SILVA, D.M. & BATALHA, M.A. Soil-vegetation relationships in cerrados under different fire frequencies. *Plant Soil*, 311:87-96, 2008.
- SILVA, L.B.; DICK, D.P. & INDA JÚNIOR, A.V. Solos subtropicais de altitude: Atributos químicos, teor de matéria orgânica e sua resistência à oxidação química. *Ci. Rural*, 38:1167-1171, 2008.
- SPAGNOLLO, E. Dinâmica da matéria orgânica em agroecossistemas submetidos a queima e manejos dos resíduos culturais. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 2004. 186p. (Tese de Doutorado)
- SPARKS, D. Environmental soil chemistry. San Diego, Academic Press, 1995.
- STRECK, E.V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R.S.D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P.C.; SCHNEIDER, P.; GIASSON, E. & PINTO, L.F.S. Solos do Rio Grande do Sul. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008. 222p.
- TAN, K.H. Infrared spectroscopy. In: TAN, H.K., ed. Soil sampling, preparation and analysis. New York, Marcel Dekker, 1996. p.278-298.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.