

CARLOS EDUARDO PACHECO LIMA

**TERMOANÁLISES DE MATÉRIA ORGÂNICA E VULNERABILIDADE À
CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS DE SOLOS DO ESTADO DE
MINAS GERAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2010

CARLOS EDUARDO PACHECO LIMA

**TERMOANÁLISES DE MATÉRIA ORGÂNICA E VULNERABILIDADE À
CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS DE SOLOS DO ESTADO DE
MINAS GERAIS**

Tese de doutorado apresentada à
Universidade Federal de Viçosa, como
parte das exigências do curso de pós-
graduação em Solos e Nutrição de
Plantas, para obtenção do título de
Doctor Scientiae.

APROVADA: 09 de novembro de 2010.

Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes
(Coorientador)

Prof. João Carlos Ker
(Coorientador)

Prof. Luís Henrique Mendes da Silva

Pesq. Ítalo Moraes Rocha Guedes

Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes
(Orientador)

Dedico

À minha esposa Mariana.

Aos meus pais Carlos Eduardo e Fátima.

À minha irmã e afilhada Hellen.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição, pela oportunidade de realizar este curso.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Maurício Paulo Ferreira Fontes, pelos, pela amizade e pela orientação.

Aos Prof. Raphael Bragança Alves Fernandes, João Carlos Ker e Júlio César Lima Neves, Jaime Wilson Vargas de Melo e Elpídio Inácio Fernandes filho e ao pesquisador e amigo Ítalo Moraes Rocha Guedes, pelos aconselhamentos durante a realização deste trabalho.

Aos companheiros da disciplina SOL 220, Prof^{as}. Cristine Carole Muggler e Irene Maria Cardoso, Prof. Anor Fiorini de Carvalho e mestrando Jaime Augusto Alves dos Santos, pelos ensinamentos e amizade durante o período em que fui professor substituto.

A todos os professores do Departamento de Solos pelos anos de convivência e ensinamentos passados.

Aos funcionários do Departamento de Solos da UFV, especialmente ao José Francisco Dias e Geraldo Robésio Gomes pelo apoio técnico e, principalmente, pela amizade.

Aos meus amigos de graduação, sempre presentes, mesmo que distantes. Especialmente agradeço ao Walcrislei, Heitor, Luciana, Adriano e Guilherme.

Aos meus amigos e colegas do Departamento de Solos cujos nomes não citarei pois são muitos os que merecem meus agradecimentos.

À minha grande amiga Bárbara Braga por toda amizade durante esses longos anos de luta. A todos os outros amigos e colegas, que em momentos distintos estiveram presentes.

Aos meus estagiários Elias, Paulo, Marcela e Leandro, pela amizade e horas de trabalho duro.

À minha mãe Fátima e minha irmã Hellen, por toda a força e exemplo de vida que representam. Ao meu pai Carlos Eduardo pelo apoio em todas as horas.

Às minhas avós Iséia e Adelma, e ao meu avô Vicente que, mesmo não mais entre nós estariam muito contentes com mais essa conquista. Também agradeço ao meu avô Lindomar pelo exemplo de honestidade que ele representa.

Aos meus tios e tias, primos e primas, que a todo o momento estiveram presentes apoiando as decisões e celebrando as vitórias.

Ao tio “emprestado” José Tarcísio pelos sábios conselhos e pela amizade. Aos meus cunhados, Júlio e Érica, e à minha sogra Maria Martha pelo exemplo de família que eles representam e pela amizade.

À minha esposa Mariana que ajudou a dar uma guinada em minha vida, crescendo juntos, superando obstáculos e atingindo objetivos antes tão distantes. Viver bem durante os bons momentos é fácil, porém, conseguir superar os momentos ruins e tirar forças para crescer ainda mais, juntos, é que nos faz grandes companheiros. Obrigado por tudo.

BIOGRAFIA

Carlos Eduardo Pacheco Lima, filho de Carlos Eduardo Guimarães Lima e Fátima Solange Pacheco Lima, nasceu no dia 02 de dezembro de 1980 em Sete Lagoas – MG.

Em 2000 iniciou o curso de graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em 2005.

Ainda em 2005 ingressou no curso de mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, também na UFV, concluindo-o em 2007. Iniciou imediatamente o curso de doutorado em Solos e Nutrição de Plantas, defendendo tese no dia 09 de novembro de 2010.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	vix
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
Capítulo 1	3
1. Introdução	5
2. Revisão de literatura.....	7
2.1 - O ciclo do carbono e a importância ambiental da matéria orgânica do solo	7
2.2 - Estoque de carbono orgânico em solos e perfil das emissões de gases de efeito estufa brasileiros	10
2.3 - Dinâmica de carbono no solo	12
2.4 - Entrada de carbono nos solos e formação de substâncias húmicas	13
2.5 - Estabilização da matéria orgânica do solo	16
2.6 - Análises térmicas e ensaios de termodegradação como medida da resistência do solo à perda de carbono	24
3. Material e Métodos	30
3.1 – Coleta de solos e preparo das amostras	30
3.2 - Análises de rotina física e química	31
3.3 – Determinação de óxidos por ataque sulfúrico	32
3.4 – Determinação de Fe livre por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB)	32
3.5 - Determinação de Fe com baixa cristalinidade por oxalato de amônio	33
3.6– Difractometria de raios X	33
3.7- Análise termogravimétrica para determinação dos teores de caulinita e gibbsita	33
... 3.8– Fracionamento químico da matéria orgânica	34
3.9- Análises térmicas para avaliação da termodegradação de MOS	35
3.10 – Análises estatísticas	36
4. Resultados e discussão	37
4.1 – Caracterização dos solos	37

4.2 – Determinação da temperatura de oxidação da Matéria Orgânica do Solo (MOS) por Análise Térmica Diferencial (ATD) e sua relação com as características químicas, físicas e mineralógicas de oito solos do estado de Minas Gerais	63
4.3 – Termodegradação de MOS determinada por ensaios em mufla, ajuste de regressões, além de relações entre parâmetros ajustados e características de oito solos do estado de Minas Gerais	80
5. Conclusões	113
6.Referências bibliográficas	115
Capítulo 2.....	123
1. Introdução	125
2. Revisão de literatura.....	127
2.1 – Desenvolvimento sustentável, poluentes ambientais, definição de metais pesados e degradação dos solos	127
2.2 – Metais pesados em solos: origem, essencialidade e toxicidade	129
2.3 – Interação entre metais pesados e solos	131
2.4 – Bombas relógio químicas e vulnerabilidade dos solos à contaminação e/ou mobilização de poluentes	136
3.Material e métodos	140
4. Resultados e discussão	145
5. Conclusões	156
6. Referências bibliográficas	157

RESUMO

LIMA, Carlos Eduardo Pacheco, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2010. **Termoanálises de matéria orgânica e vulnerabilidade à contaminação por metais pesados de solos do estado de Minas Gerais.** Orientador: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Coorientadores: João Carlos Ker, Júlio César Lima Neves e Raphael Bragança Alves Fernandes.

A estabilidade da matéria orgânica e a poluição por metais pesados são duas das principais questões ambientais e de sustentabilidade dos solos, amplamente discutidas nas últimas décadas. Importantes questões como manutenção dos níveis de fertilidade, qualidade química dos solos, mudanças climáticas globais, entre outras, estão intimamente ligadas a elas. Muito embora diversos estudos tenham sido conduzidos enfocando as referidas questões, importantes lacunas ainda existem e a elucidação das mesmas faz-se necessário. Dessa forma, elas poderão ser utilizadas de maneira mais eficiente na condução de estudos ambientais, como avaliação de impactos e elaboração de diagnósticos, ou como ferramentas de planejamento, manejo, uso e ocupação dos solos. O presente trabalho procurou focar as relações entre estabilidade térmica da matéria orgânica e aspectos físicos, químicos e mineralógicos dos solos do estado de Minas Gerais, além de avaliar e mapear a vulnerabilidade deles à contaminação por seis metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn). Os resultados mostraram uma forte relação entre a estabilidade térmica e a presença de óxidos. Nesse sentido, para o conjunto de solos avaliados, os óxidos de alumínio (gibbsita) apresentaram destaque. Já em relação à vulnerabilidade dos solos à contaminação por metais pesados, os resultados mostraram que os latossolos argilosos e muito argilosos foram aqueles que apresentaram menores índices, sobretudo os férricos. Em seguida, os argissolos textura argilosa e muito argilosa, em sua maior parte, apresentaram índices médios para Cu, Pb e Cr e baixos para Cd, Ni e Zn. Os Nitossolos apresentaram o mesmo comportamento que os argissolos e, aqueles férricos, foram os que apresentaram menores índices. Solos textura média

foram sempre classificados como de média ou alta vulnerabilidade. Os cambissolos apresentaram vulnerabilidade alta. Aos Neossolos e gleissolos foram atribuídos índices altos por três motivos: 1) Neossolos Quartzarênicos graças à sua baixa capacidade de retenção, própria de solos com predomínio da fração areia; 2) Neossolos Litólicos graças à sua pequena espessura; 3) Neossolos Flúvicos e Gleissolos graças à constante variação do potencial redox que, por sua vez, pode permitir a liberação de cátions metálicos anteriormente retidos nas frações minerais e orgânicas. Foram ainda produzidos seis mapas, específicos para cada metal pesado, para os solos do estado de Minas Gerais.

ABSTRACT

LIMA, Carlos Eduardo Pacheco, D. Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2010. **Thermal analysis of organic matter and vulnerability to heavy metal contamination of soils of the state of Minas Gerais.** Adviser: Maurício Paulo Ferreira Fontes. Co-Advisers: João Carlos Ker, Júlio César Lima Neves and Raphael Bragança Alves Fernandes.

The stability of organic matter and heavy metal pollution are two of the major environmental issues and sustainability of the soil, widely discussed in recent decades. Important issues such as maintenance of soil fertility levels, soil chemical quality, global climate change, among others, are closely linked to them. Although many studies have been conducted focusing on these issues, significant gaps still exist and the elucidation of these is necessary. Thus, they could be used more efficiently in conducting of environmental studies, such as impact assessment and development of diagnostics, or as tools for planning, management, use and occupation of lands. Accordingly, the present study sought to focus the relation between thermal stability of organic matter and physical, chemical and mineralogical aspects of soils of Minas Gerais, and to measure and map their vulnerability to contamination by six heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn). The results showed a strong relationship between thermal stability and the presence of oxides. In this sense, for the set of soils, the aluminum oxides (gibbsite) were highlighted. In relation to the vulnerability of soil contamination by heavy metals, the results showed that the clayey Ferralsols were those showing the lowest levels, especially the ferric. Then the clayey Acrisols, for the most part, had average rates for Cu, Pb and Cr and low for Cd, Ni and Zn. The Nitisols showed the same behavior that Acrisols and, ferric ones, showed the lowest rates. Sandy loam and sandy loam soils were always classified as medium or high vulnerability. The Cambisols showed high vulnerability. For Leptosols, Arenosols, Fluvisols and Gleysols were attributed high rates for three reasons: 1) Arenosols due to low retention capacity of soils with predominance of sand fraction, 2) Leptosols due to its small thickness, 3) and Fluvisols and Gleysols due to the constant change in the redox potential which, in turn, may allow the release of metal cations previously retained in the mineral and

organic fractions. In addition, six maps, specific for each heavy metal, were also produced for the soils of Minas Gerais state.

1. INTRODUÇÃO GERAL

A estabilidade vivida pelo planeta Terra nos últimos 10000 anos (Holoceno) vem sendo fortemente ameaçada desde a revolução industrial, século XIX. Essa instabilidade recente apresenta um diferencial marcante em relação às eras geológicas passadas, a atuação do homem como principal causador. Esse novo período tem sido chamado por alguns autores de Antropoceno, referente a essa atuação marcante do homem como agente modificador. Rockstrom et al. (2009) relatam as principais mudanças provocadas pelo ser humano capazes de provocar tal instabilidade, sendo elas: 1) mudanças climáticas globais; 2) perda de biodiversidade; 3) alterações no ciclo do N; 4) alterações no ciclo do P; 5) depreciação da camada de ozônio estratosférico; 6) acidificação dos oceanos; 7) uso de água doce; 8) mudanças no uso da terra; 9) entrada de aerossóis na atmosfera e 10) poluição química. O entendimento desses processos e o conhecimento dos limites dos mesmos são de extrema importância para a manutenção do ser humano na Terra. Nesse sentido, esses autores procuraram estimar os limites deles e chegaram à conclusão que os três primeiros já alcançaram índices que, muito provavelmente, não permitem volta à condição inicial. Cabe então apenas a adaptação aos novos cenários e a elaboração de técnicas que reduzam a vulnerabilidade do homem e do planeta a esses fenômenos, bem como técnicas que visem mitigar seus impactos.

A estabilidade da matéria orgânica e a poluição por metais pesados são duas das principais questões ambientais e de sustentabilidade discutidas pela ciência do solo nas últimas décadas.

Os solos são corpos naturais complexos resultantes das interações entre fatores abióticos e bióticos diversos. Sua posição na esfera terrestre, intermediária à atmosfera e hidrosfera, os torna de indiscutível importância na dinâmica ambiental do planeta. Uma

idéia da magnitude dessa importância pode ser verificada pela grande participação dos mesmos nos ciclos biogeoquímicos e hidrológico.

Números atuais mostram que as atividades ligadas às mudanças no uso das terras representam a segunda maior fonte global de emissão de C-CO₂, principal gás responsável pelo aumento de intensidade do efeito estufa e das conseqüentes mudanças climáticas. No Brasil, bem como em outros países em desenvolvimento, elas representam a principal fonte, fortemente associada à ocorrência de queimadas. A capacidade dos solos de estocar matéria orgânica estável e prover condições para o aumento do seqüestro de carbono permite inferir que a pedosfera é um dos pilares para o controle e mitigação dessas emissões.

Já a capacidade que os solos apresentam de reterem poluentes, sobretudo aqueles não biodegradáveis como os metais pesados e poluentes orgânicos persistentes, permite entendê-los como barreiras protetoras às águas superficiais e subterrâneas. Entretanto, essa capacidade é limitada, sendo então necessário um planejamento mais adequado de uso desse compartimento ambiental para atividades potencialmente disponibilizadoras dos poluentes anteriormente descritos. Devido ao fato dos solos poderem liberar repentinamente poluentes anteriormente retidos, eles podem ser entendidos como Bombas Relógio Químicas, analogamente às bombas relógio convencionais.

O comportamento dos solos frente à estabilidade de matéria orgânica e retenção de poluentes já são razoavelmente compreendidos, entretanto, algumas importantes lacunas ainda existem. Aspectos relacionados à estabilização coloidal da matéria orgânica, promovida pela mineralogia oxídica comumente encontrada em solos tropicais, são algumas dessas lacunas. Outras, relacionadas agora à poluição do solo por metais pesados, são as aplicações dos conhecimentos acumulados ao longo de décadas de estudo, visando determinar e mapear áreas mais vulneráveis à contaminação. O objetivo final das questões aqui discutidas é claro e visam à obtenção de modelos de planejamento de manejo, uso e ocupação dos solos mais sustentáveis, economicamente e ambientalmente.

O presente trabalho visou, por meio da aplicação de técnicas termais, avaliar e relacionar a estabilidade da matéria orgânica dos solos (MOS) com características químicas, físicas e mineralógicas de oito solos do estado de Minas Gerais. Além disso, outro objetivo foi o de avaliar e mapear a vulnerabilidade dos solos do referido estado à contaminação por seis metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn).

CAPÍTULO 1

TERMOANÁLISES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA OITO SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS

Resumo

LIMA, Carlos Eduardo Pacheco. **Termoanálises de matéria orgânica para oito solos do estado de Minas Gerais**. Viçosa, MG: UFV, 2010. Cap. 1. p. 3 - 122. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

Frente aos novos cenários de aquecimento global torna-se imprescindível o conhecimento mais profundo de questões ligadas ao comportamento da MOS, seja para fins de mitigação dos impactos ou mesmo para estudos da vulnerabilidade dos solos à perda desse vital componente. Diversos trabalhos têm sido conduzidos na busca de explicações sobre a estabilidade e os impactos sobre os estoques de C dos solos. Diversas também têm sido as técnicas neles empregadas. Entre as técnicas mais comumente utilizadas estão àquelas relacionadas ao aumento controlado da temperatura, as assim denominadas análises térmicas. Entretanto, costumeiramente a aplicação dessas técnicas tem sido precedida de tratamentos para separação de frações minerais e/ou orgânicas. O principal objetivo, nesse caso, é controlar possíveis interferências entre os componentes dos solos. Esse fato permite o melhor entendimento, por exemplo, do comportamento individual das frações dos solos frente ao aumento da temperatura. Outra aplicação comum em Ciência do Solo é a quantificação de minerais da fração argila. Os resultados obtidos, porém, não refletem o comportamento do todo e sim de uma pequena parte do sistema. Extrapolar esses valores, obtidos para sistemas purificados, nem sempre é tarefa fácil. Nesse sentido, uma das demandas na aplicação de técnicas termais é a condução de trabalhos para sistemas totais, não purificados. Esse trabalho procurou por meio da análise térmica diferencial da TFSA, conduzidas em atmosfera de ar, estabelecer relações entre a temperatura do pico exotérmico de oxidação da MOS e as características químicas e mineralógicas de 8 solos tropicais com

mineralogias distintas. Os resultados mostraram que a resistência à termodegradação é altamente dependente do grau de intemperismo dos solos. Muito provavelmente esse fato está ligado à proteção física conferida pela microestrutura granular dos latossolos gibbsíticos.

1 – INTRODUÇÃO

As análises térmicas permitem, em conjunto com uma adequada caracterização dos solos, o preenchimento de importantes lacunas existentes na compreensão de questões relacionadas à estabilidade da matéria orgânica do solo (MOS). Entretanto, trabalhos conduzidos com a amostra de terra fina seca ao ar (TFSA) de solos não são comumente encontrados na literatura. De modo geral, a razão para tal passa pela grande interferência proporcionada pelos diferentes componentes dos solos, orgânicos e minerais, dificultando sobremaneira a interpretação dos dados obtidos. Porém, essa é uma área promissora, pois permite melhor compreensão das interações organominerais. (Plante, et al., 2009).

Critter & Airoidi (2006) aplicando DSC e TG avaliaram amostras de solos tropicais e de seus ácidos húmicos, além de amostras comerciais desses ácidos. Esses autores encontraram dificuldades na quantificação da MOS para amostras de TFSA devido às interferências da fração mineral dos solos. Apesar disso, eles levantaram preciosas informações a respeito das interações organominerais mostrando que tais técnicas são importantes ferramentas para estudos da dinâmica de carbono nesse compartimento ambiental.

Leifeld et al. (2006) discutem a importância da aplicação dessas análises em amostras de solos e colocam que o conhecimento a respeito das propriedades físicas e químicas que definem a estabilidade térmica da MOS ainda precisa ser melhor entendido. Não obstante, a atuação dessas propriedades frente à decomposição da matéria orgânica em solos tropicais também necessita de maior compreensão.

Santos (2007) e Guedes (2008) propuseram experimentos em termodegradação em mufla com posteriores ajustes de regressões para avaliação da estabilidade térmica

da MOS e concluíram que os parâmetros ajustados guardam em si importantes relações com aspectos relacionados à resistência da matéria orgânica à decomposição por ação da temperatura. Tais métodos, portanto, seriam alternativas menos onerosas às análises térmicas convencionais, como a termogravimetria e a análise térmica diferencial.

Diversos trabalhos têm encontrado resultados que indicam a dependência da estabilidade MOS frente às suas próprias características químicas e daquelas químicas, físicas e mineralógicas dos solos tropicais. Silva et al. (2004) e Dieckow et al. (2009), avaliando efeitos do manejo em solos originalmente sob cerrado, registraram maiores perdas de carbono naqueles contendo textura mais grosseira (arenosa e média), quando comparados aos que apresentam textura mais fina (argilosa e muito argilosa). Já Bayer et al. (2006) e Roscoe & Buurman (2003) encontraram relação entre menores perdas de MOS e teores de argila, concentração de óxidos de Fe e Al, além de sistemas de manejo que mantenham níveis satisfatórios de fertilidade e matéria orgânica.

Frente a todas as questões acima colocadas é possível que as curvas obtidas pelos diferentes métodos de análises térmicas guardem em suas feições relações com os fatores estabilizadores da MOS. Nesse sentido, o confronto entre os dados obtidos pelas análises térmicas e as características dos solos devem permitir que conclusões a respeito da dinâmica do carbono sejam tomadas. Com esse intuito, o principal objetivo desse capítulo foi, por meio de curvas TG-ATD e experimentos de termodegradação em mufla, análises de correlação e ajuste de regressões, obter dados que indiquem os principais fatores responsáveis pela proteção térmica da MOS em oito solos do estado de Minas Gerais.

2 – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 - O ciclo do carbono e a importância ambiental da matéria orgânica do solo

Os principais compartimentos de carbono no sistema Terra são os oceanos com cerca de 38000 Pg de C acumulados, seguidos do geológico com cerca de 5000 Pg, do carbono orgânico do solo com cerca de 1500 Pg (profundidade de 1 m) a 2400 Pg (profundidade de 2 m), da atmosfera com 750 Pg e do biótico com 560 Pg (Lal, 2001). O carbono é ciclado por esses compartimentos com velocidades distintas. As principais rotas de retirada do carbono da atmosfera em condições naturais são a fotossíntese e a difusão nas águas oceânicas enquanto que, as principais rotas de devolução são a respiração e a combustão. O íntimo equilíbrio entre os processos de respiração e fotossíntese fazem com que o ciclo do carbono seja praticamente fechado em condições naturais, com uma pequena parte, cerca de 1:10000, soterrada e retirada do contato com o oxigênio atmosférico (Spiro & Stigliani, 2009). Esse carbono enterrado é que, futuramente, fará parte daquele presente no compartimento geológico, que pode ali permanecer por um longo período de tempo.

Na literatura, o compartimento oceânico é frequentemente colocado como aquele que mais participa das trocas com a atmosfera. Entretanto, Schimel et al. (2001) mostram que a absorção de CO₂ pelos oceanos na década de 80 do século passado foi estimada em 2,0±0,8 Pg C ano⁻¹ e aquela por ecossistemas terrestres foi de 1,9±1,3 Pg C ano⁻¹. Já os dados referentes aos anos 90 mostraram estimativas de absorção de CO₂ pelos oceanos de 2,3±0,8 Pg C ano⁻¹, enquanto as estimativas para ecossistemas terrestres foram de 2,3±1,3 Pg C ano⁻¹. Esses dados mostram que a absorção por ecossistemas terrestres é parte importante do ciclo do carbono, principalmente em

cenários futuros de aquecimento global devido à elevação dos níveis de CO₂ atmosféricos.

Quando são consideradas trocas em curtas escalas, como anos, décadas ou séculos, pode-se considerar que a participação da absorção de CO₂ pelo compartimento geológico é desprezível em relação aos outros compartimentos terrestres. O solo e a biota, portanto, assumem papel importante quando trocas rápidas são consideradas. Ambos apresentam absorção relativamente rápida, porém as perdas para atmosfera dos solos são mais lentas do que da biota. O solo, além de um grande reservatório de carbono, também exerce influência direta nas condições que determinam a absorção de CO₂ via fotossíntese por meio da disponibilização de nutrientes e de água para plantas (Cheddadi et al., 2001). Mudanças nos solos, portanto, podem ocasionar mudanças na vegetação e conseqüentemente no aporte de material orgânico, que tem grande influência na gênese e estoque da MOS. Isso pode ser o início de um perigoso mecanismo de retroalimentação onde a queda de qualidade do solo ocasiona queda da qualidade e quantidade de biomassa vegetal e vice versa. Estimativas mostram que, para regiões tropicais, são esperadas queda dos níveis de precipitação, o que ocasionaria uma redução significativa na produtividade primária (White, et al., 1999), com a conseqüente queda na capacidade de fixação de carbono por fotossíntese e o estabelecimento de um balanço negativo entre entrada e saída de carbono dos solos dessas regiões.

O conjunto desses fatos torna o estudo da dinâmica do carbono entre os solos e a atmosfera extremamente importante quando são considerados aspectos relacionados ao aquecimento global e suas conseqüentes mudanças climáticas. Mitigar as perdas de carbono do solo e potencializar esse compartimento como dreno de carbono atmosférico podem ser entendidos como partes importante para uma possível amenização do problema.

Porém, por mais que questões relacionadas às mudanças climáticas globais estejam em evidência, a MOS participa de diversos outros importantes processos ambientais. Matéria orgânica do solo pode ser entendida como todos os compostos de carbono orgânico, incluindo microrganismos vivos ou mortos, em diversos estágios de decomposição. Ela pode ser dividida em pelo menos dois grupos relacionados à sua complexidade e labilidade. Nesse sentido, se tem de um lado aquelas menos complexas e mais lábeis como carboidratos, gorduras, ceras, proteínas, entre outras e, de outro lado aquelas mais complexas e menos lábeis como as substâncias húmicas. Essas últimas,

comumente representadas pelas frações ácidos fúlvicos e húmicos, além da humina, tem complexidade aumentando nessa ordem e se diferenciam pela solubilidade em diferentes condições de pH. Graças à suas propriedades específicas como a geração de cargas elétricas devido à grande variedade de grupos funcionais nelas existentes, ainda apresentam importância ambiental acentuada, atuando na disponibilização de nutrientes, na retenção e complexação de poluentes, na estruturação do solo, exercendo influência sobre os microrganismos, entre outras (Stevenson, 1994).

A conversão de sistemas naturais em agrícolas permitindo o incremento dos processos de mineralização, respiração e decomposição da matéria orgânica é a mais significativa fonte de perda de carbono em ambientes agrícolas. Izac (1997) atribui a dois processos de uso da terra nas áreas tropicais o incremento nas emissões de CO₂, são eles: (1) desmatamento e (2) o uso contínuo das terras, ocasionando um declínio acentuado da capacidade produtiva dos solos. A esses, ainda poderiam ser acrescentados as queimadas que, na opinião de Lal (2004) queimadas representam a maior parte das emissões de CO₂ para a atmosfera em ambientes agrícolas (Lal, 2004). Em solos tropicais os problemas relacionados à perda de carbono dos solos se tornam ainda mais importantes quando comparado com aqueles presentes em regiões temperadas (Sollins et al., 1996). Entre as principais razões para tal fato estão as altas temperaturas e pluviosidades que aceleram as reações químicas e o metabolismo de microrganismos decompositores, manejo inadequado das terras, além da pressão por novas fronteiras agrícolas devido aos elevados índices de produtividade nessas regiões.

Sparks (2003) cita que as perdas do carbono orgânico do solo devido ao cultivo podem ser maiores que 60-80 Mg.ha⁻¹. Algumas estimativas mostram que essas perdas podem ultrapassar 0.8 Pg C.ano⁻¹, sendo que em alguns casos a razão de perda pode atingir 2-12 % ao ano com um decréscimo acumulado de 50-70 % do estoque inicial. Diversos trabalhos em solos tropicais têm apontado para sensível perda de MOS como consequência do manejo (Rangel et al., 2008; Nilcoloso et al., 2008; Souza et al., 2009; Pulronik et al., 2009; Figueiredo, et al., 2010). Entretanto, esses números podem ser sensivelmente reduzidos com a utilização de técnicas conservacionistas como, por exemplo, o plantio direto. Estima-se que o uso de técnicas que não revolvam intensamente os solos nos sistemas produtivos agrícolas poderia servir como sumidouro de 277 a 452 x 10¹² g de C. Izac (1997) discute que uma boa saída para a agricultura familiar em países tropicais seria os sistemas agroflorestais. Esse autor cita esse tipo de

manejo como beneficiador tanto da qualidade do solo em escala local quanto da qualidade ambiental em escala global. Porém, ele também discute que os impedimentos para a implantação desses sistemas são muitos como, por exemplo, a falta de políticas públicas de incentivo.

2.2 - Estoque de carbono orgânico em solos e perfil das emissões de gases de efeito estufa brasileiros

Diversos são os fatores que exercem influência sobre o estoque de matéria orgânica dos solos. Entre eles estão o clima (principalmente umidade e temperatura), composição do material vegetal, tipo de solo, fatores geomorfológicos e sistemas de manejo (Scholes, 1997).

Muito se fala que solos tropicais apresentam baixos estoques de C quando comparados com aqueles dos biomas de regiões temperadas. Essa afirmativa é feita devido aos baixos teores de carbono nos primeiros registrados. Porém, a área por esses biomas ocupados é muito grande, cerca de $4,01 \times 10^9$ ha, e geralmente são solos bem profundos. Isso ocasiona estimativas de estoques de carbono em solos de florestas e savanas tropicais variando entre 460 e 480 Pg (Lal, 2004). Esses estoques estimados têm magnitude similar ao bioma Boreal/Taiga. Além disso, em ecossistemas tropicais observam-se relações entre o carbono estocado na vegetação e o carbono estocado em solos próximo a 1, o que indica seu rápido tempo de ciclagem (Silva & Mendonça, 2007). Tal fenômeno torna-se importante quando da aplicação de técnicas que visem o sequestro de carbono, porém, também indicam a fragilidade do ecossistema em caso de retirada da vegetação.

Para solos brasileiros poucas são as estimativas do estoque de C. Cerri et al. (2006) estimaram, com base em mapas de associação solo-vegetação, estoques de carbono em solos brasileiros variando entre 1,51 e 41,78 kg C.m⁻² sendo que em 75% dos casos essa faixa esteve entre 3 e 6 kg C.m⁻². Os menores valores foram obtidos para solos arenosos em associação com estepes nordestinas. Os valores para solos arenosos e os para solos comumente encontrados em territórios brasileiros como os Latossolos, Nitossolos e Argissolos estão em concordância com estoque de solos mundiais obtidos por Batjes (1996). O estoque de carbono total decorrente da combinação solo-vegetação em solos brasileiros, na camada de 0-30 cm, também foi estimado por Cerri et al. (2006) em $36,4 \pm 3,4$ Pg.

Apesar de na maioria das vezes considerarmos apenas a camada superficial dos solos no cômputo do estoque de carbono, aquele referente aos horizontes subsuperficiais não é desprezível. Muito pelo contrário, em solos tropicais muito intemperizados os estoques de carbono no horizonte B podem ser maiores do que aqueles presentes no horizonte A. Andrade et al. (2004) encontrou para Latossolos e Argissolos brasileiros maiores estoques de C em horizontes B do que no A. Os Latossolos húmicos, entretanto, representaram exceções devido ao grande teor de C orgânico registrado no horizonte A. Os teores médios de C variaram entre 6 e 13 kg.m⁻² para os horizontes A e B de Latossolos Amarelos, 7,5 e 11 kg.m⁻² para os Latossolos Vermelhos, 6,8 e 8,8 kg.m⁻² para os Latossolos Vermelho-Amarelos, e 30,16 e 15,78 kg.m⁻² para os Latossolos húmicos. A principal justificativa para tal fato é que, apesar dos baixos teores registrados nos horizontes subsuperficiais, eles são bastante espessos e o cômputo final deve levar em consideração toda o volume de armazenamento. Não obstante, o fato da maior proteção oferecida pelo horizonte B em relação ao horizonte A também deve ser levado em consideração quando dos estudos da dinâmica do C em solos.

A distribuição de carbono entre os solos mundiais mostra maior estoque naqueles orgânicos em relação aos minerais (cerca de um terço do valor total) apesar da pequena área por eles ocupada (Stevenson & Cole, 1999). Entretanto, os valores totais representados por solos tropicais muito intemperizados também é considerável, sobretudo quando são consideradas também as camadas subsuperficiais.

Cerri et al. (2006) também calcularam os estoques de C na camada 0-30 cm por regiões brasileiras. A região Norte foi aquela que apresentou maior estoque (17789 Tg), seguida das regiões Centro-Oeste (6591 Tg), Nordeste (4886 Tg), Sudeste (3725 Tg) e Sul (3388 Tg). As regiões com maiores valores de estoque de C foram aquelas fortemente influenciadas por processos hidromórficos. Regiões com vegetação abundante também apresentaram elevados valores. Já a região nordeste, apesar do terceiro maior valor total de estoque de carbono, apresentou uma grande discrepância entre as áreas fortemente atingidas pela seca e as não atingidas. Os menores valores individuais (por solo) encontrados no país estavam presentes nessa região.

Quanto às emissões de GEE, o Brasil apresenta um perfil diferenciado em relação àquele global. Segundo dados do Ministério da Ciência e da Tecnologia cerca de 75 % das emissões brasileiras se devem a mudanças no uso da terra. Entre as principais

atividades que disponibilizam GEE para atmosfera estão as queimadas, abertura de áreas nativas para atividades agropecuárias, manejo inadequado do solo, calagem, entre outros. As emissões de CO₂ brasileiras por queima em incêndios florestais, por exemplo, perfazem algo em torno de 69 Mg.ha⁻¹ (Fearnside, 2000), grande parte devidas à expansão de terras agrícolas.

Estimativas de Cerri et al. (2006) mostram que as emissões médias anuais de CO₂ pelos solos brasileiros caíram de 93,3 Tg no período de 1970-1990 para 55,8 Tg no período de 1974-1994. Esse padrão de redução registrado, entretanto, não foi observado para os estados de Mato Grosso, Amapá e Roraima. Esse fato é plenamente justificável pela expansão da fronteira agrícola em direção à região Norte e suas consequências como desmatamento e mudança na cobertura e manejo da vegetação e do solo. Os fluxos de perda de C emitidos pelos solos brasileiros em 1990 e 1994 foram de 0,07% e 0,04% em relação ao estoque original. Esse trabalho também mostra que a maioria dos estados brasileiros são emissores de C-CO₂ dos solos por mudanças no uso da terra, entretanto, os estados do Ceará, Paraíba, Rio Grande do Norte e Rio de Janeiro apresentaram taxa de emissão de CO₂ negativa no período compreendido entre os anos de 1970 e 1990. Já no período compreendido entre os anos de 1974 e 1994, os estados do Ceará, Paraíba, Pernambuco, Rio Grande do Norte, Minas Gerais, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul apresentaram taxa de absorção de C pelo solo maior que a de emissão.

Ainda segundo Cerri et al. (2006) as emissões anuais de CO₂ decorrentes da utilização de calcário foram estimadas em 5,10 Tg e 8,99 Tg para os anos de 1990 e 1994 respectivamente. As emissões conjuntas de CO₂ provocadas por mudanças no uso da terra e aplicação de calcário em terras agrícolas foram estimadas em 98,4 Tg em 1990 e 64,8 Tg em 1994.

2.3 - Dinâmica de carbono no solo

A dinâmica do carbono em solos é altamente dependente de suas fontes, das transformações sofridas pelo material orgânico incorporado e da dinâmica de perda para outros compartimentos ambientais. Processos como a fotossíntese, deposição pela liteira e raízes, decomposição/mineralização e humificação estão envolvidos (Jandl et al., 2007).

Ao carbono orgânico aportado e incorporado ao solo dá-se o nome de matéria orgânica do solo (MOS). MOS foi definida por Stevenson (1994) como todo material orgânico de origem vegetal, animal, a biomassa microbiana, os compostos orgânicos solúveis e a matéria orgânica estabilizada no solo. Essa, entretanto, é uma definição bastante ampla difícil de ser utilizada operacionalmente. Nesse sentido, Dick et al. (2009) define MOS como todo material orgânico de origem biológica, vivo ou morto, que passa em peneira de 2 mm.

A MOS do solo pode ser agrupada em dois grandes grupos de acordo com Dick et al. (2009), sendo eles:

- 1) Matéria orgânica em estádios iniciais de decomposição – Essa fração ainda apresenta morfologia próxima ao material que a originou. A ela pertencem as frações particuladas, matéria orgânica com maior labilidade.
- 2) Material em avançada fase de decomposição – Esse grupo não apresenta feições morfológicas próximas ao material originário. Pertencem a esse grupo a fração humificada da MOS cuja estabilidade é maior devido à sua menor labilidade. Esse grupo é o de maior importância quando se quer estudar os processos e mecanismos que conferem resistência a MOS frente a fenômenos como as degradações microbiológica e térmica.

A estabilização da MOS é consequência de uma série de processos de transformação que o material orgânico que aporta ao solo sofre. Para Six et al. (2002), tal estabilização pode ser inerente à recalcitrância de suas moléculas, consequência da ligação à superfície dos minerais de argila ou simplesmente da inacessibilidade da MOS para microrganismos quando essa está protegida em agregados do solo.

2.4 - Entrada de carbono nos solos e formação de substâncias húmicas

As formas de carbono orgânico dos solos estão intimamente relacionadas com o processo de fotossíntese. Esse processo, realizado por plantas, algas e bactérias autotróficas, pode ser descrito pela reação $6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + \text{energia} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2$. Essa reação demonstra que esses organismos são capazes, na presença de água e energia solar, de fixar carbono em, principalmente, glicose. Essa, por sua vez, servirá de fonte para obtenção outras formas mais complexas de carbono e de energia necessária para

realização de processos metabólicos. Estima-se que a produção total global de carbono pela fotossíntese seja de 120 Gt ano^{-1} enquanto a produção líquida (carbono fixado pela fotossíntese menos o carbono gasto no processo de respiração dos organismos fotossintéticos) seja de 60 Gt C ano^{-1} (Silva & Mendonça, 2007).

Os produtos finais da fixação de C-CO₂ via fotossíntese são de complexidade variável tais como amidos, hemiceluloses, celuloses, ligninas, proteínas, óleos, ácidos nucleicos, entre outros polímeros. São esses compostos que serão incorporados aos solos por meio do aporte de resíduos da biomassa aérea e radicular das plantas, liberação de exsudados radiculares, lavagem de constituintes da planta pela água da chuva e transformação desses materiais carbonados pelos organismos do solo. A partir de então o material orgânico fixado e que foi aportado ao solo é transformado por organismos ali presentes, principalmente com a finalidade de obtenção de energia via oxidação respiratória, necessária ao crescimento e reprodução. Ocorre nessa fase também a multiplicação dos microrganismos graças à elevada disponibilidade de substrato, incrementando a biomassa microbiana e imobilizando temporariamente o C na mesma. Essa fase é denominada de fixação de C-CO₂ (Silva & Mendonça, 2007).

A fase de regeneração, por sua vez, é uma etapa sequencial àquela de fixação de C-CO₂. Essa etapa corresponde às diversas formas de decomposição do material fixado pela ação de microrganismos do solo. Concomitantemente ao processo de decomposição, que se caracteriza pela formação de compostos mais simples a partir de compostos mais complexos fixados, ocorrem também processos de preservação com a formação de compostos coloidais relativamente estáveis e que apresentam alto tempo de residência média denominados de substâncias húmicas. A esse processo dá-se o nome de humificação. As rotas de formação de substâncias húmicas, entretanto, ainda são motivos de grande controvérsia no estudo da matéria orgânica do solo (Silva & Mendonça, 2007; Dick et al., 2009).

Muito embora dúvidas ainda persistam quanto às rotas de formação das substâncias húmicas, teorias para explicá-las existem e passam pela degradação de compostos mais complexos como a lignina até a união de moléculas menores como alguns ácidos orgânicos, aldeídos fenólicos, açúcares e aminoácidos formando polímeros de complexidade variável que dariam origem às frações húmicas da matéria orgânica do solo (Stevenson; 1994, Sparks; 2003, Silva & Mendonça, 2007; Dick et al,

2009). Silva & Mendonça (2007) descrevem quatro rotas de formação de substâncias húmicas sendo elas:

- a) Produtos residuais da lignina – a degradação microbiológica da lignina se daria de forma incompleta, sofrendo modificações com a perda de grupos $-OCH_3$, formação de o-hidroxifenóis e oxidação de cadeias alifáticas com consequente formação de $-COOH$. Nesse caso, a lignina daria origem por degradação inicialmente às frações mais complexas como as huminas e, na sequência o grau de complexidade das moléculas decairia formando-se os ácidos húmicos e fúlvicos.
- b) Polimerização de quinonas – a lignina continua sendo a precursora do processo das substâncias húmicas. Inicialmente ela seria degradada pelos microrganismos formando ácidos e aldeídos fenólicos que seriam posteriormente convertidos a quinonas. Essas por sua vez seriam polimerizadas formando-se as macromoléculas húmicas. Nas rotas de formação em que os ácidos húmicos são formados por polimerização e não por degradação, as primeiras macromoléculas húmicas formadas são os ácidos fúlvicos, de menor complexidade, seguidos da formação de ácidos húmicos e de humina, moléculas de maior complexidade.
- c) Formação de polifenóis a partir de fontes que não contêm lignina – é um processo similar ao anterior, porém, nesse caso os polifenóis seriam sintetizados a partir de outras Fontes de carbono como, por exemplo, a celulose. Essa teoria é suportada pela existência de alguns gêneros de fungos capazes de sintetizar compostos aromáticos a partir da degradação de carboidratos.
- d) Formação a partir de moléculas mais simples – nesse caso, açúcares e aminoácidos residuais do metabolismo microbiano seriam reduzidos e então passariam por polimerização não enzimática formando-se, então, polímeros nitrogenados.

É importante aqui frisar que as rotas acima descritas não são excludentes. Muito provavelmente elas ocorrem concomitantemente, apenas com maior importância de uma em relação à outra a depender das condições ambientais. Entretanto, as rotas que preconizam a formação das substâncias húmicas a partir da condensação de polifenóis são atualmente as mais aceitas (Silva & Mendonça, 2007). Apesar de aceitas por boa parte da comunidade científica, as rotas de formação das substâncias húmicas têm sido

contestadas por alguns autores. Uma boa discussão sobre os argumentos para tal contestação pode ser encontrada em Burdon (2001) e Dick et al. (2009).

Piccolo (2002) discute que, frente às contestações recentes sobre as rotas de formação e as características das substâncias húmicas, novas teorias para defini-las tem surgido. A principal delas discute que as substâncias húmicas não se apresentam como macromoléculas como anteriormente se acreditava e sim, como arranjos supramoleculares complexos de origem basicamente biótica. Tal arranjo seria suportado por novos dados obtidos graças à aplicação de técnicas analíticas cromatográficas e espectroscópicas (Piccolo et al., 1996; Simpson, 2002).

2.5 - Estabilização da matéria orgânica do solo

A estabilidade da MOS, num primeiro momento, depende de sua labilidade. Frações mais lábeis são menos estáveis do que as não-lábeis. Nesse sentido, tem-se que a moléculas mais simples como polissacarídeos são menos estáveis que aquelas mais complexas como as substâncias húmicas (Plante et al., 2009). A fixação de matéria orgânica estabilizada (substâncias húmicas) depende da qualidade dos compostos de C, das condições climáticas e das propriedades do solo (Giardina & Ryan, 2000; Davidson & Janssens, 2006).

Grças à sua complexidade química e à reatividade proporcionada pelos seus grupos funcionais, as substâncias húmicas apresentam características estereoquímicas e formam complexos orgânicos e organominerais que as levam a uma grande estabilidade, podendo permanecer em solos por até centenas de milhares de anos (Stevenson, 1994). O entendimento de como se processam os mecanismos de estabilização de substâncias húmicas em solos é de suma importância para que o comportamento da MOS em condições futuras de mudanças climáticas, tanto devido à elevação mundial da temperatura quanto em situações extremas como o incremento do número de focos de calor, seja entendido.

Os mecanismos de estabilização da matéria orgânica dos solos ainda não são completamente conhecidos. Entretanto, o conhecimento atual permite a segregação deles em pelo menos três grupos: estabilização química ou coloidal, estabilização física e estabilização bioquímica.

De modo geral, solos mais argilosos tendem a apresentar maiores estoques de matéria orgânica (Zinn et al., 2005). Esse fato se deve em parte à proteção química ou

coloidal exercida pela forte interação entre os grupos funcionais da matéria orgânica do solo e as superfícies ativas das argilas. Entretanto, nem todos os solos argilosos atuam da mesma forma na proteção química da matéria orgânica, sendo a mineralogia deles fator extremamente importante nesse processo (Kleber et al., 2005; Wattel-Koekkoek et al., 2003). Diversos autores, entre eles Stevenson (1994) e Sparks (2003) citam que os principais mecanismos atuantes na complexação da matéria orgânica com as argilas são ligações eletrostáticas, ligação de H, pontes metálicas, força de van der Waals e coordenação de óxihidróxidos e argilas silicatadas. Ainda é por eles citada a possível ocorrência de dois ou mais desses processos simultaneamente, dependendo do tipo da matéria orgânica, da natureza do íon trocável na superfície da argila, da acidez superficial, do teor de umidade do sistema, entre outros.

Silva & Mendonça (2007) definem a interação do tipo Wan der Waals como uma força resultante da flutuação da densidade de cargas elétricas dos átomos, considerando-as importantes nas ligações entre moléculas polares neutras e não-polares. Sparks (2003) explica que as forças de Wan der Waals decorrem de mudanças na densidade elétrica de átomos individuais, ou seja, uma flutuação positiva em um átomo causa uma flutuação negativa em seu vizinho o que resulta em força de atração. Esse tipo de ligação é principalmente importante em condições de pH onde a carga líquida da estrutura orgânica é baixa ou apresenta baixa proporção de sítios hidrofílicos. É um tipo de ligação caracteristicamente fraca, entretanto, quando nas situações anteriormente descritas, a força originada da interação entre os inúmeros sítios apolares da MOS e a superfície dos minerais pode ser considerável (Dick et al., 2009).

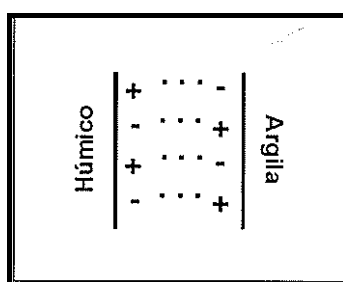


Figura 1 – Ocorrência de ligação MOS-mineral de argila por força de van der Walls.
Fonte: Silva & Mendonça, 2007.

Já as ligações de hidrogênio resultam da ligação de dois átomos carregados negativamente unidos por um único íon H^+ (Sparks, 2003). É um processo similar às

Regiões tropicais úmidas são caracterizadas por clima quente e elevados índices pluviométricos. A consequência disso é um intenso intemperismo, com processos de lixiviação predominante. Os solos formados apresentam predominância de espesso manto de alteração, reação ácida a fortemente ácida, baixa saturação por bases e elevada saturação por alumínio, baixa CTC e mineralogia da fração argila formada basicamente por caulinita e óxidos (designação genérica para óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos) de ferro e alumínio (Fontes, 1988; Fontes et al., 2001).

A composição mineralógica desses solos os leva a apresentar cargas variáveis. Naqueles cuja caulinita é o mineral predominante a eletronegatividade sobressai, entretanto, naqueles cujos óxidos predominam, o caráter eletropositivo aparece. As substituições isomórficas, responsáveis por grande parte das cargas permanentes geradas em argilimonerais do tipo 2:1, já praticamente não mais existem. As cargas são agora formadas por bordas quebradas e imperfeições dos cristais. Nessas bordas, os oxigênios e hidroxilas ficam expostos à solução do solo e, à medida que a atividade de prótons H^+ (ou H_3O^+) aumenta ou diminui, desprotonação ou protonação superficial, respectivamente, ocorre a fim de manter o equilíbrio com a solução. A força iônica também é citada como importante aspecto na geração de cargas variáveis nos solos (Naidu et al., 1994). Ao pH onde o balanço de cargas positivas e negativas é zero, dá-se o nome de Ponto de Carga Zero (PCZ).

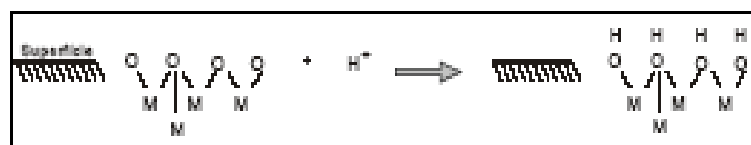


Figura 4 – Hidroxilação de superfícies de minerais que apresentam cargas dependentes de pH. M é o metal estrutural do mineral podendo ser Si, Fe, Al, Mn, etc. Fonte: Fontes et al. (2001)

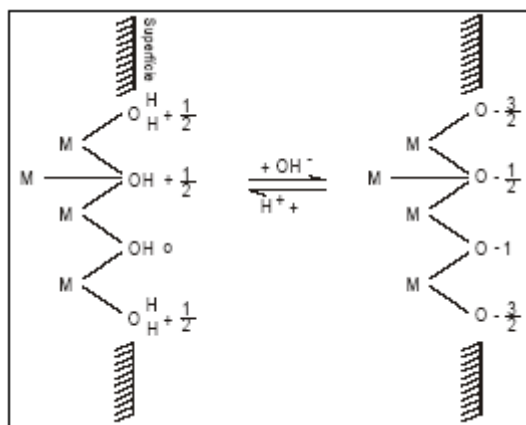


Figura 5 – Distribuição das cargas de grupamentos superficiais típicos de óxidos em configuração octaédrica e metal trivalente. Fonte: Fontes et al. (2001)

Cada mineral tem seu PCZ característico e o PCZ do solo depende dos minerais presentes, bem como das proporções deles. Valores de PCZ para minerais do solo ainda são discutíveis uma vez que se encontra bastante dificuldade em extrapolar dados obtidos em sistemas puros (argilominerais e minerais de argila puros ou sintéticos isolados) para sistemas heterogêneos (solo). Entretanto, uma razoável idéia do comportamento das argilas silicatadas e oxídicas já é conhecida há tempo. Os óxidos de Fe e Al normalmente apresentam PCZ elevado, enquanto os argilominerais (caulinita como principal representante de solos muito intemperizados) e a matéria orgânica apresentam menores valores. Sparks (2003), por exemplo, cita que o PCZ da caulinita se dá em pH 4,6 e da hematita, goethita e gibssita ocorrem na faixa de pH variando de 7,8 a 9,5. Nunca é demais lembrar que solos muito intemperizados apresentam baixos valores de pH, frequentemente inferiores a 6. Esse valor é inferior ao PCZ de grande parte dos mais óxidos mais comumente encontrados em solos, que por esse motivo, conferem carga positiva aos mesmos. Em alguns casos esses óxidos representam os principais constituintes minerais de tais solos, como exemplo pode-se citar os solos ácidos, e conseqüentemente apresentam balanço de carga eletropositivo.

A MOS se liga aos óxidos de Fe e Al principalmente por atração eletrostática, ligações de H e troca de ligantes (Zech et al., 1997). Todavia, não se pode perder de vista que pontes metálicas também podem ocorrer. Entretanto, o estudo da estabilidade da MOS em solos altamente intemperizados ainda é pobre e o entendimento do comportamento das principais mineralogias encontradas (cauliníticas, caulínicas-

oxídicas e oxídicas) ainda carece de novas pesquisas. É importante lembrar também que essas reações não são excludentes e podem acontecer concomitantemente.

Sparks (2003) afirma que a sorção de substâncias húmicas em superfície de argilas negativamente carregadas acontece por intermédio de pontes metálicas (mineral de argila-metal-substância húmica) quando metais polivalentes estão presentes. Esse mecanismo ocorre por meio da neutralização de cargas negativas da argila e de grupamentos orgânicos desprotonados. Os principais metais responsáveis pela formação dessas pontes são o Al^{3+} , Fe^{3+} e Ca^{2+} . De modo geral, as pontes formadas pelo Ca^{2+} são fracas, pois ele pode ser facilmente trocável por outros cátions. Já as pontes formadas por Al^{3+} e Fe^{3+} tendem a assumir um caráter não eletrostático e são geralmente fortes.

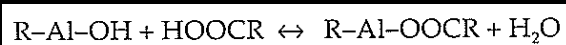


Figura 6 – Ocorrência de pontes metálicas ligando a MOS e minerais argilosos. Fonte: Silva & Mendonça (2007).

A ligação direta entre grupamentos funcionais das substâncias húmicas e as superfícies das argilas ocorre por meio de coordenação de superfície entre grupos funcionais orgânicos com cátions metálicos da estrutura do mineral argiloso como Fe^{3+} e Al^{3+} . Nesse caso, o grupamento funcional desloca a hidroxila original, caracterizando uma troca de ligantes (Silva & Mendonça, 2007; Dick et al., 2009). Esse mecanismo leva à formação de fortes complexos coordenados entre as substâncias húmicas e argilas, aumentando a estabilidade da MOS e é especialmente importante para minerais de argila oxídicos.

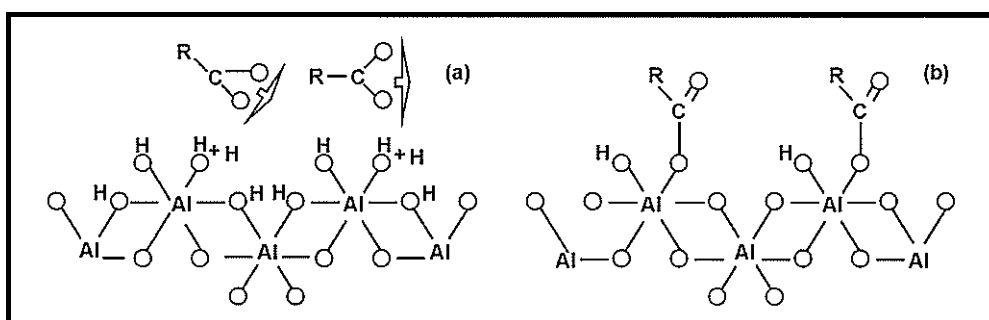


Figura 7 – Reação de coordenação entre a MOS e minerais argilosos. Fonte: Silva & Mendonça (2007).

Além da estabilização química promovida pelos minerais, esses também participam da gênese de agregados. A matéria orgânica nesses agregados está protegida tanto pelos mecanismos químicos anteriormente descritos, quanto fisicamente. Durante a gênese dos agregados parte da MOS é circundada por partículas minerais e fica protegida. Essa proteção é caracterizada não só pela proteção de substâncias húmicas (como é mais comum com a estabilização química), mas também por restringir fisicamente o acesso de decompositores a frações mais lábeis do C (Jandl et al., 2007).

Solos tropicais ricos em óxidos de Fe e Al tendem a apresentar estrutura forte granular. Resende (1985) e Resende et al. (1992) citados por Ferreira et al. (1999) propuseram um modelo que explicaria a gênese da estrutura forte granular de solos ricos em óxidos de Fe e Al. De acordo com os referidos autores, gibbsita, goethita, hematita e matéria orgânica, respectivamente, atuam como fortes desorganizadores do sistema. Nesse sentido, uma analogia pode ser feita considerando esses componentes como bolas de gude e os argilominerais como um material com formato laminar. A presença dessas bolas de gude no sistema não permitiria o ajuste face a face dessas lâminas, desorganizando o sistema. Caso haja algum ponto de fundição em algum ponto dessas partículas desorganizadas, há a formação da estrutura granular. Nesse processo a MOS presente no meio pode atuar como um cimento que garantiria a fundição das partículas ou, até mesmo, ser levada para dentro do agregado por acaso, ficando ali protegida. Ferreira et al. (1999) encontrou evidências em latossolos brasileiros que corroboram com esse modelo.

A estrutura granular tem sido considerada como uma das grandes responsáveis pela manutenção de elevados estoques de C nesses solos, sobretudo em horizontes subsuperficiais. Daí conclui-se que a manutenção da estrutura original desses solos é de suma importância para que os estoques de C sejam mantidos. Não obstante, é necessário lembrar que os manejos inadequados de solos agrícolas, principalmente por meio da exposição demasiada dos solos, do pastejo intenso e do tráfego intenso de maquinários, podem alterar significativamente a estrutura do solo (Domingos et al., 2009; Filho & Tessier, 2009; Veiga, et al., 2009; Vasconcelos, et al., 2010), ocasionando danos significativos aos estoques de MOS.

A estabilidade bioquímica, por sua vez, deve-se à complexidade química da MOS (Stevenson, 1994; Sollins et al, 1996; 1997; Lal, 2004; Jandl et al., 2007). Essa complexidade está relacionada num primeiro momento com a própria composição

química dos resíduos vegetais ou a aspectos que interfiram nos processos de condensação e polimerização, todos esses fatores determinantes na formação das substâncias húmicas.

De modo geral, componentes que mantenham elevados índices de compostos fenólicos (compostos precursores das substâncias húmicas), como as ligninas, tendem a elevar a estabilidade da MOS. Já compostos muito lábeis como carboidratos, tendem a reduzir essa estabilidade. A relação C:N é outro fator extremamente importante. Relações C:N muito elevada tende a aumentar os teores de matéria orgânica nos solos, entretanto não a sua qualidade (Scholes, 1997). À medida que substâncias húmicas são formadas, existe a tendência de redução nessa relação, o que indica, entre outras coisas, que o N é necessário para que haja a estabilização da MOS na forma de substâncias húmicas. É importante, portanto, que os manejos utilizados mantenham níveis satisfatórios de N no sistema para que sejam mantidos níveis satisfatórios de substâncias húmicas no sistema. Todos os aspectos anteriormente descritos são fortemente influenciados pelo manejo e, portanto, observa-se que a manutenção de níveis satisfatórios de matéria orgânica de boa qualidade no sistema é altamente dependente do tipo de uso da terra utilizado.

Além da proteção proporcionada pela recalcitrância da composição química das diversas frações das substâncias húmicas, essa também pode determinar a intensidade das interações organominerais. Dick et al. (2000), por exemplo encontraram que ácidos húmicos extraídos de carvão apresentavam maior aromaticidade do que outro extraído de um solo. Esse fato proporcionou maior interação organomineral dos primeiros com um Latossolo Roxo.

Dobbs et al. (2009) procurou caracterizar os ácidos húmicos e fúlvicos de latossolos brasileiros. Esses autores encontraram características desses ácidos que permitem a individualização deles em função do solo em que foi extraído, mostrando, portanto, que a gênese dos mesmos pode ser influenciada pelas condições do meio.

Trabalhos que visem o estudo da dinâmica da MOS em quaisquer condições devem, portanto, considerar todos os possíveis efeitos de interação que a levam a condições de estabilidade. Bell & Worrall (2009) estimaram o estoque de carbono para uma área de 55 km² na Inglaterra. Os autores estimaram o estoque de carbono por metodologias tidas como adequadas, considerando ou não os efeitos dos diferentes usos. Quando o mapa de solos e o mapa de uso foram utilizados isoladamente para explicar o

estoque de carbono, eles responderam por 48 e 44 % respectivamente, da variação. Já quando ambos foram considerados em conjunto, eles responderam por 57 % dessa variação. Portanto, observou-se aumento no grau de confiabilidade do modelo proposto pela incorporação do mapa de uso da terra na determinação dos estoques de carbono na área estudada.

2.6 - Análises térmicas e Ensaios de Termodegradação como medida da resistência do solo à perda de carbono

As análises térmicas representam um grupo de análises que determina alguns parâmetros físicos (energia, peso ou substâncias envolvidas) de forma dinâmica em função da temperatura (USDA, 1996). Para Pansu & Gautheyrou (2006) o termo análise térmica é genérico, porém aplicável apenas a um grupo de métodos conduzidos de forma dinâmica por meio de um programa termal controlado permitindo a descoberta e quantificação de transições físico-químicas.

Essas análises há muito são utilizadas pela ciência do solo. Plante et al.(2009) relatam que os primeiros usos dessas técnicas para análise de componentes dos solos data de 1935, quando Agafonoff analisou argilas dos solos e argilas provenientes de materiais geológicos mais puros e as comparou com outras técnicas analíticas. Entretanto, por muito tempo o uso dessas técnicas esteve voltado principalmente para análise de materiais da fração mineral dos solos. Para tal, existe a necessidade de separação das fases orgânicas e mineral dada a grande interferência exercida por ambas. Pode-se dizer que a utilização de técnicas termais para análise de componentes orgânicos em solos ainda é incipiente e grande parte disso se deve ao fato de que os compostos orgânicos exercem maior influência sobre os componentes inorgânicos do que o contrário (Plante et al., 2009). Cabe aqui ressaltar que estudos recentes de materiais orgânicos por técnicas termais também têm utilizado a separação entre componentes orgânicos e minerais e, até mesmo, a separação das diferentes frações orgânicas para que melhores resultados sejam obtidos.

Novos estudos, porém, têm demonstrado que as diferenças entre os padrões termais de diferentes frações dos solos podem ser indicativas de modelos de queima de frações particulares. A diferença entre os padrões termais de complexos organominerais e componentes orgânicos e/ou minerais individuais podem fornecer informações preciosas sobre a interação entre os componentes individuais (Plante et al., 2009).

As principais técnicas termais utilizadas em ciência do solo são a termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (ATD) e escaneamento calorimétrico diferencial (DSC) e a análise de gases evoluídos nas reações (USDA, 1996; Pansu & Gautheyrou, 2006; Plante et al., 2009). Nesse trabalho, foram usadas as duas primeiras técnicas e, por isso, elas serão brevemente descritas a seguir.

A termogravimetria é uma técnica em que o peso da amostra é medido em função da temperatura. Esse processo é realizado em uma balança de alta precisão dentro de um forno. A amostra é aquecida continuamente a uma taxa constante por meio da utilização de um programa específico. A perda de massa em dada região é medida entre os pontos de inflexão da curva TG. Os principais usos da TG são medidas da estabilidade termal e estudos relacionados às composições químicas e mineralógicas da amostra (Plante et al., 2009).

A análise térmica diferencial (ATD) tem como base a medida da diferença entre o calor absorvido ou emitido por uma amostra de solo e um material termicamente inerte, enquanto os dois são aquecidos simultaneamente. Caso uma reação ocorra, diferença entre temperaturas é registrada. Essa diferença pode ser positiva (exotérmica) ou negativa (endotérmica) e depende da natureza da reação. A temperatura em que a reação ocorre identifica a substância (USDA, 1996). As reações endotérmicas registradas pela ATD incluem desidratação, desidroxilação, decomposição e transformação estrutural, mudanças magnéticas, sinterização e fusão. Já as reações exotérmicas podem ser exemplificadas por aquelas de oxidação/queima de matéria orgânica, oxidação do ferro e cristalização de materiais amorfos (Plante et al., 2009). As principais faixas de temperatura e de calor de reação associados à aplicação de ATD e DSC para diferentes minerais estão descritos nas tabela e figura 1, segundo Plante et al. (2009). Já à MOS podem ser atribuídos pelo menos três regiões de temperatura nas quais perdas de massa são reconhecidas, a depender da sua labilidade. A primeira tem picos situados por volta de 150 até 400 °C, a segunda entre 280 e 600 °C e a terceira entre 430 e 650 °C.

Sob condições experimentais idênticas, a estabilidade da MOS pode ser entendida como uma função da sua composição química, do grau de humificação e do grau e tipo de associação com minerais. Ligações simples entre os maiores constituintes orgânicos (C, H, O e N) determinam a energia de ligação dentro da molécula. De modo geral, ligações simples são fracas (350-412 kJ.mol⁻¹), enquanto ligações insaturadas

entre átomos de carbonos são fortes (610-840 kJ.mol⁻¹). Ligações aromáticas, por sua vez, apresentam força intermediária (aproximadamente 520 kJ.mol⁻¹). Pode-se concluir então que as elevadas energias de ligação entre átomos de carbono em moléculas aromáticas dão a esses compostos maior estabilidade térmica quando comparados a compostos ricos em ligações saturadas (Plante et al., 2009). Portanto, o tipo de manejo, que reconhecidamente influencia o tipo de matéria orgânica gerada (Scholes et al., 1997), também pode influenciar significativamente na resistência da MOS à termodegradação.

Tabela 1 – Principais faixas de temperatura, perda de massa e calor de reação envolvidos em análises térmicas de solos.

Mineral	Reação	Faixa de temperatura (°C)	Perda de massa (g kg ⁻¹)	ΔH (J g ⁻¹)
Gibbsita	OH → H ₂ O	250-350	312	1075,3
Quartzo	α → β	573	-	5,4
Calcita	CO ₃ → CO ₂	750 - 990	440	1787
Caulinita	OH → H ₂ O	400 - 600	140	656,90
Mg-esmectita	H-OH → H ₂ O	25 -250	228	592,50
Mg-vermiculita	OH → H ₂ O	600-900	50	-
	H-OH → H ₂ O	200-250	24	159

Fonte: Plante et al. (2009)

Outro aspecto importante é a mineralogia do solo, que atua fortemente na estabilidade térmica da MOS por meio da formação de complexos organominerais. Embora ainda não seja entendido plenamente, esse fenômeno é comumente observado quando análises térmicas em amostras de solo (sem separação de frações) são conduzidas. Quando associações organominerais mais fortes estão presentes, a decomposição da MOS ocorre de maneira mais lenta e em menor grau (Plante et al., 2009).

Plante et al. (2005) avaliando por meio de TG e DSC a resistência à termodegradação da fração argila de solos franceses, com e sem tratamento para retirada matéria orgânica e sob diferentes sistemas de manejo, concluíram que tais ensaios

também podem servir como uma estimativa da decomposição biológica da MOS. Esses autores ainda concluíram que, com o decréscimo nos teores de MOS provocado pela retirada da vegetação natural e implementação de novos sistemas agrícolas, há a tendência de acúmulo de frações menos lábeis (mais termo-resistentes) e que, nesse caso, não houve mudanças nas interações organominerais.

Com o aquecimento global são esperados incrementos na temperatura do planeta de 4°C ou mais, nesse século (IPCC, 2007). Essa elevação pode acelerar os processos de decomposição da MOS e conseqüentemente aumentar as emissões de CO₂ para a atmosfera em ecossistemas agrícolas. Batjes (1996) estima entre 11 e 34 Pg a perda de carbono do solo devido ao aumento da temperatura decorrente do aquecimento global. Não obstante, mudanças climáticas com maior ocorrência de eventos extremos como secas mais intensas e mais longas em algumas regiões e chuvas intensas e mais longas em outras também são esperados. Períodos de secas maiores aumentam a probabilidade de ocorrência de queimadas que, por sua vez, podem também ocasionar perdas de MOS por termodegradação. Tornam-se então necessários que novos conhecimentos sobre a dinâmica da MOS sob condições extremas de temperatura sejam adquiridos. É importante ainda que esses novos conhecimentos sejam adquiridos para solos e sistemas de manejo distintos.

Nesse sentido, Marcos et al. (2007) avaliou as mudanças ocorridas em um Cambissolo Húmico submetido ao aquecimento entre 100 e 500°C. Introduzindo o assunto, esses autores comentam que a intensidade das modificações provocadas pelo fogo depende da duração, da profundidade e da intensidade e que elas geralmente ocorrem nos 5 cm superiores, levando-se em conta que a temperatura raramente excede 150 °C. Porém, em eventos extremos e de longa duração é possível que a temperatura das chamas ultrapasse os 300 °C.

Devido às dificuldades encontradas para controlar a intensidade e o tempo de ocorrência dos incêndios, Marcos et al. (2007) sugerem a utilização de experimentos em laboratório, com temperaturas e tempo exposição do material controlados, para que os efeitos desses eventos extremos sobre os solos sejam desvendados. Amostras de terra fina seca ao ar foram submetidas à ATD e ensaios em mufla com diferentes tempos de aquecimento em cada temperatura. Esses autores relatam dois picos registrados por ATD, um endotérmico do início do aquecimento até 177 °C e outro exotérmico entre 229°C e 579°C. O primeiro pico foi atribuído à perda de água enquanto o segundo é

característico da queima da matéria orgânica. Plante et al. (2005) também encontrou picos de oxidação da matéria orgânica, utilizando DSC, para solos franceses, nessa faixa de temperatura.

Marcos et al. (2007) ainda estabeleceram, baseado em seus resultados, três faixas de temperaturas e duração que geraram diferentes efeitos no solo. Temperaturas entre 100°C e 200°C em curtos períodos não produziram diferenças significativas. Por sua vez, temperaturas a partir de 200°C por 15 minutos até 500°C durante curtos períodos (5 minutos) apresentaram incremento no P disponível e cátions solúveis em água (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}), mudanças que estariam associadas a incêndios moderados. Já a terceira e última faixa, estaria a temperatura de 500°C durante períodos de tempo superiores a 15 minutos e são extremamente danosos aos solos pois alteram negativamente os teores de MOS e N, bem como características físicas como cor e estrutura. Essa última faixa representaria os efeitos de grandes incêndios sobre o solo.

Guedes (2008) avaliando a termodegradação em solos de ambiente altimontano da APA Cachoeira das Andorinhas, município de Ouro Preto em Minas Gerais, verificou excelente ajuste dos modelos sigmoidais com três componentes da regressão para descrição do fenômeno. O experimento foi conduzido em forno de mufla a 100, 200, 300, 400 e 500°C. Os resultados mostraram que os solos húmicos e o horizonte Bh do espodossolo apresentaram maiores resistência à termodegradação. À presença de materiais fibrosos, pouco decompostos, foi atribuída a resistência dos primeiros enquanto os segundos provavelmente apresentaram-na devido à formação de pontes metálicas com o Al trocável.

A avaliação da resistência de solos mais comumente encontrados na maior parte dos territórios tropicais, entretanto, é escassa. Devido a essa escassez e por acreditar que as informações por esses ensaios geradas é de suma importância para o entendimento dos mecanismos de estabilização do C em solos minerais, além de permitir a compreensão de comportamentos futuros da MO desses solos nos cenários de mudanças climáticas, esse trabalho objetivou a condução de ensaios de termodegradação em solos tropicais com diferentes mineralogias e submetidos a diferentes sistemas de manejo. Os métodos utilizados, bem como os resultados e conclusões estarão descritos nos próximos capítulos.

Sabe-se, porém, que a dinâmica do carbono em solos é altamente dependente de fatores biofísicos. Fatores como características climáticas, do material de origem,

espécies de plantas, topografia e tempo têm grande influência nos estoques e na estabilidade da MOS (Powers & Schlesinger, 2002). Entre as características dos solos mais importantes estabilizadoras da MOS estão a mineralogia, complexo sortivo, formas e distribuição de carbono orgânico, estrutura dos solos, entre outros (Percival, et al., 2000).

3 - MATERIAL E MÉTODOS

3.1– Coleta de Solos e Preparo das Amostras

As coletas de solos foram realizadas em quatro expedições a campo buscando sempre contemplar uma ampla faixa mineralógica, porém, comum a solos tropicais, sobretudo àqueles encontrados no estado de Minas Gerais. Para tal, procurou-se coletar as amostras de solos desenvolvidos sobre diferentes materiais de origem e com diferentes graus de desenvolvimento.

Amostras do horizonte superficial e diagnóstico dos solos foram coletadas. Procurou-se com isso permitir a avaliação da resistência à termodegradação não apenas dos horizontes superficiais, mas também, daqueles subsuperficiais. No ato da coleta foram abertas mini-trincheiras (figura 8 A) ou utilizados perfis de solos previamente expostos (figura 8 B), permitindo assim a identificação dos limites entre horizontes. Dessa forma, foi possível determinar claramente que o horizonte coletado era mesmo aquele desejado e realizar uma classificação expedita dos solos a campo. As amostras foram coletadas com auxílio de trado inox, no caso das mini-trincheiras, ou de faca e/ou pá também inox no caso dos perfis.

Com o intuito de evitar influência dos diferentes sistemas de manejo ou mesmo de diferentes tipos de vegetação, procurou-se coletar apenas amostras sob pastagens com baixo grau de degradação, como exemplificado pela figura 9.

Após coletadas, as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e transportadas até o Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa. Elas então foram dispostas em baias e secas ao ar durante um período mínimo de 72 horas. Após secas, as amostras foram trituradas em almofariz e passadas em peneira com

malha de 2 mm constituindo assim a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). A TFSA foi então encaminhada para análises posteriores.

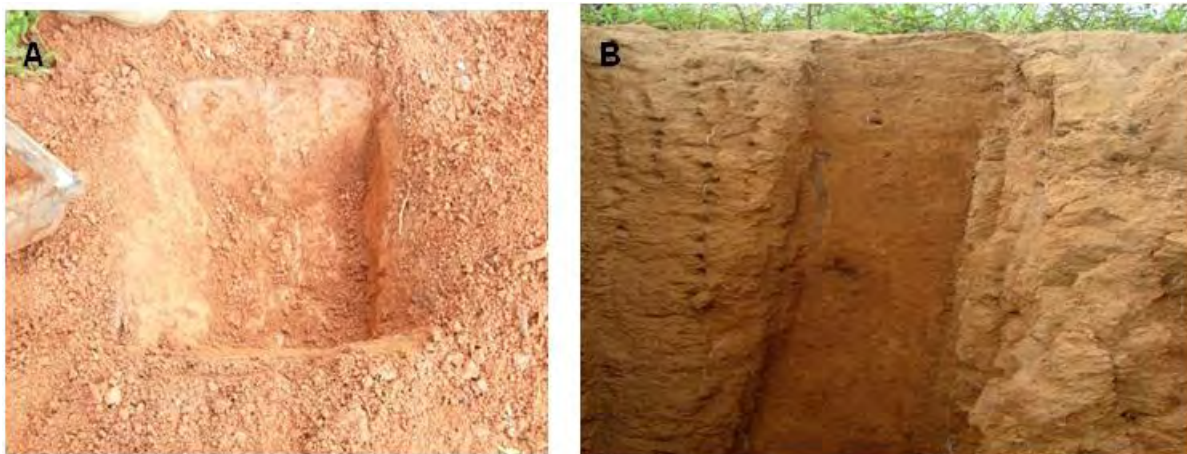


Figura 8 – A) Mini-trincheira utilizada para coleta de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico e B) Perfil utilizado para coleta de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.



Figura 9 – Exemplo de área utilizada para coleta de amostra dos solos

3.2 - Análises de rotina física e química

As análises químicas de rotina foram efetuadas seguindo os métodos constantes em EMBRAPA (1997), como se seguem: a) o pH em H₂O e KCl foram medidos em proporção 1:2,5 (v/v) solo:solução; b) Ca, Mg e Al extraídos por solução de KCl 1 mol L⁻¹; c) P e K foram extraídos por Melich-1; d) acidez potencial (H+Al) obtida por meio

de extrator acetato de cálcio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0. O P-rem, por sua vez, foi determinado utilizando método proposto por Alvarez V. et al. (1999) e o C orgânico foi determinado segundo Yeomans & Bremner (1988), com aquecimento.

As determinações dos teores de Ca, Mg e Al foram efetuadas por espectrofotometria de absorção atômica. Os teores de P foram determinados por fotocolorimetria e de K por fotometria de chama. A partir de então se seguiram os cálculos da soma de bases (SB), capacidade de troca catiônica total (T) e efetiva (t), saturação por bases (V) e saturação por alumínio (m), sempre seguindo as recomendações de EMBRAPA (1997).

A análise granulométrica, quantificando os teores de areia, silte e argila, foi efetuada por peneiramento para os primeiros e pelo método da pipeta para os dois últimos, segundo EMBRAPA (1997) com modificações propostas por Ruiz (2005). Para tal, não houve destruição prévia da matéria orgânica.

3.3 – Determinação de óxidos por ataque sulfúrico

Utilizou-se o método proposto em EMBRAPA (1997) que consiste da digestão da TFSA com H_2SO_4 1:1 (v/v). A determinação de SiO_2 foi feita no resíduo enquanto a de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e MnO foi realizada no filtrado.

3.4 – Determinação de Fe livre por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB)

O Fe livre foi extraído por contato da fração argila com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Mehra & Jackson, 1960). Foram pesados 0,4 g de argila, em duplicata, com a matéria orgânica previamente removida, que em seguida foram colocadas em contato com 10 mL de solução tampão de Citrato de sódio e 0,5 g de ditionito de sódio por 30 minutos em banho maria a 50°C . Após o contato, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante foi transferido para balão volumétrico. O resíduo foi submetido ao processo por mais 4 vezes consecutivas. Após diluição, os sobrenadantes foram então levados para determinação dos teores de Fe por espectrofotometria de absorção atômica.

3.5 - Determinação de Fe com baixa cristalinidade por oxalato de amônio

Seguiu-se para essa determinação os preceitos propostos por McKeague & Day (1966). Foram pesados 0,4 g de argila, em duplicata, sem matéria orgânica e então adicionados 10 mL do “Reagente de Tamm” (oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + Ácido oxálico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 3,0) em tubos de centrífuga previamente cobertos com papel alumínio. Os tubos foram então agitados por 2 horas em agitador horizontal e então centrifugados por 10 minutos a 2000 rpm. O sobrenadante foi então transferido para balão volumétrico. Após as diluições necessárias efetuou-se a leitura do extrato para determinação dos teores de Fe por espectrofotometria de absorção atômica.

3.6– Difratomia de raios X

As amostras de solo inicialmente foram tratadas com NaClO 10% para remoção da matéria orgânica. O sobrenadante foi descartado e o resíduo submetido à separação de frações. A fração areia foi separada por peneiramento. O resíduo restante, constituído das frações silte e argila, foi então submetido à separação por diferença de densidade utilizando o método da pipeta (EMBRAPA, 1997).

Parte da fração argila foi submetida à desferrificação por DCB (Mehra & Jackson, 1960) para que os tratamentos objetivando a identificação de argilominerais 2:1 fossem efetuados. As argilas desferrificadas foram submetidas aos tratamentos com Mg-Glicerol e KCl, nesse último caso, às temperaturas ambiente, 350 e 550 °C.

Foram então preparadas lâminas orientadas das argilas natural e tratada para posterior leitura em difratômetro de raios-X com tubo de $\text{CoK}\alpha$ operando entre os ângulos de varredura 4 e $50^\circ 2\theta$.

3.7- Análise termogravimétrica para determinação dos teores de caulinita e gibbsita

Amostras da fração argila desferrificada e sem matéria orgânica foram submetidas ao aquecimento controlado a uma razão de $10 \text{ }^\circ\text{C minuto}^{-1}$, operando em atmosfera de N_2 . A operação foi realizada em um aparelho DTG 60 da Shimadzu com microcomputador acoplado onde curvas TG (termogravimétrica), DTG (derivada da curva termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial) foram obtidas simultaneamente.

Os pontos iniciais e finais referentes às perdas de massa da gibbsita e da caulinita foram então identificados individualmente, com auxílio dos picos ATD, nas faixas de temperatura onde a desidroxilação da superfície desses minerais comumente ocorre. A perda de massa entre esses pontos foi então calculada e a quantificação dos minerais foi efetuada seguindo as equações 1 e 2.

$$\%Gibbsita = \frac{\Delta m_G \times \frac{m_d}{m_{an}}}{34,6} \times 100$$

Equação 1 – Quantificação de gibbsita na fração argila por meio de perda de peso obtida por termogravimetria.

$$\%Caulinita = \frac{\Delta m_C \times \frac{m_d}{m_{an}}}{14} \times 100$$

Equação 2 – Quantificação de caulinita na fração argila por meio de perda de peso obtida por termogravimetria.

Onde:

Δm_G - diferença percentual de massa referentes ao pico endotérmico da gibbsita.

Δm_C - diferença percentual de massa referente ao pico endotérmico da caulinita.

m_d - massa da argila após desferrificação com DCB

m_{an} - massa da argila natural antes da desferrificação com DCB

34,6 e 14 - porcentagens de perda de H₂O devido à desidroxilação da gibbsita e caulinita, respectivamente.

3.8– Fracionamento químico da matéria orgânica

A matéria orgânica do solo foi fracionada quimicamente seguindo o disposto em Mendonça & Matos (2005). O método baseia-se na solubilidade diferenciada das frações químicas da MOS em meios ácidos e básicos. As huminas são insolúveis em meio básico enquanto as frações ácido húmico e fúlvico são solúveis nele. Já em meio ácido, a fração ácido fúlvico permanece solúvel enquanto a fração ácido húmico se precipita.

Seguindo o preceito teórico acima descrito, procedeu-se a separação da humina por meio de tratamento com NaOH 0,1 mol L⁻¹. Já a separação dos ácidos húmicos e fúlvicos foi efetuada por tratamento com H₂SO₄ 20 %. Os tempos de contato e de agitação seguiram o referido protocolo. O teor de carbono presente em cada fração foi

então determinado por via úmida seguindo método proposto por Yeomans & Bremner (1988). O fracionamento foi realizado em duplicata.

3.9- Análises térmicas para avaliação da termodegradação de MOS

3.9.1 – Análises termogravimétrica e térmica diferencial

Com o intuito de verificar os efeitos da temperatura sobre amostras de solos, amostras de 1 g da TFSA foram submetidas ao aquecimento controlado a uma razão de 10 °C minuto⁻¹, operando em atmosfera de ar. A operação foi realizada em um aparelho DTG 60 da Shimadzu com microcomputador acoplado onde curvas TG (termogravimétrica), DTG (derivada da curva termogravimétrica) e ATD (análise térmica diferencial) foram obtidas simultaneamente.

A faixa de temperatura escolhida foi aquela que abrange as principais transformações ocorridas em solos (Plante et al., 2009), sendo o processo iniciado à temperatura ambiente e se estendendo até 600 °C.

As temperaturas de ocorrência dos picos exotérmicos correspondentes à oxidação da MOS, foco principal desse trabalho, foram então determinadas por ATD e submetidas à análise de correlação de Pearson e ajustes de regressões.

3.9.2 – Experimento de termodegradação em mufla

Para condução dos experimentos de termodegradação foi utilizado o método proposto por Guedes (2008). Esse consiste no aquecimento de amostras de TFSA em forno de mufla às temperaturas de 100, 200, 300, 400 e 500 °C por duas horas. Inicialmente, o aquecimento é controlado a uma taxa de 20 °C por minuto até que a temperatura desejada seja alcançada. A partir de então, inicia-se a contagem do tempo de aquecimento. Para a condução desse experimento foram utilizadas amostras de 10 g de TFSA dos horizontes A e B de oito solos tropicais (ver Capítulo 2), dispostas em delineamento inteiramente casualizado com três repetições. As amostras foram pesadas em balança analítica com duas casas decimais e colocadas em cadinhos de porcelana previamente secos em estufa a 60 °C.

Depois de retiradas da mufla as amostras foram colocadas em dessecador até o seu resfriamento. Após resfriadas, para cada uma delas, oriunda dos tratamentos

anteriormente citados, foi realizada a determinação dos teores de C orgânico segundo método proposto por Yeomans & Bremner (1988), com aquecimento.

3.10 – Análises estatísticas

As temperaturas de ocorrência do pico exotérmico de oxidação da MOS foram submetidas à análises de correlação de Pearson com a finalidade de estabelecer associações entre as características dos solos e a variável citada. Com isso, visou-se determinar quais eram as características dos solos possivelmente relacionadas com a estabilidade térmica da MOS para os oito solos utilizados nesse trabalho. Utilizou-se para tal o software Statista 7.0.

Os pares associados que apresentaram coeficientes de correlação de Pearson significativos a 1 % de probabilidade foram então submetidos à análises de regressão lineares simples, com a finalidade de estabelecer-se relações matemáticas entre elas. Nesse caso, o software SigmaPlot 10.0 foi utilizado.

Já em relação ao experimento de termodegradação em mufla, primeiramente os dados de teores de carbono orgânico a diferentes temperaturas foram submetidos a análises de regressão lineares (Santos, 2007) e sigmoidais (Guedes, 2008). O principal objetivo foi o de determinar os parâmetros declividade da reta (d) para as regressões lineares simples e declividade da feição retilínea da curva em s (D) e ponto de inflexão (PI) para as regressões sigmoidais. À temperatura ambiente foi atribuído o valor de 30 °C e o teor de C orgânico considerado foi aquele originalmente encontrado na amostra.

Esses parâmetros determinados foram então submetidos à análises de correlação de Pearson com as características dos solos com a finalidade de obter-se maior compreensão do que eles representam e, também, na tentativa de ampliar o entendimento da dinâmica da MOS submetida à intensa elevação da temperatura.

Àqueles pares associados que apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,7 foram então submetidos à análises de regressão simples para que relações matemáticas fossem estabelecidas, utilizando-se o software SigmaPlot 10.0.

Inicialmente os dados obtidos de teores de C orgânico foram confrontados com as temperaturas de aquecimento. As relações entre teores de C orgânico e temperatura foram determinadas por meio do ajuste de regressões lineares e não lineares (sigmoidais com 3) utilizando o software SigmaPlot 10.0.

3 -RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Caracterização dos solos.

Os solos utilizados foram classificados seguindo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006) até o quarto nível categórico como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação, material de origem, localização, altitude e vegetação nativa dos solos utilizados.

Solo	Símbolo	Material de origem	Localização	Coordenadas	Altitude	Vegetação
Latossolo Vermelho Distroférico típico	LVdf	Basaltos da Formação Serra Geral	Próximo à Centralina, Triângulo Mineiro.	-----	480 m	Cerrado
Latossolo Vermelho Acriférico típico	LVwf	Formações ferríferas com influência de Filitos.	Próximo à Cachoeira do Campo.	S 20°24'19.5'' O 43°40'00.2''	1257 m	Campo cerrado
Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico	LVAdh	Gnaisses do Complexo Granito-Gnáissico brasileiro	Araponga, MG.	S 20°24'19.5'' O 42°29'12.6''	1363 m	Mata Atlântica
Latossolo Amarelo Ácrico típico	LAW	Sedimentos terciário-quaternários da superfície de aplainamento sul-americana	Campus da UFV, Rio Paranaíba, MG.	S 19°12'39.6'' O 46°07'59.8''	1127 m	Cerrado
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico	PVAd	Gnaisses do Complexo Granito-Gnáissico brasileiro	-----	S 19°12'25.0'' O 42°58'43.3''	460 m	Mata Atlântica
Nitossolo Vermelho Eutrófico típico	NVe	Calcários do Grupo Bambuí	APA Carste de Lagoa Santa, MG.	S 19°25'54.1'' O 44°02'03.9''	681 m	Cerrado

Solo	Símbolo	Material de origem	Localização	Coordenadas	Altitude	Vegetação
Cambissolo Háptico Eutrófico típico Tb	CXe	Sedimentos fluviais inconsolidados	-----	S 19°12'05.7'' O 42°47'27.2''	381 m	Mata Atlântica
Cambissolo Háptico Distrófico típico Tb	CXd	Rochas pelíticas e metapelíticas do grupo Bambuí	APA Carste de Lagoa Santa, MG.	S 19°35'13.8'' O 43°55'47.1''	671 m	Campo Cerrado

A análise granulométrica (Tabela 3) mostrou a presença de solos com textura variando de argilosa a muito argilosa. A ausência de solos textura média e arenosa foi intencional e o principal objetivo dela foi evitar que os efeitos da textura frente à estabilidade da MOS (Zinn et al., 2005) inibam a identificação daqueles relacionados às características químicas e mineralógicas.

Tabela 3 – Análise textural de oito solos do estado de Minas Gerais.

Solo	Horizonte	Análise textural (dag.kg ⁻¹)				Relação Silte/Argila
		Areia grossa	Areia fina	Silte	Argila	
LVdf	A	8	14	16	62	0,26
LVdf	Bw	9	21	14	56	0,25
LVwf	A	8	5	19	68	0,28
LVwf	Bw	11	5	17	67	0,25
LVAdh	A	20	11	22	47	0,47
LVAdh	Bw	23	16	12	49	0,24
LAW	A	3	5	13	79	0,16
LAW	Bw	2	3	12	83	0,14
PVAd	A	28	17	12	43	0,28
PVAd	Bt	10	5	12	73	0,16
NVe	A	8	12	23	57	0,40
NVe	B	7	1	28	64	0,44
CXe	A	32	11	21	36	0,58
CXe	Bi	24	8	22	46	0,48
CXd	A	2	1	19	78	0,24
CXd	Bi	7	2	22	69	0,32

Os resultados das análises químicas de rotina podem ser observados na Tabela 4. Já os teores de C orgânico e das frações humina, ácido húmico e fúlvico, além daqueles referentes às relações entre essas frações podem ser observados na Tabela 5. A tabela 6, por sua vez, mostra os dados referentes ao ataque sulfúrico e as determinações de Fe extraído pelo DCB e oxalato de amônio.

Tabela 4 – Resultados das análises químicas de rotina dos oito solos utilizados.

Solo	Horizonte	pH		P	K	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	H+Al	SB	(t)	(T)	V	m	P-rem
		H ₂ O	KCl	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³	mg.dm ⁻³
LVdf	A	5,62	4,8	1,6	104	4,10	1,37	0,00	8,6	5,74	5,74	14,34	40,0	0,0	18,6
LVdf	Bw	5,06	4,38	0,5	19	0,09	0,16	0,49	5,7	0,30	0,79	6,00	5,0	62,0	7,3
LVwf	A	4,97	4,51	0,9	84	0,14	0,18	0,50	6,4	0,53	1,03	6,93	7,6	48,5	14,2
LVwf	Bw	5,34	5,45	0,4	14	0,00	0,00	0,00	2,5	0,04	0,04	2,54	1,6	0,0	6,8
LVAdh	A	5,47	4,87	4,3	124	2,21	1,5	0,20	12,5	4,03	4,23	16,53	24,4	4,7	14,6
LVAdh	Bw	5,22	4,89	2,7	17	0,00	0,09	0,10	2,1	0,13	0,23	2,23	5,8	43,5	8,3
LAW	A	6,54	5,87	2,3	11	2,07	0,61	0,00	5,6	2,71	2,71	8,31	32,6	0,0	8,1
LAW	Bw	5,95	5,98	0,5	3	0,13	0,05	0,00	2,1	0,19	0,19	2,29	8,3	0,0	3,5
PVAd	A	5,52	4,42	1,1	41	1,16	0,98	1,47	3,9	2,24	3,71	6,14	36,5	39,6	30,1
PVAd	Bt	5,09	4,70	1,7	13	0,27	0,50	0,10	2,6	0,80	0,90	3,40	23,5	11,1	5,5
NVe	A	5,26	4,53	3,0	41	7,72	1,42	0,00	5,5	9,24	9,24	14,74	62,7	0,0	28,5
NVe	B	5,33	4,52	3,6	52	7,63	0,94	0,10	4,9	8,70	8,80	13,60	64,0	1,1	23,7
CXe	A	5,93	4,76	2,1	63	5,81	0,87	0,00	3,6	6,84	6,84	10,44	65,5	0,0	37,1
CXe	Bi	6,26	5,18	5,2	1,3	2,83	0,57	0,00	1,9	3,56	3,56	5,46	65,2	0,0	24,4
CXd	A	4,52	3,88	1,0	46	0,11	0,08	2,48	7,9	0,31	2,79	8,21	3,8	88,9	11,1
CXd	Bi	4,39	3,80	1,0	62	0,10	0,03	3,67	10,0	0,29	3,96	10,29	2,8	92,7	7,0

Tabela 5 –Teores de carbono orgânico, fracionamento químico e suas relações.

Solo	Horizonte	Corg.	AF	AH	Hu	HU/AF	HU/AH	AH/AF	HU/(AH+AF)
			dag.kg ⁻¹						
LVdf	A	4,53	0,46	0,77	3,09	6,72	4,01	1,67	2,51
LVdf	Bw	1,31	0,23	0,20	1,09	4,74	5,45	0,87	2,53
LVwf	A	1,86	0,46	0,30	1,58	3,44	5,27	0,65	2,08
LVwf	Bw	1,03	0,19	0,74	0,65	3,42	0,88	3,89	0,70
LVAdh	A	5,35	1,68	1,30	3,53	2,10	2,72	0,77	1,18
LVAdh	Bw	1,81	0,42	0,33	0,85	2,02	2,58	0,79	1,13
LAW	A	2,15	0,41	0,29	1,92	4,68	6,62	0,71	2,74
LAW	Bw	1,23	0,22	0,26	0,75	3,41	2,88	1,18	1,56
PVAd	A	2,01	0,25	0,17	1,14	4,56	6,71	0,68	2,71
PVAd	Bt	1,03	0,08	0,17	0,89	11,13	5,24	2,13	3,56
NVe	A	2,34	0,19	0,62	1,24	6,53	2,00	3,26	1,53
NVe	B	1,27	0,15	0,33	1,19	7,93	3,61	2,20	2,48
CXe	A	2,15	0,15	0,39	1,53	10,2	3,92	2,60	2,83
CXe	Bi	1,33	0,11	0,11	0,85	7,73	7,73	1,00	3,86
CXd	A	2,25	0,17	0,29	1,99	11,71	6,86	1,71	4,33
CXd	Bi	1,28	0,26	0,39	1,02	3,92	2,62	1,50	1,57

]

Tabela 6 – Teores de Fe extraídos por DCB (Fe_d) e oxalato de amônio (Fe_o) e relação Fe_o/Fe_d, óxidos extraídos pelo ataque sulfúrico e relações Ki e Kr.

Solo	Horizonte	Fe _d	Fe _o	Fe (cristalino) dag.kg ⁻¹	Fe _o /Fe _d	Ataque sulfúrico (dag.kg ⁻¹)					Relações moleculares	
						SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Ki	Kr
LVdf	A	12,32	0,18	12,14	0,015	17,60	21,06	19,10	3,964	0,09	1,42	0,90
LVdf	Bw	11,58	0,17	11,41	0,015	12,00	19,12	17,45	3,711	0,09	1,07	0,67
LVwf	A	15,15	0,13	15,02	0,009	9,40	24,88	23,09	1,154	0,02	0,64	0,40
LVwf	Bw	18,15	0,13	18,02	0,007	6,00	28,81	28,81	1,248	0,01	0,35	0,23
LVAdh	A	7,58	0,65	6,93	0,086	6,90	24,37	11,04	1,090	0,02	0,48	0,37
LVAdh	Bw	8,35	0,30	8,05	0,036	9,20	25,44	12,32	1,496	0,01	0,61	0,47
LAW	A	9,02	0,09	8,93	0,010	6,30	35,95	14,08	3,052	0,01	0,30	0,24
LAW	Bw	9,57	0,04	9,53	0,004	5,70	37,84	15,23	3,635	0,01	0,26	0,20
PVAd	A	5,35	0,24	5,11	0,045	16,40	15,50	7,87	1,078	0,02	1,80	1,36
PVAd	Bt	8,10	0,14	7,96	0,017	30,00	24,12	12,00	1,046	0,01	2,11	1,60
NVe	A	6,35	0,34	6,01	0,053	23,20	20,35	9,38	0,470	0,29	1,94	1,50
NVe	B	5,83	0,15	5,68	0,026	27,90	21,47	9,88	0,388	0,29	2,21	1,71
CXe	A	3,15	0,48	2,67	0,152	20,80	13,61	5,60	0,736	0,10	2,60	2,06
CXe	Bi	3,20	0,64	2,56	0,200	19,80	18,71	5,73	0,755	0,11	1,80	1,50
CXd	A	4,57	0,18	4,39	0,039	24,60	17,95	8,56	0,642	0,01	2,34	1,79
CXd	Bi	5,74	0,17	5,57	0,030	27,50	15,76	9,62	0,534	0,01	2,97	2,13

Os dados mostram a presença de solos com baixa fertilidade química, com exceções dos NVe e CXe. A saturação por bases (V), variou entre 1,6 % (LVwf) até 65,5 % no (CXe). Esses valores abrangem uma faixa que varia entre muito baixo a bom segundo Alvarez V. et al. (1999). Já os valores de saturação por alumínio (m) variaram de 0 % até 92,7 %. Os solos que apresentaram menores valores de m foram os ácidos e os eutróficos. Esses resultados podem ser explicados por: 1) em solos ácidos o pH tende a acompanhar o pH da H₂O (7,0) graças ao elevado pH do ponto isoelétrico (ponto onde cargas positivas e negativas se igualam) dos óxidos, fração dominante, e, portanto, se torna alto suficiente para precipitar as formas de alumínio existentes; 2) nos solos eutróficos, o complexo de troca está saturado por bases trocáveis, que são cátions de hidrólise básica, mantendo também o pH alto o suficiente para precipitar as formas existentes de alumínio. Já os mais altos valores de m foram encontrados para o cambissolo originado de rochas pelíticas e metapelíticas aluminosas do Grupo Bambuí. Os baixos valores de pH H₂O apresentados por seus horizontes mantêm condições propícias para presença de formas de alumínio trocáveis nos sistemas. Associado a isso, a grande presença desse elemento e a forte dessaturação por bases no material de origem mantêm um caráter ácido no sistema, criando então condições favoráveis para manutenção de elevados teores de alumínio trocável e, conseqüentemente, de grande saturação do complexo de troca por esse elemento.

Os valores de P foram sempre classificados como baixo ou muito baixo (Alvarez V. et al., 1999). Os teores de P-rem, por sua vez, apresentaram-se sempre menores nos horizontes B em relação àqueles dos horizontes A, independentemente do tipo de solo. Esse fato deve estar ligado à maior presença de matéria orgânica em horizontes superficiais cujos componentes de baixo peso molecular competem com os sítios de adsorção de P na fração mineral (Lopez-Hernandez et al., 1986; Bhatti et al., 1998). Os teores de P-rem ainda apresentaram fortes associações com os teores de Ca²⁺ (0,75), soma de bases (0,76), CTC específica (0,76), saturação por bases (0,84), teor de argila (-0,71) e relação silte/argila (0,77). Correlações significativas a 1 % de probabilidade também foram encontradas para relação Fe_o/Fe_d (0,63) e soma dos teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ (-0,65). Esses resultados refletem a atuação de formas oxídicas cristalinas na adsorção de fósforo (Novais & Smith, 1999; Fontes & Weed, 1996).

O valor de pH H₂O mais baixo foi registrado para o horizonte Bi do CXd (4,52), sendo classificado como limítrofe entre o baixo e muito baixo (Alvarez V. et al., 1999). Já o valor mais alto foi registrado para o horizonte A do LAw (6,54), sendo classificado como muito alto. Porém, a presença de elevados teores de Ca²⁺ para esse último solo leva à conclusão de que existe efeito de calagem na manutenção desse pH. Entretanto, não se pode perder de vista que esse solo tende, naturalmente, a manter valores mais altos dessa característica devido ao alto valor de pH do ponto isoelétrico dos óxidos, minerais predominantes da fração argila dele.

Os valores de pH em KCl, por sua vez, variaram entre 3,80 e 5,98. Os valores de ΔpH (pH KCl – pHH₂O) indicam a predominância de solos eletronegativos. O LVwf e o LAw, porém, apresentaram ΔpH positivo no horizonte diagnóstico, indicando assim a predominância de cargas positivas no complexo sortivo deles. O LAw, porém, também apresentou ΔpH positivo no horizonte A, apesar de apresentar elevados teores de C orgânico (2,15 dag.kg⁻¹). Esse fato mostra que, apesar da grande quantidade de cargas negativas possivelmente geradas pela matéria orgânica, os elevados teores de óxidos desses solos são suficientes para mantê-los eletropositivos.

Os valores de soma de bases (SB) e de capacidade de troca catiônica total (T) mostraram-se maiores nos horizontes superficiais da maioria das amostras. Esse comportamento pode ser atribuído à influência humana pela aplicação de fertilizantes e corretivos e/ou pela maior presença de matéria orgânica nesses horizontes. Todas as amostras apresentaram argila de atividade baixa. Os valores de Ki e Kr obtidos pela relação entre óxidos determinados pelo ataque sulfúrico indicam a presença mineralogia tipicamente encontrada em solos tropicais muito intemperizados. Estão presentes solos com mineralogia caulinítica predominante, mas com alguma influência de argilominerais do tipo 2:1 mais resistentes, como a illita, até outros muito gibbsíticos. Esse fato pode ser evidenciado pela observação dos difractogramas da fração argila (figuras 10 a 25), além das tabelas 7 e 8, que apresentam um maior detalhamento da mineralogia dos mesmos.

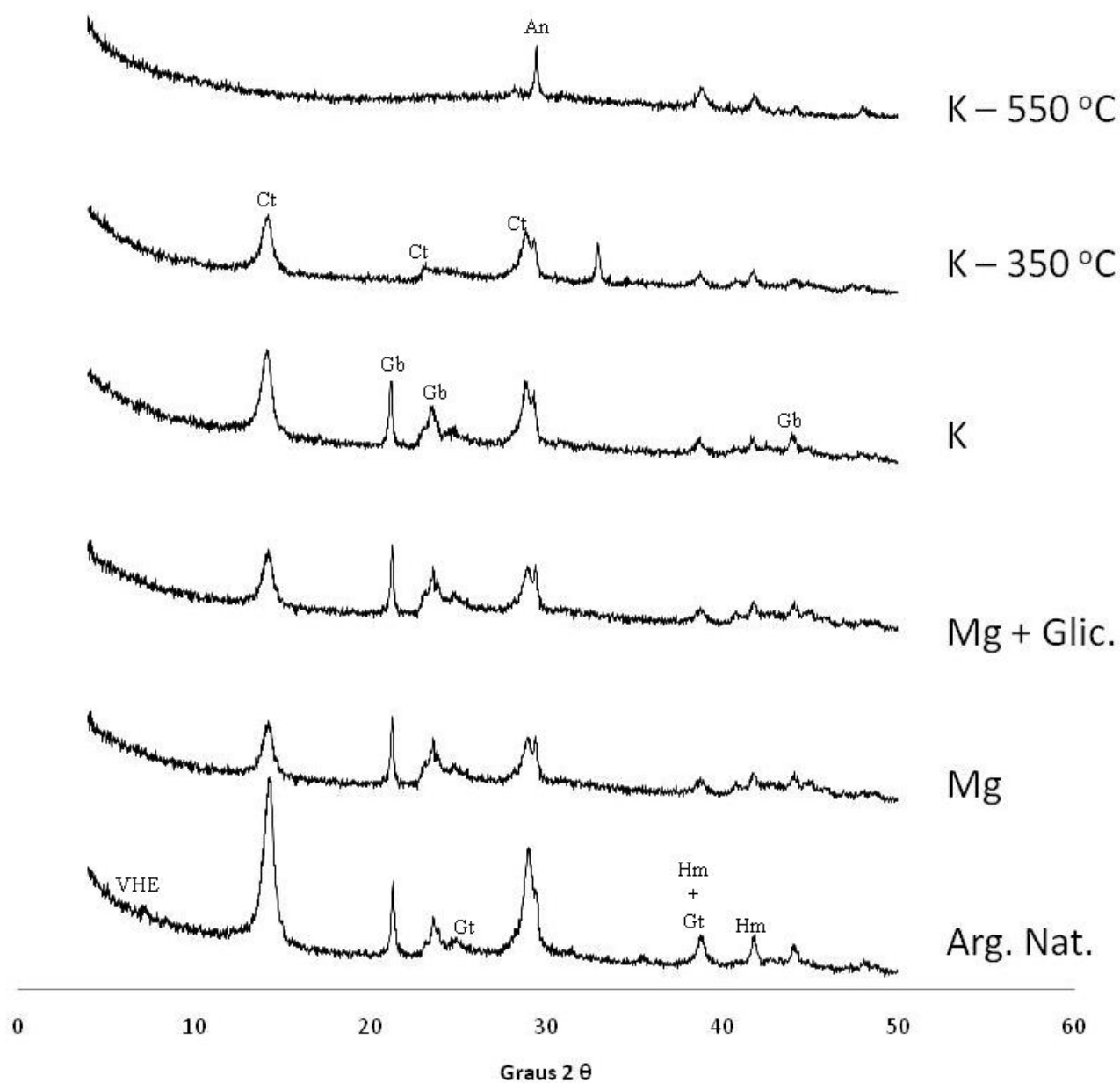


Figura 10 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Latossolo Vermelho Distroférico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio.

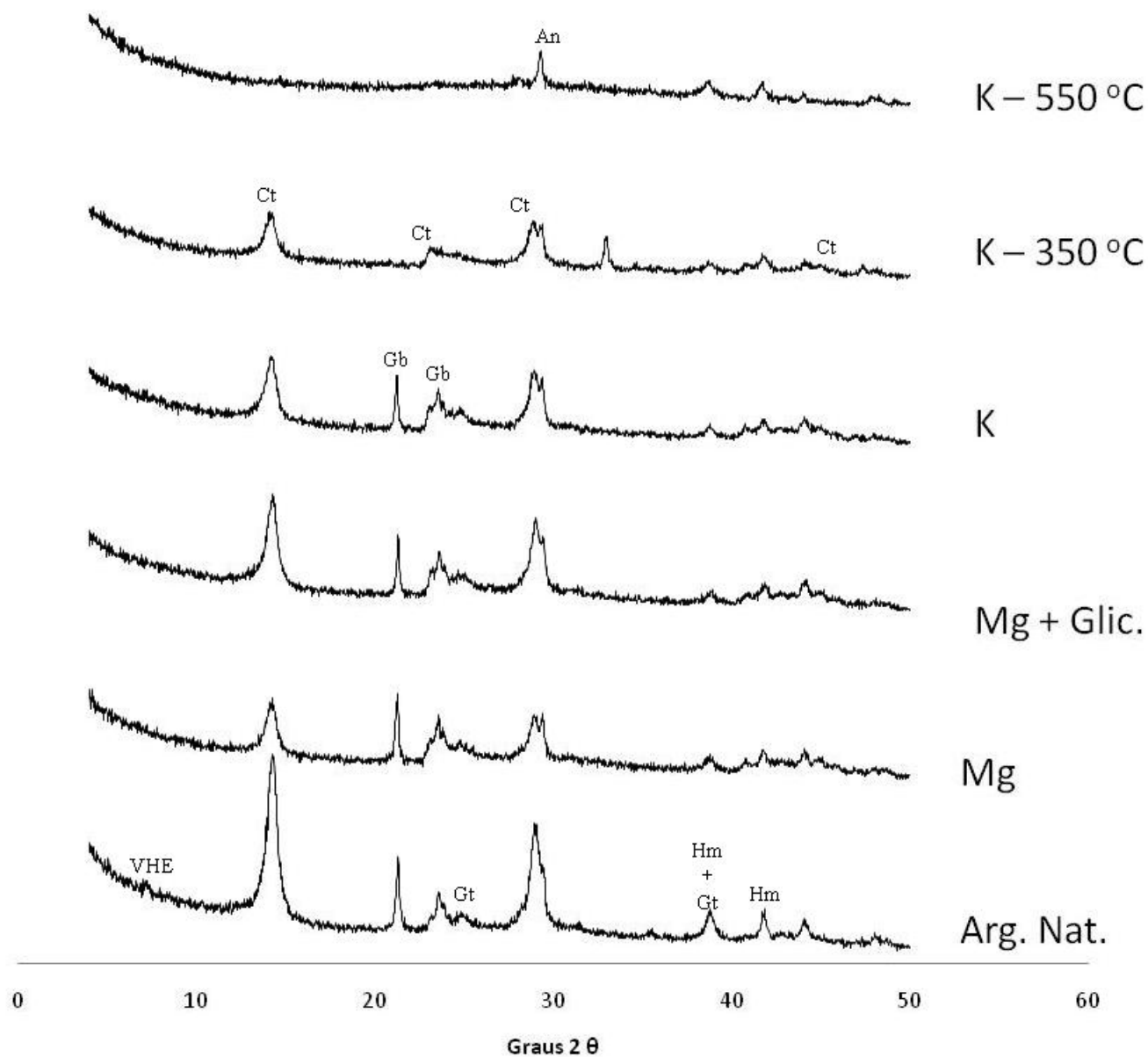


Figura 11 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Latossolo Vermelho Distroférico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita; An – Anatásio.

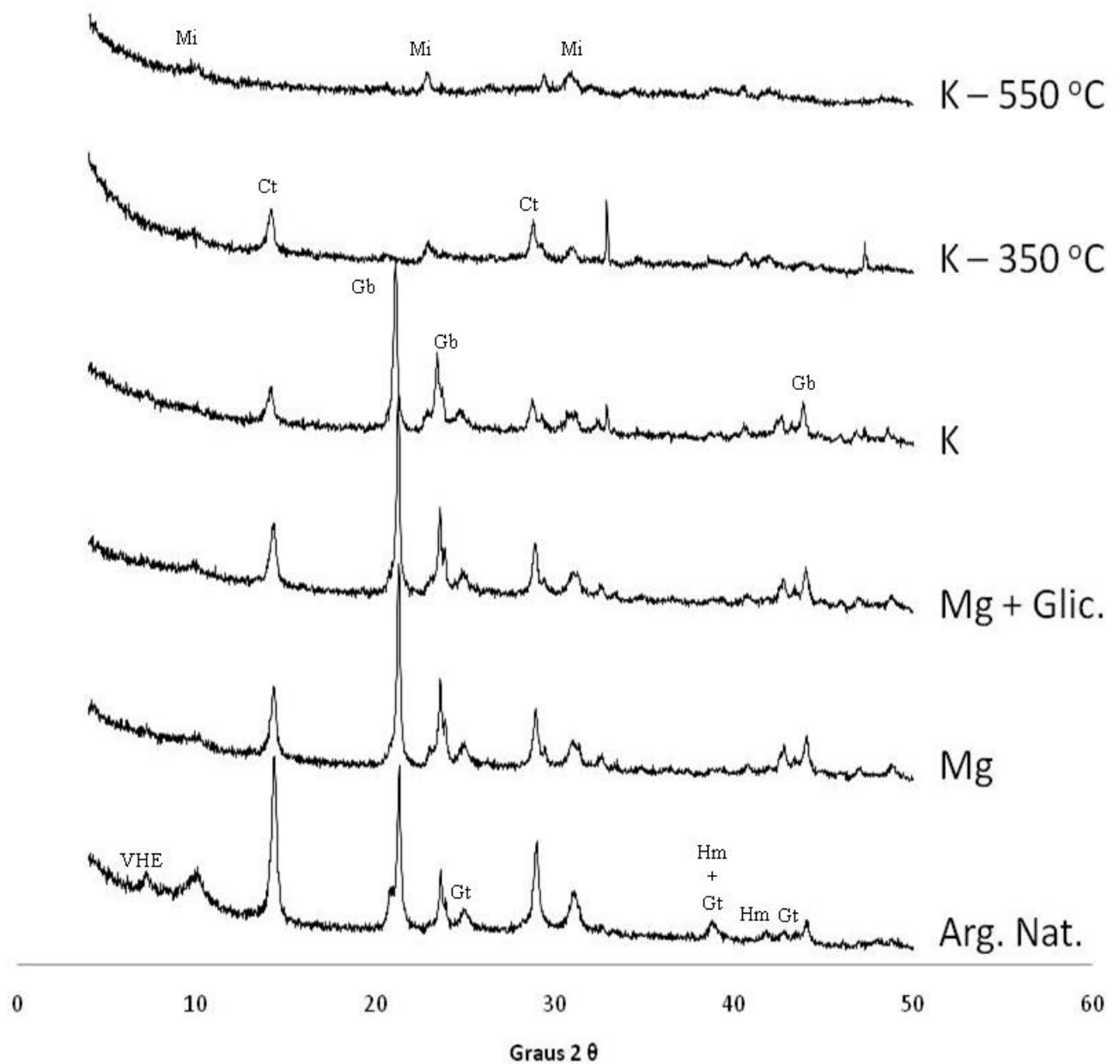


Figura 12 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Latossolo Vermelho Acriférrico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Mi – Mica; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita.

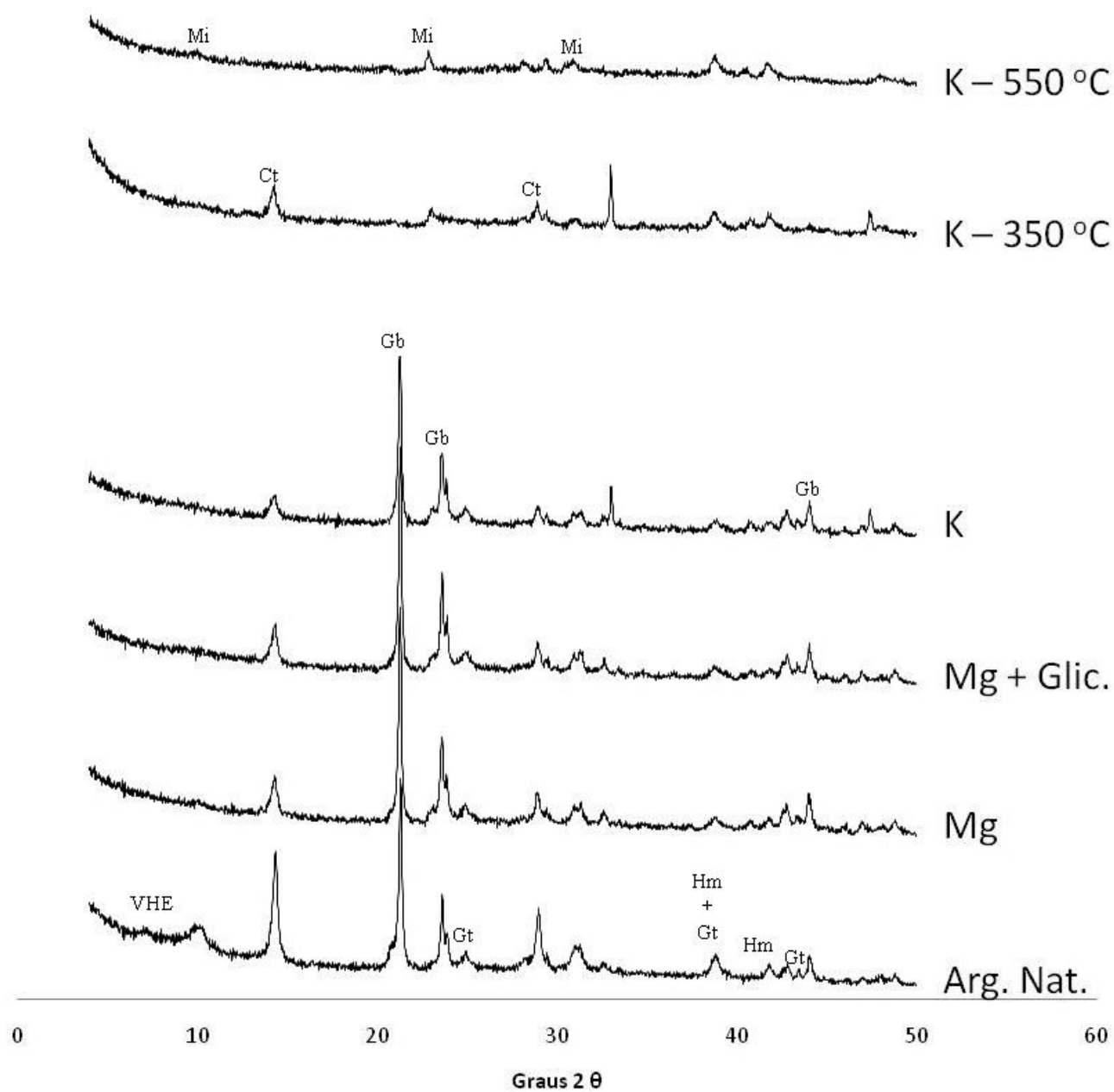


Figura 13 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Latossolo Vermelho Acriférico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Mi – Mica; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Hm – Hematita.

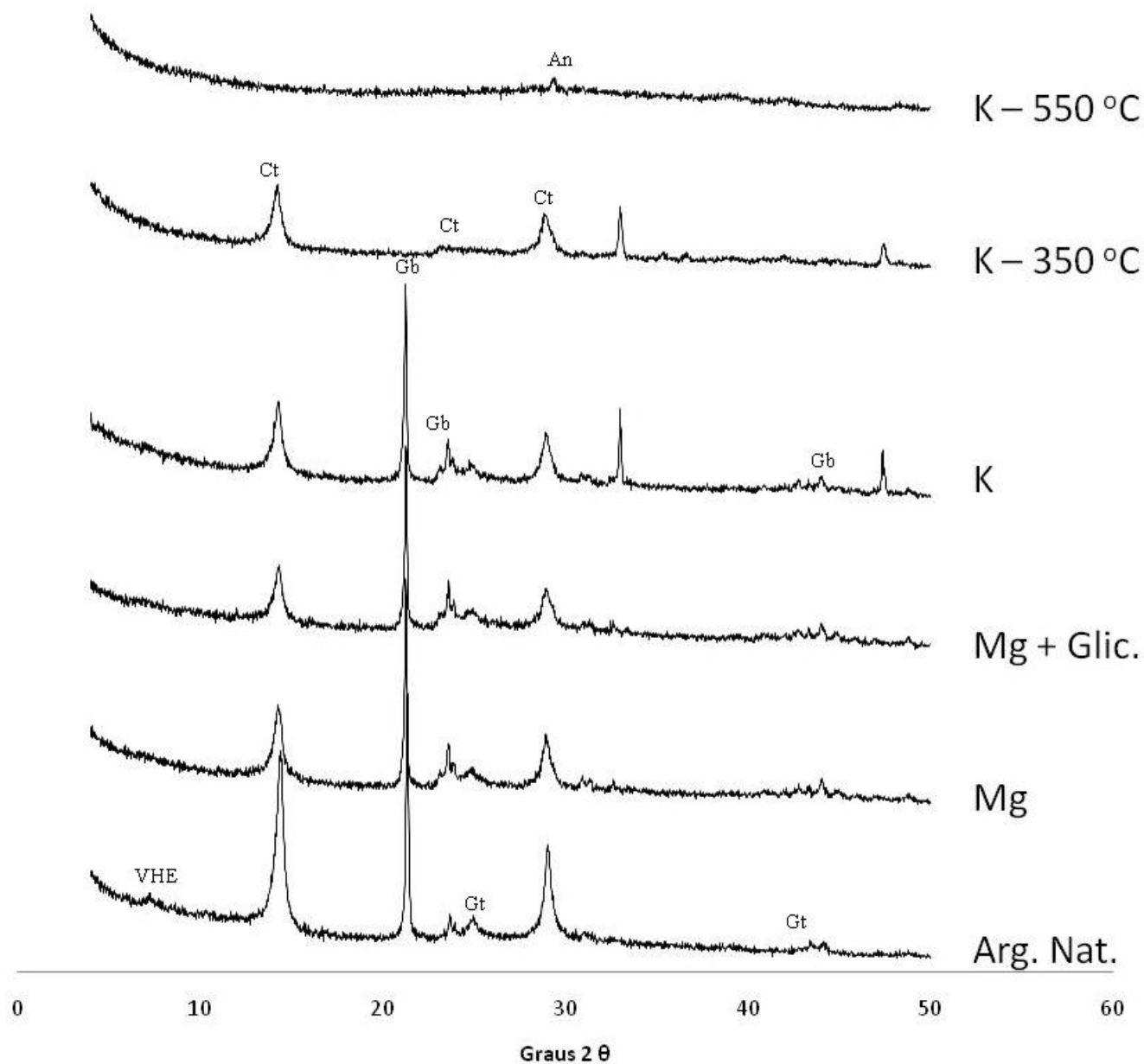


Figura 14 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita.

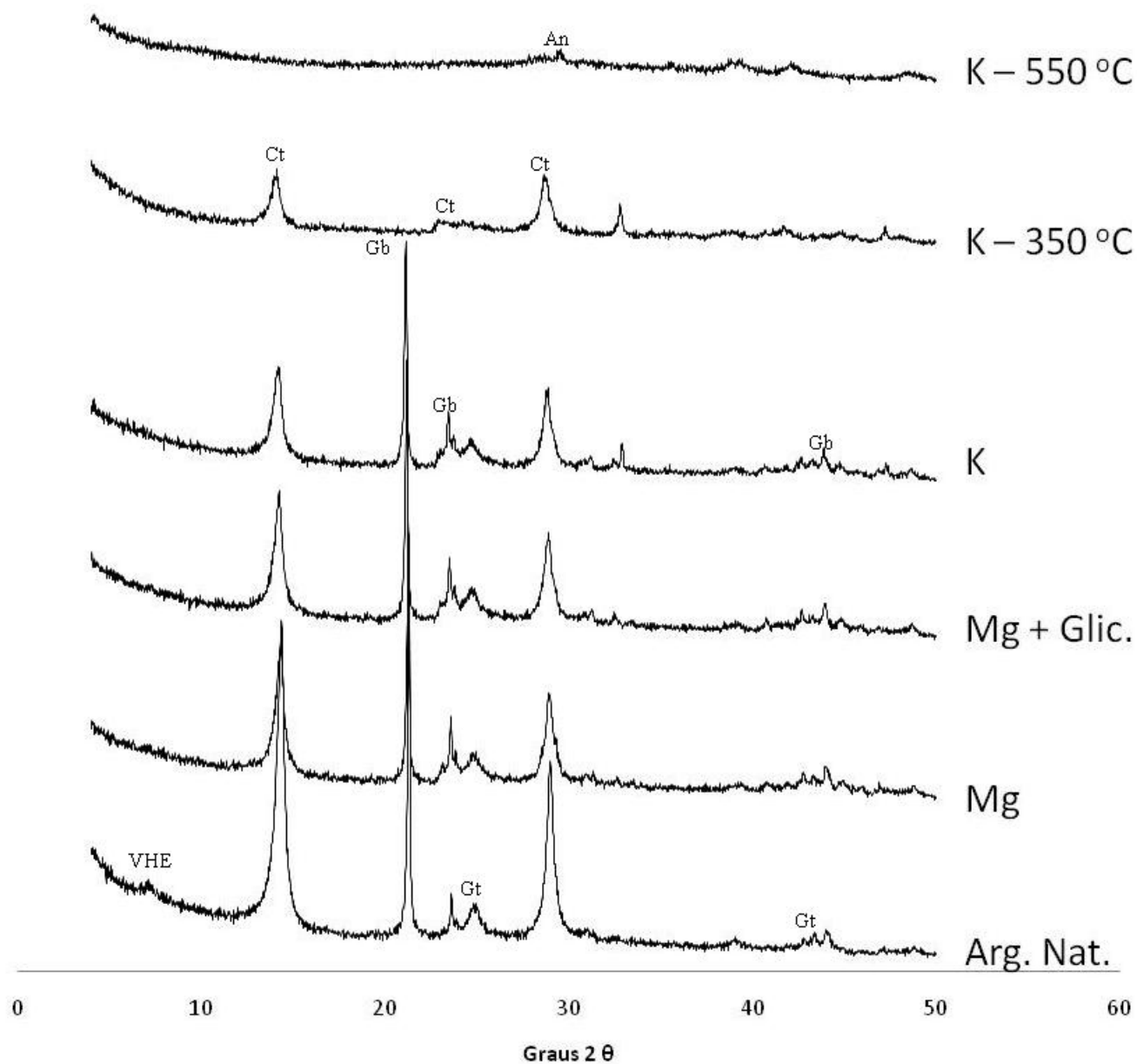


Figura 15 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita.

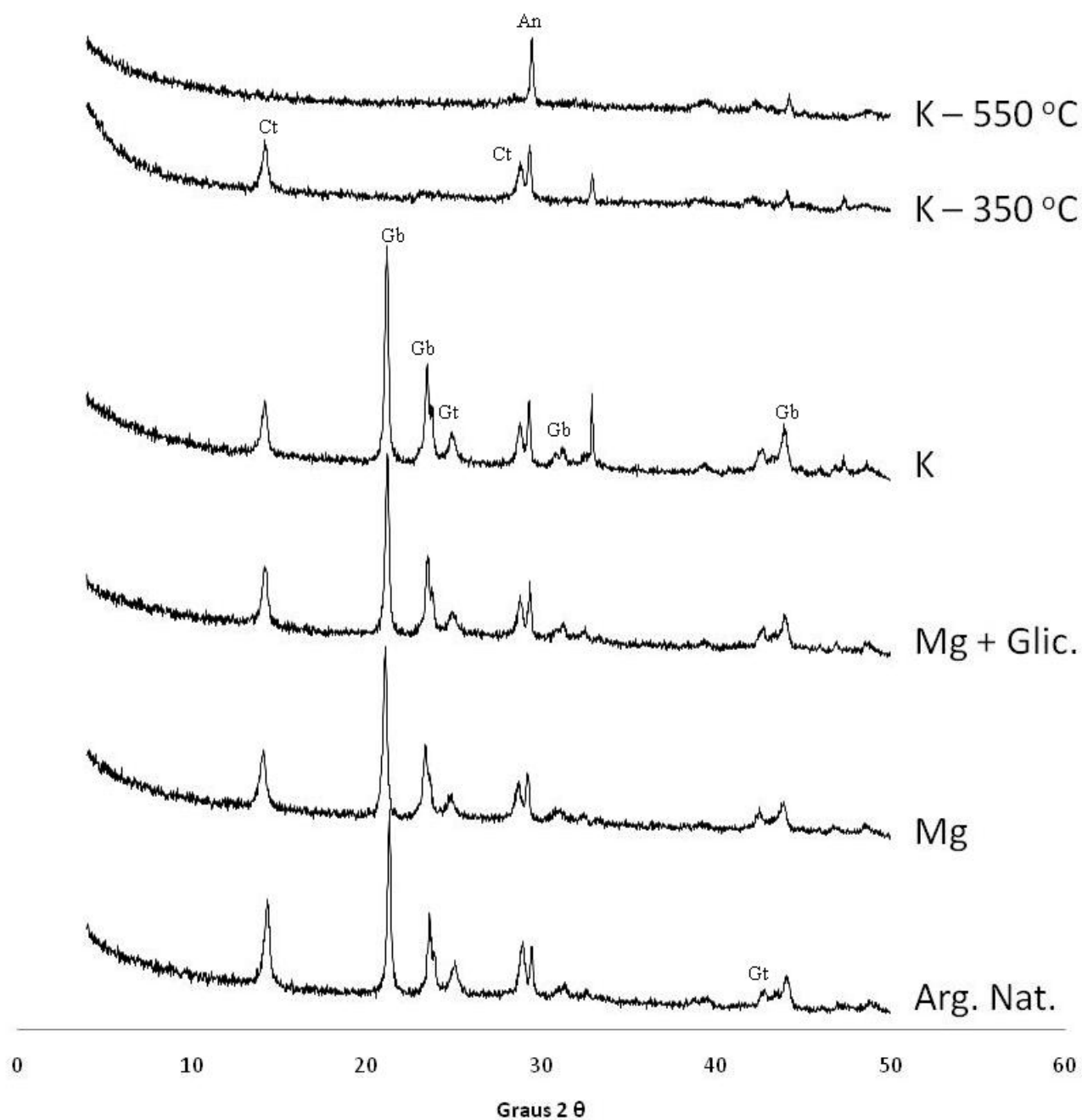


Figura 16 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.

Legenda: Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; An – Anatásio.

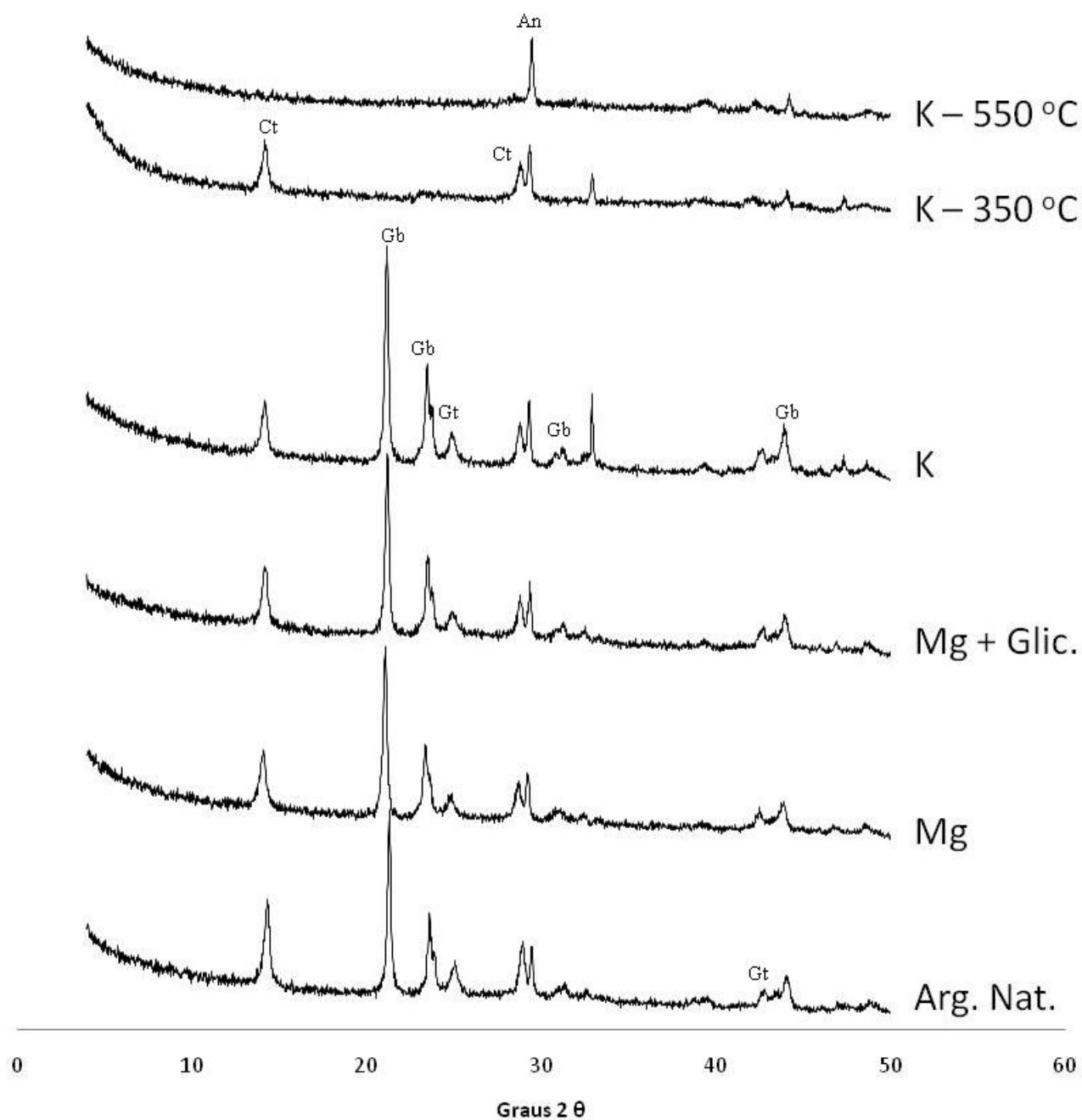


Figura 17 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.

Legenda: Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; An – Anatásio.

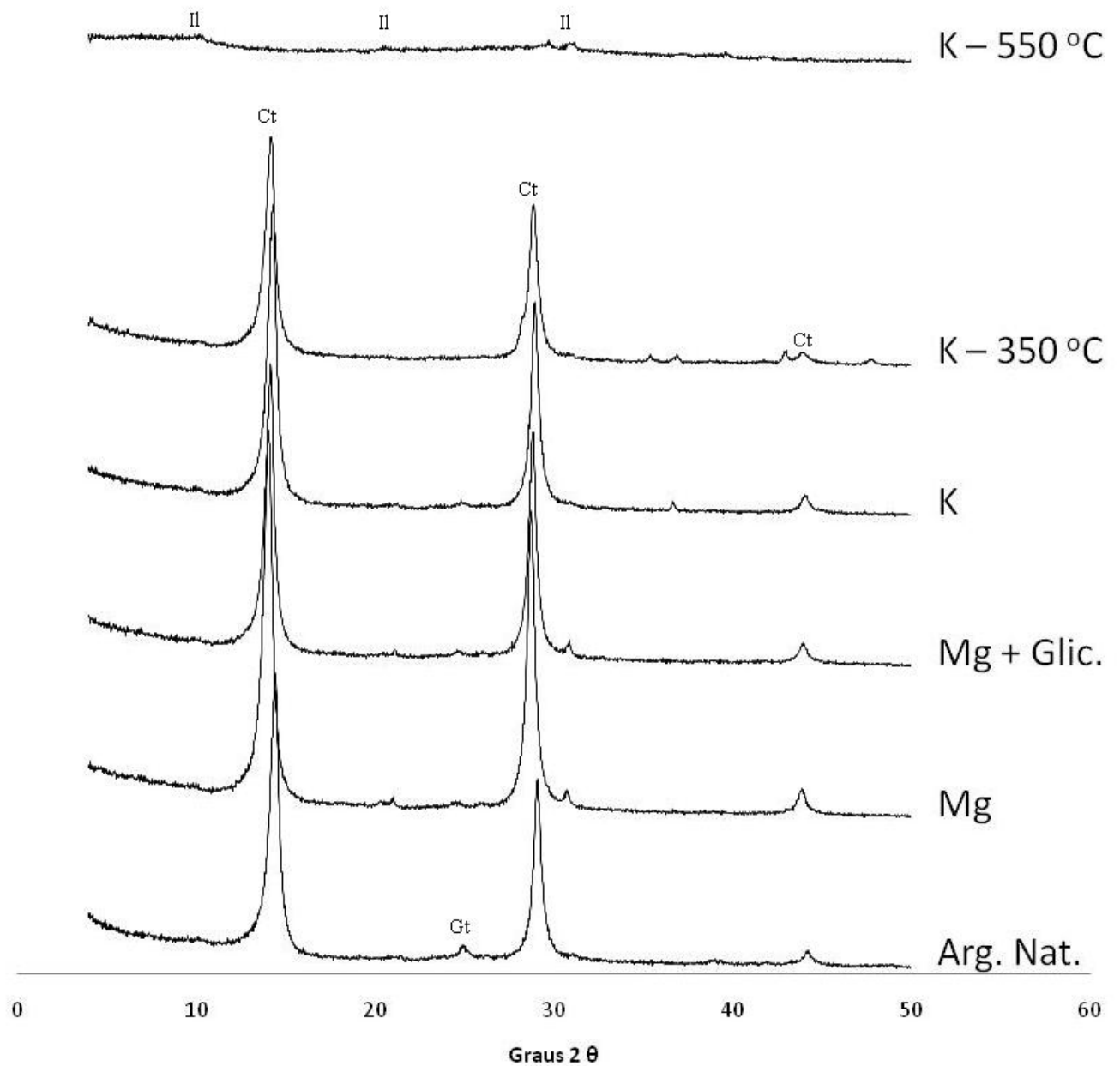


Figura 18 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

Legenda: Ct – Caulinita; Gt – Goethita; Il - Ilita.

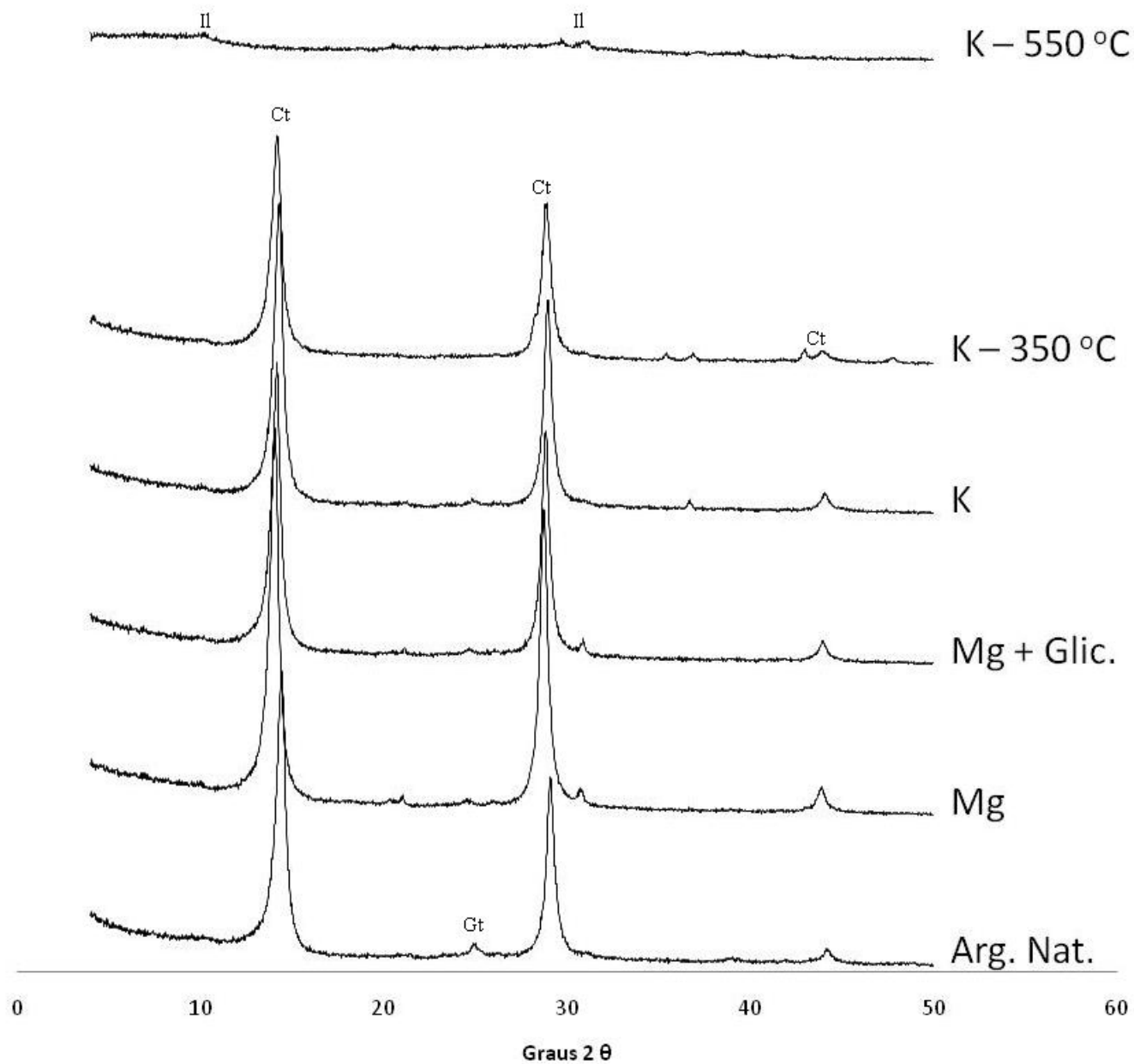


Figura 19 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

Legenda: Ct – Caulinita; Gt – Goethita; II - Ilita.

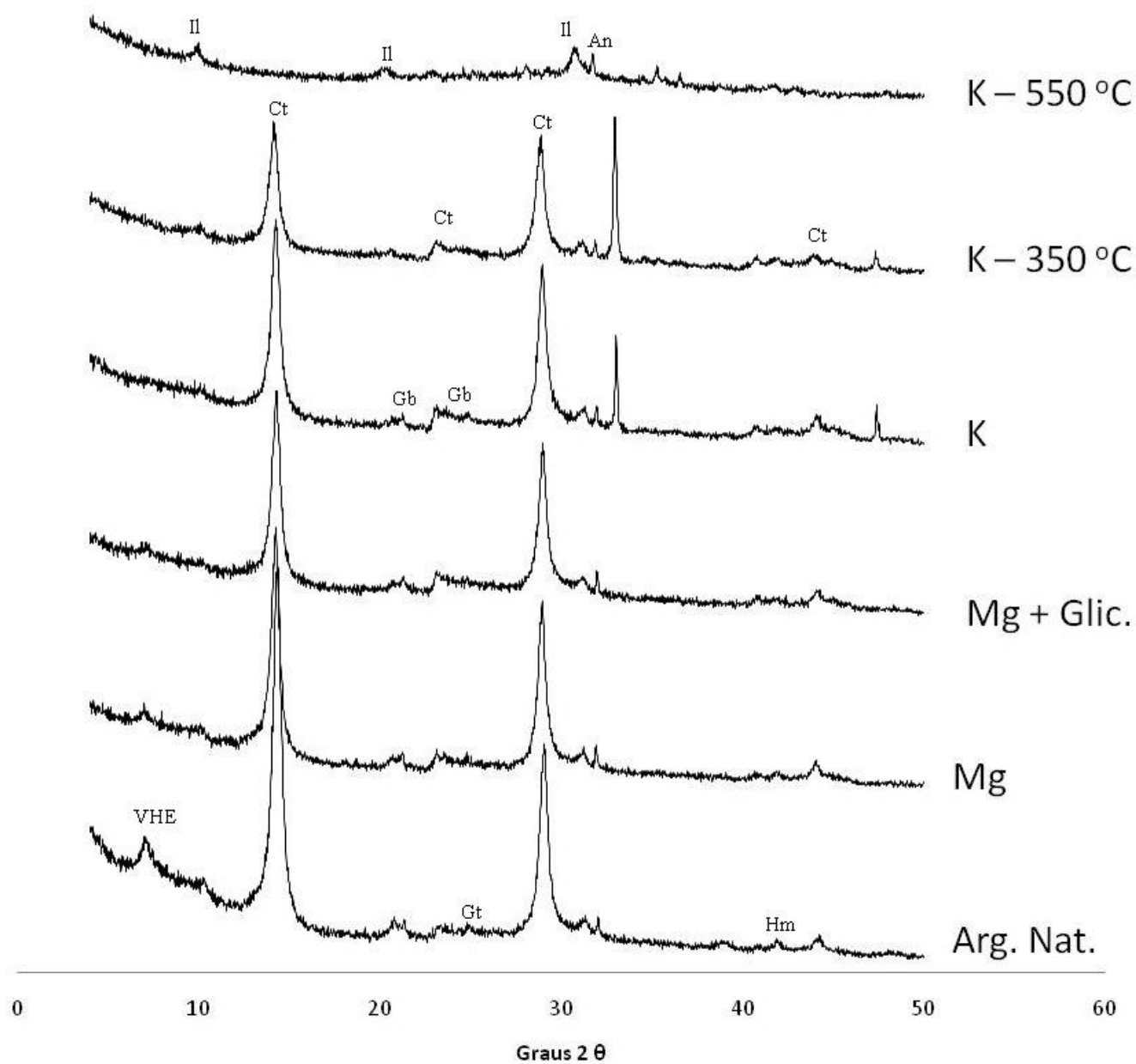


Figura 20 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Il – Ilita; Hm - Hematita.

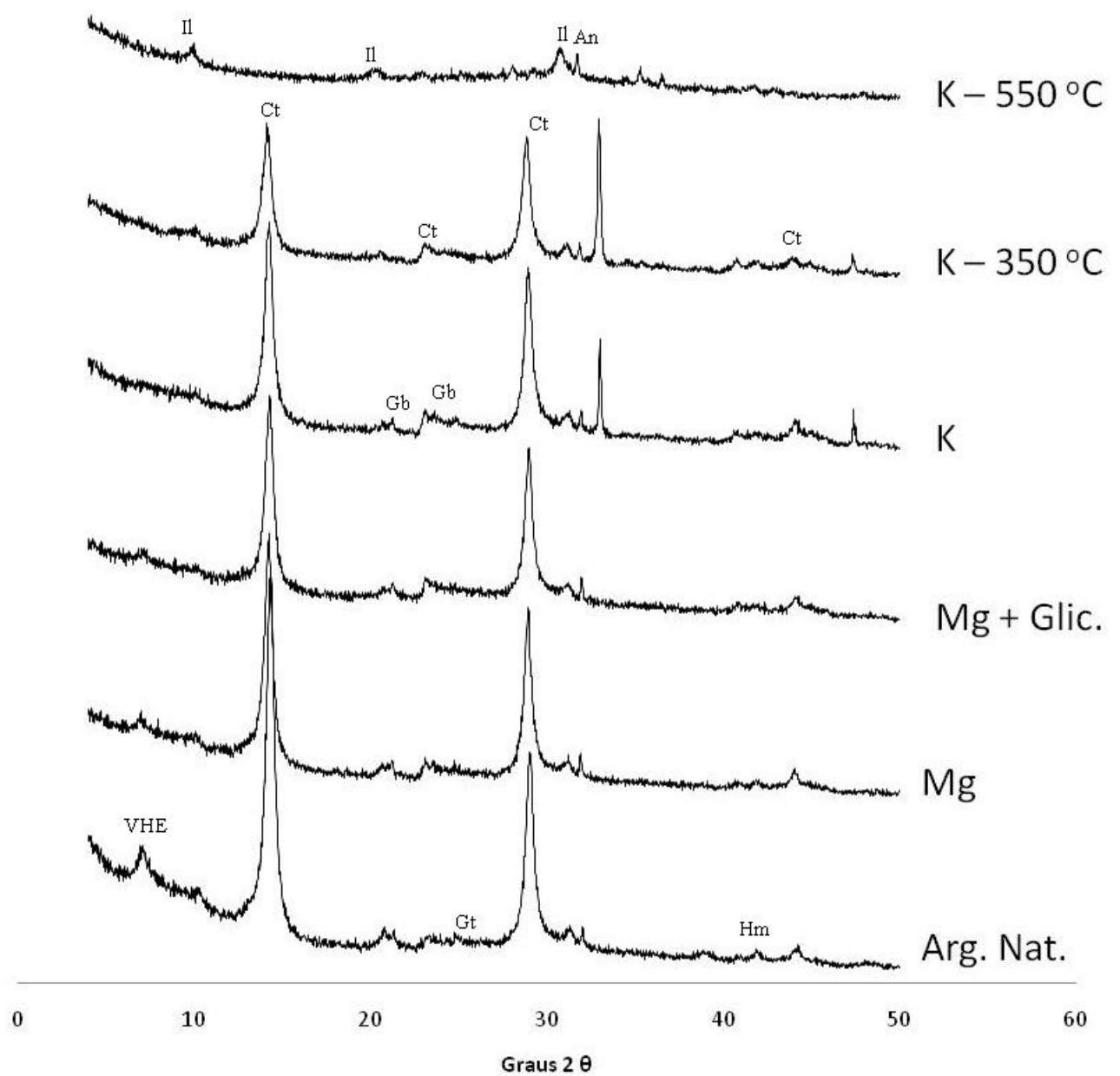


Figura 21 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Il – Ilita; Hm - Hematita.

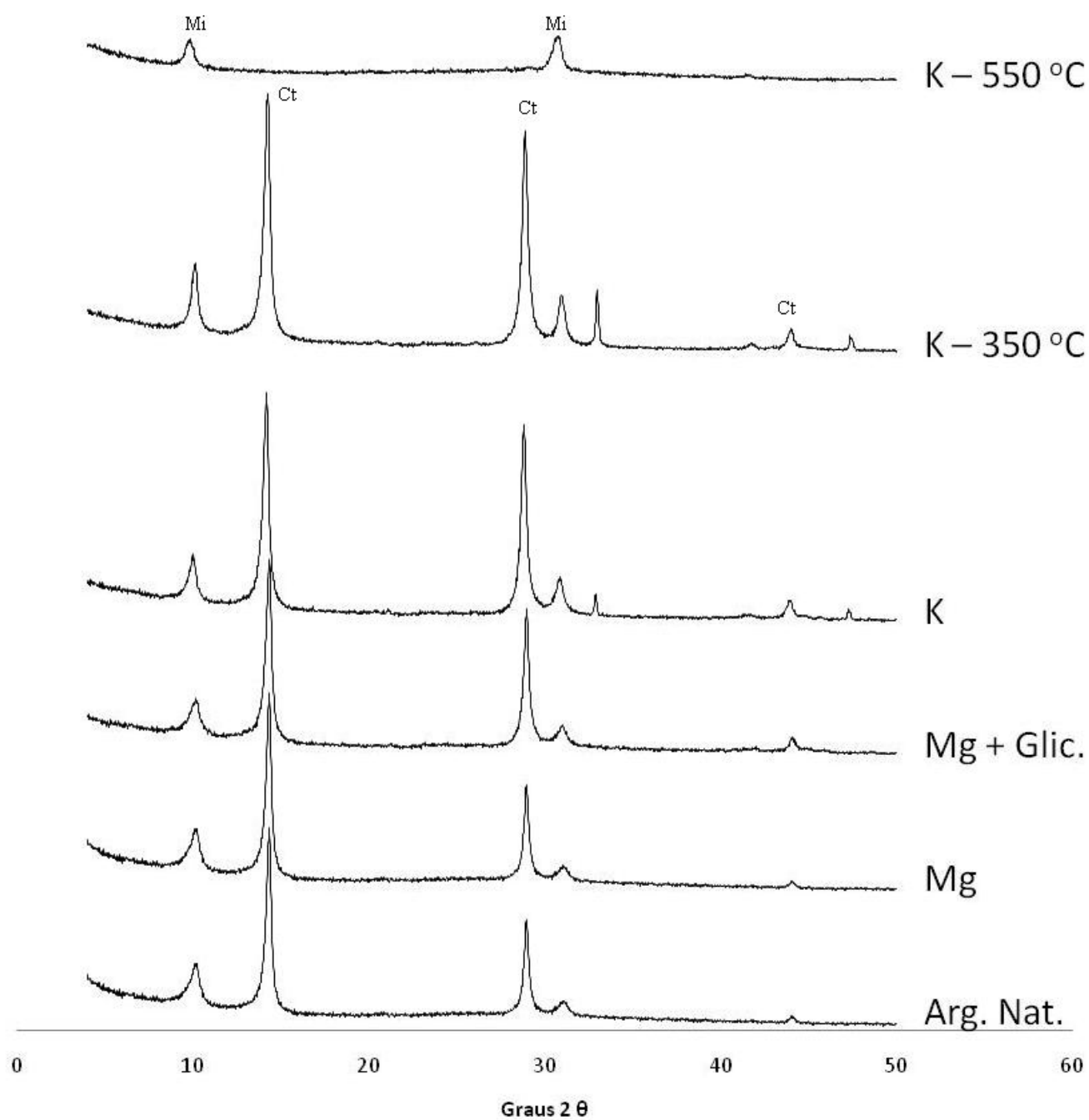


Figura 22 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico.

Legenda: Ct – Caulinita; Mi – Mica.

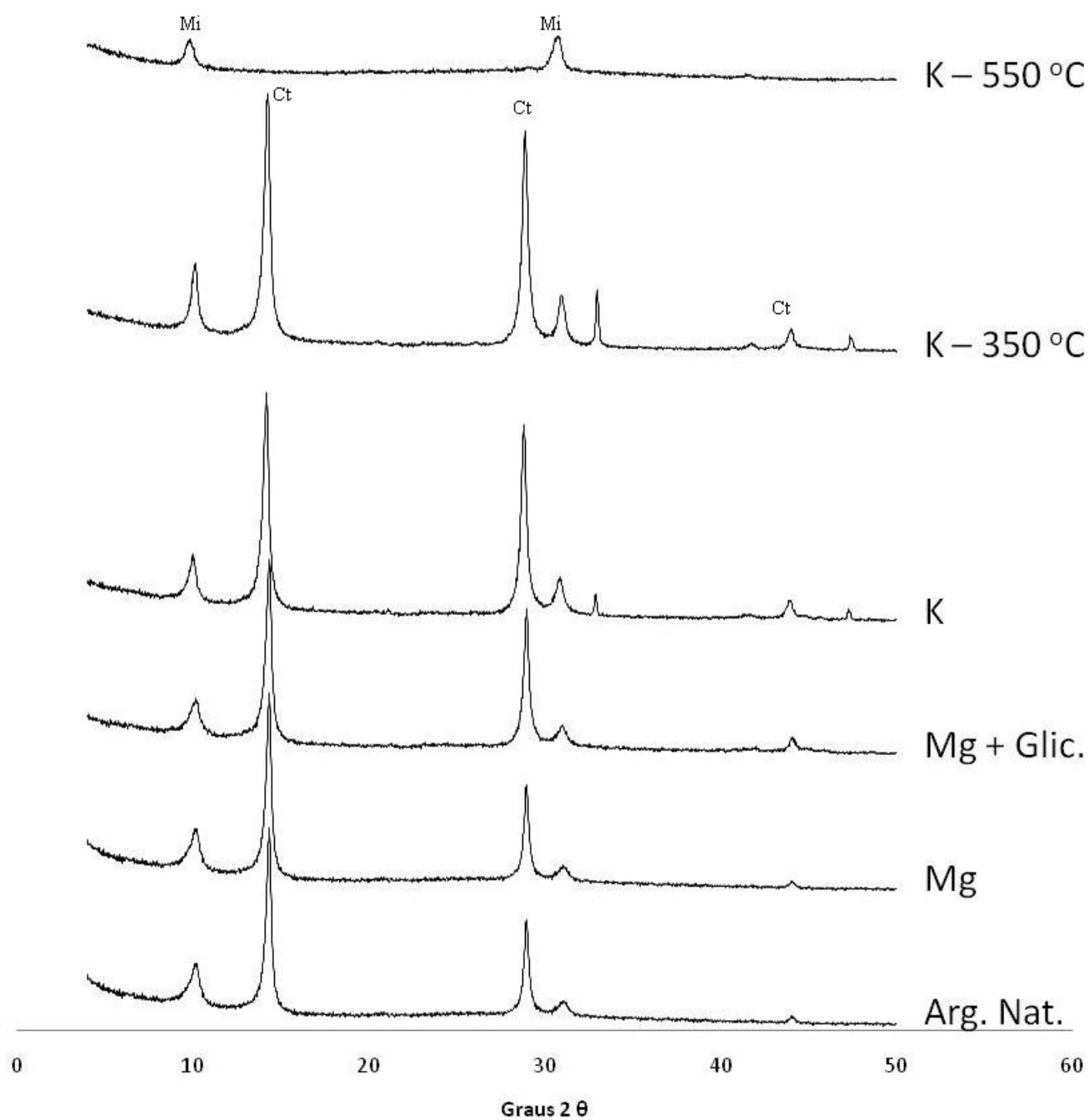


Figura 23 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico.

Legenda: Ct – Caulinita; Mi – Mica.

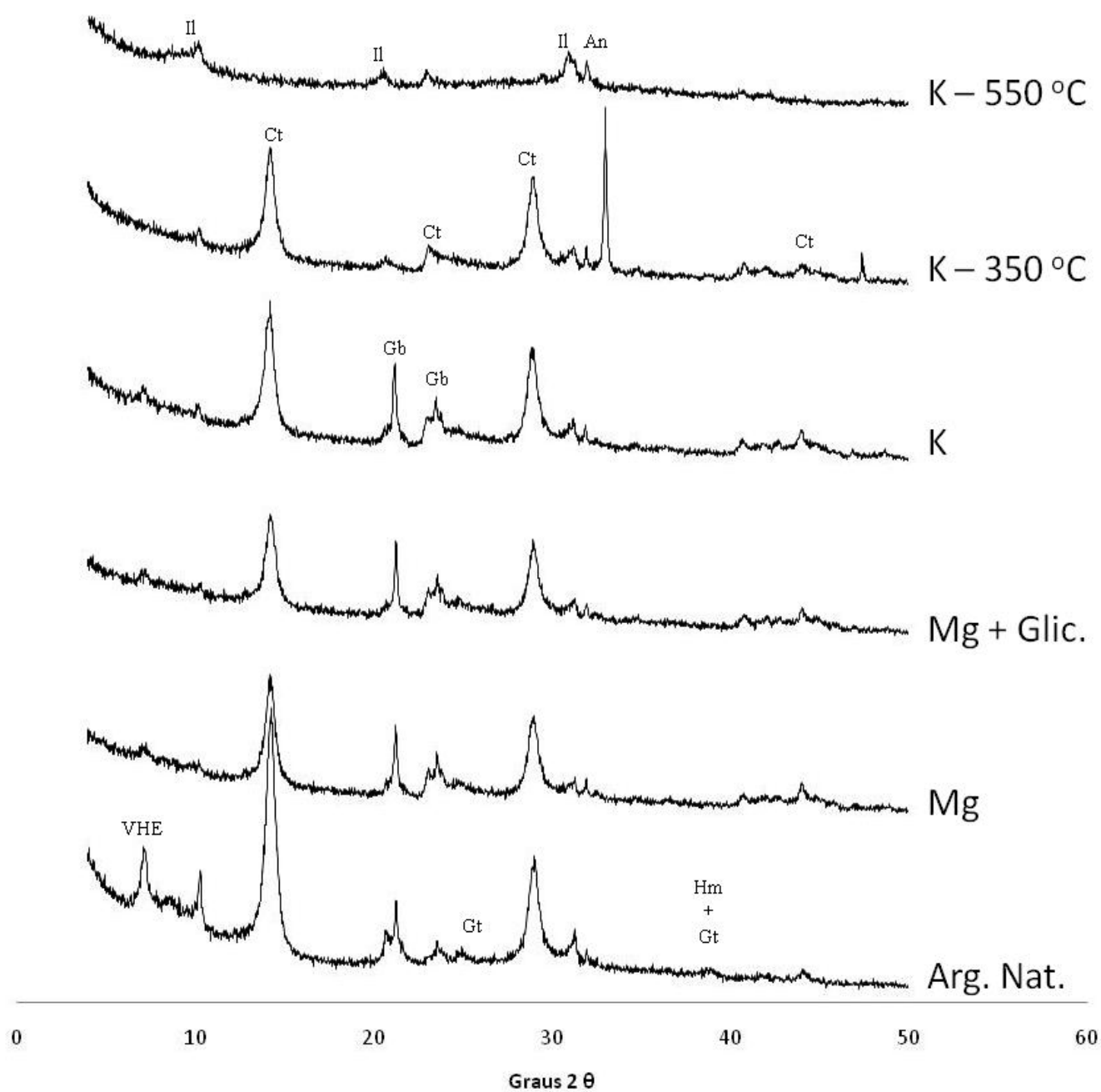


Figura 24 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte A de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Il – Ilita; An – Anatásio; Hm - Hematita.

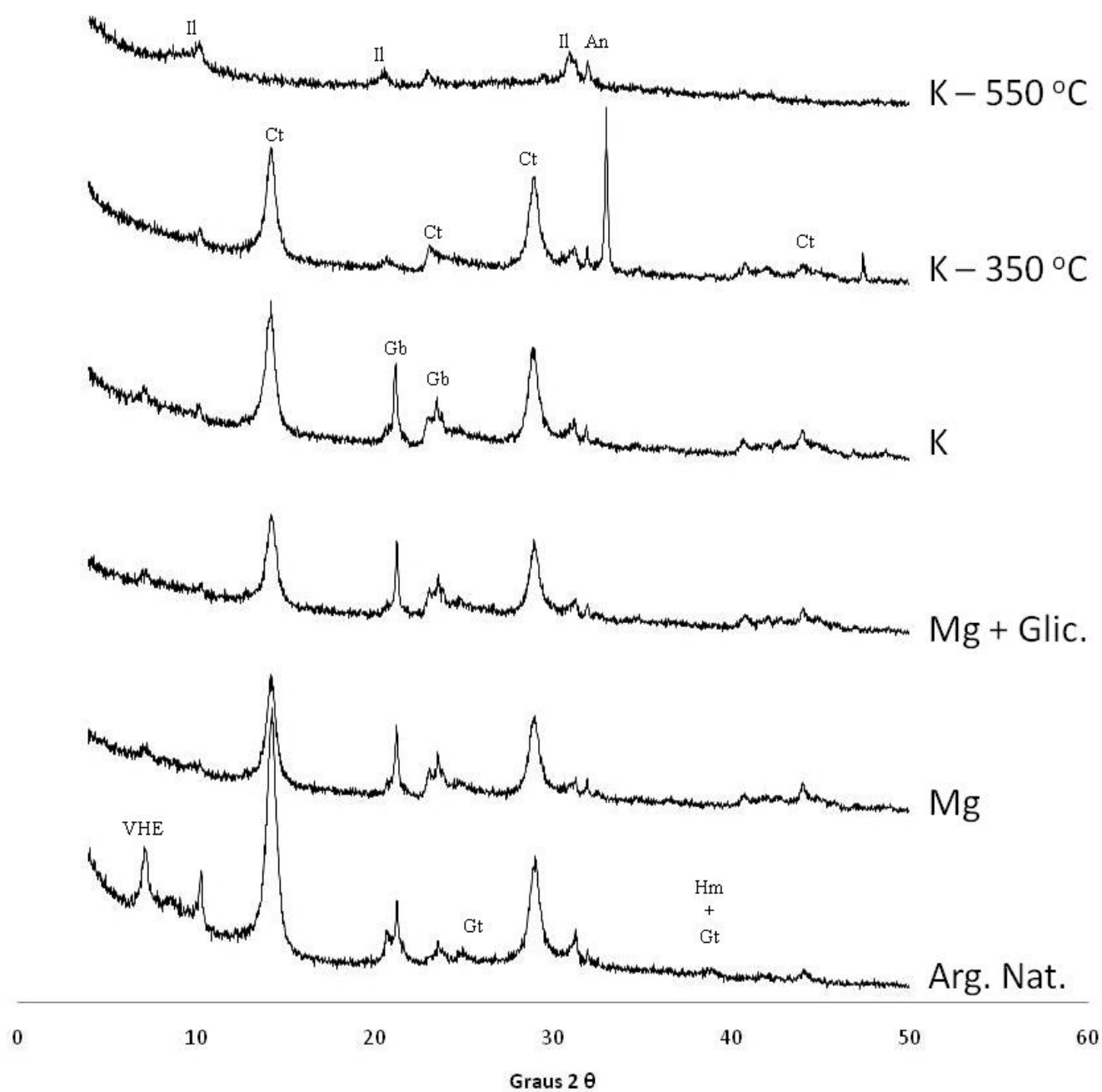


Figura 25 – Difractogramas da fração argila natural e dos tratamentos (Mg, Mg + Glicerol, K, K a 350 °C e K a 550 °C) da fração argila desferrificada (após uma extração com DCB) do horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico.

Legenda: VHE – Vermiculita com hidróxi entre camadas; Ct – Caulinita; Gb – Gibbsita; Gt – Goethita; Il – Ilita; An – Anatásio; Hm - Hematita.

Tabela 7 – Resumo da mineralogia da fração argila de oito solos do estado de Minas Gerais.

Solo	Horizonte	Mineralogia da fração argila
LVdf	A	VHE, Ct, Gb, Gt, Hm e Na
LVdf	Bw	VHE, Ct, Gb, Gt, Hm e Na
LVwf	A	VHE, Mi, Ct, Gb, Gt e Hm
LVwf	Bw	VHE, Mi, Ct, Gb, Gt e Hm
LVAdh	A	VHE, Ct, Gb e Gt
LVAdh	Bw	VHE, Ct, Gb e Gt
LAW	A	Ct, Gb, Gt e An
LAW	Bw	Ct, Gb, Gt e An
PVAd	A	Ct, Gt e Il
PVAd	Bt	Ct, Gt e Il
NVe	A	VHE, Ct, Gb, Gt, Il e Hm
NVe	B	VHE, Ct, Gb, Gt, Il e Hm
CXe	A	Ct e Mi
CXe	Bi	Ct e Mi
CXd	A	VHE, Ct, Gb, Gt, Il, An e Hm
CXd	Bi	VHE, Ct, Gb, Gt, Il, An e Hm

Tabela 8 – Teores de argilominerais do grupo da caulinita + illita e gibbsita obtidos por termogravimetria.

Solo	Horizonte	Gibbsita (dag.kg ⁻¹)	Caulinita + Illita (dag.kg ⁻¹)
LVdf	A	28,95	55,20
LVdf	Bw	22,84	59,00
LVwf	A	44,42	35,37
LVwf	Bw	41,65	31,20
LVAdh	A	37,78	52,34
LVAdh	Bw	30,53	59,92
LAW	A	54,60	32,19
LAW	Bw	50,85	35,26
PVAd	A	Traços	91,01
PVAd	Bt	Traços	84,68
NVe	A	3,88	89,98
NVe	B	4,77	84,68
CXe	A	Traços	92,45
CXe	Bi	Traços	95,78
CXd	A	14,90	76,68
CXd	Bi	10,93	81,13

Os latossolos apresentaram, de modo geral, elevados teores de gibbsita, corroborando com o seu mais intenso intemperismo. Destaque pode ser dado aos solos LAW e LVwf que apresentaram teores desse mineral superiores aos da caulinita. Entretanto, é possível perceber a existência de vermiculita com hidróxi entre camadas (VHE) no LVdf, LVwf, LVAdh e mica (ou illita) no LVwf. A presença desses minerais, esperada a princípio em solos menos intemperizados, tem sido frequentemente

detectada em latossolos brasileiros (Ker, 1995; Rodrigues Netto, 1996; Rolim Neto, 2002; Costa, 2003; Schaefer et al., 2008), geralmente herdadas do próprio material de origem ou associado à neoformação em fases transicionais de intemperismo. Nesse caso, a presença de alumínio e sílica em solução, provavelmente oriunda da destruição parcial da gibbsita e de argilominerais devido ao elevado intemperismo, mantém momentaneamente teores desses compostos em solução, permitindo a interação entre eles e conseqüentemente a neoformação de argilominerais mais jovens. A goethita, por sua vez, foi encontrada para todos os latossolos enquanto a hematita só foi detectada nos Latossolos Vermelhos. Além desses, observou-se também a presença de anatásio no LVdf e no LAw como mineral acessório.

A assembléia mineral constituinte do PVAd e do CXe foram as mais simples dentre os solos avaliados, com o predomínio de caulinita. Teores menores de mica e/ou illita também estão presentes em ambos, como pode ser observado nos difractogramas da fração argila. A goethita foi detectada apenas naqueles do PVAd, entretanto, as cores amareladas e os teores de Fe_2O_3 por volta de 5 dag kg^{-1} no CXe também indicam a presença desse mineral para esse solo. Essa mineralogia é compatível com latossolos e argissolos desenvolvidos sobre granitos, migmatitos e gnaisses, além de cambissolos derivados de sedimentos fluviais e coluviais provenientes de regiões com materiais de origem semelhantes descritos em regiões próximas àquelas onde esses solos foram coletados (Albuquerque Filho, 2008).

A mineralogia do NVe e do CXd, por sua vez, também mostraram predomínio de caulinita porém, com teores razoáveis de gibbsita, principalmente para o CXd. VHE e Illita foram minerais traços presentes em ambos. Goethita e hematita também foram detectados e, anatásio, somente foi encontrado para o CXd. Mineralogias semelhantes foram também encontradas para solos de regiões cuja geologia dominante é composta por calcários e rochas pelíticas e metapelíticas aluminosas do Grupo Bambuí (Shinzato, 1996). Na análise dos dados, chama a atenção os elevados teores de gibbsita observados para o CXd, solo menos desenvolvido. A ocorrência de gibbsita em consórcio com illita e VHE em cambissolos do Grupo Bambuí também foi registrada por Almeida (1979) e Pereira (2008).

Os maiores teores de C orgânico foram registrados para o horizonte A dos solos LVAdh e LVdf, enquanto os menores valores foram encontrados para os horizontes B

do LVwf e do PVAd. De modo geral, os teores de C orgânico registrados nos horizontes A são cerca de 40 % maiores que aqueles registrados nos horizontes B. As exceções são justamente os teores desse elemento registrados para os horizontes A dos solos LVAdh e LVdf, que são 71 % e 66 %, respectivamente, maiores que em seus horizontes B.

A presença marcante de frações mais recalcitrantes de matéria orgânica em solos altamente intemperizados ou em horizontes subsuperficiais em relação aos superficiais tem sido documentada na literatura (Lorenz & Lal, 2005; Fontaine, 2007). Os resultados encontrados nesse trabalho corroboram com os aqui citados quanto à presença de maiores teores de humina em solos tropicais (muito intemperizados ou originados de materiais de origem já previamente modificados), entretanto, os horizontes subsuperficiais nem sempre apresentaram matéria orgânica mais estável que o horizonte superficial. Os teores de C orgânico da fração humina, por exemplo, representaram entre 41 % e 80 % do teor total desse elemento. Os menores valores foram registrados para o horizonte B do LVwf e os horizontes A e B do LVdh (41 %, 54 % e 53 %, respectivamente) compatíveis com os resultados encontrados por Volkoff & Cerri (1988) para latossolos cuja vegetação nativa era o cerrado. Na maior parte dos dados, porém, esses teores se mostraram superiores a 60 % do teor total de carbono orgânico, valores mais altos que aqueles registrados pelos referidos autores.

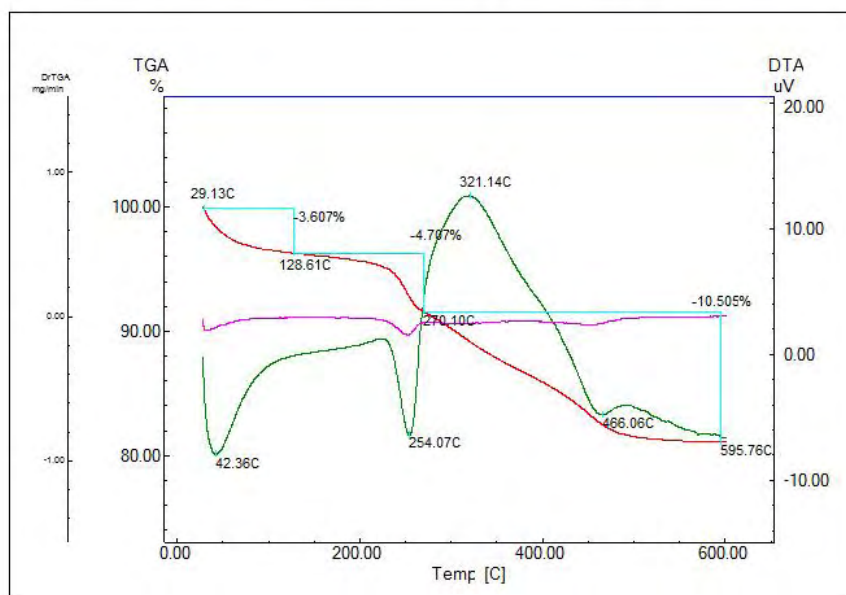
Quanto à distribuição das frações húmicas em subsuperfície, observou-se um comportamento interessante. De modo geral, os solos distróficos, exceto o PVAd, mostraram sempre menor relação HU/(AF+AH) nos horizontes subsuperficiais quando comparados com os superficiais. Esses dados contrariam a maior estabilidade das frações orgânicas em horizontes subsuperficiais proposta por Fontaine (2007) e pode ser resultado da baixa fertilidade química dos horizontes B em questão, limitando assim a formação de substâncias húmicas mais estáveis (Canella & Santos, 2005). No horizonte A, o frequente aporte de nutrientes via matéria orgânica ou mesmo via fertilização, manteria teores mais altos de nutrientes, não sendo a fertilidade, portanto, fator limitante para formação de frações húmicas mais recalcitrantes neles. Já para os solos eutróficos e para o PVAd foi observado comportamento contrário ao anteriormente citado, com maior relação sendo encontrada no horizonte subsuperficial. Duas possíveis explicações parecem plausíveis para esse fato. A primeira é que o frequente aporte de material lábil no horizonte superficial aumenta os teores de substâncias húmicas, numa proporção maior para os ácidos fúlvicos e húmicos e, conseqüentemente, reduz a relação

HU/(AF+AH) para tais horizontes. Uma segunda possível explicação é que, com o processo de podzolização, substâncias não humificadas e humificadas estejam sendo levadas para camadas mais profundas e, quando encontram uma restrição à movimentação, podem encontrar condições favoráveis para a interação e conseqüentemente para formação de moléculas maiores como as huminas, aumentando assim a referida relação. Essa segunda explicação parece plausível uma vez que para os três solos em questão (PVAd, NVe e CXe) observa-se maiores teores de argila em horizontes subsuperficiais do que naqueles superficiais, indicando, portanto, que há a presença em maior ou menor escala do processo de podzolização.

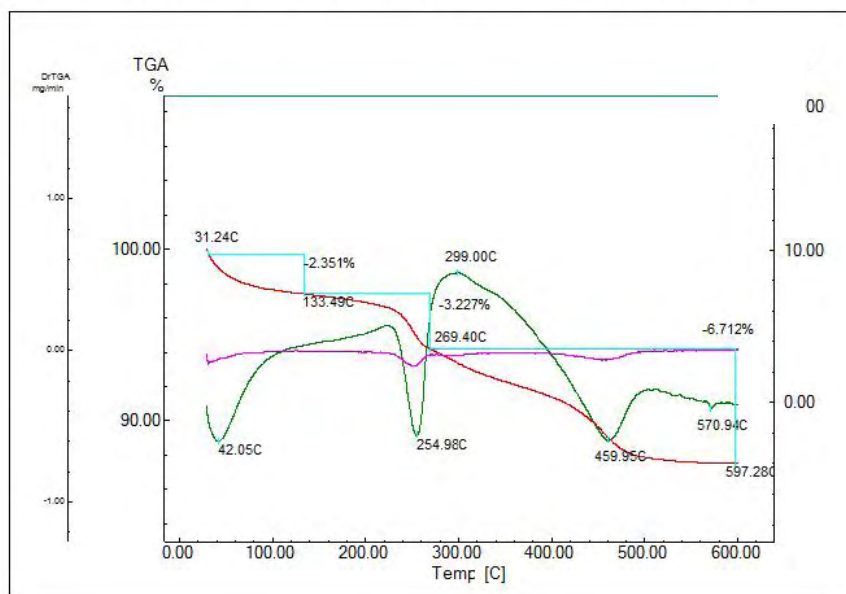
4.2 – Determinação da temperatura de oxidação da Matéria Orgânica do Solo (MOS) por Análise Térmica Diferencial (ATD) e sua relação com as características químicas, físicas e mineralógicas de oito solos do estado de Minas Gerais.

Os termogramas obtidos para a TFSA dos horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais estão presentes nas figuras 26 a 33. Os padrões de perda de massa TG, tanto das frações minerais quanto da orgânica, foram de difícil quantificação devido a interferências das diferentes frações minerais e orgânicas. Essa dificuldade foi ainda maior em função de boa parte dos solos apresentarem teores elevados de gibbsita refletidos em intensos picos endotérmicos ATD, geralmente registrado entre 200 e 350 °C, imediatamente anterior ao pico exotérmico relacionado à perda oxidativa da MOS. É importante ainda lembrar que a faixa de temperatura onde a desidroxilação da goethita ocorre pode estar sobreposta àquela da gibbsita e/ou da oxidação da MOS, interferindo, portanto, nas quantificações desses componentes. Ainda não se pode deixar de considerar que as faixas de temperatura onde ocorre a maior parte da perda de massa da MOS também podem estar sobrepostas àquelas onde a desidroxilação da caulinita ocorre (pico endotérmico ATD entre 350 e 550 °C). Devido a essas adversidades, os padrões de perda de massa por TG ou quaisquer outras feições que permitam a quantificação dos diferentes componentes dos solos não foram utilizados nesse trabalho. Entretanto, estão presentes nas figuras para fins de ilustração das questões anteriormente colocadas.

Latossolo Vermelho Distroférico típico – Horizonte A



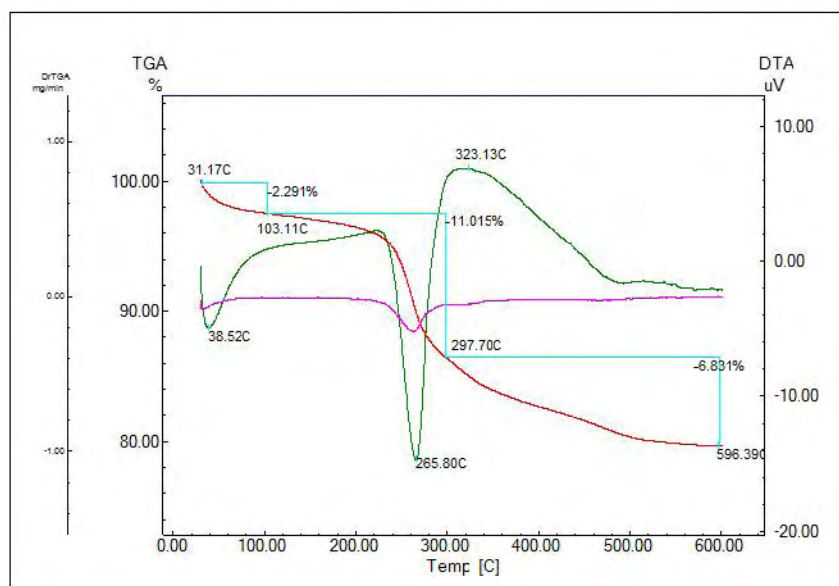
Latossolo Vermelho Distroférico típico – Horizonte Bw



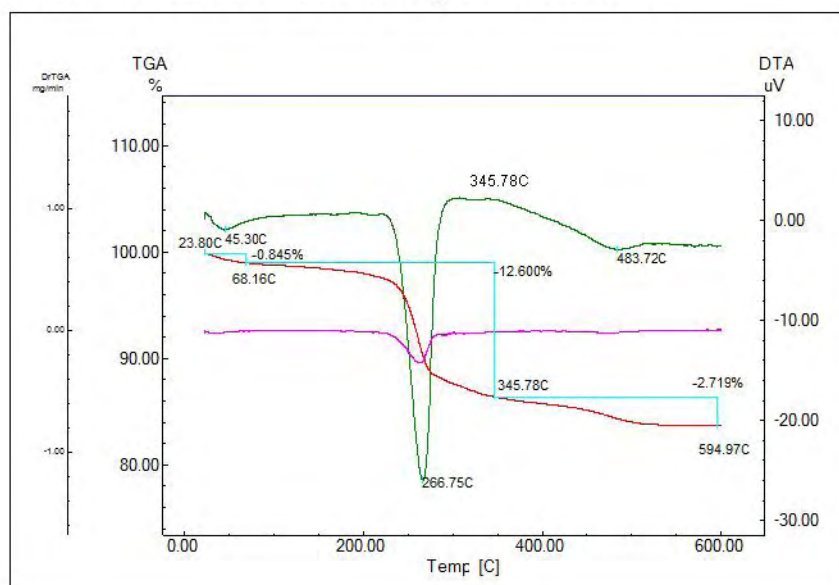
Legenda:
— TG
— DTG
— ATD

Figura 26 – Termograma da TFSa de um Latossolo Vermelho Distroférico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em porcentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Latossolo Vermelho Acriférico típico – Horizonte A



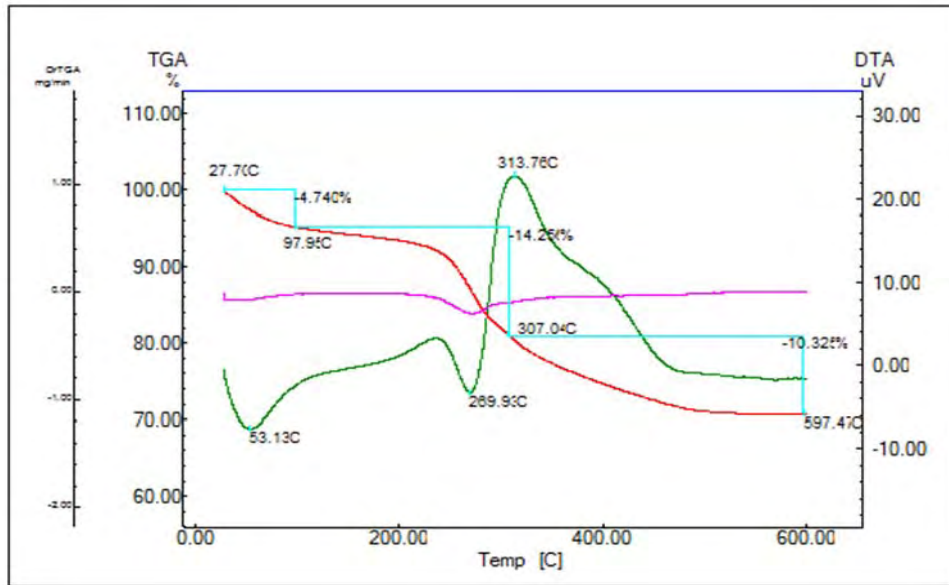
Latossolo Vermelho Acriférico típico – Horizonte B



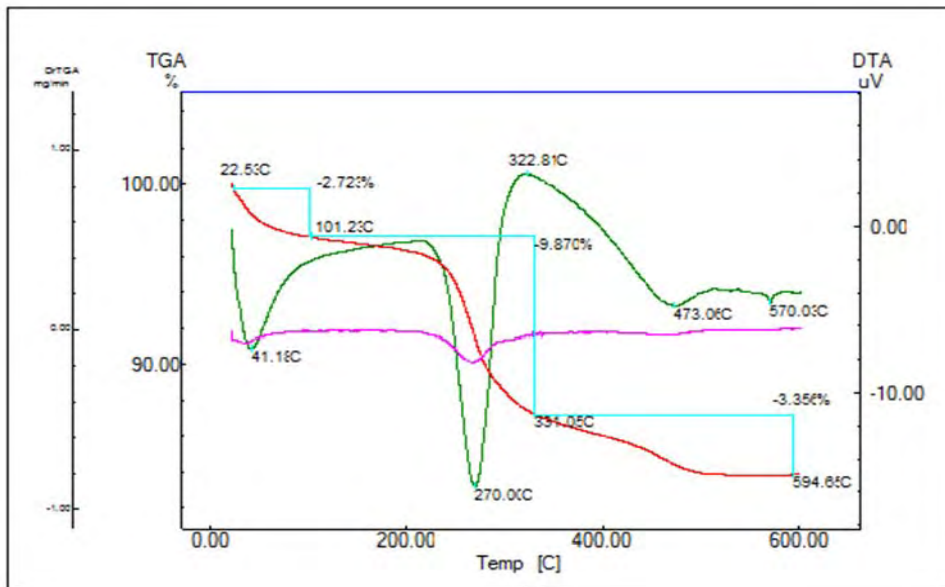
Legenda: — TG
 — DTG
 — ATD

Figura 27 – Termograma da TFSA de um Latossolo Vermelho Acriférico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em percentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico – Horizonte A



Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico – Horizonte B

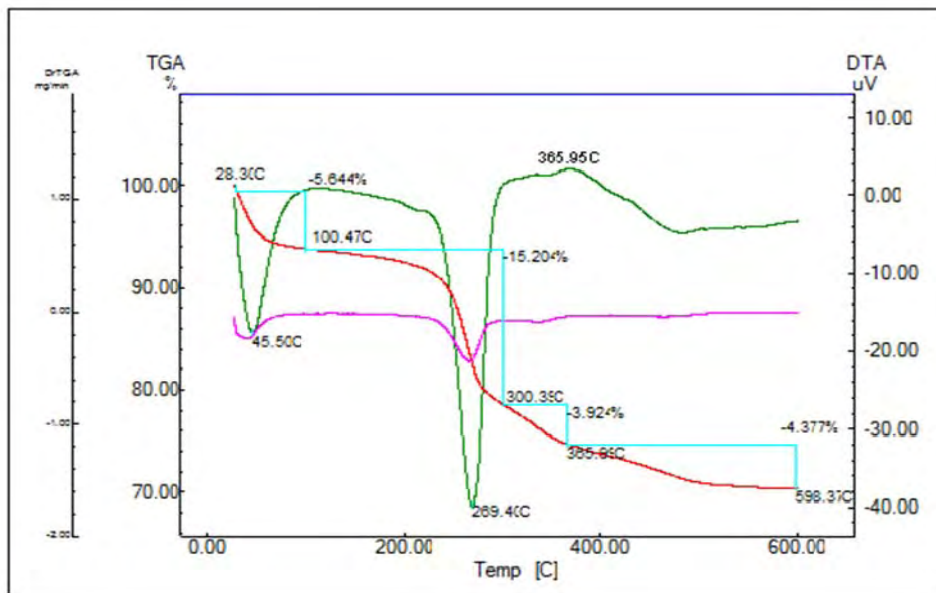


Legenda:

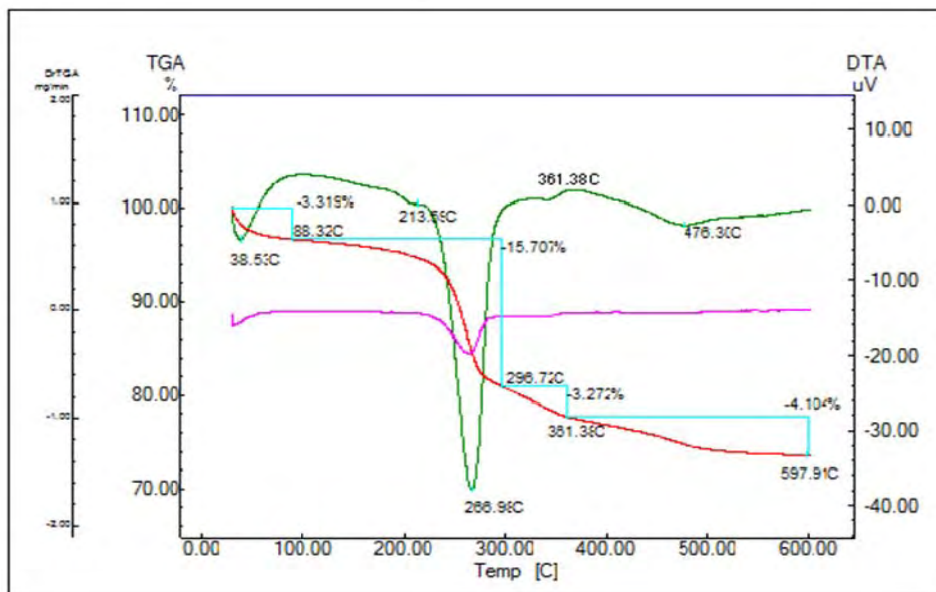
- TG
- DTG
- ATD

Figura 28 – Termograma da TFSa de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em percentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Latossolo Amarelo Ácrico típico – Horizonte A



Latossolo Amarelo Ácrico típico – Horizonte B

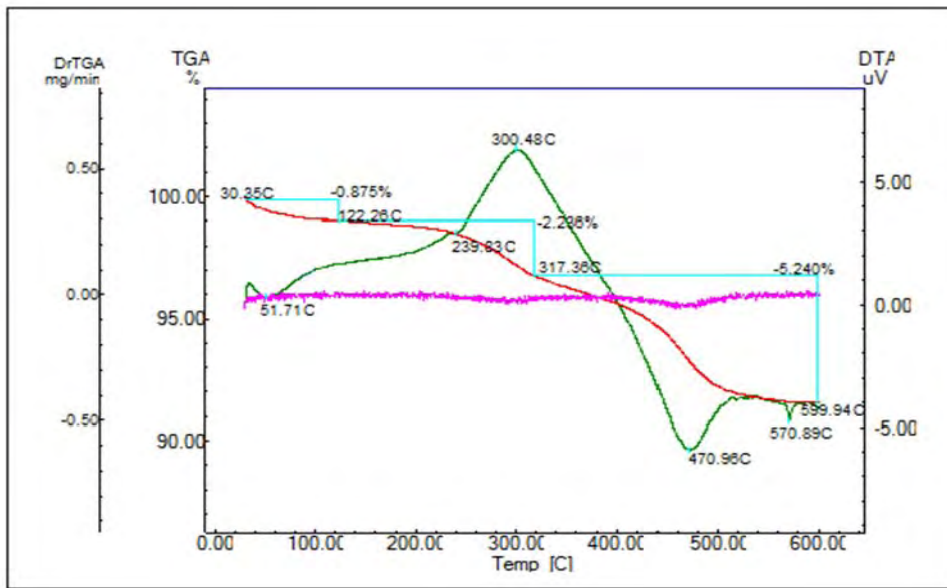


Legenda:

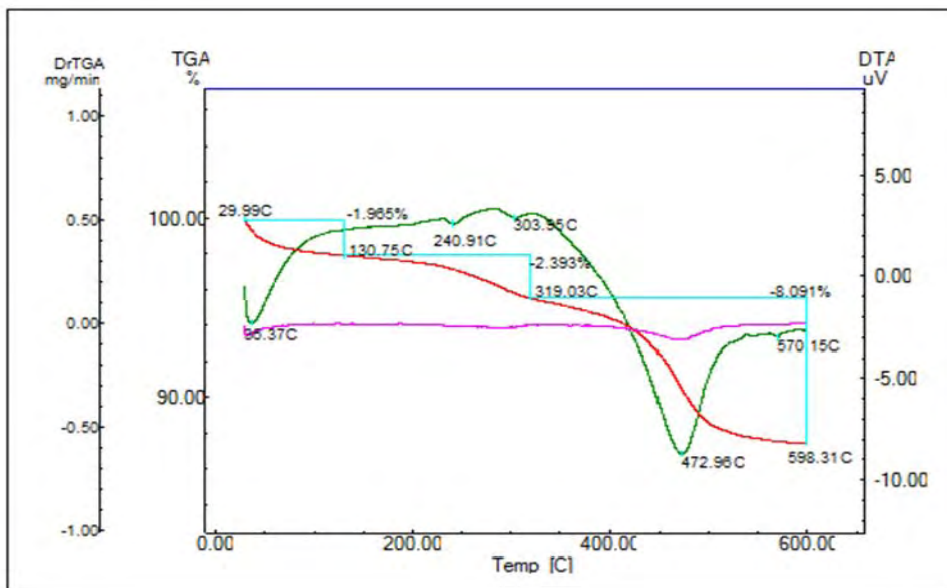
- TG
- DTG
- ATD

Figura 29 – Termograma da TFSA de um Latossolo Amarelo Ácrico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em porcentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – Horizonte A



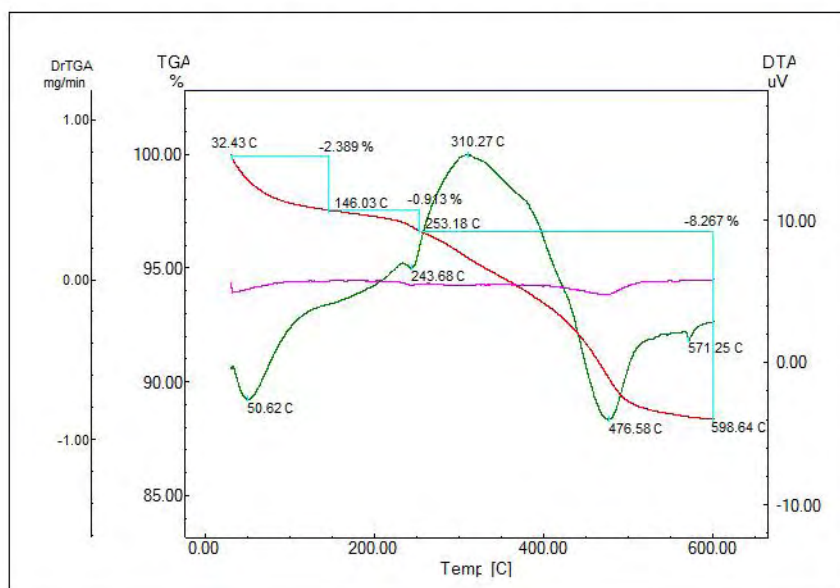
Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico – Horizonte B



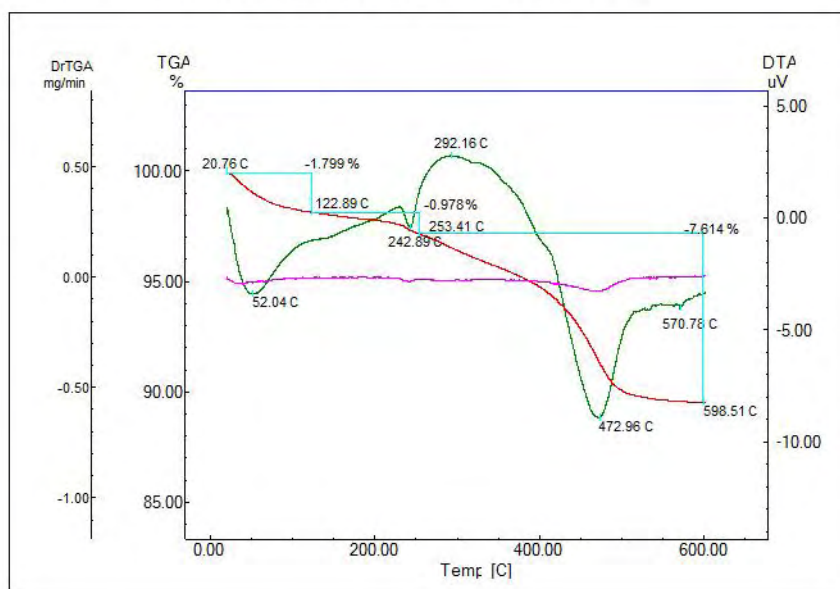
Legenda:
— TG
— DTG
— ATD

Figura 30 – Termograma da TFSA de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em porcentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Nitossolo Vermelho Eutrófico típico – Horizonte A



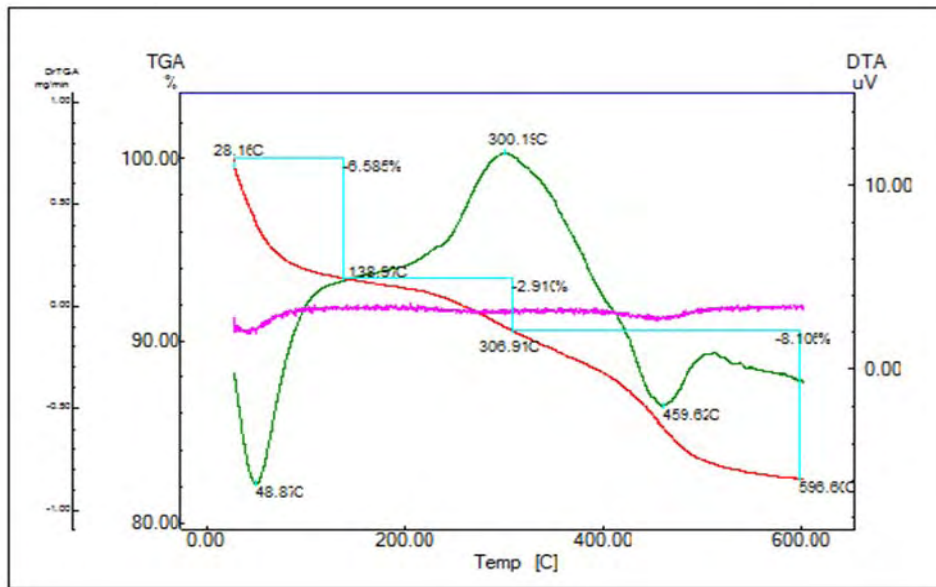
Nitossolo Vermelho Eutrófico típico – Horizonte B



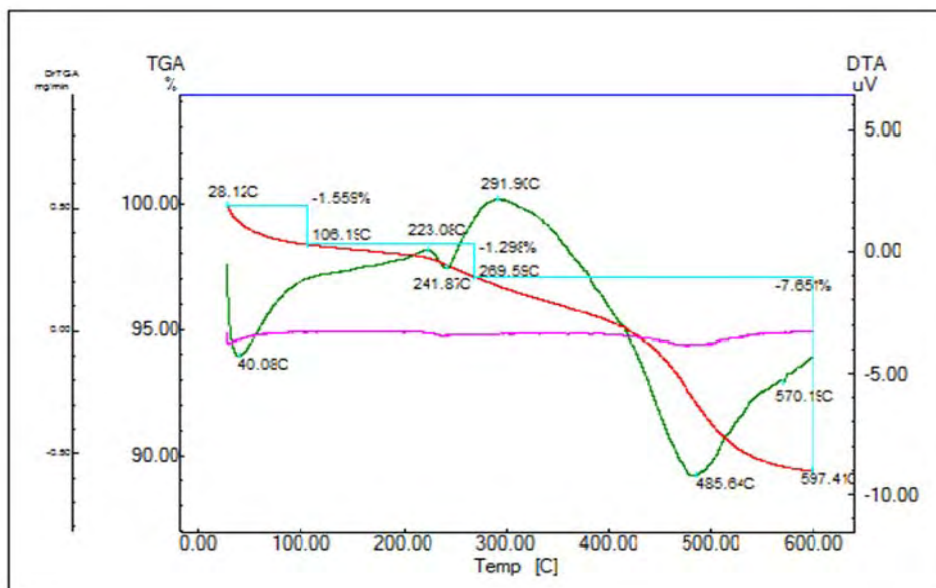
Legenda:
— TG
— DTG
— ATD

Figura 31 – Termograma da TFSA de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em porcentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

C'ambissolo Háplico Tb Eutrófico típico – Horizonte A



C'ambissolo Háplico Tb Eutrófico típico – Horizonte B

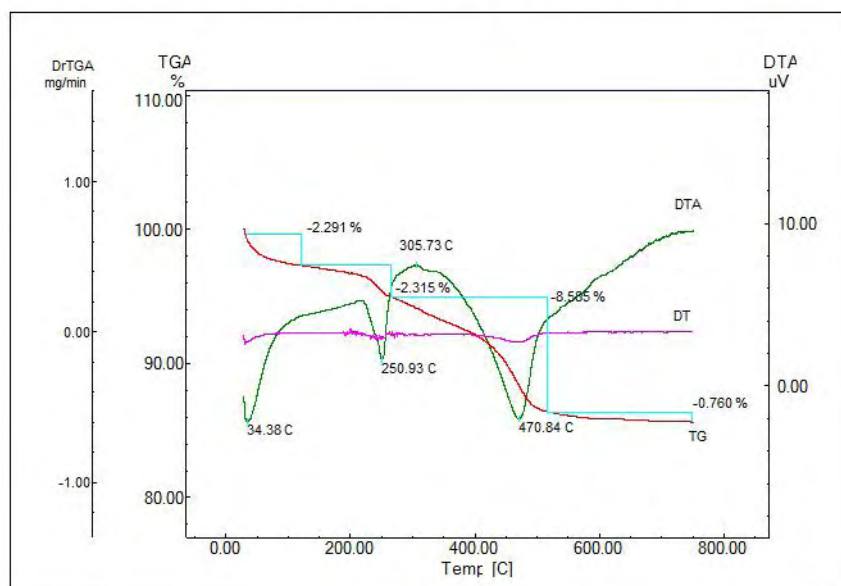


Legenda:

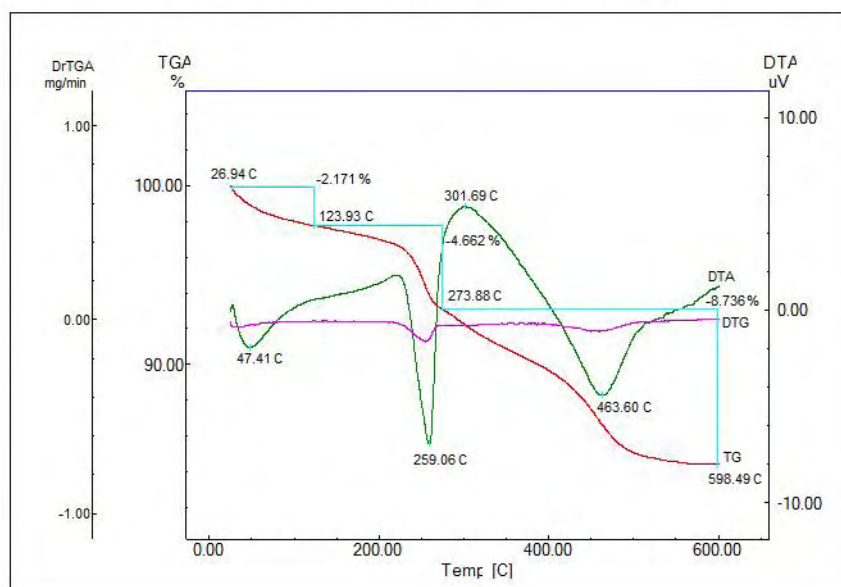
- TG
- DTG
- ATD

Figura 32 – Termograma da TFSA de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em porcentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico – Horizonte A



Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico – Horizonte B



Legenda:
— TG
— DTG
— ATD

Figura 33 – Termograma da TFSA de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico. Primeiro eixo à esquerda (Ordenada): derivada da termogravimetria (DTG ou DTGA) em mg min^{-1} ; Segundo eixo à esquerda (Ordenada): perda de massa, em porcentagem, por termogravimetria (TGA ou TG); Eixo da direita (Ordenada): diferença de energia em μV obtida por análise térmica diferencial (ATD ou DTA); Abscissa: Temperatura em $^{\circ}\text{C}$.

Por meio das análises dos termogramas é possível verificar diferenças entre Latossolos e as outras classes também avaliadas. Os primeiros apresentam pelo menos três picos ATD endotérmicos sendo eles, por ordem de ocorrência: 1) perda de água; 2) desidroxilação da gibbsita e 3) desidroxilação da caulinita. Além desses, os Latossolos também apresentaram a ocorrência de um pico exotérmico referente à oxidação da MOS. As outras classes de solos submetidas ao tratamento térmico, por sua vez, apresentaram um padrão que mostra: 1) pico endotérmico de perda de água, 2) pequeno pico endotérmico de gibbsita ou ausência do mesmo, 3) pico exotérmico de oxidação da MOS e 4) pico endotérmico relacionado à desidroxilação da caulinita. Portanto, a principal diferença registrada nos termogramas dos latossolos em relação ao Argissolo, Nitossolo e Cambissolos foi sempre relacionada à intensidade do pico endotérmico da gibbsita, situação já esperada devido ao elevado intemperismo dos primeiros.

Os solos LVdf, LVAdh, PVAd, NVe e CXe apresentaram ainda um quarto pico endotérmico, por volta de 570 °C, de pequena dimensão, provavelmente referente à fase de transição do quartzo (Plante et al., 2009). O fato da ocorrência desse pico se dar nos solos com maiores teores de areia do conjunto amostral leva a crer que a suposição anterior é verdadeira.

A observação dos termogramas permitiu a constatação de que existe uma tendência da temperatura de ocorrência dos picos de oxidação da MOS, nos Latossolos (tabela 9), ser maior do que aquelas observadas para outras classes de solos. A partir dessa observação, foi conduzida análise de correlação de Pearson (tabela 10) e ajustadas regressões para aquelas variáveis que apresentaram correlação significativa a 1 % de probabilidade (figuras 34 a 41 e tabela 11). O principal objetivo aqui foi o de verificar a associação entre características dos solos e a temperatura na qual a perda da MOS ocorre, além de estabelecer relações matemáticas entre elas.

Os coeficientes de correlação de Pearson para as 16 amostras (8 solos x 2 horizontes) mostram uma correlação direta entre a temperatura do pico exotérmico de oxidação da MOS e o grau de intemperismo dos solos. Esse fato pode ser evidenciado pelas correlações negativas ao nível de significância de 1% entre a referida temperatura e os teores de SiO₂ e caulinita, além das relações moleculares Ki e Kr. Correlação fortemente positiva com os teores de Al₂O₃ e gibbsita, além do pH KCl e do somatório dos teores de Fe₂O₃ e Al₂O₃ também foram observadas. Já ao nível de significância de

5%, o coeficiente de correlação foi positivo para os teores de Fe_d , Fe_2O_3 , TiO_2 e argila, além de negativo para a relação entre os teores de silte e argila. A 10% de probabilidade foram encontradas correlações negativas para os teores de P-rem e relações entre HU/AF e HU/(AF+AH).

Tabela 9 – Temperaturas dos picos ATD exotérmicos de oxidação da MOS para oito solos do estado de Minas Gerais.

Solo	Horizonte	Temperatura °C
LVdf	A	321.14
LVdf	Bw	299.00
LVwf	A	323.13
LVwf	Bw	345.78
LVAdh	A	313.76
LVAdh	Bw	322.81
LAW	A	365.99
LAW	Bw	361.38
PVAd	A	300.48
PVAd	Bt	303.95
NVe	A	310.27
NVe	B	292.16
CXe	A	311.66
CXe	Bi	291.90
CXd	A	301.69
CXd	Bi	305.73

Tabela 10 – Coeficientes de correlação de Pearson entre as temperaturas registradas para os picos de oxidação da MOS e características químicas de oito solos tropicais. Estão representadas apenas as associações significativas até 10 % de probabilidade.

Variável	Coeficiente de correlação
Al_2O_3	0.87**
Gibbsita	0.84**
Caulinita	-0.82**
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0.81**
pH KCl	0.78**
Ki	-0.72**
Kr	-0.72**
SiO_2	-0.71**
Fe_2O_3	0.53*
TiO_2	0.53*
Fe_d	0.52*
Silte/Argila	-0.52*
Argila	0.50*
P-rem	-0.46^
HU/AF	-0.45^
HU/(AF+AH)	-0.44^

**significativo a 1% de probabilidade; *significativo a 5% de probabilidade; ^significativo a 10%.

Tabela 11 – Regressões lineares simples ajustadas para as relações entre características dos solos e temperatura do pico ATD de oxidação da MOS (T).

Relação	Regressão ajustada
Al ₂ O ₃ x T	$T = 251,195 + 2,8819(\text{Al}_2\text{O}_3) ; R^2 = 0,7533$ e $p = 0,0001$
Gibbsita x T	$T = 295,9973 + 0,9676(\text{Gibbsita}) ; R^2 = 0,7114$ e $p = 0,0001$
Caulinita x T	$T = 368,4840 - 0,7789(\text{Caulinita}) ; R^2 = 0,6690$ e $p = 0,0001$
(Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃) x T	$T = 258,8136 + 1,6179(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) ; R^2 = 0,6619$ e $p = 0,0001$
pH KCl x T	$T = 176,7686 + 29,2988(\text{pHKCl}) ; R^2 = 0,6125$ e $p = 0,0001$
Ki x T	$T = 342,8540 - 18,1150(\text{Ki}) ; R^2 = 0,5217$ e $p = 0,0001$
Kr x T	$T = 341,7670 - 23,2015(\text{Kr}) ; R^2 = 0,5146$ e $p = 0,0001$
SiO ₂ x T	$T = 347,8500 - 1,8791(\text{SiO}_2) ; R^2 = 0,5111$ e $p = 0,0001$

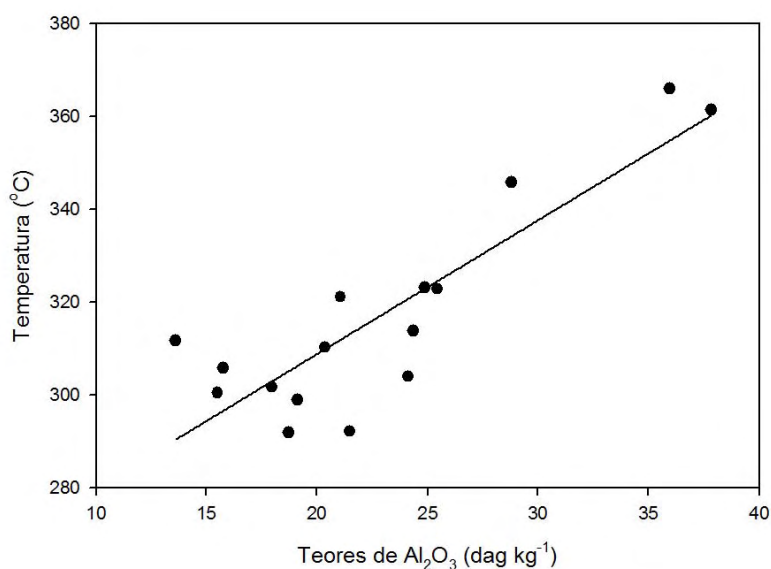


Figura 34 – Relação entre teores de Al₂O₃ e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

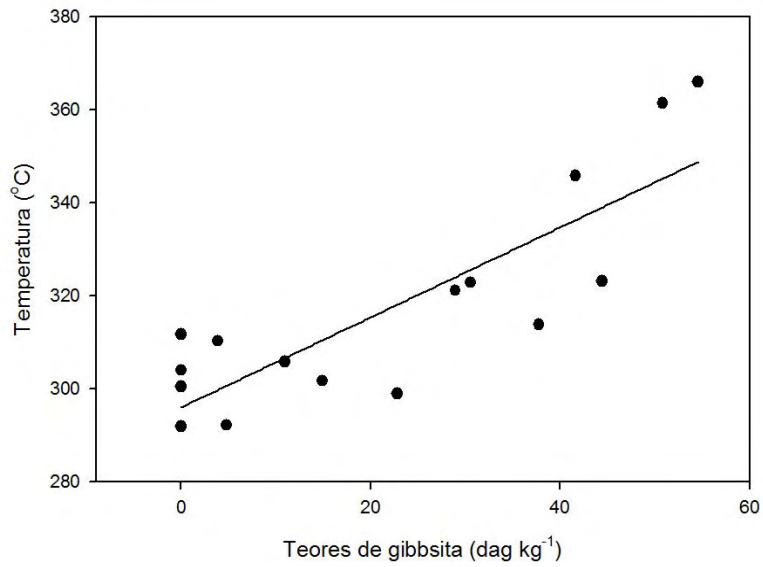


Figura 35 – Relação entre teores de gibbsita e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

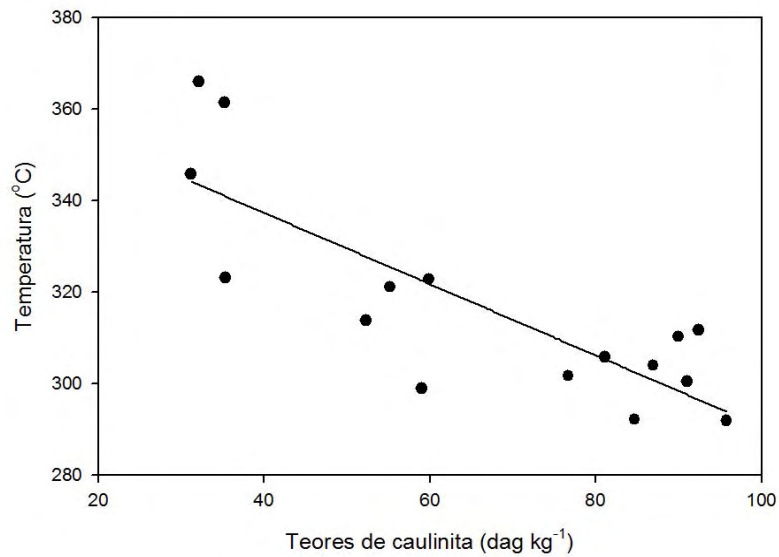


Figura 36 – Relação entre caulinita e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

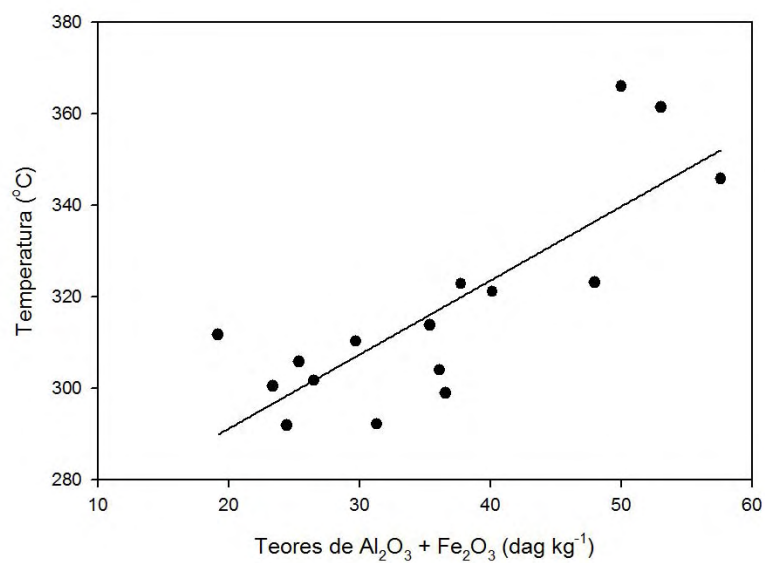


Figura 37 – Relação entre teores de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

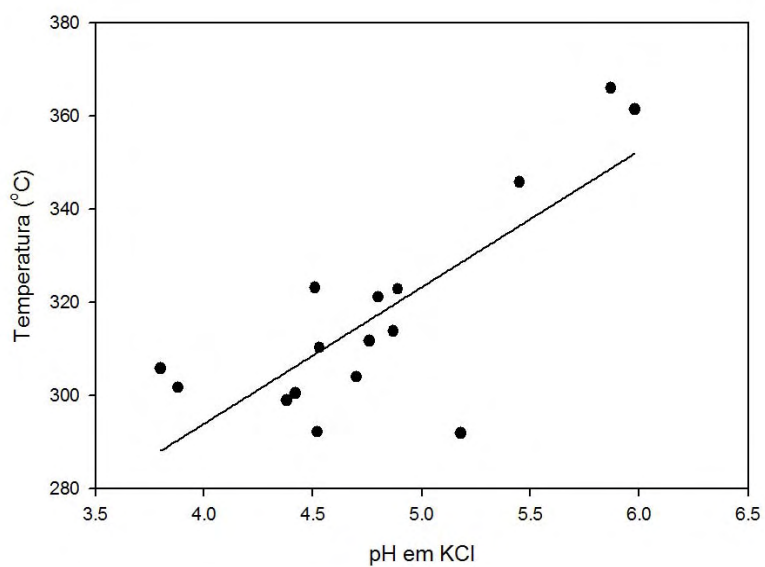


Figura 38 – Relação entre pH em KCl e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

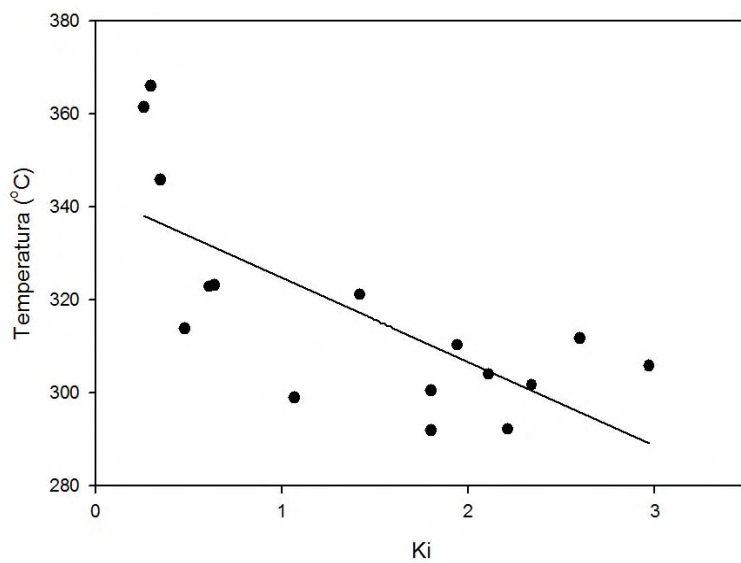


Figura 39 – Relação entre K_i e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

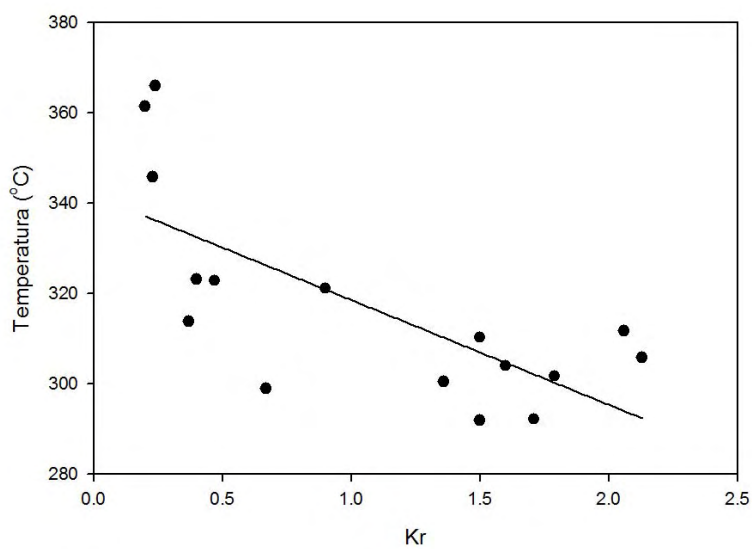


Figura 40 – Relação entre teores de K_r e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

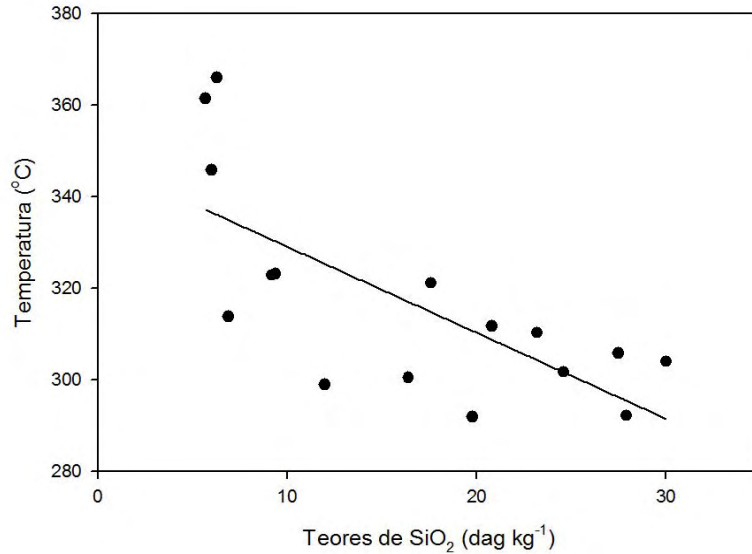


Figura 41 – Relação entre teores de SiO₂ e temperaturas de ocorrência do pico ATD de oxidação da MOS.

Para o conjunto de solos avaliado, portanto, credita-se à fração oxídica a principal responsabilidade por conferir resistência térmica à MOS. Entretanto, os dados aqui encontrados podem não refletir a realidade para outros conjuntos de solos, mineralogicamente mais homogêneos e cuja heterogeneidade do material orgânico seja maior.

Leifeld et al. (2006) não encontrou diferenças entre as temperaturas dos picos exotérmicos de oxidação MOS, obtidas por DSC, para um Chernossolo alemão submetido a diferentes sistemas de manejo. A homogeneidade mineralógica desse conjunto amostral (Chernossolo sob diferentes sistemas de manejo), portanto, permitiu que os resultados por eles encontrados indicassem que a estabilidade térmica da MOS fosse essencialmente dependente de sua recalcitrância. Essa estabilidade foi encontrada baseada na altura dos picos DSC e no calor envolvido na reação. Esses parâmetros, porém, mostraram-se correlacionados com os teores de carbono orgânico e, quando utilizados para comparar a estabilidade térmica da MOS, tiveram que ser normalizados com tais teores. Trabalhos semelhantes para solos tropicais, entretanto, seriam prejudicados pelos elevados teores de minerais como gibbsita e caulinita encontrados neles, interferindo nos padrões dos picos de oxidação da MOS. É mais prudente pensar que trabalhos que visem o estudo da estabilidade intrínseca da MOS nesses solos sejam acompanhados de tratamentos prévios para a eliminação da fração mineral e purificação

daquele orgânico ou que a principal variável utilizada seja a temperatura na qual esses picos ocorrem.

Tem sido de comum ocorrência o registro na literatura de dois ou três picos exotérmicos de oxidação da MOS em diferentes classes de solos (Leifeld et al., 2006; Critter & Airoidi, 2006). Eles estariam associados a compostos mais ou menos estáveis termicamente. Os dois picos iniciais estariam associados ao carbono orgânico e representariam compostos mais lábeis e mais recalcitrantes, respectivamente. Já o terceiro pico estaria ligado à presença de material com maiores teores de compostos aromáticos, de alta estabilidade térmica e muito provavelmente carbonizado. Dentre os três picos o primeiro é aquele onde a maior perda de MOS e, conseqüentemente, pode ser considerado como o mais importante. Nesse trabalho, esse padrão não foi comumente encontrado, possivelmente graças à interferência do pico da caulinita sobre o segundo e terceiro picos de oxidação da MOS. Entretanto, uma rápida revisão de literatura permite a observação de que existe uma tendência de os dois últimos picos de oxidação da MOS seguirem o primeiro, ou seja, quanto maior a temperatura de ocorrência do primeiro pico de oxidação da MOS, maior as temperaturas de ocorrência dos dois últimos. Todos eles variam em função do tipo de matéria orgânica e de solo. Esse fato permite, dentre outras coisas, inferir que é possível que as referidas temperaturas não sejam função apenas da recalcitrância da MOS mas, também, da ação dos componentes minerais conferindo proteção coloidal a ela. Uma boa estimativa da proteção coloidal, seja ela direta ou indireta, ainda poderia ser obtida ao se relacionar a temperatura do primeiro pico de oxidação com características dos solos, hipótese aparentemente suportada pelos resultados obtidos nesse trabalho.

Diversas são as explicações plausíveis para essa maior proteção conferida por solos mais oxídicos. Dentre elas pode-se especular a maior força de ligações eletrostáticas graças à maior ocorrência de cargas positivas em solos oxídicos, a ocorrência de troca de ligantes com óxidos de Fe, Al e Mn, pontes metálicas além da proteção física da matéria orgânica proporcionada pela microestrutura granular típica de solos (Stevenson, 1994).

Efeitos indiretos da fração argila, especialmente a oxídica, também podem estar envolvidos nas relações encontradas. É o caso, por exemplo, do controle da argila frente à formação de compostos orgânicos, alterando sua composição final (Ferris, 2005). No

caso específico desse trabalho é possível que as cargas positivas geradas pelos óxidos atraíam os compostos orgânicos negativamente carregados, aumentando o tempo de contato entre materiais orgânicos de menor peso molecular e conseqüentemente permitindo a formação de ligações intermoleculares diversas que levariam a geração de compostos supramoleculares (Picollo, 2002). Outro aspecto a se destacar é que as maiores temperaturas de oxidação da MOS foram registradas para solos em ambientes que historicamente sofrem efeitos do fogo, podendo portanto, haver em maior ou menor grau efeito de material carbonizado na resistência térmica da MOS.

Não é possível deixar de registrar, porém, que apenas baixas relações foram encontradas entre características da MOS e as temperaturas dos picos exotérmicos e que, portanto, essas hipóteses a princípio seriam menos plausíveis que aquelas relacionadas à estabilização química ou coloidal e física. Todavia, uma futura caracterização mais abrangente da MOS e da matéria orgânica carbonizada desses solos seria importante para elucidar tais questionamentos.

4.3 – Termodegradação de MOS determinada por ensaios em mufla, ajuste de regressões, além de relações entre parâmetros ajustados e características de oito solos do estado de Minas Gerais.

4.3.1 – Ajuste de regressões lineares simples

Visando ampliar o entendimento da estabilidade térmica da MOS quando da análise de amostras de solo não purificadas, bem como procurar um método menos oneroso para condução de tais ensaios, foram conduzidos experimentos em mufla para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais. Aos dados, foram ajustadas regressões lineares simples e sigmoidais, cujos parâmetros foram posteriormente submetidos à análise estatística.

As equações ajustadas por regressão linear aos dados do experimento de termodegradação, seus coeficientes de determinação e significância encontram-se na tabela 12. Já as curvas ajustadas podem ser observadas nas figuras 42 a 57. É importante aqui lembrar que a fórmula geral de ajuste de regressões lineares simples é $y = ax + b$, onde a corresponde à declividade da reta ajustada (d). É provável que essa declividade esteja ligada à resistência da MOS à termodegradação (Santos, 2007) e, por isso mesmo, ela foi a variável submetida às posteriores análises de correlação e regressão. Procurou-

se também relacionar a temperatura na qual o carbono orgânico é zero, conforme calculado pelas regressões lineares, com as características dos solos.

Tabela 12 – Equações, significância e coeficiente de determinação de regressões lineares ajustadas aos dados de experimento de termodegradação para horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais.

Solo	Horizonte	Equação	R ²	P	D	T quando C = 0
LVdf	A	$Corg = 4,6941 - 0,0101(T)$	0,9724	0,0003	-0,0101	464,7624
	B	$Corg = 1,4138 - 0,0030(T)$	0,9581	0,0007	-0,0030	471,2667
LVwf	A	$Corg = 2,5830 - 0,0055(T)$	0,9090	0,0032	-0,0055	469,6364
	B	$Corg = 1,1217 - 0,0021(T)$	0,9441	0,0012	-0,0021	534,1429
LVAdh	A	$Corg = 5,8569 - 0,0120(T)$	0,9820	0,0001	-0,0120	488,0750
	B	$Corg = 1,9395 - 0,0039(T)$	0,9230	0,0023	-0,0039	497,3077
LAW	A	$Corg = 2,6275 - 0,0049(T)$	0,8697	0,0067	-0,0049	536,2245
	B	$Corg = 1,3371 - 0,0025(T)$	0,9346	0,0016	-0,0025	534,8400
PVAd	A	$Corg = 1,9862 - 0,0037(T)$	0,9268	0,0021	-0,0037	536,8108
	B	$Corg = 1,1068 - 0,0020(T)$	0,9153	0,0028	-0,0020	553,4000
NVe	A	$Corg = 2,5304 - 0,0051(T)$	0,9348	0,0016	-0,0051	496,1569
	B	$Corg = 1,3600 - 0,0027(T)$	0,9416	0,0013	-0,0027	503,7037
CXe	A	$Corg = 2,2439 - 0,0047(T)$	0,9730	0,0003	-0,0047	477,4255
	B	$Corg = 1,3708 - 0,0026(T)$	0,9434	0,0012	-0,0026	527,2308
CXd	A	$Corg = 1,9714 - 0,0039(T)$	0,9615	0,0006	-0,0039	505,4872
	B	$Corg = 1,3937 - 0,0023(T)$	0,9423	0,0013	-0,0023	505,9565

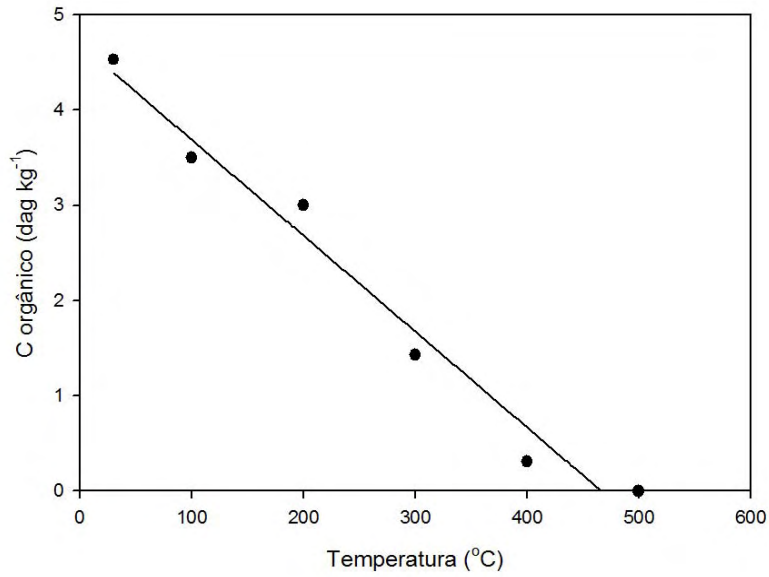


Figura 42 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Vermelho Distroférrico típico.

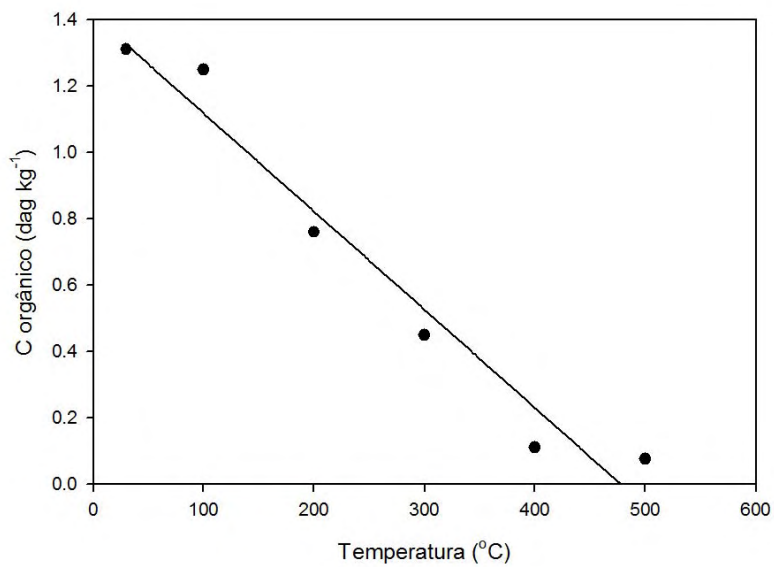


Figura 43 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Vermelho Distroférrico típico.

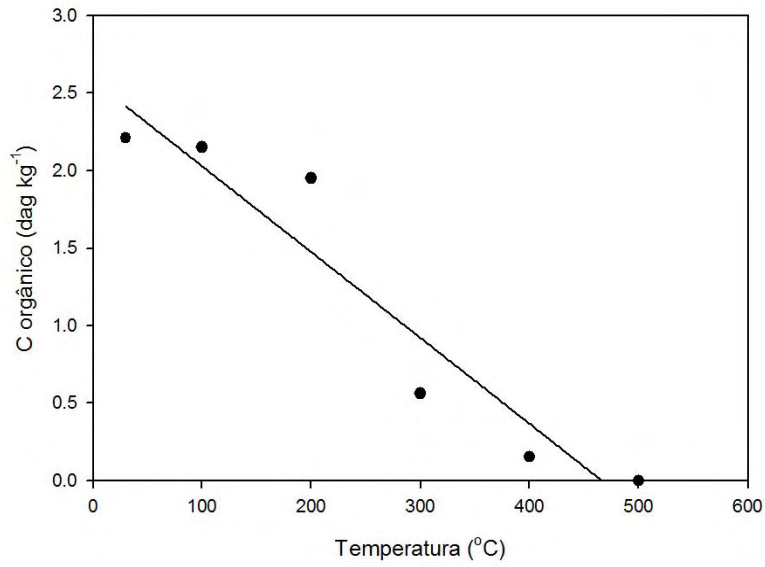


Figura 44 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Vermelho Acriférico típico.

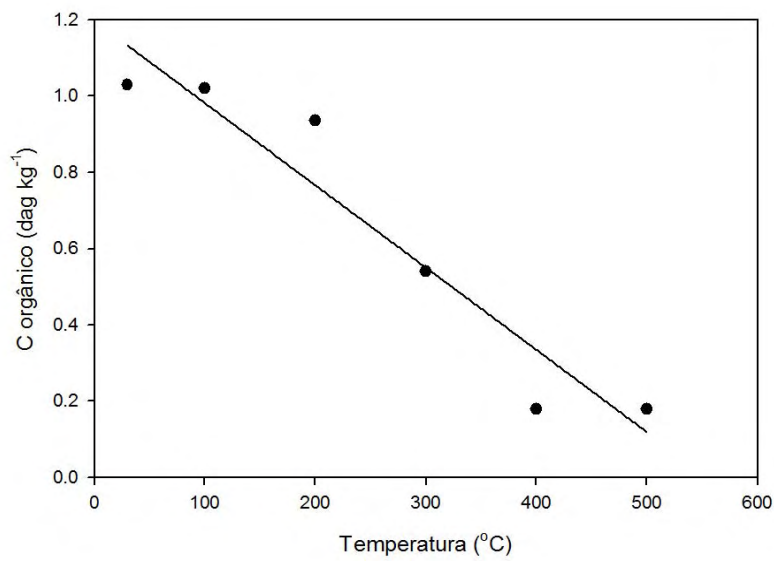


Figura 45 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Vermelho Acriférico típico.

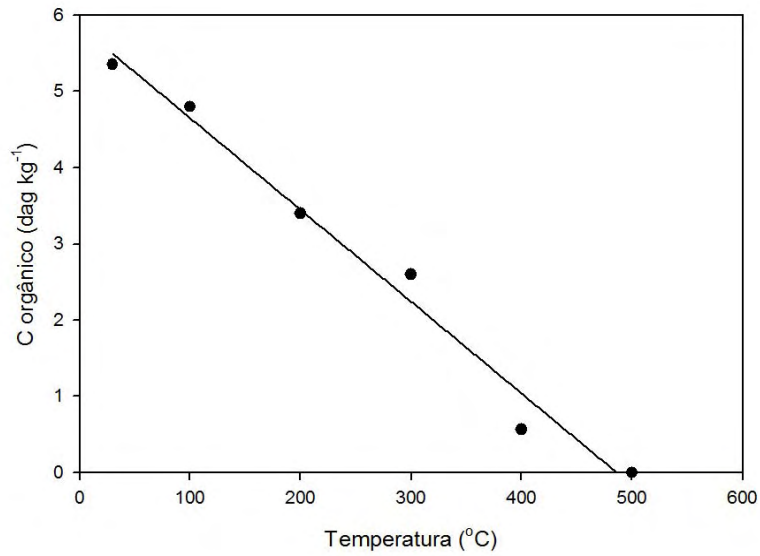


Figura 46 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico.

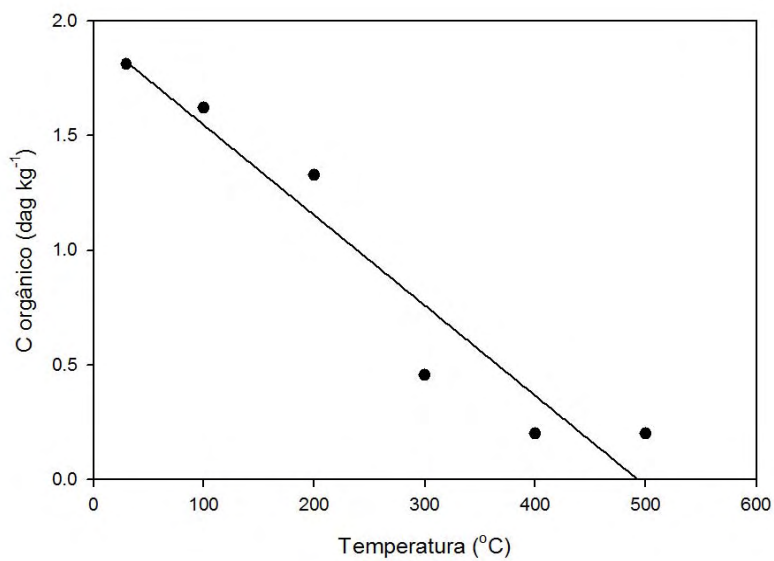


Figura 47 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico.

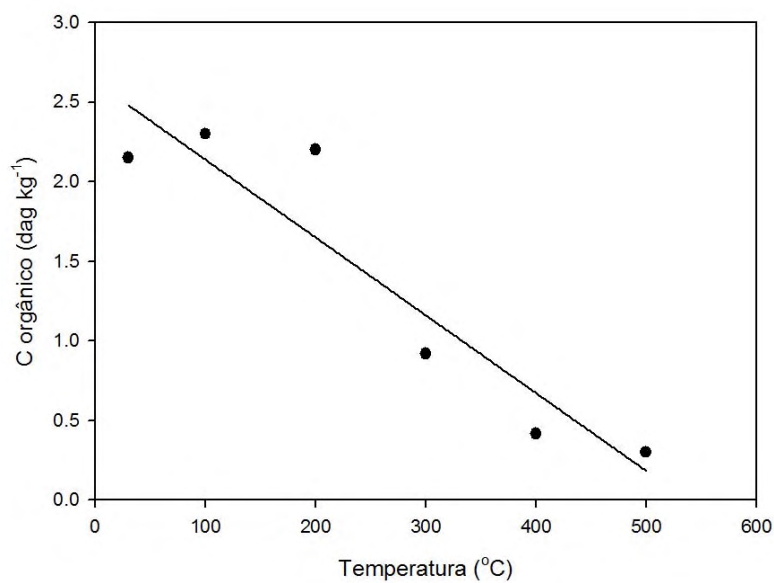


Figura 48 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.

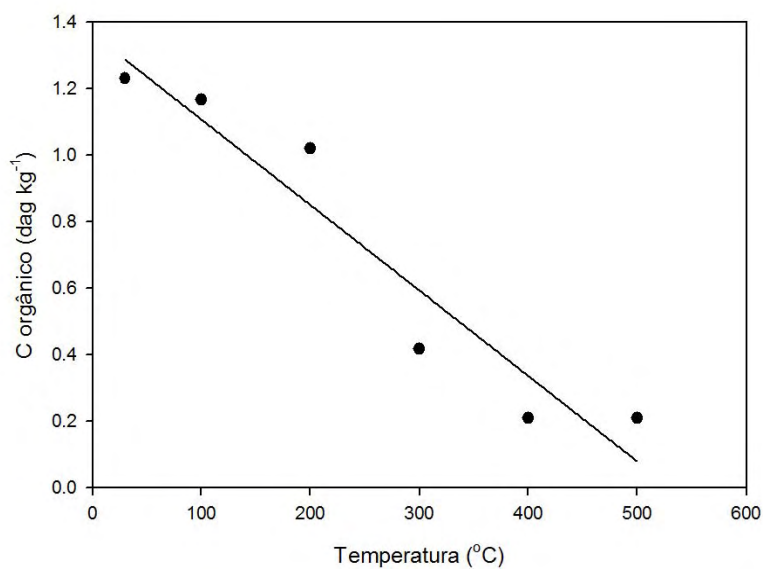


Figura 49 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.

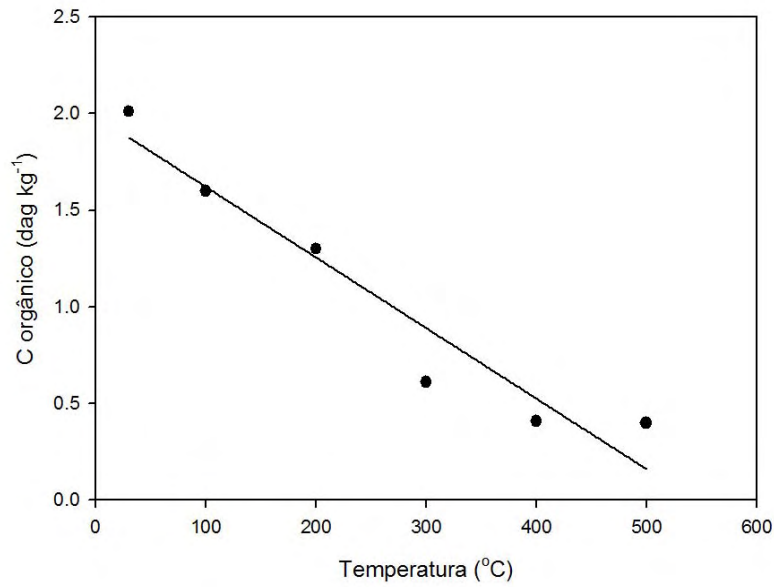


Figura 50 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

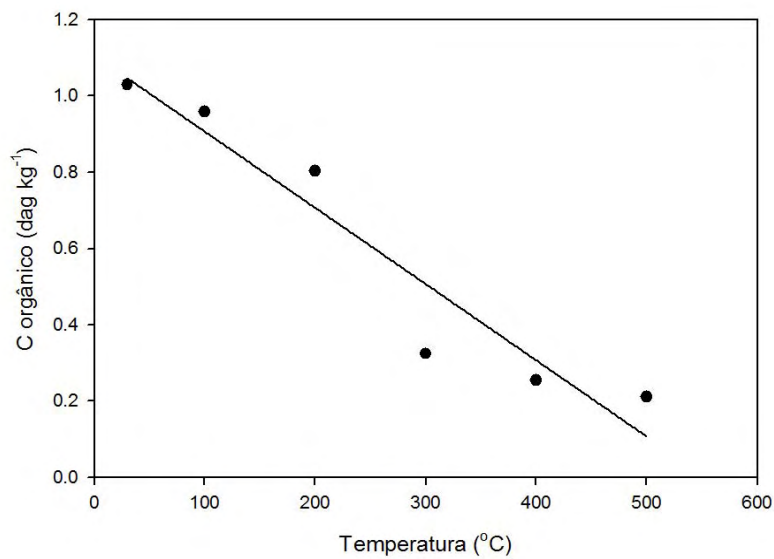


Figura 51 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

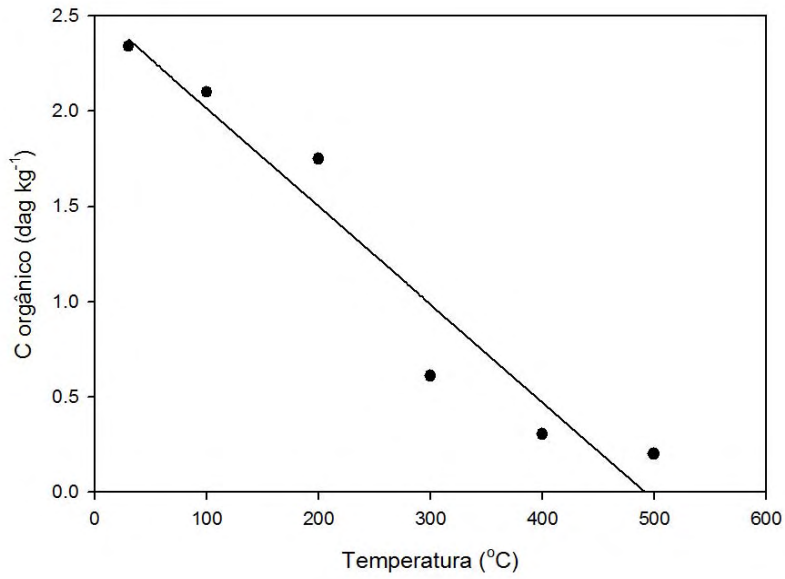


Figura 52 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico.

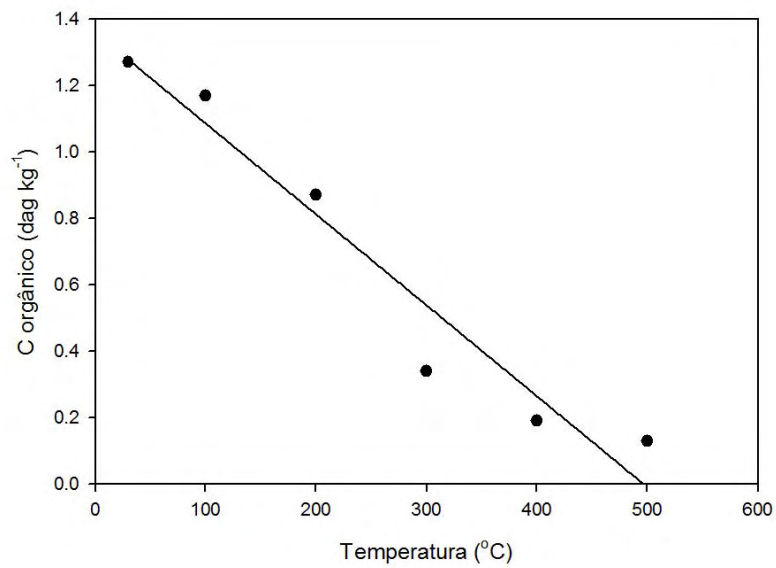


Figura 53 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico.

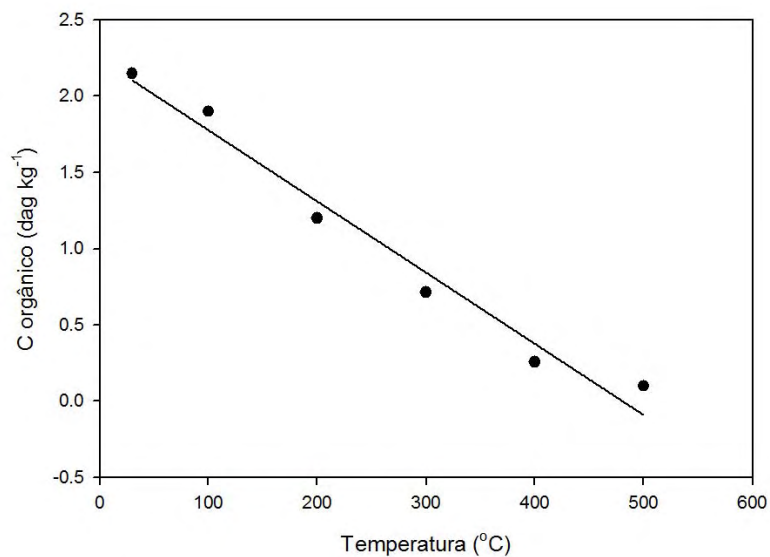


Figura 54 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico.

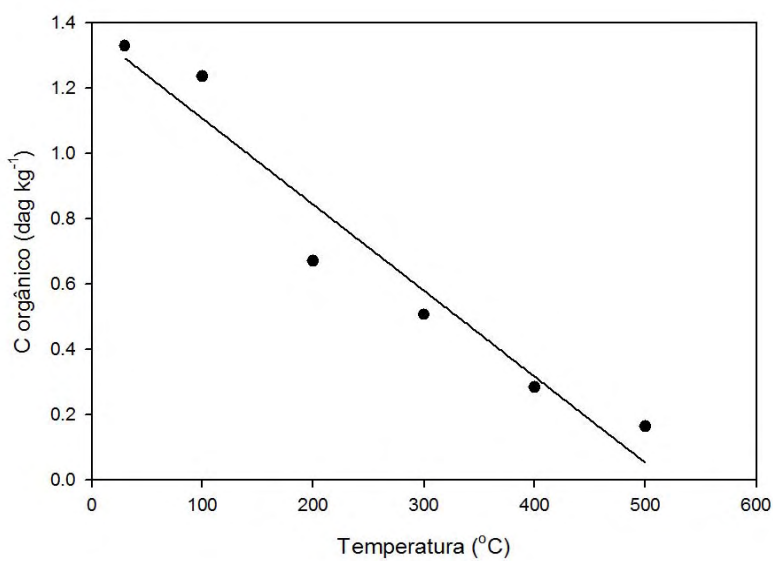


Figura 55 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico.

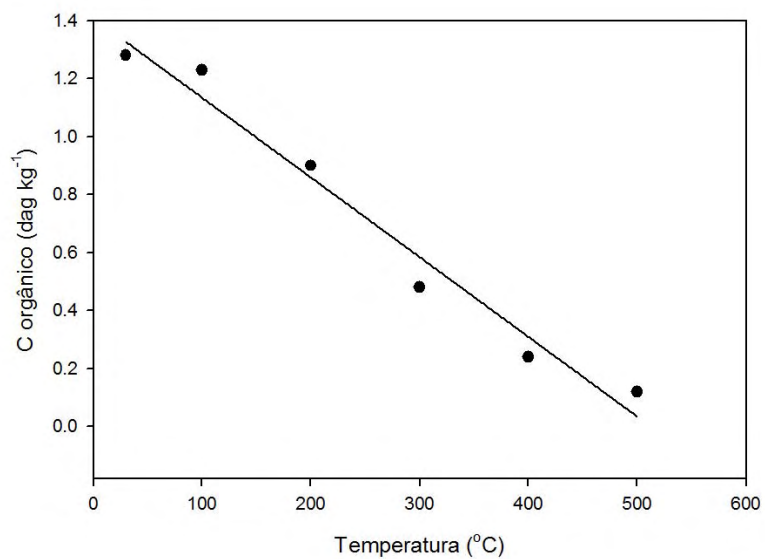


Figura 56 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico.

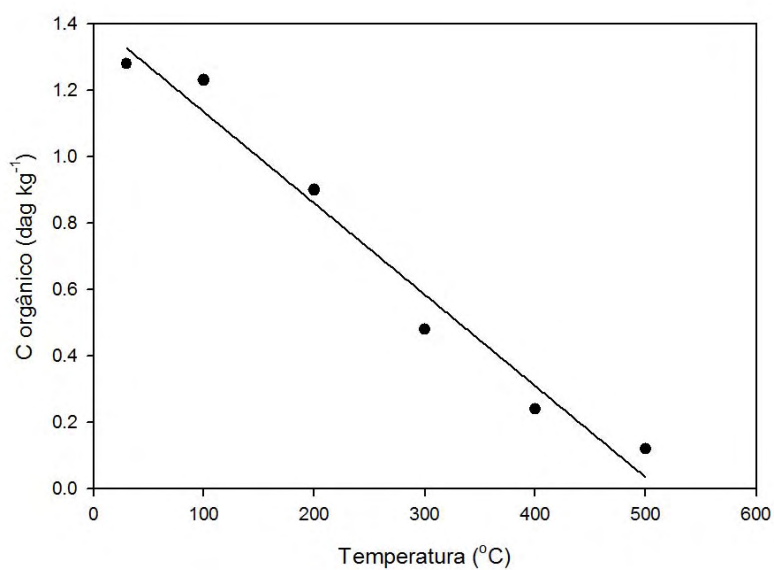


Figura 57 – Ajuste de regressão linear à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico.

De modo geral, as regressões lineares ajustadas aos dados do experimento apresentaram coeficiente de determinação (R^2) maiores que 0.9, demonstrando um bom ajuste. A única exceção foi o horizonte A do LAw que apresentou R^2 igual a 0.8697. Esses ajustes também se apresentaram altamente significativos, com P variando entre 0.0001 e 0.0067.

Além do exposto acima, as regressões lineares apresentam uma facilidade de “manuseio” peculiar, tornando-as importantes e fáceis ferramentas para descrição de fenômenos específicos.

Os coeficientes de correlação de Pearson (tabela 13) sugerem uma relação inversa entre declividade e variáveis ligadas à estabilização bioquímica da MOS. Exemplos são as fortes associações entre d e teores de C orgânico total, da fração humina, ácido fúlvico e húmico. Associações com outras variáveis como teores de K, acidez potencial (H+Al) e CTC total (T) apresentam colinearidade com os teores de carbono orgânico e, devido a isso, não serão submetidos às análises de regressão. As regressões ajustadas estão dispostas na tabela 13 e nas figuras 58 a 61.

Tabela 13 – Coeficientes de correlação de Pearson entre d e características dos horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais.

Variável	Coefficiente de correlação
C org.	-0,98**
Hu	-0,94**
AF	-0,82**
K	-0,82**
AH	-0,78**
Mg	-0,69**
H+Al	-0,69**
T	-0,68**

**significativo a 1% de probabilidade.

Nenhuma relação foi observada entre os valores de d e as temperaturas nas quais foram observadas os picos ATD de oxidação da MOS. Essa ausência de relação indica que as referidas variáveis mostram coisas distintas. Como observado no anteriormente, os picos ATD muito provavelmente refletem a ligação dos óxidos com a MOS, protegendo-a química ou fisicamente. Já os valores de d obtidos nesse trabalho devem estar ligados às características químicas da própria MOS que conferem a ela labilidade ou recalitrância.

Tabela 14 – Regressões lineares simples ajustadas para descrever a relação entre declividade da reta (d) e C orgânico, humina (HU), ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF).

Variáveis relacionadas	Regressão ajustada	R ² e significância
C orgânico x d	$d = 0,0003 - 0,0023(\text{Corg.})$	R ² = 0,9671 e p = 0,0001
HU x d	$d = 0,0003 - 0,0032(\text{HU})$	R ² = 0,8886 e p = 0,0001
AF x d	$d = -0,0023 - 0,0062(\text{AF})$	R ² = 0,6789 e p = 0,0001
AH x d	$d = -0,0014 - 0,0073(\text{AH})$	R ² = 0,6115 e p = 0,0003

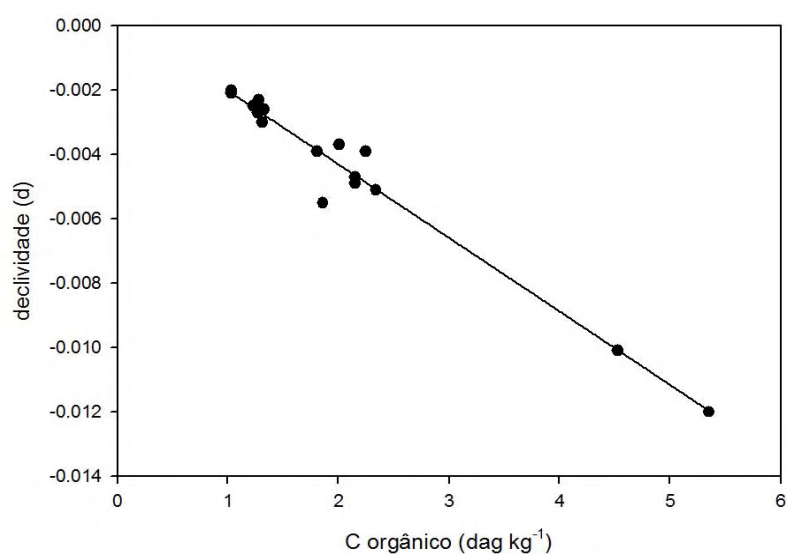


Figura 58 – Regressão linear simples ajustada entre o teor de carbono orgânico total e d.

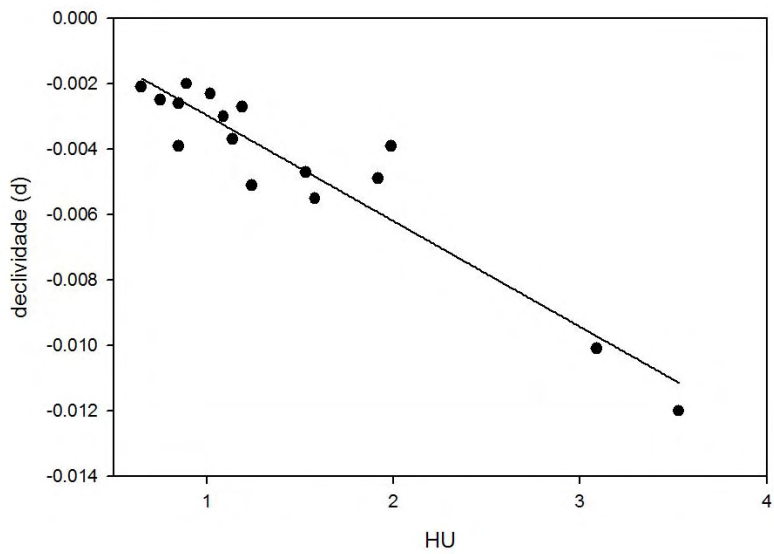


Figura 59 – Regressão linear simples ajustada entre o teor de carbono orgânico da fração humina e d.

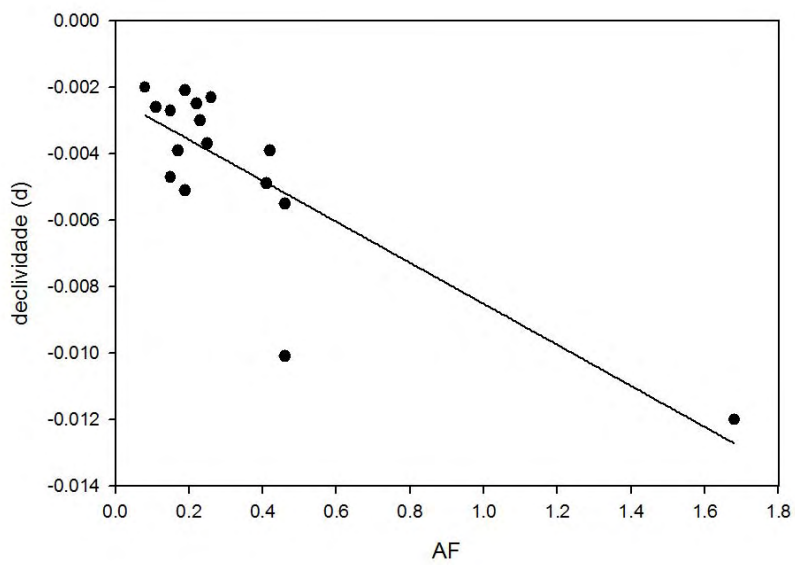


Figura 60 - Regressão linear simples ajustada entre o teor de carbono orgânico da fração ácido fúlvico e d.

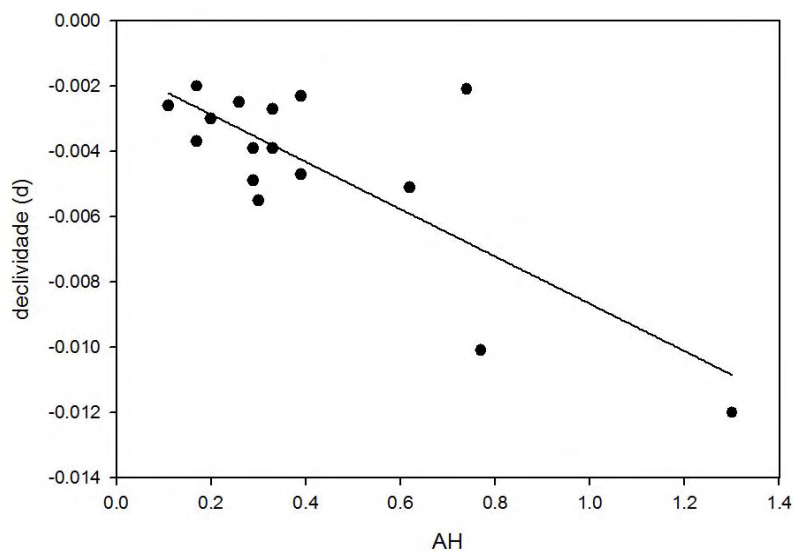


Figura 61 - Regressão linear simples ajustada entre o teor de carbono orgânico da fração ácido húmico e d.

A análise dos gráficos das regressões, entretanto, permite a observação de que dois pontos “puxam” as os coeficientes de determinação para cima. São eles os teores de C orgânico total e das frações HU, AF e AH associados às declividades dos horizontes A do LVdf e do LVAdh. Para minimizar esse efeito e obter relações matemáticas mais verdadeiras entre as variáveis, esses pontos foram retirados e os novos resultados estão dispostos na tabela 15 e nas figuras 62 e 63. As novas relações entre d e teores de carbono orgânico das frações ácido húmico e fúlvico se tornaram muito baixas e, por isso, não serão apresentadas.

Tabela 15 - – Regressões lineares simples ajustadas para descrever a relação entre declividade da reta (d) e C orgânico e humina (HU) após eliminados os dois pontos discrepantes.

Variáveis relacionadas	Regressão ajustada	R ² e significância
C orgânico x d	$d = 0,0002 - 0,0022(\text{Corg.})$	R ² = 0,7887 e p = 0,0001
HU x d	$d = -0,0011 - 0,0020(\text{HU})$	R ² = 0,5100 e p = 0,0041

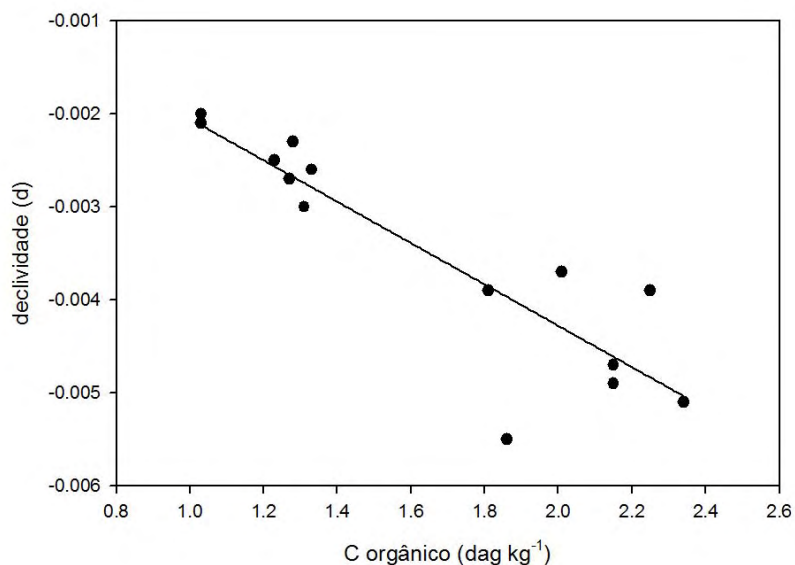


Figura 62 - Regressão linear simples ajustada entre o teor de carbono orgânico total e d, sem os pontos referentes aos horizontes A do LVdf e LVdh.

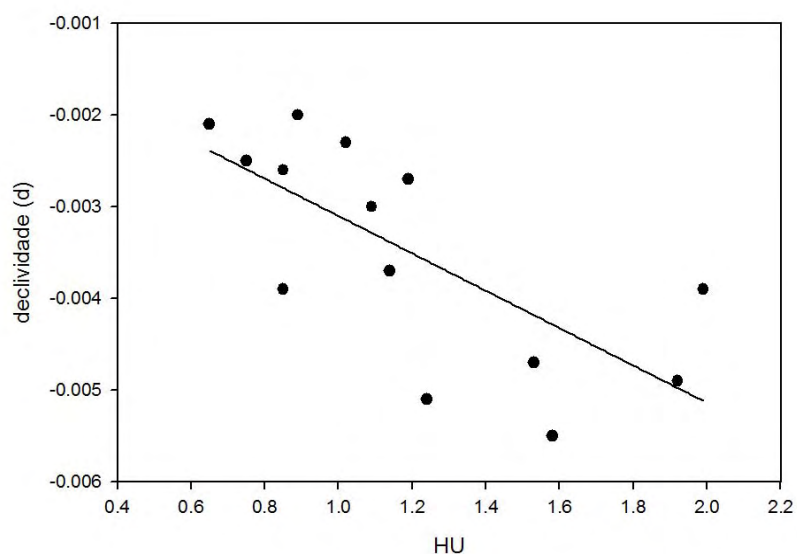


Figura 63 - Regressão linear simples ajustada entre o teor de carbono orgânico da fração humina e d, sem os pontos referentes aos horizontes A do LVdf e LVdh.

Como é possível perceber pelas análises dos dados, aparentemente a declividade da reta dos modelos lineares ajustadas aos dados obtidos por termodegradação em mufla para oito solos do estado de Minas Gerais indicam que esse parâmetro está associado, principalmente, com aqueles referentes à recalcitrância da MOS. É o que se percebe, por

exemplo, ao verificar a relação mais alta entre d e os teores de frações orgânicas mais estáveis, como a humina.

Aparentemente, essa declividade dá uma idéia da taxa de perda de MOS em função da temperatura. Isso implica dizer que, solos com maiores teores de compostos orgânicos mais recalcitrantes perderiam MOS mais lentamente que solos com matéria orgânica mais lábil. Já os resultados obtidos no item anterior, pelos dados da temperatura de ocorrência do pico exotérmico da MOS, parecem indicar que a fração oxídica atua no sentido de retardar a perda desse importante componente, com solos oxídicos perdendo matéria orgânica a temperaturas mais altas, enquanto solos mais caulíníticos a perdem a temperaturas mais baixas. Ou seja, fatores ligados à estabilidade bioquímica da MOS estariam ligados ao controle da velocidade de perda desse componente, enquanto aqueles ligados à estabilização química e/ou coloidal controlariam o quão alto deve ser o agente perturbador atuante sobre ele.

4.3.2 – Ajuste de regressões sigmoidais com 3 parâmetros

As equações ajustadas por regressão sigmoidal com 3 parâmetros aos dados do experimento de termodegradação conduzido para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais, seus coeficientes de determinação e significância encontram-se na tabela 16. Já as curvas ajustadas podem ser observadas nas figuras 64 a 79. A

fórmula geral de ajuste dessas regressões é $y = \frac{a}{1 + \exp\left(\frac{-(x - x_0)}{b}\right)}$, onde: a é a

estimativa inicial do teor de carbono orgânico total; b corresponde à declividade da reta da feição de queda da curva em S (D); x_0 é o ponto de inflexão da curva (PI).

As regressões sigmoidais com 3 parâmetros ajustadas apresentaram coeficientes de determinação (R^2) sempre superiores a 0.9. Esses coeficientes, de modo geral, também foram sempre superiores àqueles determinados pelas regressões lineares. A única exceção foi o horizonte A do LVAdh. Esses ajustes, assim como nas regressões lineares, apresentaram-se altamente significativos, com P variando entre 0.0001 e 0.0110. Porém, os valores de P foram sistematicamente maiores do que aqueles ajustados pelas regressões lineares.

Tabela 16 – Equações, significância e coeficiente de determinação de regressões lineares ajustadas aos dados de experimento de termodegradação para horizontes A e B de oito solos tropicais.

Solo	Horizonte	Equação	R ²	P
LVdf	A	$Corg = \frac{4.4845}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 240.1920)}{-72.6189}\right)}$	0.9813	0.0026
	B	$Corg = \frac{1.4850}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 216.6527)}{-83.7400}\right)}$	0.9916	0.0008
LVwf	A	$Corg = \frac{2.1966}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 265.8887)}{-33.4449}\right)}$	0.9972	0.0001
	B	$Corg = \frac{1.0737}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 307.1978)}{-69.1738}\right)}$	0.9762	0.0037
LVAdh	A	$Corg = \frac{5.5350}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 259.2967)}{-81.8331}\right)}$	0.9773	0.0034
	B	$Corg = \frac{1.8463}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 246.1970)}{-63.1334}\right)}$	0.9812	0.0026
LAW	A	$Corg = \frac{2.3188}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 294.5887)}{-52.6095}\right)}$	0.9575	0.0087
	B	$Corg = \frac{1.2733}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 278.6584)}{-63.4803}\right)}$	0.9521	0.0105
PVAd	A	$Corg = \frac{3.5635}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 73.6560)}{-171.9924}\right)}$	0.9733	0.0044
	B	$Corg = \frac{1.2507}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 233.4854)}{-118.5673}\right)}$	0.9505	0.0110

Tabela 16 – Continuação...

Solo	Horizonte	Equação	R ²	P
NVe	A	$Corg = \frac{2.3857}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 250.0444)}{-63.7264}\right)}$	0.9844	0.0020
	B	$Corg = \frac{1.3935}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 231.0316)}{-81.0768}\right)}$	0.9876	0.0014
CXe	A	$Corg = \frac{2.5642}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 195.5679)}{-97.9410}\right)}$	0.9976	0.0001
	B	$Corg = \frac{1.7566}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 193.4596)}{-120.2835}\right)}$	0.9761	0.0037
CXd	A	$Corg = \frac{2.0707}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 233.3230)}{-93.4680}\right)}$	0.9939	0.0005
	B	$Corg = \frac{1.4324}{1 + \exp\left(-\frac{(T - 246.8144)}{-91.7416}\right)}$	0.9961	0.0002

O ponto de inflexão na curva sigmóide indica uma inversão de tendência, onde se passa de uma situação de perda brusca de carbono para uma outra onde o equilíbrio está sendo alcançado. Portanto, é esperado que o valor da temperatura na qual o PI ocorre seja um valor dentro ou próximo daqueles tipicamente encontrados para os picos de oxidação da MOS (130 a 600 °C; porém na maior parte das vezes entre 200 e 400 °C; Plante et al., 2009). Ao avaliar os dados obtidos nesse trabalho, logo se percebe que os valores do ponto de inflexão (tabela 17) da maior parte dos solos está dentro de uma faixa aceitável para a ocorrência de oxidação da MOS. A única exceção foi o horizonte A do PVAd. Entretanto, não se pode precisar se essa dificuldade do modelo em representar a realidade do comportamento desse solo se dá por erros experimentais na condução do trabalho ou à dificuldade encontrada pelo software para ajustar a curva sigmóide com apenas 3 parâmetros de maneira mais representativa possível do fenômeno.

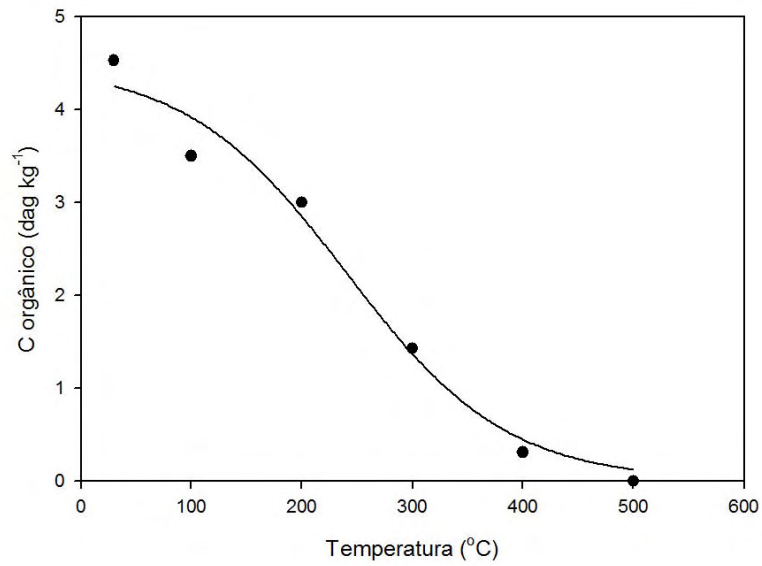


Figura 64 – Ajuste de regressão sigmoidal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Vermelho Distroférico típico.

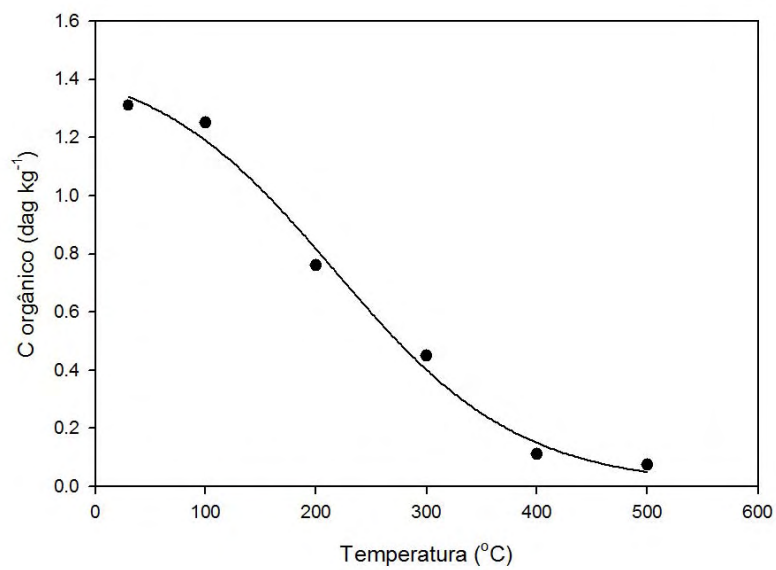


Figura 65 – Ajuste de regressão sigmoidal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Vermelho Distroférico típico.

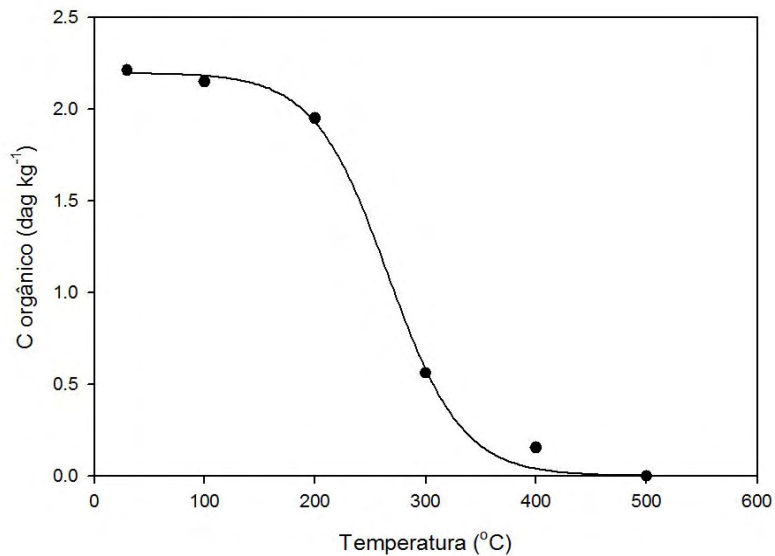


Figura 66 – Ajuste de regressão sigmoidal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Vermelho Acriférrico típico.

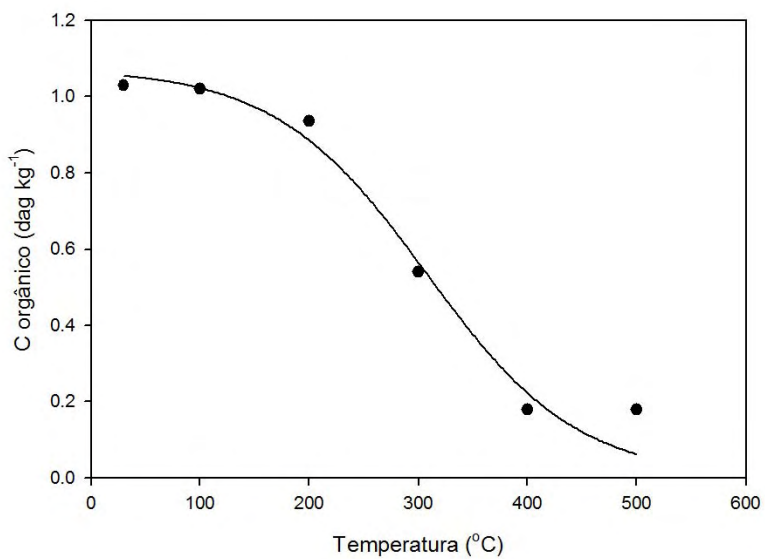


Figura 67 – Ajuste de regressão sigmoidal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Vermelho Acriférrico típico.

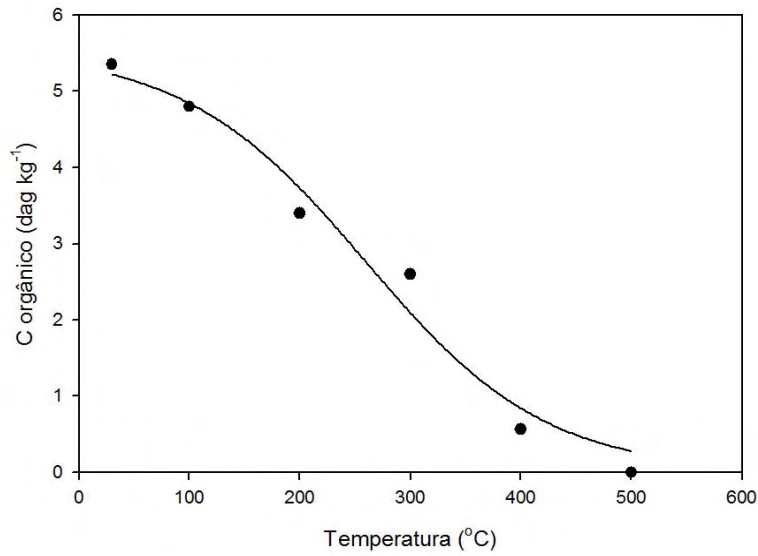


Figura 68 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico.

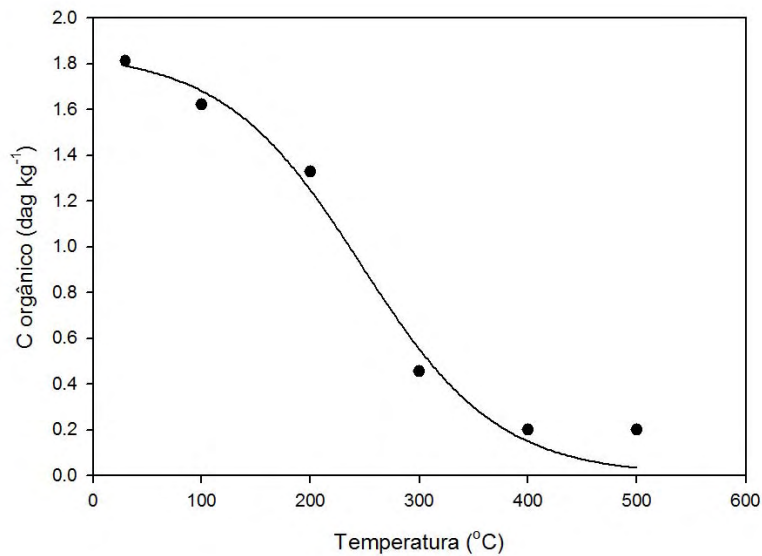


Figura 69 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico húmico.

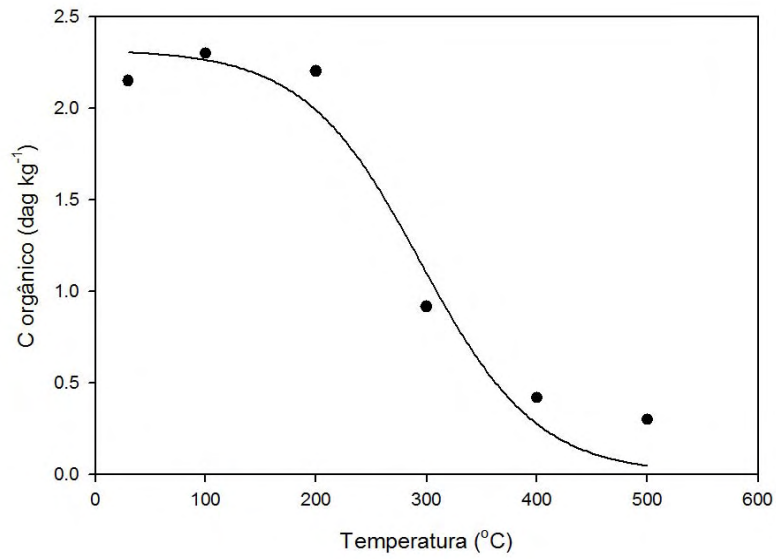


Figura 70 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.

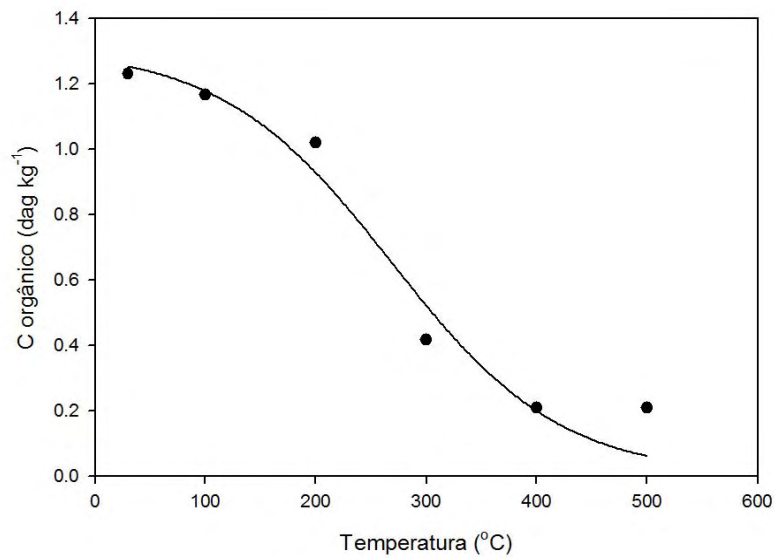


Figura 71 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Latossolo Amarelo Ácrico típico.

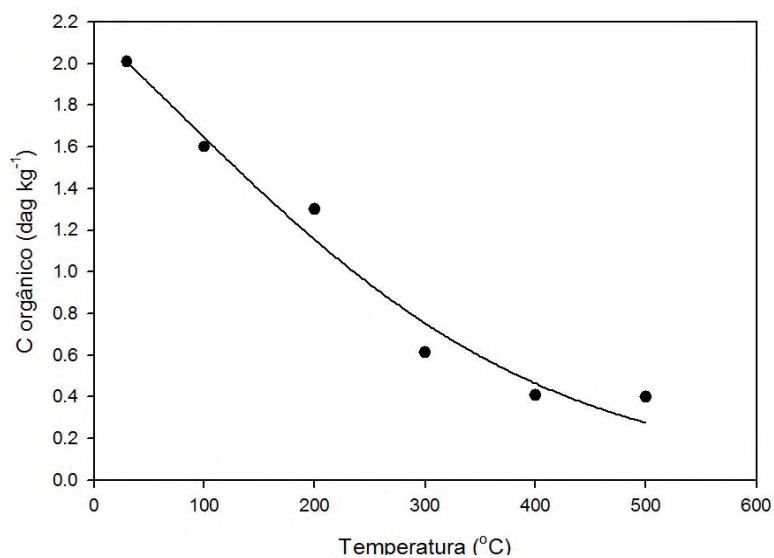


Figura 72 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

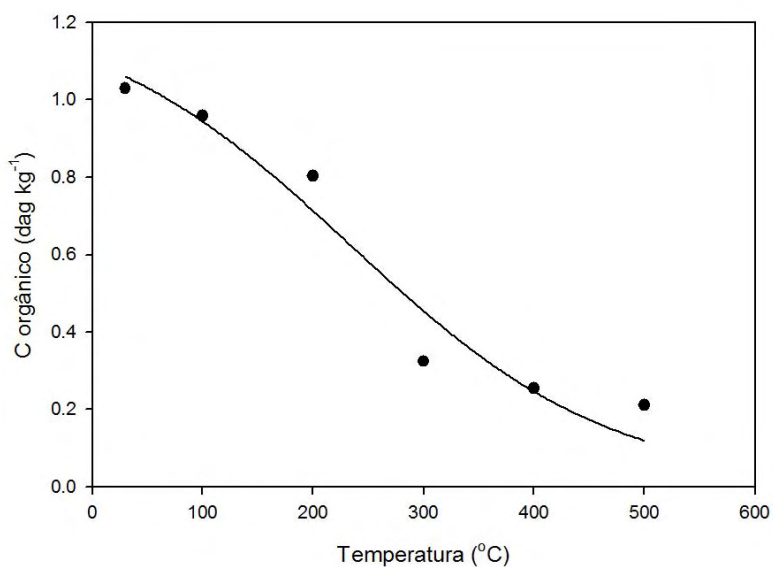


Figura 73 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico.

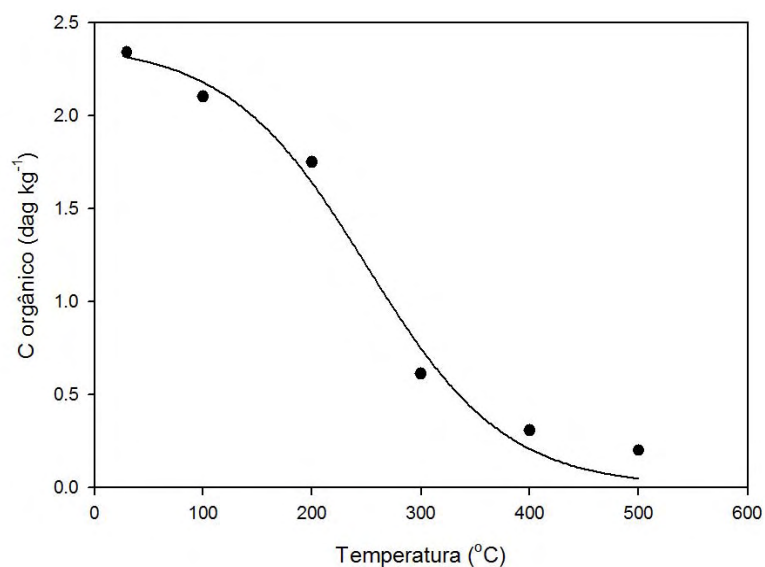


Figura 74 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico.

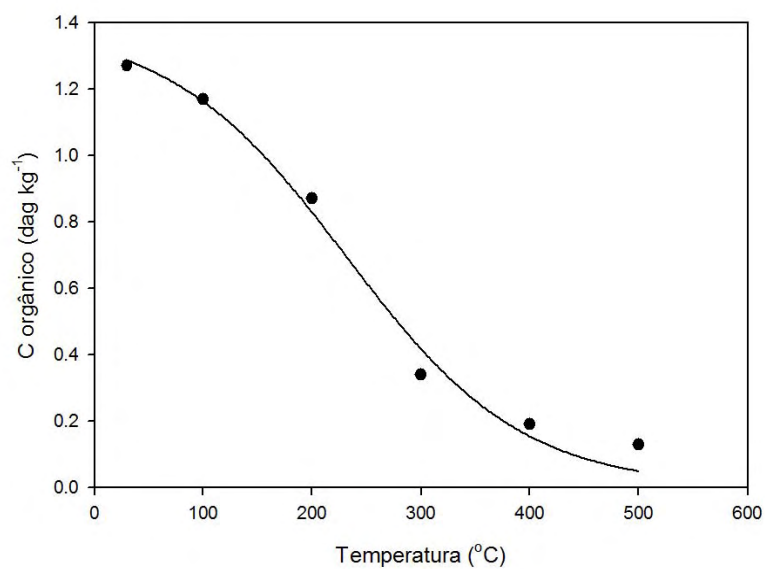


Figura 75 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Nitossolo Vermelho Eutrófico típico.

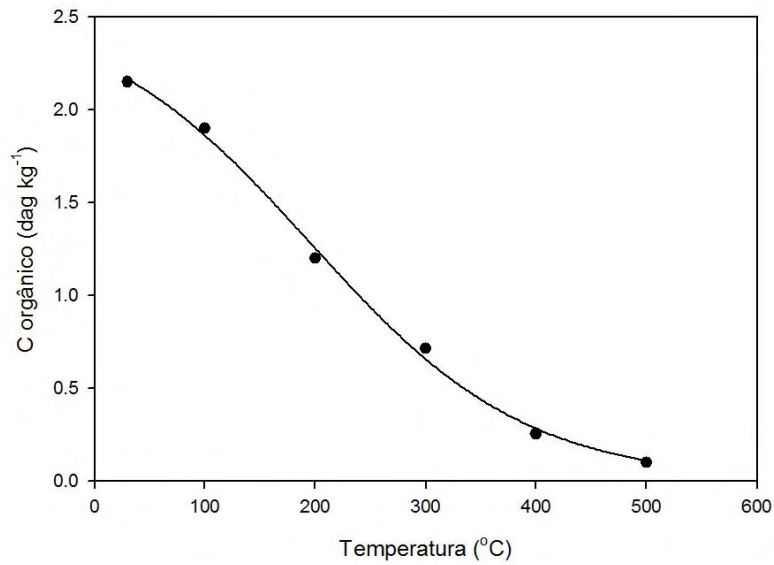


Figura 76 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte A de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico.

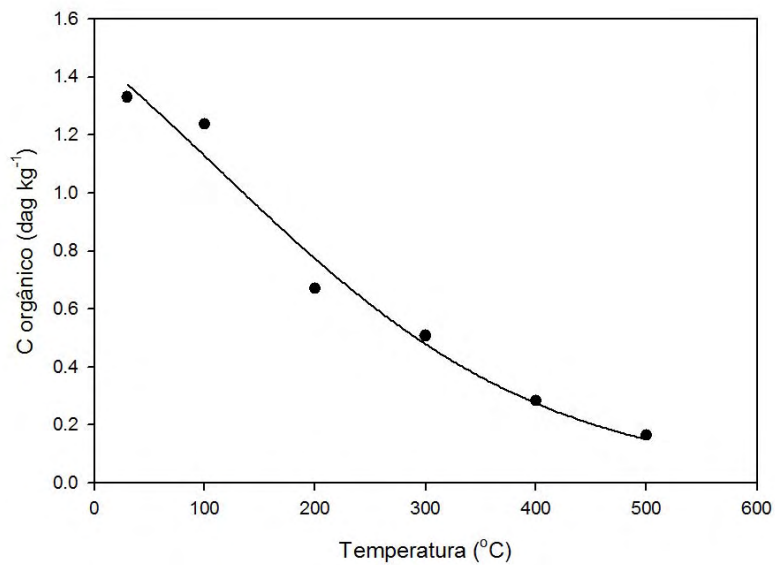


Figura 77 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Eutrófico típico.

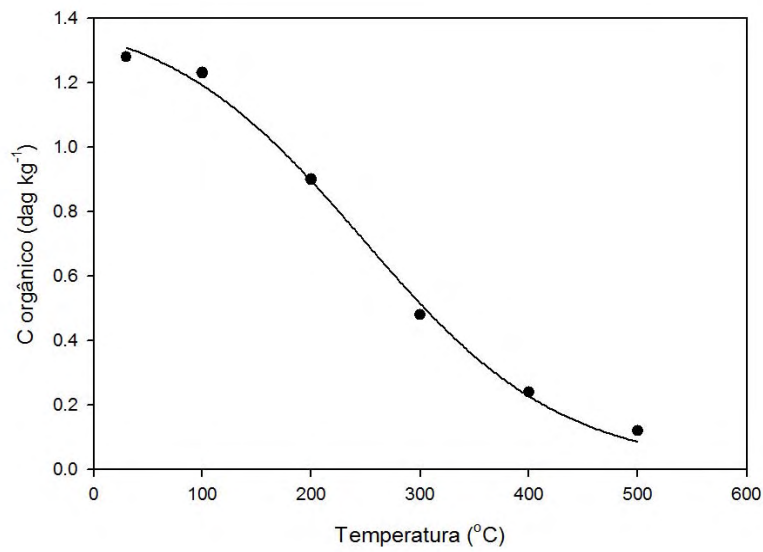


Figura 78 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico.

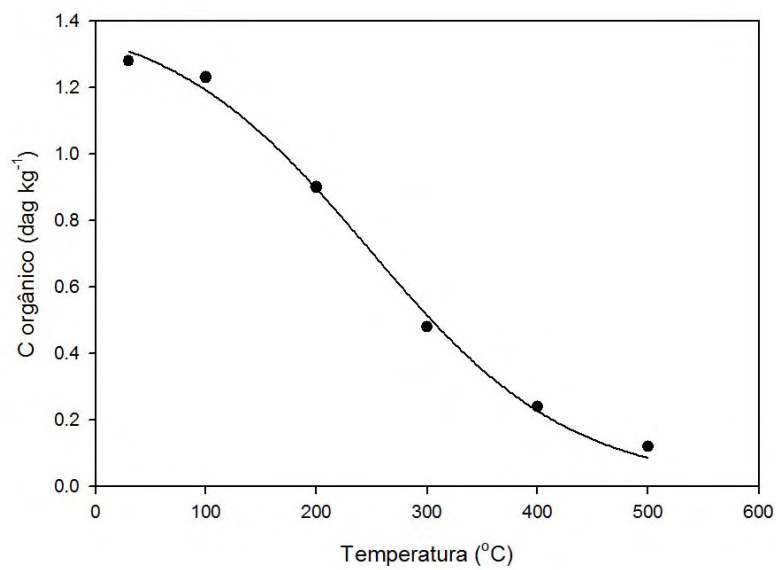


Figura 79 – Ajuste de regressão sigmoideal com três parâmetros à perda de C orgânico em função da temperatura para o horizonte B de um Cambissolo Háplico Tb Distrófico típico.

Tabela 17 – Valores das declividades da feição de queda (D) e do ponto de inflexão (PI) das curvas sigmoidais com 3 parâmetros ajustadas aos dados de termodegradação de MOS para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais.

Solo	Horizonte	D	PI
LVdf	A	-72.6189	240.1920
	B	-83.7400	216.6527
LVwf	A	-33.4449	265.8887
	B	-69.1738	307.1978
LVAdh	A	-81.8331	259.2967
	B	-63.1334	246.1970
LAW	A	-52.6095	294.5887
	B	-63.4803	278.6584
PVAd	A	-171.9924	73.6560
	B	-118.5673	233.4854
NVe	A	-63.7264	250.0444
	B	-81.0768	231.0316
CXe	A	-97.9410	195.5679
	B	-120.2835	193.4596
CXd	A	-93.4680	233.3230
	B	-91.7416	246.8144

A principal vantagem dos modelos sigmoidais em relação àqueles lineares é o melhor ajuste das curvas. Esse foi observado tanto pelos maiores R^2 registrados quanto pela visualização delas e já havia sido constatado também por Guedes (2008). Porém, os dados obtidos por esse autor para solos altimontanos, com maiores teores de carbono orgânico que a maioria dos solos aqui utilizados, mostram patamares mais claros, seja superior ou o inferior. A distribuição dos pontos de dispersão da maioria dos gráficos sugere a existência desses patamares, o primeiro relacionado ao tampão inicial à perda de carbono e o segundo à estabilização final em teores extremamente baixos ou, em alguns casos, em zero. Entre esses dois patamares observa-se uma feição praticamente retilínea com declividade variável e diretamente proporcional ($PI = 355.4134 + 1.4134(D)$; $R^2 = 0.7423$ e $P = 0.0001$) à temperatura do ponto de

inflexão (figura 80). Essa feição se torna mais característica nos solos oxídicos, que apresentam um claro patamar inicial, cuja estabilidade do C provavelmente é muito grande. Já em solos cauliniticos essa diferenciação em patamares se torna mais problemática, até chegar à situação extrema da falta de ajuste dos dados referentes ao horizonte A do argissolo, provavelmente relacionada também aos menores teores de argila dele. Aparentemente, portanto, a aplicação de modelos sigmoidais para descrição do fenômeno de termodegradação seria mais satisfatória no caso de solos que apresentam uma capacidade tampão inicial, seja por efeito da presença de material orgânico recalcitrante (Guedes, 2008) ou de fatores que levem a uma forte estabilização química e ou coloidal inicial.

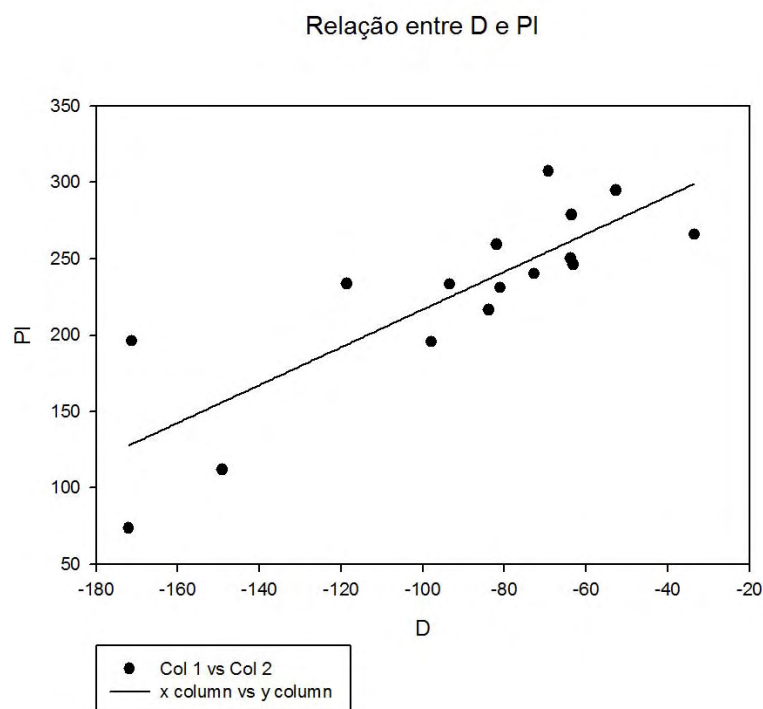


Figura 80 – Relação entre o Ponto de Inflexão (PI) e a Declividade da feição de queda (D) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de 8 solos tropicais.

Devido à grande discrepância entre o valor de PI observado para o horizonte A do PVAd em relação aos outros solos avaliados, além da já citada falta de lógica funcional do mesmo, os dados relativos à ele não foram computados quando do cálculo dos coeficientes de correlação de Pearson e nas análises de regressão. Os coeficientes de correlação entre a declividade (D) e as características dos solos (tabela 18) mostraram-se influenciados, sobretudo por variáveis ligadas ao intenso intemperismo,

principalmente aos teores de óxidos. Essa afirmação é reforçada pelos coeficientes positivos, a 1 % de significância, com os teores de gibbsita e somatório dos óxidos de Fe e Al determinados pelo ataque sulfúrico, além dos negativos com o índice Kr e com os teores de caulinita. Já os coeficientes de correlação entre PI e características dos solos mostraram influência ainda mais forte da fração oxídica, evidenciado por aqueles positivos, a 1% de probabilidade, com os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , somatório dos óxidos de Fe e Al, Fe_d e gibbsita. Ainda foram registrados, nesse caso, coeficientes negativos com os teores caulinita, relação Fe_o/Fe_d , além dos índices Ki e Kr.

Tabela 18 – Coeficientes de correlação de Pearson entre D e PI com características dos horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

Variável	Coeficiente de correlação (em relação à D)	Coeficiente de correlação (em relação à PI)
Ki	-	-0,67**
Kr	-0.66**	-0,69**
Gibbsita	0.76**	0,81**
Caulinita	-0.74**	-0,82**
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,65**	0,86**
Fe_d	-	0,67**
Fe_o/Fe_d	-	-0,67**
Fe_2O_3	-	0,67**
Al_2O_3	-	0,79**

**significativo a 1% de probabilidade.

Os ajustes das regressões lineares (tabela 19 e figuras 81 a 86) mostram a relação mais expressiva entre PI e D com variáveis que relacionadas ao intenso intemperismo e, principalmente, com os teores de óxidos. Todo esse conjunto de informações leva a crer que, assim como discutido para as temperaturas do pico exotérmico ATD de oxidação da MOS, os valores de PI e D também estão relacionados à proteção química e/ou física conferida pelos óxidos de ferro e alumínio. Além disso, é importante ressaltar que os solos que apresentaram maior temperatura do PI são aqueles que também apresentaram maiores declividades. Isso leva a crer que o colapso dos óxidos ou da estrutura por eles formada levaria a uma rápida perda da MOS, principalmente em solos como oxídicos.

Tabela 19 – Equações ajustadas para relações entre os parâmetros ajustados D e PI com características de oito solos do estado de Minas Gerais.

Variáveis relacionadas	Equação	R ²	P
Gibbsita x D	$D = -99,9097 + 0,9009(\text{Gibbsita})$	0,5701	0,0011
Caulinita x D	$D = -31,8071 - 0,7331(\text{Caulinita})$	0,5526	0,0015
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ x PI	$PI = 156,6994 + 2,4339(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$	0,7109	0,0001
Al ₂ O ₃ x PI	$PI = 159,3793 + 3,7251(\text{Al}_2\text{O}_3)$	0,6178	0,0005
Gibbsita x PI	$PI = 215,6460 + 1,3225(\text{Gibbsita})$	0,6497	0,0003
Caulinita x PI	$PI = 317,8751 - 1,1112(\text{Caulinita})$	0,6714	0,0002

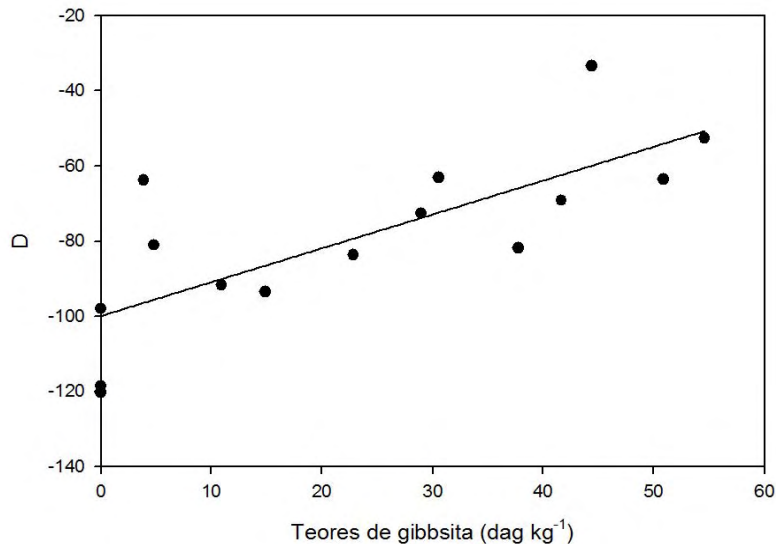


Figura 81 – Relação entre a Declividade da feição de queda (D) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais e teores de gibbsita. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

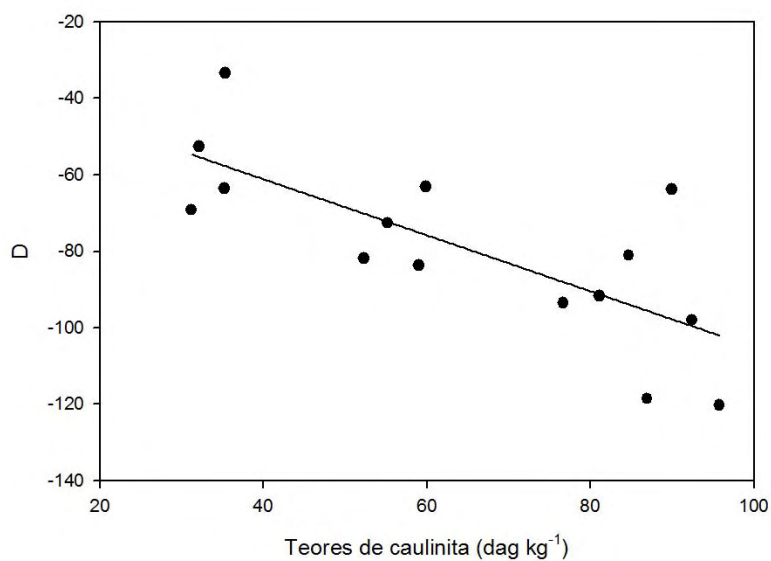


Figura 82 – Relação entre a Declividade da feição de queda (D) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais e teores de caulinita. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

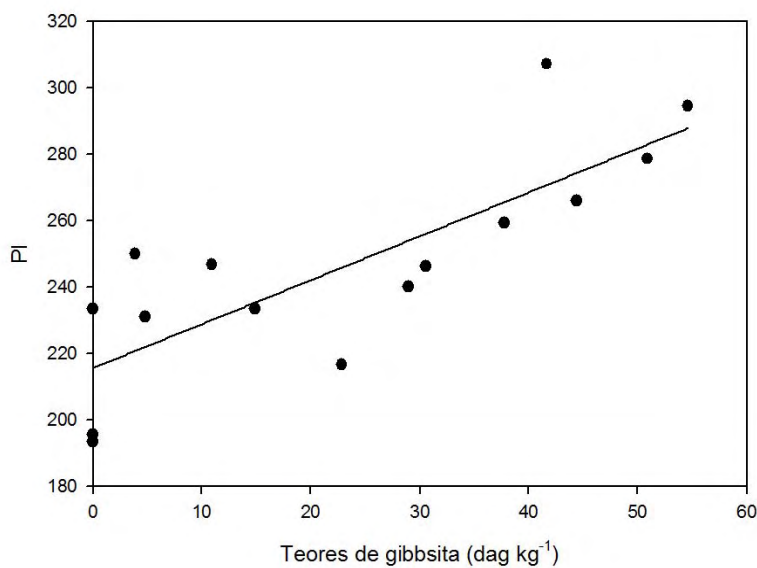


Figura 83 – Relação entre o ponto de inflexão (PI) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais e teores de gibbsita. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

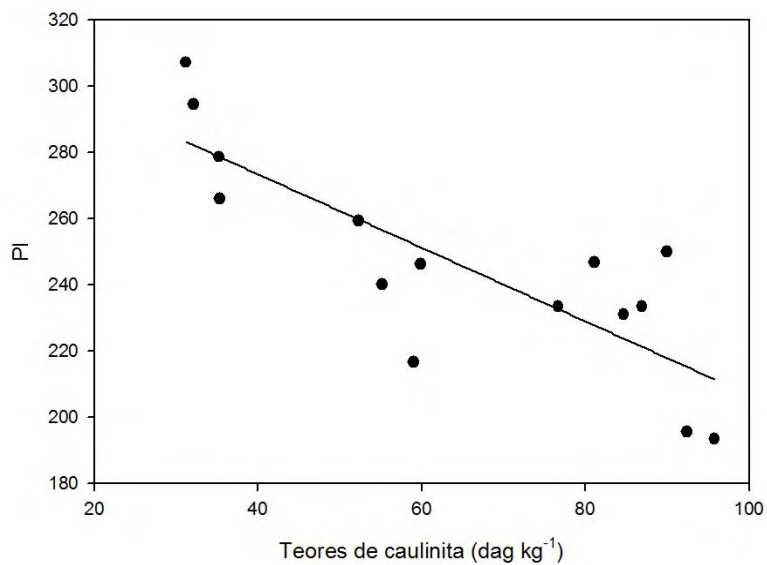


Figura 84 – Relação entre o ponto de inflexão (PI) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais e teores de caulinita. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

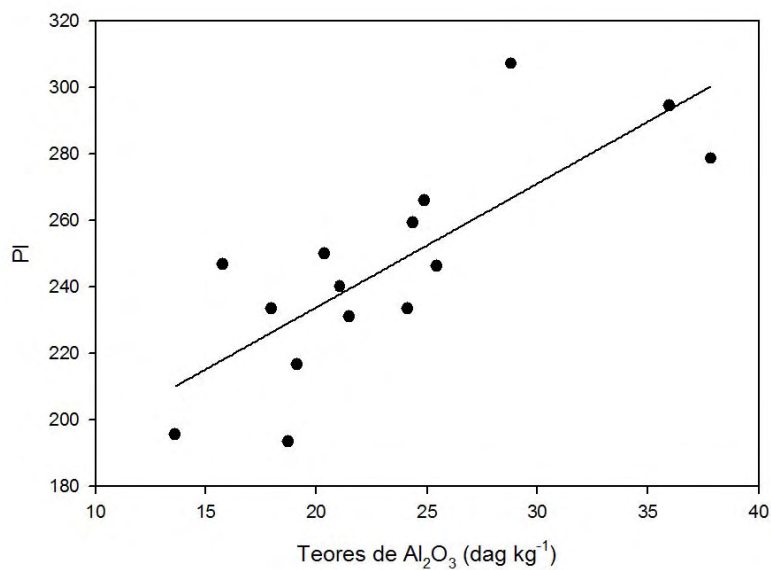


Figura 85 – Relação entre o ponto de inflexão (PI) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais e teores de Al₂O₃. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

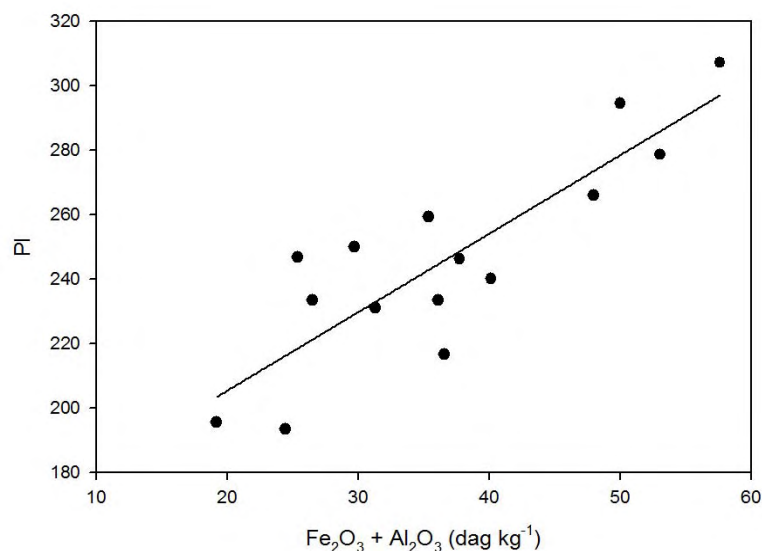


Figura 86 – Relação entre o ponto de inflexão (PI) das curvas sigmóides ajustadas para os horizontes A e B de oito solos do estado de Minas Gerais e soma dos teores de óxidos de ferro e alumínio extraídos pelo ataque sulfúrico. Observação: foi excluído dessa análise o horizonte A do PVAd.

Assim como Santos (2007) e Guedes (2008), os resultados desse trabalho não deixam dúvidas quanto à participação de aspectos relacionados à recalcitrância da matéria orgânica e, principalmente, daquela referente à fração oxídica na estabilização da MOS. Os resultados aqui obtidos ainda permitem inferir que aspectos relacionados à estabilização bioquímica da MOS possivelmente controlam a taxa de decomposição quando submetidas à termodegradação, enquanto aqueles relacionados à estabilização química e/ou coloidal permitem o retardamento da perda de carbono.

Além disso, o ajuste de modelos sigmoidais consorciados com o ajuste de regressões lineares simples parece permitir, pela análise dos parâmetros ajustados, que inferências sejam feitas sobre aspectos relacionados à estabilidade bioquímica e química da MOS. Dessa forma, os ensaios de termodegradação em mufla apresentam-se como uma alternativa de menor custo para a condução de experimentos que visem a verificação da estabilidade térmica da MOS.

5 - CONCLUSÕES

A aplicação de termoanálises para os oito solos do estado de Minas Gerais revelou uma forte relação entre a estabilidade térmica das amostras avaliadas e os teores de óxidos, sobretudo a gibbsita. É bem provável que essa proteção a partir dos óxidos se dê graças aos mecanismos de troca de ligantes ou pela proteção física por essa fração mineral. Menos provável, mas, porém também possível, são a formação de pontes metálicas, a influência da fração oxídica na gênese de compostos orgânicos mais estáveis ou até a presença de material carbonizado.

Os ajustes de regressões lineares e sigmoidais aos dados de termodegradação em mufla mostraram aspectos interessantes, até então não contastados. A declividade da reta nos ajustes lineares simples aparentemente estão ligados à fatores que levam à estabilização bioquímica. Esses fatores, muito provavelmente, controlam a taxa de decomposição térmica das amostras avaliadas. Já os parâmetros declividade da feição de queda da curva s e ponto de inflexão dos modelos sigmoidais mostraram-se associados com fatores que levam à estabilização química ou coloidal da MOS. Eles, por sua vez, provavelmente estão ligados ao retardamento da perda de carbono, uma vez que estiveram diretamente ligados à temperatura em que essa perda ocorrerá. Solos mais oxídicos perderam carbono em temperaturas mais altas, enquanto os caulíníticos apresentaram perda em temperaturas mais baixas.

Os ajustes sigmoidais apresentaram-se de maneira mais adequada para solos oxídicos, onde foram encontrados dois claros patamares de estabilidade. O primeiro, muito provavelmente, está ligado à capacidade tampão do solo em perder carbono orgânico frente à decomposição térmica, enquanto o segundo representa a estabilização final em formas mais recalcitrantes de MOS. Os solos caulíníticos apresentaram maior

dificuldade no ajuste desses modelos sigmoidais, apresentando feições diferenciadas em relação àqueles oxídicos e outros com maiores teores de carbono orgânico, além de presença marcante de matéria orgânica de maior estabilidade, estudados por Guedes (2008).

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albuquerque Filho, M. R., Muggler, C. C., Schefer, C. E. G. R., Ker, J. C., Santos, F. C. Solos com morfologia latossólica e caráter câmbico na região de Governador Valadares, Médio Rio Doce, Minas Gerais: Gênese e Micromorfologia. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 259-270, 2008.
- Almeida, J. R. Cronossequência de solos originados de rochas pelíticas do Grupo Bambuí. Viçosa: UFV, 1979. Dissertação (Solos e Nutrição Vegetal) – Universidade Federal de Viçosa. 150 p.
- Alvarez V., V. H., Novais, R. F., Barros, N. F., Cantarutti, R. B., Lopes, A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro, A. C., Guimarães, P. T. G., Alvarez V., V. H. (Eds.). *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação*. Viçosa: CFSEMG, 1999. p. 30-35.
- Andrade, F.V., Schaefer, C. E. G. R., Corrêa, M. L. T., Mendonça, E. S. Carbon stocks in Brazilian Latosols (Oxisols) from different morphoclimatic regions and management systems. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 35 (15, 16), 2125–2136, 2004.
- Batjes, N. H. Soil data for land suitability assessment and environmental protection in Central and Eastern Europe – The 1:2500000 scala SOVEUR project. *The Land*, 5, 51-68, 2001.
- Batjes, N. H. Total carbon and nitrogen in the soils of the world. *European Journal of Soil Science*, 41, 151 - 163, 1999.
- Bayer, C., Martin-Neto, L., Mielniczuk, J., Payinato, A., Dieckow, J. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soils under no-till. *Soil Tillage Research*, 86, 237-245, 2006.
- Bell, M. J.; Worrall, F. Estimating a regions soil organic carbon baseline: The undervalued role of land management. *Geoderma*, 152, p.74-84, 2009.
- Bhatti, J. S., Cmford, N. B., Johtson, C. T. Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a Spodic Horizont. *Soil Society of America Journal*. 62, 1089-1095, 1998.
- Burdon, J. Are the traditional concepts of the structures of humic substances realistic? *Soil Science*, 166, 752–769, 2001.

- Canellas, L. P., Santos, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005. 309 p.
- Cerri, C. C., Bernoux, M., Carvalho, M. C. S., Volkoff, B. Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa: emissões e remoções de dióxido de carbono dos solos por mudanças de uso na terra e calagem. Brasília: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2006. 49p. (Relatório de Referência).
- Cheddadi, R., Guiot, J., Jolly, D. The Mediterranean vegetation what if the atmospheric CO₂ increased? *Landscape Ecology*, 16, 667-675, 2001.
- Costa, S. A. Caracterização química, física, mineralógica e classificação de solos ricos em ferro do Quadrilátero Ferrífero. Viçosa: UFV, 2003. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. 71 p.
- Critter, S. A. M., Airoidi, C. Thermal analysis of Brazilian tropical soils originating from different sources. *Journal of Brazilian Society of Chemistry*, 17, 1250 - 1258, 2006.
- Davidson, E. A., Janssens, I. A. Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change. *Nature*, 440, 164-173, 2006.
- Dick, D. P., Gomes, J.; Bayer, C., Bodmann, B. Adsorção de ácidos húmicos em Latossolo Roxo natural e tratado com oxalato de amônio. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24, p.285-294, 2000.
- Dick, D. P., Novotny, E. H., Dieckow, J., Bayer, C. Química da Matéria Orgânica do Solo. In: Melo, V. F., Alleoni, L. R. (Eds.). *Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações*. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 1 – 68.
- Dieckow, J., Bayer, C. Conceição, P. C., Zanatta, J. A., Martin-Neto, L. Milori, D. B. M. Salton, J. C., Macedo, M. M., Mielniczuk, J., Hernani, L. C., Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. *European Journal of Soil Science*, 60, 240-249, 2009.
- Dobbs, L. B., Rumjaneck, V. M.; Baldotto, M. A., Velloso, A. C. X., Canellas, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, p.51-63, 2009.

- Domingos, M. M. M., Gasparetto, N. V. L., Nakashima, P., Ralisch, R., Filho, J. T. Estrutura de um Nitossolo Vermelho latossólico eutroférico sob sistema plantio direto, prepare convencional e floresta. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 1517-1524, 2009.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análises de solos. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p.
- EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2006. 412 p.
- Fearnside, P. Global warming and tropical land use change Greenhouse gas emissions from biomass burning, decomposition and soils in forest conversion, shifting cultivation and secondary vegetation. *Climatic Change*, 46, 115-158, 2000.
- Ferreira, M. M. Fernandes, B.; Curi, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de latossolos da região sudeste do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 23, p.507-514, 1999.
- Ferris, J. P. Mineral catalysis and pedobiotic synthesis: montmorillonite-catalyzed formation of RNA. *Elements*, 1, 145-149, 2005.
- Figueiredo, C. C., Siqueira, Resck, D. V. S., Carneiro, M. A. C. Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 907-916, 2010.
- Filho, J. T., Tessier, D. Characterization of soil structure and porosity under long-term conventional tillage and no-tillage systems. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 1837-1844, 2009.
- Fontaine, S. Barot, S., Barre, P., Bdioui, N., Mary, B., Rumpel, C. Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply. *Nature*, 450, 277-281, 2007.
- Fontes, M. P. F. Iron oxides mineralogy in some Brazilian Oxisols. Raleigh, USA: 1988. 175 p. Tese (Ph.D) - North Carolina State University.
- Fontes, M. P. F., Camargo, O. A., Sposito, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. *Scientia Agrícola*, 58, 627 - 646, 2001.
- Giardina, C. P., Ryan, M. G. Evidence that decomposition rates of organic carbon in mineral soil do not vary with temperature. *Nature*, 404, 858-861, 2000.

- Guedes, I. M. R. Geoambientes, estoques de carbono e termodegradação da matéria orgânica de solos da área de proteção ambiental estadual Cachoeira das Andorinhas, Ouro Preto, Minas Gerais. Viçosa:: UFV, 2008. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. 75 p.
- IPCC. Mudança do clima 2007: a base para ciências físicas. Geneva, Suíça: 2007. 25 p.
- Jandl, R., Lindner, M., Vesterdal, L., Bauwens, B., Baritz, R., Hagedorn, F., Johnson, D. W., Minkinen, K., Byrne, K. A. How strongly can forest management influence soil carbon sequestration. *Geoderma*, 137, 253-268, 2007.
- Ker, J. C. Sorção e desorção de fosfato, magnetização e elementos traços de latossolos do Brasil. Viçosa: UFV, 1995. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. 181 p.
- Kleber, M., Mikutta, R., Torn, M. S., Jahn, R. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. *European Journal of Soil Science*, 56, 717-725, 2005.
- Lal, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*, 123, 1-22, 2004.
- Lal, R. World cropland soils as source or sink for atmospheric carbon. *Advances in Agronomy*, 71, 145–191, 2001.
- Leifeld, J., Franko, U., Schulz, E. Thermal stability responses of soil organic matter to long-term fertilization practices. *Biogeosciences*, 3, 371 - 374, 2006.
- Lopez-Hernandez, D., Siegert, G., Rodriguez, J. V. Competitive adsorption of phosphate with malate and oxalate by tropical soils. *Soil Society of America Journal*. 50, 1460-1462, 1996.
- Lorenz, K., Lal, R. The depth distribution of soil organic carbon in relation to land use and management and the potencial of carbon sequestration in subsoil horizons *Advances in Agronomy*, 88, 35-66, 2005.
- Marcos, E., Tárrega, R., Luis, E. Changes in a Humic Cambissol heated (100-500°C) under laboratory conditions: the significance of heat time. *Geoderma*, 138, 237 - 243, 2007.
- Mckeague, J. A., Day, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soil. *Canadian Journal of Soil Science*, 46, 13-22, 1966.

- Mehra, J. P., Jackson, M. L. Iron oxides removal from soils and clays by a Dithionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7, 317-327, 1960.
- Mendonça, E. S., Matos, E. S. *Matéria orgânica do solo: métodos de análises*. 1 ed. Viçosa, 2005, 77 p.
- Mendonça, F., Danni-Oliveira, I. M. *Climatologia: Noções básicas e climas do Brasil*. 1 ed. São Paulo: Oficina de textos, 2007. 204 p.
- Naidu, R.; Bolan, N.S.; Kookana, R.S.; K.G., Tiller. Ionic strength and pH effects on surface charge of Cd sorption characteristics of soils. *Journal of Soil Science*, 45, p.419-429, 1994.
- Nicoloso, R. S., Lovato, T., Amado, T. J. C. Bayer, C., Lanza Nova, M. E. Balanço de carbono orgânico no solo sob integração lavoura-pecuária no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 2425-2433, 2008.
- Novais, R. F., Smyth, T. J. *Fósforo em solo e planta em condições tropicais*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 199. 399 p.
- Pansu, M., Gautheyrou, J. *Handbook of Soil Analyses: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. 1 ed. New York. Springer, 2006. 996 p.
- Percival, H. J., Parfitt, R. L., Scott, N. A. Factors controlling soil carbon levels in New Zealand grasslands: is clay content important? *Soil Science Society of America Journal*, 64, 1623-1630, 2000.
- Pereira, T. T. C. *Gênese, classificação e mapeamento de solos desenvolvidos de rochas pelíticas em áreas cultivadas com eucalipto em Minas Gerais*. Viçosa: UFV, 2008. Dissertação (Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. 124 p.
- Piccolo, A. The Supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, 75, 57 - 134, 2002.
- Piccolo, A., Nardi, S., Cancheri, G. Macromolecular changes of soil humic substances induced by interactions with organic acids. *European Journal of Soil Science*, 47, 319 - 328, 1996.
- Plante, A. F., Fernández, J. M., Leifeld, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. *Geoderma*, 153, 1 - 10, 2009.

- Plante, A. F., Pernes, M., Chenu, C. Changes in clay associated organic matter quality in a C depletion sequence as measured by differential thermal analyses. *Geoderma*, 129, 186 - 199, 2005.
- Powers, J., Schlesinger, W. H. Relationships among soil carbon distributions and biophysical factors at nested spatial scales in rain forests of northeastern Costa Rica. *Geoderma*, 109, 165-190, 2002.
- Pulronik, K., Barros, N. F., Silva, I. R., Novais, R. F., Brandani, C. B. Estoques de carbono e nitrogênio em frações lábeis e estáveis da matéria orgânica de solos sob eucalipto, pastagem e cerrado no Vale do Jequitinhonha – MG. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 1125-1136, 2009.
- Rangel, O. J. P., Silva, C. A., Guimarães, G., Melo, L. C. A., Oliveira Junior, A., C. Carbono Orgânico e Nitrogênio Total do solo e suas relações com os espaçamentos de plantio de cafeeiro. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 2051 - 2059, 2008.
- Rockstrom, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, A., Chapin, F. S. Lambin, E. F., Lenton, T. M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H. J., Nykvist, B., Wit, C. A., Hughes, T., van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sorlin, S., Snyder, P. K., Constanza, R., Svedin, U., Falkenmark, M., Karlberg, L., Corell, R. W., Fabry, V. J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P., Foley, J. A safe operating space for humanity. *Nature*, 461, 472-475, 2009.
- Rodrigues Netto, A. Influência da mineralogia da fração argila sobre propriedades físico-químicas de solos brasileiros. Viçosa: UFV, 1996. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.
- Rolim Neto, F. C. Gênese, química, mineralogia e micromorfologia de topolitossequências de solos do Alto Paranaíba, MG. Viçosa:: UFV, 2002. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. 143 p.
- Roscoe, R., Buurman, P., Tillage effects on soil organic matter in density fractions of a Cerrado Oxisol. *Soil Tillage Research*. 70, 107-119, 2003.
- Ruiz, H. A. Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (Silte + Argila). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 29, 297-300, 2005.
- Schaefer, C. E. G. R., Fabris, J., Ker, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian latosols (Oxisols): a review. *Clay minerals*, 43, 137-154, 2008.

- Schimel, D. S., House, J. I., Hibbard, K. A., Bousquet, P. Recent patterns and mechanisms of carbon exchange by terrestrial ecosystems. *Nature*, 414, 169-172, 2001.
- Schlesinger, W. H., Andrews, J. A. Soil respiration and the global carbon cycle. *Biogeochemistry*, 48, 7-20, 2000.
- Scholes, M. C., Powlson, D., Tian, G. Input control of organic matter dynamics. *Geoderma*, 79, 25 - 47, 1997.
- Silva, I. R., Mendonça, E. S. Matéria Orgânica do Solo. In: Novais, R. F., Alvarez V., V. H., Barros, N. F., Fontes, R. L., Cantarutti, R. L., Neves, J. C. L. (Eds.). *Fertilidade do Solo*. 1 ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 275 – 374.
- Silva, J. F., Fariñas, M. R., Felfili, J. M., Klink, C. A. Spatial heterogeneity, land use and conservation in the cerrado region of Brazil. *Journal of Biogeography*, 33, 536-548.
- Simpson, A., J. Determining the molecular weight aggregation, structures and interactions of natural organic matter using diffusion ordered spectroscopy. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 40, 572 - 582, 2002.
- Six, J., Callewaert, P., Lenders, S., Gryze, S. D., Morris, S. J., Gregorich, E. G., Paul, E. A., Paustian, K. Measuring and understanding carbon storage in afforested soils by physical fractionation. *Soil Science Society of America Journal*, 66, 1981-1987, 2002.
- Sollins, P., Homann, P., Caldwell, B. A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. *Geoderma*, 74, 65–105, 1996.
- Souza, E. D., Costa, S. E. V. G. A., Anghinoni, I., Carvalho, P. C., Andriqueti, M., Cao, E. Estoques de carbono orgânico e de nitrogênio no solo em sistema de integração de lavoura pecuária em plantio direto, submetido a intensidades de pastejo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 1829-1836, 2009.
- Sparks, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. 2 ed. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.
- Spiro, T. G., Stigliani, W. M. *Química ambiental*. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009. 334 p.
- Stevenson, F. J. *Humus chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1994. 443p.

- Stevenson, F. J., COLE, M. A. Cycles of soil. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 427p.
- United States Department of Agriculture (USDA). Soil Survey Laboratory Manual. Washington, D. C: USDA, 1996. 716p. (Report).
- Varejão-Silva, M. A. Meteorologia e Climatologia. 2 ed. Recife, 2005. 516 p.
- Vasconcelos, R. F. B., Cantalice, J. R. B., Oliveira, V. S., Costa, Y. D. J., Cavalcante, D. M. Estabilidade de agregados de um Latossolo Amarelo Distrocoeso de tabuleiro costeiro sob diferentes aportes de resíduos orgânicos da cana-de-açúcar. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 34, 309-316, 2010.
- Veiga, M., Reinert, D. J., Reichert, J. M. Aggregate stability as affected by short and long-term tillage systems and nutrient sources of a Hapludox in southern Brazil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33, 767-777, 2009.
- Wattel-Koekkoek, E. J. W., Buurman, P., van Der Plicht, J., Wattel, E., van Breemen, N. Mean residence time of soil organic matter associated with kaolinite and esmectite. *European Journal of Soil Science*, 54, 269-278, 2003.
- White, A., Cannell, M. G. R., Friend, A. D. Climate change impacts on ecosystems and the terrestrial carbon sink: a new assesment. *Global Environmental Change*, 9, S21-S30, 1999.
- Yeomans, J. C., Bremner, J. M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 19, 1467-1476, 1988.
- Yeomans, J. C., Bremner, J. M. A rapid and precise method for routine determination of carbon in soil. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 19, 1467-1476, 1988.
- Zech, W., Senesi, N., Guggenberger, G., Kaiser, K., Lehmann, J., Miano, T. M., Miltner, A., Schrothet, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. *Geoderma*, 79, 117-161, 1997.
- Zinn, Y., L., Lal, R., Resk, D. V. S. Changes in soil organic carbon stocks under agriculture in Brazil. *Soil and Tillage Research*, 69, 482-491, 2005.

CAPÍTULO 2

MAPEAMENTO DA VULNERABILIDADE DOS SOLOS DO ESTADO DE MINAS GERAIS À MOBILIZAÇÃO DE Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, e Pb.

Resumo

LIMA, Carlos Eduardo Pacheco. **Mapeamento da vulnerabilidade dos solos do Estado de Minas Gerais à mobilização de Cd, Cu, Cr, Ni, Zn e Pb.** Viçosa, MG: UFV, 2010. Cap. 2. p. 123 - 162. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas).

O mapeamento de vulnerabilidade dos solos à contaminação e/ou mobilização de poluentes é uma técnica preventiva que objetiva, principalmente, a determinação de áreas de maior risco de ocorrência dos referidos fenômenos. Por meio dele, é possível, por exemplo, determinar quais áreas são mais aptas a receber resíduos sólidos, efluentes líquidos, implantar-se atividades industriais e agroindustriais que de alguma forma disponibilizem esses elementos, estudos de impactos e diagnósticos ambientais, entre outros. Basicamente, essa técnica utiliza índices cujos pesos são escolhidos de acordo com a participação de cada variável no processo, geralmente definidos posteriormente a uma intensa revisão bibliográfica, além de banco de dados de solos montados com as informações acerca desse compartimento ambiental acumuladas ao longo do tempo. Pode-se ainda acrescentar que mapeamentos gerais são importantes, porém, não tão eficientes quanto aqueles específicos por metal. Essa técnica, de comum uso em alguns países europeus, ainda não é comumente aplicada no Brasil. Técnicas preventivas são sem dúvida alguma uma das principais demandas ambientais globais e locais. Nesse sentido, nesse trabalho foi realizado o mapeamento da vulnerabilidade de solos do estado de Minas Gerais à mobilização por seis metais, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn e Pb. Os resultados mostraram que os latossolos apresentaram os menores índices de vulnerabilidade dentre as classes de solos de ocorrência comum no estado, com exceção daqueles com textura média. Os argissolos, de modo geral, apresentaram vulnerabilidade média, com aqueles com textura média apresentando vulnerabilidade alta. Já os Nitossolos, de modo geral, também apresentaram vulnerabilidade média

sendo as principais exceções aqueles férricos que apresentaram vulnerabilidade baixa, principalmente para os metais Cu, Cr e Pb, elementos cuja adsorção é fortemente influenciada pelos teores de óxidos de ferro e alumínio. Os cambissolos, por sua vez, apresentaram vulnerabilidade variando entre média e alta para todos os metais. Outras classes de solos, como neossolos, espodossolos, gleissolos e planossolos foram classificados como de alta vulnerabilidade, por definição, assim como já observado previamente por Lima (2007).

1 – INTRODUÇÃO

A determinação e o mapeamento de áreas vulneráveis à contaminação e/ou mobilização de poluentes é uma importante ferramenta para conduções de trabalhos que visem o planejamento, monitoramento, avaliação de impacto ou diagnóstico ambiental. Batjes (2001) ainda sugere que tal ferramenta, bem como outros programas visando a conservação de solos, devem ser encarados como políticas públicas. O principal argumento para tal é a importância ambiental que esse ecossistema apresenta não só para si mesmo, mas também para outros como a atmosfera e a hidrosfera.

Entende-se por vulnerabilidade dos solos “*capacidade do solo de ser danificado em uma ou mais de suas funções ecológicas*” (Batjes & Bridges, 1993). Entre as principais funções, estão aquelas relacionadas à retenção de poluentes. Mapear essa capacidade de retenção utilizando conhecimentos pré-adquiridos e apoio dos sistemas de informações geográficas (SIG) é uma importante forma de planejar ambientalmente o uso e ocupação dos solos.

Alguns poluentes, tais como os metais pesados e alguns poluentes orgânicos persistentes podem acumular-se em solos e sedimentos durante longos períodos de tempo. Graças à capacidade desses compartimentos ambientais reterem poluentes, eles são frequentemente citados na literatura como barreiras geoquímicas (Glazovskaya, 1990). Os poluentes acumulados podem ser repentinamente liberados por lentas alterações ambientais e, esse fato, caracteriza as então denominadas Bombas Químicas Relógios (Stiglianni, 1991).

Entender e mapear o comportamento das Bombas Químicas Relógios é fator primordial para elaboração de políticas públicas de uso e ocupação do solo. Esse fato permite, dentre outras coisas, a definição de áreas mais apropriadas a receber fontes difusas e pontuais de poluição, a depender da escala utilizada.

Geralmente, a determinação da vulnerabilidade se dá por meio da aplicação de índices, elaborados por meio do julgamento de especialistas, a banco de dados de solos construídos para diversos fins (Batjes, 2000). Na Europa, os projetos SOVEUR e SOTER têm sido conduzidos em grande escala e já são utilizados para levar as questões relacionadas aos solos ao mesmo nível de importância que aquelas referentes às águas e ao ar.

O presente trabalho visou a elaboração de mapas de vulnerabilidade dos solos à mobilização dos metais pesados Cd, Cr, Ni, Pb e Zn para o estado de Minas Gerais. De modo geral, a capacidade dos solos reterem tais metais é dependente de características como potencial redox, profundidade, pH, CTC, além dos teores de argila, matéria orgânica e óxidos (Alloway, 1995; Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Sparks, 2003). Tais variáveis, entretanto, atuam de maneira diferenciada sobre cada metal. Esse fato justifica a criação de diferentes índices ou mesmo a aplicação de diferentes ponderações para metais específicos.

2 – REVISÃO DE LITERATURA

2.1 – Desenvolvimento sustentável, poluentes ambientais, definição de metais pesados e degradação dos solos.

A mudança da postura do homem em relação à natureza, saindo de um modelo exclusivamente exploratório e migrando para outro que visa o desenvolvimento associado à conservação e preservação é relativamente recente. Nesse sentido, marco importante foi o lançamento do livro *Silent Spring*, da britânica Rachel Carson, em 1962. A partir de então, o principal objetivo passou, gradualmente, a ser o alcance do equilíbrio entre os interesses econômicos e conservacionistas levando a melhorias na qualidade de vida da população, dando origem aos processos que em conjunto futuramente seriam denominados de desenvolvimento sustentável. Esse, por sua vez, pode ser entendido como um modelo que visa atender às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de gerações futuras atenderem suas próprias necessidades (Comissão Mundial Sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, 1991).

Rockstrom et al. (2009) define os limites ambientais das principais questões ambientais atuantes na quebra do equilíbrio observado durante o Holoceno. Dentre essas questões, algumas continuam sem seus limites determinados, o que, dentre outras coisas, denota a importância de pesquisas que as envolvam. A poluição química é uma delas. Grande parte da importância dos estudos relacionados à poluição é devido aos malefícios causados à saúde humana e, obviamente o combate a eles só é possível por meio de conhecimento prévio do seu comportamento nas diversas esferas do planeta (ou nos diversos compartimentos ambientais).

Fica claro, portanto, que as questões relativas à poluição ambiental ocupam lugar de destaque quando se trata da sustentabilidade dos ecossistemas. Nesse sentido,

diversos trabalhos têm sido conduzidos para avaliar o comportamento dos diversos poluentes nos diferentes compartimentos ambientais. Para os solos esse fato não é diferente e, dentre os principais grupos poluentes está aquele denominado de metais pesados. Os metais pesados são aqueles elementos que possuem densidade superior a 6 g cm^{-3} ou raio atômico maior que 20 (Alloway, 1995). Essa definição abrange outros elementos ametais ou semi-metals e, por isso mesmo, tem sido frequentemente questionada e substituída por outras como elementos-traço (Guimarães Guilherme et al., 2005) ou metais tóxicos (Amaral Sobrinho, 1993).

Combater a degradação dos solos deve ser um dos pilares de políticas que visem o alcance do desenvolvimento sustentável. Tal consideração é feita, pois esse compartimento ambiental se encontra em uma posição intermediária entre a hidrosfera e a atmosfera, influenciando sobremaneira a qualidade da água e do ar. É nele, ainda, que se dá a maior parte da produção de alimentos, fato de grande importância para manutenção de um equilíbrio sócio-econômico. Além disso, o solo também serve como base para sustentação de edificações. Oldeman et al. (1991) esboça grande preocupação com os rumos que a degradação do compartimento solo tem tomado. Ele ainda define degradação do solo como sendo “*um processo que descreve um fenômeno humano induzido em que leva a uma menor capacidade atual e/ou futura do solo suportar a vida humana*”. Outras definições a respeito do tema não o restringem apenas aos aspectos relacionados à vida humana. É o caso das definições propostas por Blumm (1988) e Van Lynden (2000) que as apresentam mais elaboradas e completas, sugerindo que a degradação do solo pode ser entendida como a perda parcial ou completa de uma ou mais de suas funções ecológicas, sendo elas: produção de biomassa, retenção de poluentes e tamponamento, habitat biológico e reserva genética, sustentação de edificações, fonte de materiais naturais (água, cascalho, areia, argila, etc) e herança geogênica e cultural.

Nesse capítulo serão discutidos temas relacionados à degradação química do solo por metais pesados. Assuntos ligados às interações entre tais elementos e o referido compartimento ambiental serão abordados. Além disso, também serão abordados temas ligados à aplicação do estudo de vulnerabilidade dos solos à contaminação e/ou mobilização, sobretudo como o mapeamento da mesma pode ser conduzido e utilizado como política pública de qualidade ambiental.

2.2 – Metais pesados em solos: Origem, essencialidade e toxicidade.

Metais pesados são de origem natural, entretanto, seu principal viés contaminante está ligado ao input antrópico. Como fonte natural sua ocorrência é determinada principalmente pelo material originário dos solos e também pela intensidade do intemperismo. De modo geral, solos derivados de rochas máficas, básicas e ultrabásicas apresentam maiores teores naturais, enquanto aqueles derivados de rochas ácidas cristalinas, sedimentares e de sedimentos apresentam menores níveis. Os níveis de metais pesados também são mais elevados quando os solos são formados *in situ*, sobre as rochas (Tiller, 1989). Quanto ao intemperismo, aqueles com menor grau tendem a guardar maiores relações com o material que os originou e, portanto, a depender do material de origem, apresentam maiores teores naturais. Quanto mais intemperizado o solo, menor deve ser essa relação com o material originário e, portanto, ele deve apresentar menores níveis de background (Stevenson & Cole, 1999).

Stevenson & Cole (1999) também citam que o ferro é o principal metal pesado associado às rochas ígneas, sendo encontrado principalmente nos minerais ferromagnesianos. Esses minerais também são importantes fontes de zinco, manganês e cobre, frequentemente encontrados em substituição ao ferro e magnésio na estrutura do mineral. Além desses, esses elementos também podem substituir isomorficamente o oxigênio, silício, alumínio, cálcio, sódio, potássio, titânio e fósforo. Já os sulfetos são fontes importantes de zinco, cobre e molibidênio. O boro, por sua vez, é largamente encontrado na turmalina. Já os teores de metais pesados em rochas sedimentares e em sedimentos inconsolidados dependem da origem delas. De modo geral, rochas originárias de sedimentos finos apresentam-se enriquecidas com zinco, cobre, cobalto, boro e molibidênio, enquanto aquelas cujos teores de matéria orgânica são elevados apresentam-se enriquecidas em cobre e molibidênio, principalmente.

Quanto ao aporte antropogênico de elementos-traço para os solos, diversos autores vêm discutindo-o. Alloway (1995) exemplifica tal fato citando o aumento dos teores naturais em várias áreas próximas a complexos industriais, urbanos e agrícolas. Ele ainda cita que a agricultura altamente tecnificada tende a aportar maiores teores desses elementos do que aquela cujo nível tecnológico de manejo é baixo. Outros autores como Penkov (1991), Nilsson (1991), Meurer (2004), Feam (2003), Ramalho et al. (2000), Silva et al. (2002), Martins et. al. (2003), Nascimento et. al. (2004) e Bidone & Povinelli (1999) também citam ou constatarem tais elevações nos níveis naturais desses

elementos nas proximidades desses ecossistemas. É fato, portanto, que algumas atividades aumentam significativamente os teores de elementos-traço em ecossistemas naturais, sejam eles solo, água ou ar. Atividades industriais, mineradoras, disposição de resíduos sólidos urbanos e biossólidos, agricultura com elevado input de agroquímicos, entre outras, são clássicos exemplos desse fato.

Alguns metais pesados podem ser considerados essenciais à vida, especialmente como micronutrientes. Esse é o caso do Fe, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Se, B, Cr, Se, Sn e Ni. Desses, Fe, Zn, Mn, Cu, B, Mo e Ni são requeridos por plantas, enquanto que Co, Cr, Se e Sn apesar de não essenciais para elas, o são para os animais. Outros elementos como Pb, Cd, Hg, As, Ti e U não são requeridos por plantas e animais e têm seu estudo voltado principalmente pela sua grande toxicidade aos seres vivos. É importante também lembrar aqui que, mesmo aqueles essenciais aos seres vivos, os são em baixos teores e quando presentes em elevados níveis podem se tornar tóxicos (Stevenson & Cole, 1999).

A toxicidade de uma substância depende de sua especiação, da via e do tempo de exposição. Quanto à especiação, têm-se como exemplos o mercúrio que na sua forma metilada é mais tóxico que o inorgânico e o arsênio cujo comportamento é o contrário. Apesar de variados, os sintomas e danos causados por elementos-traço são provenientes de dois principais mecanismos de ação, quais sejam: a formação de complexos com grupos funcionais das enzimas e a combinação com as membranas celulares. Figueiredo (2001) explica que as disfunções orgânicas causadas por tais elementos podem levar à morte e consistem principalmente na alteração do perfeito funcionamento das enzimas, que controlam as reações metabólicas nos seres vivos. Os radicais SH (sulfidrilas), comuns nas enzimas, possuem grande afinidade pelos metais e os atraem. Isso altera significativamente o seu funcionamento e as consequências afloram como sintomas e malefícios à saúde. No tratamento de pacientes intoxicados, administram-se compostos (quelantes) capazes de atrair os íons metálicos, ainda mais fortemente que as sulfidrilas, de forma a isolá-los no interior de proteínas ou favorecer a sua deposição na forma insolúvel de grânulos intracelulares ou ainda solubilizá-los, facilitando a sua excreção.

Figueiredo (2001) ainda cita que entre os metais pesados, Pb, As, Hg, Cd, Pu e Sn têm chamado atenção de especialistas pelo seu caráter altamente tóxico para humanos. Já Soares (2004) coloca que os mais potencialmente tóxicos para plantas e animais superiores são As, Cd, Pb, Hg, Co, Cu, Cr, Ni, Se e Zn. Esse autor ainda relata

que os quatro primeiros são tóxicos principalmente aos animais superiores, enquanto que os três últimos recebem a qualificação de fitotóxicos, apesar de todos serem potencialmente tóxicos à saúde humana.

Além disso, esses elementos não podem ser degradados e por consequência são acumulados ao longo da cadeia alimentar. Assim, maiores níveis tendem a ser encontrados em espécies que ocupam o topo da cadeia, como os predadores. Na prática, isso implica que, por exemplo, o consumo de peixes carnívoros provenientes de ambientes contaminados por tais elementos podem representar grande risco à saúde humana. Esse mesmo raciocínio se aplica ao consumo de outros animais de posição trófica semelhante, ou mesmo, a vegetais presentes em ambientes altamente contaminados (Figueiredo, 2001).

2.3 – Interação entre metais pesados e solos.

Os solos e sedimentos funcionam como uma barreira protetora para os outros compartimentos ambientais graças à presença de minerais e matéria orgânica capazes de adsorver e reter poluentes. Além disso, eles podem também ser precipitados como minerais insolúveis ou co-precipitados com os óxidos neoformados. Tais compostos também podem substituir Fe e Al nas posições octaédricas de minerais de argila (Alloway, 1995; McBride, 1994; Sparks, 2003). Essa última, porém, é uma reação de cinética lenta e, por isso, deve ser desconsiderada em trabalhos que envolvam curtas escalas de tempo.

As interações de compostos ou elementos químicos com o ambiente são bastante complexas e individualizadas. Dessa forma, cada composto ou elemento químico apresenta relações diferenciadas com as várias frações do solo. Em geral essas interações são governadas por reações como adsorção, dessorção, complexação, troca com a fase sólida, dissolução, precipitação e oxiredução (Alloway, 1995; Stevenson & Cole, 1999; McBride, 1989; McBride, 1994; Sparks, 2003).

O risco que os metais pesados representam está intimamente ligado com a mobilidade dos mesmos. Ela, por sua vez, é dependente da retenção, mobilização e transporte desses elementos. Em outras palavras, é dependente de características do próprio elemento que podem influenciar significativamente sua mobilidade, como o estado de oxidação, da capacidade de adsorção e dessorção dos solos, troca iônica e precipitação em novas fases sólidas. O tipo e força de ligação com os componentes do

solo também são determinantes da mobilidade dos mesmos, sendo função, entre outros, do teor e qualidade de matéria orgânica, do teor e cristalinidade de óxidos, além de fatores físico-químicos como pH ou força iônica (Kabata Pendias & Pendias, 2001).

A presença de matéria orgânica solúvel pode aumentar a mobilidade dos metais pesados em solos e causar menor retenção. Por outro lado, a formação de complexos insolúveis podem ocasionar retenção acentuada deles, especialmente Cu e Pb (Sparks, 2003). Em solos de regiões tropicais, extremamente intemperizados, os componentes caulinita, e principalmente óxidos de ferro e alumínio também apresentam grande importância na retenção desses elementos, sobretudo por meio da ocorrência de adsorção específica (Matos et al., 1996, Fontes et al., 2000, Matos et al., 2001, Soares, 2005, Fontes & Santos, 2010). A importância dos óxidos de ferro, alumínio e manganês é ressaltada também por Tack *et al.* (2006) e Cappuyns & Swennen (2006).

Os fenômenos de sorção apresentam-se como os de maior importância na determinação da mobilidade de metais pesados em solos. Entende-se por sorção um grupo de reações químicas e físicas que acontecem na superfície de separação de duas fases (adsorbato e adsorvente). Nomeia-se adsorção a retirada do soluto para a fase sólida. Já a dessorção pode ser colocada de maneira inversa, como a retirada de substâncias ou elementos químicos (ionizados ou não) da matriz sólida para a solução (Meurer, 2004).

Portanto, o entendimento de como metais pesados se comportam em solos passa necessariamente pelo entendimento dos fenômenos de sorção. Especialmente pelo entendimento de suas duas principais formas de ocorrência, a adsorção específica e a não-específica ou como também citadas na literatura, a formação de complexos de esfera interna e externa, respectivamente.

O entendimento de tais fenômenos, de certa forma, já induz respostas do comportamento dessorativo desses elementos. Alloway (1995), inferindo sobre o tema, cita que a adsorção não-específica é um fenômeno estequiométrico e reversível, enquanto que a adsorção específica se caracteriza por ser um fenômeno não estequiométrico e irreversível. A irreversibilidade no caso dessa última implica dizer que os elementos dessa forma retidos são de difícil liberação e, portanto, de difícil dessorção.

A adsorção não-específica pode ser entendida como o fenômeno de retenção de cátions ou ânions em superfície por uma simples atração eletrostática (Sposito, 1984). Em

outras palavras, cátions são atraídos pelas cargas negativas superficiais e ânions pelas positivas. Também conhecida pela formação de complexos de esfera externa (onde há interposição de pelo menos uma molécula de água entre o grupo funcional e o íon), nesse caso não ocorrem ligação de coordenação diminuindo, assim, a energia da ligação quando comparado à adsorção específica. Esse tipo de adsorção é, portanto, altamente dependente das cargas geradas na matriz mineral dos solos. A capacidade de troca catiônica (CTC) e a capacidade de troca aniônica (CTA) podem então ser consideradas como determinantes para ocorrência de tal fenômeno. Esse tipo de adsorção, portanto, é uma reação estequiométrica e reversível (McBride, 1994). Tal reversibilidade é ambientalmente preocupante, pois, ao se alterar a força iônica de determinados íons na solução do solo (pela adição de corretivos, fertilizantes ou outros meios), ocorrerá a substituição dos cátions anteriormente adsorvidos por aqueles agora em maior atividade, levando então à liberação dos mesmos, ocasionando efeitos danosos repentinos e inesperados. É importante lembrar que solos muito intemperizados tendem a apresentar baixa CTC, conferida principalmente pela caulinita e pela matéria orgânica. Como a maior parte dos metais pesados apresenta-se normalmente como cátions metálicos, a adsorção eletrostática (não-específica) tem importância reduzida para tais solos.

Graças à mineralogia oxídica de boa parte dos solos típicos de regiões tropicais úmidas, especialmente os Argissolos, Nitossolos e Latossolos, as interações entre óxidos e metais pesados ganham importância nelas. Essas interações são em sua maioria do tipo adsorção específica. Elas se dão sem a interposição de moléculas de água entre íons e matriz sólida formando complexos de esfera interna. Nesses, ocorre a combinação de ligações covalentes e iônicas (Sposito, 1984). Esse fenômeno também é conhecido como quimiosorção. Ao contrário da adsorção não-específica, esse tipo de interação é restritivo a alguns íons específicos em superfícies específicas. A partir dela formam-se fortes ligações praticamente irreversíveis, ou seja, a dessorção nesse caso é desfavorecida. São responsáveis, portanto, pela imobilização desses elementos e, por consequência, apresentam importância acentuada para redução do risco toxicológico dos mesmos. É de grande interesse então que se entendam os mecanismos que cercam esse tipo de ligação. McBride (1989) discute que a liberação de metais pesados especificamente adsorvidos apresenta histerese, ou seja, tende a se manter estável sem a presença do estímulo que a gerou. Em outras palavras a reação de dessorção tende a ser lenta ou incompleta, requerendo grande energia de ativação.

Diversos autores, entre eles Alloway (1990), McBride (1994) e Sposito (1984) têm citado evidências de ocorrência de adsorção específica entre cátions metálicos e a matriz sólida componente do solo. Entre elas estão: a ocorrência de adsorção mesmo em pHs abaixo do ponto de carga zero (PCZ) do solo, ou seja, quando cargas positivas predominariam; a observação de menores taxas de dessorção em relação às de adsorção e a dificuldade de dessorção desses cátions mesmo quando a força iônica da solução do solo é fortemente modificada.

Nesse sentido, Fontes & Santos (2010) avaliaram a adsorção e a labilidade de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em solos do estado de Minas Gerais. Esses autores obtiveram resultados que indicam a importância da adsorção específica para latossolos. Eles também encontraram correlações entre adsorção e pH, CTC efetiva, teores de goethita e hematita, além do carbono orgânico. Ele ainda constatou a influência da densidade de cargas negativas e da hidrólise dos metais. Apesar da capacidade máxima de adsorção de Cu correlacionar-se com o pH e CTC efetiva, o que indicaria adsorção não específica do Cu, outros parâmetros indicaram que a ligação de Cu e Pb está correlacionada com os teores de matéria orgânica e óxidos de ferro, respectivamente e, provavelmente, se dão de forma específica. Os resultados deles ainda indicam que em solos caulíníticos e gibbsíticos registraram-se as maiores labilidades, enquanto nos solos ricos em óxidos de ferro as labilidades registradas foram menores. Cd, Pb e Zn tenderam a formar ligações não-lábeis com componentes da fração argila, enquanto Cu e Ni o fizeram com a matéria orgânica. Esses resultados indicam que, quando da definição de índices de vulnerabilidade dos solos à mobilização desses metais pesados em regiões tropicais, maior importância deve ser dada às características ligadas à fração oxídica dos solos, seja de forma direta como medida pelos teores desses compostos, ou indiretamente por meio, por exemplo, dos valores de fósforo remanescente.

Soares (2004) estudando a adsorção competitiva de elementos-traço em solos típicos do estado de São Paulo encontrou a seguinte ordem de retenção:

Pb>>>Cu>>Cd>Zn \cong Ni \cong Cr>Co. Outros trabalhos, como o de Kinniburgh *et al.* (1976),

McKenzie (1989), Grossl & Sparks (1995), Matos *et al.* (1996), Fontes *et al.* (2000),

Matos *et al.* (2001), Gomes *et al.*, 2001, Agbenin & Latifatu (2004), Nascimento & Fontes (2004), Campos *et al.* (2007), Pierangeli *et al.* (2007), Villalobos & Pérez-Gallegos (2008), têm encontrado ordens semelhantes. As modificações mais comuns ocorrem entre Pb e Cu e Zn, Ni, Co e Cd. Já o Cr, ao contrário do que foi encontrado por Soares (2004), tem sido normalmente avaliado como fortemente adsorvido, presente em grande parte das listas apenas atrás do Pb e do Cu. De modo geral, o Pb tende a apresentar-se mais fortemente atraído pela hematita e o Cu lidera a lista em ambientes ricos em Goethita e matéria orgânica.

Aparentemente a hidrólise tem grande influência na formação de ligações covalentes entre metais e colóides do solo. Nesse sentido, pode-se considerar que o pH seja a principal força governando a adsorção específica desses elementos, conforme proposto por Schwertmann & Taylor (1989). Outras propriedades dos elementos como valência, eletronegatividade, raio iônico também influenciam significativamente a ocorrência desse tipo de ligação. Entre os principais modelos propostos para explicar o fenômeno estão aqueles referentes à troca do H⁺ superficial por metais, a indução da hidrólise de cátions na superfície dos óxidos, a adsorção preferencial de cátions hidrolisados, entre outros.

McBride (1994), Alloway (1995) e Sposito (1984), discutindo acerca da influência do pH na retirada de metais pesados da solução do solo, mostram que ele favorece a adsorção de diversas maneiras. Entre elas estão o favorecimento por redução da competição com Al³⁺ e H⁺ pelos sítios de troca, elevação da CTC, favorecimento da formação de precipitados e maior tendência de formação de espécies hidrolisadas. Todas as formas relacionadas com o aumento do pH.

Soares (2004) encontrou o pH como o fator de maior influência na adsorção de metais pesados em solos tropicais. Juntamente com ele, a CTC influenciou o fenômeno para Co, Ni e Cd. Esse fato indica a predominância de formação de complexos de esfera externa. Já para os metais Cu e Pb, variáveis relacionadas aos teores e mineralogia da argila, em conjunto com o pH, foram as que mais influenciaram a adsorção desses elementos. Fica subentendido, nesse último caso, a ocorrência de adsorção específica para os mesmos em solos tropicais.

À matéria orgânica são atribuídos os dois tipos de adsorção, a específica e a não específica. Ambas estão relacionadas com a presença de grupos funcionais dos ácidos húmicos e fúlvicos, principalmente do carboxila (-COOH). As cargas geradas conferem

elevada CTC à matéria orgânica em razão da facilidade de desprotonação de seus grupos funcionais, fato intimamente ligado ao baixo PCZ da matéria orgânica do solo. A substituição de H^+ dos grupamentos funcionais por metais é o principal modo de formação de complexos de esfera interna (Naidu et al., 1994). A grande interação da matéria orgânica com esses elementos confere ao solo grande capacidade de retenção dos mesmos, reduzindo sua biodisponibilidade. Entretanto, quando se formam compostos solúveis a biodisponibilidade deles pode ser incrementada e, ainda, podem-se formar compostos altamente tóxicos, como o mercúrio metilado (Figueiredo, 2001).

Como exemplo da força das interações entre metais pesados e solos, Bridges (1991) relatam o tempo de residência de alguns desses elementos quando em contato com esse compartimento ambiental. O Cd, segundo esse autor, permanece em solos entre 75 e 380 anos, já o Hg 500 a 1000 anos, enquanto aqueles mais fortemente adsorvidos como As, Cu, Pb, Se e Zn permanecem entre 1000 e 3000 anos. Esse tempo é altamente dependente de características físicas, químicas e físico-químicas dos solos, além daquelas também relacionadas ao próprio metal.

2.4 – Bombas relógio químicas e vulnerabilidade dos solos à contaminação e/ou mobilização de poluentes.

Solos e sedimentos atuam como “filtros” graças à capacidade de suas frações minerais e orgânicas interagirem com diversas substâncias e elementos, entre eles vários poluentes, caracterizando-os como barreiras geoquímicas (Glazovskaya, 1990). Os metais pesados são exemplos dos poluentes anteriormente citados. Entretanto, essa interação não é uma situação permanente. Possíveis mudanças no grau de interação são essencialmente dependentes de alterações ambientais do meio que culminam na redução da carga crítica dos solos. Outra possibilidade é o acúmulo demasiado dele, superando a referida carga. Carga crítica foi definida por Nilsson & Greenfelt (1988) como sendo a quantidade máxima de um contaminante que um ecossistema pode suportar sem graves danos às suas funções ecológicas.

Diversas são as mudanças ambientais que podem resultar na redução da carga crítica dos solos. Smidt (1991) e UNEP (2007) citam como principais as mudanças climáticas, mudanças nas condições hidrológicas, acidificação, salinização, erosão, mudanças no uso da terra, drenagem ácida e incremento nos teores dos poluentes. Todas essas alterações podem ocasionar a liberação de poluentes anteriormente retidos nos

solos. Essa liberação, entretanto, é lenta e constitui as denominadas liberações retardadas (Batjes & Bridges, 1993). Além disso, essas liberações se dão de forma repentina, sem aviso prévio, e, por isso mesmo, são conhecidas como Bombas Relógio químicas (Stigliani, 1988), analogamente às bombas relógio convencionais. Stigliani (1991) definiu tais “bombas” como sendo *“o conceito que se refere a uma cadeia de eventos, resultando na ocorrência de efeitos danosos retardados e repentinos devido à mobilização de compostos ou elementos químicos estocados em solos e sedimentos em resposta a lentas alterações no ambiente”*.

O entendimento atual das questões relacionadas ao acúmulo de poluentes em solos, portanto, não é mais baseado apenas na capacidade desse compartimento ambiental em retê-los, mas, também na forma como eles estão presentes e por consequência no risco de liberação aos quais estão submetidos. Além disso, Batjes (2001) coloca os solos como um dos componentes essenciais da biosfera terrestre que necessitam de políticas públicas para o manejo e conservação. As avaliações e o mapeamento da vulnerabilidade de solos à contaminação ou mobilização de grupos específicos de poluentes atuam nesse sentido. Por vulnerabilidade dos solos entende-se a *“capacidade do solo de ser danificado em uma ou mais de suas funções ecológicas”* (Batjes & Bridges, 1993). Essas técnicas visam, por meio de aplicação de conceitos já conhecidos, elaborar modelos ou índices que permitam determinar quais as áreas mais vulneráveis e/ou susceptíveis ao acúmulo ou mobilização dos poluentes, sendo ferramenta importante para o planejamento ambiental. Percebe-se, então, que essa é uma técnica que permite definir quais são as áreas cujo risco de liberação pelos fatores anteriormente citados é maior. Tal fato é importante, pois, técnicas preventivas são reconhecidamente mais efetivas e de menor custo que aquelas corretivas. Além disso, estudos relacionados à degradação e vulnerabilidade dos solos podem hoje ser colocados com status de política de saúde pública e ambiental, pois permitem antever malefícios à população e outros compartimentos ambientais de locais onde são conduzidos.

Batjes (2000a) entende que a avaliação da vulnerabilidade dos solos à contaminação constitui a primeira etapa para a determinação do risco associado às bombas químicas relógio. Esse autor ainda que as áreas de maior vulnerabilidade seriam aquelas com elevada capacidade de estoque de poluentes, pois, no futuro, elas poderiam liberar maior quantidade dos mesmos para outros compartimentos ambientais. Quando

se trata de vulnerabilidade dos solos à mobilização de poluentes, o entendimento deve ser o contrário, sendo aquelas áreas que menos acumulam poluentes as mais vulneráveis.

Estudos relacionados à vulnerabilidade dos solos à contaminação estão intimamente ligados ao conceito de Bombas Relógio Químicas. Dessa forma, eles estão ligados àqueles contaminantes que, graças à sua não-biodegradabilidade, podem ser acumulados nos solos e sedimentos até que ocorra a liberação retardada e repentina. Esse é o caso dos metais pesados e poluentes orgânicos persistentes (Batjes, 2000a).

Para que a vulnerabilidade dos solos a um determinado tipo de poluente seja determinada são necessários, à priori, determinar a forma pela qual eles são retidos, como se processa tal retenção e os fatores, dos poluentes e dos solos, que a controlam. No caso específico dos metais pesados, as principais variáveis envolvidas são a profundidade dos solos, textura, teor e tipo de matéria orgânica, pH e condições redox, teores de óxidos de Fe, Al e Mn (Hesterberg et al., 1992). O tipo de metal também é de extrema importância (Fontes e Santos, 2010).

A determinação da vulnerabilidade de solos se dá por meio de índices e de modelos. Apesar de mais preciso, o uso de modelos é mais trabalhoso, exige o acúmulo maior de informações e por tudo isso acaba sendo de difícil aplicação cotidiana para os planejadores ambientais. Dessa forma, normalmente tem-se optado pelo uso de índices de vulnerabilidade. Esses índices consistem na ponderação das variáveis segundo o julgamento de especialistas.(De La Rosa & Comprvoets, 1998).

O mapeamento da vulnerabilidade dos solos à contaminação ou mobilização de poluentes consiste na espacialização dos índices calculados. O detalhamento do mapa é função da escala de trabalho que, por sua vez, depende da escala do mapa e da quantidade de informações pontuais a respeito dos solos. Dependendo das fontes e do tipo de poluentes diferentes escalas podem ser requeridas. A análise exploratória (menores escalas e grandes áreas) é baseada no julgamento de especialistas e pode fornecer informações de áreas consideradas sob risco de poluentes difusamente distribuídos. Nessas escalas são obtidas informações regionais. Enquanto isso, escalas maiores (pequenas áreas) levam a resultados mais detalhados e possivelmente aplicáveis a condições locais como para fontes pontuais de poluição, tais como depósitos de rejeitos, de resíduos sólidos, entre outros (Batjes, 2000a).

Batjes (2000b) faz uma importante ressalva quanto à determinação da

vulnerabilidade dos solos à contaminação. Eles lembram que algumas variáveis importantes no processo, tais como pH, CTC e teores de matéria orgânica podem sofrer mudanças ao longo do tempo por serem altamente dependentes do uso da terra. Nesse sentido, ele considera que bons programas de planejamento ambiental por meio do uso da vulnerabilidade devem ser acompanhados de programas de monitoramento e de políticas públicas de controle e avaliação do status de degradação.

Na Europa, um grande esforço tem sido feito desde a década de 80 do século passado para a construção de um banco de dados de solo e utilizá-lo para fins ligados à produção agrícola e ambientais. Os projetos, inicialmente chamados de SOTER (Soil and Terrain database) e SOVEUR (Soil Vulnerability in Central and Eastern Europe), têm sido gradualmente levados a todo o mundo. Já é possível, por exemplo, ter-se acesso a um banco de dados mundial harmonizado nos moldes do SOTER (Nachtergaele et al., 2009 e Batjes, 2009).

Lima & Moraes (2005) e Lima (2007) realizaram as primeiras aproximações do mapeamento da vulnerabilidade dos solos do Estado de Minas Gerais à contaminação por metais pesados. Esse mapeamento, entretanto, é generalizado e mapas específicos (por metais individualmente ou grupos de metais com comportamento semelhante) ainda são requeridos. Além disso, aperfeiçoamentos nos índices propostos de modo a torná-los mais precisos e de uso rotineiros também são necessários.

Os mapas de vulnerabilidade dos solos à contaminação e/ou mobilização também são importantes ferramentas para as determinações da vulnerabilidade e do risco de contaminação de aquíferos (Herlinger Jr. & Viero, 2007; Heredia & Cirelli, 2008 e Lima, 2007). Esse aspecto em conjunto com todos os outros anteriormente citados mostra claramente a importância de trabalhos que visem a determinação e mapeamento de áreas vulneráveis à contaminação e/ou mobilização de poluentes, sendo, portanto, necessárias ferramentas para o planejamento, monitoramento e diagnósticos ambientais.

3 – MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi conduzido no Laboratório de Geoprocessamento (LABGEO) do Departamento de Solos (DPS) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). Para tal, foi utilizada uma base de dados secundária com 96 perfis de solos (Caires, 2008) e um mapa base de solos do estado de Minas Gerais (CETEC, 2008), além do SIG ArcGis 9.2.

O índice utilizado para determinação da vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por metais pesados foi modificado de Lima (2007) e pode ser observado a seguir.

Equação 1 – Fórmula do índice de vulnerabilidade utilizado.

$$V_s = \sum_{i=1, j=1}^n [(x_i \cdot y_i) + (x_j \cdot y_j)]$$

Sendo:

- x o valor de 1 a 5 representativo da vulnerabilidade obtida para a iésima e jésima variável da classe de solo analisada, da maior para menor vulnerabilidade, conforme o tabela 1;
- y a ponderação da iésima e jésima variável de acordo com sua importância relativa no processo de mobilização dos metais pesados, variando de 1 a 5 da maior para a menor vulnerabilidade conforme os tabela 2 a 7;
- Vs o índice de vulnerabilidade da classe de solo em estudo;

- i a iésima variável referente ao horizonte superficial;

- j a jésima variável referente ao horizonte subsuperficial.

Tabela 1 – Valor de x e estratificação das variáveis

I e j		1	2	3	4	5	6
X	Classificação da vulnerabilidade	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) ⁺ coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica. dag. kg ⁻¹	P-rem (mg.kg ⁻¹)
5	Muito baixa	Latossolos	>60	>7	>30	>7	<10
4	Baixa	Argissolos e Nitossolos	50-60	6-7	20-30	4-7	10-20
3	Média	Luvisolos, Chernossolos e Vertissolos	30-50	5-6	10-20	2-4	20-30
2	Alta	Cambissolos	15-30	4-5	5-10	0.7-2	30-40
1	Muito Alta	Neossolos	<15	<4	<5	<0.7	>40

Tabela 2 - Valores da ponderação y para a determinação da vulnerabilidade dos solos à contaminação por Cd.

i e j	1	2	3	4	5	6
Variável	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica dag. kg ⁻¹	P-rem. dag. kg ⁻¹
Y sup.	2	4	5	2	1	1
Y sub.	2	4	5	2	1	1

Tabela 3 - Valores da ponderação y para a determinação da vulnerabilidade dos solos à contaminação por Cr.

i e j	1	2	3	4	5	6
Variável	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica dag. kg ⁻¹	P-rem. dag. kg ⁻¹
Y sup.	2	5	1	2	1	4
Y sub.	2	5	1	2	1	4

Tabela 4 - Valores da ponderação y para a determinação da vulnerabilidade dos solos à contaminação por Cu.

i e j	1	2	3	4	5	6
Variável	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica dag. kg ⁻¹	P-rem. dag. kg ⁻¹
Y sup.	2	4	4	3	5	3
Y sub.	2	4	4	3	5	3

Tabela 5 - Valores da ponderação y para a determinação da vulnerabilidade dos solos à contaminação por Ni.

i e j	1	2	3	4	5	6
Variável	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica dag. kg ⁻¹	P-rem. dag. kg ⁻¹
Y sup.	2	3	4	5	2	1
Y sub.	2	3	4	5	2	1

Tabela 6 - Valores da ponderação y para a determinação da vulnerabilidade dos solos à contaminação por Pb.

i e j	1	2	3	4	5	6
Variável	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica dag. kg ⁻¹	P-rem. dag. kg ⁻¹
Y sup.	2	3	3	2	3	5
Y sub.	2	3	3	2	3	5

Tabela 7 - Valores da ponderação y para a determinação da vulnerabilidade dos solos à contaminação por Zn.

i e j	1	2	3	4	5	6
Variável	Profundidade	Teor de Argila (%TFSA)	pH	CTC (T) coml _c .kg ⁻¹	Matéria Orgânica dag. kg ⁻¹	P-rem. dag. kg ⁻¹
Y sup.	2	3	5	4	3	1
Y sub.	2	3	5	4	3	1

Os valores de Vs a fim de se obter as estratificações e classificação final da vulnerabilidade foram obtidos partindo do princípio que:

- ✓ Todos os valores de $x = 4$ a todos os valores de $x = 5$, ponderados pelos pesos y conforme as tabelas 2 a 7, foram classificados como vulnerabilidade Muito baixa;
- ✓ Todos os valores de $x = 3$ a todos os valores de $x = 4$, ponderados pelos pesos y conforme as tabelas 2 a 7, foram classificados como vulnerabilidade Baixa;
- ✓ Todos os valores de $x = 2$ a todos os valores de $x = 3$, ponderados pelos pesos y conforme as tabelas 2 a 7, foram classificados como vulnerabilidade Média;
- ✓ Todos os valores de $x = 1$ a todos os valores de $x = 2$, ponderados pelos pesos y conforme as tabelas 2 a 7, foram classificados como vulnerabilidade Alta;

O índice utilizado nesse trabalho foi modificado em relação àquele utilizado por Lima (2007). As modificações foram propostas para corrigir algumas discrepâncias observadas e também para adaptar o uso do índice para a base de dados utilizada, uma vez que variáveis como teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 não estavam disponíveis. Nesse caso, utilizaram-se os valores de fósforo remanescente (P-rem) como estimativa da capacidade de adsorção da fração oxídica dos solos. Quanto às discrepâncias, a principal delas é relativa aos teores de matéria orgânica. Na versão anterior apenas solos com teores próximos aos húmicos eram classificados como de vulnerabilidade baixa ou muito baixa. Procurou-se no atual trabalho corrigir esse fato utilizando os valores

disponíveis em Alvarez V. et al. (1999) para interpretação dos resultados de análises de solos para fins de fertilidade.

Com a finalidade de facilitar a aplicação do índice e de torná-lo mais representativo, os valores relativos à profundidade também foram modificados. Optou-se então pela atribuição de valores por classes de solos e não por profundidade do solum como na versão anterior.

Já as ponderações atribuídas por metais foram escolhidas com base em discussões e análises de outros trabalhos conduzidos visando a avaliação da adsorção desses metais em solos tropicais (Matos *et al.*, 1996; Fontes *et al.*, 2000; Matos *et al.*, 2001, Gomes *et al.*, 2001; Moreira, 2004; Nascimento & Fontes, 2004; Soares, 2004; Alleoni, et al., 2005; Campos *et al.*, 2007; Pierangelli *et al.*, 2007, Lopes, 2009; Fontes & Santos, 2010). Elas procuram refletir a importância de cada variável na retenção desses metais.

Baseado nos resultados encontrados por Lima (2007) e no risco de mobilização que as flutuações nas condições de óxi-redução representam, aos solos hidromórficos foram atribuídos os valores de vulnerabilidade alta. Esse valor de vulnerabilidade também foi a priori atribuído para os Neossolos.

Depois de calculados os índices de vulnerabilidade, eles foram classificados em vulnerabilidade alta, média, baixa e muito baixa. Posteriormente, esses dados foram espacializados no mapa base de solos utilizando-se o ArcGis 9.2. A extrapolação dos resultados pontuais para os polígonos foi efetuada analisando-se, em conjunto, os mapas de solos e de geologia do estado de Minas Gerais.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os mapas de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por seis metais pesados em questão estão dispostos nas figuras 1 a 6. Os resultados mostram que as classificações de vulnerabilidade mais comum são a média para os metais Cr, Cu e Pb e baixa para Cd, Ni e Zn (tabelas 8 a 13).

Tabela 8 – Ocupação em % da área total seca do estado das classes de vulnerabilidade dos solos à contaminação por Cd.

Classificação	Área ocupada (%)
Alta	25.55
Média	33.15
Baixa	41.66
Muito baixa	0
Total	100.36

Tabela 9 – Ocupação em % da área total seca do estado das classes de vulnerabilidade dos solos à contaminação por Cr.

Classificação	Área ocupada (%)
Alta	25.20
Média	38.65
Baixa	1.57
Muito baixa	34.58
Total	100

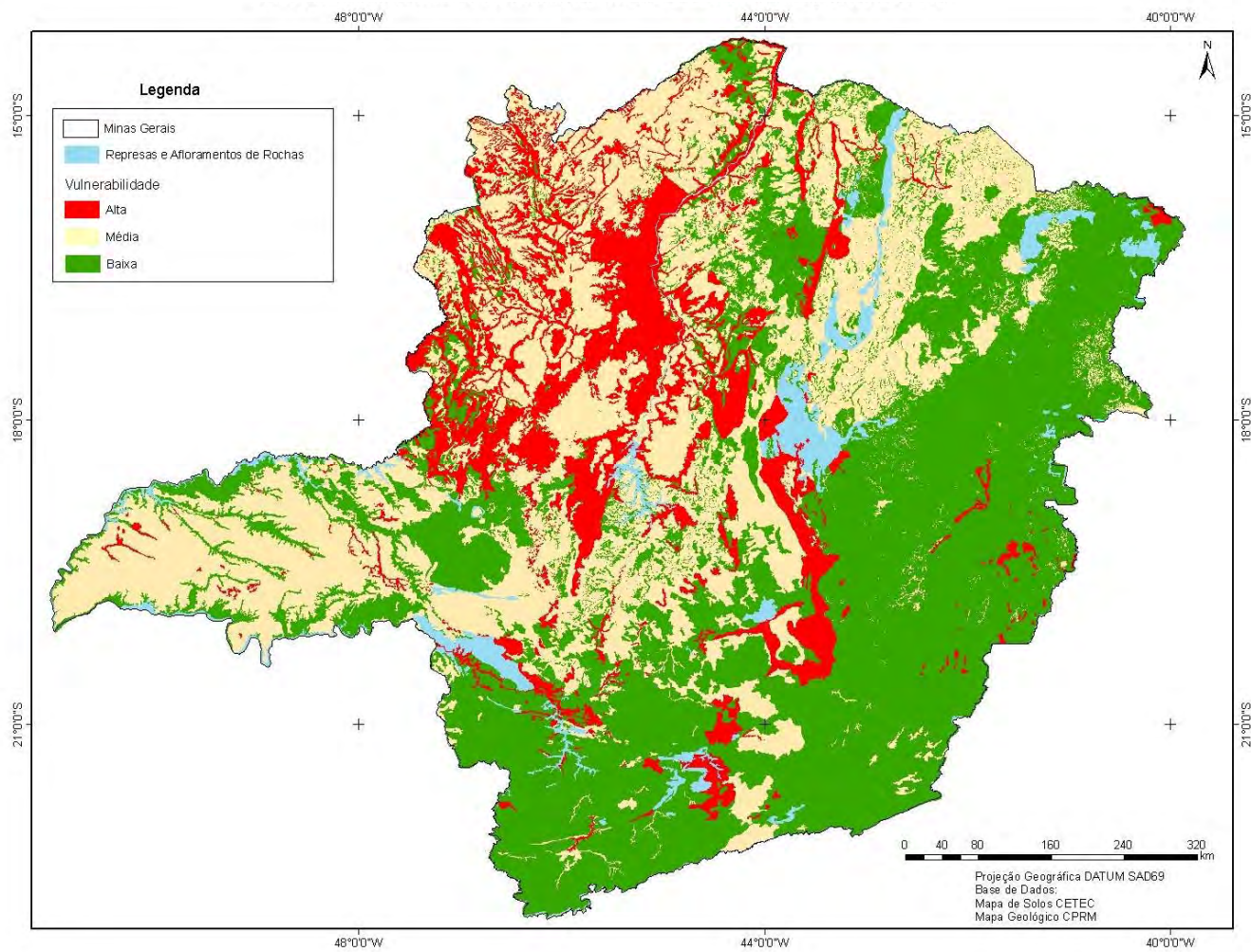


Figura 1 – Mapa de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por Cd.

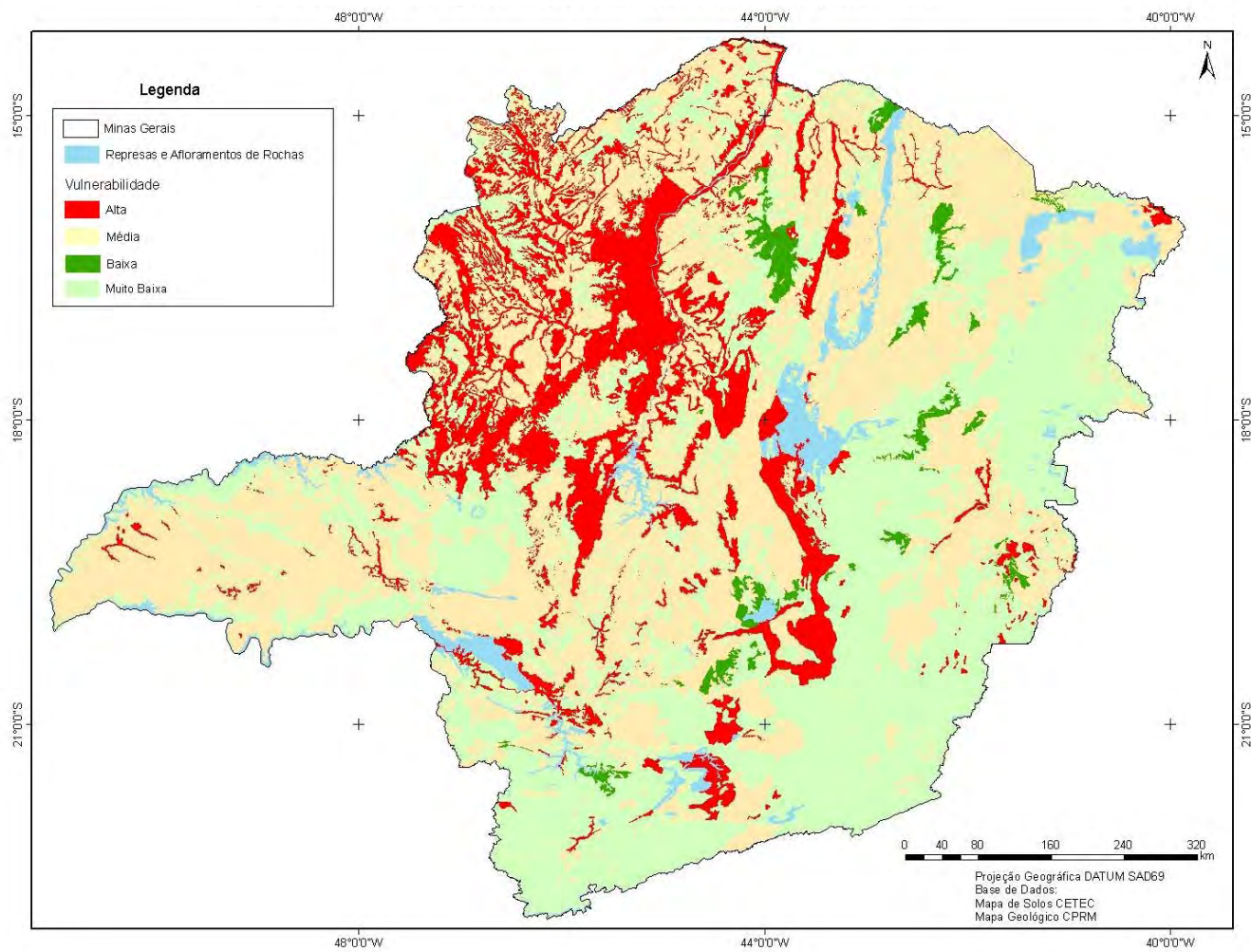


Figura 2 – Mapa de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por Cr.

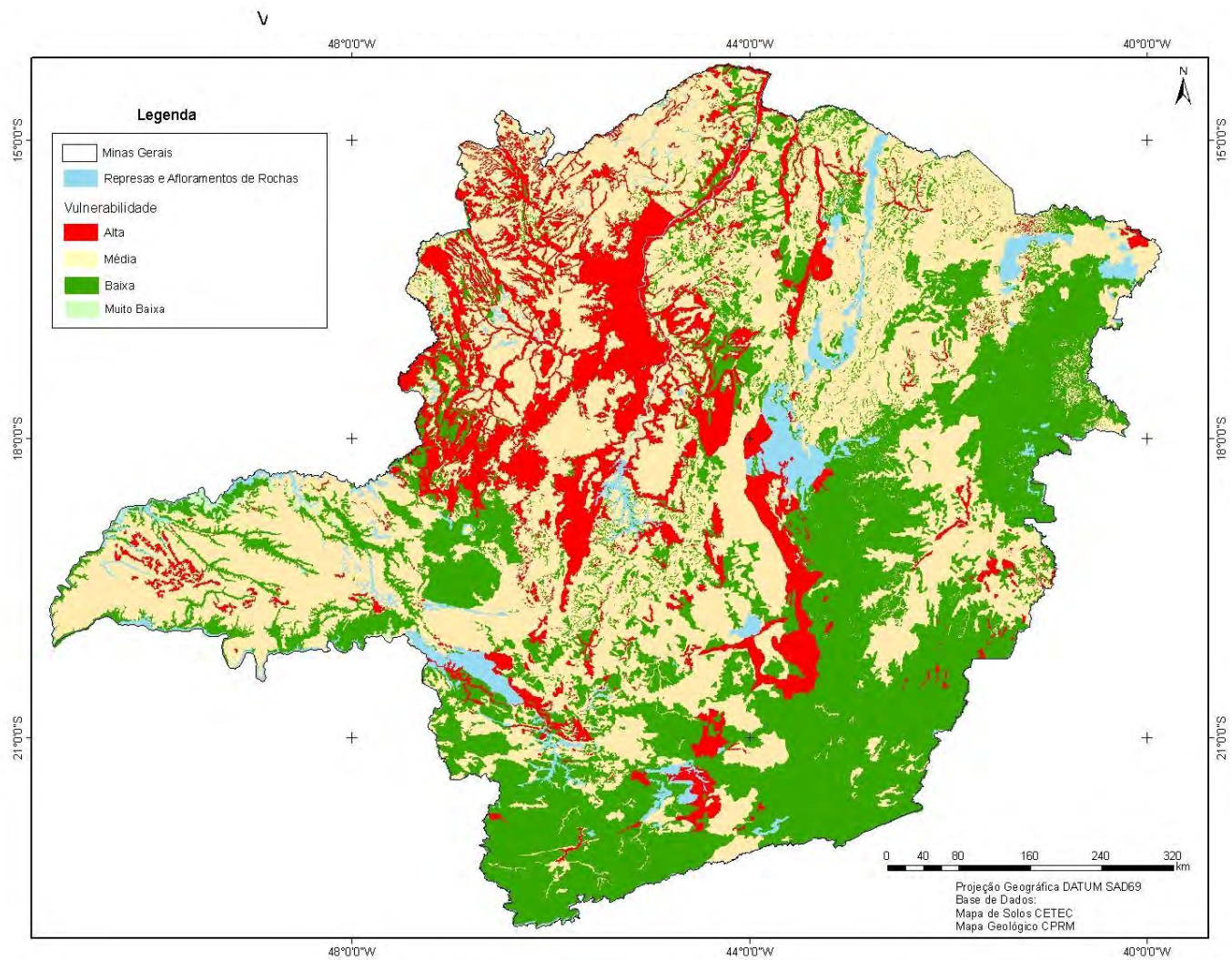


Figura 3 – Mapa de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por Cu.

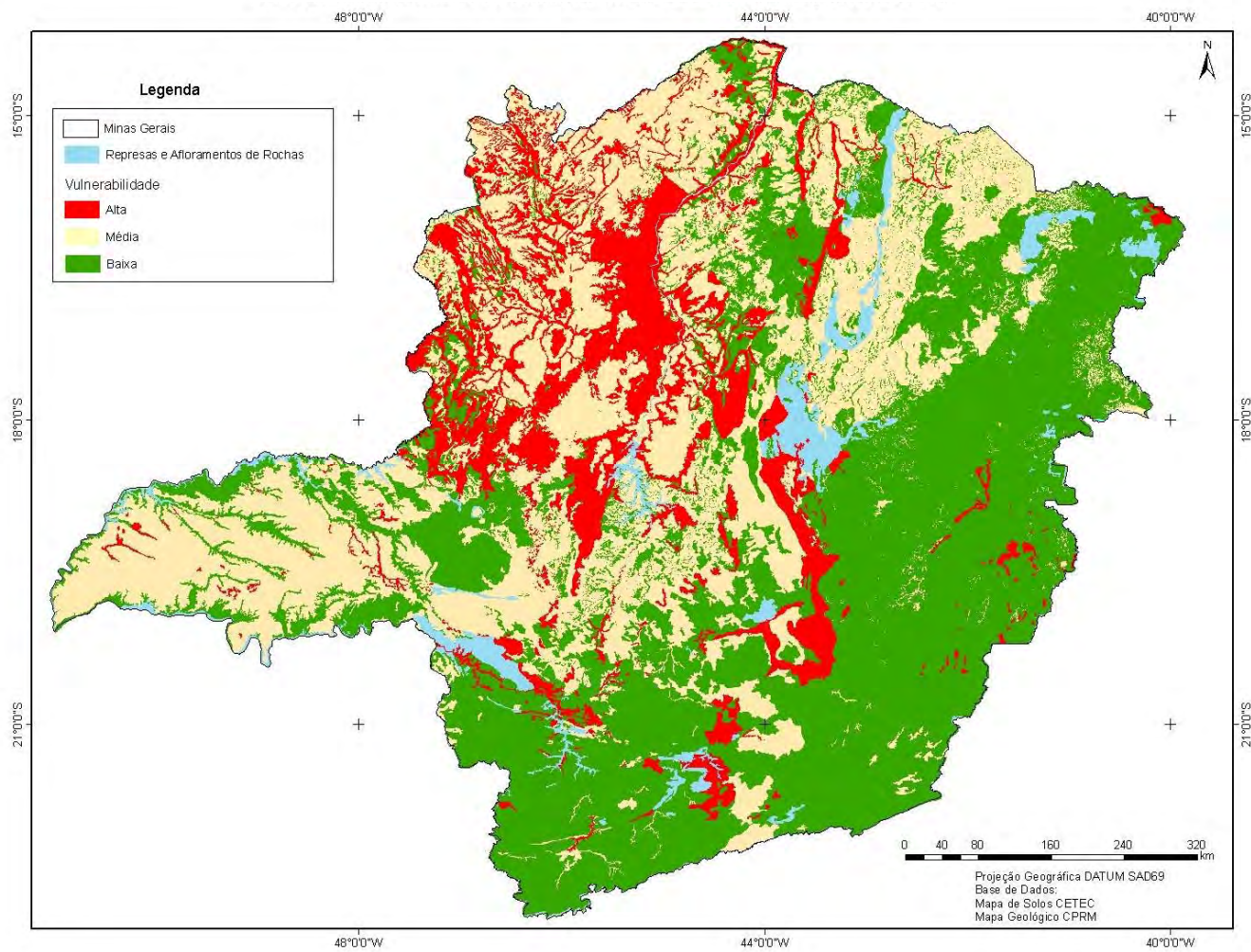


Figura 4 – Mapa de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por Ni.

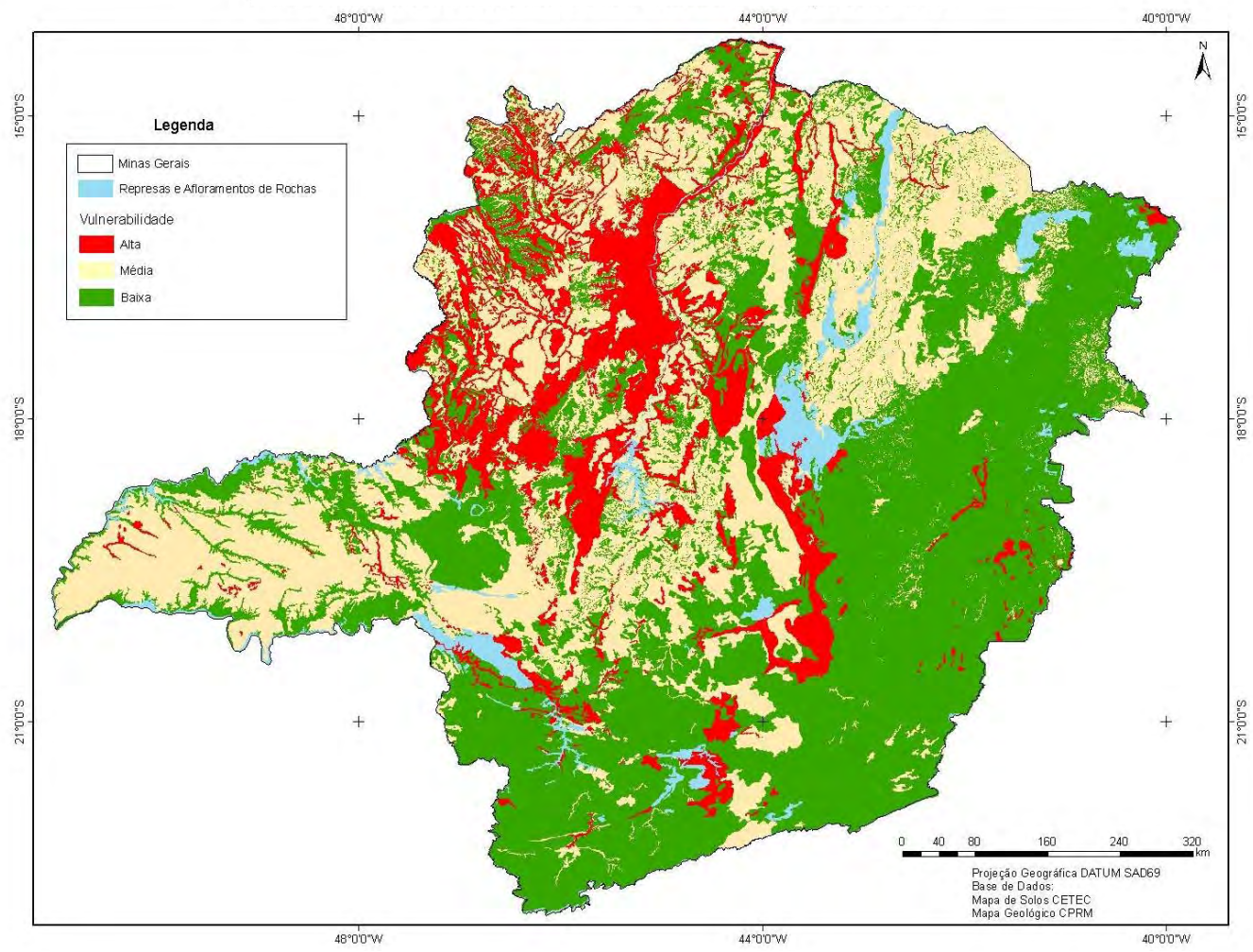


Figura 5 – Mapa de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à contaminação por Pb.

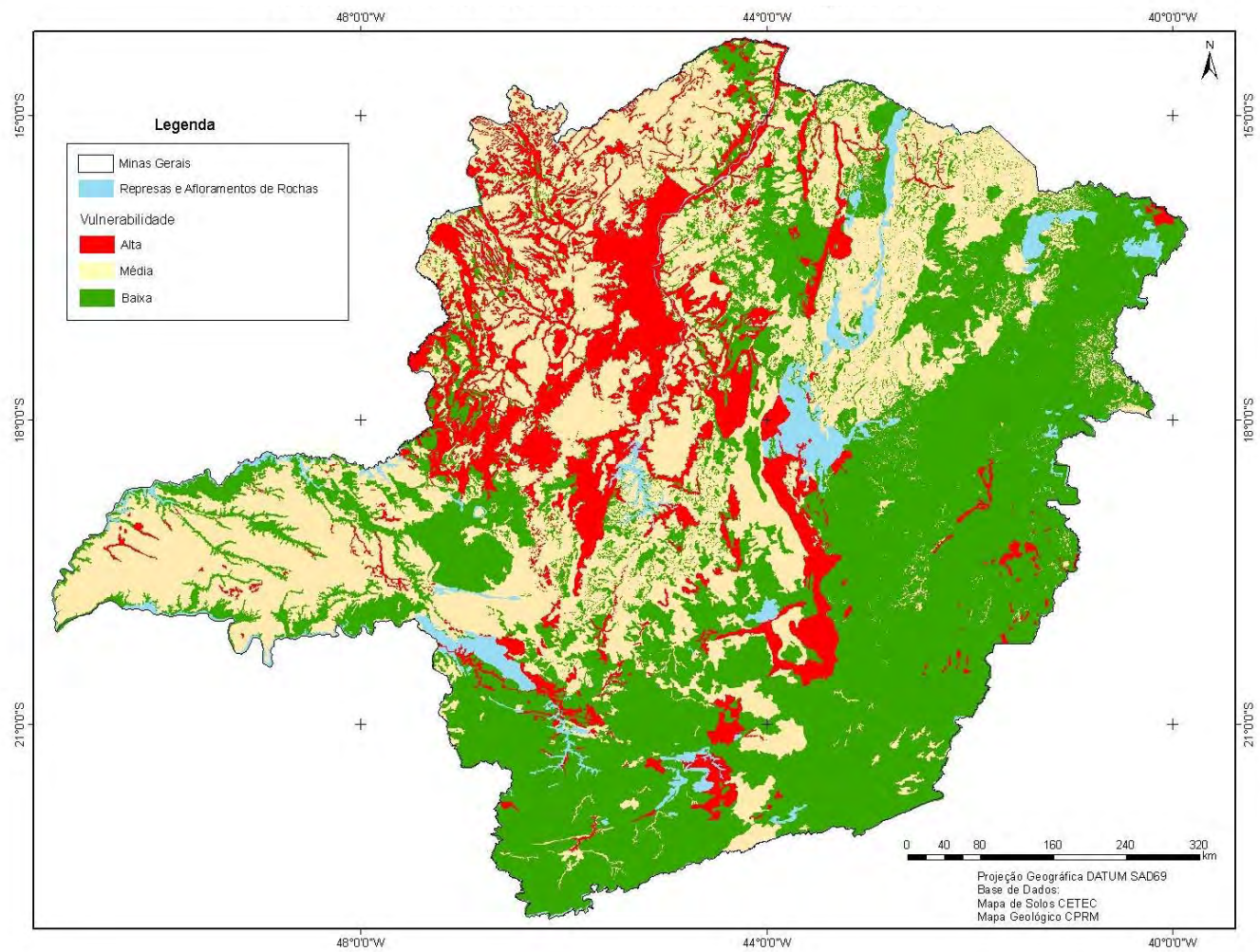


Figura 6 – Mapa de vulnerabilidade dos solos do estado de Minas Gerais à mobilização de Zn.

Tabela 10 – Ocupação em % da área total seca do estado das classes de vulnerabilidade dos solos à contaminação por Cu.

Classificação	Área ocupada (%)
Alta	26.12
Média	42.44
Baixa	31.16
Muito baixa	0.64
Total	100.36

Tabela 11 – Ocupação em % da área total seca do estado das classes de vulnerabilidade dos solos à contaminação por Ni.

Classificação	Área ocupada (%)
Alta	25.19
Média	33.15
Baixa	41.66
Muito baixa	0
Total	100

Tabela 12 – Ocupação em % da área total seca do estado das classes de vulnerabilidade dos solos à contaminação por Pb.

Classificação	Área ocupada (%)
Alta	33.63
Média	35.24
Baixa	31.12
Muito baixa	0
Total	100

Tabela 12 – Ocupação em % da área total seca do estado das classes de vulnerabilidade dos solos à contaminação por Zn.

Classificação	Área ocupada (%)
Alta	33.63
Média	29.57
Baixa	36.79
Muito baixa	0
Total	100

Para o Cd, os latossolos apresentaram vulnerabilidade baixa para todos os perfis analisados, com exceção daqueles com textura média cuja vulnerabilidade apresentada também foi média. Já os argissolos apresentaram comportamento semelhante, com todos os perfis apresentando a mesma classificação, exceto aqueles textura média. A classificação da vulnerabilidade dos argissolos foi a média para a maior parte e alta para aqueles derivados de arenitos e sedimentos arenosos. Os cambissolos, por sua vez, apresentaram índices predominantemente médios, porém também com a ocorrência de altos. É importante lembrar que, aos Neossolos, Espodossolos e Gleissolos, foram atribuídos a classificação alta graças à influência de variações em condições de óxi-redução, textura essencialmente arenosa e/ou baixo desenvolvimento dos solos culminando em um manto de intemperismo muito pouco espesso. Essa última consideração vale para todos os metais trabalhados.

Resultados semelhantes ao apresentado pelos solos com relação à mobilização de Cd foram apresentados pelos índices calculados para Ni e Zn. Esse comportamento era esperado, pois, de modo geral, eles apresentam comportamento semelhante em solos com predominância de reações de adsorção eletrostática. Talvez a maior diferença entre eles seja a maior influência da matéria orgânica na adsorção de Zn.

Para Cr, Cu e Pb, os resultados também foram semelhantes, porém, com algumas importantes diferenças observadas. Para esses metais tem sido observado, frequentemente, a maior influência da fração oxídica e da matéria orgânica dos solos, sobretudo por meio de adsorção específica. Observou-se que os latossolos foram aqueles que apresentaram menores índices de vulnerabilidade, bem como os nitossolos férricos. Os latossolos férricos apresentaram índices muito baixo em todos os casos. Já os latossolos textura média apresentaram novamente vulnerabilidade média. Quando da

avaliação para o Cr, os índices de vulnerabilidade dos latossolos foram predominantemente classificados como muito baixo. Os argissolos apresentaram faixa mais ampla com vulnerabilidade variando desde baixa até alta. Aqueles mais argilosos e, sobretudo os mais oxídicos, apresentaram vulnerabilidade baixa enquanto os mais caulíníficos apresentaram vulnerabilidade média. Aqueles classificados como de alta vulnerabilidade foram os com textura média.

De modo geral, os resultados foram semelhantes aqueles apresentados por Lima (2007). As principais diferenças foram devidas às modificações promovidas no índice, como os diferentes pesos atribuídos a metais específicos. Não obstante, observou-se também que ocorreu grande generalização das faixas de vulnerabilidade para classes específicas de solos. Provavelmente, esse fato está ligado ao menor número de perfis utilizados para condução desse trabalho.

É importante colocar que os mapas aqui produzidos constituem tentativas iniciais de promover o mapeamento de áreas vulneráveis à mobilização por metais específicos. Além disso, a pequena escala de trabalho (1:1000000) e o pequeno número de perfis utilizado não permite o uso indiscriminado dos mesmos como ferramenta de planejamento ambiental. Esses mapas devem ser utilizados para fins de planejamentos regionais, sempre acompanhados de trabalhos de campo e laboratório para definir localmente locais mais aptos a receber determinada atividade.

5 – CONCLUSÕES

Os menores índices de vulnerabilidade foram apresentados pelos latossolos, especialmente aqueles férricos e perférricos. Os argissolos, por sua vez, apresentaram predominantemente vulnerabilidade média, com algumas ocorrências de índices altos e baixos, a depender da textura e mineralogia, respectivamente. Os Nitossolos apresentaram comportamento parecido com os argissolos, com aqueles férricos apresentando os menores índices de vulnerabilidade. Cambissolos, gleissolos e neossolos, por sua vez, apresentaram vulnerabilidade alta predominante ou atribuída.

A aplicação dos mapas aqui produzidos para fins de planejamento, uso e ocupação dos solos deve ser feita com cautela, pois, os mapas têm escala demasiadamente pequena. É plausível pensar neles como boas ferramentas de planejamento regional, entretanto, quando se trata de planejamentos locais não são satisfatórias. Outra questão a se considerar é a não exclusão da necessidade de trabalhos de campo, mesmo que expedito, de avaliação das condições locais que determinam a vulnerabilidade dos solos aos metais pesados aqui referidos.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agbenin, J. O., Latifatu, A. O. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. *Geoderma*, 119, 85-95, 2004.
- Alloway, B.J. Heavy metals in soils. Londres: Blackie, 1995. 384 p.
- Alvarez V., V. H., Novais, R. F., Barros, N. F., Cantarutti, R. B., Lopes. A. S. Interpretação dos resultados das análises de solos. In: Ribeiro, A. C., Guimarães, P. T. G., Alvarez V., V. H. (Eds.). *Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação*. Viçosa: CFSEMG, 1999. p. 30-35.
- Amaral Sobrinho, N. M. Interação de metais pesados de resíduos siderúrgicos com um Podzólico Vermelho Amarelo. Viçosa, MG: UFV, 1993. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.
- Batjes, N. H. Harmonized soil profile data for applications at global and continental scales: updates to the WISE database. *Soil Use and Management*, 25, 124-127, 2009.
- Batjes, N. H. Soil data for land suitability assessment and environmental protection in Central and Eastern Europe – The 1:2500000 scale SOVEUR project. *The Land*, 5, 51-68, 2001.
- Batjes, N. H. Soil degradation status and vulnerability assessment for central and eastern Europe – Preliminary results of the SOVEUR Project. Wageningen: ISRIC, 2000b. 100p. (Report 04).
- Batjes, N. H. Soil Vulnerability to Diffuse Pollution in Central and Eastern Europe (SOVEUR Project). Wageningen: ISRIC, 2000a. 55p. (Report 03).
- Batjes, N. H., Bridges, E. M. Soil vulnerability to pollution in Europe. *Soil Use and Management*, v. 9, p. 25-29, 1993.
- Batjes, N. H.; Bridges, E.M. Soil vulnerability to pollution in Europe. *Soil Use and Management*, v. 9, p. 25-29. 1993.
- Bidone, F. R. A., Povinelli, J. *Conceitos Básicos de Resíduos Sólidos*. São Carlos. EESC/USP. 1999. 120 p.
- Blum, W. E. H. Problems of soil conservation. *Nature and Environment Series*, 40. Council of Europe, Strasbourg. 1988:

- Bridges, E. M. The soils and their vulnerability to chemical pollution In: *MAPING OF SOIL AND TERRAIN VULNERABILITY TO SPECIFIED CHEMICAL COMPOUNDS IN EUROPE AT SCALE OF 1:5 M*, 1991, Wageningen, Holanda. Anais... Wageningen, Holanda: 1991. p. 125-135.
- Campos, M. L., Guimarães Guilherme, L. R., Lopes, R. S., Antunes, A. S., Melo Marques, J. J. G., Curi, N. Teor e capacidade máxima de adsorção de Arsênio em Latossolos brasileiros. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31, 1311-1318, 2007.
- Cappuyns, V., Swennen, R. Comparison of metal from recent and aged Fe-rich sediments. *Geoderma*, 137, 242-251, 2006.
- De La Rosa, D., Comprovoets, J., Evaluating mediterranean soil contamination risk in selected hydrological change scenarios. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 67, 239-250, 1998.
- FEAM. *Iniciação ao Desenvolvimento Sustentável*. Belo Horizonte: 2003. 462 p.
- Figueiredo, B. R. *Minérios e ambiente*. Campinas: Editora UNICAMP, 2001. 401 p.
- Fontes, M. P. F., Matos, A. T., Costa, L. M., Neves, J. C. L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly weathered Brazilian soils. *Communication in soil science and plant analysis*, 31, 2939-2958, 2000.
- Fontes, M. P. F., Santos, G. C. Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical, and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 774-786, 2010.
- Fontes, M. P. F., Santos, G. C. Lability and sorption of heavy metals as related to chemical, physical, and mineralogical characteristics of highly weathered soils. *Journal of Soils and Sediments*, 10, 774-786, 2010.
- Glazovskaya, M.A. Methodological guidelines for forecasting the geochemical susceptibility of soils to technogenic pollution. Technical Paper 22, International Soil Reference and Information Center, 1990.
- Glazovskaya, M.A. Methodological guidelines for forecasting the geochemical susceptibility of soils to technogenic pollution. Technical Paper 22, International Soil Reference and Information Center, 1990.
- Gomes, P. C., Fontes, M. P. F., Silva, A. G., Mendonça, E. S., Netto, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Journal of América Soil Science Society*, 65, 1115-1121, 2001.

- Grossl, P. R., Sparks, D. L. Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation kinetics. *Geoderma*, 67, 87-101, 1995.
- Guimarães Guilherme, L. R., Marques, J. J., Pierangeli, M. A. P., Zuliani, D. Q., Campos, M. L., Marchi, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. In: Vidal-Torrado, P.; Alleoni, L.R.F.; Cooper, M.; Silva, A.P. de; Cardoso, E.J. (ed.). *Tópicos em Ciência do Solo*, v.4. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. p. 345-390.
- Heredia, O. S., Cirelli, A. F. Groundwater chemical pollution risk: assessment through a soil attenuation index. *Environmental Geology*, 53, 1345-1351, 2008.
- Herlinger Jr., R., Viero, A. P. Groundwater vulnerability assessment in coastal plain of Rio Grande do Sul State, Brazil, using drastic and adsorption capacity of soils. *Environmental Geology*, 52, 819-829, 2007.
- Hesterberg, D., Stigliani, W. M., Imeson, A. C. Chemical time bombs: Linkages to scenarios of socioeconomic development. Laxenburg: IIASA, 1992. 50p. (Report 20).
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 413p.
- Kinniburgh, D. G., Jackson, M. L., Syers, J. K. Adsorption of alkaline earth transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Science Society American Journal*, Madison, v.40, p.796-799, 1976.
- Lima, C. E. P. Produção de mapas de vulnerabilidade de solos e de aquíferos à contaminação por metais pesados para o estado de Minas Gerais. Viçosa: UFV, 2007. 93 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa.
- Lima, C. E. P., MORAES, A. F.. Confecção de um mapa de vulnerabilidade natural dos solos de Minas Gerais à contaminação por metais pesados. Viçosa, MG: UFV, 2004. 55 p. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Viçosa.
- Lopes, C. M. Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação do pH. Piracicaba: ESALQ/USP, 2009. 100 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

- MacKenzie, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.) Mineral in soil environments. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p.439-461.
- Martins, A. L. C., Bataglia, O. C., Camargo, O. C., Martins, A. L. C., Cantarella, H. Produção de grãos e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27, 563-574, 2003.
- Matos, A. T., Fontes, M. P. F., Costa, L. M., Martinez, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*, 11, 429-433, 2001.
- Matos, A. T., Fontes, M. P. F., Jordão, C. P., Costa, L. M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 20, 379-386, 1996.
- McBride, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- McBride, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. *Advances in Soil Sciences*, v.10, p.1-56, 1989.
- Meurer, E. J. Fundamentos de Química do Solo. 2. ed. Porto Alegre: Gênese, 2004. 290 p.
- Moreira, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 108 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.
- Nachtergaele, F., van Velthuisen, H., Verelst, L. Harmonized World Soil Database. Wageningen: ISRIC, 2009. 38p. (Report).
- Naidu, R. Bolan, N. S. Kookana, R. S., Tiller, K. G. Ionic strength and pH effects on surface charge of Cd sorption characteristics of soils. *Journal of Soil Science*, v.45, p.419-429, 1994.
- Nascimento, C. W. A., Barros, D. A. S., Melo, E. E. C., Oliveira, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28, 385 - 392, 2004.
- Nascimento, C. W. A., Fontes, R. L. F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de cobre e zinco. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 28, 965-971, 2004.

- Nilsson, J. Grennfelt, P. (eds.). Critical loads for sulphur and nitrogen Milijorapport. Nordic Council of Ministers, 15, Copenhagen. 1998.
- Nilsson, J. Soil vulnerability mapping in Sweden. In: **MAPPING OF SOIL AND TERRAIN VULNERABILITY TO SPECIFIED CHEMICAL COMPOUNDS IN EUROPE AT SCALE OF 1:5 M**, 1991, Wageningen, Holanda. Anais... Wageningen, Holanda: 1991. p. 117-125.
- Oldeman, R. L. Hakkeling, R. T. A., Sombroek, W. G. World map of the status of human induced soil degradation: an explanatory note. Wageningen: ISRIC-UNEP, 1991, 2 ed.
- Penkov, M. Basic procedures for mapping the chemical contamination of Bulgarian soils. In: **MAPPING OF SOIL AND TERRAIN VULNERABILITY TO SPECIFIED CHEMICAL COMPOUNDS IN EUROPE AT SCALE OF 1:5 M**, 1991, Wageningen, Holanda. Anais... Wageningen, Holanda: 1991. p. 57-60.
- Pierangeli, M. A. P., Guimarães Guilherme, L. R., Curi, N., Costa, E. T. S., Lima, J. M., Melo Marques, J. J. G., Figueiredo, L. F. P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastante. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 31, 819-826, 2007.
- Ramalho, J. F. G. P., Amaral Sobrinho, N. M. B., Velloso, A. C. Contaminação da Microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de Agroquímicos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 35, n.7, p. 1289-1303, 2000.
- Rockstrom, J., Steffen, W., Noone, K., Persson, A., Chapin, F. S. Lambin, E. F., Lenton, T. M., Scheffer, M., Folke, C., Schellnhuber, H. J., Nykvist, B., Wit, C. A., Hughes, T., van der Leeuw, S., Rodhe, H., Sorlin, S., Snyder, P. K., Constanza, R., Svedin, U., Falkinmark, M., Karlberg, L., Corell, R. W., Fabry, V. J., Hansen, J., Walker, B., Liverman, D., Richardson, K., Crutzen, P., Foley, J. A safe operating space for humanity. *Nature*, 461, 472-475, 2009.
- Schwertmann, U., Taylor, R. M. Iron oxides. In: **DIXON, J. B., WEED, S. B. (ed.). Minerals in soil environments.** Madison, WI: ASA and SSSA, 1989. p. 379-438.
- Silva, J., Mello, J. W. V., Corrêa, M. L. T., Lima, C. E. P. Mobilização de metais em dois latossolos tratados com escória de aciaria. In: **SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS**, 5, 2002, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: 2002. p. 237-239.
- Smidt, G. R. B. Introduction and framework of the chemical time bombs project. In: **MAPPING OF SOIL AND TERRAIN VULNERABILITY TO SPECIFIED**

- CHEMICAL COMPOUNDS IN EUROPE AT A SCALE OF 1:5 M, 1991, Wageningen, Holanda. Anais... Wageningen, Holanda: 1991.
- Soares, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo. Piracicaba, SP: ESALQ/USP, 2004. 202p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luíz de Queiroz.
- Soares, M. R. Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados e sua relação com atributos físico-químicos de solos do estado de São Paulo. Piracicaba, SP: ESALQ/USP, 2004. 202p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luíz de Queiroz.
- Sparks, D. L. Environmental Soil Chemistry. 2 ed. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.
- Sposito, G. The surface chemistry of soils. New York: Oxford University Press, 1984. 234 p.
- Stevenson, F. J., Cole, M. A. Micronutrients and toxic metals. In: Stevenson, F. J., Cole, M. A. Cycles of soil. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. p. 371 – 414.
- Stigliani, W. Changes in Valued “Capacities” of Soils and Sediments as Indicators of Nonlinear and Time-Delayed Environmental Effects, Environmental Monitoring and Assessment, vol. 10, p. 245-347, 1988.
- Stigliani, W. M. Chemical time bombs: Definition, Concepts and Examples. Executive report 16, Laxenburg. 1991.
- Tack, F. M. G., van Ranst, E., Lievens, C., van Denberghe, R. E. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. Geoderma, 137, 83-89, 2006.
- Tack, F. M. G., van Ranst, E., Lievens, C., van Denberghe, R. E. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. Geoderma, 137, 83-89, 2006.
- Tiller, K.G. Heavy Metals in soils and their environmental significance. In: TILLER, K. G. Advances in soil science. New York: Springer, 1989. v9, p. 113-114.
- UNEP. Global environmental outlook 2000. [21 fev. 2007]. (<http://www.unep.org/geo2000/>).
- van Lynden, G. W. J. Guidelines for the assessment of soil degradation in Central and Eastern Europe. Roma: 2000. 27 p.

Villalobos, M., Pérez-Gallego, A. Goethite surface reactivity: A macroscopic investigation unifying proton, chromate, carbonate and lead (II) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326, 307-323, 2008.