

JULIANA VANIR DE SOUZA CARVALHO

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA
MATÉRIA ORGÂNICA E POTENCIAL DE EMISSÃO
DE C-CO₂ EM SOLOS DA ANTÁRTICA MARÍTIMA

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2010

JULIANA VANIR DE SOUZA CARVALHO

CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA E POTENCIAL DE EMISSÃO DE C-CO₂ EM SOLOS DA ANTÁRTICA MARÍTIMA

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Viçosa,
como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica, para obtenção do
título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 4 de fevereiro de 2010.

Carlos Ernesto Reynaund
Gonçalves Schaefer

Newton La Scala Júnior

Eduardo de Sá Mendonça
(Conselheiro)

Efraim Lázaro Reis
(Conselheiro)

César Reis
(Orientador)

À Deus,

Ao meu pai, Vivaldo, minha mãe, Marta, e meu irmão, Felipe.

À minha família e amigos.

À minha amiga, Denise.

Por estarem sempre ao meu lado, me incentivando e apoiando...

Com amor,
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

Primeiramente, a Deus por tudo, e tudo...

À minha mãe e meu irmão, pela paciência e amor incondicional...

Ao meu pai, pelos inúmeros ensinamentos e lembranças felizes.

À minha família, pelo apoio, conselhos e convivência.

Ao Prof. César Reis, pela orientação, paciência e acolhimento.

Ao Prof. Efraim, pelo apoio e conselhos, mas principalmente, por ter insistido no meu mestrado.

Ao Prof. Eduardo, por ter acreditado e financiado minha formação quanto pesquisadora desde a graduação. Agradeço pelas várias oportunidades, pelos convites, conselhos, pelas conversas formais e informais, pela amizade, respeito e carinho... Você sempre será lembrado como um exemplo de profissional, e principalmente, de ser humano.

Aos professores Carlos Ernesto Reynaund Gonçalves Scheafer e Newton La Scala Júnior, pela participação na banca e preciosas contribuições.

À Universidade Federal de Viçosa, particularmente ao Departamento de Química e Departamento de Solos, que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais, FAPEMIG, pela concessão da bolsa de estudos.

As amigas de curso Kamilla e Keylla pelas inúmeras parcerias.

Às amigas do “*lar, doce lar*”, Mariana, Letícia, Ivy, Marinízia, Sabrina, Leila, Juliana pela presença em minha vida.

A todos os amigos do Laboratório de Instrumentação e Quimiometria – LINQ: Fernanda, Rose, Alex, Julieta, Dalton, Guilherme, Carlos Juliano, Renato, Angélica, Giovanna, Livia e Reinaldo pelo auxílio, aprendizado, e “cafés da tarde”.

Aos amigos do Laboratório e da disciplina de Matéria Orgânica, pelos ensinamentos e convivência enriquecedora, e pelos momentos de descontração.

Aos técnicos José Brás Júlio e Alysson Mafia, pelo apoio, carinho e companheirismo durante quase 5 anos...

Aos meus amados amigos de Cataguases por terem me agüentado, esperado, acalmado, mas principalmente por terem me alegrado.

À Antártica por ter me mostrado que o mundo é grande, e que maior ainda são as potencialidades dentro de mim.

Obrigado sempre!!!

BIOGRAFIA

JULIANA VANIR DE SOUZA CARVALHO, filha de Vivaldo Gomes de Carvalho Filho e Marta Inês de Souza Carvalho, nasceu em Leopoldina, Minas Gerais, em 08 de outubro de 1985.

Iniciou o curso de Graduação em Química em março de 2004, na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em julho de 2008, em licenciatura e bacharelado em Química.

Em agosto de 2008 iniciou o curso no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica da Universidade Federal de Viçosa, em nível de mestrado, submetendo-se à defesa da dissertação em fevereiro de 2010.

ÍNDICE

	Pág.
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1 – Substâncias Húmicas.....	4
2.2 – Criosolos.....	6
2.3 – Potenciometria.....	7
2.3.1 - Titulação Potenciométrica.....	8
2.3.1. A - Titulação de Neutralização.....	9
2.3.1. B – Titulação de Oxi-redução.....	10
3 – METODOLOGIA.....	12
3.1 - Caracterização da Área.....	12
3.2 - Caracterização da Matéria Orgânica.....	12
3.3 - Determinação dos Compartimentos.....	14
3.4 - Extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas.....	14
3.5 - Estoque de Carbono Orgânico do Solo.....	16
3.6 - Espectroscopia de Reflectância Difusa.....	16

	Pág.
3.7 - Caracterização das Substâncias Húmicas.....	16
3.7.1 - Análise Elementar.....	16
3.7.2 - Espectrometria de Infravermelho.....	17
3.7.3 - Titulação Potenciométrica.....	17
3.7.4 - Titulação Redox.....	18
3.7.5 – Análise dos dados das Titulações Redox.....	19
3.8 – Experimento de determinação <i>in situ</i> da emissão de C-CO ₂ dos solos.....	20
3.9 – Análises Estatísticas.....	22
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 - Caracterização da Matéria Orgânica do Solo.....	23
4.2 - Caracterização das Substâncias Húmicas.....	35
4.3 – Experimento de determinação <i>in situ</i> da emissão de C-CO ₂ dos solos.....	50
5 – CONCLUSÃO.....	62
6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

RESUMO

CARVALHO, Juliana Vanir de Souza, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro, 2010. **Características físico-químicas da matéria orgânica e potencial de emissão de C-CO₂ em solos da Antártica Marítima.** Orientador: César Reis. Co-orientadores: Eduardo de Sá Mendonça e Efraim Lázaro Reis.

As regiões polares constituem um dos mais importantes reservatórios de carbono (C) do planeta. O monitoramento do estoque de C destes solos num contexto de mudança climática global pode indicar eventuais efeitos de alterações climáticas sobre o ambiente terrestre. Assim é necessário o entendimento dos processos de alteração da matéria orgânica (MO), do conteúdo de carbono orgânico total (COT) incorporado ao solo e da taxa de mineralização, assim como a determinação do potencial redox e das características químicas da matéria orgânica que influenciam nestes processos. Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do potencial redox e das características químicas das substâncias húmicas (SH) sobre o processo de mineralização da MO de solos da Antártica Marítima. Para isso foram utilizados cinco solos da Península Keller, Ilha Rei George. Avaliou-se o teor de carbono orgânico total (COT), carbono oxidável e nitrogênio total (NT), e os compartimentos da MO. Extraíram-se, quantificaram-se e caracterizaram-se as SH. Realizou-se um experimento *in situ*, durante dois verões, buscando avaliar as emissões de C-CO₂ em relação à variação de temperatura. A MO dos solos antárticos estudados encontra-se em baixo estado de decomposição e reduzida atividade microbiana, resultando em baixos valores para os estoques de C destes solos. As SH destes solos possuem maior caráter alifático, menor conteúdo de grupos fenólicos, menor acidez total e menores potenciais padrão formal de eletrodo (E°_{H}), quando comparado a SH de solos de outras regiões do planeta, sugerindo que estes apresentam maior tendência a serem oxidados. A emissão de C-CO₂ apresentou relação exponencial significativa ($p < 0,05$) com a temperatura para os solos estudados. A sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura apresentou correlação significativa com o grau de humificação, conteúdo de grupos fenólicos e atividade da microbiota. Os valores médios de Q10 não nos locais estudados, contudo foram maiores que os observados por vários autores, podendo estimar um elevado aumento na emissão de C-CO₂ com aumento da temperatura.

ABSTRACT

CARVALHO, Juliana Vanir de Souza, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2010. **Physico-chemical characteristics of organic matter and potencial of C-CO₂ emission of Maritime Antarctic soils.** Adviser: César Reis. Co-advisers: Eduardo de Sá Mendonça and Efraim Lázaro Reis.

Polar regions are one of the most important reservoirs of carbon (C) of the planet. Monitoring of soil carbon storage in a changing global climate context may indicate possible effects of climate change on the terrestrial environment. So, it is necessary to understand the processes of changes in soil organic matter (SOM), the contents of total organic carbon (TOC) into the soil and the mineralization rate and the determination of redox potential and chemical characteristics of organic matter that influence these processes. The present study aimed to evaluate the influence of redox potential and chemical characteristics of humic substances (HS) on the process of mineralization of SOM of Antarctic. For this, were used five soils of Keller Peninsula, King George Island. Were evaluated the content of total organic carbon (TOC), oxidizable C fractions, total nitrogen (TN) and compartments of SOM. Were extracted, quantified and characterized in the HS. Were conducted an experiment *in situ* during two summers in order to evaluate the emissions of C-CO₂ in relation to temperature variation. SOM of Antarctic presented low state of decomposition and reduced microbial activity, resulting in low values for carbon storage of these soils. HS of these soils have greater aliphatic character, low content of phenolic groups, lower acidity and less formal standard potential of electrode ($^{\circ}E_H^F$), when compared to HS of soils from other regions of the planet, suggesting that they are more likely to be oxidized. The emission of C-CO₂ showed significant exponential relationship ($p < 0.05$) with temperature for studied soils. The sensitivity of the emission of C-CO₂ in relation to temperature correlated significantly with the degree of humification, content of phenolic groups and activity of the microorganisms. Values of Q10 didn't differ, however, were higher than those observed values by several authors, and may predict a sharp increase in the emission of C-CO₂ with increasing temperature.

1 - INTRODUÇÃO

Os solos constituem o principal reservatório de C dos ecossistemas terrestres (SILVA & MENDONÇA, 2007). O estudo do comportamento deste reservatório em diferentes classes de solo, tanto em ambientes naturais como em áreas sob influência antrópica é de grande relevância na atualidade diante dos problemas ambientais relacionados ao efeito estufa e ao aquecimento global (BATJES, 1996).

A Antártica é o continente menos estudado e menos impactado pela atividade antrópica do globo, representando para a pesquisa científica uma grande oportunidade de se estudar fenômenos raros que se expressam apenas sobre condições únicas no planeta. Os ecossistemas terrestres da Antártica restringem-se a áreas livres de gelo distribuídas ao longo da costa ou em cadeias montanhosas, representando cerca de 2% da área total do continente (CAMPBELL & CLARIDGE, 1987).

O clima e a baixa disponibilidade de água são fatores importantes na formação de solos na Antártica, de tal forma que outros fatores como tempo e material de origem são fortemente controlados pelas condições climáticas (CAMPBELL & CLARIDGE, 1987). Estes fatores aliados às diferentes condições de acumulação e de remoção de solo pela erosão influenciam os teores de matéria orgânica, que nos solos antárticos são altamente variados (MICHEL *et al.*, 2006). Podendo assim, observar tanto regiões ricas em matéria orgânica, como regiões com pavimentos desérticos e muito pobres em carbono.

O estoque de carbono em um solo é resultado da fixação primária de carbono por organismos autótrofos e da ação decompositora dos microrganismos (STEVENSON, 1994). Por esta razão, o monitoramento do estoque de carbono destes solos em um contexto de mudança climática global, onde se testemunha o aumento paulatino da temperatura, pode indicar eventuais efeitos de alterações climáticas sobre o ambiente terrestre. As temperaturas mais altas favorecem a decomposição da matéria orgânica e aumenta a área de criosfera, exposta através do recuo das geleiras (MICHEL, 2005), podendo causar a redução do carbono acumulado no solo.

O processo de mineralização da matéria orgânica consiste na rápida decomposição de formas menos persistentes existentes nos solos, que são volatilizadas ou lixiviadas, acompanhada pela gradual concentração de materiais orgânicos mais resistentes como quitina, ácido úrico e substâncias húmicas (MYRCHA *et al.*, 1983).

Este processo equivale a uma das etapas do ciclo do carbono e promove, simultaneamente, o enriquecimento de carbono na atmosfera e a diminuição do teor do mesmo nos solos.

As baixas temperaturas retardam a mineralização e a presença de líquens, algas, briófitas e raras plantas superiores são capazes de fixar o carbono atmosférico e reincorporá-lo ao solo da Antártica marinha (SIMAS *et al.*, 2006). Contudo, a maior parte dos modelos de aquecimento global prevê efeitos mais pronunciados nos ambientes periglaciais, sendo esperado que o incremento da temperatura durante o inverno supere a média anual (MICHEL, 2005).

Por isso, o estudo detalhado da dinâmica da matéria orgânica em solos da Antártica é apontado como uma das prioridades da pesquisa Antártica, sendo fundamental para uma melhor compreensão do funcionamento dos ecossistemas terrestres e análise dos possíveis impactos das mudanças climáticas globais (BEYER *et al.*, 2004; MICHEL *et al.*, 2006; SIMAS, 2006).

A região de atuação da pesquisa Antártica Brasileira (Ilha Rei George e ilhas da Antártica Marítima) abrange os sítios de maior expressão dos solos ornitogênicos. Estudos realizados entre 2002 e 2006 por pesquisadores do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa resultaram na caracterização e mapeamento detalhado destes solos, que constituem a base de dados para a escolha das áreas que foram investigadas no presente projeto.

Para se avaliar os impactos ambientais gerados na Antártica, inclusive os efeitos causados por mudanças climáticas globais, são necessários o entendimento dos processos de alteração da matéria orgânica, conteúdo de carbono orgânico total (COT) incorporado ao solo e a taxa de mineralização, assim como a determinação do potencial redox e das características químicas da matéria orgânica que influenciam nestes processos.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do potencial redox e das características químicas das substâncias húmicas sobre o processo de mineralização da matéria orgânica de solos da Antártica Marítima.

Mais especificamente buscou-se:

- Caracterização e determinação dos compartimentos da matéria orgânica;
- Caracterização espectroscópica e determinação do potencial redox das SH húmicas;

- Relacionar as características da matéria orgânica do solo com o potencial de emissão de C-CO₂;

2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Substâncias Húmicas

A matéria orgânica de solos (MOS) consiste em uma mistura de produtos, em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais e animais, e da atividade de síntese de microorganismos (STEVENSON, 1994).

Segundo LEITE *et al.* (2003), a MOS é dividida em três compartimentos:

- a) Ativo: constituído pela biomassa microbiana do solo e seus produtos; é de fácil decomposição e apresenta um curto tempo de reciclagem (1 a 5 anos);
- b) Lento: derivado de material vegetal resistente (lignina) e da MOS química e fisicamente protegida, apresenta tempo de reciclagem intermediário (20 a 40 anos);
- c) Passivo: material muito resistente à decomposição, sendo quimicamente recalcitrante e protegido fisicamente, com longo tempo de reciclagem (200 a 500 anos).

Sob o ponto de vista estrutural, a MOS pode ser dividida em: humificada e não-humificada. A fração humificada é formada por compostos orgânicos com peso molecular relativamente alto e de coloração escura. Essa fração não possui fórmula molecular bem definida por apresentar alta complexidade química e estrutural e, possuindo maior tempo de permanência, além de atuar sobre as propriedades físicas e químicas do solo (STEVENSON, 1994). A fração não-humificada é formada por compostos orgânicos que pertencem às classes bioquímicas conhecidas, como os carboidratos, proteínas, lipídeos, pigmentos e ácidos orgânicos. Essa fração é mais facilmente degradável, apresenta alta taxa de decomposição, conferindo-lhe um curto período de permanência no solo (SILVA & MENDONÇA, 2007).

As substâncias húmicas (SH) do solo são constituídas de macromoléculas humificadas amorfas, formadas por reações secundárias de síntese (SILVA & MENDONÇA, 2007). Essas substâncias, representando o compartimento passivo, constituem-se na principal reserva orgânica dos solos, sendo considerada a fração de maior estabilidade (LEITE *et al.*, 2003).

De acordo com SILVA & MENDONÇA (2007), as SH podem ser operacionalmente subdivididas em três frações com distintas características físico-químicas (AH, AF e HU). Ácidos húmicos (AH) são os ácidos com massa molar alta e

de cor intermediária, são solúveis em álcalis, porém insolúveis em ácidos, com resistência intermediária quanto à degradação, enquanto os ácidos fúlvicos (AF) possuem massa molar mais baixa e de cor mais clara, são solúveis em ácidos e álcalis e mais suscetíveis ao ataque microbiano. A humina (HU) é considerada como a fração de maior massa molar e de cor escura, insolúvel tanto em ácidos quanto em álcalis, e que possui elevada afinidade com a matriz mineral sendo assim mais resistente aos ataques microbianos (STEVENSON, 1994).

O aspecto puramente operacional desse esquema de fracionamento das SH se deve ao fato de que as frações húmicas são formadas de uma mistura heterogênea e bastante complexa de moléculas orgânicas, polimerizadas e com massa molecular bastante variável, fazendo com que não existam duas moléculas húmicas idênticas (SCHULTEN & SCHNITZER, 1997).

As SH apresentam peculiaridades de alta relevância como: retenção de calor, devido à sua coloração escura; alta capacidade de retenção de água, com importante papel regulador para evitar processos de erosão no solo; função tamponante em amplos intervalos de pH, ajudando a manter as condições reacionais do solo; combinação com argilominerais, aumentando aeração do solo devido à formação de agregados. A decomposição das SH fornece CO_2 , NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} que influenciam no transporte, no acúmulo e na concentração de espécies metálicas para as plantas e/ou organismos da micro e macrofauna.

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 (LÜTZOW *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).

As substâncias húmicas de uma maneira geral comportam-se como ácidos fracos polieletrólitos. A maior acidez é devida ao OH carboxílico e fenólico e/ou outros grupos enólicos que dissociam para desenvolver carga negativa. O grau em que estes grupos se encontram ionizados ou protonados no valor do pH ambiental, sua abundância e distribuição influenciam a interação entre as substâncias húmicas e os solos. Assim, eles têm mais resistência à degradação microbiológica.

A atividade microbiológica durante a decomposição da MOS é um processo oxidativo podendo ocorrer de forma completa ou parcial. A oxidação completa, também chamada de mineralização, de um composto orgânico gera como produto final dióxido de carbono, água e íons inorgânicos. Contudo esse processo, em muitos casos, ocorre de maneira incompleta e os subprodutos servirão de substratos para as reações de humificação da MOS. Em todos os casos, esses processos constituem a principal fonte de elétrons para reações de redução no solo (CANELLAS & SANTOS, 2005).

2.2 – Criossolos

Solos criogênicos ou criossolos são típicos das regiões polares e subpolares e têm como principal característica a presença de camadas permanentemente congeladas (permafrost) (KIMBLE, 2004). Criossolos do Ártico e da Zona Boreal armazenam cerca de 26% do total de C orgânico estocado nos ecossistemas terrestres do planeta (POST *et al.*, 1982).

Pesquisas recentes indicam que até a década de 70 estes solos funcionavam como reservatórios ou depósitos de C, em função da proteção à decomposição condicionada pelo permafrost (MICHAELSON *et al.*, 2004). Contudo, com o aumento da temperatura média global, observou-se entre os anos 80 e 90, uma inversão do fluxo de C, transformando estas áreas em atuais fontes de C para a atmosfera (MICHAELSON *et al.*, 2004; OECHEL *et al.*, 1992).

Existem poucos estudos sobre a qualidade, quantidade e dinâmica da matéria orgânica nos ecossistemas terrestres da Antártica (BLUME *et al.*, 2002; BEYER *et al.*, 2004). A região da Antártica Marítima apresenta os maiores valores de temperaturas e precipitação de todo o continente, favorecendo a produção primária, a pedogênese e a atividade biológica em geral. Mas ainda assim, a atividade biológica nos solos da Antártica é em geral baixa, sendo fortemente determinada por condições microclimáticas onde a temperatura e as condições hídricas do solo condicionam a produção primária e a fixação do carbono no sistema. Desta forma, apesar do predomínio de solos com baixo teor de carbono (1,0-4,0 g/kg), o acúmulo de matéria orgânica é, em alguns casos, um processo importante na gênese de solos (CAMPBELL & CLARIDGE, 1987; BEYER & BÖLTER, 2000; BEYER *et al.*, 2004).

Sabe-se que os solos afetados pela atividade de aves, ditos ornitogênicos, constituem os principais reservatórios de C orgânico desta região (UGOLINI, 1972;

TATUR *et al.*, 1997; MICHEL *et al.*, 2006; SIMAS, 2006a; SIMAS *et al.*, 2006b, SIMAS *et al.*, 2007). Grande parte do C estocado em criossolos encontra-se protegido na camada permanentemente congelada (MICHAELSON *et al.*, 2004; SIMAS, 2006), sugerindo um alto potencial de emissão de C-CO₂ diante do cenário atual de aquecimento global e degradação do permafrost. Este potencial é aumentado pelo fato da matéria orgânica de criossolos antárticos ser formada por compostos de fácil decomposição (carboidratos, lipídeos, proteínas, compostos solúveis, etc.) (BEYER *et al.*, 2004).

RAKUSA-SUSZCZEWSKI (1993), em extensa revisão sobre a dinâmica de matéria e energia na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, cita como principais fontes de material orgânico do ecossistema marinho para o terrestre: guano, urina, penas, casca de ovos, pêlos, restos animais e vegetais e conchas. Nestes solos, também se observa a ocorrência de diversos minerais de argila fosfatados incomuns em solos de outros ambientes naturais do planeta. Experimentos em laboratório indicaram um aumento de 10 (dez) vezes na taxa respiratória de criossolos do Ártico após um aumento da temperatura de -0,5 a 0°C, 4 vezes de 0°C a 5°C e duas vezes quando a temperatura foi aumentada continuamente de 5°C até 25°C (MICHAELSON *et al.*, 2004).

2.3 – Potenciometria

A potenciometria consiste de métodos que se baseiam na medida do potencial de uma cela galvânica (pilha) de maneira que o potencial de um dos eletrodos componentes depende das atividades dos componentes do sistema interessado (SKOOG & LEARY, 1992).

O objetivo de uma medição potenciométrica é obter informações sobre a composição de uma solução mediante o potencial entre dois eletrodos. A medida do potencial se determina através de condições reversíveis, de forma termodinâmica, e isto implica em deixar o tempo suficiente para alcançar o equilíbrio, extraindo a mínima quantidade de intensidade, para não influenciar sobre o equilíbrio que se estabelece entre a membrana e a solução.

A análise potenciométrica compreende dois métodos distintos: a potenciometria direta e a titulação potenciométrica. A potenciometria direta determina a atividade da espécie iônica medindo o potencial da cela. Utiliza, para tanto, uma única medida do

potencial do eletrodo para determinar a concentração de uma espécie iônica em solução. Na titulação potenciométrica, mede-se o potencial da cela no curso da titulação para a localização do ponto final (conforme o nome indica, trata-se de um processo de titulação no qual as medidas potenciométricas são conduzidas, a fim de se determinar o ponto final) (MENDHAM *et al.*, 2002).

O conhecimento das propriedades eletroquímicas e, ou, de superfície é essencial para o entendimento das transformações que ocorrem no solo (BARRETO, 1986; PÉREZ *et al.*, 1993; COSCIONE *et al.*, 2005) as quais são relacionadas com características pedogenéticas dos horizontes diagnósticos sub-superficiais.

2.3.1 – Titulação Potenciométrica

Na titulação potenciométrica, também chamada de potenciometria relativa, mede-se a o potencial da cela no curso da titulação. As titulações são acompanhadas de variações bruscas de concentração nas imediações do ponto de equivalência, o que provoca uma variação brusca no potencial do eletrodo indicador e, portanto, também no potencial da cela.

A titulação potenciométrica é uma técnica de localização do ponto final na análise volumétrica, aplicável sempre que se dispuser de um eletrodo indicador para a espécie desejada. São realizadas sucessivas medições do potencial da cela, sendo cada uma delas após a adição de certo volume de solução titulante. A força iônica é mantida constante durante a titulação por meio de um eletrólito de suporte. A seguir relacionam-se esses potenciais com o volume de solução titulante consumida. As medições realizadas no decorrer da titulação potenciométrica são relativas e informam sobre as variações ocorridas no potencial da célula. Através delas, pode-se estabelecer com precisão o ponto de equivalência que determinará a concentração da espécie sob análise (MENDHAM *et al.*, 2002).

Segundo CUNHA (1994), em 1955 surgiram as primeiras buretas de pistão motorizadas, permitindo a automatização das titulações, com maior precisão na dosagem. As titulações potenciométricas, atualmente, podem ser executadas manual ou automaticamente, com ou sem registro da curva. Titulações automáticas dispensam todas as operações manuais e representam um grande avanço sobre as automatizadas, que dependem de operações manuais e são comumente encontradas nos laboratórios de controle de qualidade de matérias-primas ou de produtos finais, enquanto que as titulações automáticas são empregadas na área industrial.

A partir da titulação potenciométrica é possível obter resultados mais confiáveis que as titulações que utilizam indicadores químicos, sendo úteis principalmente para amostras coloridas ou turvas, também para titulações de mistura de ácidos ou, ainda, determinações de constante de ionização de ácidos fracos (FONSECA, 2005). Por isso, titulações potenciométricas são amplamente utilizadas como técnica analítica na caracterização das substâncias húmicas.

Neste método de indicação potenciométrica, pode-se executar normalmente titulações que envolvem reações de neutralização, precipitação (ou complexação) e de óxido-redução. Aqui iremos abordar as titulações potenciométricas baseada nas reações de neutralização e de oxi-redução que são comumente empregadas na caracterização de ácidos húmicos.

2.3.1.A – Titulação de Neutralização

O método pode ser usado para titular uma mistura de ácidos que tenham $pK_a(s)$ diferentes. A primeira inflexão na curva de titulação ocorre quando o grupamento ácido mais forte for neutralizado, e as outras quando a neutralização estiver completa. Assim, a titulação potenciométrica de neutralização é facilmente aplicável as substâncias húmicas devido a natureza complexa das mesmas derivada diretamente do grande número de diferentes grupos funcionais (carboxílicos e fenólicos) (CANELLAS & SANTOS, 2005).

Substâncias húmicas têm um grande número de sítios ionizáveis, especialmente grupos carboxílicos e fenólicos, que lhes conferem uma apreciável capacidade de formarem complexos estáveis com cátions de metais pesados. Em função desta propriedade, as substâncias húmicas exercem importante papel na mobilidade, no transporte e na atividade de íons metálicos no meio ambiente (STEVENSON, 1994).

As curvas de titulação de substâncias húmicas são influenciadas pela presença de grupos carboxílicos fenólicos e amínicos com diferentes valores de pK_a , em adição aos efeitos eletrostáticos decorrentes do acúmulo de cargas negativas com o aumento do valor de pH. Os valores das constantes de ionização dos ácidos K_a podem ser determinados aplicando uma metodologia na qual os pontos de inflexão de uma curva de titulação que não são observáveis, tornem-se evidentes identificando os respectivos pK_a dos ácidos (GUIMARÃES, 2000).

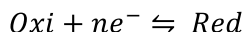
Essas curvas não apresentam pontos de inflexão bem definidos, dificultando a aplicação de métodos da primeira e segunda derivadas. Em meio à expansão e

facilidade do uso do computador e o surgimento de novos métodos para tratamento de dados potenciométricos, permite uma maior aplicação desta técnica (REIS *et al.*, 1987). O método de regressão multi-paramétrica não linear é uma alternativa para o tratamento dos dados da titulação potenciométrica de substâncias húmicas em meio aquoso, para diferenciar os grupos ácidos, permitindo a determinação das concentrações e dos valores de cada grupo titulável presente nas substâncias húmicas (FONSECA, 2005).

2.3.1.B – Titulação de Oxi-redução

As reações de oxi-redução ocorrem quando há transferência de elétrons entre as espécies químicas envolvidas. Denomina-se oxidação a transferência de elétrons de uma espécie química (agente redutor) para outra (agente oxidante). A tendência de uma espécie química doar elétrons é medida pelo respectivo potencial de oxidação e a quantidade de elétrons transferidos por unidade de massa de uma determinada substância é denominada capacidade de oxidação (C_{Ox}) (CANELLAS & SANTOS, 2005).

Segundo MENDHAM *et al.* (2002), o fator determinante nas titulações potenciométricas, com reação de oxi-redução, é a razão entre as concentrações das formas oxidadas e reduzidas de uma espécie iônica.



O potencial E do eletrodo indicador, como função das concentrações das espécies, a 25 °C, é dado pela equação de Nernst:

$$E = E^o + \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Oxi]}{[Red]}$$

O potencial do eletrodo indicador na solução é, controlado pela razão entre as concentrações. Durante a oxidação de um agente redutor, ou durante a redução de uma agente oxidante, a razão se altera com maior rapidez nas vizinhanças do ponto final da reação e assim o potencial também se altera rapidamente (MENDHAM *et al.*, 2002). Por isso as titulações que envolvem estas reações podem ser acompanhadas potenciometricamente e proporcionam curvas de titulações caracterizadas por uma brusca modificação do potencial próximo ao ponto de equivalência.

Os processos de oxidação da matéria orgânica são os principais responsáveis pelo controle do balanço de carbono no solo, com implicações na geoquímica,

pedologia, agricultura, etc. O potencial redox do sistema solo é predominantemente governado pela atividade do oxigênio. De forma geral, solos bem aerados apresentam-se com baixa atividade de elétrons e, na medida em que a porosidade do solo é preenchida pela água, ocorre diminuição da disponibilidade de oxigênio e, o conseqüente aumento da disponibilidade de elétrons. Muitos solos encontram-se alagados ou saturados com água permanentemente, ou pelo menos durante alguns meses do ano. A matéria orgânica é a principal fonte de elétrons para reações redox, gerando energia para o desenvolvimento da biota (CANELLAS & SANTOS, 2005).

No processo de humificação, ocorrem a policondensação e a conjugação de estruturas insaturadas nos AH (PICCOLO, 2001). Grupamentos fenólicos formados durante o processo de decomposição da matéria orgânica são convertidos em quinonas, via reações de oxidação, as quais são precursoras de radicais livres do tipo semiquinonas nos AH (MILORI *et al.*, 2002; BUDZIAC *et al.*, 2004; RIVERO *et al.*, 2004), que se estabilizam com o avanço da humificação.

SUNDA & KIEBER (1994), HELBURN & MACCARTHY (1994), LOVLEY *et al.* (1996, 1998) e STRUYK & SPOSITO (2001) mostraram que os AH possuem atividade redox em sistemas naturais. BALDOTTO *et al.* (2007) apresentaram medidas do potencial do eletrodo e da capacidade de oxidação de AH isolados de adubos orgânicos. Esses autores verificaram aumento da atividade redox de ácidos húmicos com o aumento da concentração de grupos funcionais fenólicos, quinonas e semiquinonas em sua estrutura, isto é, com o aumento de aromaticidade seletiva ou do grau de humificação.

3 - METODOLOGIA

3.1 - Caracterização da Área

A Baía do Almirantado localiza-se na Ilha Rei George ($62^{\circ} 05' S - 58^{\circ} 23' W$) que é a maior ilha do Arquipélago das Shetlands do Sul, a noroeste da Península Antártica (FRANCELINO, 2004).

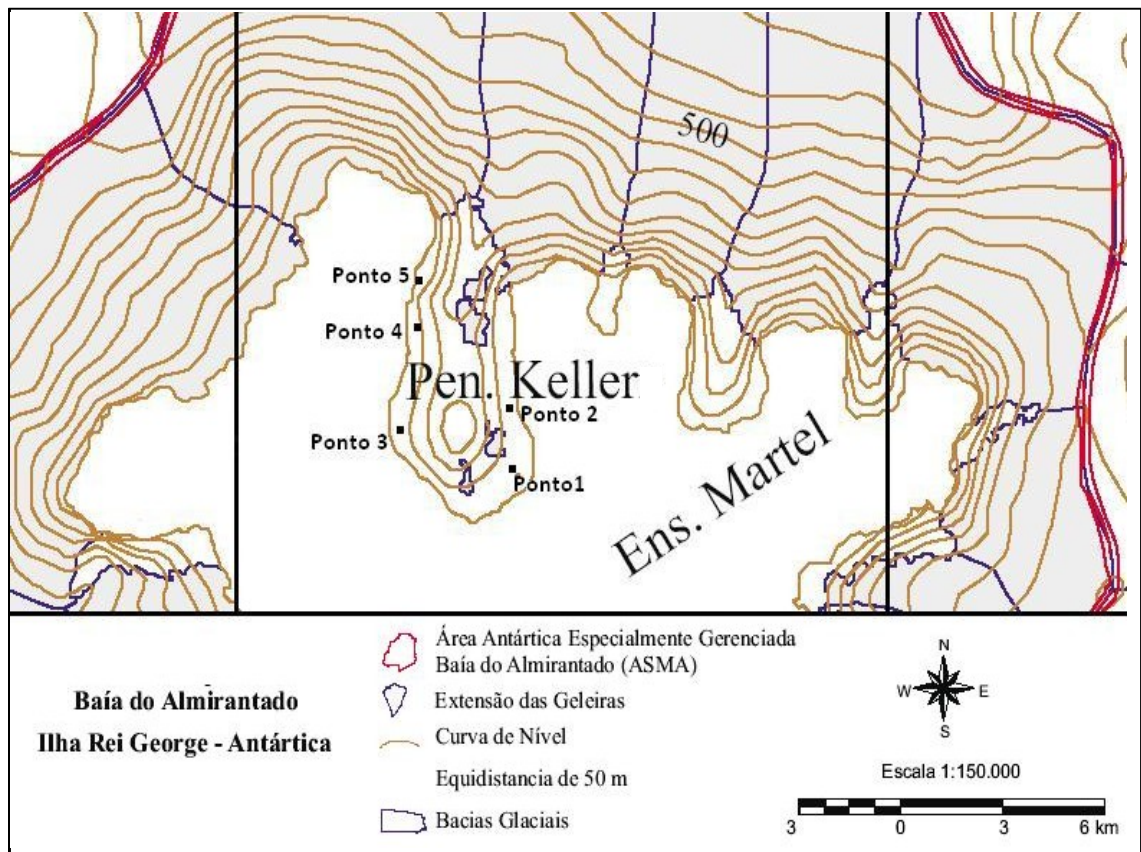


Figura 1 – Localização da Península Keller com destaque para os pontos de coleta de solos.

Na expedição de estudo do verão 2008/2009, foram coletadas amostras de solos, nas profundidades de 0-10 cm e 10-20 cm, de 5 pontos provenientes da Península Keller, Ilha Rei George.

Baseado nas características físicas-químicas, mineralógicas e morfológicas, os solos dos Pontos 1 e 2 são classificados como solos basálticos/andesíticos, e os Pontos

3, 4 e 5 classificados como solos timórficos (SIMAS *et al.*, 2006), algumas de suas características são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Localização e características físicas e mineralógicas dos pontos de coleta de solo, na Península Keller.

Amostra	Coordenadas	Pedregosidade (%)	Mineralogia	Textura
Ponto 1	21 E 0427137 UTM 3115552	53,9	HIS-sme > pyr, pl, > all	Areno sitoloso
Ponto 2	21 E 0427091 UTM 3116260	46,1		
Ponto 3	21 E 0425658 UTM 3115916	63,9	ks, ch, I-S> ja > feh	Argilo arenosa
Ponto 4	21 E 0425922 UTM 3117161	73,1		
Ponto 5	21 E 0426010 UTM 3117588	53,4		

Legenda: ks - caulinita; ch. - clorita; I-S - interstratificado illita-esmectita; ja - jarosita; feh - ferrihidrita; HIS-sme - interstratificado esmectita-hidroxi-intrecamada-esmectita; pyr - piroxênio; pl - plagioclásio; all - alofana;

3.2 – Caracterização da Matéria Orgânica

O teor total de carbono orgânico dos solos foi determinado conforme YEOMANS & BREMNER (1988) utilizando ferroin como indicador. As frações de carbono orgânico oxidável foram determinadas utilizando como agente oxidante dicromato de potássio e diferentes quantidades de ácido (proporção ácido-aquosa) com objetivo de separar as frações menos ou mais facilmente oxidáveis (CHAN *et al.*, 2001). O teor de nitrogênio total foi determinado pelo método de Kejdahl (BREMNER & MULVANEY, 1982)

3.3 – Determinação dos Compartimentos

Para a determinação do compartimento ativo quantificou-se a biomassa microbiana e o carbono solúvel. A biomassa microbiana foi determinada pelo método da irradiação-extração (ISLAM & WEIL, 1998; FERREIRA *et al.*, 1999). Utilizou-se como extrator K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O carbono contido nos extratos foi quantificado por meio de procedimento por oxidação úmida (YEOMANS & BREMNER, 1988). O carbono presente nos extratos K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ das amostras de solo não irradiadas foi considerado uma medida do C solúvel. A soma do C solúvel da biomassa microbiana mais o C solúvel foram usados como estimativa do compartimento ativo da matéria orgânica.

No que concerne ao compartimento lento, foi usado como estimativa, a matéria orgânica leve (CAMBARDELLA & ELLIOT, 1992), determinada por flotação em líquido de alta densidade ($1,6\text{-}1,8 \text{ g cm}^{-3}$), seca a 85°C e quantificada utilizando o analisador de elementos Perkin-Elmer 240 (CHN) (ANDERSON & INGRAM, 1989). A quantidade de C da fração leve foi usada como estimativa do compartimento lento da MO. O compartimento passivo da MO não foi medido diretamente, sendo calculado como o C orgânico total menos a soma dos compartimentos ativo e lento.

3.4 - Extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas

Os ácidos húmicos (AH) e os ácidos fúlvicos (AF) de todas as amostras de solo foram extraídos segundo a técnica padrão adotada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT *et al.*, 1996). Adicionaram-se quantidades de amostra com cerca de 1000 mg de ácidos fúlvicos, estimado pelo fracionamento quantitativo, a 200 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sob atmosfera de N_2 . O material foi agitado por 2 horas e deixado em repouso por 18 h. Em seguida, foi centrifugado a 2.500 rpm ($\text{FCR}_{\text{média}}$) por 30 min. O sobrenadante foi recolhido e o pH ajustado para 2,0, com solução de HCl 20%. O resíduo foi novamente submetido à extração, da mesma forma, e o sobrenadante adicionado ao anterior, ajustando-se, novamente, o pH para 2,0.

O extrato acidificado foi reservado para a precipitação dos AH. Após 18 h de repouso, o excesso de sobrenadante (AF) foi centrifugado a 2.500 rpm ($\text{FCR}_{\text{média}}$) por

10 minutos, reservando-se o sobrenadante. Os AH precipitados foram purificados com solução de $\text{HF}_{10\%} + \text{HCl}_{5\%}$ por 24 h e centrifugados a 2.500 rpm ($\text{FCR}_{\text{média}}$), repetindo-se o processo oito vezes. As amostras purificadas foram lavadas com 200 mL de solução de HCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, novamente centrifugadas a 2.500 rpm ($\text{FCR}_{\text{média}}$) e transferidas para sacolas de diálise (2,5 cm de diâmetro) de aproximadamente 100 mL. Foram dialisadas em água deionizada em recipiente coletivo de 20 L, sendo a água trocada duas vezes ao dia, até que não houve aumento maior que $1\mu\text{S}$ na água de diálise 1 hora após a troca desta. As amostras foram então congeladas e liofilizadas.

Em outra etapa, os ácidos fúlvicos extraídos, que foram reservados na etapa anterior, foram filtrados em filtro Whitman nº 1. Para a purificação dos ácidos fúlvicos, seguiu-se o processo para concentração de substâncias húmicas em soluções aquosas. Uma coluna cromatográfica (20 cm x 2 cm Ø) foi carregada com 50 mL de resina Amberlite XAD-8, pré-lavada em Soxhlet, para eliminação de impurezas (MALCOLM, 1990). A solução de ácidos fúlvicos filtrada foi percolada pela coluna a um fluxo de 10 mL min^{-1} , resultando em um tempo médio de 2 horas por litro de amostra. O percolato foi descartado e a coluna lavada com 20 mL de solução de HCl (pH 2,0), seguidos de 10 mL de água deionizada. A eluição dos ácidos fúlvicos (AF) adsorvido foi feita com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a um fluxo de 4 mL min^{-1} . Iniciou-se a recuperação do eluato quando este apresentou coloração bastante escura e esta será interrompida quando o volume do eluato atingiu 25 mL, procurando-se recuperar o máximo de ácidos fúlvicos em um menor volume e com o mínimo de sais. O extrato de ácidos fúlvicos tiveram o valor de pH imediatamente corrigido para 2,0 com solução de HCl . Entre uma e outra purificação, a coluna foi lavada com 100 mL de solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, seguida de 100 mL de água deionizada e, por fim, de 50 mL de solução de H_2SO_4 a pH 2,0. O extrato de ácido fúlvico foi eluído em coluna cromatográfica (30 cm x 1 cm Ø) preenchida com resina Amberlite IR 120⁺ a um fluxo de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, para a eliminação de sais (Na^+). Em seguida, as amostras foram congeladas e liofilizadas.

Após a liofilização, amostras de ácidos húmicos e fúlvicos foram armazenadas em recipientes de vidro de 10 mL abertos e conservadas dentro de dessecador sobre vácuo de 400 mm Hg.

3.5 - Estoque de Carbono Orgânico do Solo

Foram coletadas amostras do horizonte superficial. O estoque de C no solo foi calculado com base na seguinte fórmula:

$$Cst = (COT) \times (E.C.) \times (D) \times [1 - (\% \text{fragmentos} > 2mm)/100]$$

Onde:

Cst – Estoque de C (kg/m^2),

COT- Carbono orgânico total ($\text{gC/kg}_{\text{solo}}$),

E.C.- Espessura da camada (m) e

D - Densidade do solo, expressa em $\text{kg}_{\text{solo}}/\text{m}^3$ ou $10^{-3} \text{g}_{\text{solo}}/\text{cm}^3$.

3.6 - Espectroscopia de Reflectância Difusa

Os espectros de reflectância difusa foram adquiridos, na região do visível (390 a 700 nm) em um espectrofotômetro GBC de duplo feixe, modelo CINTRA 20. Ao espectrofotômetro estava associada uma esfera de reflectância de 10 cm de diâmetro revestida com material sintético Spectralon®, com duas janelas. O espectro foi obtido por varredura na faixa estabelecida, com uma velocidade de 52 nm/minuto. As medidas foram adquiridas no passo de 0,5 nm e uma espessura de fenda de 2mm. As amostras de solo foram prensadas levemente em lâminas de alumínio contendo uma abertura de aproximadamente 1 cm^2 , e inseridas ao aparelho, coincidente com as janelas da esfera de reflectância.

Os dados espectrais foram gravados em arquivos eletrônicos de formato adequado ao “software” que gerencia o equipamento. Os dados espectrais de cada um dos espectros foram também gravados em arquivos eletrônicos no formato ASCII (NEVES, 2001).

3.7 - Caracterização das Substâncias Húmicas

3.7.1 – Análise Elementar

Os ácidos húmicos e fúlvicos purificados foram caracterizados pela análise elementar utilizando o analisador de elementos Perkin-Elmer 240, quantificando

diretamente os teores de C, H e N, e obtendo o teor de O por diferença. A partir dos dados calcularam-se as razões atômicas:

$$\text{H: C} = [(\% \text{ H}/1) \div (\% \text{ C}/12)],$$

$$\text{C: N} = [(\% \text{ C}/12) \div (\% \text{ N}/14)] \text{ e}$$

$$\text{O: C} = [(\% \text{ O}/16) \div (\% \text{ C}/12)].$$

3.7.2 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros no infravermelho dos ácidos húmicos e fúlvicos foram lidos na faixa de 4.000-400 cm^{-1} , em pastilhas de KBr, utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Spectrum 1000. Cada espectro foi obtido pela média de 128 leituras, com uma resolução de 4 cm^{-1} . As leituras foram feitas em absorbância *versus* frequência (em cm^{-1}).

3.7.3 - Titulação Potenciométrica

As titulações dos ácidos húmicos e fúlvicos com solução de NaOH 0,0833 mol L^{-1} padronizada com solução de biftalato de potássio, em força iônica constante, foram conduzidas em um sistema potenciométrico, com eletrodos combinados de vidro e referência de Ag/AgCl, interfaceado a um microcomputador. O titulante foi adicionado por gravidade usando um frasco de Mariotte, sendo o volume do titulante e o pH da solução registrados após cada adição (GUIMARÃES, 2000).

Pesaram-se 150 mg de ácido húmico ou fúlvico, que foram solubilizados em 4,0 mL de solução de NaOH 0,0833 mol L^{-1} em NaCl 0,1 mol L^{-1} sob atmosfera de nitrogênio, em seguida elevou-se o volume para 24,0 mL com solução de NaCl 0,1 mol L^{-1} , sob agitação magnética foi adicionado HCl 1 mol L^{-1} e/ou HCl mais diluído até obtenção de pH próximo a 2,0. Ajustado o pH, iniciou-se a titulação com solução de NaOH 0,0833 mol L^{-1} em NaCl 0,1 mol L^{-1} , adicionando-se o titulante com um incremento de 0,1 mL até 15,0 mL obtendo curvas de titulação com 151 pares de pontos (v, pH).

Para o tratamento de dados potenciométricos foi utilizado um programa de ajuste multi-paramétrico baseado em regressão não-linear, modificado do original, utilizado por MASINI *et al.* (1999).

3.7.4 - Titulação Redox

As titulações redox consistiram na oxidação dos AH e AF com I_2 , sob atmosfera inerte (STRUYK & SPOSITO, 2001). Utilizou-se um frasco fechado, mantendo-se a temperatura do titulado a 25 °C por meio de fluxo de água contínuo proporcionado pelo acoplamento do frasco de titulação a um equipamento de “banho termostatzado” (Microquímica® Banho MQBCT 99-20). Preparou-se a tampa do frasco para acomodar um eletrodo combinado para pH (pHmetro Quimis Q400A) e um eletrodo redox combinado (Analyser 6A05-GK AgCl, Ag || Pt), além de um tubo para entrada de gás nitrogênio e um tubo de adição do titulante (BALDOTTO *et al.*, 2008).

No preparo do titulado, adicionaram-se ao frasco de titulação 125 mL de solução-tampão fosfato (Na_2HPO_4 0,05 mol L⁻¹ e NaH_2PO_4 H₂O 0,05 mol L⁻¹) com KCl 0,05 mol L⁻¹ e, em seguida, ajustou-se o pH com HCl ou NaOH para pH 5,00 ou 7,00. A solução foi agitada magneticamente e borbulhada com N₂ por 5 minutos para a remoção de O₂. Acrescentou-se AH ou AF à solução com vista em obter uma concentração em suspensão de 50 mg L⁻¹ (6,25 mg AH ou AF suspensos em 125 mL solução-tampão fosfato 0,05 mol L⁻¹ com KCl 0,05 mol L⁻¹). Nova agitação e borbulhamento de N₂ foram efetuadas por 5 minutos. Em seguida, ajustou-se o pH da suspensão para 5 ou 7 com HCl ou NaOH para o início da titulação. O pHmetro foi calibrado utilizando soluções-tampão a pH 4 e a 7.

O eletrodo redox foi testado com solução redox férrico-ferroso, preparada com sulfato ferroso amoniacal 0,100 mol L⁻¹, sulfato férrico amoniacal 0,100 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,00 mol L⁻¹. A leitura do potencial da cela unitária (E_{cel}) em 439 ± 2 mV indica o correto funcionamento do eletrodo (LIGHT, 1972). A solução de I_2 foi padronizada utilizando tiossulfato de sódio, segundo BARD *et al.* (1985).

Nas titulações, utilizaram-se incrementos de 100 µL de solução $3,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de I_2 , a solução foi padronizada e determinada a densidade antes de todas as leituras. Após cada incremento de titulante, a solução foi agitada e borbulhada com N₂ por mais 30 s para facilitar a homogeneização do sistema. Em seguida, registrou-se a leitura do E_{cel} após cada adição de titulante, sempre quando a variação no aparelho fosse inferior ou igual a 2,0 mV min⁻¹.

O ponto final da titulação redox de AH ou AF foi atingido quando os valores de E_{cel} tornaram constantes com a adição de oxidante. As curvas de titulação redox foram obtidas, relacionando-se num gráfico os valores de do E_{cel} (eixo das ordenadas) de acordo com a C_{Ox} dos AH ou AF (eixo das abscissas). O valor da C_{Ox} foi determinado

pelo número de mols de $I_{2(aq)}$ reduzidos a $I^-_{(aq)}$ na reação por unidade de massa de AH ou AF ($mol_c kg^{-1}$), usando-se a Equação 1 (STRUYK & SPOSITO, 2001).

$$mol_c kg^{-1}(AH \text{ ou } AF) = \frac{2 mol_c}{mol I_2} \times \frac{(Volume Solução de I_2) \times (Molaridade Solução I_2)}{Massa (AH \text{ ou } AF)} \quad (Eq. 1)$$

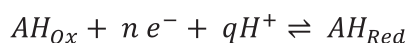
Determinou-se o ponto de inflexão de cada curva de titulação redox obtendo-se a segunda derivada da função. No ponto de inflexão, o E_{cel} foi estimado por interpolação (STRUYK & SPOSITO, 2001). Adicionalmente, foram efetuadas titulações de amostras em branco, sem adição de AH ou AF.

3.7.5 – Análise dos dados das Titulações Redox

Os dados obtidos com a titulação redox dos AH e AF foram analisados de acordo com estudo desenvolvido inicialmente por STRUYK & SPOSITO (2001). Os valores dos potenciais da cela (E_{cel}), medidos durante as titulações redox, foram relacionados com o potencial formal do eletrodo ($^F E_H$) de acordo com a Equação 2:

$$E_{cel} = ^F E_H (HA_{Ox}, HA_{Red}) - E_H^o (AgCl, Ag) \quad (Eq. 2)$$

em que $E_H^o (AgCl, Ag) = 222 \text{ mV}$ é o potencial padrão do eletrodo de referência (AgCl, Ag a 25 °C) relativo ao eletrodo padrão de hidrogênio e $^F E_H (HA_{Ox}, HA_{Red})$ é o potencial formal de eletrodo da meia-reação HA_{Ox} , HA_{Red} , que correspondem, respectivamente, à forma oxidada e reduzida de AH, valendo também para os AF, de acordo com a semi-reação de redução:



No ponto de inflexão (STUMM & MORGAN, 1996; STRUYK & SPOSITO, 2001), tem-se que:

$$E_{cel} = ^F E_H^o (HA_{Ox}, HA_{Red}) - \left(\frac{q}{n} \right) 0,05916 \text{ pH} - E_H^o (AgCl, Ag) \quad (Eq. 3)$$

na qual $^F E_H^o (HA_{Ox}, HA_{Red})$ indica o potencial formal padrão do eletrodo de AH.

A relação q/n indica o número de mols de prótons (q) por mols de elétrons (n) transferidos durante a oxidação de 1 mol de AH. Foi calculada utilizando-se os valores de E_{cel} , obtidos para dois valores de pH (5,0 e 7,0), por meio da Equação 4, em que ΔE_{cel} (pH) é a variação do potencial da cela por unidade log de variação do pH no ponto de inflexão da titulação.

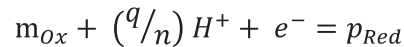
$$-\frac{q}{n} = \frac{\Delta E_{\text{cel}}}{0,05916 \Delta pH} \quad (\text{Eq. 4})$$

De posse dos valores da relação q/n e do potencial da cela no ponto de inflexão, calculou-se o $^F E_H^o$ para a meia reação redox (HA_{Ox} , HA_{Red}), usando-se a Equação 3.

O $^F E_H^o$ de cada amostra de AH foi convertido na constante de equilíbrio condicional usando-se a Equação 5 (STUMM & MORGAN, 1996):

$$\log(K_c) = \frac{(^F E_H^o)}{0,05916} \quad (\text{Eq. 5})$$

na qual K_c é a constante de equilíbrio condicional, a 298 K, correspondendo à reação de redução genérica para um elétron transferido (STRUYK & SPOSITO, 2001):



Usando uma equação genérica, uma comparação entre pE para pares redox (HA_{Ox} , HA_{Red}) no ambiente pode ser feita para avaliar uma sequência de redução natural, definida por STUMM & MORGAN (1996) como “redox ladder” ou escala redox, conforme dado pela Equação 6.

$$pE_c = \log K_c - \left(\frac{q}{n}\right)pH \quad (\text{Eq. 6})$$

3.8 – Experimento de determinação *in situ* da emissão de C-CO₂ dos solos.

Um experimento foi realizado nas proximidades da Estação Antártica Comandante Ferraz, Península Keller, sob as condições ambientes. Os solos dos Pontos

1 ao 5, na profundidade de 0-10 cm, foram coletados no momento da montagem do experimento.

A montagem consistiu em duas tábuas (60 x 60 cm) compostas por 21 canos de PVC de diâmetro 10 cm, onde as amostras de solo e de horizonte orgânico (vegetação) foram acondicionadas, conforme descrição apresentada na Tabela 2. A estes canos foi acoplada à câmara móvel do aparelho portátil Automated Soil CO₂ Flux System (LI-8100), que mede o fluxo de CO₂ emitido pelas amostras de solo. Em cada cano foram realizadas 3 repetições por leitura, tais avaliações foram conduzidas de acordo com as condições climáticas reinantes (ventos e neve), perfazendo um total de 63 leituras por vez.

Tabela 2 – Descrição das massas de solo e horizonte orgânico (vegetação) para os ensaios do experimento.

Identificação	Amostra	Conteúdo
E1	Ponto 1 – solo	300g de solo
E2	Ponto 1 – solo	300g de solo
E3	Ponto 1 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E4	Ponto 1 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E5	Ponto 2 – solo	300g de solo
E6	Ponto 2 – solo	300g de solo
E7	Ponto 2 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E8	Ponto 2 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E9	Ponto 3 – solo	300g de solo
E10	Ponto 3 – solo	300g de solo
E11	Ponto 3 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E12	Ponto 3 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E13	Ponto 4 – solo	300g de solo
E14	Ponto 4 – solo	300g de solo
E15	Ponto 4 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E16	Ponto 4 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E17	Ponto 5 – solo	300g de solo
E18	Ponto 5 – solo	300g de solo
E19	Ponto 5 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E20	Ponto 5 - solo + vegetação	200g de solo + 100g de vegetação
E21	Branco	-

O sistema de leitura do aparelho se baseia na espectroscopia de absorção ótica (IRGA) para determinação das emissões, que é feita rapidamente em cada um dos pontos estudados (1,5 minutos) ao se encaixar a câmara portátil (área exposta ao solo =

83 cm²) sobre os canos de PVC. Como a câmara é um sistema fechado (volume interno de 854 cm³), os aumentos da concentração de CO₂ no interior desta ao longo do tempo compõem a base para avaliação da emissão durante o modo de medição. Concomitantemente às avaliações da emissão, foram realizadas medidas de temperatura das amostras de solo dentro de cada cano.

As leituras foram realizadas em dois verões seguidos, nos períodos de 24 de janeiro de 2008 a 10 de fevereiro de 2008 e de 09 de dezembro de 2008 a 10 de março de 2009, totalizando 21 leituras, conduzidas em dias diferentes.

3.9 - Análises Estatísticas

Os dados obtidos foram submetidos ao teste t de Student (nível de 5% de probabilidade) visando a diferenciação das médias utilizando o programa SAEG (Sistema de Análise Estatísticas e Genéticas), da Universidade Federal de Viçosa.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização da Matéria Orgânica do Solo

Na Tabela 3 são apresentados os resultados da caracterização da matéria orgânica dos solos antárticos e algumas relações realizadas entre os valores obtidos destas análises.

Tabela 3 – Média e desvio-padrão de teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), relação C/N, e porcentagem de carbono lábil ($C_{Lábil}$) e recalcitrante ($C_{Recalc.}$) das amostras de solo da Antártica.

Amostra	COT		NT		C/N	C _{Lábil}	C _{Recalc.}
	----- g/kg -----		----- % -----				
P1 0-10 cm	4,39	±1,03	0,1207	±0,0008	36,36	36,37	63,77
P1 10-20 cm	3,68	±0,69	0,0772	±0,0004	47,65	46,66	53,39
P2 0-10 cm	7,57	±0,48	0,3229	±0,0014	23,45	48,19	51,78
P2 10-20 cm	5,96	±0,42	0,1566	±0,0001	38,06	38,39	61,64
P3 0-10 cm	12,04	±0,08	0,8281	±0,0015	14,54	69,05	30,87
P3 10-20 cm	5,12	±0,58	0,4067	±0,0007	12,59	49,35	50,70
P4 0-10 cm	9,85	±0,88	0,5021	±0,0012	19,62	68,55	31,41
P5 0-10 cm	13,51	±3,10	0,7612	±0,0010	17,75	50,20	49,79
P5 10-20 cm	9,46	±0,93	0,6650	±0,0004	14,23	64,41	35,64

De forma geral, os valores de carbono orgânico total (COT) encontrados nos solos foram baixos, provavelmente determinados por condições microclimáticas onde a temperatura e as condições hídricas do solo condicionam a produção primária e a fixação de carbono no sistema (MICHEL, 2005). O teor de carbono médio para os pontos amostrados ($7,95 \pm 3,47$ g/kg) é comparável com o apresentado por BÖLTER (1995) e BÖLTER *et al.* (1997) para solos minerais na ilha Rei George, e menor que os valores (20 g/kg) descritos para solos minerais de outros ambientes terrestre (CAMPBELL & CLARIDGE, 1987). Tais teores são equivalentes aos valores de COT para solos arenosos de regiões não polares (ZDANOWSKI & WEGLENÂSKI, 2001; NAVAS *et al.*, 2008), sendo maiores esses teores nas camadas superficiais.

Os Pontos 1 e 2, por serem de origem basáltica e andesítica, apresentam maior resistência ao intemperismo, sendo assim, os solos são extremamente pedregosos e rasos (MICHEL, 2005). Os solos de textura grosseira apresentam pouca proteção ao C

devido a baixa interação com a fração mineral, ocorrendo menor proteção coloidal e física da MO em relação aos solos textura argilosa (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Os altos valores da relação C/N para os Pontos 1 e 2, em ambas as profundidades, indicam baixo estado de decomposição da matéria orgânica, apresentando grande quantidade de material pouco transformado. Entre outros fatores, esse comportamento pode estar ligado ao baixo teor de N total, limitando a transformação microbiana do material que aporta ao solo (SILVA & MENDONÇA, 2007). Os Pontos 3, 4 e 5 (solos tiomórficos), também nas duas profundidades, apresentaram valores intermediários da relação C/N, variando de 12,6 – 19,6.

Dos valores obtidos para as frações de C orgânico oxidável, os Pontos 1 e 2, nas duas profundidades, apresentaram maior quantidade de C na fração recalcitrante, ou seja, mais resistentes à oxidação, enquanto que os pontos, P3(0-10), P4(0-10) e P5(10-20) apresentaram maior quantidade de C na forma lábil, sendo mais facilmente oxidável. Esse comportamento pode estar ligado com o posicionamento dos solos estudados na paisagem. Os Pontos 1 e 2 estão localizados em uma posição que favorece a lavagem do solo, que pode remover parte significativa do C lábil, aumentando a proporção de C recalcitrante no perfil de solo. Os baixos teores de N dos solos nos Pontos 1 e 2 podem retardar a atividade microbiana favorecendo menores estoques de C lábil no solo (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Na Tabela 4 são apresentados os valores dos compartimentos ativo, lento e passivo da matéria orgânica e o quociente microbiano (qMIC).

Tabela 4 – Porcentagem de carbono relativo aos compartimentos ativo, lento e passivo da matéria orgânica e quociente microbiano das amostras de solo antárticos.

Amostra	C. Ativo	C. Lento	C. Passivo	qMIC
	----- % -----			
P1 0-10 cm	2,03	0,32	97,65	1,91
P1 10-20 cm	1,75	0,11	98,14	1,42
P2 0-10 cm	1,73	3,30	94,97	1,52
P2 10-20 cm	1,35	2,18	96,48	1,07
P3 0-10 cm	0,42	6,57	93,01	0,27
P3 10-20 cm	1,35	2,35	96,30	1,07
P4 0-10 cm	0,84	4,25	94,91	0,56
P5 0-10 cm	0,42	9,45	90,13	0,25
P5 10-20 cm	0,88	5,18	93,94	0,75

O compartimento ativo é determinado pela biomassa microbiana e o carbono solúvel. A relação C_{mic}/COT ou qMIC (quociente microbiano) indica a conversão do COT em C_{mic} (MARCHIORI JÚNIOR & MELLO, 1999), além de fornecer uma medida da qualidade da matéria orgânica (TÓTOLA & CHAER, 2002). O qMIC foi maior para os Pontos 1 e 2 indicando maior ciclagem da matéria orgânica e nutrientes (LEITE *et al.*, 2003). Já os Pontos 3, 4 e 5 apresentaram os menores valores do quociente microbiano. Esses resultados indicam que a maior lavagem do solo nos Pontos 1 e 2 em relação aos outros pontos, favorece a remoção dos produtos da decomposição/mineralização do material orgânico que aporta ao solo, resíduos de gramínea e musgo. Com a maior remoção do C e N liberados no processo de decomposição, há menor acúmulo de matéria orgânica no perfil do solo, fazendo com que haja menor reserva de C e, conseqüentemente, maior proporção de C microbiano nos Pontos 1 e 2. Contudo, cabe ressaltar, que devido ao elevado valor para relação C/N da matéria orgânica desses pontos, supõe-se que a atividade microbiana deve ser mesmo menor.

De modo geral, a atividade microbiana nestes solos é reduzida, já que todos os valores para o qMIC estão abaixo dos 2,2 %, nível no qual estaria ocorrendo equilíbrio (JENKINSON & LADD, 1981). Os baixos valores sugerem a ação de fatores limitantes ao desenvolvimento microbiano como material de aporte recalcitrante, baixas temperaturas e carência de micronutrientes (LEITE *et al.*, 2003).

A fração leve, assim como a biomassa microbiana, devido à sua labilidade tem sido utilizada como indicador sensível das alterações ocorridas no solo (YANG & KAY, 2001; CHAN *et al.*, 2002; XAVIER *et al.*, 2006), principalmente de mudanças de manejo. Essa fração está relacionada com o aporte de matéria orgânica e a sua utilização como substrato pela microbiota do solo, configurando-se como a principal fonte energética do meio, além de servir como fonte de nutrientes, principalmente de N, em razão de seus componentes serem prontamente oxidáveis (STEVENSON & COLE, 1999; HAYNES, 1989). A fração leve dos solos antárticos é decorrente ou presença de raízes das gramíneas ou de taludes de musgos que, devido às baixas temperaturas, apresenta baixa taxa de decomposição. Sendo o material aportado de origem comum para todos os solos, a diferença entre os valores do compartimento leve dos Pontos 1 e 2 em comparação com os demais solos (Tabela 4), está no fato de grande parte dos produtos da decomposição da matéria orgânica leve, provavelmente, ser removida por

lixiviação/erosão. O aumento da profundidade do solo acarretou diminuição do compartimento lento da matéria orgânica devido ao aporte ocorrer na superfície.

O compartimento passivo é o compartimento da matéria orgânica que apresenta os maiores teores de C nos solos estudados da Antártica (Tabela 4), compartimento caracterizado pela presença de moléculas orgânicas de maior recalcitrância, correlacionando com o teor de substâncias húmicas e principalmente com a humina (R=0,96, $p<0,001$), Figura 2.

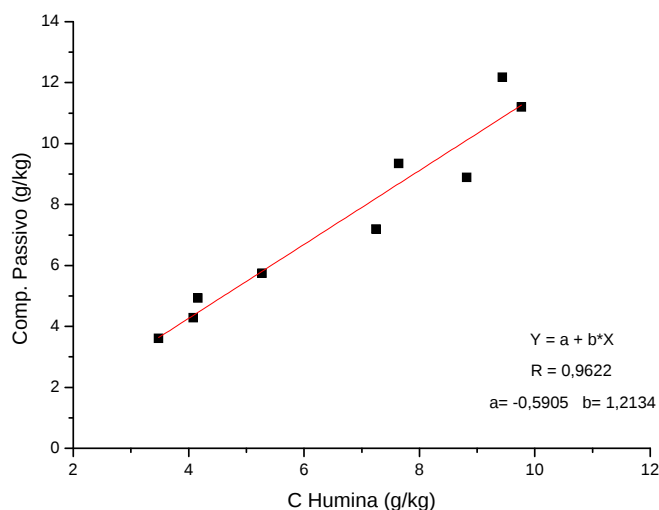


Figura 2 – Correlação entre conteúdo de carbono do compartimento passivo da matéria orgânica e o teor de C da humina para os solos antárticos estudados.

Durante a extração das substâncias húmicas, as amostras dos Pontos 1 e 2 não apresentaram ácido húmico. Os teores de carbono e nitrogênio das frações de ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e huminas (HU) para os solos antárticos estão apresentados nas Tabelas 5 e 6. A ausência de ácidos húmicos nas amostras dos Pontos 1 e 2 indica que o processo de humificação nesses solos segue a rota da degradação das huminas herdadas, onde a formação das mesmas é proveniente da transformação parcial dos resíduos orgânicos, não possibilitando a formação de ácido húmico (SILVA & MENDONÇA, 2007). Tal fato, também se deve ao menor teor de argila desses solos, que poderia favorecer a proteção coloidal e química da matéria orgânica reduzindo as perdas por lixiviação (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Tabela 5 - Teores de carbono das frações de ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU) dos diferentes solos antárticos e relações $(AF + AH)/HU$ e SH/COT .

Amostra	AF		AH		HU		(AF+AH)	SH
	----- g/kg -----						HU	COT
P1 0-10 cm	0,14	±0,00	0,00	±0,00	4,08	±0,56	0,03	0,96
P1 10-20 cm	0,09	±0,01	0,00	±0,00	3,48	±0,25	0,03	0,97
P2 0-10 cm	0,90	±0,00	0,00	±0,00	7,25	±0,18	0,12	1,08
P2 10-20 cm	0,22	±0,00	0,00	±0,00	5,27	±0,78	0,04	0,92
P3 0-10 cm	2,10	±0,02	1,47	±0,15	9,77	±0,58	0,37	1,11
P3 10-20 cm	0,46	±0,01	0,25	±0,01	4,16	±0,87	0,17	0,95
P4 0-10 cm	1,58	±0,03	0,74	±0,02	7,64	±0,79	0,30	1,01
P5 0-10 cm	1,91	±0,01	2,8	±1,29	9,44	±0,69	0,50	1,05
P5 10-20 cm	1,83	±0,01	0,36	±0,16	8,82	±0,88	0,25	1,16

Na Tabela 5, a razão entre o teor de carbono das substâncias húmicas e o carbono orgânico total (SH/COT) indica que a maior parte do carbono da matéria orgânica encontra-se na forma humificada, sendo elevada essa relação para todas as amostras. A razão $(AH + AF)/HU$ é usada para inferir sobre a quantidade das frações solúveis das substâncias húmicas em relação a humina. Tal razão correlaciona-se significativamente com os teores de carbono lábil ($R = 0,8846$, $p < 0,001$), como na Figura 3.

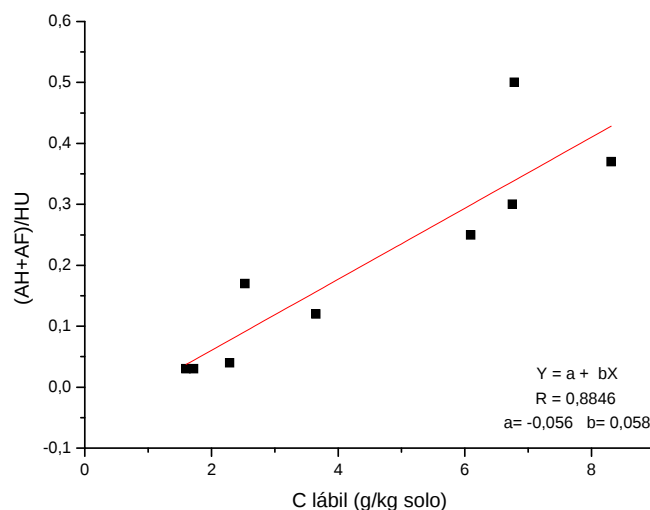


Figura 3 – Correlação entre a razão $(AH + AF)/HU$ e o conteúdo de carbono lábil para os solos antárticos estudados.

Nos Pontos 1 e 2, menos que 15% das substâncias húmicas são solúveis, sendo esses baixos valores resultados das perdas por lixiviação, apresentando assim elevada correlação com os conteúdos de carbono lábil.

Assim como o C, o N das frações húmicas também se encontra em maior quantidade na fração humina. Os baixos teores e/ou a ausência de N nas frações fúlvicas e húmicas (Tabela 6) podem indicar que o processo de degradação é dominado pela formação das substâncias húmicas e que grande parte dos ácidos húmicos e fúlvicos é proveniente da degradação das huminas.

Tabela 6 – Teores de nitrogênio das frações de ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU) dos solos antárticos estudados.

Amostra	AF		AH		Humina	
	----- g/kg -----					
P1 0-10 cm	0,02	±0,00	0,00	±0,00	0,07	±0,01
P1 10-20 cm	0,02	±0,00	0,00	±0,00	0,06	±0,00
P2 0-10 cm	0,00	±0,00	0,00	±0,00	0,35	±0,03
P2 10-20 cm	0,00	±0,00	0,00	±0,00	0,18	±0,02
P3 0-10 cm	0,00	±0,00	0,29	±0,01	0,68	±0,11
P3 10-20 cm	0,03	±0,01	0,07	±0,02	0,32	±0,02
P4 0-10 cm	0,00	±0,00	0,16	±0,03	0,43	±0,01
P5 0-10 cm	0,16	±0,04	0,31	±0,01	0,59	±0,02
P5 10-20 cm	0,15	±0,02	0,25	±0,01	0,58	±0,01

Estoques de carbono orgânico do solo são regulados pela produção primária e as taxas de decomposição da matéria orgânica do solo (SIMAS *et al.*, 2007). A profundidade e a pedregosidade dos solos exercem forte influência no estoque total de C e N dos solos da Antártica. Os valores dos estoques de C e N dos solos da Antártica estão apresentados na Tabela 7.

A densidade calculada variou entre 1,2-1,6 g/mL, permanecendo dentro dos limites reportados para solos afetados por permafrost (BATJES, 1996; PING *et al.*, 1997).

Os estoques de carbono dos solos estudados estão dentro do intervalo de valores relatados por MICHEL *et al.* (2006), 0,1-0,9 kg/m², para solos nas proximidades de Ponta Llano, na Baía do Almirantado. Esses valores também são coerentes com os valores apresentados por BEYER *et al.* (2004) para solos minerais perto da Estação Casey (0,3-8,2 kg/m²).

Tabela 7 – Densidade, pedregosidade e estoque de C e N das amostras de solos da Antártica.

Amostra	Densidade	Fragmentos >2mm	Estoque C	Estoque N
	--- g/mL ---	----- % -----	----- kg/m ² -----	
P1 0-10 cm	1,60	52,3	0,334	0,009
P1 10-20 cm	1,42	54,8	0,236	0,005
P2 0-10 cm	1,36	50,9	0,507	0,021
P2 10-20 cm	1,21	66,2	0,243	0,007
P3 0-10 cm	1,43	44,3	0,961	0,066
P3 10-20 cm	1,51	47,3	0,407	0,033
P4 0-10 cm	1,24	35,8	0,787	0,040
P5 0-10 cm	1,31	50,5	0,873	0,049
P5 10-20 cm	1,36	47,3	0,676	0,047

Em comparação com a região do Ártico, os estoques de C estimados são baixos, segundo BOCKHEIM *et al.* (1999), para solos de tundra, os valores de estoque de C variaram entre 2,5-75,2 kg/m². PING *et al.* (1997) relata para solos do Ártico em pântano costeiro e de florestas que confirmam valores de estoque de C entre 69,2 kg/m² e 78,7 kg/m², respectivamente, muito acima dos valores determinados para o presente trabalho.

Devido à textura arenosa, que facilita as perdas por lixiviação, os solos dos Pontos 1 e 2 apresentaram valores menores dos estoque de carbono quando comparado aos demais solos. As altas porcentagens de partículas, com tamanho maior que 2 mm, tendem a reduzir os estoques de C, contudo, a influência ornitogênica, principalmente nos Pontos 3, 4 e 5, contribui para a imobilização de C devido ao elevado aporte de nutrientes, especialmente P e N, para o ambiente terrestre possibilitando um maior desenvolvimento da vegetação microfítica (SIMAS *et al.*, 2006).

A espectroscopia de reflectância difusa foi aplicada às diversas amostras de solos visando colher informações que permitam a diferenciação dos mesmos. A Figura 4 apresenta os espectros de reflectância difusa para as amostras de solos, nas profundidades de 0-10cm e 10-20cm, adquiridos na região do visível, entre 390 e 700nm.

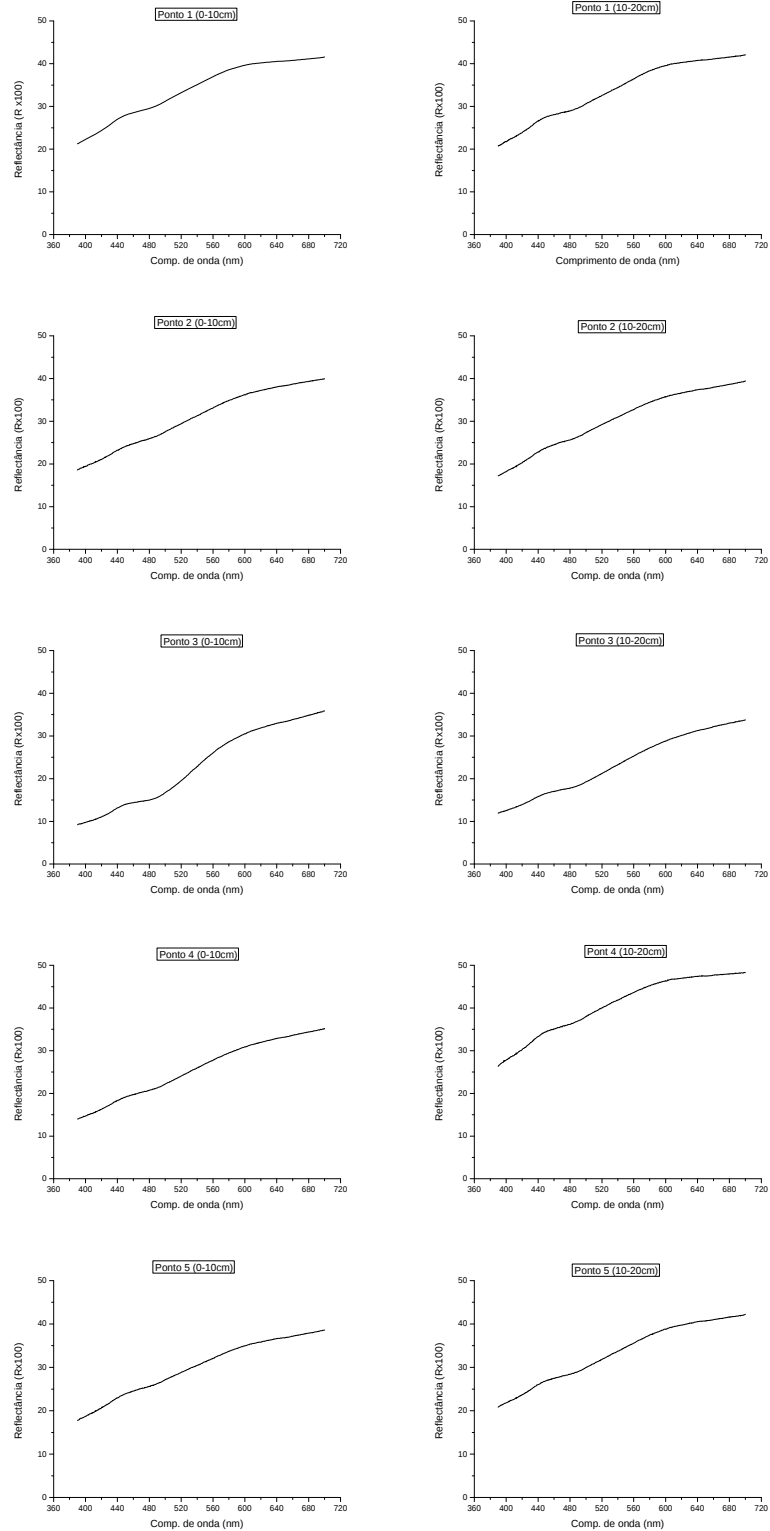


Figura 4 – Espectros de refletância difusa para as amostras de solo dos Pontos 1, 2, 3, 4 e 5, nas profundidades de 0-10 e 10-20cm.

Pela visualização dos espectros de reflectância não é possível diferenciar e nem agrupar os solos estudados (Figura 4). Para tal diferenciação é necessário um método analítico, capaz de identificar pequenas diferenças nos espectros.

O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre as variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma maior quantidade de informação. A calibração feita pela decomposição dos dados espectrais em vetores é chamada de análise das componentes principais – PCA “Principal Components Analysis”, e tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais.

Essa análise apresenta grande vantagem pelo fato dos componentes principais serem calculadas pelas diferenças espectrais entre os padrões e não pelos valores absolutos de suas reflectâncias. Para que os autovalores ou componentes principais sejam calculados é necessário que existam diferenças entre os espectros dos constituintes (NEVES, 2001).

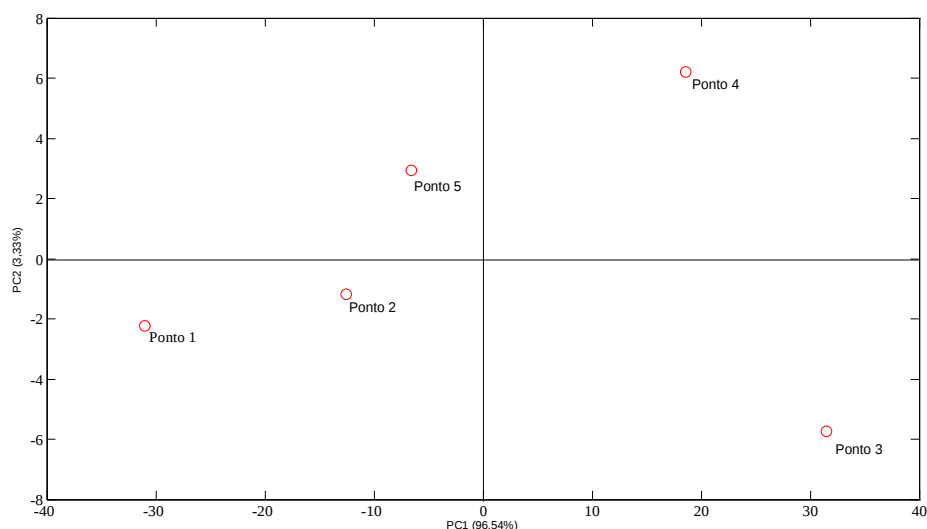


Figura 5 – Gráfico da análise dos componentes principais, PC1 vs PC2, para os dados da análise de reflectância difusa das amostras de solo, na profundidade de 0-10cm.

Inicialmente, aplicou-se a análise dos componentes principais aos valores de reflectância difusa apresentados pelas amostras de solo, na profundidade 0-10cm, que corresponde a camada mais ativa e principal responsável pela respiração dos solos. O modelo obtido mostrou que os dois primeiros fatores (PC1 e PC2) explicavam 99,87%

da variação total (Figura 5), onde os dados foram escalonados de maneira que o conjunto de dados apresentasse uma distribuição numérica em auto-vetores. Assim, pelo gráfico de análise dos componentes principais podem-se notar semelhanças entre os Ponto 1, 2 e 5, enquanto que os Pontos 3 e 4 diferem dos demais.

Ao aplicar a análise dos componentes principais (PCA) aos valores de reflectância difusa das amostras de solo, nas profundidades 0-10cm e 10-20cm, o modelo obtido também mostrou que os dois primeiros fatores explicavam 99,9% da variação total (Figura 6), onde os dados foram escalonados de maneira que o conjunto de dados apresentasse uma distribuição numérica em auto-vetores.

Ao comparar os dois gráficos de análise dos componentes principais comprovam-se as semelhanças entre os Pontos 1, 2 e 5, diferenciando os Pontos 3 e 4 dos demais, salvo as variações devido às profundidades.

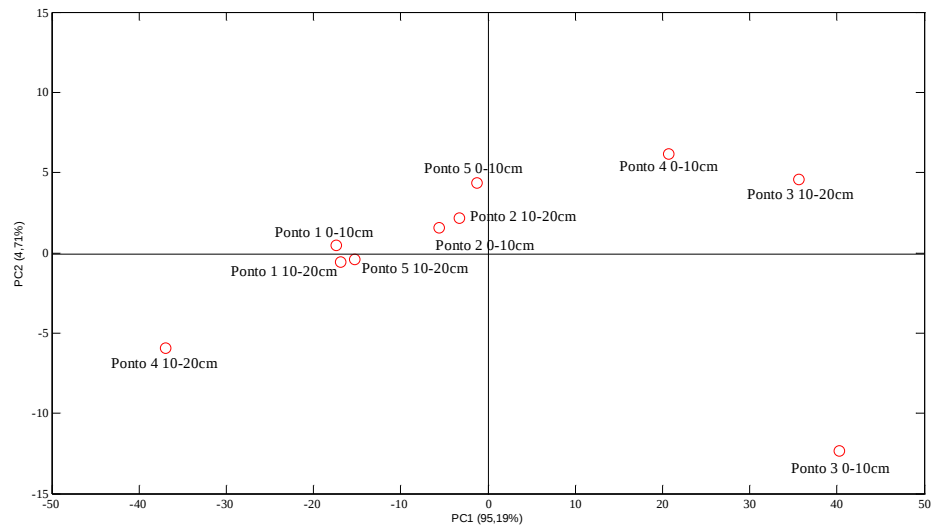


Figura 6 – Gráfico da análise dos componentes principais, PC1 vs PC2, para os dados da análise de reflectância difusa das amostras de solo, nas profundidades de 0-10 e 10-20cm.

Do espectro da porcentagem de reflectância suavizado foram obtidos os gráficos da função Kubelka-Munk, calculada pela expressão:

$$f(KM) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

onde R é valor da reflectância.

Dos gráficos da função Kubelka-Munk foram obtidos a primeira e a segunda derivadas da função, sendo os mesmos posteriormente suavizados. Tais gráficos estão apresentados na Figura 7.

A segunda derivada da função Kubelka-Munk tem-se destacado como uma das mais promissoras dentre as possibilidades da aplicação quantitativa dos dados obtidos de cor por meio da técnica de refletância difusa (KOSMAS *et al.*, 1984; SCHEINOST *et al.*, 1998; BARRÓN *et al.*, 2000). Esta curva derivativa apresenta bandas definidas por mínimos e máximos, identificadas em determinados intervalos de comprimento de onda, que são associadas aos minerais de ferro dos solos, em especial a goethita e hematita, ou ferridrita. A sensibilidade desse procedimento matemático foi comprovada por SCHEINOST *et al.* (1998), que observaram que a adição de 0,05 % de qualquer um destes óxidos de Fe a uma amostra de solo desferrificado promoveu modificação significativa e possível de ser detectada e medida nas curvas obtidas.

Contudo, de acordo com a mineralogia dos solos (Tabela 1), estes solos apresentam apenas jarosita e ferridrita como óxidos de ferro. Não foram encontrados trabalhos na literatura que descrevam comprimentos de onda e equações relacionados aos óxidos jarosita e ferridrita, não sendo possível assim estimar os teores dos referidos óxidos a partir do gráfico da segunda derivada da função Kubelka-Munk.

Na Figura 7, nota-se que o solo do Ponto 3 destaca-se dos demais por apresentar a maior intensidade de amplitude das bandas, o que sugere maior teor de óxidos de ferro, enquanto os demais solos apresentaram teores totais de óxidos de ferro baixos, tal fato justifica o comportamento diferenciado apresentado pelo Ponto 3, nas Figuras 5 e 6.

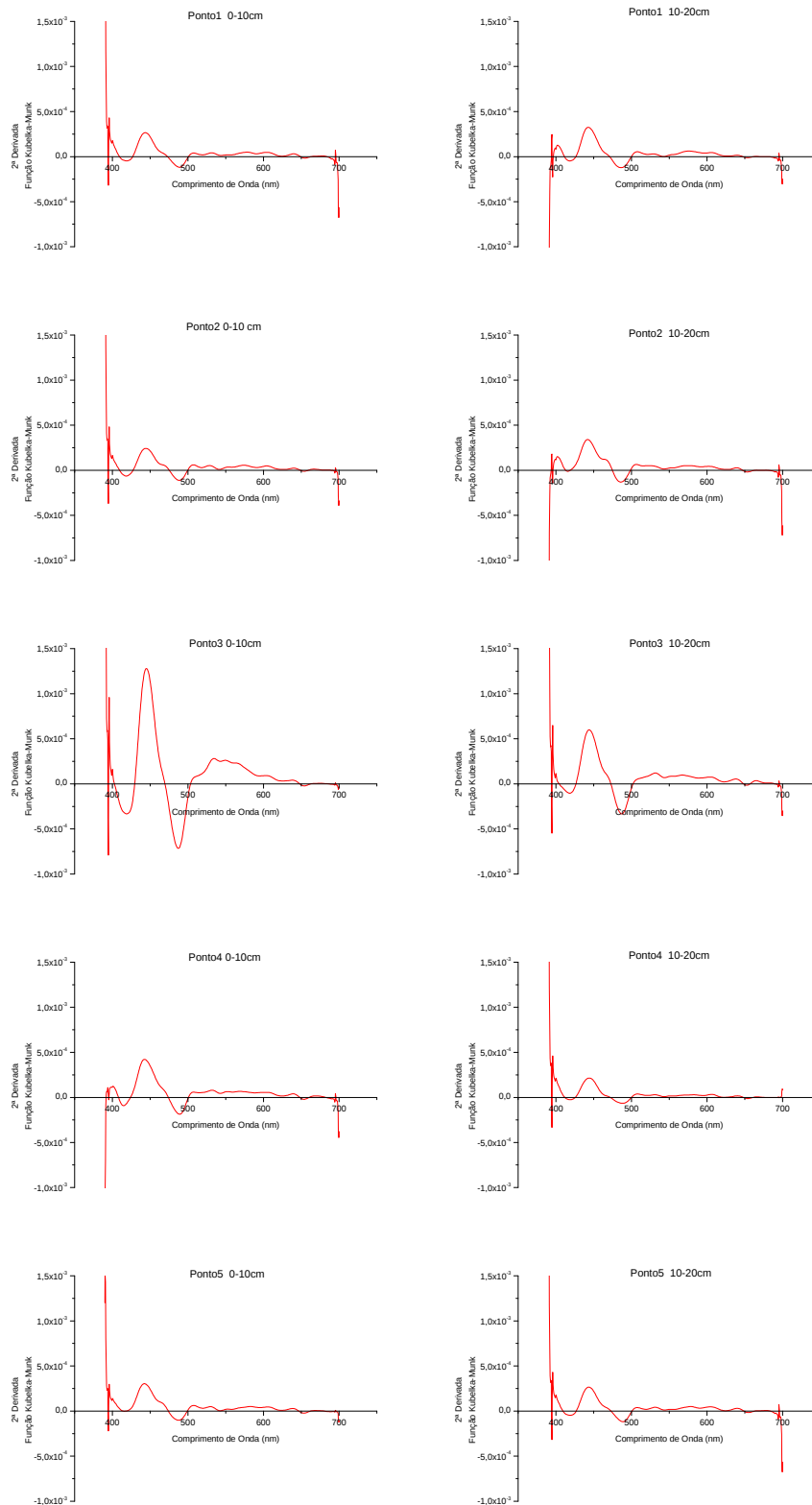


Figura 7 - Gráficos de segunda derivada da função Kubelka-Munk dos solos antárticos.

4.2 - Caracterização das Substâncias Húmicas

A extração, o fracionamento químico e a purificação das substâncias húmicas foram realizados segundo a metodologia proposta pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (SWIFT *et al.*, 1996). Para os Pontos 1 e 2, nas duas profundidades, não foi possível extrair ácido húmico, o que já era esperado pelos dados de quantificação das substâncias húmicas. Já as amostras dos Pontos 3, 4 e 5, na profundidade de 10-20cm, não apresentaram quantidades suficientes de ácidos húmicos para posterior purificação. Da mesma forma, as amostras de solo do Ponto 1, nas duas profundidades, e do Ponto 2, na profundidade de 10-20cm, não apresentaram quantidades suficientes de ácidos fúlvicos para serem submetidas à purificação.

Os resultados da análise de composição elementar dos ácidos húmicos e fúlvicos e as razões atômicas (C/N, H/C e O/C) calculadas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e razões atômicas (C/N, H/C e O/C) e % de cinzas dos ácidos húmicos e fúlvicos, extraídos dos solos da Antártica.

Amostra	C	H	N	O	C/N	H/C	O/C	Cinzas
	----- % -----							%
Ácido Húmico								
AH P3 0-10 cm	50,67	6,02	4,71	38,60	12,54	1,43	0,57	2,32
AH P4 0-10 cm	46,45	6,32	5,25	41,98	10,32	1,63	0,68	4,33
AH P5 0-10 cm	52,78	6,61	5,90	34,70	10,43	1,50	0,49	3,56
Média	50,67	6,32	5,25	38,60	10,43	1,50	0,57	3,40
Desvio-padrão	3,22	0,30	0,60	3,64	1,25	0,10	0,09	1,01
Ácido Fúlvico								
AF P2 0-10 cm	45,90	5,86	3,54	44,70	15,11	1,53	0,73	6,03
AF P3 0-10 cm	36,56	4,17	2,6	56,66	16,39	1,37	1,16	4,87
AF P3 10-20 cm	36,02	3,82	3,00	57,16	13,99	1,27	1,19	5,89
AF P4 0-10 cm	32,35	3,59	3,14	60,91	12,00	1,33	1,41	3,76
AF P4 10-20 cm	35,30	3,84	3,43	57,44	12,02	1,30	1,22	5,87
AF P5 0-10 cm	42,28	4,78	3,29	49,65	15,00	1,36	0,88	3,67
AF P5 10-20 cm	43,21	5,01	3,75	48,02	13,43	1,39	0,83	4,62
Média	36,56	4,17	3,29	56,66	13,99	1,36	1,16	4,96
Desvio-padrão	4,98	0,82	0,38	6,00	1,64	0,08	0,25	1,01

As razões atômicas têm sido utilizadas indiretamente para descrever o grau de condensação, a fonte de matéria orgânica, as transformações diagenéticas, bem como as condições ambientais sob as quais elas foram formadas (RICE & MACCARTHY, 1991), além de serem um indicador simples do comportamento químico das substâncias húmicas (CANELLAS *et al.*, 1999). A razão H/C é considerada como índice de aromaticidade (STEVENSON, 1994). A razão atômica O/C permite estimar a abundância de oxigênio contido em grupos funcionais e o grau hidrofbicidade (BRAVARD & RIGHI, 1991). A relação C/N indica o grau de incorporação do N na estrutura das substâncias húmicas e o grau de humificação (STEVENSON, 1994).

No geral, a relação C/N dos ácidos húmicos foram menores comparados aos ácidos fúlvicos extraídos dos solos antárticos (Tabela 8), quanto menor é o valor para relação C/N mais humificado é a fração.

Não houve diferenças significativas entre os valores médios da razão atômica H/C, para as amostras de ácido húmico e fúlvicos. No geral, os ácidos húmicos e fúlvicos foram superiores aos resultados normalmente encontrados em outras regiões da Terra (STEELINK & TOLLIN, 1985; STEVENSON, 1994), refletindo o maior caráter alifático destas amostras e baixa presença de lignina na região.

Os valores obtidos para a relação O/C foram menores que os encontrados na literatura, sugerindo menor abundância de grupos funcionais, como agrupamentos carboxílicos e fenólicos e maior grau de hidrofbicidade (DOBBS *et al.*, 2009; STEELINK & TOLLIN, 1985; RICE & MACCARTHY, 1991). Em média, os ácidos fúlvicos apresentaram maior razão O/C comparados aos ácidos húmicos.

O diagrama de van Krevelen é, frequentemente, usado para ilustrar mudanças na composição elementar de substâncias húmicas durante as alterações na geoquímica do ambiente (CANELLAS & SANTOS, 2005). Com aumento no grau de humificação dos ácidos húmicos e fúlvicos aumentam as reações de descarboxilação e demetilação, e diminuem as reações de oxidação.

A Figura 8 apresenta o diagrama de van Krevelen dos ácidos húmicos e fúlvicos extraído dos solos antárticos estudados.

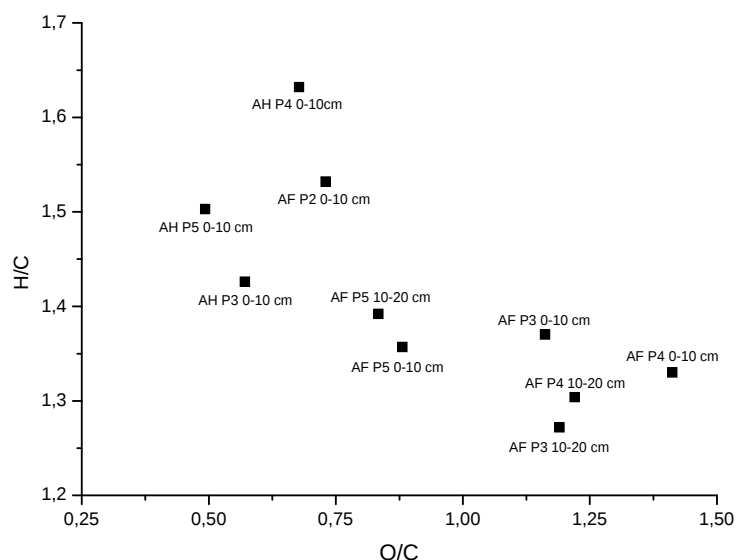


Figura 8– Diagrama de van Krevelen para os ácidos húmicos e fúlvicos extraídos dos solos antárticos estudados.

Assim, pela Figura 8, temos que os ácidos húmicos, de forma geral, são mais descarboxilados, sendo menor o conteúdo de grupos funcionais oxigenados. Os ácidos fúlvicos do Ponto 2, na profundidade de 0-10cm (AF P2 0-10cm), apresentou comportamento semelhante aos ácidos húmicos, isso também se confirma pelos altos valores da relação H/C e baixos para a relação O/C (Tabela 8). Esses resultados sugerem que as características moleculares dos ácidos fúlvicos do P2 0-10cm são intermediárias entre as características normalmente atribuídas aos ácidos húmicos e fúlvicos.

As curvas de titulação para as amostras de ácidos fúlvicos e húmicos, Figuras 9 e 10, foram construídas com 155 pontos experimentais (V vs. pH) e apresentam resultados considerados satisfatórios quando se compararam as curvas de titulação experimentais com as curvas ajustadas pelo programa de regressão multi-paramétrico não-linear. A maior parte da curva gerada pelo programa coincide com a curva de titulação experimental.

Analisando os dados tratados pelo programa de regressão multi-paramétrica foram determinados 4 grupos tituláveis para as amostras de ácidos húmicos e ácido fúlvico P2 0-10 cm e 3 grupos tituláveis para as demais amostras de ácidos fúlvicos, cujos percentuais de sítios ativos H^+ , em $cmol\ kg^{-1}$, estão dispostos na Tabela 9.

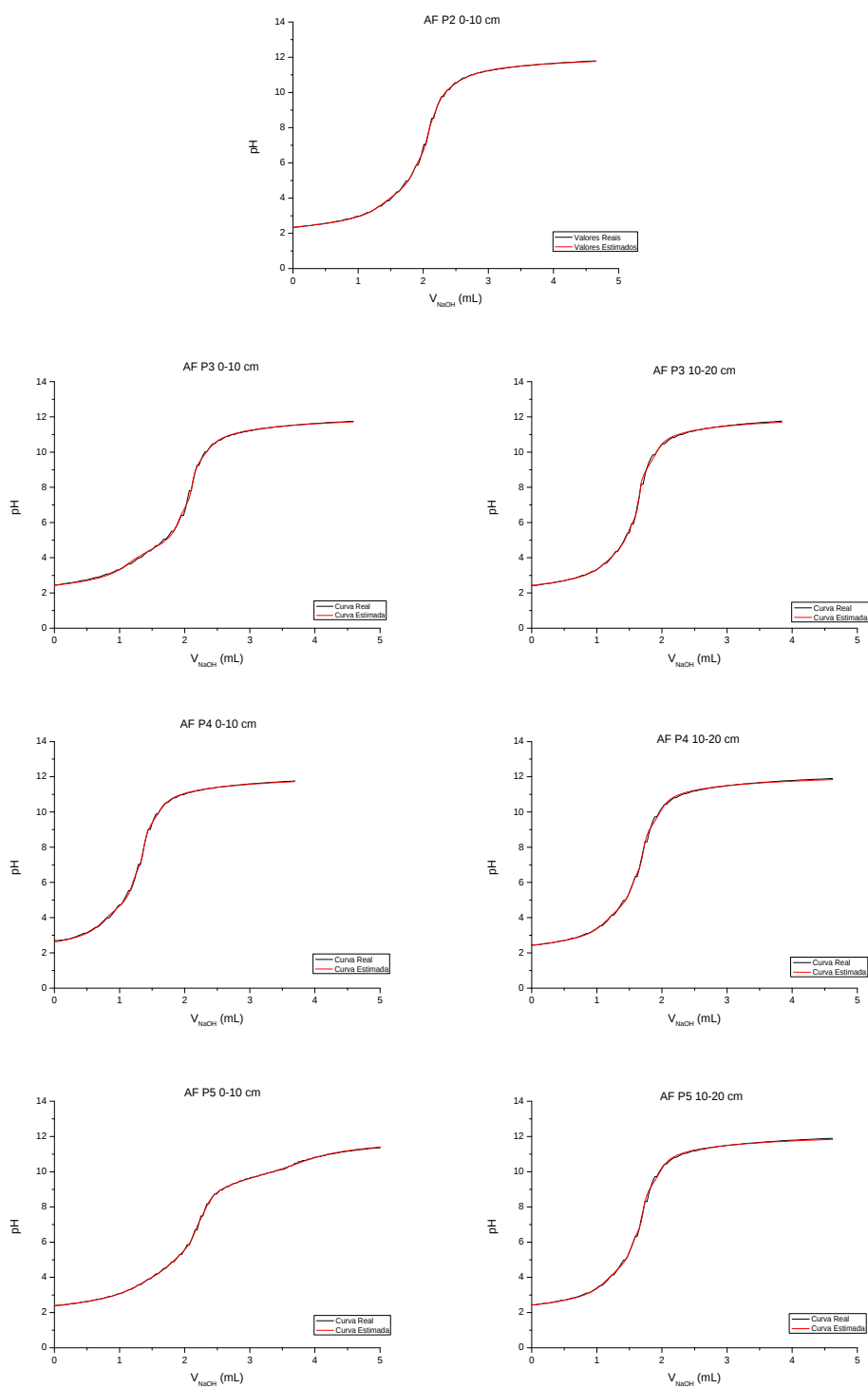


Figura 9 - Curvas de titulação experimentais de ácidos fúlvicos, ajustadas por regressão multi-paramétrica não-linear, extraídas das amostras de solo da Antártica.

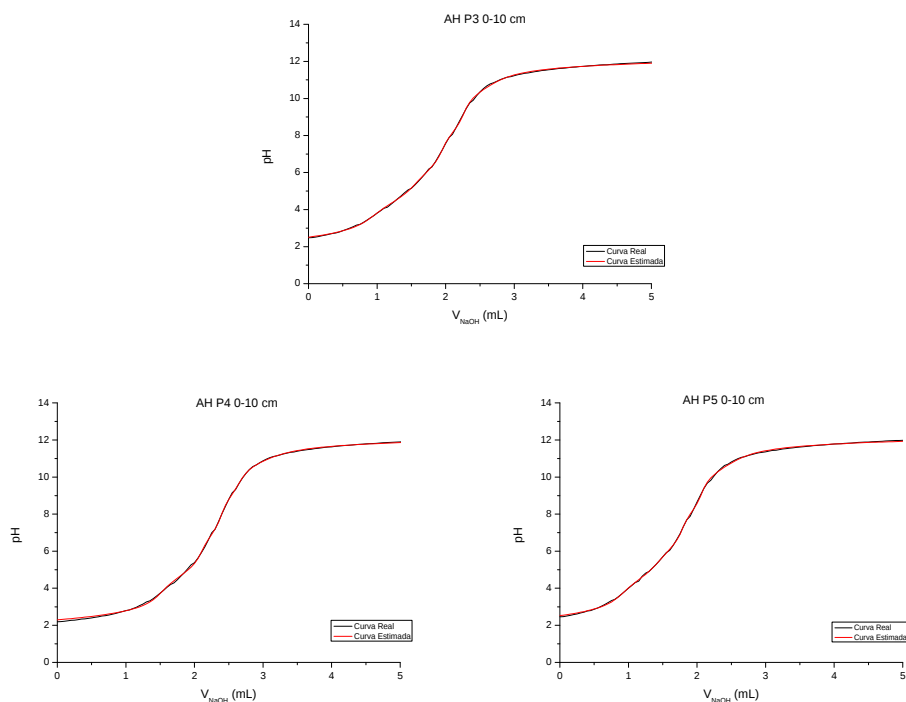


Figura 10 - Curvas de titulação experimentais de ácidos húmicos, ajustadas por regressão multi-paramétrica não-linear, extraídas das amostras de solo da Antártica.

Tabela 9 - Valores de sítios ativos H^+ , em $cmol\ kg^{-1}$, obtidos a partir dos volumes parciais dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos das amostras de solo da Antártica.

Amostra	Sítio 1	pK1	Sítio 2	pK2	Sítio 3	pK3	Sítio 4	pK4
Ácido Húmico								
AH P3 0-10	97,89	4,37	60,85	6,09	48,99	8,19	82,72	10,54
AH P4 0-10	91,86	4,67	44,58	6,86	43,20	8,99	128,54	11,30
AH P5 0-10	87,36	4,47	58,29	6,06	47,60	8,13	92,54	10,51
Ácido Fúlvico								
AF P2 0-10	262,30	4,22	39,32	6,23	26,56	8,47	63,16	10,36
AF P3 0-10	290,68	4,45	37,52	6,82	41,80	9,63	-	-
AF P3 10-20	232,63	4,19	32,03	6,05	45,70	9,21	-	-
AF P4 0-10	258,48	4,46	32,21	6,75	44,15	9,48	-	-
AF P4 10-20	247,91	4,36	34,52	6,47	47,38	9,28	-	-
AF P5 0-10	270,17	3,91	62,32	5,34	32,88	9,32	-	-
AF P5 10-20	255,95	4,36	35,64	6,47	48,92	9,29	-	-

Segundo ALEIXO *et al.* (1992), os valores de pK_a obtidos pelo programa de regressão multi-paramétrica não-linear menores que sete ($pK_a < 7$) são relativos a grupamentos carboxílicos tituláveis. Valores de pK_a maiores que sete ($pK_a > 7$) referem-se a grupos tituláveis atribuídos a grupamentos fenólicos.

Partindo dos valores de pK_a e dos percentuais de sítios ativos H^+ foram calculados a acidez total das amostras. Na Tabela 10, os sítios 1 e 2 referem-se a grupamentos carboxílicos, assim o somatório desses sítios, bem como o percentual destes grupamentos fornecem a acidez carboxílica. Da mesma forma os sítios 3 e 4 referem-se a grupamentos fenólicos, e o somatório desses sítios, bem como o percentual destes grupamentos fornecem a acidez fenólica.

Tabela 10 – Acidez total, carboxílica e fenólica, em $cmol\ kg^{-1}$, e porcentagem de acidez carboxílica e fenólica, para os ácidos húmicos e fúlvicos extraídos dos solos da Antártica.

Amostra	Acidez Total	Acidez Carboxílica		Acidez Fenólica	
	$cmol\ kg^{-1}$	$cmol\ kg^{-1}$	%	$cmol\ kg^{-1}$	%
Ácido Húmico					
AH P3 0-10	290,45	158,74	54,65	131,71	45,35
AH P4 0-10	308,18	136,44	44,27	171,74	55,73
AH P5 0-10	285,80	145,65	50,96	140,14	49,04
Média	290,45	145,65	50,96	140,14	49,04
Desvio-padrão	11,81	11,21	5,26	21,10	5,26
Ácido Fúlvico					
AF P2 0-10	391,34	301,62	77,07	89,72	22,93
AF P3 0-10	369,99	328,20	88,70	41,80	11,30
AF P3 10-20	310,36	264,66	85,27	45,70	14,73
AF P4 0-10	334,85	290,70	86,81	44,15	13,19
AF P4 10-20	329,82	282,44	85,63	47,38	14,37
AF P5 0-10	365,37	332,49	91,00	32,88	9,00
AF P5 10-20	340,50	291,59	85,63	48,92	14,37
Média	340,50	291,59	85,63	45,70	14,37
Desvio-padrão	27,79	24,35	4,34	18,25	4,34

DOBBS *et al.* (2009) obtiveram ácidos húmicos e fúlvicos de horizontes superficiais de latossolos brasileiros. Mediante a análise da composição elementar, os valores da relação O/C para os ácidos húmicos e fúlvico foram $0,9 \pm 0,2$ e $1,6 \pm 0,7$, respectivamente. No mesmo estudo foi determinada a acidez total para os ácidos húmicos e fúlvicos ($1566,7$ e $1990,2\ cmol\ kg^{-1}$, respectivamente) e a acidez fenólica

(1371,7 e 1740,8 cmol kg^{-1} , respectivamente). De forma geral, os valores de acidez total para as amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídas dos solos antárticos foram menores que os resultados obtidos por DOBBS *et al.* (2009). Do mesmo modo, a acidez fenólica das amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídas dos solos antárticos (79,41 cmol kg^{-1} , média) foi menor que a determinada para os ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de latossolos brasileiros. Os reduzidos valores de acidez das amostras antárticas são justificados pelos menores valores para relação O/C (Tabela 8). A menor acidez fenólica dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídas dos solos da Antártica pode ser explicada pela composição química do material aportado, já que o mesmo ao ser decomposto dará origem as substâncias húmicas. Sendo então, o material de aporte pobre em lignina e rico em compostos alifáticos (ex.: carboidratos e lipídios), característico de plantas inferiores, é justificado os baixos valores para acidez fenólica encontrados.

Em média, os ácidos fúlvicos apresentaram acidez total superior aos ácidos húmicos, estando de acordo com os valores da relação O/C (Tabela 8). Acidez carboxílica foi maior para as amostras de ácido fúlvico, enquanto que os ácidos húmicos apresentaram maiores valores de acidez fenólica (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Os espectros de transmitância no infravermelho obtidos para os ácidos húmicos e fúlvicos dos solos antárticos estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 11 e 12. Estes apresentaram perfis similares, com picos característicos em determinadas regiões, variando em intensidade, mas com poucas variações nas frequências de absorbância.

Para os espectros no infravermelho obtidos para os ácidos húmicos (Figura 11), as bandas mais representativas são comuns a todas as amostras. A banda de grande intensidade localizada em $3550\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ é referente à deformação axial do grupo hidroxila em grupo fenólico (STEVENSON, 1994). Na região entre $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ observa-se a presença de várias bandas sobrepostas geradas por deformações axiais simétricas e assimétricas da ligação C-H em metil e metileno (BAES & BLOOM, 1989).

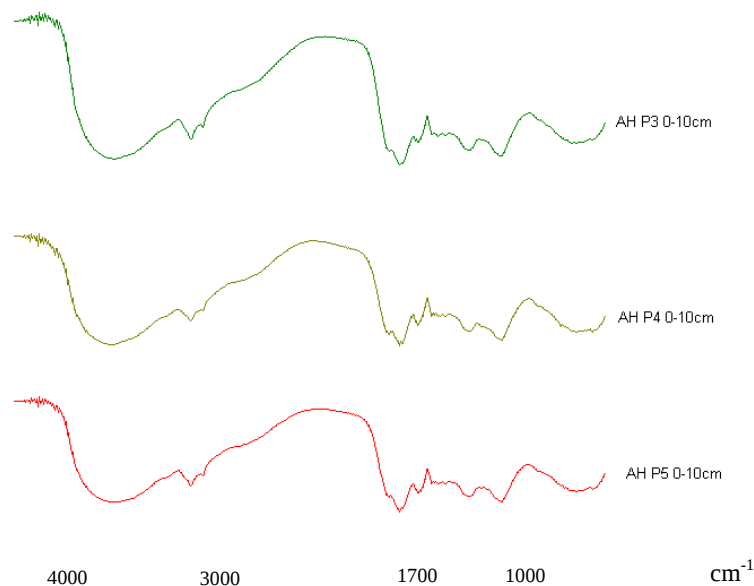


Figura 11 - Espectros de transmitância no infravermelho de ácidos húmicos purificados de amostras de solos antárticos.

As bandas localizadas na faixa de frequência entre $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ são geradas por deformação na ligação C=O em grupos carboxílico e por deformações axiais na ligação C=C de anel aromático (BAES & BLOOM, 1989). A banda em 1183 cm^{-1} está relacionada à deformação axial da ligação C-OH em grupos carboxílicos ou fenólicos (BAES & BLOOM, 1989), já a banda em 1049 cm^{-1} é gerada devido à deformação axial da ligação C-O em polissacarídeos (STEVENSON, 1994). A presença da banda em 883 cm^{-1} é em virtude das deformações angulares fora do plano de ligação das ligações C-H de anéis aromáticos (BAES & BLOOM, 1989). A banda em 585 cm^{-1} indica a ocorrência de deformações angulares em gibbsita ou caulinita (RUSSEL, 1987).

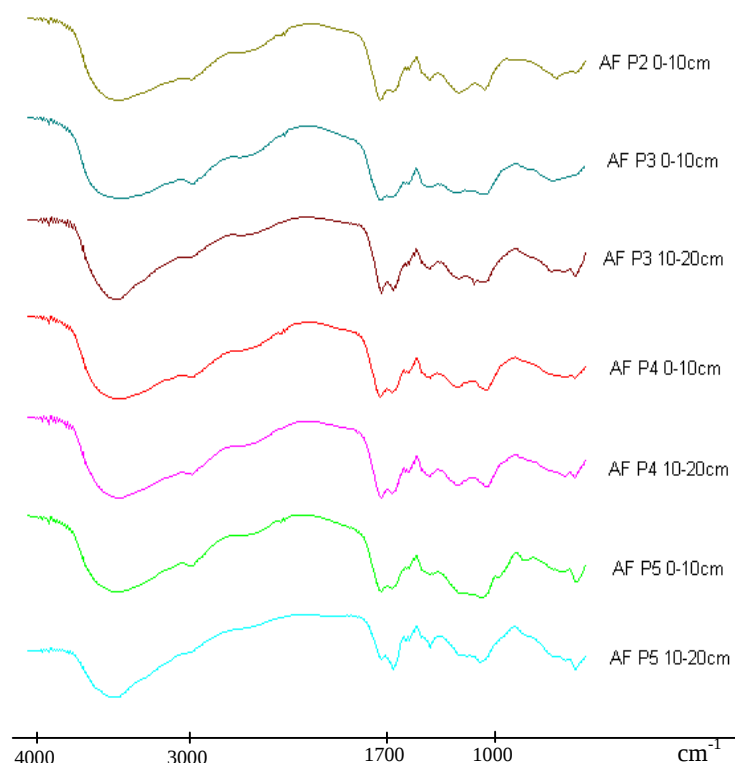


Figura 12 - Espectros de transmitância no infravermelho de ácidos fúlvicos purificados de amostras de solos antárticos

Para as amostras de ácidos fúlvicos, também há semelhança do comportamento dos espectros de infravermelho obtidos (Figura 12). No geral, percebe-se a presença de uma banda larga e intensa entre $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ referente à deformação axial da ligação O-H de grupos fenólicos e de O-H alifáticos (STEVENSON, 1994). Há presença de um ombro na região entre $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, este é referente à sobreposição de bandas geradas por deformações axiais simétricas e assimétricas da ligação C-H em metil e metileno (BAES & BLOOM, 1989). Na faixa de $2700\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ nota-se a presença de um ombro (sobreposição de bandas), devido à deformação axial da ligação O-H em grupos carboxílicos (BAES & BLOOM, 1989). De acordo ainda com o autor supracitado, a banda em 1724 cm^{-1} é referente à deformação axial da ligação C=O em grupos carboxílicos e as bandas em 1654 cm^{-1} e em 1541 cm^{-1} são relativas às deformações axiais da ligação C=C de anel aromático.

Foi calculado o índice de aromaticidade (IA), que correlaciona a intensidade de transmitância em 1660 cm^{-1} com a de 2929 cm^{-1} , e o índice de hidrofobicidade (IH) que

correlaciona a intensidade de transmitância em 2929 cm^{-1} com a de 1050 cm^{-1} (DICK *et al.*, 2006; FREIXO *et al.*, 2002). Os valores para os índices de hidrofobicidade (IH) e aromaticidade (IA) obtidos dos espectros de infravermelhos das amostras de ácidos húmicos e fúlvicos dos solos da Antártica estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores dos índices de hidrofobicidade (IH) e aromaticidade (IA) obtidos dos espectros de infravermelhos das amostras de ácidos húmicos e fúlvicos dos solos da Antártica.

Amostra	IH	IA
Ácido Húmico		
AH P3 0-10	1,2742	0,6957
AH P4 0-10	1,2648	0,7650
AH P5 0-10	1,2600	0,6906
Média	1,2648	0,6957
Desvio-padrão	0,0072	0,0415
Ácido Fúlvico		
AF P2 0-10	1,2644	0,7778
AF P3 0-10	1,8622	0,4348
AF P3 10-20	1,2837	0,7510
AF P4 0-10	1,4472	0,6655
AF P4 10-20	1,2445	0,7002
AF P5 0-10	2,6918	0,5648
AF P5 10-20	1,1506	0,8364
Média	1,2837	0,7002
Desvio-padrão	0,5501	0,1372

De modo geral, o índice de aromaticidade (IA) para as amostras de ácidos húmicos e fúlvicos são menores quando comparado a outros trabalhos de diferentes regiões da Terra (DICK *et al.*, 2008). Este resultado sugere que estas moléculas apresentam maior caráter alifático, conforme também mostrado pelos elevados valores obtidos para a relação H/C (Tabela 8).

Os valores obtidos para o índice de hidrofobicidade (IH) não diferiram para as amostras de ácido húmico e fúlvico, apesar dos ácidos fúlvicos apresentarem, em média, valores maiores para a razão O/C quando comparados aos ácidos húmicos (Tabela 8) (STEVENSON, 1994). Tal fato se deve a tendência de ocorrer homogeneização e oxidação desses ácidos durante o processo de extração, fracionamento e purificação das amostras, não permitindo reconhecimento de padrões entre as mesmas.

As curvas de titulação potenciométrica redox dos ácidos húmicos e fúlvicos apresentaram nítido ponto de inflexão, contendo a característica variação do potencial com a adição de oxidante, além de uma região da curva de titulação com pequena variação do potencial. Uma das curvas de titulação redox iodimétrica para os ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de amostras de solo do Ponto 3, na profundidade de 0-10cm, encontra-se na Figura 13.

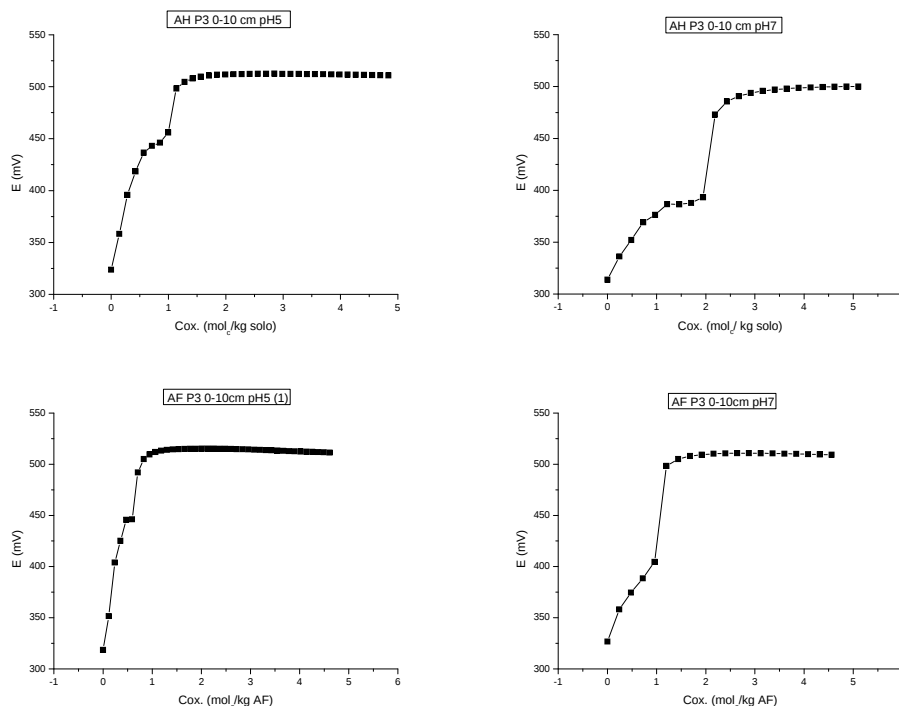


Figura 13 - Curvas de potencial redox em função do carbono oxidável (C_{ox}) de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos da amostra de solo do Ponto 3, na profundidade de 0-10cm, em valores de pH 5 e 7.

Os perfis das curvas de titulação de ácidos húmicos e fúlvicos de todas as amostras foram semelhantes às obtidas por STRUYK & SPOSITO (2001), usando três amostras-padrão da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), e às apresentadas por BALDOTTO *et al.* (2007), usando amostras isoladas de adubos orgânicos.

Os valores dos potenciais para as titulações redox realizadas a pH 5 e 7, bem como os resultados dos cálculos do potencial formal do eletrodo ($^{\circ}E_H$), estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Média e desvio-padrão para os potenciais redox em pH 5 e 7, e potencial formal do eletrodo (E_H°) das amostras de ácidos húmicos e fúlvicos dos solos antárticos.

Amostra	E _{cel} (pH5) (mV)		E _{cel} (pH7) (mV)		E _H (V)	
	Ácido Húmico					
AH P3 0-10 cm	473,32	±2,90	439,88	±1,78	0,779	±0,003
AH P4 0-10 cm	474,25	±2,18	443,17	±4,19	0,774	±0,002
AH P5 0-10 cm	470,14	±0,73	439,69	±0,52	0,768	±0,001
Média	473,32		439,88		0,774	
Desvio-padrão	2,16		1,96		0,006	
Ácido Fúlvico						
AF P2 0-10 cm	465,94	±3,08	450,71	±5,18	0,726	±0,003
AF P3 0-10 cm	473,89	±2,79	451,49	±2,15	0,752	±0,003
AF P3 10-20 cm	477,48	±3,94	460,53	±3,77	0,742	±0,004
AF P4 0-10 cm	473,25	±2,03	447,44	±4,04	0,760	±0,002
AF P4 10-20 cm	480,32	±0,74	447,29	±5,37	0,785	±0,001
AF P5 0-10 cm	451,93	±1,90	445,90	±2,33	0,689	±0,002
AF P5 10-20 cm	433,15	±19,62	371,86	±10,48	0,808	±0,020
Média	473,25		447,44		0,752	
Desvio-padrão	16,95		37,40		0,014	

Os dados das titulações redox das amostras revelaram diminuição média de 30 mV no potencial com o aumento do valor de pH de 5,0 para 7,0 (Tabela 12). Essa tendência também foi observada por STRUYK & SPOSITO (2001) e por MATTHIESSEN (1995). A diminuição do potencial com aumento do pH pode ser atribuído, além da própria definição da equação de Nernst, às mudanças conformacionais indicadas por PICCOLO (2001), ou seja, que ocorre alteração da estrutura das substâncias húmicas em resposta ao aumento dos valores de pH, resultando numa maior capacidade de reação (CANELLAS & SANTOS, 2005).

Essas alterações conformacionais estão ligadas aos sítios ativos das moléculas (Tabela 9). Em valores de pH iguais a 5, apenas os sítios ativos referentes ao pK1 (4-4,5) das moléculas encontram-se parcialmente desprotonados, enquanto em valores de pH iguais a 7, a desprotonação parcial refere-se aos sítios ativos relativos aos pK1 (4-4,5) e pK2 (5,5-6,5). Assim, quanto mais protonada estiver a espécie, isto é, em valores de pH menores, maior será a intensidade das forças inter e intra-moleculares, oriundas das ligações de hidrogênio. Segundo PICCOLO (2002), essas forças promovem um arranjo supramolecular dificultando a ação de agentes redutores, como microrganismo, levando a maiores valores do potencial em valores de pH mais baixos.

Em média, os valores de potencial formal do eletrodo ($^{\text{F}}\text{E}_{\text{H}}^{\circ}$) das amostras de ácidos húmicos ($0,774 \pm 0,006$ V) e ácidos fúlvicos ($0,752 \pm 0,014$ V) extraídos das amostras de solo da Antártica foram menores que os encontrados por STRUYK & SPOSITO (2001) para ácidos húmicos padrão da IHSS extraído de solo ($0,780 \pm 0,006$ V) e turfa ($0,794 \pm 0,004$ V), e por BALDOTTO *et al.* (2007) que estudou ácidos húmicos ($0,780$ V) extraídos de diferentes adubos orgânicos. Não foram encontrados na literatura potencial formal do eletrodo ($^{\text{F}}\text{E}_{\text{H}}^{\circ}$) referentes à ácidos fúlvicos. Tais dados sugerem que os ácidos húmicos e fúlvicos estudados apresentam menor tendência a serem reduzidos, ou então, maior tendência a serem oxidados. Isso leva a crer que submetidos às condições semelhantes de umidade e temperatura, os ácidos húmicos e fúlvicos dos solos antárticos seriam mais facilmente mineralizados quando comparados a ácidos húmicos e fúlvicos de solos de outros ambientes terrestres.

O aumento da estabilidade das substâncias húmicas reduz a emissão de C-CO₂ (BALDOTTO *et al.*, 2007), isto é a oxidação das mesmas. Segundo PÉREZ *et al.* (2004), a estabilidade química do C ocorre com a formação de substâncias húmicas, este processo pode ser estimado pelo aumento da concentração de radicais livres do tipo semiquinonas. Assim, podemos sugerir a existência de uma relação entre o potencial formal do eletrodo ($^{\text{F}}\text{E}_{\text{H}}^{\circ}$) das SH e o conteúdo de radicais semiquinonas, já que estas são as principais responsáveis pela transferência de elétrons (SCOTT *et al.*, 1988). Contudo, segundo os valores obtidos para a relação C/N (Tabela 3), a matéria orgânica dos solos estudados encontra-se em baixo estado de decomposição, de forma que é mais aconselhável relacionar potencial formal do eletrodo ($^{\text{F}}\text{E}_{\text{H}}^{\circ}$) das SH ao conteúdo de grupos fenólicos, já que estes podem sofrer oxidação e formar radicais semiquinonas (PICOLO, 2001). Assim, nota-se que os menores valores de acidez fenólica para as amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídas dos solos antárticos ($79,41 \text{ cmol kg}^{-1}$, média) (Tabela 10) refletiram em menores potenciais formais de eletrodo ($^{\text{F}}\text{E}_{\text{H}}^{\circ}$).

A correlação entre os potenciais formais de eletrodo ($^{\text{F}}\text{E}_{\text{H}}^{\circ}$) com os valores de acidez fenólica (cmol kg^{-1}) para as amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídas dos solos antárticos está apresentada na Figura 14.

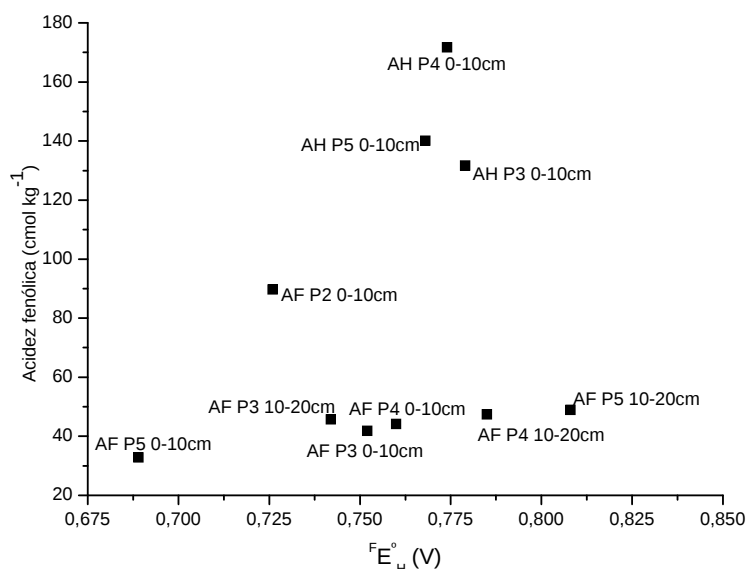


Figura 14 – Gráfico de correlação entre os potenciais formais de eletrodo ($F^{\circ}E_H$) e os valores de acidez fenólica (cmol kg⁻¹) para as amostras de ácidos húmicos e fúlvicos extraídas dos solos antárticos.

De forma geral, os valores de potencial formal de eletrodo ($F^{\circ}E_H$) para os ácidos húmicos foram maiores que os valores obtidos para os ácidos fúlvicos (Tabela 12), estando de acordo com os maiores conteúdos de grupos fenólicos. Os ácidos fúlvicos, apesar dos menores conteúdos de acidez fenólica, apresentam melhores respostas quanto a variação do potencial formal de eletrodo ($F^{\circ}E_H$) com o incremento da acidez fenólica (Figura 14).

Algumas propriedades redox calculadas, como logaritmo da constante de equilíbrio condicional a 298k para reação de redução dos ácidos húmicos e fúlvicos (log K_c), pe_c e variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) estão apresentados na Tabela 13.

Os valores estimados de log K_c , pe_c e ΔG° não diferiram estatisticamente entre os ácidos húmicos e fúlvicos (Tabela 13), sendo os valores negativos para variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) indicativo da espontaneidade da reação. No geral, os valores de log K_c e ΔG° foram semelhantes aos resultados encontrados por BALDOTTO (2006) (log $K_c \sim 13,1$ e $\Delta G^{\circ} \sim -17,9$ kcal mol⁻¹) para ácidos húmicos extraídos de solo e de resíduos orgânicos e por BALDOTTO *et al.* (2008) (log $K_c \sim 13,0$ e $\Delta G^{\circ} \sim -17,8$ kcal mol⁻¹) para ácidos húmicos extraídos de diferentes solos.

Contudo, os valores de pe_c estimados para o presente estudo foram maiores que os encontrados por BALDOTTO (2006) ($pe_c \sim 10,8$) para ácidos húmicos extraídos de solo e de resíduos orgânicos e por BALDOTTO *et al.* (2008) ($pe_c \sim 10,7$), estes valores elevados favorecem a existência de espécies pobres em elétrons, isto é, favorecem as reações de oxidação e, por consequência, resultam em menores valores de potencial formal de eletrodo ($^{\circ}E_H$), como nos dados apresentados na Tabela 12.

Tabela 13 – Propriedades redox dos ácidos húmicos e fúlvicos de solos da Antártica, obtidos das titulações redox.

Amostra	log Kc	pe_c	ΔG° (kcal mol ⁻¹)
Ácido Húmico			
AH P3 0-10 cm	13,17	11,19	-17,96
AH P4 0-10 cm	13,08	11,24	-17,85
AH P5 0-10 cm	12,99	11,18	-17,72
Média	13,08	11,19	-17,85
Desvio-padrão	0,09	0,03	0,12
Ácido Fúlvico			
AF P2 0-10 cm	12,27	11,37	-16,74
AF P3 0-10 cm	12,71	11,38	-17,34
AF P3 10-20 cm	12,54	11,54	-17,11
AF P4 0-10 cm	12,84	11,32	-17,52
AF P4 10-20 cm	13,27	11,31	-18,10
AF P5 0-10 cm	11,65	11,29	-15,89
AF P5 10-20 cm	13,66	10,04	-18,64
Média	12,71	11,32	-17,34
Desvio-padrão	0,66	0,51	0,90

4.3 – Experimento de determinação *in situ* da emissão de C-CO₂ dos solos

As emissões de CO₂ foram avaliadas ao longo de dois verões seguidos, nos períodos de 24 de janeiro de 2008 a 10 de fevereiro de 2008 e de 09 de dezembro de 2008 a 10 de março de 2009. Na Tabela 14 estão os dados da estatística descritiva das emissões de C-CO₂ das amostras de solos estudados. A média de emissão de C-CO₂ avaliada pela câmara dinâmica variou de 0,034 a 0,472 g de C-CO₂ m² h⁻¹ para as amostras de solo (S) e, de 0,145 a 1,352 g de C-CO₂ m² h⁻¹ para as amostras de solo com vegetação (S+V).

Os valores máximos e mínimos das emissões para a superfície com vegetação (S+V) foram maiores que as emissões para solos desnudos (S), devido ao acréscimo esperado pela contribuição da respiração das raízes ao processo de emissão (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Tabela 14 - Estatística descritiva da emissão de C-CO₂ (g m⁻² h⁻¹) dos solos da Antártica com e sem vegetação (S+V; S; respectivamente).

Local	N total	Soma	Média	Desvio-padrão	Coef. Variação	Mín.	Máx.
P1 S	28	2,677	0,096	0,058	0,607	0,000	0,250
P1 S+V	28	7,862	0,281	0,125	0,446	0,100	0,610
P2 S	35	4,842	0,138	0,111	0,802	0,030	0,590
P2 S+V	35	14,964	0,428	0,193	0,450	0,157	1,000
P3 S	35	7,635	0,218	0,117	0,534	0,080	0,667
P3 S+V	35	20,485	0,585	0,217	0,371	0,203	1,140
P4 S	35	3,992	0,114	0,106	0,933	0,000	0,600
P4 S+V	35	13,018	0,372	0,249	0,668	0,060	1,150
P5 S	28	4,328	0,155	0,055	0,353	0,060	0,253
P5 S+V	35	24,807	0,709	0,523	0,738	0,207	2,860
Média S		4,695	0,144	0,093		0,034	0,472
Média S+V		16,227	0,475	0,295		0,145	1,352

De acordo com a estatística descritiva dos dados, houve uma variação de 1440% dos valores mínimo para máximo médio de emissão para solo desnudo (S), enquanto que para o solo com vegetação (S+V) esse aumento foi de 932%, no mesmo período. O

fato da componente de emissão de C-CO₂ oriunda da respiração das raízes ser 2 à 3 vezes maior que a emissão nos locais sem vegetação sugere que a ausência de proteção vegetal faz com que os solos sejam mais sujeitos às variações de temperatura e umidade, que estão intimamente ligadas ao processo de mineralização da matéria orgânica dos solos.

A emissão de C-CO₂ média dos solos antárticos estudados pode ser correlacionada ao teor de carbono orgânico total (COT) dos solos obtendo-se uma constante K, como na equação:

$$\frac{dC}{dt} = -KC$$

$$\frac{dC}{Cdt} = -K$$

Assim, a constante K significa a quantidade de C-CO₂ emitida padronizada pela quantidade de carbono orgânico total de cada solo. De maneira que quanto maior for o valor da constante K, menor será o valor da relação C/N, relacionada ao baixo estado de humificação da matéria orgânica do solo, Tabela 15.

Tabela 15 – Valores da emissão de C-CO₂ média, carbono orgânico total, constante K e relação C/N para as amostras de solos antárticos sem vegetação do experimento *in situ*, na profundidade de 0-10cm.

Amostra	Emissão CO ₂ média	COT	K	C/N
	g m ⁻² h ⁻¹	g/kg		
P1	0,096	4,39	0,0219	36,36
P2	0,138	7,57	0,0182	23,45
P3	0,218	12,04	0,0181	14,54
P4	0,114	9,85	0,0116	19,62
P5	0,155	13,51	0,0115	17,75

Na Figura 15, a correlação entre os valores obtidos para a constante K e a relação C/N. Houve correlação significativa entre os dois parâmetros, uma vez que desconsiderado os dados do Ponto 3. Este apresentou comportamento diferenciado, esperava-se que devido ao valor da relação C/N, o solo do Ponto 3 apresenta-se o menor valor para a constante K. O maior valor obtido para a constante K está relacionado ao elevado teor de óxidos de ferro presente neste solo, sendo o ferro um

potencial receptor de elétrons, impulsionando assim a oxidação da matéria orgânica, e consequentemente, a maior emissão de C-CO₂ do solo.

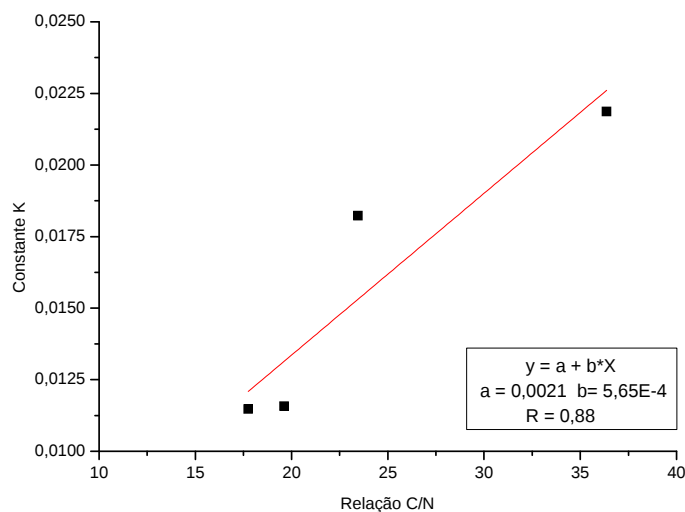


Figura 15 - Gráfico de correlação entre a constante K *versus* aos valores da relação C/N para os solos antárticos estudados.

Foi observada relação exponencial significativa ($p < 0,05$) entre a emissão de C-CO₂ e a temperatura para cada um dos locais estudados (Figuras 16 e 17).

Uma regressão foi conduzida a partir da equação $FC-CO_2 = F_0 e^{B \times T_{solo}}$, que após linearização, transforma-se em: $\ln(FC-CO_2) = \ln(F_0) + B(T_{solo})$. Os resultados apresentados nas Figuras 16 e 17 indicam que a sensibilidade da emissão de C-CO₂ com relação à temperatura do solo é similar para os tratamentos, pois as regressões lineares indicam taxas de aumento da emissão em função da temperatura bastante semelhante.

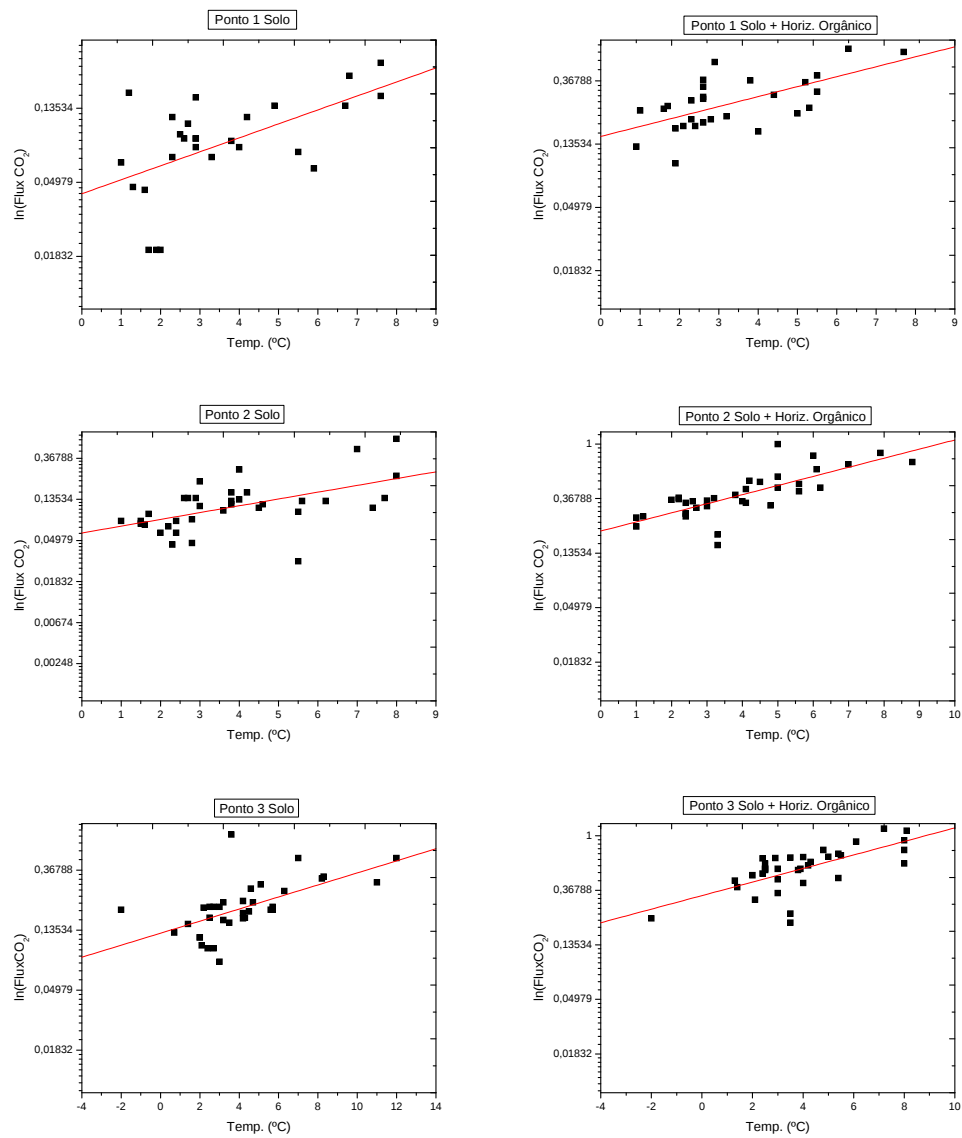


Figura 16 - Dependência da emissão de C-CO₂, em g m⁻² h⁻¹ para as amostras de solos dos Pontos 1, 2 e 3 com relação à temperatura do solo.

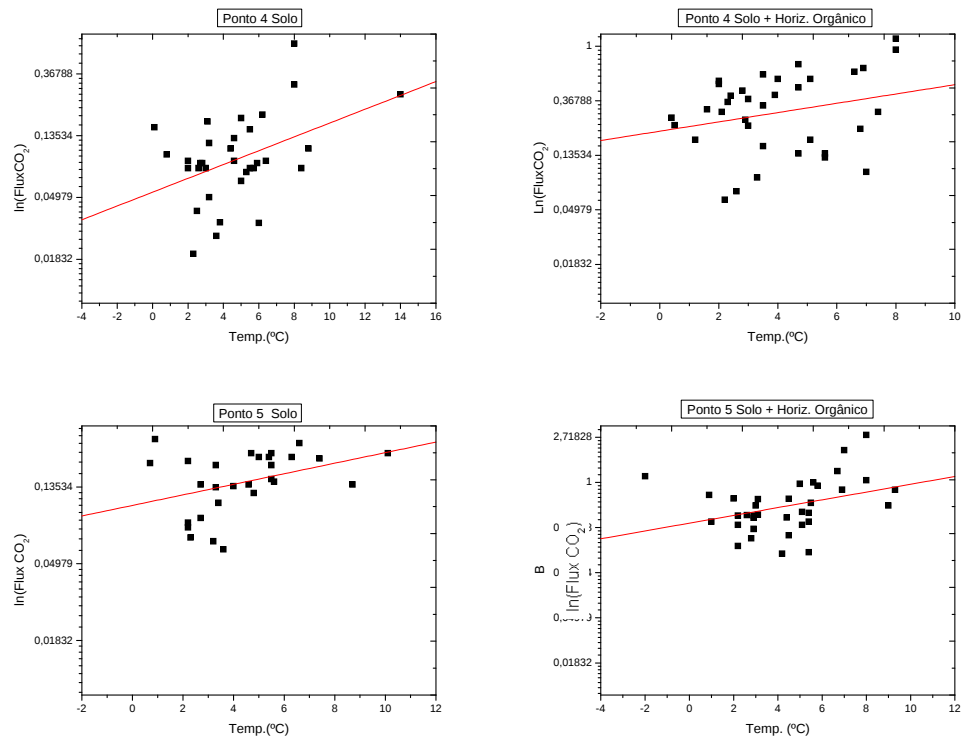


Figura 17 - Dependência da emissão de C-CO₂, em g m⁻² h⁻¹ para as amostras de solos dos Pontos 4 e 5 com relação à temperatura do solo.

Matematicamente, esta sensibilidade é expressa em termos do coeficiente angular da relação entre o $\ln(\text{FC-CO}_2)$ e a temperatura do solo (T_{solo}), ou seja, o parâmetro B da regressão. Assim, a Tabela 16 apresenta os parâmetros de ajuste do modelo e os desvios padrão associados a esses parâmetros e o fator Q10.

Ao avaliar os ensaios realizados com solo desnudo (S) podem-se agrupar os solos em três diferentes níveis de sensibilidade de emissão, onde os valores de coeficiente B dos Pontos 1 e 2 e dos Pontos 3 e 4 são equivalentes e a do Ponto 5 difere das demais.

Apesar dos Pontos 1 e 2 apresentarem os menores conteúdos de COT (Tabela 3) e de estoque de C (Tabela 7), apresentaram a maior sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura, isso porque apresentam elevado coeficiente microbiano (qMIC) (Tabela 4) aliado ao baixo estado de decomposição da matéria orgânica, revelada pelos elevados valores da relação C/N (Tabela 3). Esses fatores favorecem a oxidação da matéria orgânica pela microbiota, uma vez que a matéria

orgânica se encontra pouco modificada e fracamente associada a fração mineral, devido a textura arenosa destes solos (Tabela 1) (SILVA & MENDONÇA, 2007).

Tabela 16 – Parâmetros e desvio-padrão do modelo entre a emissão de C-CO₂ e a temperatura do solo e fator Q₁₀, obtidos para os solos estudados.

Local	ln(FCO ₂) = A + B*Tsolo						Q ₁₀	
	A		B (°C ⁻¹)		R	p		
P1 S	-3,154	±0,221	0,189 _a	±0,055	0,566	2,1E-02	6,593 _a	±4,558
P1 S+V	-1,878	±0,140	0,157 _a	±0,038	0,632	3,0E-04	4,816 _a	±2,027
P2 S	-2,818	±0,190	0,166 _a	±0,044	0,551	6,0E-04	5,238 _a	±2,636
P2 S+V	-1,595	±0,107	0,167 _a	±0,025	0,765	8,9E-08	5,312 _a	±1,362
P3 S	-2,050	±0,113	0,101 _b	±0,023	0,609	1,0E-04	2,732 _a	±0,648
P3 S+V	-1,097	±0,105	0,124 _{a,b}	±0,023	0,679	7,5E-06	3,463 _a	±0,844
P4 S	-2,914	±0,221	0,112 _b	±0,041	0,432	1,1E-02	3,059 _a	±1,432
P4 S+V	-1,557	±0,260	0,085 _{b,c}	±0,058	0,248	1,5E-01	2,347 _a	±1,751
P5 S	-2,240	±0,164	0,069 _c	±0,034	0,372	5,1E-02	1,990 _a	±0,728
P5 S+V	-0,903	±0,194	0,086 _b	±0,039	0,360	3,4E-02	2,368 _a	±1,032
	Média		0,126			Média	3,792	
	DP		0,042			DP	1,579	

* As médias seguidas de mesma letra não diferem significativamente pelo teste t de Student, ao nível de 5 % de significância.

Os Pontos 3, 4 e 5 apresentaram menor sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura devido ao maior estado de humificação da matéria orgânica desses solos (Tabela 3), de forma que quanto mais alterado for o material maior será a estabilidade química do mesmo. Aliado a isto, tem-se também os menores valores de coeficiente microbiano (qMIC) em relação aos Pontos 1 e 2 (Tabela 4). Apesar dos Pontos 3, 4 e 5 apresentarem conteúdo de COT, valores da relação C/N, e estoque de C equivalentes (Tabelas 3 e 7, respectivamente), o Ponto 5 apresenta menor conteúdo de carbono lábil comparado aos Pontos 3 e 4 (Tabela 3). Tal fato justifica a menor sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura apresentada pelo Ponto 5, já que o carbono lábil, prontamente oxidável, encontra-se em menor quantidade, reduzindo assim as oscilações na emissão de C-CO₂.

As correlações significativas entre sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura (coeficiente B) para os ensaios com solo desnudo (S) e os valores da relação C/N e coeficiente microbiano (qMIC) são apresentadas nas Figuras 18 e 19.

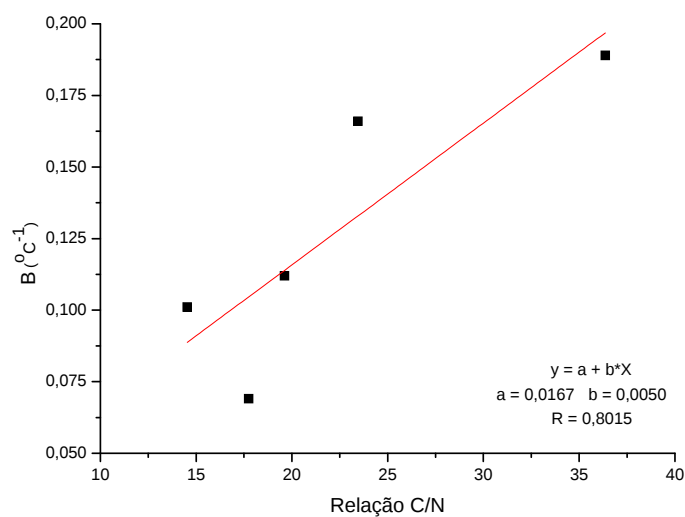


Figura 18 – Gráfico da relação entre o coeficiente B da emissão de C-CO₂ para os ensaios com solo desnudo (S) *versus* os valores da relação C/N para os solos antárticos.

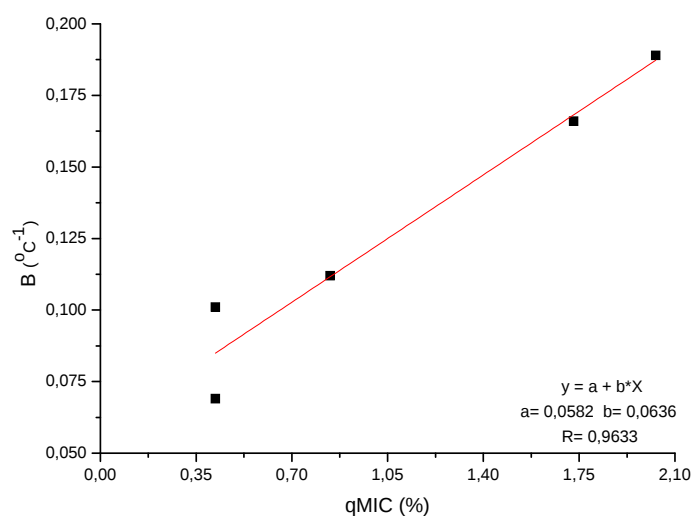


Figura 19 – Gráfico da relação entre o coeficiente B da emissão de C-CO₂ para os ensaios com solo desnudo (S) *versus* o coeficiente microbiano (qMIC) para os solos antárticos.

Já ao avaliar os ensaios realizados com solo e vegetação (S+V) fica menos evidente a distinção dos solos quanto à sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura, podendo agrupar os solos em diferentes níveis de sensibilidade de emissão, onde o Ponto 3 ora está equivalente aos valores dos Pontos 1 e 2, ora com os Pontos 4 e 5. Essa maior variação se deve às oscilações na emissão de C-CO₂ causadas pela atividade fotossintética da vegetação e pela maior liberação de exsudados radiculares das gramíneas e musgos, que são mais sujeitos a degradação microbiana.

As correlações significativas entre sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura (coeficiente B) para os ensaios com solo e vegetação (S+V) e os valores da relação C/N e coeficiente microbiano (qMIC) podem ser observadas nas Figuras 20 e 21. Ao comparar os dados com as Figuras 18 e 19, nota-se diminuição dos coeficientes de determinação para o solo com horizonte orgânico, sugerindo que além da relação C/N e do coeficiente microbiano (qMIC) outros fatores passam a influenciar a sensibilidade de emissão.

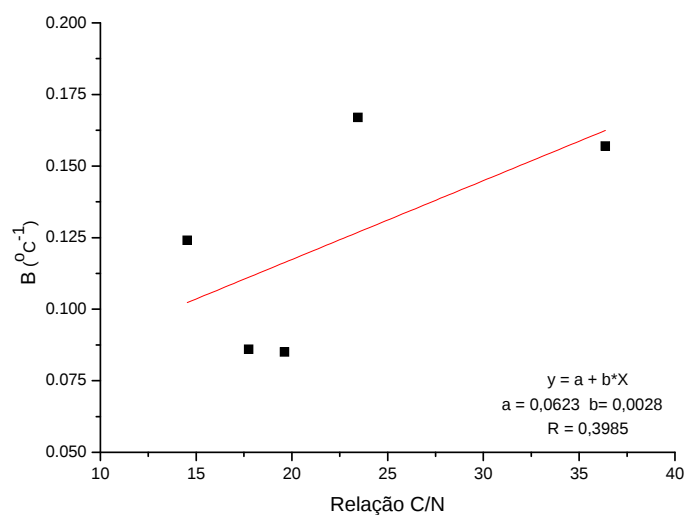


Figura 20 – Gráfico da relação entre o coeficiente B da emissão de C-CO₂ para os ensaios com solo e vegetação (S+V) *versus* os valores da relação C/N para os solos antárticos estudados.

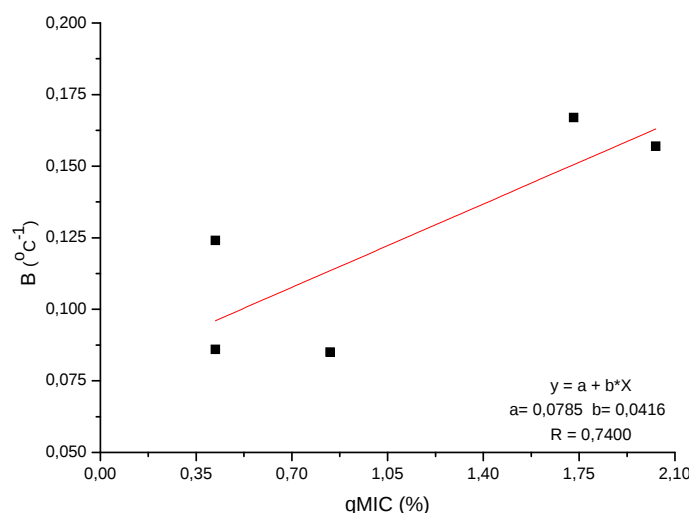


Figura 21 – Gráfico da relação entre o coeficiente B da emissão de C-CO₂ para os ensaios com solo e vegetação (S+V) *versus* o coeficiente microbiano (qMIC) para os solos antárticos estudados.

A sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura está relacionada às características moleculares das substâncias húmicas, já que estas representam o compartimento mais estável da matéria orgânica (SILVA & MENDONÇA, 2007). As propriedades redox das substâncias húmicas traduzem as diversas características moleculares que afetam os processos de oxidação nos ambientes naturais (STRUYK & SPOSITO, 2001), de modo que tanto a qualidade como a quantidade dessas substâncias determinaram os valores de emissão de CO₂. Assim, a correlação entre a sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura (Figura 22) e a variável X que correlaciona os potenciais formais de eletrodo e os conteúdos de ácido húmico e fúlvico dos solos da Antártica, segundo a equação:

$$X = C_{AH} \cdot E_{AH} + C_{AF} \cdot E_{AF}$$

onde C_{AH}, C_{AF} refere-se ao teor de carbono na fração ácido húmico ou ácido fúlvico e E_{AH}, E_{AF} refere ao potencial formal de eletrodo dos ácidos húmicos ou fúlvicos.

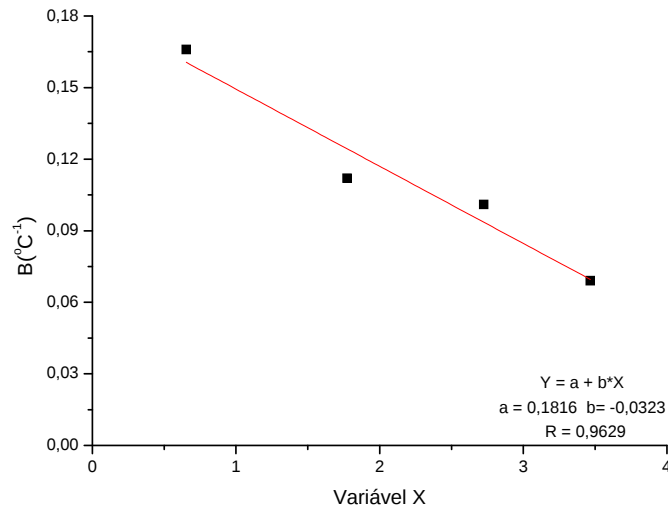


Figura 22 – Gráfico da relação entre a sensibilidade de emissão de C-CO₂ (coeficiente B) *versus* a relação a variável X para os solos antárticos estudados.

Na Figura 22 existem apenas 4 pontos, pois o Ponto 1 não apresentou quantidade de ácidos húmicos e fúlvicos suficientes para serem purificados e analisados (Tabela 5). Os maiores valores de X representam os maiores potenciais formal de eletrodo levando em consideração a contribuição proporcional de cada constituinte. Assim, quanto menor for o valor da variável X, maior será a tendência da matéria orgânica desse solo em sofrer oxidação, fazendo com que esta seja então mais sensível às variações ambientais, como a temperatura.

O fator Q10, que representa o aumento na emissão para 10°C de variação da temperatura, é definido como:

$$Q10 = e^{10 \times B}$$

Não houve diferenças significativas no valor de Q10 obtido para os solos com e sem vegetação, e quanto aos diferentes pontos avaliados (Tabela 16). Especialmente nos locais vegetados esperar-se-ia que a atividade fotossintética pudesse dificultar a identificação de uma relação significativa entre a emissão e a temperatura do solo. Os resultados da regressão exponencial mostraram coeficientes de determinação baixos (Tabela 16), contudo os estudos foram determinados *in situ*, e não de incubações em

laboratório como na maioria das investigações já realizadas (HOPKINS *et al.*, 2006; SMITH, 2005), elevando o número de fatores que influenciam as emissões.

Por outro lado, os valores médios de Q10 encontrados no presente estudo ($3,792 \pm 1,579$) são maiores que os observados por vários autores (Tabela 17). Os resultados obtidos se aproximam apenas dos valores de Q10 de solos florestais (DAVIDSON *et al.*, 2006; EPRON *et al.*, 1999), que em comparação aos solos estudados apresentam maiores teores de carbono, de matéria orgânica e de biomassa microbiana, o que justifica os valores elevados.

Tabela 17 – Valores de Q10 para solos de diferentes regiões, estimados por diversos autores.

Referência	Q10	Material/ Local
FANG <i>et al.</i> , 1998	2,5	solos, Florida
HANSON <i>et al.</i> , 2003	2,5	solos florestais, USA
BOON <i>et al.</i> , 1998	2,5 a 3,9	solos florestais
EPRON <i>et al.</i> , 1999	2,3 a 3,9	solos florestais
DAVIDSON <i>et al.</i> , 2006	2,8 a 5,0	solos florestais, USA
LARIONOVA <i>et al.</i> , 2007	0,9 a 3,4	solos Moscou, Rússia
REICHATEIN <i>et al.</i> , 2005	2,4 a 3,2	solos
LÜTZOW <i>et al.</i> , 2009	4,0 a 6,0	solos diferentes regiões
GERSHENSON <i>et al.</i> , 2009	1,6 a 2,4	solos, Califórnia
MCCULLEY <i>et al.</i> , 2007	1,4 a 3,3	solos, Texas
RAICH & SCHLESINGER, 1992	1,3 a 3,3	solos

Em média, os valores de Q10 do presente estudo são maiores que os reportados por HOPKINS *et al.* (2006) num estudo de laboratório (1,4 – 3,3), para diferentes solos Antárticos quando submetidos a aumentos de temperatura de -0,5 a 20°C. SMITH (2005) constatou que para solos de diferentes habitats de uma região marítima da Antártica a taxa de emissão aumenta exponencialmente com a temperatura do solo, para todos os teores de umidade. Este autor reporta ainda que a umidade do solo é altamente significativa na determinação dos valores de Q10, podendo variar de 1,59 – 2,51.

Os valores de Q10 elevados indicam que maior será a emissão de C-CO₂ em função da elevação da temperatura, gerando aumento da atividade biológica acarretando consumo da matéria orgânica do solo (SILVA & MENDONÇA, 2007). Tal fato é explicado pela fragilidade da matéria orgânica destes solos que se encontra em

baixo estado humificação, e por isso pouco estável quimicamente (Tabela 3). A fração mineral, com baixos teores de argila, também favorece a diminuição da proteção física (Tabela 1). Assim, as substâncias húmicas formadas apresentam estruturas mais alifáticas e hidrofílicas (Tabela 8 a 10) sendo mais suscetíveis a ação microbiana, estando de acordo com os menores valores para o potencial padrão formal (E°_H), apresentados na Tabela 12.

Essa representa uma parte do cenário potencial com o aumento da temperatura regional, visto que poderá ocorrer elevação da taxa fotossintética, produção primária líquida e conseqüente aumento do aporte de C ao solo (MICHEL *et al.*, 2006). Dessa forma, o teor final de COT e o resultado líquido do seqüestro/emissão no solo dependerão do balanço do aporte e da taxa de mineralização nas novas condições ambientais.

5 - CONCLUSÃO

A matéria orgânica dos solos antárticos estudados encontra-se em baixo estado de decomposição e reduzida atividade microbiana, resultando em baixos estoques de carbono destes solos. Os solos basálticos/andesíticos (Pontos 1 e 2) são fortemente influenciados pela textura arenosa e pela maior lavagem devido às águas de degelo, conferindo a estes solos menores teores de carbono lábil, menor compartimento lento, e quase inexistência das frações solúveis das substâncias húmicas.

As substâncias húmicas dos solos antárticos estudados possuem maior caráter alifático e apresentam menor conteúdo de grupos fenólicos e menor acidez total, quando comparado a substâncias húmicas de solos de outras regiões do planeta. Os ácidos húmicos e fúlvicos extraídos dos solos estudados apresentaram menores potenciais padrão formal de eletrodo (E_H°), sugerindo que estes apresentam menor tendência a serem reduzidos, ou então, maior tendência a serem oxidados. Isso leva a crer que submetidos às condições semelhantes de umidade e temperatura, os ácidos húmicos e fúlvicos dos solos antárticos seriam mais facilmente mineralizados quando comparados a ácidos húmicos e fúlvicos de solos de outros ambientes terrestres.

Quanto menos humificada é a matéria orgânica dos solos Antárticos maior é a quantidade de C-CO₂ emitido por unidade de carbono orgânico total, salvo os casos de solos com elevados teores de óxidos de ferro.

A emissão de C-CO₂ apresentou relação exponencial significativa ($p < 0,05$) em relação à temperatura, ocorrendo aumento na emissão de C-CO₂ com incremento da temperatura.

A sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura apresentou correlação significativa com o grau de humificação, conteúdo de grupos fenólicos e atividade da microbiota. Assim, sensibilidade de emissão de C-CO₂ com relação à temperatura será maior quanto:

- menor o grau de humificação da matéria orgânica, ou seja, quanto maior a relação C/N;
- menor for o conteúdo de grupos fenólicos das substâncias húmicas;
- maior o coeficiente microbiano;
- menor o potencial formal de eletrodo dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Os valores médios de Q10 para os solos estudados não diferiram entre si, contudo foram maiores que os observados por vários autores, podendo estimar um elevado aumento na emissão de C-CO₂ com aumento da temperatura.

O valor de Q10 está relacionado à fragilidade da matéria orgânica destes solos que se encontra em baixo estado humificação, e às características químicas das substâncias húmicas, apresentando estas estruturas mais alifáticas, e por isso mais suscetível a ação microbiana, estando de acordo com os menores valores encontrados para o potencial padrão formal (E_H°).

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M.; GODINHO, O. E. S.; COSTA, W. F. Potentiometric study of acid-base properties of humic acid using linear functions for treatment of titration data. **Analytica Chimica Acta**, v.257, p.35-39, 1992.

ANDERSON, J. M. & INGRAM, J. **Tropical Soil Biology and Fertility Programme: methods handbook**. Oxford: C.A.B., 1989. 171 p.

BAES, A. U. & BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and transmittance Fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.53, p.695-700. 1989.

BALDOTTO, M. A. **Propriedades redox e grupos funcionais de ácidos húmicos**. 2006. 114f. Tese (doutorado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, 2006.

BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P.; CANELA, M. C.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; FONTES, M. P. F.; VELLOSO, A. C. X. Propriedades redox e grupos funcionais de ácidos húmicos isolados de adubos orgânicos. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.31, n.3, p.465-475, 2007.

BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P.; CANELA, M. C.; REZENDE, C. E.; VELLOSO, A. C. X. Propriedades redox de ácidos húmicos isolados de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v.32, n. 3, p.1043-1052, 2008.

BARD, A.; PARSON, R.; JORDAN, J. Z. (Eds.) **Standard Potentials in Aqueous Solution**. New York: Marcel Dekker. 1985.

BARRÓN, V.; MELLO, J. W. V. & TORRENT, J. Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de Reflectância Difusa. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H. & SCHAEFER, C. E. G. R. (eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000.

BARRETO, W. O. **Eletroquímica de solos tropicais de carga variável: Capacidade da dupla camada elétrica**. 1986. 294f. Tese - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, RJ, 1986.

BATJES, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. **European Journal of Soil Science**, v.47, n.2, p.151-163, 1996.

BEYER, L.; BÖLTER, M. Chemical and biological properties, formation, occurrence and classification Spodic Cryosols in a terrestrial ecosystem of East Antarctica (Wilkes Land). **Catena**, v.39, p.95-119, 2000.

BEYER, L.; WHITE, D. M.; PINGPANK, K.; BOLTER, M. Composition and transformation of Soils Organic Matter in Cryosols and Gelic Histosols in Coastal Eastern Antarctica (Casey Station, Wilkes Land). In: KIMBLE, J. (Org.), **Cryosols - Permafrost Affected Soils**. Berlin: Springer-Verlag, p.525-557, 2004.

BLUME, H. P.; BEYER, L.; KALK, E.; KUHN, D. Weathering and Soil Formation. In: BEYER, L.; BÖLTER, M. (Org.). **Geocology of Antarctic Ice-Free Coastal Landscapes**. Berlin: Springer-Verlag, p.114-138, 2002.

BOCKHEIM, J. G.; EVERETT, L. R.; HINKEL, K. M.; NELSON, F. E. & BROWN, J. Soil Organic Carbon Storage and Distribution in Arctic Tundra, Barrow, Alaska. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.63, p.934-940, 1999.

BÖLTER, M. Distribution of bacterial numbers and biomass in soils and on plants from King George Island (Arctowski Station, Maritime Antarctica). **Polar Biology**, v.15, p.115-124, 1995.

BÖLTER, M.; BLUME, H. P.; SCHNEIDER, D.; BEYER, L. Soil properties and distribution of invertebrates and bacteria from King George Island (Arctowski Station), maritime Antarctic. **Polar Biology**, v.18, p. 295-304, 1997.

BOONE, R. D., NADELHOFFER, K. J., CANARY, J. D., KAYE, J. P. Roots exert a strong influence on the temperature sensitivity of soil respiration. **Nature**, v.396, p.570–572, 1998.

BRAVARD, S. & RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, p.151-162, 1991.

BREMNER, J. M., MULVANEY, C. S. Nitrogen total. In: PAGE, A. L., ed., **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**, p. 595-624, 1982.

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**, v.27, p.399-403, 2004.

CAMBARDELLA, C. A.; ELLIOT, E. T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.56, p.777-783, 1992.

CAMPBELL, I. B. & CLARIDGE, G. G. C. **Antarctica: soils, weathering processes and environment**. Amsterdam: Elsevier, 1987. 368p.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, p.69-90, 1999.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, 2005. 309 p.

CHAN, K. Y.; BOWMAN, A.; OATES, A. Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in oxic paleustalf under different pasture leys. **Soil Sci.**, v.166, p.61-67, 2001.

CHAN, K. Y.; HEENAN, D. P. & OATES, A. Soil carbon fractions and relationship to soil quality under different tillage and stubble management. **Soil Till. Res.**, v.63, p.133-139, 2002.

CHAPMAN, W. L. & WALSH, J. E. A synthesis of Antarctic temperatures. **J. Clim.**, v. 26, p. 1181-2119, 2006.

COSCIONE, A. R.; MONIZ, A. C.; PERÉZ, D. V.; FERREIRA, M. M. C.; CAMARGO, O. A. Chemical and electrochemical properties of an Oxisol-Ultisol transition in the State of São Paulo, Brazil. **Geoderma**, v.126, p.375-388, 2005.

CUNHA, I. B. S. **Manipulação gravimétrica automática de soluções**. 1994. 77f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1994.

DAVIDSON, E. A.; JANSSENS, I. A.; LUO, Y. On the variability of respiration in terrestrial ecosystems: moving beyond Q10. **Global Change Biology**, v.12, p.154-164, 2006.

DERRIEN, D.; MAROL, C.; BALABANE, M.; BALESSENT, J. The turnover of carbohydrate carbon in a cultivated soil estimated by ^{13}C natural abundances. **Eur. J. Soil Sci.**, v.57, p.547-557, 2006.

DICK, D. P.; KNICKER, H.; ÁVILA, L. G.; INDA JUNIOR, A. V.; GLASSON, E. & BISSANI, C. A. Organic matter in constructed soils from a coal mining area in Southern Brazil. **Org. Geochem.**, v.37, p.1537-1545, 2006.

DICK, D. P.; SILVA, L. B.; INDA, A. V. & KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **R. Bras. Ci. Solo**, v.32, p.2289-2296, 2008.

DOBBSS, 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**, v.33, p.51-63, 2009.

EPRON, D.; FARQUE, L.; LUCOT, E.; BADOT, P. Soil CO₂ efflux in a beech forest: dependence on soil temperature and soil water content. **Ann For Sci.**, v.56, p.221–226, 1999.

FANG, C.; MONCRIEFF, J. B.; GHOLZ, H. L.; CLARK, K. L. Soil CO₂ efflux and its spatial variation in a Florida slash pine plantation. **Plant Soil**, v.205, p.135–146, 1998.

FERNANDES, R. B. A.; BARRÓN, V.; TORRENT, J. & FONTES, M. P. F. Quantificação de óxidos de ferro de latossolos brasileiros por espectroscopia de reflectância difusa. **R. Bras. Ci. Solo**, v.28, p.245-257, 2004.

FERREIRA, A. S.; CAMARGO, F. A. O.; VIDOR, C. Utilização de microondas na avaliação da biomassa microbiana do solo. **R. Bras. Ci. Solo**, v.23, p.991-996, 1999.

FONSECA, R. A. D. **Caracterização potenciométrica de ácidos húmicos utilizando análise das componentes principais**. 2005. 70f. Dissertação (mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

FRANCELINO, M. R. **Geoprocessamento Aplicado ao Monitoramento Ambiental da Antártica Marinha: Solos, Geomorfologia e Cobertura Vegetal da Península de Keller**. 2004. 102f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

FREIXO, A. A.; CANELLA, L. P. & MACHADO, P. L. O. A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve-intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **R. Bras. Ci. Solo**, v.26, p.445-453, 2002.

GERSHENSON, A.; BADER, N. E.; CHENG, W. Effects of substrate availability on the temperature sensitivity of soil organic matter decomposition. **Global Change Biology**, v.15, p.176–183, 2009.

GUIMARÃES, C. R. **Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões**. 2000. 163f. Dissertação (mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2000.

HANSON, P. J.; O'NEILL, E. G.; CHAMBERS, M. L. S. *et al.* Soil respiration and litter decomposition. In: HANSON, P. J.; WULLSCHLEGER, S. D. (eds.) *North American Temperate Deciduous Forest Responses to Changing Precipitation Regimes*, New York: Springer-Verlag, p.163–189, 2003.

HAYES, M. H. B.; MACCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, R. **Humic substances II**. New York: J. Wiley, 1989. 764p.

HELBURN, R. S. & MACCARTHY, P. Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration. **Anal. Chim. Acta**, v.295, p.263-272, 1994.

HOPKINS, D. W.; SPARROW, A. D.; ELBERLING, B.; GREGORICH, E. G.; NOVIS, P. M.; GREENFIELD, L. G.; TILSTON, E. L. Carbon, nitrogen and temperature controls on microbial activity in soils from an Antarctic dry valley. **Soil Biol. Biochem.**, v.38, p.3130–3140, 2006.

ISLAM, K. R. & WEIL, R. R. Microwave irradiation of soil for routine measurement of microbial biomass carbon. **Biol. Fertil. Soils**, v.27, p.408-416, 1998.

JENKINSON, D. S. & LADD, J. M. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. In: PAUL, E. A.; LADD, J. N. (Eds). **Soil Biochemistry**, v.5, p.415-471, 1981.

KIMBLE, J. M. **Cryosols, Permafrost-affected soils**. Berlin: Springer-Verlag. 2004.

725p.

KOSMAS, C. S.; CURI, N. & BRYANT, R. B. Characterization of iron oxide minerals by second-derivative visible spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.48, p.401-405, 1984.

LARIONOVA, A. A.; YEVDOKIMOV, I. V.; BYKHOVETS, S. S. Temperature sensitivity of soil respiration is dependent on readily decomposable C substrate concentration. **Biogeosciences Discuss.**, v.4, p.2007-2025, 2007.

LEITE, L. F. C.; MENDONÇA, E. S.; NEVES, J. C. L.; MACHADO, P. L. O. A.; GALVÃO, J. C. C. Estoques totais de carbono orgânico e seus compartimentos em Argissolo sob floresta e sob milho cultivado com adubação mineral e orgânica. **R. Bras. Ci. Solo**, v.27, p.821-832, 2003.

LIGHT, T. S. Standard solution for redox potential measurements. **Anal. Chem.**, v.44, p.1038-1039, 1972.

LOVLEY, D. R.; COATES, J. D.; BLUNT-HARRIS, E. L.; PHILLIPS, E. J. P.; WOODWARD, J. C. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration. **Nature**, v.383, p.445-448, 1996.

LOVLEY, D. R.; WOODWARD, J. C.; BLUNT-HARRIS, E. L.; HAYES, L.; PHILLIPS, E. J. P.; COATES, J. D. Humic substances as mediator for microbially-catalyzed metal reduction. **Acta Hydrochim. Hydrobiol.**, v.26, p.152-157, 1998.

LUTZOW, M. V.; KOEGEL-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.**, v.57, p.426- 445, 2006.

LUTZOW, M. V.; KOEGEL-KNABNER, I. Temperature sensitivity of soil organic matter decomposition-what do we know? **Biol Fertil Soils**, v.46, p.1-25, 2009.

MALCOLM, R. L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. **Analytica Chimica Acta**, v.232, p.19-30, 1990.

MARCHIORI JÚNIOR, M. & MELO, W. J. Carbono, carbono da biomassa microbiana e atividade enzimática em um solo sob mata natural, pastagem e cultura do algodoeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.257-263, 1999.

MASINI, J. C. Caracterização Ácido-Base da Superfície de Espécies Mistas da Alga Spirulina Através de Titulação Potenciométrica e modelo de distribuição de sítios discretos. **Química Nova**, v.22, n.5, p.679-683, 1999.

MATTHIESSEN, A. Determining the redox capacity of humic substances as a function of pH. **Vom Wasser**, v.84, p.229-235, 1995.

MCCULLEY, R. L.; BOUTTON, I. C.; ARCHER, S. R. Soil respiration in a subtropical savanna Parkland: Response to water additions. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.71, p.820-828, 2007.

MENDHAM, J; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. Vogel. **Análise Química Quantitativa**. 6 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. 462 p.

MICHAELSON, G. J; DAI, X. Y.; PING, C. L. Organic Matter and Bioactivity in Cryosols of Arctic Alaska. In: KIMBLE, J. M. (ed). **Cryosols, Permafrost-affected soils**. Berlin: Srpringer-Verlag, p.463-479, 2004.

MICHEL, R. F. M. **Solos Criogênicos e Ornitogênicos na Área de Entorno da Ponta Llano, Antártica Marítima**. 2005. 80p. Dissertação (mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

MICHEL, R. F. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; DIAS, L.; SIMAS, F. N. B.; BENITES, V.; MENDONÇA, E. S. Ornithogenic Gelisols (Cryosols) from Maritime Antarctica: pedogenesis, vegetation and carbon studies. **Soil Sci. Soc. Am. Journal**, n.70, p.1370-1376, 2006.

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

MYRCHA, A; PIETR, S. J.; TATUR, A. The role of Pygoscelid Penguin Rockeries in Nutrient Cycles at Admiralty Bay, King George Island. In: SIEGFRIED, W. R.; CONDY, P. R.; LAWS, R. M. (eds). **Antarctic Nutrient Cycles and Food Webs**. Berlin: Springer-Verlag, 1983. 700 p.

NAVAS, A.; LÓPEZ-MARTÍNEZ, J.; CASAS, J.; MACHÍN, J.; DURÁN, J. J.; SERRANO, E.; CUCHI, J. A. & MINK, S. Soil characteristics on varying lithological substrates in the South Shetland Islands, Maritime Antarctica. **Geoderma**, v.144, p.123–139, 2008.

NEVES, A. A. **Quantificação de óxido de ferro por espectroscopia de reflectância difusa**. 2001. 139f. Tese (doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2001.

OECHEL, W. C.; BILLINGS, W. D. Effects of global change on the Carbon balance of Arctic plants and ecosystems. In: CHAPIN III, F. S.; JEFFERIES, R. L.; REYNOLDS, J. F.; SHAVER, G. R.; SVOBODA, J. (eds). **Arctic Ecosystems in a Changing Climate**. Academic Press, p. 139–168, 1992.

PÉREZ, D. V.; RAMOS, D. P.; NASCIMENTO, R. A. M. & BARRETO, W. O. Electrochemical properties of some B argillic horizon. **R. Bras. Ci. Solo**, v.17, p.157-164, 1993.

PÉREZ, M. G.; 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, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v.118, p.181-190, 2004.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v.166, p.810-832, 2001.

PICCOLO, A. The Supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Adv. Agron.**, v.75, p.57-134, 2002.

PING, C. L.; MICHAELSON G. J. & KIMBLE, J. M. Carbon storage along a latitudinal transect in Alaska. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.49, p.235–242, 1997.

POST, W. M.; EMANUEL, W. R.; ZINKE, P. J.; STRANGENBERGER, A. G. Soil Carbon pools in the world life zones. **Nature**, n.298, p.156-159. 1982.

RAICH, J. W. & SCHLESINGER, W. H. The global carbon dioxide flux in soil respiration and its relationship to vegetation and climate. **Tellus**, v.44B, p.81–99, 1992.

RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. Matter Transport and Budgets in the Admiralty Bay Area. In: RAKUSA-SUSZCZEWSKI, S. (ed.). **The Antarctic Coastal Ecosystem of Admiralty Bay**. Warsaw: Polish Academy of Sciences, p.199-212, 1993.

REICHSTEIN, M.; KÄTTERER, T.; ANDRE, O.; CIAIS, P.; SCHULZE, E-D.; CRAMER, W.; PAPALE, D.; VALENTINI, R. Temperature sensitivity of decomposition in relation to soil organic matter pools: critique and outlook. **Biogeosciences Discuss**, v.2, p.317-321, 2005.

REIS, B. F.; GODINHO, O. E. S.; COSTA, W. F.; ALEIXO, L. M. Desenvolvimento de um microcomputador dedicado para controle e aquisição de dados em titulação potenciométrica. **Química Nova**, v.10, n. 4, p.266-269, 1987.

RICE, J. A. & MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, p.635-648, 1991.

RIVERO, C.; CHIRENJE, T.; MA, L. Q.; MARTINEZ, G. Influence of compost on

soil organic matter under tropical conditions. **Geoderma**, v.123, p.355-361, 2004.

RUSSEL, J. D. Infrared methods In: WILSON, M. J. (Ed.) **A handbook of determinative methods in clay mineralogy**. London: Blackie e Sons, p.133-173, 1987.

SCHEINOST, A. C.; CHAVERNAS, A.; BARRÓN, V. & TORRENT, J. Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to nearinfrared range to identify and quantify Fe oxides in soils. **Clays Clay Miner.**, v.46, p.528-536, 1998.

SCHULTEN, H. R. & SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: A review. **Biol. Fertil. Soils**, v.26, p.1-15, 1997.

SCOTT, D. T.; MCKNIGHT, D. M.; HARRIS, E.; KOLESAR, S. & LOVLEY D. Quinone moieties act as electron acceptors in the reducting of humic substances by humics-reducing microorganisms. **Environ. Sci. Technol.**, v.32, p.2984-2989, 1998.

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

SIMAS, F. N. B. **Solos da Baía do Almirantado, Antártica Marítima: Mineralogia, Gênese, Classificação e Biogeoquímica**. 2006. 154 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

SIMAS, F. N. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MELO, V. F.; GUERRA, M. B. B.; SAUNDERS, M.; GILKES, R. J. Clay-Sized Minerals in Permafrost-Affected Soils (Cryosolos) from King George Island, Antarctica. **Clays and Clay Minerals**, v.54, n.6, p.723-738, 2006.

SIMAS, F. N. B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; MELO, V. F.; ALBUQUERQUE-FILHO,

M. R.; MICHEL, R. F. M; PEREIRA, V. V.; GOMES, M. R. M.; COSTA, L. M. Ornithogenic Cryosols from Maritime Antarctica: Phosphatization as a Soil Forming Process. **Geoderma**, v.138, n.3-4, p.191-203, 2007.

SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of Instrumental Analysis**. New York: Saunders college Publishing, 1992, 700p.

SMITH, V. R. Moisture, carbon and inorganic nutrient controls of soil respiration at a sub-Antarctic island. **Soil Biology & Biochemistry**, v.37, p.81–91, 2005.

STEELINK, C. & TOLLIN, G. Free radicals in soil. In: MCLAREN, A. D., PETERSON, G. M. (Ed.) **Soil biochemistry**. New York: Marcel Dekker, v.5, p.147-169, 1985.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. New York: Wiley, 1994. 443p.

STEVENSON, F. J. & COLE, M. A. Cycles of soil carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients. 2.ed. New York: Wiley & Sons, 1999, 427p.

STRUYK, Z. & SPOSITO, G. Redox properties of standard humic acids. **Geodema**, v.102, p.329-346, 2001.

STUMM, W. & MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. New York: Wiley-Intercience, 1996, 302 p.

SUNDA, W. G.; KIEBER, D. J. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates. **Nature**, v.367, p.62-65, 1994.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS *et al.* (Eds.) **Methods of soil analysis**. Madison: Chemical methods, p.1011-1020, 1996.

TATUR, A.; MYRCHA, A.; NIEGODZISZ, J. Formation of abandoned penguin rookery ecosystems in the maritime Antarctic. **Polar Biol.**, n.17, p.405-417, 1997.

TÓTOLA, M. R.; CHAER, G. M. Microrganismos e processos microbiológicos como indicadores da qualidade do solo. In: ALVAREZ VENEGAS, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R.; BARROS, N. F. de; MELLO, J. W. V. de; COSTA, L. M. da. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.195-276, 2002.

UGOLINI, F. C. Orthinogenic soils of Antarctica. In: LLANO, G. A. (Editor), **Antarctic Terrestrial Biology**. Am. Geophys. Union Antarct. Res. Ser., p.181-193, 1972.

XAVIER, F. A. S.; MAIA, S. M. F.; OLIVEIRA, T. S. & MENDONÇA, E. S. Biomassa microbiana e matéria orgânica leve em solos sob sistemas agrícolas orgânico e convencional na Chapada da Ibiapaba - CE. **R. Bras. Ci. Solo**, v.30, p.247-258, 2006.

YANG, X. M. & KAY, B. D. Impacts of tillage practices on total, loose- and occluded-particulate, and humified organic carbon fractions in soils within a field in Southern Ontario. **Can. J. Soil Sci.**, v.81, p.49-156, 2001.

YEOMANS, J. C. & BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, n.19, p.1467-1476, 1988.

ZDANOWSKI, M. K.; WEGLENSKI, P. Ecophysiology of soil bacteria in the vicinity of Henryk Arctowski Station, King George Island, Antarctic. **Soil Biology & Biochemistry**, v.33, p.819-829, 2001.