

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**MATÉRIA ORGÂNICA E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS,
MINERALÓGICAS E ESPECTRAIS DE LATOSSOLOS
DE DIFERENTES AMBIENTES**

RICARDO SIMÃO DINIZ DALMOLIN
Engenheiro-Agrônomo (UFSM)
Mestre em Agronomia (UFSM)

Tese apresentada como
um dos requisitos à obtenção do
Grau de Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil
Agosto de 2002

RICARDO SIMÃO DINIZ DALMOLIN
Engenheiro Agrônomo - UFSM
Mestre em Agronomia - UFSM

TESE

Submetida como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de

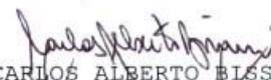
DOUTOR EM CIÊNCIA DO SOLO

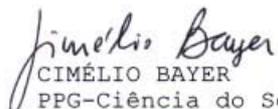
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Faculdade de Agronomia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Porto Alegre (RS), Brasil

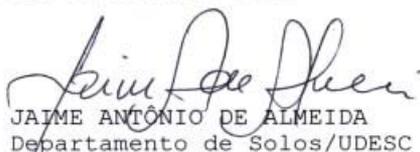
Aprovado em: 22/08/2002
Pela Banca Examinadora

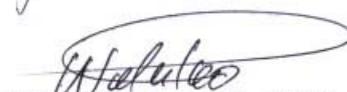
Homologado em: 21/10/2002
Por


EGON KLAMT
Orientador-PPG-Ciência do Solo


CARLOS ALBERTO BISSANI
Coordenador do PPG Ciência
do Solo


CIMÉLIO BAYER
PPG-Ciência do Solo


JAIME ANTÔNIO DE ALMEIDA
Departamento de Solos/UDESC


WATERLOO PEREIRA FILHO
Departamento de Geociências/UFSM


GILMAR ARDUINO B MARODIN
Diretor da Faculdade
de Agronomia

Agradeço a **Deus** pela vida e pela oportunidade de chegar aonde cheguei

Ofereço em especial a dois grandes amigos e incentivadores, **Lino** e **Jussara**, que orgulhosamente chamo de **Pai** e **Mãe**

Dedico com muito amor e carinho a minha esposa **Viviane**, símbolo de garra e amor, aos meus filhos, **Riane**, **Ricardo Júnior** e **Henrique** que fazem a alegria e a razão de meu viver.

AGRADECIMENTOS

Ao amigo, professor e orientador Egon Klamt, grande incentivador deste trabalho, que não mediu esforços e esteve em todos os momentos ao meu lado como um verdadeiro mestre e amigo. Ao Professor Egon, meu sincero agradecimento por tudo que representou e representa em minha vida acadêmica, transmitindo conhecimento e segurança.

A amiga, professora e co-orientadora Deborah Pinheiro Dick por todas sugestões, correções, orientação, paciência e atenção dispensada durante todos os momentos do curso.

A todos os Professores do Departamento de Solos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que contribuíram na construção deste trabalho.

A Universidade Federal de Santa Maria pela liberação para realização deste curso e aos colegas professores do Departamento de Solos pelo incentivo e responsabilidades assumidas durante minha ausência.

A CAPES pelo auxílio financeiro, através da bolsa PICDT e bolsa de doutorado sanduíche através do convênio CAPES-DAAD.

Ao colega Cristiano Nunes Gonçalves pela amizade e todo trabalho e estudo compartilhado, tanto em Porto Alegre como em Freising na Alemanha.

Ao colega Alberto Vasconcelos Inda Júnior, pelos gestos de amizade e solidariedade nestes anos de Porto Alegre, pelas alegrias e tristezas de tantos GRENAIS.

Ao colega Lúcio Debarba, pela amizade constante e todos demais colegas do curso de pós-graduação em Ciência do Solo da UFRGS que marcaram presença.

A Dr^a Heike Kniker que nos recebeu calorosamente sempre disposta a nos auxiliar no desenvolvimento deste trabalho na Universidade Técnica de Munique, Alemanha. Ao Cristian Kubala, seu companheiro, pelo carinho, pelas “weissbier” e pelo oferecimento constante do melhor da culinária alemã.

A Dr^a Ingrid Kogel-Knabner pela acolhida no instituto de solos da Universidade Técnica de Munique, pela oportunidade de treinamento e as sugestões dadas na realização deste trabalho.

As laboratoristas do Instituto de Solos da Universidade Técnica de Munique, em especial a Solvej Roller, sempre solícita nas constantes dúvidas na utilização dos equipamentos de laboratório.

Ao Dr José da Silva Madeira Netto por todas sugestões e pela acolhida no laboratório de radiometria da EMBRAPA-CPAC em Planaltina no Distrito Federal.

Ao INPE, instituto nacional de pesquisas aeroespaciais em São José dos Campos – SP, pelo empréstimo das dependências do laboratório de radiometria para determinação da reflectância, em especial aos pesquisadores Dr Lênio Soares Galvão pelas sugestões na condução deste trabalho e ao Dr Flávio Ponzoni.

Ao Dr. Jaime Antônio de Almeida do Departamento de Solos da UDESC pelo empréstimo do Difratômetro de Raios-X e pela acolhida em Lages.

Ao tio e colega pedólogo Jalcione Nazareno Nunes Diniz, grande incentivador de minha profissão, por todo carinho e ensinamentos em Levantamento de Solos.

A Banca Examinadora deste trabalho composta pelos Professores Cimélio Bayer, Jaime Antônio de Almeida e Waterloo Pereira Filho, pelas considerações e sugestões.

A grande família Dalmolin: Pai Lino, Mãe Jussara; meus irmãos cunhados e sobrinhos: Giovani, Taís, Juliana e Laura; Lissara, Bernardo, Otávio e Alexandre; Luciano, Andréa e Lucas por todo incentivo, alegria e amor vividos em família.

A grande família Sebalhos, cuja adoção foi mútua, agradeço a minha sogra Suzette, as cunhadas, cunhados e sobrinhos por todo carinho e incentivo demonstrados.

Aos grandes amores da minha vida: Viviane, Riane, Ricardo Júnior e Henrique, por estarem incondicionalmente ao meu lado.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que estiveram ao meu lado, me incentivando e me dando força, porque quem chega onde estou chegando nunca chega só, vem sempre rodeado de amor, de carinho, solidariedade... Novamente, obrigado Deus por permitir que eu viva tudo que estou vivendo.

MATÉRIA ORGÂNICA E CARACTERÍSTICAS FÍSICAS, QUÍMICAS, MINERALÓGICAS E ESPECTRAIS DE LATOSSOLOS DE DIFERENTES AMBIENTES^{1/}

Autor: Ricardo Simão Diniz Dalmolin

Orientador: Prof. Dr. Egon Klamt

Co-orientadora: Prof^a Dr^a Deborah Pinheiro Dick

RESUMO

A matéria orgânica é de grande importância em solos tropicais e subtropicais, pois influencia em suas propriedades físicas, químicas, biológicas, mineralógicas e espectrais. O clima e a interação da matéria orgânica com a fração mineral apresentam um papel fundamental nas relações que envolvem o acúmulo, estabilização e qualidade da matéria orgânica no solo. Nesse sentido, no estudo 1, investigou-se a qualidade da matéria orgânica, a partir de sua caracterização por espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ¹³C, ao longo de uma climosequência de Latossolos do Rio Grande do Sul. O teor de matéria orgânica foi influenciado pelas condições climáticas aumentando seu teor no solo conforme aumentou a relação PMA/PET (quociente da precipitação média anual e potencial de evapotranspiração). O grupo C-O-alkil apresentou a maior contribuição nos espectros de RMN do ¹³C, sendo que as maiores proporções ocorreram nos horizontes superficiais dos solos de ambientes mais frios e úmidos. Os índices de humificação testados foram eficientes para avaliar o grau de humificação na climosequência. No estudo 2, o principal objetivo foi analisar a influência dos teores e da qualidade da matéria orgânica e da mineralogia sobre o comportamento espectral de Latossolos de diferentes ambientes. Os resultados obtidos demonstram que a técnica de espectrorradiometria do solo pode auxiliar na identificação e mesmo na quantificação de atributos do solo como teor de matéria orgânica e óxidos de ferro. As correlações significativas entre reflectância e os teores de matéria orgânica e os índices de humificação obtidas pela espectroscopia de RMN do ¹³C mostraram ser promissoras e necessitam de estudos mais aprofundados para estabelecimento de índices que possam auxiliar no entendimento da qualidade da matéria orgânica do solo.

^{1/} Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, (151 p.) Agosto, 2002.

ORGANIC MATTER AND PHYSICAL, CHEMICAL, MINERALOGICAL AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF FERRALSOLS OF DIFFERENT ENVIRONMENTS^{1/}

Author: Ricardo Simão Diniz Dalmolin

Adviser: Prof. Dr. Egon Klamt

Co-adviser: Prof^a Dr^a Deborah Pinheiro Dick

ABSTRACT

The soil organic matter (SOM) plays an important function in tropical and subtropical soils, influencing their physical, chemical, biological, mineralogical and spectral characteristics. The climate and the SOM interaction with the mineral soil fraction present a fundamental role in the mechanism of SOM accumulation, stabilization and quality. Taken this concept into account, the study 1 was designed to investigate the quality of the SOM determined by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy in Ferralsols in a climosequence in Rio Grande do Sul state, Brazil. The results indicate that the SOM was affected by the climatic conditions, where the SOM content increase with the increase of the relation MAP/PET (mean annual precipitation/potential evapotranspiration). The O-alkyl-C group dominated all ¹³C NMR spectra and the greater proportions were found in the superficial horizons of soils of colder and wetter environments. The humification indexes tested were efficient to evaluate the degree of humification in the climosequence. The main objective of study 2 was to analyze the influence of SOM content and quality and of the mineralogical composition on the spectral behavior of the Ferralsols of different environments. The results obtained show that the soil spectroradiometry can be used to identify and even into quantify some soil attributes like organic matter and iron oxides. The significative correlation between reflectance and the organic matter and the humification indexes obtained by ¹³C NMR, showed to be promising, but require more detailed studies to establish indexes, which can contribute to the understanding of the SOM quality.

^{1/} Doctoral thesis in Soil Science – Soil Science Pos Graduate Program, Faculty of Agronomy, Federal University of Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, (151 p.) August, 2002.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2. ESTUDO 1 - RELAÇÃO ENTRE MATÉRIA ORGÂNICA E CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS E PEDOGENÉTICAS DE LATOSSOLOS DE UMA CLIMOSSEQUÊNCIA DO RS.....	4
2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.2 HIPÓTESE.....	12
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
2.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	13
2.4.1 Solos e área de estudo.....	13
2.4.2 Análises físicas, químicas e mineralógicas.....	15
2.4.3 Caracterização da matéria orgânica do solo.....	18
2.4.4 Análises estatísticas.....	19
2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
2.5.1 Atributos morfológicos, físicos e químicos dos solos.....	20
2.5.2 Características da matéria orgânica do solo e sua relação com as variáveis ambientais.....	26
2.5.3 Recuperação de carbono e nitrogênio após tratamento com HF 10%.....	29
2.5.4 Espectroscopia de RMN ¹³ C CP/MAS.....	32
2.6 CONCLUSÕES.....	42

3. ESTUDO 2 - INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA E MINERALOGIA NO COMPORTAMENTO ESPECTRAL DE LATOSSOLOS DE DIFERENTES AMBIENTES.....	44
3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	45
3.1.1 Matéria orgânica.....	51
3.1.2 Óxidos de ferro.....	56
3.1.3 Cor.....	59
3.1.4 Distribuição do tamanho de partícula.....	61
3.1.5 Minerais da fração argila.....	62
3.1.6 Umidade.....	63
3.1.7 Utilização de sensoriamento remoto em estudos de solos...	65
3.2 HIPÓTESE.....	67
3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	67
3.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	68
3.4.1 Solos.....	68
3.4.2 Análises físicas, químicas e mineralógicas.....	69
3.4.3 Caracterização da matéria orgânica do solo.....	71
3.4.4 Aquisição dos dados espectrais.....	71
3.4.5 Análises estatísticas.....	73
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	75
3.5.1 Características gerais dos solos estudados.....	75
3.5.2 Composição mineralógica.....	78
3.5.3 Caracterização da matéria orgânica.....	88
3.5.4 Comportamento espectral dos solos.....	93
3.5.4.1 Curvas espectrais dos horizontes superficiais.....	93
3.5.4.2 Curvas espectrais dos horizontes Bw	98

3.5.4.3 Curvas espectrais dos perfis dos solos.....	100
3.5.4.4 Separabilidade espectral dos solos.....	115
3.5.4.5 Influência das características dos solos na reflectância.....	119
3.6 CONCLUSÕES.....	130
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133
5. APÊNDICES.....	146

RELAÇÃO DE TABELAS

	Página
01. Material de origem e características ambientais dos solos estudados.....	15
02. Classificação, caracterização morfológica, química e composição granulométrica dos solos estudados.....	21
03. Ferro total (Fe_t), ferro extraído com DCB (Fe_d), ferro extraído pelo oxalato (Fe_o), índices Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d da fração TFSA e relação $Gt/(Gt+Hm)$ e área superficial específica da goethita (ASE_{Gt}) e hematita (ASE_{Hm}) da fração argila dos solos estudados.....	22
04. Teor de carbono (C_s) e nitrogênio (N_s) total do solo, carbono (C_{MOS}) e nitrogênio (N_{MOS}) total da matéria orgânica concentrada, relação C/N do solo (C_s/N_s), relação C/N da fração matéria orgânica concentrada (C_{MOS}/N_{MOS}), fator de enriquecimento (FE), recuperação (Rec.) de C e N e índice R dos solos estudados.....	27
05. Contribuição dos diferentes grupos de carbono para a intensidade total adquirida do sinal de RMN ^{13}C CP/MAS dos grupos funcionais, índices A/O-A e A(%) dos solos estudados.....	40
06. Correlação entre o conteúdo de C-O-álquil e C-aromático ao longo dos perfis dos solos estudados (para cada correlação, n=4).....	40
07. Caracterização morfológica, química e composição granulométrica dos solos LAw e LAd.....	76
08. Ferro total (Fe_t), ferro extraído com DCB (Fe_d), ferro extraído pelo oxalato (Fe_o), índices Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d dos solos LAw e LAd.....	78

09	Características mineralógicas dos óxidos de ferro goethita e hematita e relação $Kt/(Kt+Gb)$ dos solos estudados.....	82
10.	Contribuição dos diferentes grupos de carbono para a intensidade total adquirida do sinal de RMN ^{13}C CP/MAS dos grupos funcionais, índice A/O-A, aromaticidade e índice C-ar/CO-al dos solos LAw e LAd.....	92
11.	Reflectância em 2225 nm (R_{MAX}), reflectância em 2205 nm (R_{2205}), reflectância em 2265 nm (R_{2265}), índice calculado para caulinita (I_{Kt}), índice calculado para gibbsita (I_{Gb}) e índice IKi para o solo LAw.....	114
12.	Comparação de médias e Teste Tukey a 5% entre as reflectâncias médias dos diferentes horizontes de cada perfil de solo estudado nos comprimentos de onda selecionados...	116
13.	Matriz de correlação ($p<0,001$) para matéria orgânica, C-alquil, C-O-alquil, C-carboxílico e C-carbonílico para os Latossolos do RS.....	128

RELAÇÃO DE FIGURAS

	Página
01. Localização dos perfis na climossequência no estado do RS....	14
02. Relação $Gt/(Gt+Hm)$ e PMA/PET na climossequência de Latossolos do RS originados de basalto.....	25
03. Relação entre matéria orgânica e características ambientais dos solos estudados: a) PMA/PET; b) TMA.....	28
04. Relação $Gt/(Gt+Hm)$ e recuperação de carbono nos horizontes subsuperficiais (BA e Bw) dos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd.....	31
05. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para matéria orgânica concentrada dos solos estudados: a) LVd-1; b) LVd-2; c) LVdf-1; d) LVdf-2; e) LBd.....	34
06. Variações do índice C-ar/CO-al nos Latossolos do RS.	41
07. Exemplo de um espectro de reflectância de um Argissolo Vermelho do município de Silveira Martins - RS (Dalmolin et al., 2002) e dos minerais caulinita, gibbsita e ilita (biblioteca do USGS – <i>United States Geological Survey</i>) com as principais bandas de absorção.....	46
08. Assinaturas espectrais de 5 tipos característicos de solos, sendo o tipo 1, 2 e 3, propostos por Condit (1970), e o tipo 4 e 5 proposto por Stoner e Baumgardner (1981).....	49
09. Curva espectral (2000 a 2400 nm) de um Latossolo com 38% de caulinita e 30% de gibbsita (Madeira Netto et al., 1995).....	64

10.	a) Radiômetro Fieldspec, pistola e placa de referência e computador b) iluminação e leitura das amostras de solos; c) Amostras de solo nas placas de petri.....	72
11.	Difratogramas da fração argila orientada dos horizontes A dos solos LVd-1, LVd-2, LVdf-1, LVdf-2 e LBd (Radiação Cu $K\alpha$)....	80
12.	Difratogramas da fração argila orientada dos horizontes A dos solos LAw e LAd (Radiação Cu $K\alpha$).....	80
13.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LVd-1 (Radiação Cu $K\alpha$).....	83
14.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado dos horizontes A e Bw do perfil LVd-2 (Radiação Co $K\alpha$).....	83
15.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LVdf-1 (Radiação Co $K\alpha$).....	84
16.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado dos horizontes A e Bw do perfil LVdf-2 (Radiação Co $K\alpha$).....	84
17.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LBd (Radiação Co $K\alpha$).....	85
18.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LAw (Radiação Co $K\alpha$).....	86
19.	Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LAd (Radiação Cu $K\alpha$).....	86
20.	Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para matéria orgânica concentrada dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LAw.....	90
21.	Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para matéria orgânica concentrada dos horizontes A, AB e Bw do solo LAd	91
22.	Relação do índice C-ar/CO-alkil com o índice de aromaticidade de todos os solos estudados.....	92
23.	Curvas espectrais dos horizontes A dos Latossolos do RS.....	95

24.	Curvas espectrais dos horizontes A dos solos LAw e LAd.....	95
25.	Curvas espectrais dos horizontes Bw dos Latossolos do RS....	99
26.	Curvas espectrais dos horizontes Bw dos solos LAw e LAd.....	99
27.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVd-1.....	102
28.	Curvas espectrais do horizonte A, LVd-1 (05N), LVd-1 (05M) e LVd-1 (020M).....	102
29.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVd-2.....	104
30.	Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica, LVd-2 (05N), LVd-2 (05M) e LVd-2 (020M).....	104
31.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVdf-1.....	106
32.	Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica, LVdf-1 (05N), LVdf-1 (05M) e LVdf-1 (020M).....	106
33.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVdf-2.....	107
34.	Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica do solo LVdf-2.....	107
35.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LBd	109
36.	Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica do solo LBd.....	109
37.	Comportamento espectral do solo goethítico (LBd) e do solo hematítico (LVdf-1) na faixa de 400 a 700 nm.....	110
38.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LAw	110

39.	Curvas espectrais dos horizontes A, AB e Bw do solo LAd.....	112
40.	Curvas espectrais dos horizontes A, horizonte A moído e horizonte A sem matéria orgânica do solo LAd.....	112
41.	Feição da caulinita e gibsita na região de 2200 a 2300 nm do solo LAw.....	114
42.	Reflectância média dos diferentes horizontes de cada perfil dos solos estudados nos comprimentos de onda selecionados.....	118
43.	Relação entre reflectância (1050 nm) e o silte para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	120
44.	Relação entre reflectância (1550 nm) e a argila para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	120
45.	Relação entre reflectância (2200 nm) e o Fe_t para todos os horizontes dos solos LVd-1 e LVd-2.....	122
46.	Relação entre reflectância (2200 nm) e o Fe_d para todos os horizontes dos solos LVd-1 e LVd-2.....	122
47.	Relação entre reflectância (1750 nm) e o Fe_o para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	123
48.	Relação entre reflectância (540 nm) e a relação $Gt/(Gt+Hm)$ para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	123
49.	Coeficientes de correlação (negativo) entre reflectância e a matéria orgânica nos diferentes comprimentos de onda para os Latossolos do RS.....	124
50.	Relação entre reflectância (770 nm) e a matéria orgânica para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	124
51.	Relação entre reflectância (770 nm) e o C-alkil para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	126
52.	Relação entre reflectância (770 nm) e o C-O-alkil para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	126

53.	Relação entre reflectância (770 nm) e o C-aromático para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	127
54.	Relação entre reflectância (770 nm) e o C-carboxílico para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	127
55.	Relação entre reflectância (770 nm) e o C-carbônico para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	128
56.	Relação entre reflectância (770 nm) e a aromaticidade para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	129
57.	Relação entre reflectância (770 nm) e o Índice C-ar/CO-al para todos os horizontes dos Latossolos do RS.....	129

1. INTRODUÇÃO GERAL

O termo matéria orgânica do solo refere-se a todo material orgânico de origem animal e vegetal e aos produtos resultantes de seu processo de decomposição, sendo de grande importância nos solos tropicais e subtropicais, pois influencia nas propriedades físicas, químicas, biológicas e mineralógicas, sendo essencial à capacidade produtiva dos solos. A humificação da matéria orgânica depende da ação dos microorganismos, sendo controlada por fatores como temperatura, quantidade de água no solo, pH e disponibilidade de nutrientes. Neste processo, o clima e a fração mineral do solo apresentam um papel destacado, e vários trabalhos dedicam-se ao estudo de climossequências para um melhor entendimento das relações que envolvem o acúmulo e a qualidade da matéria orgânica com o ambiente onde ocorrem.

A matéria orgânica do solo tem sido estudada, há vários anos, através de reflectância espectral, que é uma técnica de sensoriamento remoto que registra o fluxo de radiação eletromagnética refletida por objetos, no caso o solo, não havendo contato físico entre sensor e alvo. Como os diferentes objetos apresentam comportamento espectral específico, é possível estudar as diversas características dos mesmos pela análise de seus espectros. A matéria orgânica tem influência em todo espectro óptico, sendo possível estabelecer algoritmos para quantificar seu teor no solo. A matéria orgânica pode mascarar o efeito de outros constituintes no comportamento espectral do solo, em

especial os óxidos de ferro. A constituição da matéria orgânica também pode influenciar o comportamento espectral dos solos, sendo os ácidos húmicos os principais responsáveis por esta influência. Outras características importantes como teor e tipo de óxidos de ferro, mineralogia, composição granulométrica, além da umidade influenciam no comportamento espectral do solo. Estudos nesse sentido têm sido desenvolvidos por vários pesquisadores, principalmente nas regiões de clima temperado, proporcionando informações que podem servir de auxílio na identificação e quantificação de características do solo utilizando imagens de satélites. No Brasil, somente a partir do início da década de 90 é que houve um incremento nos estudos a respeito do comportamento espectral de solos, sendo, portanto um campo de pesquisa relativamente novo, necessitando muito trabalho para o entendimento dos efeitos da interação espectral entre os diferentes componentes do solo.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e ângulo mágico de spin (RMN do ^{13}C CP/MAS) tem sido uma das ferramentas mais utilizadas recentemente para o estudo da matéria orgânica do solo, permitindo identificar os grupos funcionais de carbono e sua proporção quantitativa, levando a um melhor entendimento da interação da fração orgânica com a fração mineral além de originar índices que podem estimar seu grau de humificação. Estudos relacionando esta técnica com dados de reflectância espectral do solo, no entanto, ainda não tem sido explorados e devem ser intensificados, pois além da predição do teor da matéria orgânica do solo, é necessária a obtenção de dados que possam trazer informações sobre a qualidade e ao grau de humificação desta matéria orgânica.

Neste sentido dividiu-se este trabalho em dois estudos. O primeiro estudo teve como objetivo examinar a relação entre os teores de matéria orgânica e suas características determinadas por espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS, com alguns parâmetros que controlam a pedogênese de Latossolos, ao longo de uma climossequência no estado do Rio Grande do Sul. O segundo estudo teve por objetivo caracterizar espectralmente Latossolos das regiões Sul, Centro-oeste e da Amazônia e avaliar o efeito da matéria orgânica e da composição mineralógica do solo, com ênfase nos óxidos de ferro (hematita e goethita) no intervalo de 400 a 2500 nm do espectro óptico.

**2 ESTUDO 1 - RELAÇÃO ENTRE MATÉRIA ORGÂNICA E
CARACTERÍSTICAS AMBIENTAIS E
PEDOGENÉTICAS DE LATOSSOLOS DE UMA
CLIMOSSEQUÊNCIA DO RS.**

2.1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O clima é um fator ativo de formação do solo, pois atua em processos que causam mudanças nas características dos solos durante sua gênese (Fanning e Fanning, 1989). A influência do clima nos processos pedogenéticos pode ser inferida através de características como a mineralogia, teor e tipo de óxidos de ferro, acúmulo de matéria orgânica no solo e seu grau de humificação (Jenny, 1941; Kämpf e Schwertmann, 1983; Anderson, 1987; Kern 1994; Martin-Neto et al., 1998). As condições climáticas, tais como temperatura e precipitação média anual, são os fatores mais importantes na determinação dos níveis de matéria orgânica do solo (Stevenson, 1994). Em climas frios e úmidos ocorre um maior acúmulo de matéria orgânica em relação a climas mais quentes e secos, devido a menor atividade microbiana nestes sítios. Em climas tropicais a matéria orgânica acumula no solo conforme aumenta a altitude. Ao avaliar a influência do clima, expresso pela relação temperatura média anual/precipitação anual sobre o teor de carbono no solo, Tate (1992) observou um conteúdo superior no estoque de carbono em sítios úmidos sob temperaturas frias e em altitudes elevadas, em relação a sítios mais quentes e secos. Analogamente, Kämpf e Schwertmann (1983) observaram numa climossequência no estado do RS, um aumento no teor de carbono orgânico do solo e na relação $Gt/(Gt+Hm)$ com o aumento da umidade e diminuição da temperatura.

A composição da matéria orgânica no solo é controlada pelo tipo de população microbiana e seu metabolismo, e pela natureza e magnitude dos processos de decomposição, que por sua vez são regulados pelas condições ambientais como temperatura do solo, umidade, pH, potencial redox e disponibilidade de nutrientes, e pela proteção oferecida pelos constituintes minerais do solo (Baldock et al., 1992).

A decomposição microbiana pode ser definida como o processo de alteração química dos compostos orgânicos originados das plantas (Paul e Clark, 1996; Baldock et al., 1997), em sua maioria polissacarídeos e lignina (Kögel-Knabner, 2002), ocorrendo liberação de elementos na forma mineral – mineralização – e CO₂. Concomitante à degradação bioquímica dos compostos orgânicos ocorrem processos de ressíntese no solo, propiciando o acúmulo de substâncias húmicas altamente recalcitrantes. Conforme Kögel-Knabner (1997), a espectroscopia de RMN ¹³C é uma importante ferramenta para caracterização estrutural da matéria orgânica do solo. As ressonâncias nos espectros de RMN ¹³C são divididas em regiões entre 0 e 230 ppm, correspondendo a diferentes grupos funcionais encontrados nos compostos orgânicos. De acordo com Knicker et al. (1996), na região entre de 0-45ppm ocorre o C-alquil, entre 45-110ppm aparece o C-O-alquil, na região entre 110-160ppm está o grupamento C-aromático, entre 160-185ppm predomina o C-carboxílico e na região de 185-230ppm aparece o C-carbônico. Segundo Skjemstad et al. (1983), a banda larga de 60 a 95 ppm, encontrada nos espectros de RMN ¹³C, é devida aos C2-C5 da celulose. O sinal em 72 ppm é atribuído ao carbono ligado a carboidrato, enquanto que os sinais em 105 e 63 ppm são originados dos carbonos C5 ou C6 (CH₂) das estruturas dos carboidratos. A região dominada pelo C-alquil (0-45 ppm) indica estruturas

alifáticas sendo que o pico dominante, que ocorre geralmente em torno de 30 ppm, representa longas cadeias de polietileno (-CH₂-), como por exemplo, ácidos graxos, ceras ou biopolímeros alifáticos. Na região do C-aromático o principal pico próximo a 130 ppm é devido à presença de C- ou H- substituído no anel aromático, o que indica que a estrutura da lignina original se apresenta bastante alterada. Os picos próximos a 172 ppm correspondem à combinação de carbonos dos grupos carboxílicos e grupos amidas de vários compostos.

Com base nestas informações, a espectroscopia de RMN ¹³C pode ser utilizada para detectar as mudanças que ocorrem nos grupos de carbono durante o processo de decomposição. Em uma ampla revisão, Kögel-Knabner (2002) revela que a composição química de plantas e componentes microbianos, principais fonte de matéria orgânica dos solos, deve ser investigada detalhadamente para um melhor entendimento de sua biodegradação em solos. De acordo com Veeman (1997), a espectroscopia de RMN ¹³C, por desvendar a estrutura da matéria orgânica, pode contribuir para aprimorar os conhecimentos sobre os processos que influenciam ou influenciaram a composição do solo.

Vários estudos com espectroscopia de RMN ¹³C indicam que com o avanço da decomposição há um rápido decréscimo em estruturas tipo carboidratos, diminuindo a intensidade relativa do sinal na região do C-O-alquil, enquanto que C-alquil, C-aromático e C-carboxílico são decompostos mais lentamente, o que provoca seu acúmulo relativo, seja por preservação seletiva ou pela recalcitrância química destes compostos (Baldock, 1992; Baldock e Preston, 1995; Knicker e Lüdemann, 1995; Zech et al, 1997).

Baldock et al. (1997) observaram um aumento no conteúdo de C-alquil e decréscimo nos teores de C-O-alquil com a decomposição de resíduos

orgânicos de diferentes fontes. De acordo com estas informações, estes autores propuseram um índice para avaliar a decomposição de substratos orgânicos [expresso pela razão das áreas do C-alkil/C-O-alkil (A/O-A)]. Em geral, matéria orgânica com teores mais elevados de C-O-alkil associados ao menor teor de C-alkil apresentam-se em menor grau de humificação (Pillon, 2000; Daí et al., 2001). A quantificação do percentual relativo dos carbonos aromáticos, obtido pela expressão: aromaticidade % = [área do espectro 110-160ppm/área do espectro 0-160ppm] X 100, proposta por Stevenson (1994), é freqüentemente utilizada como um índice de humificação. De acordo com Preston (1996), a aromaticidade elevada das substâncias húmicas, indica geralmente um maior grau de humificação. O grau de aromaticidade, determinado por espectroscopia de RMN ^{13}C mostrou relação direta com o conteúdo de radicais livres semiquinona, determinado por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) (Pillon, 2000). Quideau et al. (2000) testaram e aprovaram a aplicabilidade do índice C-aromático/C-O-alkil, obtido de RMN ^{13}C , como indicadores do primeiro e segundo estágio de decomposição de material orgânico, proposto por Baldock et al. (1992). Todos estes índices de humificação devem ser utilizados com uma avaliação crítica de seus resultados, pois além da variação da composição do material orgânico inicial, fatores como clima, características do solo e da população microbiana também são variáveis e afetam a qualidade e quantidade dos produtos finais do processo de humificação.

O processo de decomposição e humificação do material orgânico depende da ação dos microorganismos sendo que os fatores climáticos, importantes neste processo, apresentam importância diferenciada. Franzluebbers et al. (2001), observaram uma influência maior da temperatura

média anual, aumentando a atividade microbiana, em relação à precipitação média anual, em solos provenientes de diferentes regiões climáticas dos Estados Unidos. Já em uma climosequência do pampa argentino, com clima semi-árido, verificou-se uma relação direta entre aumento da precipitação média e aumento do grau de humificação de ácidos húmicos, estimado pelo aumento do teor de semiquinonas determinado por EPR (Martin Neto et al., 1998). Neste caso específico, a baixa umidade do solo constituiu um fator limitante à atividade microbiana. Zech et al. (1989) observaram que com o aumento da temperatura e da relação temperatura/precipitação houve um aumento do grau de humificação, estimado pelo aumento do grau de aromaticidade na matéria orgânica, em oito perfis de solos de regiões de clima temperado, subtropical e tropical. Estes autores observaram que neste estudo, fatores como pH do solo e relação C/N do material orgânico original, apresentaram influência secundária na dinâmica da matéria orgânica. Amelung et al. (1997) sugerem que a abundância relativa de grupos C-alquil e de estruturas tipo polissacarídeos, determinada por espectroscopia de RMN ^{13}C , reflete a influência climática na composição da matéria orgânica do solo. Em climas quentes a população microbiana decompõe mais rapidamente a matéria orgânica do solo, diminuindo a proporção de estruturas tipo polissacarídeos, havendo enriquecimento de estruturas C-alquil em relação a outros grupos de carbono. Utilizando esta mesma técnica espectroscópica, Arshad e Schnitzer (1989) constataram que a aromaticidade de ácidos húmicos de cinco solos do Quênia, apresentou relação negativa com a precipitação média anual. Estes autores sugerem que os componentes aromáticos dos ácidos húmicos são decompostos ou lixiviados do perfil, propiciando um acúmulo de substâncias alifáticas nos solos com elevada precipitação média anual.

A dinâmica da humificação pode ser estudada através da mudança da estrutura química da matéria orgânica ao longo do perfil do solo, uma vez que os sucessivos horizontes possuem matéria orgânica em diferentes estágios de humificação, influenciados pelo pedoambiente onde os mesmos estão inseridos (Zech et al, 1997). A decomposição e humificação em três perfis sob vegetação de floresta, estudados por Kögel-Knabner et al. (1988), através de espectroscopia de RMN ^{13}C , mostrou um decréscimo dos grupos C-O-álquil e aumento da proporção dos grupos C-álquil e C-carboxílico com a profundidade, o que foi relacionado com o aumento do grau de humificação. A proporção do grupo C-aromático permaneceu constante ao longo dos perfis.

A estabilização da matéria orgânica é dependente de sua composição, pois a mesma pode apresentar compostos orgânicos de fácil oxidação e/ou apresentar compostos menos susceptíveis a decomposição. Conforme Baldock e Skjemstad (2000), onde os mecanismos de proteção física da matéria orgânica são pouco eficientes, a estabilidade biológica da matéria orgânica é totalmente dependente da recalcitrância oferecida pela estrutura química da mesma. Em contrapartida, em solos minerais, os diferentes compostos orgânicos podem acumular devido a interação que ocorre com a matriz mineral do solo proporcionando uma proteção contra a degradação microbiana. Os mecanismos de proteção da matéria orgânica do solo podem ser devidos: *i*) à natureza química dos minerais do solo e a presença de cátions multivalentes, *ii*) à natureza física dos minerais do solo, principalmente a presença de superfícies capazes de adsorver materiais orgânicos, e *iii*) ao arranjo dos poros e das partículas que compõe a matriz do solo (Baldock e Skjemstad, 2000). De acordo com Zech et al. (1997), os grupos carboxílicos da matéria orgânica são os que apresentam maior interação com os componentes minerais do solo.

Os óxidos de ferro e alumínio, abundantes em solos tropicais, apresentam um importante papel na dinâmica da matéria orgânica do solo, pois contribuem relevantemente para o potencial adsortivo do solo e sua capacidade de proteção. Os argilominerais e os óxidos de ferro e alumínio, além de atuarem na proteção física contra a degradação da matéria orgânica, influenciam o ambiente onde vivem os microorganismos, controlando sua atuação (Zech et al. 1997).

Vários estudos de caracterização da matéria orgânica através da espectroscopia de RMN ^{13}C têm sido conduzidos em solos de regiões de clima temperado, mas pouco ainda tem sido realizado em Latossolos. De acordo com Klamt e Van Reeuwijk (2000), Latossolos são solos altamente intemperizados, encontrados em regiões tropicais e subtropicais, geralmente profundos, bem drenados e estruturados. Em sua maioria são ácidos e de baixa fertilidade química, apresentando composição mineralógica constituída principalmente de caulinita e/ou gibbsita, juntamente com óxidos de ferro, hematita e/ou goethita. A matéria orgânica nestes solos apresenta um papel fundamental, pois atua na retenção e troca de cátions, no fornecimento de nutrientes para as plantas, na formação e estabilidade de agregados do solo, na infiltração e retenção de água, na aeração e na atividade microbiana (Stevenson, 1994).

Este estudo procurou examinar a relação entre os teores e a qualidade da matéria orgânica com alguns parâmetros, como clima, granulometria e óxidos de ferro, que controlam a pedogênese de diferentes Latossolos em uma climosequência no estado do Rio Grande do Sul.

2.2 HIPÓTESE

Os Latossolos de diferentes ambientes, influenciados principalmente pelo clima, apresentam teores variados de matéria orgânica, de diferente constituição e com grau de humificação variado. A interação da matéria orgânica com a fração argila propicia sua estabilidade no solo influenciando também na quantidade e na qualidade da matéria orgânica.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do clima no teor de matéria orgânica ao longo do perfil dos Latossolos da climosequência.
- Avaliar a eficiência do ácido fluorídrico 10% na concentração da matéria orgânica do solo.
- Avaliar a interação da matéria orgânica do solo com os óxidos de ferro.
- Avaliar a composição semiquantitativa dos grupos de carbono da matéria orgânica do solo, determinados por espectroscopia de RMN ^{13}C , dos Latossolos da climosequência.
- Avaliar a humificação da matéria orgânica do solo através dos índices obtidos a partir dos espectros de RMN ^{13}C .

2.4 MATERIAL E MÉTODOS

2.4.1 Solos e área de estudo

Os solos estudados foram coletados ao longo de uma climossequência de aproximadamente 300 km, em perfis de Latossolos sob campo nativo nas regiões do Planalto Médio e Campos de Cima da Serra no Rio Grande do Sul (Figura 1).

Os solos foram classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) e com o “Revised Legend of the Soil Map of the World” (International Society of Soil Science Working Group RB, 1998ab) respectivamente, como: Latossolo Vermelho Distrófico típico – fase franco-arenosa (LVd-1) e sandy loam Rhodic Ferralsol (FRr-1), coletado no município de Cruz Alta; Latossolo Vermelho Distrófico típico – fase argilosa (LVd-2) e clayey Rhodic Ferralsol (FRr-2), coletado no município de Passo Fundo; Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf-1) e heavy clay Rhodic Ferralsol (FRr-3), coletado no município de Lagoa Vermelha; Latossolo Vermelho Distroférico típico (LVdf-2) e heavy clay Rhodic Ferralsol (FRr-4), coletado entre os municípios de Lagoa Vermelha e Vacaria; Latossolo Bruno Distrófico húmico (LBd) e Humic Ferralsol (FRu), coletado no município de Vacaria. Os solos foram descritos e as amostras coletadas conforme metodologia de Lemos e Santos (1996) e neste estudo serão denominados pela simbologia proposta pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.

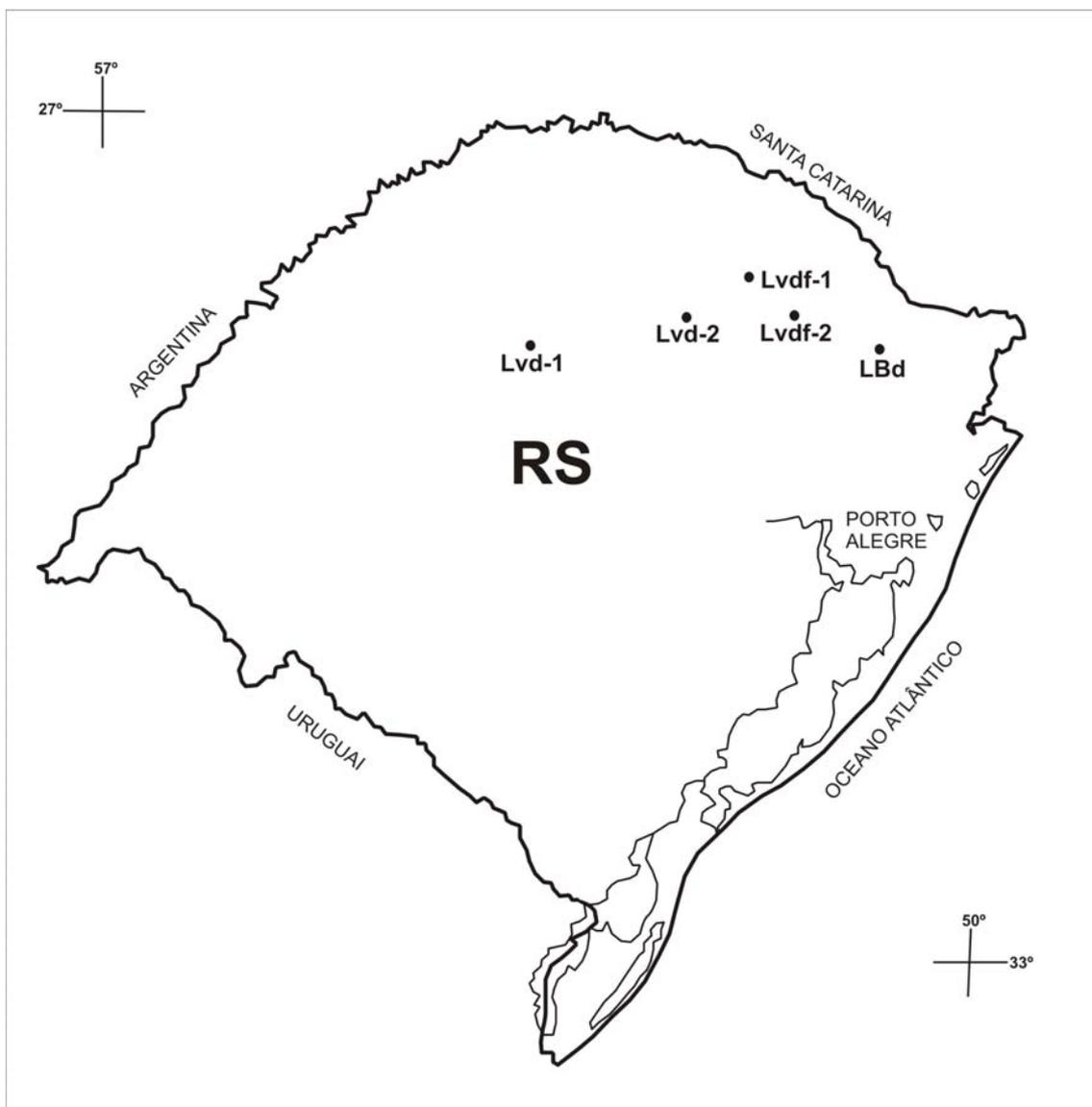


FIGURA 1. Localização dos perfis na climossequência no estado do RS.

O material de origem e as principais características ambientais onde estes solos ocorrem encontram-se na Tabela 1.

TABELA 1. Material de origem e características ambientais dos solos estudados.

Solo	Material de origem	Altitude (m) * ¹	PMA (mm) * ^{2,3}	TMA (°C) * ³	PMA/PET (mm mm ⁻¹)
LVd-1	Arenito	440	1700	18,4	1,79
LVd-2	Arenito/Basalto	700	1700	17,5	2,00
LVdf-1	Basalto	740	1750	16,7	2,19
LVdf-2	Basalto	900	1700	16,0	2,27
LBd	Basalto	950	1700	15,2	2,43

PMA= Precipitação média anual; TMA=Temperatura média anual; PMA/PET=quociente da precipitação média anual e potencial de evapotranspiração.

*¹ Folhas do Serviço Geográfico do Estado do RS

*² Kämpf e Schwertmann (1983)

*³ Secretaria de Agricultura do estado do RS

2.4.2 Análises físicas, químicas e mineralógicas

A composição granulométrica foi determinada após dispersão das amostras com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e agitação mecânica por 2 horas. A fração areia foi separada por tamisação úmida em peneira com malha de 0,053 mm. A fração argila foi determinada pelo método da pipeta e o silte calculado por diferença (EMBRAPA 1997).

O pH do solo em água (pH_{H2O}) foi determinado utilizando-se a relação solo-solução de 1:2,5. Os teores de Ca²⁺ e Mg²⁺ foram determinados por espectroscopia de absorção atômica após extração com KCl 1,0 mol L⁻¹. O K⁺ trocável foi extraído com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹ + H₂SO₄ 0,025 mol L⁻¹ e seu teor determinado por fotometria de chama; a acidez trocável (H⁺ + Al³⁺) foi

determinada em extrato de Ca(OAC) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 7,0 e titulado com NaOH $0,0606 \text{ mol L}^{-1}$. O Al^{3+} trocável foi extraído com solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e titulado com NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Estas análises seguem a metodologia preconizada pela EMBRAPA (1997). Foram calculadas a capacidade de troca de cátions (CTC) a pH 7,0 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$); a saturação por alumínio, $\text{Al}\% = [\text{Al}^{3+} / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Al}^{3+})] \times 100$ e a saturação por bases, $\text{V}\% = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ / \text{CTC}) \times 100$.

Os teores de carbono (C_s) e nitrogênio (N_s) do solo e os teores de carbono (C_{MOS}) e nitrogênio (N_{MOS}) da fração matéria orgânica concentrada foram determinados por combustão seca, em duplicata, utilizando-se um analisador Elemental Vario EL. O teor de ferro total (Fe_t) das amostras foi obtido por digestão ácida a quente com solução de HCl 6 mol L^{-1} (Dick e Kämpf, 1988); o teor de ferro associado a óxidos de ferro (Fe_d) foi obtido pela extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio a quente (Mehra e Jackson, 1960) e o teor de ferro dos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o) foi obtido pela extração em solução ácida de oxalato de amônio no escuro (Schwertmann, 1964). Para obtenção da fração argila para fins de análise, utilizou-se NaOH 1 mol L^{-1} como dispersante baseando-se na lei de Stokes (Jackson, 1965). A suspensão contendo argila foi floculada com HCl 1 mol L^{-1} , separada do sobrenadante e colocada em estufa a 40°C após sucessivas lavagens com álcool etílico a 50% para remoção dos sais. Para a concentração dos óxidos de ferro na fração argila, utilizou-se NaOH 5 mol L^{-1} fervente, de acordo com Kämpf e Schwertmann (1982). A difratometria de raios-X (DRX) da fração óxidos de ferro concentrada em pó foi realizada em um equipamento PHILIPS, com tubo de cobre e tubo de cobalto em voltagem de 35kV e corrente de 25 mA. As amostras foram irradiadas no intervalo de 18° a 47° 2θ com velocidade

de varredura de 0,03^o/5 segundos. A relação goethita/goethita+hematita (Gt/(Gt+Hm)) foi determinada utilizando-se o software APD (Phillips Analital X-ray Almelo, 1995) que fornece o cálculo da área dos reflexos da goethita no plano 110 e da hematita no plano 012, previamente selecionados. Como o reflexo da hematita corresponde a 30% do reflexo da goethita nos planos indicados, multiplicou-se a área do reflexo da goethita por 0,3. A área superficial específica (ASE) da goethita foi obtida pela equação de Schulze e Schwertmann (1984), estabelecida para goethitas sintéticas:

$$ASE_{Gt} = (1049/DMC_{Gt100}) - 5$$

onde DMC_{Gt100} é a dimensão média do cristalito perpendicular ao plano 100 da goethita, o qual é obtido através da equação proposta por Kampf (1981):

$$DMC_{Gt100} = DMC_{Gt110} \times 0,42$$

A ASE da hematita foi obtida considerando formas cilíndricas dos cristais, de raio $r = DMC_{Hm110} \times 0,71 / 2$ e altura $h = DMC_{Hm012} \times 0,59$ e densidade $d = 5,26 \text{ g cm}^{-3}$, proposta por Kampf (1981):

$$ASE_{Hm} = 2 \times (r+h) \times 10^3 / r \times h \times d$$

A dimensão média dos cristalitos (DMC) da goethita, perpendiculares aos planos 110 e 111 e da hematita, perpendiculares aos planos 012 e 110, foram obtidos pela largura a meia altura (LMA), empregando-se a equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1954), sendo corrigido o efeito instrumental, utilizando o pico do mineral padrão:

$$DMC_{hkl} = (K \times \lambda \times 57,3) / (\beta \times \cos\theta)$$

O fator K é uma constante e refere-se a cristalinidade ($K = 0,9$); λ é o comprimento de onda da radiação utilizada; 57,3 é o fator de conversão de graus em radianos; β é a diferença entre a largura a meia altura do mineral

considerado e a largura a meia altura do mineral padrão; θ é o ângulo de Bragg obtido pela posição do reflexo (em $^{\circ}2\theta$) no plano hkl, dividido por 2.

2.4.3 Caracterização da matéria orgânica do solo

Para melhorar o sinal dos espectros de RMN ^{13}C , optou-se pela concentração da matéria orgânica do solo com ácido fluorídrico (HF) 10%, conforme Schmidt et al (1997). Utilizaram-se aproximadamente 20 gramas de cada solo para o tratamento com 80 ml de HF 10%, agitando-se a suspensão por 2 horas em agitador horizontal. O sobrenadante, separado por centrifugação a 3000 rpm durante 10 minutos, foi descartado. Esta operação foi realizada 8 vezes consecutivas. O resíduo (matéria orgânica do solo - MOS) foi lavado 4 vezes com água destilada para eliminação do HF. As análises de espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS da MOS foram realizadas de acordo com Schaefer e Stejskal (1976), utilizando-se um espectrômetro BRUCKER DSX 200 operando em uma frequência de 50,3 MHz com ângulo mágico do spin a 6,8 kHz com rotor de zircônio de 7 mm OD com KEL-F-caps, sendo os deslocamentos químicos do ^{13}C referenciados ao tetrametilsilano. Os espectros foram plotados entre -50 e 250 ppm, sendo a contribuição relativa de cada tipo de C para a intensidade do sinal, quantificada pela integração da área dos sinais nas regiões do espectro atribuídas de acordo com Knicker et al. (1996) como especificado na revisão bibliográfica.

A partir dos dados de RMN ^{13}C foram calculados:

a) Razão A/O-A proposto por Baldock et al. (1997), obtida pela expressão:

$$A/O-A = \text{área C-alquil} / \text{área C-O-alquil}$$

b) Índice de aromaticidade (A %) proposto por Stevenson (1994), obtido pela expressão:

$$A \% = [\text{área do espectro } 110\text{-}160\text{ppm}/\text{área do espectro } 0\text{-}160\text{ppm}] \times 100$$

c) Razão C-aromático/C-O-alkil, proposto por Quideau (2000), o qual denominamos Índice C-ar/CO-al.

O fator de enriquecimento (FE) após tratamento com HF 10% foi calculado pela razão:

$$FE = i_{MOS}/i_s$$

onde i_{MOS} corresponde ao teor de C_{MOS} ou N_{MOS} e i_s corresponde ao teor de C_s ou N_s . As recuperações de C e N (Rec%) nas amostras foram calculadas utilizando-se a seguinte expressão:

$$Rec\% = [\text{massa recuperada} \times (i_{MOS}/i_s)]$$

onde a massa recuperada corresponde a porcentagem da massa da MOS. Para monitorar possíveis alterações do material orgânico, causadas pelo tratamento com HF 10%, foi calculado o índice R (Schmidt et al., 1997) definido como:

$$R = [C/N_s]/[C/N_{MOS}],$$

onde C/N_s corresponde a relação C/N do solo e C/N_{MOS} corresponde a relação C/N da matéria orgânica concentrada.

2.4.4 Análises estatísticas

As relações entre os vários parâmetros analisados no presente estudo foram avaliadas pelos coeficientes de determinação (r^2) de equações polinomiais.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Atributos morfológicos, físicos e químicos dos solos

Os solos estudados apresentam seqüência de horizontes A, AB, BA e Bw, sendo profundos, bem drenados com cores variando nos horizontes superficiais de vermelho-escuro-acinzentado (2,5YR 3/2, úmido) a bruno-escuro (7,5YR 3/3, úmido) e nos horizontes Bw, de vermelho-escuro-acinzentado (10R 3/4, úmido) a vermelho-amarelo (5YR 3/6, úmido) (Tabela 2). Nesta climoseqüência, os solos apresentam cores predominantemente avermelhadas, com exceção do solo LBd que apresenta coloração brunada, o que indica o predomínio de formas hidratadas de óxidos de ferro (goethita) constatada pela relação $Gt/(Gt+Hm) = 1,0$ no horizonte A (Tabela 3).

A composição granulométrica destes solos está relacionada ao material de origem dos mesmos: o solo LVd-1 originado de arenito, apresenta elevado teor de areia ao longo do perfil, ao contrário dos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd que são originados de basalto e são classificados como argilosos a muito argilosos (EMBRAPA, 1999), com teor de argila superior a 600 g Kg^{-1} nos horizontes Bw. O solo LVd-2, originário de basalto com influência do arenito, apresenta teores médios de argila, variando de 367 a 527 g Kg^{-1} ao longo do perfil (Tabela 2). O pH destes solos é ácido variando de 4,4 a 5,2, sendo que não foram observadas tendências de variação ao longo do perfil de cada solo e

TABELA 2. Classificação, caracterização morfológica, química e composição granulométrica dos solos estudados.

Solo	Hor.	Prof. cm	Cor úmida	Areia -----g Kg ⁻¹ -----	Silte -----g Kg ⁻¹ -----	Argila -----g Kg ⁻¹ -----	pH H ₂ O	Ca+Mg -----cmol Kg ⁻¹ -----	CTC	Al %	V %	MO g Kg ⁻¹
LVd-1	A	0-35	5YR 3/3	733	64	203	5,1	1,1	4,7	54	24	11,1
	AB	35-86	5YR 3/4	693	59	248	4,8	0,6	4,5	77	13	8,9
	BA	86-123	2,5YR 3/5	627	82	291	4,9	0,4	4,0	84	9	6,5
	Bw	123-200+	2,5YR 3/6	628	74	298	4,8	0,4	3,9	84	10	4,7
LVd-2	A	0-33	2,5YR 3/2	428	205	367	4,8	2,8	11,0	59	21	33,8
	AB	33-60	2,5YR 3/3	418	183	399	4,6	0,5	9,0	90	5	26,7
	BA	60-102	2,5YR 2,5/4	335	159	506	4,4	0,2	8,6	95	3	21,9
	Bw	102-145+	2,5YR 2/6	320	153	527	4,6	0,1	8,0	97	2	14,5
LVdf-1	A	0-22	2,5YR 2,5/4	60	418	522	4,7	7,5	17,5	19	44	52,3
	AB	22-56	2,5YR 3/4	32	292	676	4,8	3,2	13,0	49	25	34,5
	BA	56-102	10R 3/4	7	232	761	4,8	2,4	11,5	61	22	21,7
	Bw	102-150+	10R 3/4	7	246	747	5,1	1,5	8,8	70	17	10,7
LVdf-2	A	0-27	3,75YR 3/3	122	424	454	5,2	8,3	18,0	7	48	56,2
	AB	27-60	2,5YR 2,75/4	47	316	637	4,9	1,6	11,3	63	17	29,6
	BA	60-107	2,5YR 3/5	29	264	707	5,0	1,6	9,4	63	18	12,9
	Bw	107-160	2,5YR 3/6	54	329	617	5,1	2,2	10,0	58	22	8,3
LBd	A1	0-30	7,5YR 3/2	46	415	524	4,7	4,1	15,7	36	27	60,5
	A2	30-60	7,5YR 3/3	40	310	650	4,6	1,8	13,5	71	14	45,0
	AB	60-88	5YR 4/3	21	234	745	4,8	0,7	10,1	87	7	26,4
	BA	88-117	5YR 4/4	23	256	721	5,0	0,4	7,0	85	7	13,8
	Bw	117-160+	5YR 3/6	25	251	724	5,2	0,2	4,8	92	4	8,1

MO = material orgânica do solo

TABELA 3. Ferro total (Fe_t), ferro extraído com DCB (Fe_d), ferro extraído pelo oxalato (Fe_o), índices Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d da fração TFSA e relação $Gt/(Gt+Hm)$ e área superficial específica da goethita (ASE_{Gt}) e hematita (ASE_{Hm}) da fração argila dos solos estudados

Solo	Hor	----- g kg ⁻¹ -----					-----m ² g ⁻¹ -----			
		Fe_t	Fe_d	Fe_o	Fe_d/Fe_t	Fe_o/Fe_d	$Gt/(Gt+Hm)$	ASE_{Gt}	ASE_{Hm}	
LVd-1	A	30	12	0,8	0,4	0,06	0,71	93	67	
	AB	29	13	0,8	0,4	0,06	0,65	93	63	
	BA	32	17	0,8	0,5	0,05	0,60	89	69	
	Bw	35	21	0,8	0,6	0,04	0,64	95	65	
LVd-2	A	49	34	1,7	0,7	0,05	0,33	--	54	
	AB	49	35	1,4	0,7	0,04	0,35	114	54	
	BA	57	38	1,3	0,7	0,03	0,39	120	56	
	Bw	61	42	1,3	0,7	0,03	0,32	115	62	
LVdf-1	A	115	101	4,3	0,9	0,04	0,39	139	58	
	AB	115	102	3,2	0,9	0,03	0,39	129	70	
	BA	95	92	2,9	1,0	0,03	0,41	133	65	
	Bw	130	109	3,2	0,8	0,03	0,48	121	65	
LVdf-2	A	151	108	4,9	0,7	0,04	0,62	142	97	
	AB	139	93	3,7	0,7	0,04	0,63	147	104	
	BA	143	94	3,4	0,7	0,03	0,72	140	99	
	Bw	146	98	3,8	0,7	0,04	0,79	127	--	
LBd	A1	148	106	3,1	0,7	0,03	1,00	116	--	
	A2	141	100	2,0	0,7	0,02	1,00	120	--	
	AB	137	98	1,3	0,7	0,01	0,86	125	--	
	BA	134	96	1,9	0,7	0,02	0,85	113	--	
	Bw	136	104	2,7	0,8	0,02	0,80	103	--	

entre os diferentes solos estudados. A saturação por bases (V%) é baixa, decrescendo os valores dos horizontes superficiais para os subsuperficiais enquanto que a saturação por alumínio (Al%) é alta e crescente com a profundidade (Tabela 2). Estes comportamentos estão provavelmente associados ao decréscimo da matéria orgânica com a profundidade. A ocorrência em maior abundância, de complexos estáveis com a matéria orgânica pode explicar a menor saturação por alumínio nos horizontes superficiais. Com exceção do solo LVd-1, os teores de matéria orgânica são considerados altos, superiores a $12,9 \text{ g Kg}^{-1}$ até a profundidade média de 120 cm, sugerindo que a mesma tem sido preservada ao longo do perfil. Comportamento semelhante foi observado por Bognola (1995) ao estudar uma climosequência norte-sul de aproximadamente 500 km onde predominam Latossolos, desde o estado de São Paulo até Santa Catarina. Este autor atribuiu a preservação da matéria orgânica do solo em profundidade devido às condições climáticas amenas da região. Conforme Baldock e Skjemstad (2000), a capacidade dos componentes minerais da fração argila em adsorver a matéria orgânica do solo é que propicia proteção contra o ataque biológico, sendo que uma relação positiva entre teores de matéria orgânica e óxidos de ferro e alumínio foi demonstrada por Oades (1988). O comportamento físico e químico dos solos estudados é típico da classe dos Latossolos, que apresentam avançado estágio de intemperização, boas propriedades físicas e baixa fertilidade química (Souza, 1979; EMBRAPA, 1999; Klamt e Van Reeuwijk, 2000).

Os resultados do Tabela 3, indicam a variabilidade do teor de ferro existente nos solos originados de diferentes materiais de origem. Os solos LVd-1 e LVd-2 apresentam baixos teores de Fe_t , quando comparados com os solos

LVdf-1, LVdf-2 e LBd cujos teores de ferro total variam de 95 a 148 g Kg⁻¹. As rochas máficas, como é o caso do basalto, por serem ricas em ferro, originam solos com elevado teor deste mineral (Curi e Franzmeier, 1987; Fontes e Weed, 1991). Em oposição, solos originados ou formados sob a influência de arenito apresentam teores de ferro mais baixos no solo devido aos teores mais baixos de ferro no material originário. A relação Fe_d/Fe_t , que expressa a transformação dos silicatos contendo Fe^{+2} em óxidos de Fe^{+3} e permite estimar o grau de intemperismo (Kämpf e Curi, 2001), variou de 0,7 a 1,0 o que indica a ocorrência de ferro predominantemente na forma de óxidos, conforme usualmente observado para Latossolos. No solo LVd-1, esta relação foi baixa e merece uma investigação mais aprofundada. O teor de Fe_o e a relação Fe_o/Fe_d foram baixos, caracterizando a natureza cristalina destes óxidos de ferro, o que também é típico de Latossolos (Fontes e Weed, 1991).

A ASE da goethita variou de 89,2 a 147,0 m²g⁻¹, enquanto que na hematita a ASE variou de 53,9 a 104,2 0 m²g⁻¹ (Tabela 3). Estes resultados vão ao encontro a trabalhos descritos na literatura (Schwertmann e Kampf, 1985; Schwertmann, 1988; Dick, 1986; Ker, 1995), que sugerem superfície específica maior para a goethita em relação à hematita.

Considerando-se os solos originários de basalto, verificou-se um aumento na proporção de goethita com o aumento da umidade (PMA/PET), conforme pode ser observado na Figura 2. Esses resultados foram similares aos obtidos por Kämpf e Schwertmann (1983), que constataram um aumento exponencial da relação $Gt/(Gt+Hm)$ de 0,20 a 0,95 devido ao aumento da umidade de 550 para 1000 mm em uma climosequência semelhante à estudada neste trabalho. No solo LVdf-2, apesar da maior quantidade de goethita em relação à hematita ($0,62 < Gt/(Gt+Hm) < 0,79$), ainda predominam

as cores avermelhadas devido ao alto poder pigmentante da hematita. Segundo Resende (1976) apenas 1 a 2% de hematita presente no solo é suficiente para conferir a tonalidade avermelhada aos solos, sendo que a

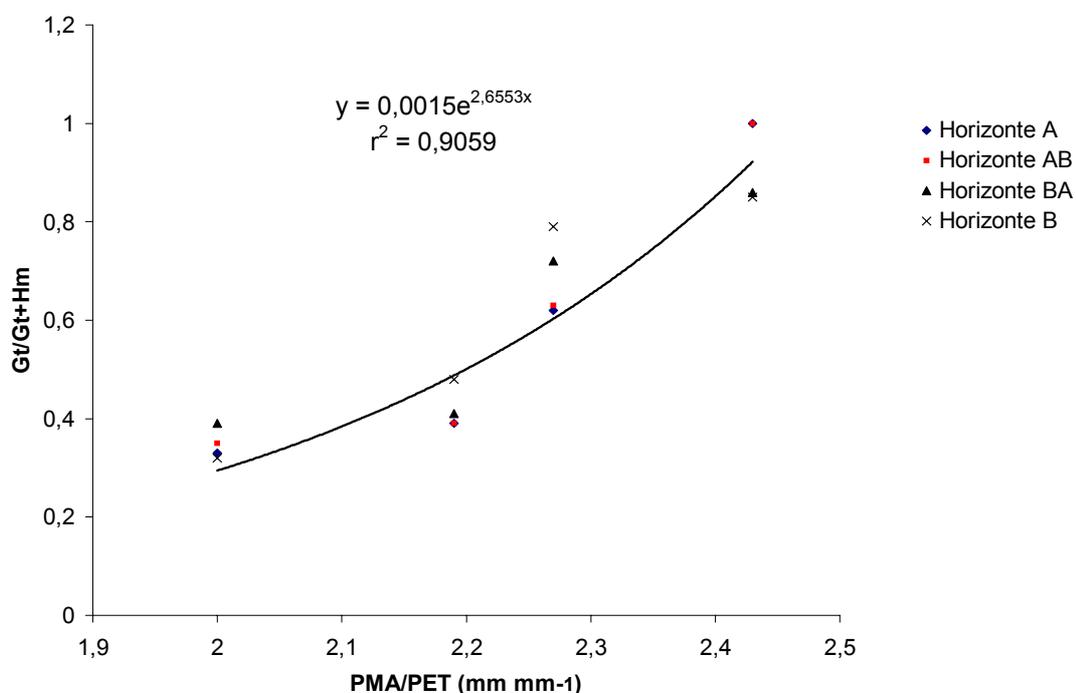


FIGURA 2. Relação $Gt/(Gt+Hm)$ e PMA/PET na climossequência de Latossolos do RS originados de basalto.

cor amarelada atribuída à presença da goethita expressa-se pela ausência de hematita no solo (Kämpf e Curi, 2000), verificado nos horizontes A1 e A2 do solo LBd onde a relação $Gt/(Gt+Hm) = 1,0$.

Os dados do solo LVd-1 originário de arenito, não se enquadraram na relação entre $Gt/(Gt+Hm)$ e PMA/PET (Figura 2), obtida com os outros quatro solos oriundos de basalto. Este comportamento diferenciado indica que a influência da umidade na pedogênese dos compostos de ferro pode atuar diferentemente em solos de diferentes materiais de origem.

2.5.2 Características da matéria orgânica do solo e sua relação com as variáveis ambientais

Os teores de C_S e N_S nos horizontes superficiais dos solos aumentam respectivamente de $6,5 \text{ mg g}^{-1}$ e $0,45 \text{ mg g}^{-1}$ (Tabela 4) no solo LVd-1, situado em menor altitude e com menor relação PMA/PET e maior TMA, para $35,1$ e $2,78 \text{ mg g}^{-1}$ no solo LBd que está na região de maior altitude e relação PMA/PET, porém de menor TMA (Tabela 1). Como esperado, os teores destes elementos decrescem em profundidade. A relação C/N é semelhante nos solos estudados e também decresce em profundidade.

A influência das condições climáticas no teor de matéria orgânica pode ser melhor visualizado nas relações da Figura 3, que mostram que o acúmulo de matéria orgânica é favorecido pelo aumento da umidade no solo (PMA/PET) e pela diminuição da temperatura (Figura 3). Resultados semelhantes foram obtidos por Kämpf e Schwertmann (1983). No presente estudo estas relações foram acentuadas devido as diferenças em relação à composição granulométrica dos solos.

Vários trabalhos comprovaram a influência do clima e relevo no acúmulo de matéria orgânica no solo (Tate, 1992; Amelung et al., 1997; Zhang et al., 1998; Chen e Chiu, 2000). A relação entre a matéria orgânica e PMA/PET decresceram no sentido horizonte A > AB > BA > B (Figura 3a), indicando que a influência da umidade sobre o acúmulo de matéria orgânica diminuiu com a profundidade no perfil. Esta mesma tendência se repete na relação entre matéria orgânica e TMA (Figura 3b). A correlação obtida entre teor de matéria orgânica e TMA, é uma relação direta, sendo que a temperatura nesta climossequência é condicionada pela altitude.

TABELA 4. Teor de carbono (C_s) e nitrogênio (N_s) total do solo, carbono (C_{MOS}) e nitrogênio (N_{MOS}) total da matéria orgânica concentrada, relação C/N do solo (C_s/N_s), relação C/N da fração matéria orgânica concentrada (C_{MOS}/N_{MOS}), fator de enriquecimento (FE), recuperação (Rec.) de C e N e índice R dos solos estudados.

Solo	Hor	C_s	N_s	C_s/N_s	C_{MOS}	N_{MOS}	C_{MOS}/N_{MOS}	FE		Rec.(%)		R
		-----mg g ⁻¹ -----			-----mg g ⁻¹ -----			C	N	C	N	
LVd-1	A	6,5	0,45	14,4	7,5	0,61	12,2	1,1	1,3	53,1	62,8	1,2
	AB	5,2	0,34	15,3	6,8	0,52	13,1	1,3	1,5	45,7	53,5	1,2
	BA	3,9	0,27	14,4	4,1	0,36	11,3	1,0	1,3	31,7	40,5	1,3
	Bw	2,7	0,22	12,3	2,2	0,18	12,3	0,8	0,8	24,5	24,5	1,0
LVd-2	A	19,6	1,48	13,2	202,8	13,7	14,8	10,3	9,3	52,5	47,1	0,9
	AB	15,5	1,11	14,0	201,0	12,9	15,6	13,0	11,6	49,7	44,4	0,9
	BA	12,7	0,96	13,2	132,9	8,8	15,0	10,5	9,2	36,0	31,7	0,9
	Bw	8,4	0,73	11,5	57,3	4,5	12,8	6,8	6,1	31,9	28,6	0,9
LVdf-1	A	30,3	2,25	13,5	258,6	20,7	12,5	8,5	9,2	57,0	61,4	1,1
	AB	19,9	1,40	14,2	163,5	13,0	12,6	8,2	9,3	35,2	39,7	1,1
	BA	12,6	0,94	13,4	125,7	10,8	11,6	10,0	11,5	26,9	31,0	1,1
	Bw	6,2	0,72	8,6	54,2	5,8	9,3	8,7	8,1	19,5	18,0	0,9
LVdf-2	A	32,6	2,43	13,4	291,8	22,6	12,9	8,9	9,3	58,1	60,3	1,0
	AB	17,2	1,26	13,6	182,8	15,3	11,9	10,6	12,1	29,1	33,2	1,1
	BA	7,5	0,73	10,3	67,8	7,3	9,3	9,0	10,0	16,8	18,5	1,1
	Bw	4,8	0,62	7,7	38,1	4,6	8,3	7,9	7,4	16,6	15,5	0,9
LBd	A1	35,1	2,78	12,6	298,1	24,1	12,4	8,5	8,7	54,8	55,9	1,0
	A2	26,1	1,68	15,5	267,5	18,7	14,3	10,2	11,2	38,8	42,3	1,1
	AB	15,3	1,11	13,8	175,7	13,6	12,9	11,5	12,3	22,2	23,8	1,1
	BA	8,0	0,77	10,4	81,5	8,3	9,8	10,2	10,8	15,5	16,5	1,1
	Bw	4,7	0,55	8,5	50,2	6,2	8,1	10,7	11,2	15,5	16,3	1,1

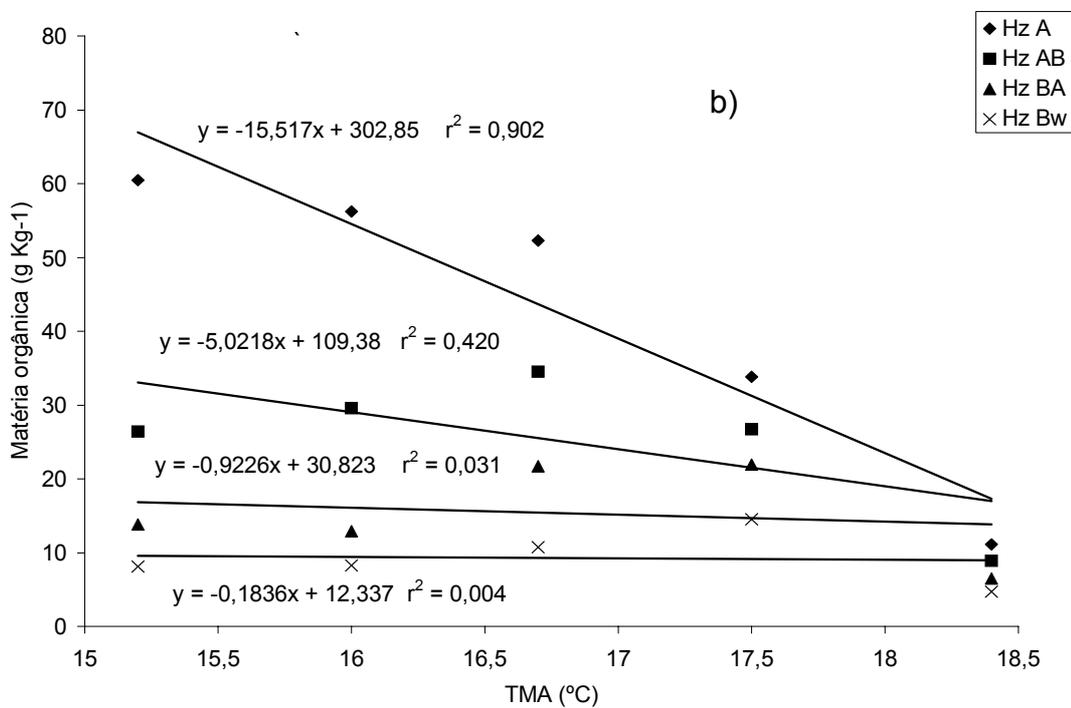
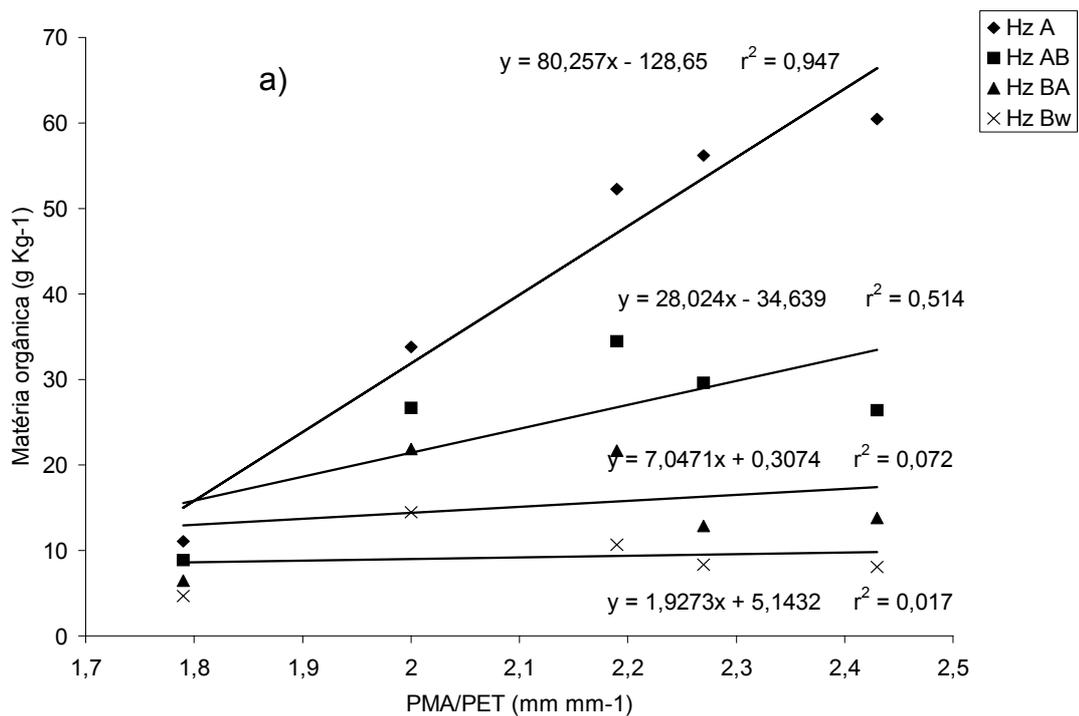


FIGURA 3. Relação entre matéria orgânica e características ambientais dos solos estudados: a) PMA/PET; b) TMA

2.5.3 Recuperação de carbono e nitrogênio após tratamento com HF 10%

Com exceção do solo LVd-1, os dados de C_{MOS} e N_{MOS} (Tabela 4) indicaram que o tratamento com solução de HF 10% foi eficaz em concentrar relativamente a matéria orgânica do solo. O fator de enriquecimento (FE) de C e de N para os demais solos variou de 6,1 a 13,0 em todos os horizontes (Tabela 4), confirmando o processo de concentração. No solo LVd-1 os valores de FE foram muito baixos ($\leq 1,5$), o que provavelmente é devido ao alto teor de quartzo desta amostra (teor de areia $> 627g\ kg^{-1}$) o qual não é prontamente solubilizado pelo tratamento com HF.

A recuperação de carbono foi sempre inferior a 60% (Tabela 4), indicando que o tratamento fortemente ácido provocou perdas consideráveis de carbono. Provavelmente, compostos orgânicos solúveis em meio ácido, que estavam fortemente adsorvidos à superfície dos minerais, são solubilizados com a destruição da fração inorgânica. No horizonte A, a recuperação variou de 52,5 a 58,1%, no horizonte AB foi de 29,1 a 49,7%, no horizonte BA de 15,5 a 36,0% e no horizonte Bw de 15,5 a 31,9%. O decréscimo da recuperação de carbono em profundidade sugere que a interação entre matéria orgânica e minerais é mais expressiva em profundidade, o que acarreta uma proteção mais efetiva da matéria orgânica pelos óxidos de ferro e argilominerais nos horizontes subsuperficiais. A matéria orgânica decomposta no horizonte A, resulta em pequenas estruturas de substâncias húmicas que, dependendo das condições do meio, podem migrar no perfil, sendo adsorvidas pelos argilominerais e/ou óxidos de ferro no horizonte B, o que retardaria a polimerização da matéria orgânica. Schmidt et al. (1997) relacionaram a perda

de material orgânico após tratamento com HF em solos, com a remoção de compostos lábeis solúveis em água e não devido a hidrólise de componentes orgânicos provocadas por este ácido. Daí e Johnson (1999) observaram perdas de 12 a 67% de carbono, sendo esta similar à remoção de ferro e outros materiais inorgânicos. Nos horizontes subsuperficiais (BA e Bw) dos solos LVdf-2, LBd e LVdf-1 existe pouca variação no teor de argila e no teor de Fe_t , mas suas composições são diferenciadas, com predomínio de goethita para os dois primeiros (Tabela 3). A recuperação do carbono nos horizontes subsuperficiais dos solos goethíticos foi inferior à observada no solo LVdf-1, onde predomina a hematita. Estes dados sugerem um comportamento diferenciado na interação da MOS com os diferentes tipos de óxidos de ferro. O fato de a goethita apresentar área superficial específica superior à da hematita (Tabela 3) poderia explicar a maior reatividade deste óxido com a matéria orgânica. A correlação significativa existente entre a relação $Gt/(Gt+Hm)$ e a recuperação de carbono nos horizontes subsuperficiais dos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd (Figura 4) corrobora esta afirmativa. Sorensen (1975) e Saggart et al. (1996) demonstraram a importância da área superficial específica dos argilominerais no mecanismo da estabilidade biológica da MOS.

Skjemstad et al. (1994) observaram perdas de 8 a 17% do carbono original após tratamento com HF 2%, sendo que a matéria orgânica perdida foi quimicamente semelhante à original do solo. Estes autores relatam que em horizontes subsuperficiais contendo maiores teores de carbono solúvel, a perda pode ser considerável e, portanto, este pré-tratamento deve ser utilizado com reservas.

A possibilidade de alteração do material original devido ao tratamento ácido foi avaliada pelo índice R, proposto por Schmidt et al. (1997). Os valores

do índice R em geral variaram de 0,9 a 1,2, o que indica que não houve extração seletiva de matéria orgânica. Valores de índice R em torno de $1,0 \pm 0,2$ são usualmente aceitos como indicadores da perda não seletiva de MOS durante o tratamento com HF (Schmidt et al., 1997).

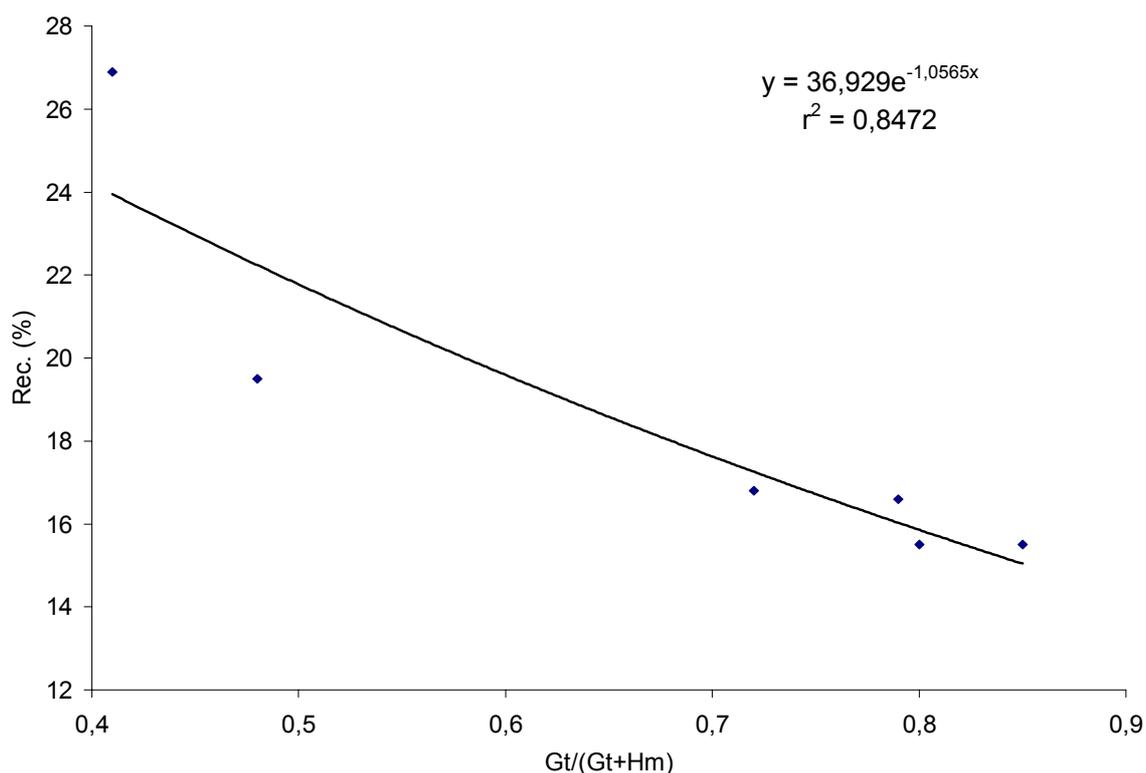


FIGURA 4. Relação $Gt/(Gt+Hm)$ e recuperação de carbono nos horizontes subsuperficiais (BA e Bw) dos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd.

A recuperação do nitrogênio apresentou a mesma tendência da recuperação do carbono (Tabela 4), sendo que os valores obtidos foram similares aos do carbono, concordando com Dai e Johnson (1999) que também encontraram resultados semelhantes de recuperação para carbono e nitrogênio.

2.5.4 Espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS

A qualidade dos espectros de RMN ^{13}C dos horizontes superficiais (Figura 5), onde o enriquecimento de carbono é maior (Tabela 4), é superior à dos horizontes subsuperficiais. Os espectros vão perdendo qualidade, a medida em que os teores de carbono diminuem ao longo do perfil.

De uma maneira geral, as amostras apresentaram o mesmo padrão de espectro (Figura 5), verificando-se distribuição semelhante na contribuição dos diferentes grupos de carbono na intensidade do sinal de RMN ^{13}C na MOS da climossequência estudada (Tabela 5). Para os solos estudados, em todos os horizontes, o grupo C-O-alkil, apresentou a maior contribuição, caracterizando uma matéria orgânica com considerável teor de estruturas tipo carboidrato. Adicionalmente, a proporção deste grupo decresceu com a profundidade em todos os perfis, sugerindo que o grau de humificação aumenta em profundidade.

Nos horizontes A dos solos estudados, houve uma tendência de aumento na quantidade de C-O-alkil com o aumento da PMA/PET. Nos solos mais frios e úmidos (LVdf-2 e LBd) houve maior acúmulo de C-O-alkil, em relação aos solos mais quentes e secos (LVd-1, LVd-2 e LVdf-1). Para os horizontes Bw não houve relação entre estes fatores, indicando que o clima afeta a humificação da MOS principalmente nos horizontes superficiais do solo. Amelung et al. (1997) obtiveram uma alta correlação do conteúdo de polissacarídeos dos horizontes superficiais com o índice PMA/TMA em uma climossequência com vegetação nativa nos Estados Unidos. Estes autores concluíram que em climas mais quentes os microorganismos decompõem a matéria orgânica mais rapidamente e os polissacarídeos persistem menos,

assim como a umidade propicia a produção de polissacarídeos pelas plantas e microrganismos, bem como sua estabilização. Desta maneira, matéria orgânica de sítios úmidos contém maior proporção de estruturas tipo polissacarídeos do que a de climas mais secos, sendo que os resultados dos horizontes A de nosso trabalho estão de acordo com as observações destes autores. Tate e Churchman (1978), estudando solos de uma climossequência da Nova Zelândia, observaram um maior conteúdo de matéria orgânica em avançado estágio de humificação na fração argila de solos em que a atividade microbiana era maior, em relação aos outros solos da climossequência sob condições mais secas e frias, com menor atividade microbiana.

A proporção de C-alquil apresentou variação aleatória com a profundidade, sendo que apenas nos perfis LVd-1 e LVdf-1 ocorreu uma tendência de diminuição ao longo do perfil (Tabela 5). Baldock et al. (1992) observaram um aumento nos teores de C-alquil conforme aumenta a decomposição, devido à utilização preferencial dos carboidratos pelos microrganismos, permanecendo o C-alquil decorrente de uma preservação seletiva destes compostos. O aumento do teor de estruturas C-alquil pode também ser devido a sua formação pelos microrganismos a partir da biodegradação de carboidratos e lignina (Kögel-Knaber, 1988). Quanto ao índice A/O-A (Baldock et al., 1997), não foi observada em nosso trabalho uma variação uniforme com a profundidade nos solos (Tabela 5), indicando que este índice não se aplica aos perfis de Latossolos estudados.

Em contrapartida, o sinal na região de 110-160 ppm intensificou-se com a profundidade (Figura 5) indicando um aumento no conteúdo de C-aromático (Tabela 5) em todos os perfis. A proporção deste grupo apresenta uma

a)

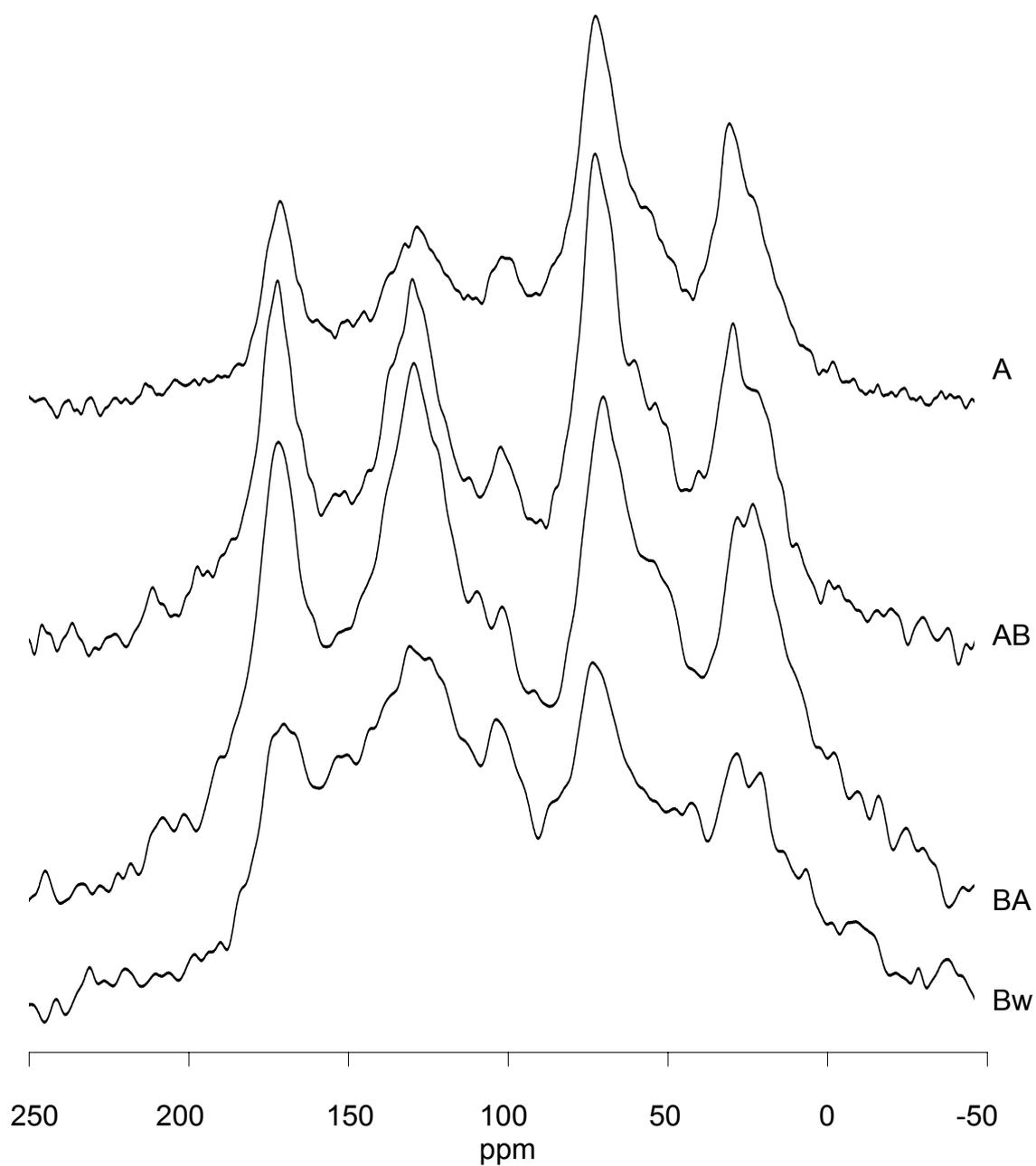


FIGURA 5. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para matéria orgânica concentrada dos solos estudados: a) LVd-1; b) LVd-2; c) LVdf-1; d) LVdf-2; e) LBd

b)

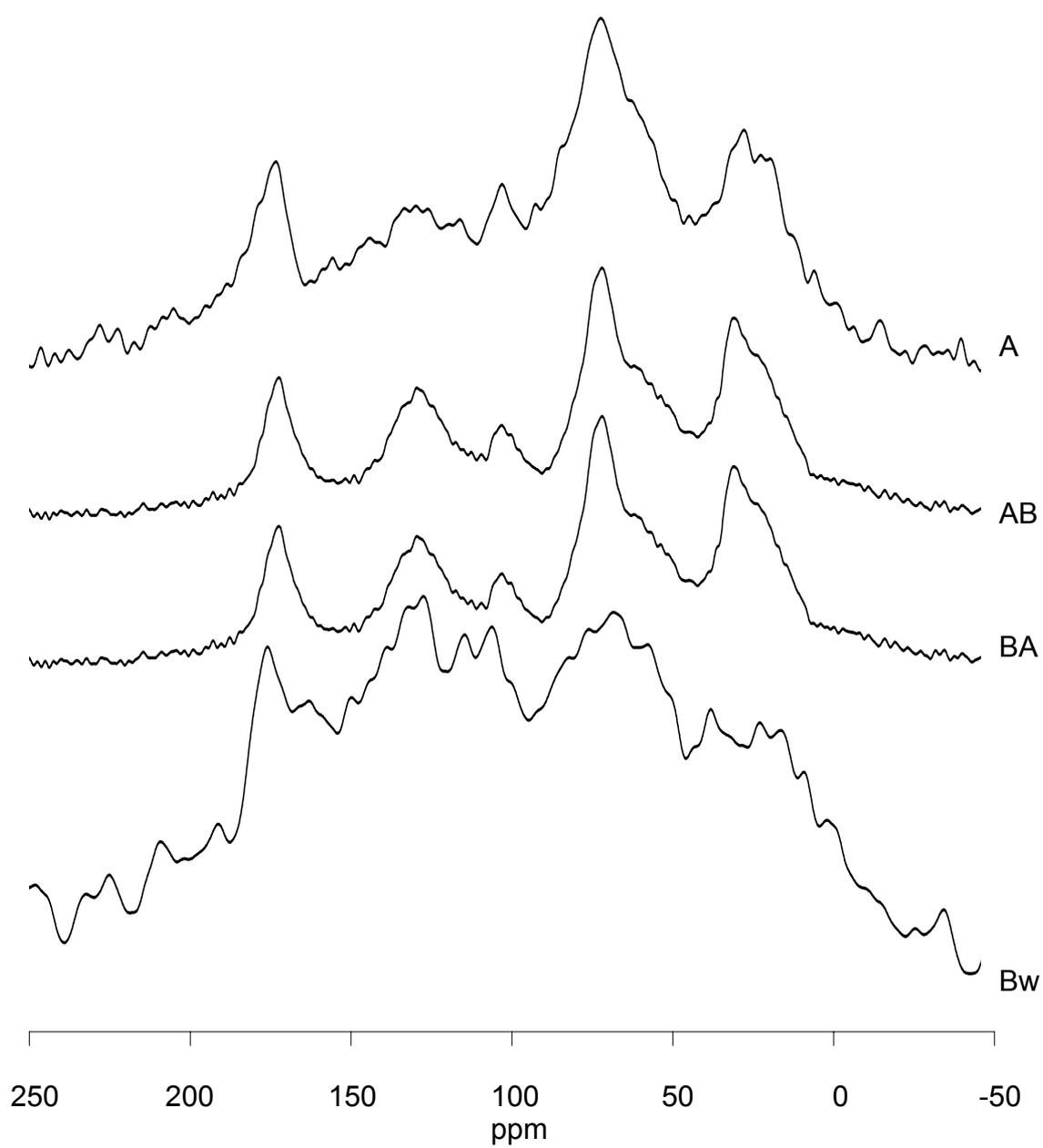


FIGURA 5. Continuação...

c)

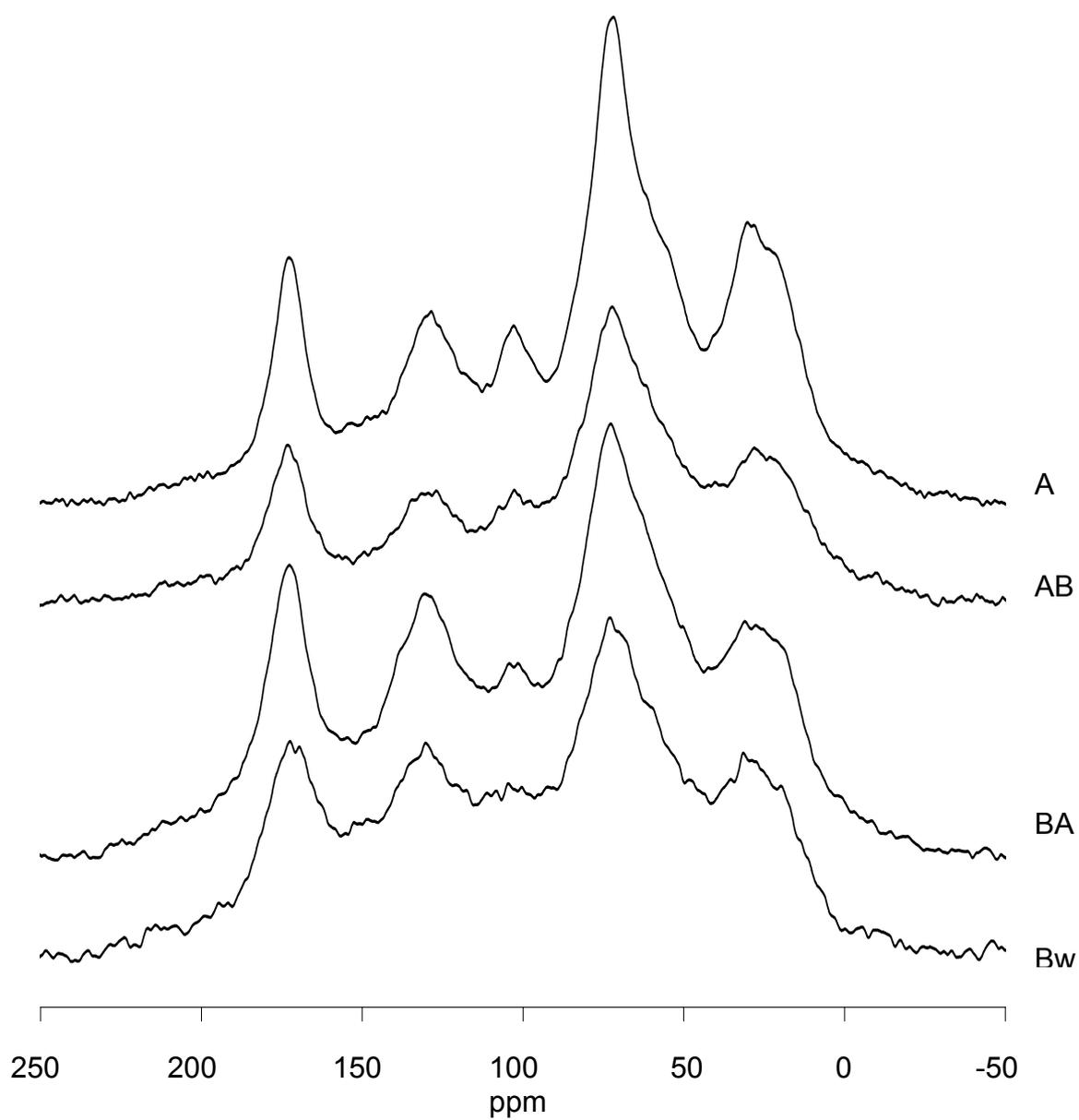


FIGURA 5. Continuação...

d)

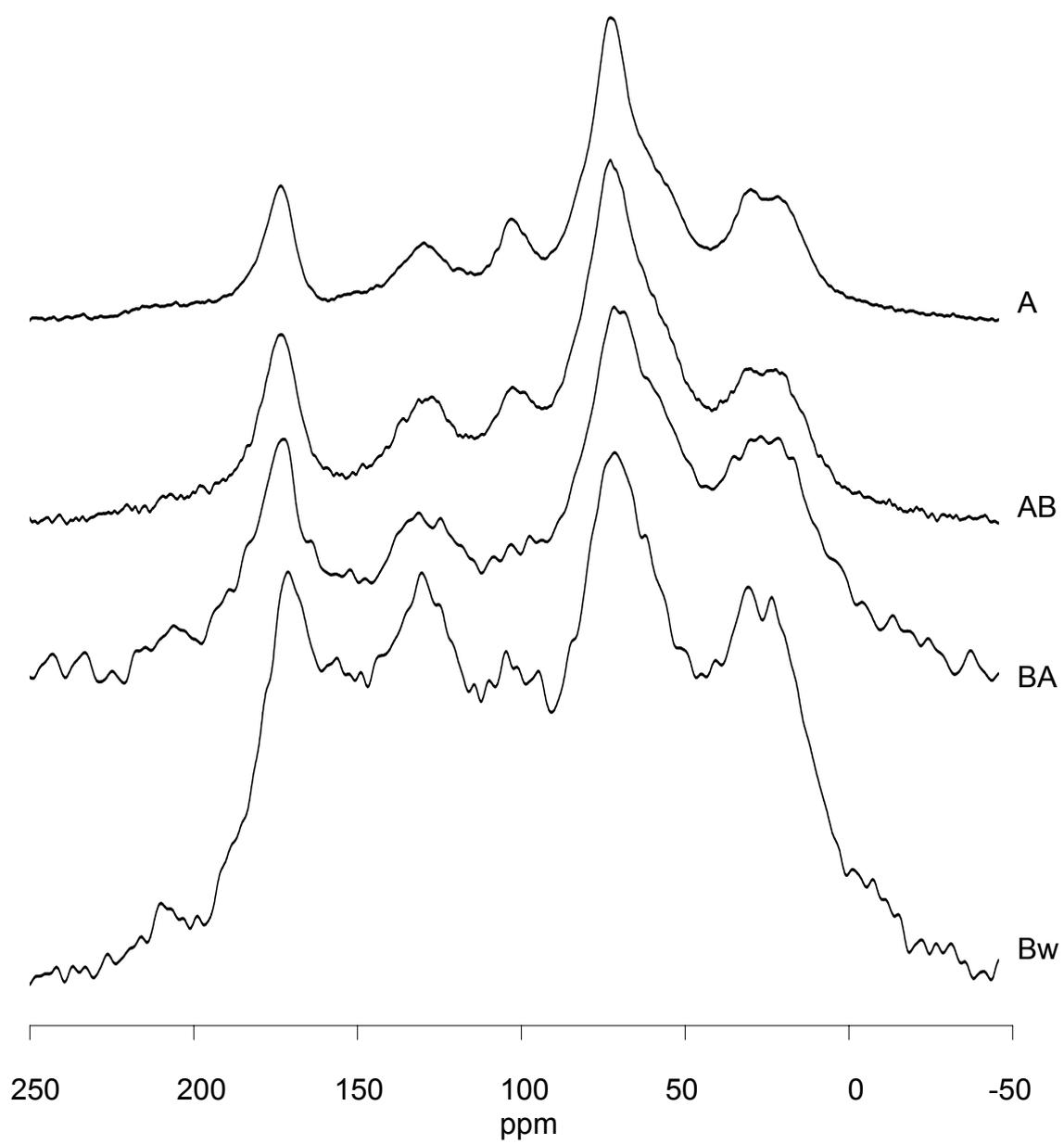


FIGURA 5. Continuação...

e)

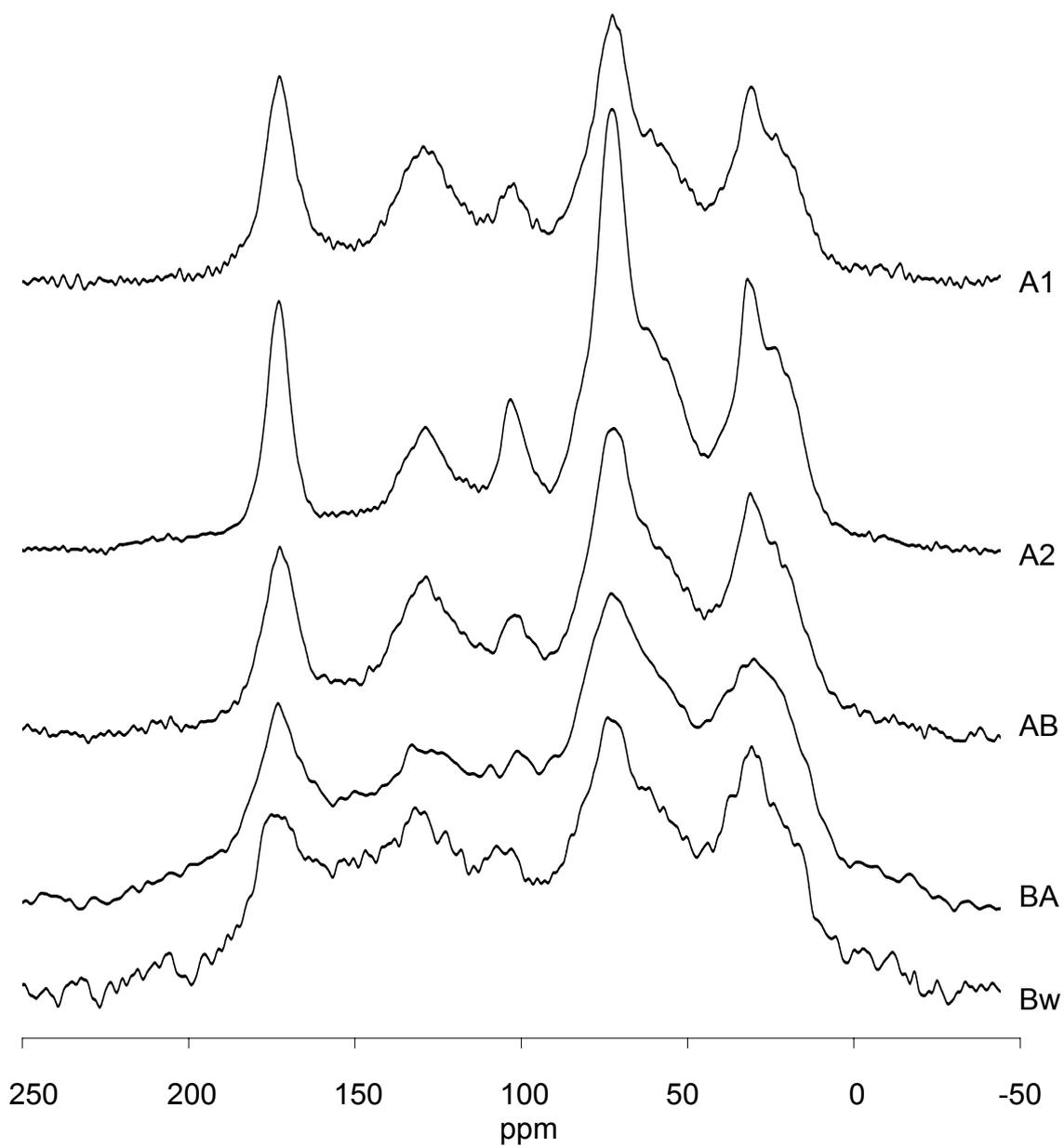


FIGURA 5. Continuação...

correlação negativa com o teor de C-O-alquil, conforme observado pelos coeficientes de determinação (r^2) das equações lineares ajustadas (Tabela 6).

Se considerarmos que com a evolução do processo de humificação ocorre aumento da aromaticidade e a diminuição do conteúdo de estruturas tipo polissacarídeos (Preston, 1996), estes dados permitem estabelecer um índice de humificação, expresso pela razão C-ar/CO-al, o qual aumenta com a profundidade no perfil para os solos estudados (Figura 6). Este índice foi aplicado por Quideau et al. (2000), que concluíram ser este um bom indicador na decomposição do material orgânico em liteira fresca e em diferentes frações do solo. A humificação tende a proporcionar um maior acúmulo de estruturas aromáticas e a redução no conteúdo de C-O-alquil, que são utilizados preferencialmente pelos microorganismos como fonte de carbono no processo de decomposição da matéria orgânica do solo (Stevenson, 1994).

O índice de aromaticidade proposto por Stevenson (1994) (Tabela 5) mostrou-se sensível para apurar o grau de humificação em nossos solos, aumentando em profundidade para cada perfil de solo. Os maiores incrementos no índice de aromaticidade considerando-se os horizontes extremos A e Bw, ocorreram nos solos de clima frio e úmido, LVdf-2e LBd onde o aumento foi de 100 e 80% respectivamente. Para os solos de sítios mais quentes e secos, LVd-1, LVd-2 e LVdf-1, o aumento da aromaticidade no horizonte Bw em relação ao A foi de 60, 56 e 41% respectivamente. Estes resultados indicam que a variação da aromaticidade ao longo do perfil é condicionada pelo clima.

É interessante observar que o solo LVd-1 mais arenoso, apresentou os maiores valores para a aromaticidade (Tabela 5) e menores valores de carbono do solo (Tabela 4). O comportamento diferenciado deste solo sugere que devido ao baixo teor de argila, a matéria orgânica é menos protegida pela

TABELA 5. Contribuição dos diferentes grupos de carbono para a intensidade total adquirida do sinal de ^{13}C RMN CPMAS dos grupos funcionais, índices A/O-A e A(%) dos solos estudados.

Solo	Hor	Grupos de carbono (ppm)					A/O-A	A (%)
		C-alkil	C-O-alkil	C-aromático	C-carboxílico	C-carbônico		
		0-45	45-110	110-160	160-185	185-230		
-----%-----								
LVd-1	A	23,5	43,7	20,6	10,2	2,2	0,54	23
	AB	20,0	36,5	25,9	13,5	3,9	0,54	31
	BA	21,4	31,6	29,1	12,8	4,9	0,68	35
	Bw	19,1	34,3	32,5	11,6	2,3	0,56	38
LVd-2	A	25,2	42,4	17,6	11,8	3,0	0,59	21
	AB	27,6	44,5	16,5	9,7	1,7	0,62	19
	BA	28,5	40,4	19,2	10,1	1,7	0,70	22
	Bw	23,1	33,9	27,0	13,3	2,8	0,68	32
LVdf-1	A	24,4	45,3	17,6	10,2	2,4	0,54	20
	AB	23,0	46,3	16,4	10,7	3,4	0,50	19
	BA	19,8	41,8	22,2	12,1	3,9	0,47	26
	Bw	19,0	41,3	23,9	11,9	3,8	0,46	28
LVdf-2	A	22,8	50,4	13,2	10,1	3,4	0,45	15
	AB	20,5	48,4	16,2	11,3	3,8	0,42	19
	BA	25,9	40,5	17,5	11,6	4,4	0,64	21
	Bw	21,7	29,1	26,0	11,8	3,6	0,75	31
LBd	A1	25,0	48	14,0	11,2	1,8	0,52	16
	A2	23,8	41,1	20,1	13,6	1,4	0,58	24
	AB	25,4	42,4	19,8	10,7	1,7	0,60	23
	BA	24,6	40,4	20,6	10,9	3,7	0,61	24
	Bw	23,2	37,2	24,7	11,5	3,4	0,62	29

TABELA 6. Correlação entre o conteúdo de C-O-alkil e C-aromático ao longo dos perfis dos solos estudados (para cada correlação, n=4).

Variável independente (X)	Variável dependente (Y)	Solo	Equação linear	r^2
C-O-alkil	C-aromático	LVd-1	$y = -0,85x + 58,0$	0,76
		LVd-2	$y = -1,02x + 61,4$	0,98
		LVdf-1	$y = -1,43x + 82,5$	0,99
		LVdf-2	$y = -0,55x + 41,4$	0,95
		LBd	$y = -0,96x + 59,9$	0,98

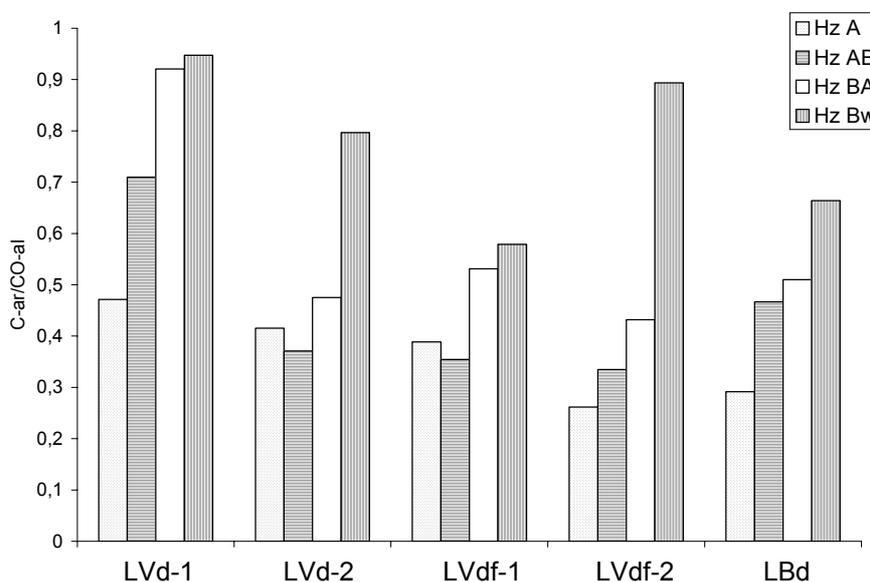


FIGURA 6. Variações do índice C-ar/CO-al nos Latossolos do RS.

fração mineral, o que acarreta uma mineralização mais intensa, ocorrendo um enriquecimento relativo de estruturas aromáticas mais recalcitrantes. A proteção física proporcionada pela interação organo-mineral é importante na decomposição da matéria orgânica do solo (Parfitt et al., 1997), pois proporciona uma preservação seletiva de algumas espécies em detrimento de outras que são decompostas mais rapidamente. Segundo Baldock e Skjemstad (2000), onde os mecanismos de proteção não são efetivos, a estabilidade da matéria orgânica é totalmente controlada pela recalcitrância oferecida pela estrutura química da matéria orgânica. Wattel-Koekkoek et al. (2001) sugerem que diferentes minerais preservam diferentes tipos de compostos orgânicos devido aos variados mecanismos de ligações que ocorrem na interação argila-matéria orgânica do solo. Os solos de nosso estudo, predominantemente cauliniticos, apresentaram matéria orgânica rica em polissacarídeos

concordando com estas observações. Estes autores ressaltam também que a hidrologia e aeração do solo também podem contribuir para as diferenças na composição orgânica do solo.

2.6 CONCLUSÕES

O teor de matéria orgânica nos horizontes A dos solos, foi influenciado pelas condições climáticas, aumentando com a umidade (PMA/PET). Este aumento, em parte pode ser atribuído a diferente constituição granulométrica dos solos.

O tratamento com ácido fluorídrico 10% concentrou a matéria orgânica nos solos estudados, causando enriquecimento de C e N, sendo que a eficiência em solos com textura arenosa foi menor.

A recuperação de carbono foi menor nos horizontes subsuperficiais em relação aos superficiais. Esta maior perda nestes horizontes, sugere uma interação mais expressiva entre matéria orgânica e argilominerais e óxidos de ferro em profundidade. A formação destes complexos organo-minerais estabiliza a matéria orgânica de baixo peso molecular e menos humificada, que seria prontamente solubilizada na dissolução ácida da fração mineral. Nos horizontes subsuperficiais (BA e Bw) dos solos goethíticos, a recuperação de carbono foi menor que no solo LVdf-1, hematítico, sugerindo um comportamento diferenciado na interação da matéria orgânica com os diferentes tipos de óxidos de ferro, ou seja, a estabilização proporcionada pela goethita seria mais intensa do que a da hematita.

O grupo C-O-alquil foi o grupo de carbono que apresentou a maior contribuição nos espectros de RMN ^{13}C , para todos os solos em todos

horizontes, caracterizando uma matéria orgânica com elevado teor de estruturas tipo carboidratos. O C-O-alquil ocorreu em maiores proporções nos horizontes superficiais dos solos mais frios e úmidos em relação aos mais quentes e secos.

O índice de aromaticidade e o índice C-ar/CO-al mostraram ser eficientes para avaliar o grau de humificação destes solos. O índice de aromaticidade variou ao longo do perfil de cada solo, sendo que esta variação foi maior para os solos de climas frios e úmidos em relação aos mais quentes e secos.

O solo mais arenoso (LVd-1) apresentou os maiores valores de aromaticidade, apesar de ser o solo com menor teor de matéria orgânica. Este comportamento está relacionado a uma mineralização mais intensa que provoca um acúmulo de estruturas aromáticas, mais resistentes a degradação microbiana.

**3. ESTUDO 2 - INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA E MINERALOGIA
NO COMPORTAMENTO ESPECTRAL DE LATOSSOLOS
DE DIFERENTES AMBIENTES.**

3.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Sensoriamento remoto é o processo de coleta, armazenamento e análise de informações sobre objetos adquiridos por sensores, sem que haja o contato físico direto entre eles, utilizando a energia radiante chamada radiação eletromagnética.

A interação da radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda, com um objeto qualquer pode informar a respeito das propriedades espectrais – reflectância, absorvância e transmitância – deste objeto. Segundo Stoner e Baumgardner (1986), a quantidade de energia refletida por um material é função de três fatores: a energia eletromagnética incidente, que pode ser o sol ou mesmo uma lâmpada, a quantidade de energia absorvida e a quantidade de energia transmitida. Esta relação pode ser expressa como $R_{\lambda} = I_{\lambda} - (A_{\lambda} + T_{\lambda})$, onde R é a reflectância em um determinado comprimento de onda (λ), I é a energia incidente, A é a energia absorvida e T é a energia transmitida. A quantidade de radiação refletida (radiância) comparada com a quantidade incidente (irradiância) sobre o alvo fornece a medida de reflectância captada por sensores, que são denominados de espectrorradiômetros.

Os espectrorradiômetros decompõem a radiação incidente em diferentes comprimentos de onda sendo que a intensidade relativa de energia refletida pelo alvo pode ser medida de uma maneira contínua ao longo do espectro

eletromagnético (Novo, 1992), fornecendo um conjunto de dados numéricos ou gráficos conhecidos como curvas ou assinaturas espectrais (Figura 7). A assinatura espectral de um determinado objeto depende diretamente de sua composição química, física e mineralógica. Como os diferentes objetos possuem propriedades refletivas diferentes, eles podem ser identificados. Portanto a espectroscopia de reflectância permite estudar as relações entre as propriedades espectrais dos alvos e as características dos mesmos.

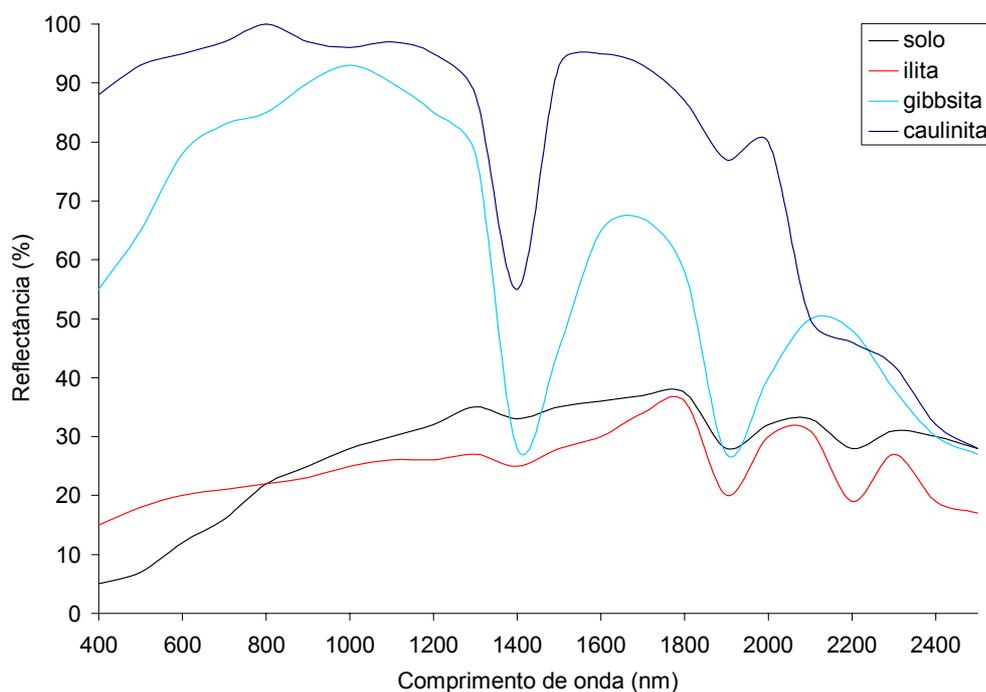


FIGURA 7. Exemplo de um espectro de reflectância de um Argissolo Vermelho do município de Silveira Martins - RS (Dalmolin et al., 2002) e dos minerais caulinita, gibbsita e ilita (biblioteca do USGS – *United States Geological Survey*) com as principais bandas de absorção.

Uma medida comum realizada por espectroscopia de reflectância é o fator de reflectância bidirecional (FRB) e pode ser definida como:

$$\text{FRB} = dL_t / dL_p \times K$$

Sendo, dL_t a radiância do alvo em questão, dL_p a radiação da placa de referência que apresenta comportamento lambertiano, isto é, quando a radiância de superfície é constante em qualquer direção observada, sendo um difusor perfeito e, K um fator de correção da placa, pois na prática não existem superfícies lambertianas. O termo bidirecional diz respeito aos ângulos envolvidos no processo: o ângulo de posição da fonte de luz (que pode ser o sol ou uma lâmpada) e o ângulo de posição do sensor. As medidas de reflectância do alvo e da placa de referência devem estar na mesma posição em relação à fonte de luz e ao sensor (Jackson et al., 1992; Milton, 1987).

Segundo Hunt (1980), as bandas de absorção são devidas a processos eletrônicos e processos vibracionais. No processo eletrônico as transições entre os níveis de energia são responsáveis pelas feições de absorção nos espectros, sendo as transições destes níveis diferentes para cada material, os quais podem ser identificados através das feições espectrais. Estes processos ocorrem principalmente na faixa do visível e infravermelho próximo, enquanto que os processos vibracionais, que ocorrem predominantemente no infravermelho, provocam feições no espectro devido à energia absorvida que não é suficientemente elevada para mudar a configuração dos elétrons, mas provocam vibrações dos átomos em torno de sua posição fixa. As bandas de reflectância que ocorrem em 1400 e 2200 nm devem-se as vibrações moleculares dos grupos OH e Al-OH presente nos minerais (Hunt e Salisbury, 1970) sendo típicas da presença de caulinita e/ou montmorilonita. As feições

em 1400 e 1900 nm ocorre pela vibração molecular dos grupos OH da água adsorvida aos argilominerais (Lindberg e Snyder, 1972; Hunt 1980), e as absorções nas regiões de 1550 e 2300 nm são devido as vibrações das hidroxilas presentes na gibbsita (Hunt et al., 1971).

Assim, as absorções espectrais que ocorrem ao longo do espectro de reflectância constituem feições diagnósticas que podem ser usados para identificar diferentes minerais do solo como óxidos de ferro (Karmanova, 1981; Kosmas et al., 1984; Madeira et al., 1997) e argilominerais (Mathews et al., 1973a). Além das feições específicas de absorção, a reflectância é caracterizada pela forma e pelo albedo da curva espectral. Vários estudos descrevem a contribuição da matéria orgânica no comportamento espectral do solo (Bowers and Hanks, 1965; Shields et al., 1968; Mathews et al., 1973a; Stoner e Baumgardner, 1981; Henderson et al., 1992; Escadafal et al.; 1994; Dematte e Garcia, 1997; Galvão e Vitorello, 1998), sendo que a matéria orgânica não apresenta bandas características de absorção, mas influencia no albedo e na forma do espectro de reflectância geralmente provocando aumento na resposta espectral quando a mesma é removida do solo (Al Abbas et al., 1972; Baumgardner et al.; 1970; Montgomery, 1976).

Trabalhos de Condit (1970), complementados por Stoner e Baumgardner (1981), definiram cinco tipos de curvas espectrais gerais para solos de acordo com o conteúdo de matéria orgânica, óxidos de ferro e mineralogia (Figura 8), numa tentativa de estabelecer critérios para a classificação dos espectros. A curva espectral do tipo 1, típica de solos com alto teor de matéria orgânica e textura moderadamente fina, exibem uma baixa reflectância com característica côncava de 500 a 1300 nm. A curva tipo 2 é caracterizada por uma alta

reflectância de 500 a 1300 nm e indica solos com baixo teor de matéria orgânica e óxidos de ferro e boa drenagem. A tipo 3, em que aparece uma

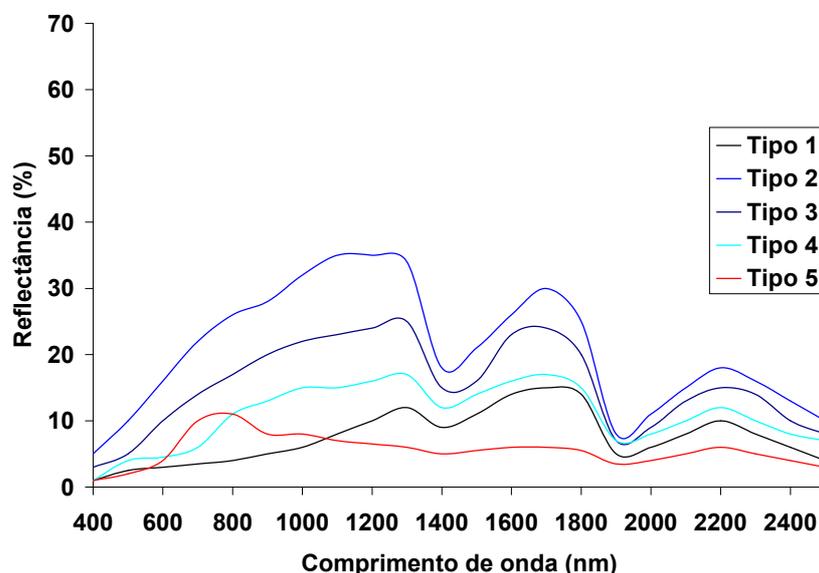


FIGURA 8. Assinaturas espectrais de 5 tipos característicos de solos, sendo o tipo 1, 2 e 3, propostos por Condit (1970), e o tipo 4 e 5 proposto por Stoner e Baumgardner (1981).

absorção fraca na banda de 700 nm junto com uma absorção de ferro em 900 nm, identificam solos com médio teor de óxidos de ferro e baixo teor de matéria orgânica. A tipo 4, com reflectância maior que a tipo 1, exibe uma característica côncava de 500 a 750 nm com forma convexa de 750 a 1300 nm e caracteriza solos com teores elevados de matéria orgânica e fibras orgânicas não decomposta, baixos teores de óxidos de ferro e drenagem variada. A curva do tipo 5, em que a reflectância decresce com o aumento do comprimento de onda a partir de 750 nm identificam solos que apresentam conteúdos médios de matéria orgânica, alto teor de óxidos de ferro, textura fina, boa drenagem, sendo a caulinita o mineral predominante. Esta classificação das curvas espectrais nada mais é do que uma tentativa de enquadrar solos que apresentam características espectrais semelhantes associados as diferentes

propriedades dos solos. O Atlas com curvas espectrais de vários solos dos Estados Unidos e do Brasil proposto por Stoner et al. (1980) reúne informações dos quais pode-se prever o comportamento de várias características dos solos.

Um melhor entendimento das relações entre características dos solos e radiância é obtido quando se tem estudo de espectrorradiometria de solos em condições de laboratório e em condições de campo. Segundo Galvão (1994) a base de dados espectroscópicos aumenta a importância quando utilizados para análise de imagens multiespectrais e tornam-se essenciais para imagens obtidas pela nova geração de sensores hiperespectrais, de alta resolução capazes de amostrar o espectro eletromagnético em bandas estreitas e contínuas. Muitas vezes existem dificuldades em correlacionar os dados obtidos em condições de laboratório com as imagens obtidas pelos sensores orbitais. Entre elas Hill e Schütt (2000), destacam a dificuldade em transferir e ajustar estas relações para um conjunto de bandas de um sistema sensor e também a pouca evidência de que e por quais motivos determinadas bandas tem sido relacionada para derivar estas relações. Outro problema na comparação de radiometria de solos a campo com detecção por imagem de satélites, relatado por Stoner et al. (1991), refere-se ao fato de não haver um padrão de referência para calibração de reflectância com imagens orbitais.

Com o avanço no conhecimento das relações existentes entre reflectância espectral e características dos solos, pode-se prever de maneira rápida e confiável várias características químicas e físicas do solo, conforme constatado por Shepherd e Walsh (2002) que utilizaram uma ampla base de dados de reflectância espectral de solos obtidos em laboratório, denominados de livrarias espectrais. A variação na textura, teores de matéria orgânica e

óxidos de ferro, além da predição do grau de erosão do solo determinados por reflectância espectral são importantes para serem utilizados em agricultura de precisão para um manejo racional do solo e/ou ajustados a sensores orbitais para mapeamento em grande escala.

Os principais fatores que afetam o comportamento espectral dos solos como matéria orgânica, óxidos de ferro, cor, tamanho de partículas, mineralogia da fração argila e umidade do solo, serão analisados em mais detalhes a seguir.

3.1.1 Matéria orgânica

A matéria orgânica é de grande importância para a avaliação da fertilidade de Latossolos encontrados em regiões tropicais e subtropicais, devido a sua contribuição na capacidade de troca de cátions, tornando-se a principal fonte de nutrientes para as plantas, além de melhorar as características físicas como, por exemplo, agregação e infiltração de água (Swift, 1996).

A matéria orgânica influencia muitos processos físicos e químicos do solo e, portanto apresenta forte relação com a reflectância do solo, tendo sido objeto de estudo por diversos autores. Conforme relatado anteriormente, a matéria orgânica influencia na forma e no albedo da curva espectral ao longo de todo o espectro óptico (400 a 2500 nm), sendo que na literatura existe inúmeros trabalhos que relatam diferentes intervalos espectrais como ideais, com diferentes algoritmos para predizer seu teor no solo. Esta questão remete às intrínsecas relações existentes nos diferentes tipos de solos e diferentes ambientes.

As várias correlações existentes entre matéria orgânica e outras características dos solos com a reflectância espectral são geograficamente dependentes podendo ou não as equações serem aplicadas em áreas diferentes de onde foram obtidas (Coleman e Montgomery, 1987; Coleman et al., 1991). Ao selecionar as melhores bandas para classificação do teor de matéria orgânica do solo, Henderson et al (1989) obtiveram maior precisão no conjunto de dados que apresentava condições climáticas homogêneas. Schulze et al. (1993), elegeram a granulometria como variável dependente para estabelecer a relação entre matéria orgânica do solo e propriedades de reflectância, sendo que em paisagens onde a granulometria é pouco uniforme, esta relação torna-se imprevisível.

Bowers e Hanks (1965), relatam que a elevada temperatura em solos escuros durante o dia é atribuída a sua elevada absorção da energia solar, indicando que a reflectância é menor nestes solos. Como a matéria orgânica é constituinte primário da coloração do solo, sua presença ou ausência influi na reflectância. Estes autores mostraram que ao longo do espectro medido – 400 a 2500 nm – a reflectância foi maior para as amostras onde a matéria orgânica foi eliminada. O mesmo comportamento foi observado por Al Abbas et al. (1972) e Demattê e Garcia (1997), demonstrando que houve um aumento na resposta espectral dos solos quando houve decréscimo de matéria orgânica. Estes últimos autores também observaram que a feição de absorção em torno de 900 nm, atribuída a presença de óxidos de ferro, foi evidenciada. Portanto, a matéria orgânica exerce efeito de máscara em outras propriedades que influenciam a reflectância espectral dos solos. Baumgardner et al. (1970) ao estudarem solos de Indiana (EUA) observaram que teores maiores que 2% de matéria orgânica já demonstram este efeito. Galvão e Vitorello (1998)

observaram que a matéria orgânica oblitera o efeito do ferro na reflectância e na cor, principalmente quando o teor de matéria orgânica é superior a 1,7%, sendo mais forte esta influência na região do visível. O decréscimo no conteúdo de matéria orgânica favoreceu o aparecimento de fortes relações entre a reflectância e o ferro total no visível com uma banda de absorção bem definida ao redor de 900 nm. Estes autores observaram ainda que a profundidade desta feição varia de acordo com o conteúdo de minerais opacos presente no solo. Por outro lado, Montgomery (1976), ressalta que embora o conteúdo de matéria orgânica das amostras dos solos que estudou variarem de 0,09 a 9,0%, não houve efeito de máscara sobre a contribuição de outros parâmetros na variação espectral do solo. Este autor observou contribuição significativa do conteúdo de matéria orgânica na variação da resposta espectral na região do visível, sendo estes parâmetros inversamente proporcionais.

A seleção das bandas para predição da matéria orgânica no solo varia de acordo com cada pesquisador, sendo que conforme Henderson et al. (1989), os comprimentos de onda são fixados de acordo com o conjunto de bandas disponíveis para cada sensor em particular. Mathews et al. (1973a) observaram que amostras com elevado conteúdo de matéria orgânica (12,8%), apresentaram um decréscimo significativo na sua reflectância na região de 500 a 1150 nm, entretanto o mesmo comportamento não foi observado para solos com teores entre 2 e 3% de matéria orgânica, que mantiveram índices de reflectância semelhantes quando a matéria orgânica foi removida.

Krishman et al. (1980) ao estudarem a reflectância espectral de solos para identificar comprimentos de onda mais adequados para predizer o conteúdo de matéria orgânica do solo, concluíram que a região do visível proporcionou as melhores informações, com coeficiente máximo de correlação

para os modelos estudados de 0,98 para as bandas na região de 623 e 564 nm, enquanto que na região do infravermelho o coeficiente máximo de correlação foi 0,87. Já, Coleman e Montgomery (1987), usando um radiômetro portátil de campo constataram que com o aumento da umidade e dos teores de matéria orgânica no solo, ocorreu um decréscimo na reflectância espectral em todos comprimentos de onda estudados, sendo a região de 760 a 900 nm a mais importante para predizer o conteúdo de matéria orgânica no solo. Em outro trabalho Coleman et al. (1991) também com um radiômetro de campo, coletaram dados de reflectância em oito comprimentos de onda: 450 a 520 nm (Banda 1 – azul), 520 a 600 nm (banda 2 – verde), 630 a 690 nm (banda 3 – vermelho), 760 a 900 nm e 1150 a 1300 (banda 4 e 5 – infravermelho próximo), 1550 a 1750 e 2030 a 2350 nm (banda 6 e 7 – infravermelho médio) e 10400 a 12500 nm (banda 8 – infravermelho termal), coincidentes com as bandas do TM/Landsat. Estes autores concluíram que o conteúdo de matéria orgânica do solo foi melhor estimado, usando as bandas 2, 6, 7 e 8. Stoner (1979), baseado em resultados estatísticos e na avaliação quantitativa da reflectância do solo e características de absorção, observou que a faixa de 520 a 620 nm foi a que teve maior correlação com o teor de matéria orgânica do solo. Hill e Schütt (2000) parametrizaram espectros de reflectância do solo que permitiram estimar os teores de carbono com precisão aceitável.

O teor de matéria orgânica é um dos parâmetros mais importantes no entendimento da reflectância dos solos, sendo que a variação na constituição da matéria orgânica também influencia o comportamento espectral (Shields et al., 1968; Montgomery, 1976; Henderson et al., 1992; Demattê, 1995).

Constituintes orgânicos como ácidos húmicos e fúlvicos e compostos não específicos incluindo resíduos de plantas decompostas, são conhecidos

por influenciarem a reflectância do solo (Obukhov e Orlov, 1964). Vinogradov (1981), relata que o efeito da composição do húmus na reflectância é principalmente devido à relação ácido húmico/ácido fúlvico. Ácidos húmicos têm um baixo coeficiente de radiância – 0,02 a 0,03 – enquanto os ácidos fúlvicos apresentam coeficientes de 0,04 a 0,06. Ao examinar o efeito dos diferentes constituintes na reflectância espectral do solo Henderson et al. (1992), também observaram que o ácido húmico apresentou reflectância extremamente baixa ao longo do espectro medido, enquanto que os ácidos fúlvicos não apresentaram influencia significativa na reflectância do solo, talvez, segundo estes autores, devido a sua presença em pequenas quantidades comparadas com outros componentes no solo.

Embora o aumento de matéria orgânica favoreça a diminuição da reflectância em solos minerais, a forma ou estágio de decomposição do material orgânico é mais importante para entender as propriedades de reflectância de solos orgânicos. Solos orgânicos com material sáprico, altamente decomposto, têm baixa reflectância na região de 500 a 2300 nm se comparado com material hêmico, moderadamente decomposto. Já o material fibroso ligeiramente decomposto apresenta reflectância alta, principalmente na região do infravermelho próximo (Stoner 1979).

A reflectância da matéria orgânica na região de 400 a 2500 nm foi investigada por Bem-Dor et al. (1997) durante o processo de decomposição, utilizando diferentes fontes de material orgânico simulando condições de solo. As mudanças que ocorreram durante o processo de decomposição biológica foram detectadas pela mudança no comportamento espectral na região do visível e infravermelho próximo, sendo esta mudança também altamente correlacionada com parâmetros químicos freqüentemente usados para avaliar

as condições de matéria orgânica no campo, como a relação C/N. Estes autores relatam que a reflectância espectral é uma ferramenta promissora para monitoração dos processos de decomposição, podendo também prover informações a respeito da matéria orgânica do solo durante sua degradação bioquímica.

Apesar do avanço nas investigações da qualidade da matéria orgânica utilizando espectroscopia de RMN ^{13}C (item 2.1 do Estudo 1), não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que faça referência a esta técnica, abordando a influência dos diferentes grupos de carbono que compõem a matéria orgânica do solo, e sua relação com a reflectância espectral.

3.1.2 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são minerais originados da decomposição de minerais primários que contém ferro nas suas estruturas. Eles podem ocorrer uniformemente distribuídos nos horizontes do solo ou concentrados em feições morfológicas como ferricretes, mosqueados, nódulos, plintitas, entre outros (Schwertmann e Taylor, 1989). Segundo estes autores os óxidos de ferro pedogênicos formam-se sobre a influência de fatores comuns de formação do solo como temperatura, umidade, pH, Eh e taxa de liberação de ferro e refletem as condições pedoambientais em que são formados. Assim ambientes bem drenados e de clima mais quente são favoráveis à formação da hematita que confere cores avermelhadas aos solos, enquanto que a goethita, característica de ambientes mais úmidos e/ou frios, é responsável pelas cores amareladas ou brunadas do solo (Kämpf e Schwertmann, 1983; Schwertmann, 1993; Peterschmitt et al., 1996).

As diferentes cores dos óxidos de ferro são devidas à absorção seletiva da luz na região do visível, causada pela transição dos elétrons na camada orbital. Embora a cor dos óxidos seja variável de amostra para amostra, ela é suficientemente consistente para identificação e muitas vezes para quantificação de óxidos de ferro em solos e sedimentos. Em misturas, o matiz avermelhado da hematita geralmente mascara o matiz amarelo da goethita, mesmo quando a relação hematita/goethita é relativamente baixa (Resende, 1976; Schwertmann, 1988).

Estes minerais, de grande ocorrência nas regiões tropicais e subtropicais, desenvolvem um importante papel no solo, pois influenciam no comportamento químico e físico dos mesmos e também influenciam seu comportamento espectral. Várias feições na curva espectral são atribuídas a presença de ferro, sendo que os minerais hematita e goethita mostram transições eletrônicas no espectro em 530 nm e 480 nm respectivamente (Sherman e Waite, 1985). De uma maneira geral a goethita apresenta maior reflectância que a hematita, conforme mostrado por Vitorello e Galvão (1996) e concordando com Kosmas et al. (1984), que observaram uma maior absorção de energia radiante pela hematita na região entre 380 e 800 nm. Estes mesmos autores utilizando a segunda derivada de dados espectrais acharam feições características para goethita, que poderiam ser utilizadas para quantificar este mineral em misturas sintéticas de goethita/hematita.

A presença de óxidos de ferro no solo influencia o comportamento da curva espectral principalmente na região do visível e infravermelho próximo (Obukhov e Orlov, 1964; Montgomery, 1976; Formaggio et al., 1996; Demattê e Garcia, 1997; Galvão et al., 1997), ou mesmo no infravermelho médio (Stoner, 1979) diminuindo o albedo conforme aumenta seu teor no solo. Os óxidos de

ferro também apresentam feições típicas, principalmente na região de 900 nm, que são mais intensas quando os teores de ferro são mais elevados (Mathews et al., 1973a; Stoner et al., 1980).

Stoner et al. (1991) ao estudarem duas classes de Latossolos brasileiros, observaram bandas de absorção atribuídas ao Fe^{+3} em diferentes comprimentos de onda do espectro óptico, principalmente na região entre 400 e 550 nm, em 650 nm e em 850 nm. A maior diferença nos espectros destes solos ocorreu na faixa inferior a 550 nm, devido a forte banda de extinção de Fe^{+3} que torna o solo com predomínio de hematita opaco nesta região, ou, conforme constatado por Formaggio et al. (1996), devido à presença de ilmenita e magnetita que são considerados minerais opacos com elevado poder de absorção da luz. Coleman e Montgomery (1987) ao estudarem Vertissolos e Alfissolos, determinaram as regiões de 630 a 690 nm e 1150 a 1300 nm as mais importantes para explicar a variabilidade devido à presença de óxidos de ferro enquanto que Mathews et al. (1973a), relatam que estes minerais influenciam a reflectância do solo na região de 500 a 1200 nm. As diferentes formas de ferro também podem influenciar o comportamento espectral de solos, conforme constatado por Demattê e Garcia (1997). Estes autores observaram que o Fe amorfo influenciou a intensidade da reflectância espectral de 400 a 2500 nm, enquanto que a presença dos óxidos de ferro – hematita e goethita - promoveu feições típicas nas regiões de 480 e 850 nm.

Em uma ampla revisão sobre reflectância do solo, Ben-Dor et al. (1999) concluíram que é possível a determinação dos teores de ferro no solo utilizando reflectância espectral, observando a interação existente entre este elemento e outros componentes do solo.

Os óxidos de ferro também podem ter efeito de máscara sobre outros constituintes do solo. Stoner e Baumgardner (1981) relatam que teores de ferro maiores que 4% parecem mascarar o efeito de conteúdos elevados de matéria orgânica. Madeira Netto (1991) ao estudar três Latossolos com diferentes teores e tipos de óxidos de ferro observou um comportamento diferenciado na reflectância dos mesmos quando a matéria orgânica foi removida. Nos solos com baixos teores de ferro houve um aumento da reflectância ao longo do espectro medido. Solos com teores mais elevados de ferro, sem presença de minerais opacos tiveram um aumento na reflectância até 600 nm e um decréscimo até o limite de 2500 nm, enquanto que solos com presença de magnetita e ilmenita, tiveram um decréscimo em sua reflectância ao longo do espectro.

Os Latossolos, por serem muito intemperizados são geralmente ricos em óxidos de ferro e portanto uma ênfase especial deve ser dada a influência que estes minerais apresentam sobre a reflectância espectral dos solos.

3.1.3 Cor

A cor do solo é um dos atributos mais facilmente determinado, sendo largamente utilizado na identificação de solos. Sua importância reside no fato de que a matéria orgânica e os óxidos de ferro estão associados a ela, sendo a mesma utilizada para classificar e fazer interpretações sobre os solos (Post et al., 1993). Inúmeros trabalhos mostrando relações entre óxidos de ferro e cor (Schwertmann, 1993), matéria orgânica e cor (Schultze et al., 1993) além dos parâmetros de cor obtidos através da reflectância espectral do solo

correlacionados com óxidos de ferro (Torrent et al., 1983; Barron e Torrent, 1986), são encontrados na literatura.

O desenvolvimento de relações de cor do solo em termos de reflectância pode ajudar na identificação de características físicas e químicas do solo a partir de sensoriamento remoto. Conforme Melville e Atkinson (1985), a medida de cor é devido à interação entre a energia eletromagnética e a superfície do solo. Desta forma, a cor do solo é dependente da luz incidente, da percepção do observador ou instrumento de medida e também da energia refletida pelo objeto. A cor do solo pode ser calculada a partir do espectro de reflectância, conforme constatado por Fernandes e Schulze (1987). Estes autores puderam quantificar pequenas diferenças na cor do solo, os quais seriam difíceis de serem detectados apenas por observação visual. Mattikalli (1997) utilizou 76 amostras de solos para validar um modelo que pode determinar a cor do solo através de sua reflectância, com uma precisão aceitável. As bandas do radiômetro utilizado coincidiram com aquelas utilizadas pelo sensor multiespectral (MSS) do Landsat, o que levou este autor a concluir que os resultados do seu estudo podem ter um considerável potencial de aplicação para identificação e mapeamento de solos em grandes áreas ou em áreas inacessíveis, as quais seriam difíceis e caras de serem realizadas através dos métodos convencionais de mapeamento de solos. Nesta mesma linha, Escadafal (1989) obteve coeficientes de correlação superiores a 0,9 ao estudar relações entre a cor do solo, medida através da carta de Munsell, e as bandas do Landsat. Observações semelhantes foram verificadas por Post et al. (1994), que ao estudarem as características de cor da terra fina de solos obtida com colorímetro e através de números digitais registrados pelo Landsat, obtiveram dados altamente correlacionados.

Madeira Netto et al. (1997) conseguiram estimar o teor de hematita em Latossolos utilizando as coordenadas cromáticas do CIE (*Comisión Internacional de L'Eclairage*), que consiste em parâmetros computacionais de cor, ao mesmo tempo em que propuseram o uso de um índice de vermelho calculado com as coordenadas de Helmholtz. Em trabalho semelhante, Mathieu et al. (1998) aplicaram as coordenadas cromáticas do CIE, obtidos de espectros de reflectância, e obtiveram uma elevada correlação entre a cor do solo e índices radiométricos.

Post et al. (2000), ao avaliarem a influência da cor e da umidade no albedo do solo concluíram que o mesmo pode ser estimado usando os dados de valores da carta de Munsell através da equação: *albedo do solo (300 a 2800 nm) = 0,069 (valor Munsell) – 0,114*. O r^2 foi igual a 0,93 podendo esta equação ser aplicada em solos úmidos ou secos. Estes autores mediram a cor utilizando um *Chroma meter Minolta CR-200* e as curvas de reflectância espectral foram medidas com um radiômetro multiespectral.

3.1.4 Distribuição do tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula no solo e a presença de diferentes argilominerais influem na resposta espectral dos solos. De uma maneira geral solos de textura arenosa tendem a ter uma reflectância maior, devido a sua constituição mineralógica (ricos em quartzo) e ao fato de geralmente apresentarem baixos teores de matéria orgânica, óxidos de ferro e menores teores de água. Segundo Stoner (1979), a diminuição no tamanho de partícula, ou seja, o aumento da proporção de areia fina e areia muito fina, provoca um aumento da reflectância em solos de textura arenosa. Para solos

de textura média a fina, ocorre o contrário. Este autor relata também que com teores elevados de umidade associados ao aumento de argila, houve um decréscimo na reflectância na faixa espectral de 2080 a 2320 nm.

Al-Abbas et al. (1972) ao implementar modelos para mapeamento digital do teor de argila no solo, trabalharam na faixa espectral de 1000 a 1400 nm. O coeficiente de correlação entre o percentual de argila e a resposta espectral foi de 0,5. Já Montgomery (1976) relata que o conteúdo de argila foi significativa na região de 500 a 700 nm e ao redor das bandas de absorção de 1400, 1900 e 2200 nm. Este autor relata ainda que o aumento do conteúdo de argila provoca uma forte atração do vapor de água na superfície do solo, resultando uma forte absorção nos comprimentos de onda citados. Coleman et al. (1991) obtiveram correlação elevada entre propriedades espectrais e teores de silte e argila do solo. Estes autores elegeram as regiões entre 450 e 520 nm, 520 e 600 nm, 630 e 690 nm e 2030 a 2035 nm para estimar os teores de silte e as regiões 520 e 600 nm, 1150 e 1300 nm e 2030 a 2035 nm como as melhores para estimar os teores de argila em 8 solos do estado do Alabama - EUA.

3.1.5 Minerais da fração argila

A composição do solo é muito variável, sendo que dependendo do seu grau de intemperismo pode ocorrer o predomínio de determinados minerais na fração argila do solo em detrimento de outros. Como o comportamento espectral dos minerais é diferenciado, solos com diferente composição mineral podem ser distinguidos através de seu comportamento espectral além de permitirem que sejam estimados os teores destes minerais no solo através de reflectância.

Conforme Mathews et al. (1973a), o tipo de argilomineral presente na amostra influencia na reflectância na faixa de 500 a 2500 nm. Estes autores observaram que a assinatura espectral da nontronita mostrou respostas diferentes em 1400 e 1900 nm, indicando a influência da água adsorvida com alguma influência da hidroxila estrutural. Na curva da caulinita a forte absorção ocorrida na região de 2200 nm é indicativa da influência da hidroxila estrutural. A illita mostrou uma baixa reflectância para comprimentos de onda menores que 1700 nm, além de uma baixa intensidade de absorção nas bandas de água e hidroxila, quando comparadas com as amostras de caulinita e nontronita.

A gibbsita é outro argilomineral muito comum em solos intemperizados das regiões de clima tropical, sendo que Madeira Netto et al. (1995) propuseram o índice IKi, semelhante ao índice Ki (EMBRAPA, 1999) para estimar o grau de intemperismo dos solos através de espectros de reflectância. Nas 53 amostras de Latossolos estudadas, os valores de IKi e Ki apresentaram correlação de 0,98. O índice IKi é expresso pela razão $I_{Kt}/(I_{Kt} + I_{Gb})$, sendo o $I_{Kt} = R_{max} - R_{2205}$ e $I_{Gb} = R_{max} - R_{2265}$, conforme a Figura 9.

Assim sendo, o conhecimento da composição mineralógica é essencial para avaliar o comportamento espectral dos solos, devido as várias feições de absorção e a influência no albedo que os mesmos conferem as curvas espectrais.

3.1.6 Umidade

Em relação à umidade, os solos aparecem mais escuros quanto maior for a umidade, ocasionando uma diminuição na reflectância do mesmo ao longo do espectro óptico (Bowers e Hanks, 1965; Stoner e Baumgardner, 1980)

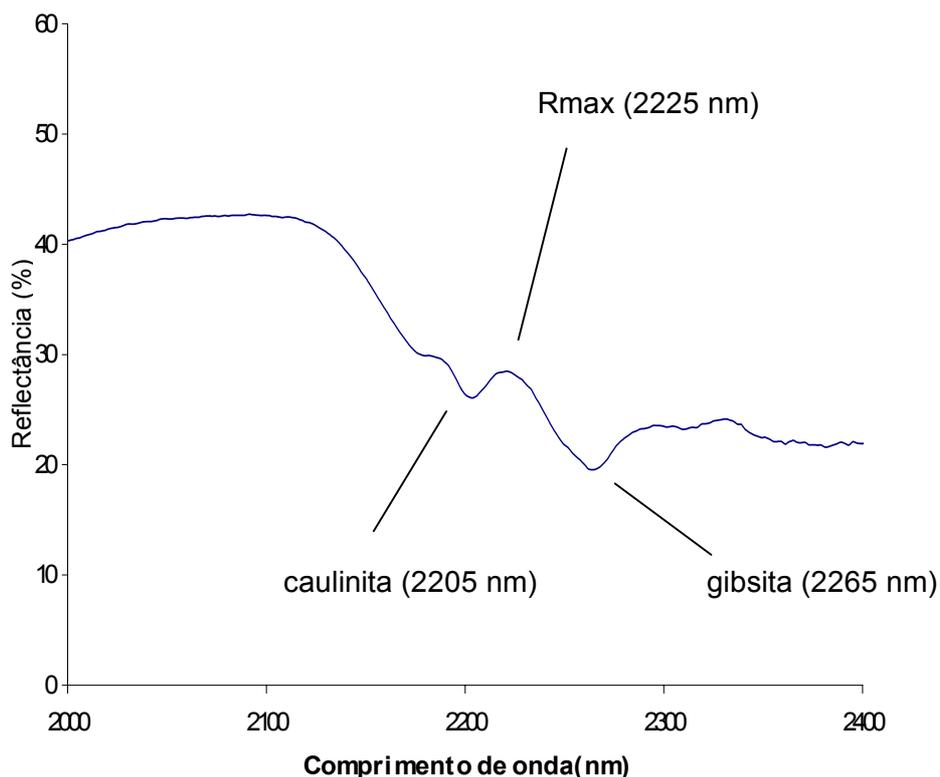


FIGURA 9. Curva espectral (2000 a 2400 nm) de um Latossolo com 38% de caulinita e 30% de gibbsita (Madeira Netto et al., 1995).

sendo que de uma maneira geral não ocorrem alterações significativas na forma das curvas espectrais, com exceção das bandas típicas de absorção de água nas regiões de 1400 e 1900 nm. O comportamento espectral de Latossolos em condições úmidas e secas estudado por Stoner et al. (1991), mostraram a redução da reflectância dos solos com a adição de água, sendo que nos solos com teor elevado de hematita, devido sua alta opacidade, praticamente não houve alteração na reflectância em comprimentos de onda menores que 520 nm, mesmo quando os teores de umidade foram elevados. De fato Bedidi et al. (1992) observaram que o comportamento espectral dos solos lateríticos em relação à umidade, depende muito dos seus componentes minerais e do comprimento de onda utilizado.

Bowers e Smith (1972), encontraram uma correlação linear entre a intensidade de absorção na banda de 1940 nm e o conteúdo de água no solo. Dalal e Henry (1986) estabeleceram os comprimentos de onda de 1926; 1954; e 2150 nm os melhores para prever a umidade do solo enquanto que Coleman e Montgomery (1987), determinaram o intervalo de 2080 a 2350 nm do infravermelho médio o mais importante para determinar a variação de umidade dos solos estudados. Estes dados vêm ao encontro do trabalho desenvolvido por Lobell e Asner (2002) que obtiveram melhores resultados para determinação da umidade do solo na região do infravermelho médio.

3.1.7 Utilização de sensoriamento remoto em estudos de solos

Vários pesquisadores têm atuado na obtenção de índices radiométricos que apresentam correlações com características do solo importantes para sua identificação e mapeamento, mas poucos são os trabalhos que usaram interpretação de imagens de satélites para levantamento de solos.

Mapas digitais produzidos por Mathews et al. (1973b) pela interpretação de imagens multiespectrais mostraram detalhes e precisão para serem úteis na determinação da localização e extensão de delineamentos de solos, sendo similares aos mapas produzidos por técnicas convencionais. Westin e Frazee (1976) usando tons, cores, padrões de uso da terra e padrões de drenagem em uma composição colorida do Landsat, prepararam um mapa de baixa intensidade que precisou, apenas, de pequenos ajustes após checagem a campo. Henderson et al. (1989) relatam que imagens de satélites podem ser efetivamente utilizadas para agrupar classes em nível categórico elevado quando as características como textura superficial, conteúdo de matéria

orgânica ou umidade do solo forem distintas, resultando em um comportamento espectral diferenciado entre os solos.

Lee et al. (1988) concluíram que imagens no infravermelho termal foram mais efetivas para diferenciar solos minerais de solos orgânicos sendo que Coleman et al. (1991) determinaram que a precisão do sensor TM em diferenciar solos foi de 97,2%. Segundo estes autores, as bandas mais efetivas foram em ordem decrescente: TM6, TM4, TM5, TM2, TM7, TM1 e TM3. Correlações significativas foram obtidas entre os dados da radiância espectral e as variáveis dos solos estudadas, mas a variância para explicar estes dados foi considerada baixa.

Novos sistemas como o AVIRIS (Airbone Visible/Infrared Imaging Spectrometer) e outros sensores com maior resolução estão sendo testados e irão proporcionar melhor resultado para classificação de imagens e conseqüentemente melhor identificação e distinção de alvos na superfície da terra, conforme foi constatado por Galvão et al. (2001) ao correlacionarem imagens do sensor AVIRIS e três diferentes solos do Brasil Central.

3.2 HIPÓTESE

O comportamento espectral dos solos, está diretamente relacionado ao conteúdo de matéria orgânica e a sua diferente constituição, ao teor e tipo de óxidos de ferro, a sua mineralogia e tamanho de partículas. Os diferentes ambientes originam solos com características distintas que afetam o comportamento espectral dos solos, permitindo usar sensoriamento remoto para identificar e quantificar estas características e separar espectralmente os solos.

3.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição semiquantitativa dos grupos de carbono e o grau de humificação da matéria orgânica do solo.
- Caracterizar a composição mineralógica da fração argila do solo e da fração argila com ferro concentrado.
- Determinar a reflectância dos solos ao longo do espectro óptico (400 a 2500 nm).
- Correlacionar a reflectância solo com a granulometria, compostos de ferro, teor de matéria orgânica e com os grupos de carbono da matéria orgânica do solo.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Solos

No presente trabalho foram estudados cinco Latossolos do estado do Rio Grande do Sul descritos no item 2.4.1 do Estudo 1, acrescidos de um Latossolo Amarelo Ácrico (LAW) ou Geric Ferralsol (FRg), proveniente do Distrito Federal, e um Latossolo Amarelo Distrófico (LAd) ou Xantic Ferralsol (FRx) da Amazônia, classificados de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999) e a “Revised Legend of the soil map of the World” (International Society of Soil Science Working Group RB, 1998ab) respectivamente. Estes solos, que apresentaram características distintas em relação à composição granulométrica, teor e tipo de óxidos de ferro e teor de matéria orgânica, foram coletados e descritos conforme Lemos e Santos (1996). Em adição, foram utilizadas amostras das profundidades de 0 – 5 cm sob vegetação de campo nativo (05C); 0 – 5 cm sob vegetação de mata nativa (05M) e 0 – 20 cm sob vegetação de mata nativa (020M) de alguns solos pré-selecionados do grupo estudado.

3.4.2 Análises físicas, químicas e mineralógicas

O pH do solo foi determinado utilizando-se a relação solo-líquido de 1:2,5 em água destilada e em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹. O ΔpH foi calculado pela diferença: pH_{KCl} - pH_{H₂O}

Para caracterização da granulometria, teores de Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, acidez trocável (H⁺ + Al³⁺), Al³⁺, cálculos da CTC a pH 7,0; saturação por alumínio (Al%), saturação por bases (V%), determinação dos teores de carbono do solo (C_S) e os teores de carbono da fração matéria orgânica concentrada (C_{MOS}), teor de ferro total (Fe_t), teor de ferro dos óxidos de ferro (Fe_d) e teor de ferro dos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o), utilizou-se a mesma metodologia descrita no item 2.4.2 do Estudo 1.

Para a concentração dos óxidos de ferro na fração argila, utilizou-se NaOH 5 mol L⁻¹ fervente, de acordo com Kämpf e Schwertmann (1982). A difratometria de raios-X (DRX) da fração óxidos de ferro concentrado em pó foi realizada em um equipamento PHILIPS PW 1830, com tubo de cobre e tubo de cobalto em voltagem de 35kV e corrente de 25 mA. As amostras foram irradiadas no intervalo de 18^o a 47^o 2 θ com velocidade de varredura de 0,03^o/5 segundos. A relação goethita/goethita+hematita (Gt/(Gt+Hm)) foi determinada utilizando o software APD (Phillips Analytical X-ray Almelo, 1995) que fornece o cálculo da área dos reflexos da goethita no plano 110 e da hematita no plano 012, previamente selecionados. Multiplicou-se a área do reflexo da goethita por 0,3, pois o reflexo da hematita corresponde a 30% do reflexo da goethita nos planos indicados. A dimensão média dos cristalitos (DMC) da goethita, perpendiculares aos planos 110 e 111 e da hematita, perpendiculares aos planos 012 e 110, foram obtidos pela largura a meia altura (LMA), empregando-

se a equação de Scherrer (Klug e Alexander, 1954), sendo corrigido o efeito instrumental, utilizando picos de mineral padrão. Este procedimento está descrito no item 2.4.2 do Estudo 1.

A área superficial específica (ASE) da goethita foi obtida pela equação de Schulze e Schwertmann (1984), estabelecida para goethitas sintéticas e a ASE da hematita de acordo com Kampf (1981), também descritos no item 2.4.2 do Estudo 1.

A substituição isomórfica de ferro por alumínio (SI) da goethita foi calculada pela fórmula de Schulze (1984):

$$\text{Al (mol mol}^{-1}\text{)} = 17,30 - 5,72c$$

Onde, $c = 1/(1/d_{111}^2 - 1/d_{110}^2)^{1/2}$

sendo d_{111} e d_{110} os espaçamentos basais (nm) da goethita nos planos 111 e 110 respectivamente.

A substituição isomórfica de ferro por alumínio (SI) da hematita foi calculada pela equação proposta por Schwertmann et al (1979):

$$\text{Al (mol mol}^{-1}\text{)} = 31,09 - (6,17 c)$$

onde $c = d_{110} \times 2$

sendo d_{110} o espaçamento basal (nm) da hematita no plano 110.

Para caracterização mineralógica da fração argila dos horizontes superficiais dos solos estudados, procedeu-se a difratometria de raios-X, em lâminas orientadas, irradiadas no intervalo de 4 a $27^\circ 2\theta$, com velocidade de varredura de $0,03^\circ 2\theta/5$ segundos. Para determinação da relação

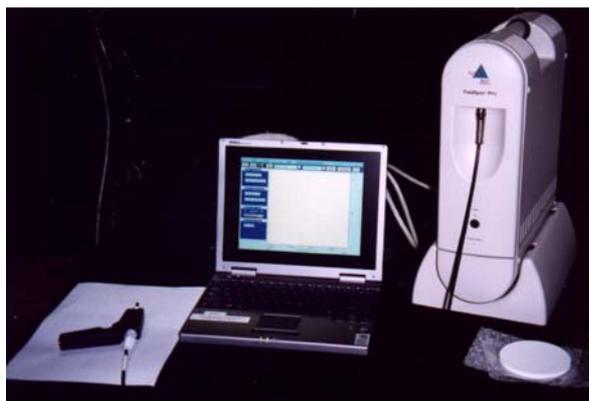
caulinita/caulinita+gibbsita - $Kt/(Kt+Gb)$ - as amostras de argila em pó foram irradiadas no intervalo de 4 a $20^{\circ}2\theta$ com a mesma velocidade de varredura indicada anteriormente. A relação $Kt/(Kt+Gb)$ foi calculada utilizando-se o software APD (Phillips Analytical X-ray Almelo, 1995) que fornece a área dos reflexos da caulinita no plano 001 e da gibbsita no plano 002.

3.4.3 Caracterização da matéria orgânica do solo

A caracterização da matéria orgânica do solo foi efetuada segundo metodologia descrita no item 2.4.3 do Estudo 1.

3.4.4 Aquisição dos dados espectrais

Para a caracterização da reflectância espectral dos solos, utilizou-se um espectrorradiômetro FieldSpec Pro FR (Figura 10 a), cobrindo a faixa de 400 a 2500 nm. A resolução espectral é de 3 nm em 700 nm e 10 nm em 1400 e 2100 nm. O intervalo de amostragem é de 1,4 nm para a região espectral de 350 a 1000 nm e 2 nm para a região espectral de 1000 a 2500 nm. Este aparelho utiliza uma pistola com fibra óptica que transmite a luz para três detectores em separado. Cada detector converte os fótons incidentes em elétrons que são armazenados ou integrados até o final da leitura. Os dados digitais são transferidos diretamente para o computador onde um software específico do espectrorradiômetro fornece o espectro de reflectância em tempo real. A fonte de iluminação foi proveniente de uma lâmpada halógena de 600 W, com feixe não colimado para o plano visado colocada em um tripé a 90 cm das placas de petri com as amostras em um ângulo zenital



a) Detalhe do radiômetro e computador que gerencia o software. Pistola e placa de referência, no canto inferior direito.



b) Detalhe da iluminação e tomada de leitura das amostras.



c) Solo nas placas de petri, prontos para leitura.

FIGURA 10. a) Radiômetro Fieldspec, pistola, placa de referência e computador;
b) iluminação e leitura das amostras de solos; c) Amostras de solo nas placas de petri.

de 15° (Figura 10 b). Como padrão de referência foi utilizada uma placa de Spectralon. A razão entre o fluxo refletido pela superfície do solo e o fluxo radiante refletido pela placa de spectralon, ambos nas mesmas condições de leitura, gera o fator de reflectância.

Para o procedimento de leitura da reflectância espectral dos solos, foram utilizados amostras com três tipos de preparo: a) amostras de terra fina seca ao ar (TFSA); b) amostras selecionadas em que a TFSA foi moída em gral de ágata até uniformização da cor, conforme Torrent e Barron (1993); c) amostras selecionadas nas quais foi realizada a remoção da matéria orgânica utilizando-se H_2O_2 30%, conforme metodologia da EMBRAPA (1997). Após remoção da matéria orgânica, estas amostras foram secas em estufa a $40^\circ C$ e moídas em gral de ágata, conforme procedimento citado anteriormente. Para o procedimento de leitura as amostras foram acondicionadas em placas de petri com 14 cm de diâmetro e 2 cm de altura, com máxima uniformização da superfície para diminuir o efeito de sombra e espessura de no mínimo 1 cm para evitar interferências do fundo da placa (Figura 10 c).

3.4.5 Análises estatísticas

Para as análises estatísticas utilizou-se o módulo ANALYST do software SAS System versão 8.2. Como as curvas espectrais obtidas no presente trabalho não apresentaram ruídos, não foi necessário fazer a média para os comprimentos de onda das regiões selecionadas (L. S. Galvão, informação pessoal). Baseado nos trabalhos de Galvão (1994) e Demattê (1995), foram selecionados 13 comprimentos de onda representando a variação da reflectância ao longo do espectro óptico, que foram utilizados para

as análises estatísticas. Para a detecção de diferenças entre os solos, realizou-se a média da reflectância dos diferentes horizontes para cada perfil considerando os 13 comprimentos de onda selecionados e procedeu-se uma Análise de Variância utilizando o procedimento PROC GLM do SAS, e posterior Teste de Tukey a 5%. Para a realização do cálculo da Análise da Variância foi necessária a utilização de uma transformação logarítma nos dados pelo fato de não terem sido satisfeitas as hipóteses de normalidade e homocedasticidade (homogeneidade de variâncias).

Para o cálculo das regressões simples da reflectância com as variáveis explicativas: areia, silte, argila, Fet, Fed, Feo, $Gt/(Gt+Hm)$, teor de matéria orgânica, proporção de C-alquil, proporção de C-O-alquil, proporção de C-aromático, proporção de C-carboxílico, proporção de C-carbonílico, índice de aromaticidade e índice C-ar/CO-al, procedeu-se a Análise de Regressão, utilizando-se o procedimento PROC CORR do SAS, obtendo-se regressões polinomiais. As equações de regressão, os valores dos coeficientes de correlação e os coeficientes de determinação ajustados para os modelos bem como as significâncias individuais para cada coeficiente de regressão e a significância global do modelo, foram calculadas: a) para cada solo individualmente, considerando os diferentes horizontes ao longo do perfil; b) somente para os horizontes A dos Latossolos do RS; c) considerando os dados de todos os horizontes separando os Latossolos do RS em um grupo e os solos LAw e LAd em outro. Para comparação entre os dados analíticos e a reflectância, optou-se pela separação dos Latossolos do RS em um grupo e o do Brasil Central e Amazônia em outro grupo porque os mesmos apresentam características e comportamento muito distintos.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Características gerais dos solos estudados

As características dos solos LVd-1, LVd-2, LVdf-1, LVdf-2 e LBd foram discutidas no item 2.5.1 e encontram-se na Tabela 2 do Estudo 1. As principais características dos solos LAw e LAd são mostradas no Tabela 7.

Os solos LAw e LAd são profundos com seqüência de horizontes A, AB, BA e Bw e A, AB e Bw respectivamente, com textura argilosa no horizonte A e muito argilosa nos demais horizontes (acima de 650 g Kg^{-1} de argila) (Tabela 7). O LAw apresenta coloração bruno-escuro no horizonte A, variando até bruno-amarelado e vermelho-amarelado ao longo do perfil. Já o horizonte A do solo LAd é cinzento-claro devido ao maior teor de matéria orgânica, pois no horizonte Bw onde praticamente não há influência da matéria orgânica na coloração, a cor é amarela (2,5 YR 7/6). Estas colorações com matizes mais amarelados refletem uma característica mineralógica importante que é a presença apenas de goethita nestes solos, confirmados pela relação $Gt/(Gt+Hm) = 1,0$ (Tabela 9) e pelos difratogramas de raios-X da fração ferro concentrado (Figuras 18 e 19). O pH destes solos variou de 3,3 a 5,1 sendo, portanto muito ácidos. O ΔpH foi negativo apenas nos horizontes A de ambos os solos, sendo que nos demais horizontes o ΔpH foi positivo ou nulo. Este fato

TABELA 7. Caracterização morfológica, química e composição granulométrica dos solos LAw e LAd.

Solo	Hor	Prof. cm	Corúmida	-----g Kg ⁻¹ -----			pH _{H2O}	pH _{KCl}	ΔpH	-----cmol _c Kg ⁻¹ -----				Al %	V %	MO g Kg ⁻¹
				Areia	Silte	Argila				Al ³⁺	S	CTC	CTC _{ef.}			
LAw	A	0-19	10YR 5/4	165	202	633	4,8	4,2	-0,6	0,68	0,42	7,1	1,10	61,6	6,0	26
	AB	19-44	7,5YR 5/6	126	201	674	4,6	4,8	0,2	0,13	0,03	4,0	0,16	83,7	0,6	17
	BA	44-74	10YR 5/6	145	166	729	4,9	5,2	0,3	0,02	0,00	3,1	0,02	100,0	0,0	11
	Bw	74-124	10YR 5/8	120	229	650	5,1	5,5	0,4	0,00	0,00	2,5	0,00	--	0,0	10
LAd	A	0-10	10YR 7/2	189	209	602	3,4	3,3	-0,1	4,79	2,49	24	7,28	65,7	10,4	71
	AB	10-20	10YR 7/4	156	176	668	3,3	3,4	0,1	3,67	0,23	12	3,90	94,1	2,0	31
	Bw	20-120	2,5Y 7/6	69	131	800	4,1	4,1	0,0	1,62	0,02	3,6	1,34	98,5	0,5	6

S = soma de bases

CTC = capacidade de troca de cátions a pH 7,0

CTC_{ef} = (S + Al³⁺)

MO = matéria orgânica do solo

deve-se principalmente ao teor de matéria orgânica mais elevado no horizonte A, onde as cargas negativas da matéria orgânica são suficientes para contrabalançar as cargas positivas que predominam na fração mineral deste solo. No horizonte Bw do solo LAd o ΔpH foi igual a zero. A CTC foi muito variável, com valores elevados nos horizontes superficiais e decrescentes em profundidade. Este comportamento está relacionado possivelmente a distribuição da matéria orgânica no perfil. Apesar de o teor de alumínio trocável (Al^{3+}) ser baixo no perfil LAw, a saturação por alumínio (Al%) foi alta devido a CTC efetiva ser muito baixa neste solo. A saturação por bases (V%) foi de 6% no horizonte A, chegando a zero nos horizontes subsuperficiais do solo LAw. No perfil LAd, a saturação com alumínio aumenta em profundidade, o que também pode estar associado à diminuição do teor de matéria orgânica ao longo do perfil. Conforme discutido no Estudo 1, a formação de complexos com alumínio nos horizontes superficiais reduziriam o teor de alumínio trocável.

Os teores de Fe_t e Fe_d (Tabela 8), foram relativamente uniformes ao longo do perfil LAw, enquanto que no solo LAd estes teores foram inferiores aos do LAw e crescentes em profundidade. Os teores de Fe_d perfazem um total de 80% do Fe_t (Fe_d/Fe_t) no solo LAw, indicando a ocorrência de ferro predominantemente na forma de óxidos livres. No perfil LAd os teores de Fe_d perfazem um total de 53% do Fe_t (Fe_d/Fe_t). Assim como nos Latossolos do RS, descritos no item 2.5.1 do Estudo 1, o teor de Fe_o e a razão Fe_o/Fe_d foram baixos para o perfil LAw, indicando o predomínio de formas cristalinas de ferro. No horizonte A e AB do LAd observou-se uma maior concentração das formas de baixa cristalinidade em relação aos demais perfis, o que pode ser explicado pelo maior teor de matéria orgânica (Schwertmann, 1988). Os compostos orgânicos, devido a sua alta afinidade pelos átomos de ferro da superfície dos

TABELA 8. Ferro total (Fe_t), ferro extraído com DCB (Fe_d), ferro extraído pelo oxalato (Fe_o), índices Fe_d/Fe_t e Fe_o/Fe_d dos solos LAw e LAd.

Solo	Horizonte	----- g kg ⁻¹ -----			Fe_d/Fe_t	Fe_o/Fe_d
		Fe_t	Fe_d	Fe_o		
LAw	A	59	46	1,2	0,8	0,03
	AB	57	45	0,8	0,8	0,02
	BA	55	44	0,6	0,8	0,01
	Bw	52	46	0,4	0,9	0,01
LAd	A	25	14	3,5	0,6	0,25
	AB	28	15	2,2	0,5	0,15
	Bw	34	17	0,6	0,5	0,04

óxidos, formam complexos de superfície inibindo a cristalização dos óxidos. Já no horizonte Bw deste mesmo perfil, onde o teor de matéria orgânica é de apenas 0,6 g Kg⁻¹, a relação Fe_o/Fe_d foi de 0,04, predominando as formas cristalinas.

3.5.2 Composição mineralógica

Difratogramas de raios-X da fração argila foram obtidos apenas dos horizontes superficiais dos solos estudados. Os difratogramas dos Latossolos do RS foram muito similares entre si (Figura 11). A presença de reflexos intensos em 0,714 nm e de menor intensidade em 0,444 e 0,357 nm indicam o predomínio de caulinita (Kt), ocorrendo também o anatásio (An) em 0,320 nm e quartzo (Qz) em 0,334 nm. Nos solos goethíticos do RS (LVdf-2 e LBd) constatou-se goethita (Gt) em 0,418 nm e também a cristobalita (Cr) em 0,405 nm, concordando com Kämpf e Klamt (1978) que encontraram este mineral em perfis de Latossolos semelhantes aos aqui estudados.

Os reflexos na região de 0,140 nm revelaram a presença de argilominerais 2:1, possivelmente com hidróxi-Al entre camadas (Figura 11), já que não foram realizados tratamentos de expansão com magnésio + glicerol. Vários trabalhos encontrados na literatura indicam a presença destes minerais em Latossolos e solos similares do sul do Brasil (Kämpf e Klamt, 1978; Ker e Resende, 1990; Almeida et al., 1992; Almeida et al., 2000).

Para os perfis LAw e LAd (Figura 12), os reflexos em 0,715 e 0,357 nm indicam a presença de caulinita sendo a presença de gibbsita (Gb) confirmada pelos reflexos intensos em 0,485 e 0,437 nm no perfil LAw e de menor intensidade no perfil LAd. Ambos minerais foram eliminados com o tratamento utilizado para concentração dos óxidos de ferro, conforme pode ser observado nas Figuras 18 e 19. O reflexo em 0,410 nm (Figura 12) indica a presença de tridimita (Td). O ombro observado em 0,352 nm, junto ao pico da caulinita do plano 002 (0,357 nm), em ambos os solos, caracteriza a presença de anatásio. Os reflexos de anatásio ficam intensos quando a caulinita é destruída (Figuras 18 e 19).

Os valores da relação $Kt/(Kt+Gb)$ obtida através das áreas dos reflexos em 0,714 nm da caulinita e das áreas dos reflexos em 0,485 da gibbsita, podem ser observados na Tabela 9. Nos solos LVd-1, LVd-2 e LVdf-2 esta relação foi igual a 1, enquanto que nos solos LVdf-1, LBd e LAd esta relação foi superior a 0,93, indicando a predominância de caulinita nestes solos. No solo LAw esta relação foi baixa ($\leq 0,31$ no perfil) confirmando a predominância de gibbsita, mineral característico de Latossolos muito intemperizados que ocorrem no Brasil Central (Macedo, 1996).

A concentração dos óxidos de ferro com NaOH permitiu evidenciar o predomínio de hematita (Hm) nos solos LVd-2 (Figura 14) e LVdf-1 (Figura 15),

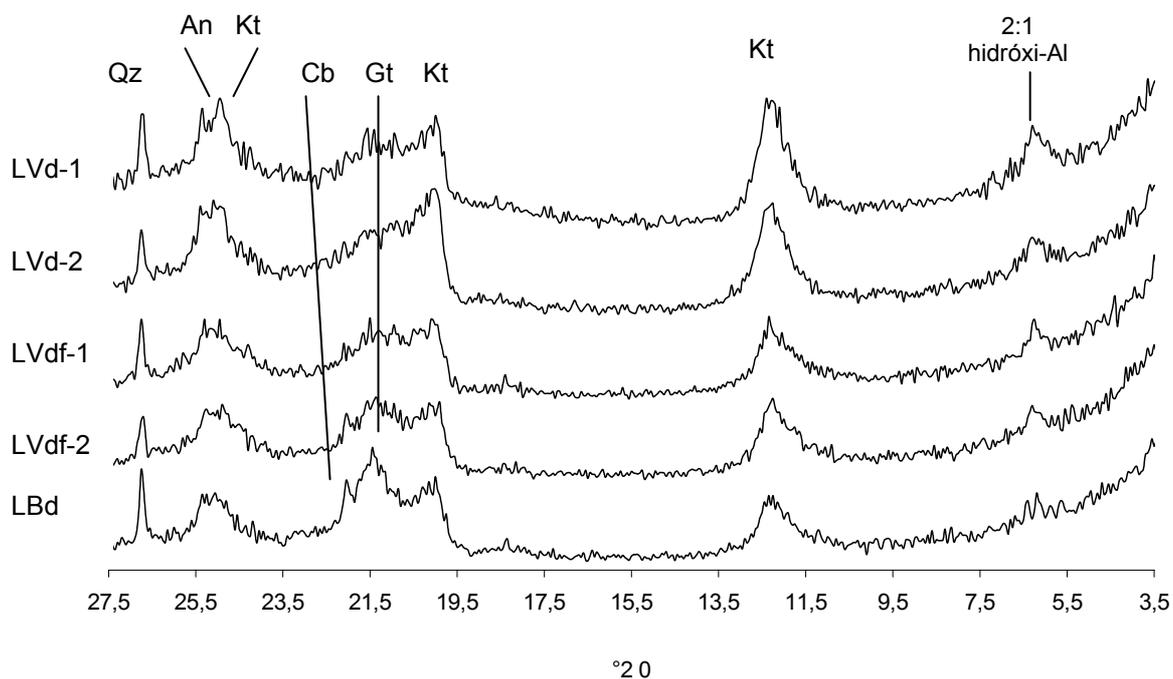


FIGURA 11. Difratogramas da fração argila orientada dos horizontes A dos solos LVd-1, LVd-2, LVdf-1, LVdf-2 e LBd (Radiação Cu $K\alpha$)

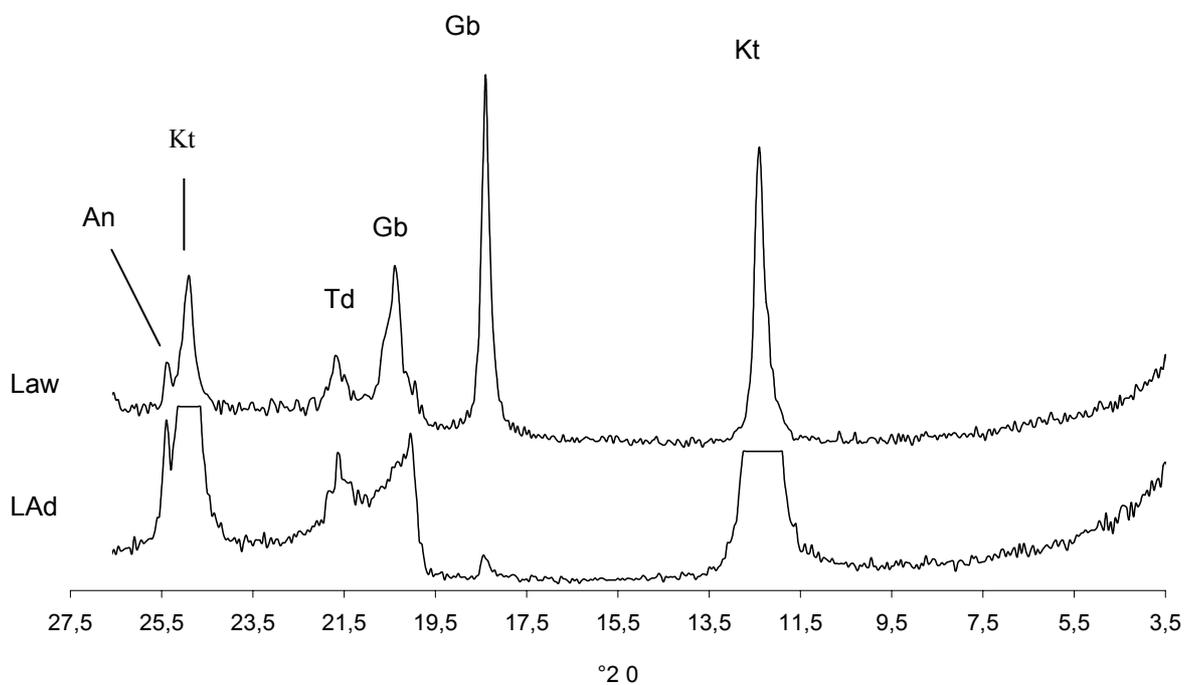


FIGURA 12. Difratogramas da fração argila orientada dos horizontes A dos solos LAW e LAd (Radiação Cu $K\alpha$).

através dos reflexos em 0,367, 0,269 e 0,251 nm. A goethita, em menor quantidade (Tabela 9) pode ser observada pelos reflexos em 0,418 e 0,243 nm. Nos horizontes A e AB do solo LVdf-1 e no horizonte A do solo LVd-2 pode-se observar um pequeno reflexo em 0,295 nm, indicativo de magnetita (Mgt) e maghemita (Mgh). Nos solos LVd-1 (Figura 13) e LVdf-2 (Figura 16) e no solo LBd (Figura 17) há o predomínio de goethita (Tabela 9), evidenciado pelos reflexos mais intensos em 0,418, 0,269 e 0,243 nm. Os reflexos do quartzo em 0,334 nm, do anatásio em 0,352 nm e do rutilo (Ru) em 0,324 nm também podem ser observados nos difratogramas dos Latossolos do RS.

No perfil do solo LAw (Figura 18 e Tabela 9) não é observada a presença de hematita, sendo a goethita o óxido de ferro predominante. Observa-se também um pequeno reflexo em 0,485 nm, indicando que o tratamento para concentração dos óxidos de ferro não destruiu totalmente a gibbsita nesse solo. No perfil do solo LAd (Figura 19 e Tabela 9), a goethita também é o óxido de ferro predominante. Em ambos os solos, os reflexos em 0,352; 0,334 e 0,325 nm revelam a presença de anatásio, quartzo e rutilo respectivamente.

A relação $Gt/(Gt+Hm)$ é baixa nos solos LVd-2 e LVdf-1 e intermediária nos solos LVd-1 e LVdf-2, onde predominam as cores avermelhadas. No solo LBd, de coloração predominantemente brunada, e nos solos LAw e LAd, de coloração predominantemente amarelada, a relação $Gt/(Gt+Hm)$ é superior a 0,8 (Tabela 9).

Os valores das dimensões médias dos cristalitos da goethita, perpendiculares ao plano 110 (DMC_{Gt110}) variaram de 17 a 60 nm, enquanto que no plano 111 (DMC_{Gt111}) a variação foi de 14 a 31 nm (Tabela 9). A relação

TABELA 9. Características mineralógicas dos óxidos de ferro goethita e hematita e relação Kt/(Kt+Gb) dos solos estudados.

Solo	Hor	Goethita				Hematita				Gt/(Gt+Hm)	Kt/(Kt+Gb)
		DMC ₁₁₀	DMC ₁₁₁	ASE	SI	DMC ₀₁₂	DMC ₁₁₀	ASE	SI		
		-----nm-----	-----nm-----	m ² g ⁻¹	mol mol ⁻¹	-----nm-----	-----nm-----	m ² g ⁻¹	mol mol ⁻¹		
LVd-1	A	25	14	93	0,22	44	21	67	0,11	0,71	1,00
	AB	25	18	93	0,22	43	22	63	0,10	0,65	1,00
	BA	26	18	93	0,24	39	21	69	0,08	0,60	1,00
	B	25	16	89	0,24	42	22	65	0,08	0,64	1,00
LVd-2	A	--	--	--	--	28	35	54	0,07	0,33	1,00
	AB	21	--	114	0,18	37	29	54	0,11	0,35	1,00
	BA	20	--	120	0,24	37	28	56	0,10	0,39	1,00
	B	20	--	115	0,18	26	29	62	0,09	0,32	1,00
LVdf-1	A	17	14	139	0,15	45	25	58	0,10	0,39	0,94
	AB	19	17	129	0,17	38	20	70	0,10	0,39	0,97
	BA	18	15	133	0,17	39	22	65	0,10	0,41	0,95
	B	20	18	121	0,11	31	24	65	0,10	0,48	0,87
LVdf-2	A	17	20	142	0,15	27	15	97	0,12	0,62	1,00
	AB	16	16	147	0,17	23	14	104	0,13	0,63	1,00
	BA	17	15	140	0,16	29	14	98	0,10	0,72	1,00
	B	19	16	127	0,15	--	17	--	0,11	0,79	1,00
LBd	A1	21	15	116	0,21	--	--	--	--	1,00	0,93
	A2	20	15	120	0,20	--	--	--	--	1,00	0,93
	AB	19	16	125	0,21	--	--	--	--	0,86	1,00
	BA	21	16	113	0,18	--	--	--	--	0,85	1,00
	B	23	17	103	0,16	--	--	--	--	0,80	1,00
LAW	A	41	14	59	0,37	--	--	--	--	1,00	0,31
	AB	37	14	63	0,36	--	--	--	--	1,00	0,30
	BA	37	16	63	0,36	--	--	--	--	1,00	0,29
	B	35	15	67	0,37	--	--	--	--	1,00	0,28
LAd	A	58	23	38	0,33	--	--	--	--	1,00	0,94
	AB	60	31	37	0,33	--	--	--	--	1,00	0,93
	B	51	26	44	0,33	--	--	--	--	1,00	0,93

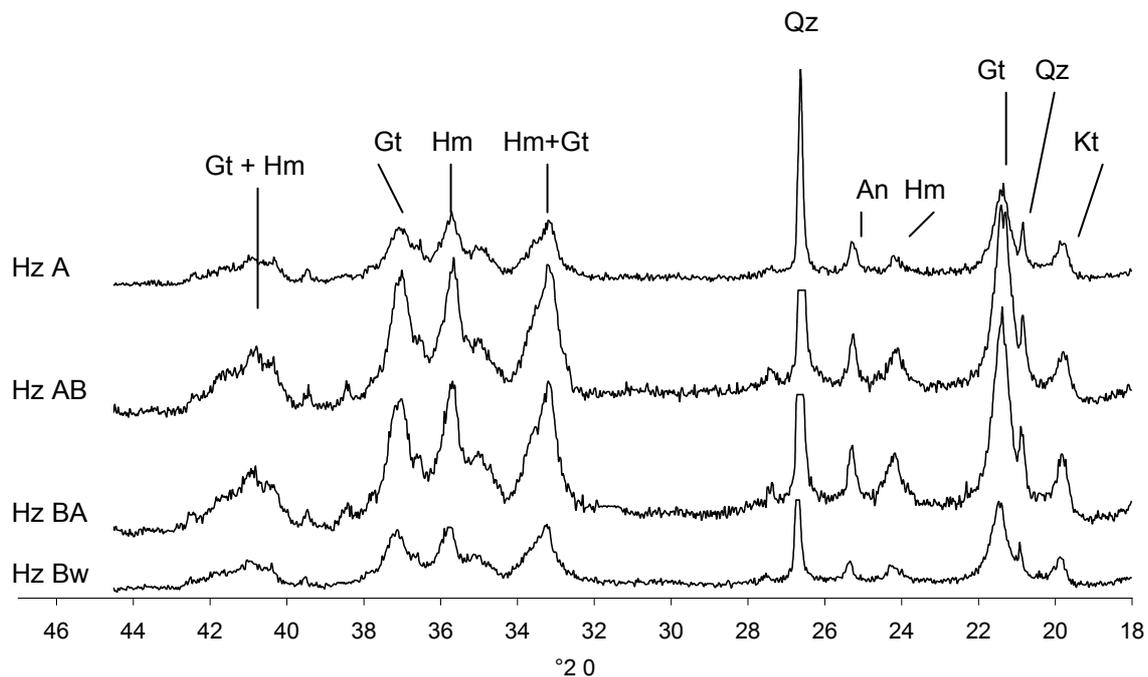


FIGURA 13. Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LVd-1 (Radiação $\text{Cu K}\alpha$).

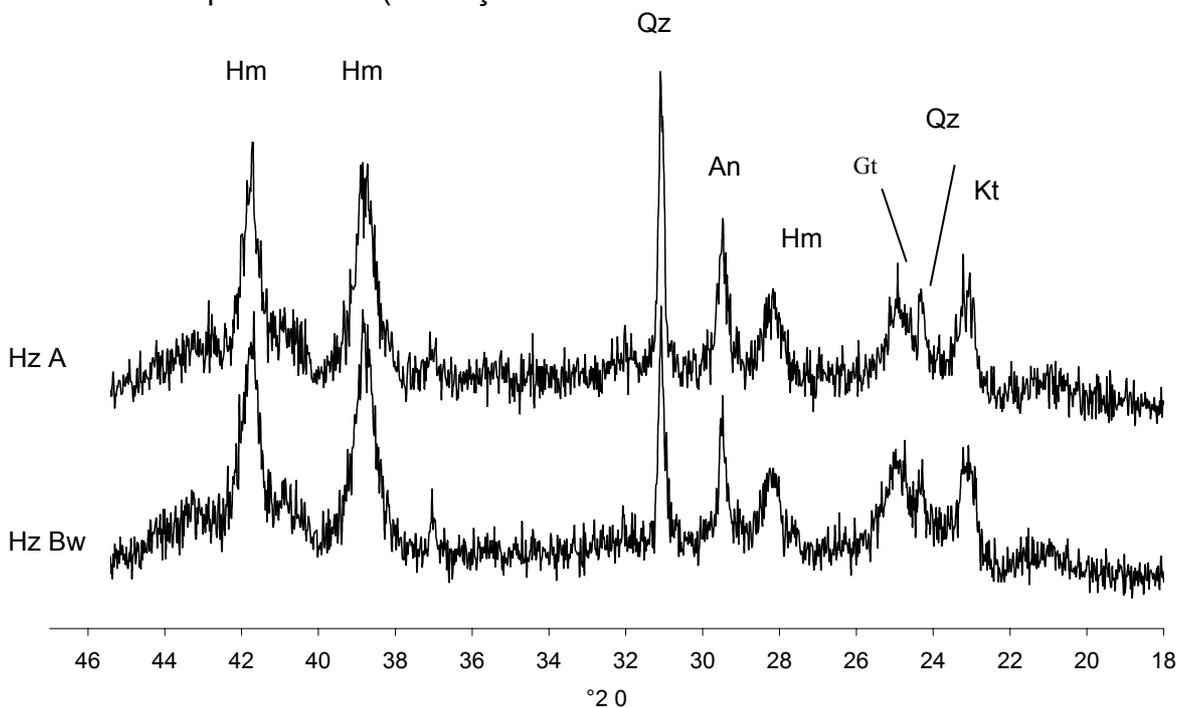


FIGURA 14. Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado dos horizontes A e Bw do perfil LVd-2 (Radiação $\text{Co K}\alpha$).

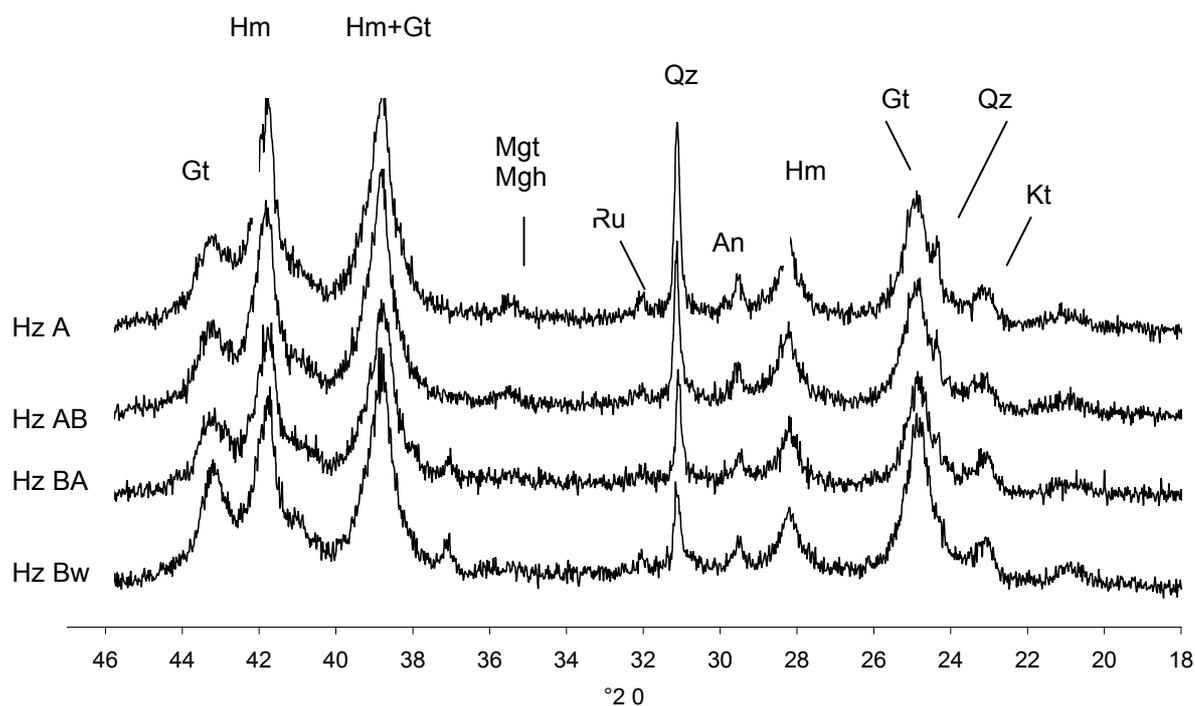


FIGURA 15. Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LVdf-1 (Radiação $\text{Co K}\alpha$).

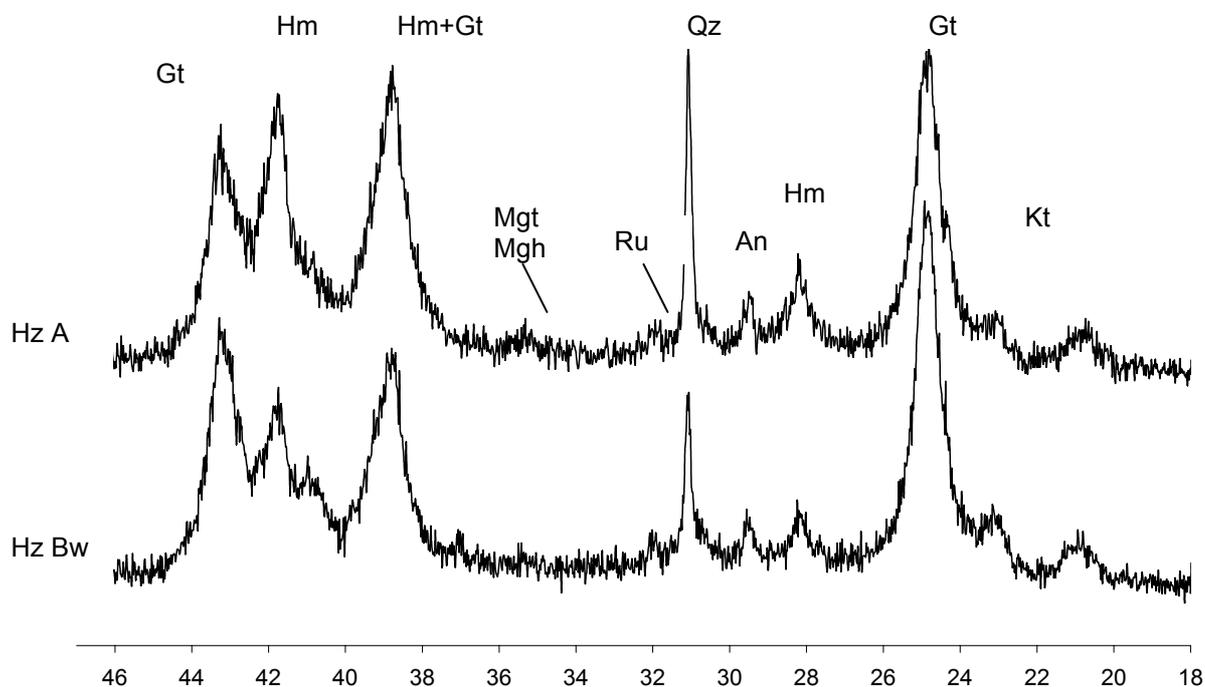


FIGURA 16. Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado dos horizontes A e Bw do perfil LVdf-2 (Radiação $\text{Co K}\alpha$).

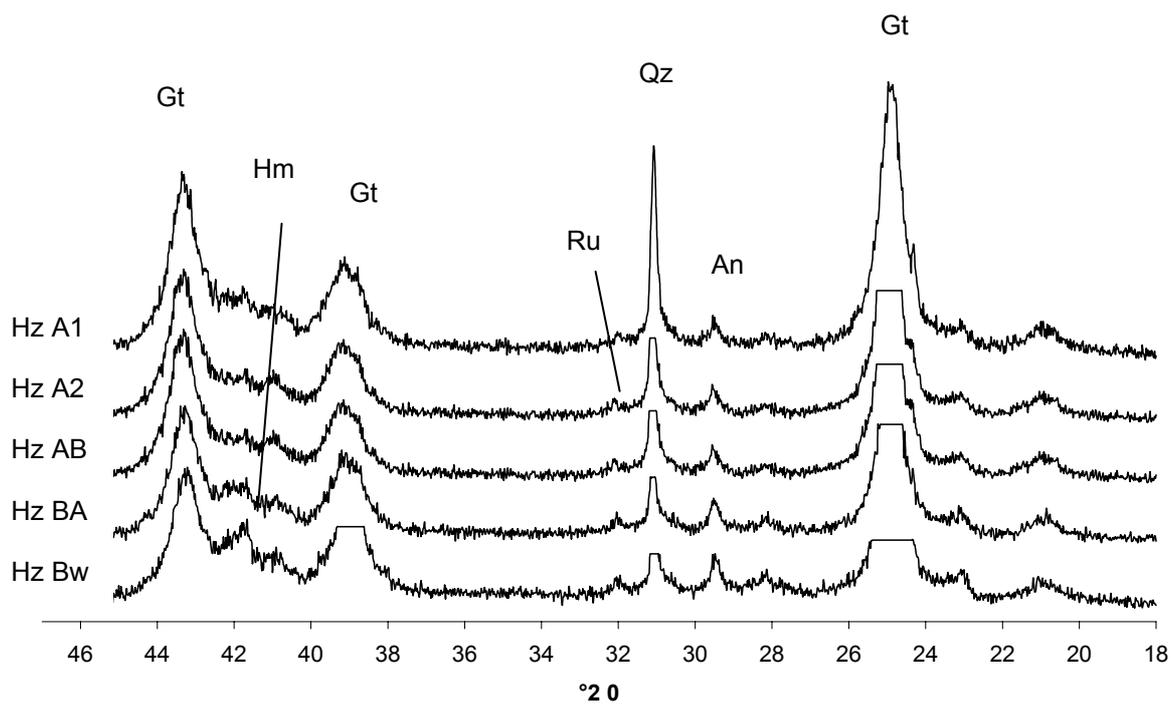


FIGURA 17. Difractogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LBd (Radiação $\text{Co K}\alpha$).

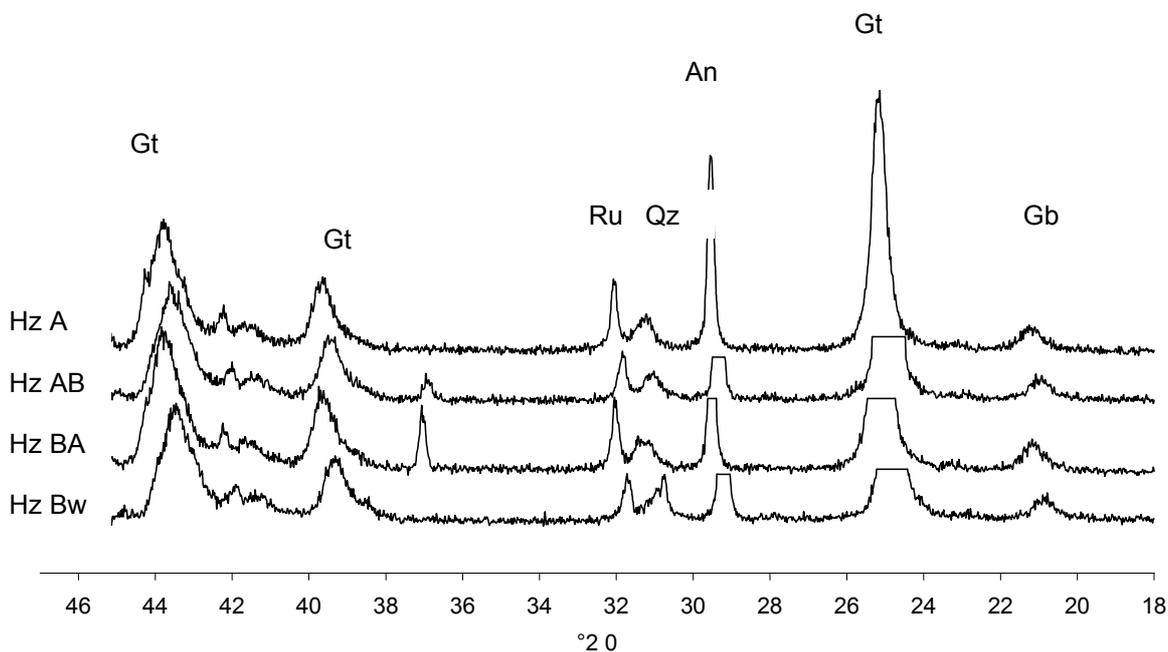


FIGURA 18. Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LAw (Radiação $\text{Co K}\alpha$).

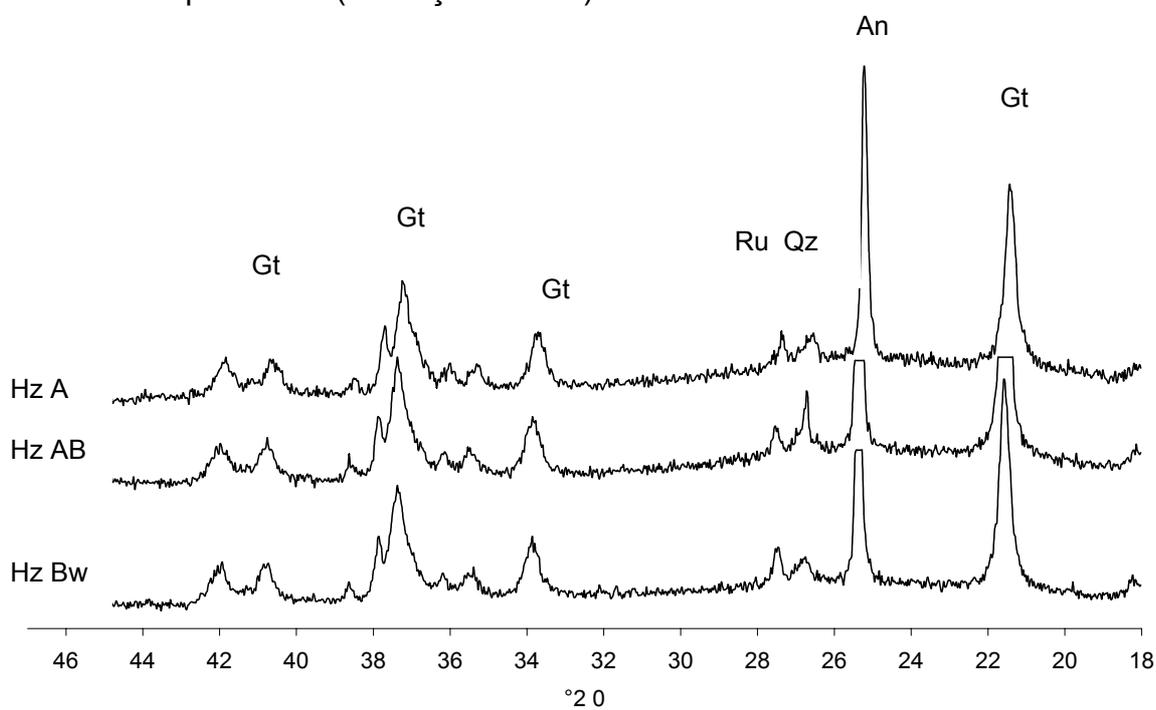


FIGURA 19. Difratogramas das amostras em pó, com ferro concentrado do perfil LAd (Radiação $\text{Cu K}\alpha$).

DMC_{Gt111}/DMC_{Gt110} variou de 0,56 a 1,18 para os Latossolos do RS e de 0,34 a 0,52 para os solos LAw e LAd (Apêndice 1). Mesquita Filho e Torrent (1993), trabalhando com solos de uma hidrossequência típica dos Cerrados brasileiros, acharam valores de DMC_{Gt111}/DMC_{Gt110} variando de 0,57 a 2,15, enquanto que Ker (1995), em Latossolos de diferentes regiões do Brasil, observou uma variação de 0,58 a 1,64. De acordo Schwertmann (1988), valores próximos à unidade indicam crescimento isodimensional para os cristais nas direções xyz, sendo que quando estes valores se distanciam da unidade, os cristais apresentam maior crescimento na direção do eixo z, com predomínio dos cristais na forma acicular.

A DMC, perpendicular ao plano 012 da hematita (DMC_{Hm012}) variou de 23 a 44 nm e no plano 110 (DMC_{Hm110}) a variação foi de 14 a 35 nm (Tabela 9). A relação DMC_{Hm110}/DMC_{Hm012} variou de 0,48 a 1,25 (Apêndice 1) indicando morfologia variável e não predominantemente em forma de placas, característico para hematitas pedogênicas no qual esta relação é maior que 1 (Schwertmann e Kämpf, 1985; Dick, 1986; Ker, 1995).

A área superficial específica (ASE) da goethita variou de 89 a 147 m^2g^{-1} para os Latossolos do RS e de 37 a 67 m^2g^{-1} para os solos LAw e LAd. Nos Latossolos do RS a ASE da hematita variou de 54 a 104 m^2g^{-1} (Tabela 9). Estes resultados vão ao encontro de diversos trabalhos encontrados na literatura (Schwertmann e Kämpf, 1985; Schwertmann, 1988; Dick, 1986; Ker, 1995), que sugerem ASE maior para a goethita em relação à hematita.

A substituição isomórfica de ferro por alumínio (SI) foi maior na goethita em relação à hematita. De acordo com Schwertmann (1988) a capacidade da goethita em incorporar alumínio em sua estrutura é superior a da hematita. Nas goethitas não houve variação consistente no grau de SI entre os

horizontes de cada perfil, com exceção do solo LBd em que a SI diminuiu em profundidade. Tal comportamento é semelhante ao observado por Almeida et al. (2000), ao estudarem a mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados de Santa Catarina. A SI nos Latossolos do RS variou entre 0,11 e 0,24 mol mol⁻¹ (Tabela 9) enquanto que nos solos LAw e LAd a variação foi de 0,33 a 0,37 mol mol⁻¹. Schwertmann e Kämpf (1985) relatam que a SI de ferro por alumínio na goethita é maior onde a atividade do alumínio em solução é mais elevada, o que é coerente com os valores mais altos encontrados nos solos mais intemperizados (Lad e Law). A SI na hematita variou de 0,07 a 0,13 mol mol⁻¹ (Tabela 9), valores próximos aos encontrados por outros autores em solos brasileiros (Schwertmann e Kämpf, 1985; Fontes e Weed, 1991; Ker, 1995; Almeida et al., 2000).

A substituição isomórfica de ferro por alumínio (SI) pode provocar uma redução na DMC (Schulze, 1984). Este comportamento pode ser observado para os solos LAw e LAd (Apêndice 2). Efeito contrário é observado para os Latossolos do RS em que houve tendência de aumentar a DMC_{Gt110} com o aumento da SI (Apêndice 3).

3.5.3 Caracterização da matéria orgânica

Os solos estudados apresentaram uma variação de 11,1 a 71,0 g Kg⁻¹ de matéria orgânica nos horizontes superficiais e de 4,7 a 14,5 g Kg⁻¹ nos horizontes Bw (Tabela 2 do Estudo 1 e Tabela 7).

A caracterização da matéria orgânica dos perfis LVd-1, LVd-2, LVdf-1, LVdf-2 e LBd foi discutida no item 2.5.4 do Estudo 1. Assim como nos Latossolos do RS, os solos LAw e LAd apresentam o mesmo padrão de

espectro de RMN ^{13}C (Figura 20 e Figura 21) e os sinais mais pronunciados são observados na região do C-O-álquil, apresentando contribuição média de 48 e 44% do sinal total para os perfis LAw e LAd respectivamente, caracterizando uma matéria orgânica com elevado teor de estruturas tipo carboidrato. Houve um pequeno aumento nos teores de C-O-álquil em profundidade no perfil LAw. No perfil LAd o aumento do teor de C-O-álquil foi em média 16% maior no horizonte Bw em relação aos horizontes A e AB.

O conteúdo de C-álquil diminuiu aproximadamente 36% em profundidade no perfil do LAw, considerando os horizontes extremos, A e B (Tabela 10). Este comportamento isolado sugere uma maior decomposição da matéria orgânica no horizonte superficial, devido à preferência dos microorganismos por carboidratos, restando o C-álquil (Baldock et al., 1992). Também a formação de C-álquil a partir da degradação de carboidratos e lignina pelos microorganismos pode estar ocorrendo (Kögel-Knaber, 1988). Porém o aumento nos teores de C-aromático associado ao aumento da aromaticidade e do índice C-ar/CO-al (Tabela 10) sugerem um aumento da humificação em profundidade neste perfil. No entanto, o índice A/O-A decresce em profundidade, o que nos leva a sugerir que, assim como nos Latossolos do RS, este índice não se aplica ao perfil LAw para avaliar a humificação da matéria orgânica. Considerando o índice de aromaticidade e o índice C-ar/O-al de todos os solos estudados, observa-se a alta correlação existente entre eles (Figura 22), indicando que qualquer um destes dois índices, obtidos por RMN ^{13}C pode ser utilizado como indicadores do grau de humificação para os Latossolos estudados.

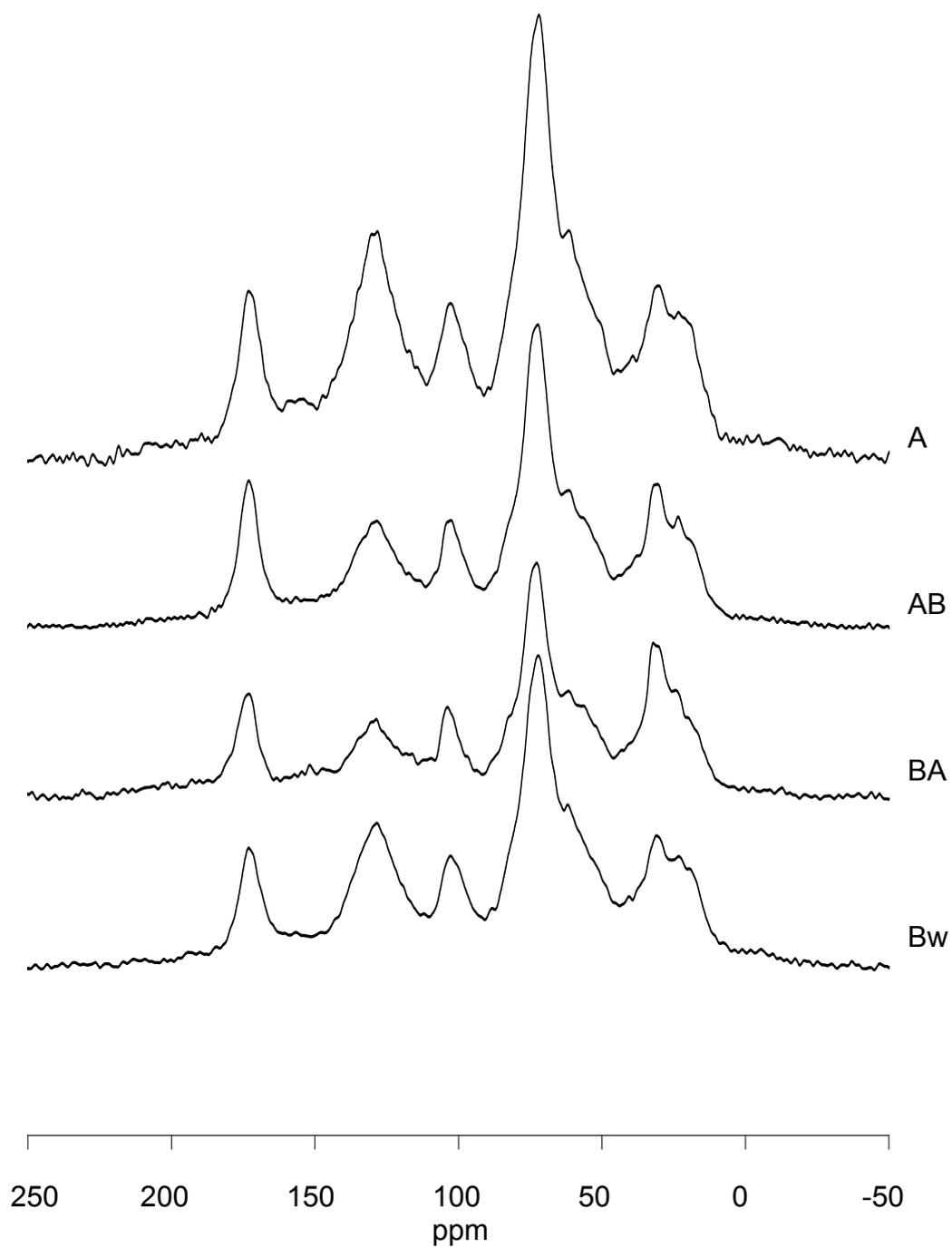


FIGURA 20. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para matéria orgânica concentrada dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LAw.

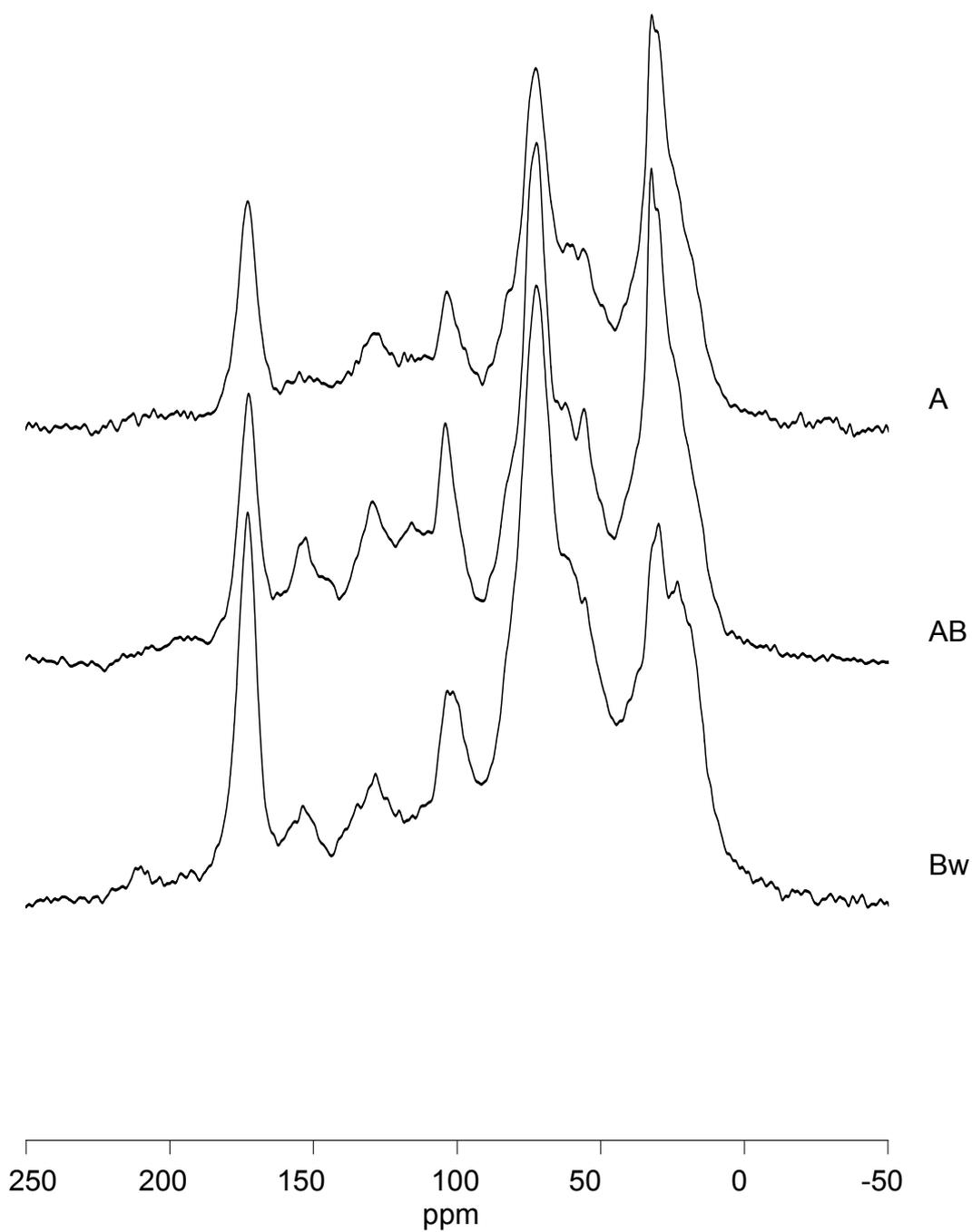


FIGURA 21. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para matéria orgânica concentrada dos horizontes A, AB e Bw do solo LAd.

TABELA 10. Contribuição dos diferentes grupos de carbono para a intensidade total adquirida do sinal de RMN ^{13}C CP/MAS dos grupos funcionais, índice A/O-A, aromaticidade e índice C-ar/CO-al dos solos LAw e LAd.

Solo	Hor	Grupos de Carbono (ppm)					A/O-A	A(%)	C-ar/CO-al
		C-	C-O-	C-	C-	C-			
		alquil	alquil	aromático	carboxílico	carbonílico			
		0-45ppm	45-110ppm	110-160ppm	160-185ppm	185-230 ppm			
LAw	A	24,6	46,2	17,0	9,6	2,7	0,53	19,4	0,37
	AB	20,5	49,1	18,3	10,4	1,6	0,42	20,8	0,37
	BA	20,0	49,7	21,2	8,4	1,4	0,40	23,3	0,43
	Bw	18,1	48,2	23,6	8,4	1,6	0,38	26,3	0,49
LAd	A	28,4	42,7	17,8	9,0	1,9	0,67	20,0	0,42
	AB	32,9	42,0	13,6	10,0	1,5	0,78	15,4	0,32
	Bw	26,1	48,9	11,9	10,9	2,3	0,53	13,7	0,24

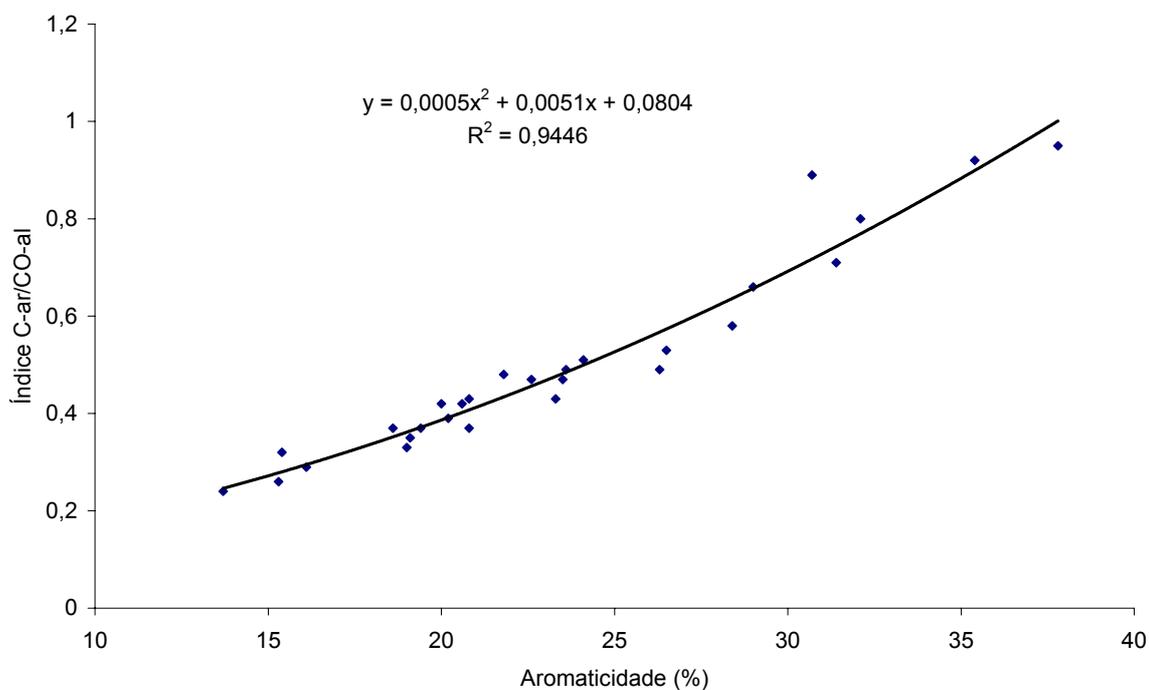


FIGURA 22. Relação do índice C-ar/CO-alquil com o índice de aromaticidade de todos os solos estudados.

O perfil LAd é o único em que o C-aromático decresce ao longo do perfil, indicando a presença de estruturas menos aromáticas e, portanto em menor estágio de humificação, o que é confirmado pelo índice de aromaticidade e pelo índice C-ar/CO-al, que decrescem em profundidade (Tabela 10). Considerando apenas os horizontes A e B, o índice A/O-A mostrou-se sensível para avaliar a humificação deste perfil, pois também apresentou redução em profundidade, concordando com Baldock et al. (1992). O fato de este solo apresentar maior humificação no horizonte superficial, ao contrário dos demais solos estudados, pode estar relacionado ao elevado teor de matéria orgânica, ao grande aporte de material orgânico na superfície do solo e a intensa atividade biológica que ocorre nos solos da Amazônia e merece estudos mais detalhados.

3.5.4 Comportamento espectral dos solos

Devido a diferenças marcantes nos espectros de reflectância dos Latossolos do RS e os do Brasil Central e Amazônia, estes dados também serão discutidos considerando-se os solos em dois grupos distintos.

3.5.4.1 Curvas espectrais dos horizontes superficiais

As curvas espectrais dos horizontes A dos Latossolos do RS são mostradas na Figura 23 e as do LAw e LAd na Figura 24. O formato das curvas dos solos LVd-1 e LVd-2 são muito semelhantes, apesar da maior reflectância do solo LVd-1. Elas são ascendentes até 2100 nm decrescendo a partir deste ponto até 2500 nm. A reflectância do solo LVd-1, superior em média 30% ao solo LVd-2, a partir de 620 nm, está relacionado ao elevado teor de areia (733

g Kg⁻¹, Tabela 1 do Estudo 1) do solo LVd-1. Solos argilosos apresentam menor reflectância em relação a solos arenosos (Montgomery, 1976; Stoner, 1979; Epiphany et al., 1992).

As curvas espectrais dos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd, mais argilosos e com teor de ferro mais elevados, são muito semelhantes entre si, sendo que os solos LVdf-2 e LBd apresentam uma reflectância média 10% superior ao LVdf-1 ao longo do espectro. As curvas apresentam uma ascensão abrupta até 800 nm, ascendendo lentamente até o máximo de reflectância, em torno de 1250 nm, onde começam a decrescer lentamente até 2500 nm. Este comportamento é característico de solos argilosos e com teores elevados de óxidos de ferro. De acordo com Stoner e Baumgardner (1981), que identificaram 5 tipos característicos de curvas espectrais, este comportamento é semelhante a curva espectral do tipo 5, em que a reflectância decresce com o aumento do comprimento de onda a partir de 750 nm e identificam solos que apresentam conteúdos médios de matéria orgânica, alto teor de óxidos de ferro e textura fina com boa drenagem, sendo a caulinita o mineral predominante. Demattê (1995), trabalhando com Chernossolos e Latossolos do Paraná observou comportamento semelhante, assim como Carvalho Júnior (2000), ao estudar Latossolos de Minas Gerais.

A banda típica próxima à região de 900 nm com formato em U, indicativa da presença de óxidos de ferro (Stoner et al., 1980), pode ser observada nos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd, sendo muito fraca nos solos LVd-1 e LVd-2 (Figura 23), seja pela menor quantidade deste mineral nestes solos ou pelo efeito de máscara causado pela matéria orgânica.

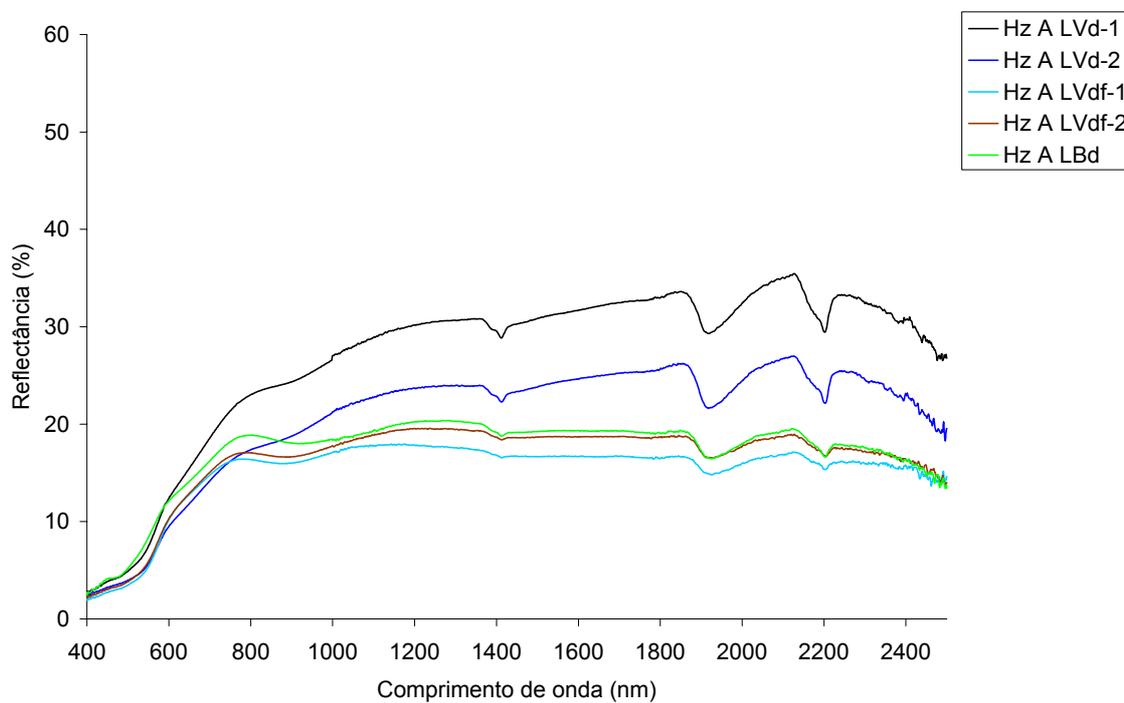


FIGURA 23. Curvas espectrais dos horizontes A dos Latossolos do RS.

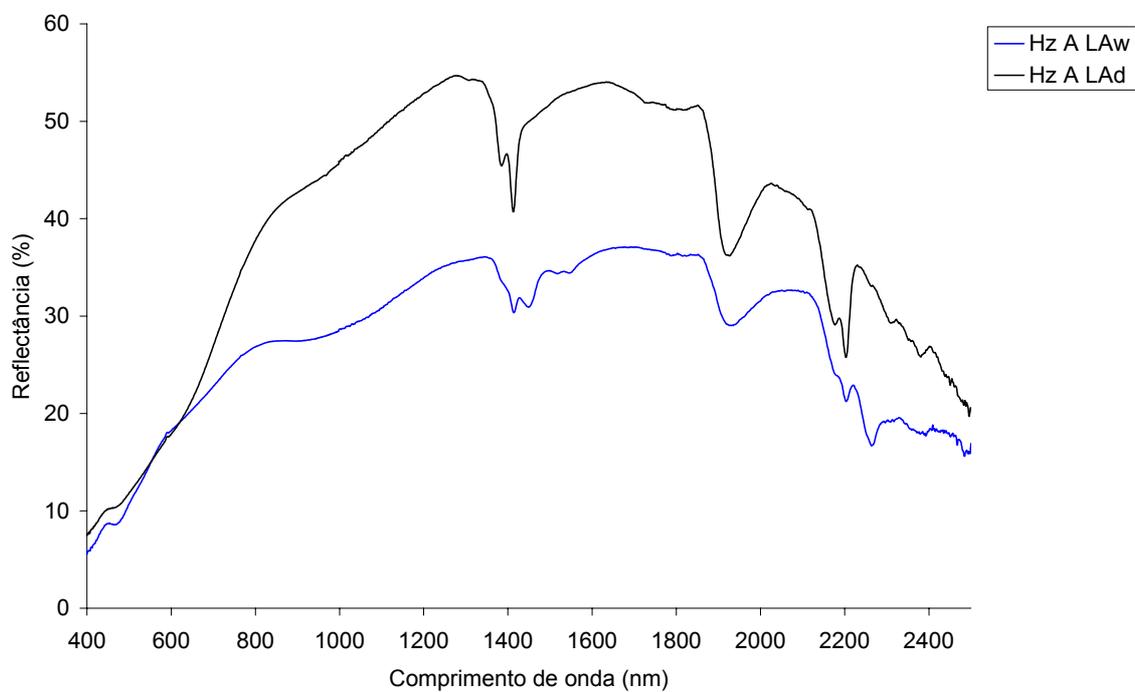


FIGURA 24. Curvas espectrais dos horizontes A dos solos LAw e LAd.

As bandas de absorção que ocorrem em 1400 e 2200 nm devido aos grupos OH e Al-OH presente nos minerais (Hunt e Salisbury (1970), são típicas da presença de caulinita e/ou montmorilonita, sendo que nos Latossolos do RS ocorre apenas caulinita. Nos solos LVd-1 e LVd-2 estas feições são mais evidentes, possivelmente devido ao efeito de máscara da matéria orgânica e/ou dos óxidos de ferro. A banda em 1900 nm, característica da vibração molecular da água em interação com os minerais (Lindberg e Snyder, 1972; Hunt 1980), também apresenta comportamento diferenciado entre os solos LVd-1 e LVd-2 e os solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd.

Os coeficientes de correlação e de determinação e as equações de regressão linear entre os dados analíticos dos horizontes A dos Latossolos do RS e a reflectância espectral encontram-se no Apêndice 4. Os coeficientes são elevados para a composição granulométrica, sendo significativos para areia, silte e argila nos comprimentos de onda acima de 900 nm. Os teores de Fet também foram significativos nos comprimentos de onda maiores que 1050 nm, sendo que para o Fed as correlações não foram significativas ao nível de 10%. O Fe_o apresentou correlação negativa em todos os comprimentos de onda selecionados a partir de 900 nm, discordando de Demattê (1995) que obteve correlações positivas com o Fe_o para Latossolos, Nitossolos e Chernossolos do estado do Paraná. A relação Gt/(Gt+Hm) apresentou correlação significativa nos comprimentos de onda de 470, 540 e 600 nm mostrando ser este intervalo o mais adequado para explicar o comportamento de goethita e hematita nos solos, concordando com Kosmas et al. (1984) e Stoner et al. (1991). Já para a matéria orgânica, a região do visível não apresentou correlações significativas comparando-se os horizontes A dos solos do RS. A região do infravermelho próximo e médio foi a que apresentou coeficientes de correlação acima de

0,90, diferente do que foi observado por Coleman e Montgomery (1987), cuja região mais efetiva para previsão de matéria orgânica foi a do visível, apesar de Coleman et al. (1991) terem obtido boas correlações nos comprimentos de onda acima de 760 nm. Os diferentes grupos de carbono presente na matéria orgânica do solo não apresentaram correlação significativa com a reflectância, com exceção do C-aromático e dos índices de aromaticidade e índice C-ar/CO-al, derivados da espectroscopia de RMN ^{13}C , que tiveram correlações significativas em 2400 nm.

Os formatos das curvas espectrais dos solos LAw e LAd são muito semelhantes (Figura 24), porém diferentes das curvas espectrais dos Latossolos do RS. A reflectância é crescente e praticamente não diferem entre si até a região de 650 nm. Neste ponto a reflectância do solo LAd passa a ser 50% maior, em média, do que a reflectância do solo LAw até o comprimento de onda de 2500 nm, apesar do teor de matéria orgânica mais elevado do LAd. Como a cor destes solos apresenta pouca variação (Tabela 7), esta menor reflectância do solo LAw pode ser atribuída aos teores de óxidos de ferro, cerca de 228% superiores ao solo LAd. A feição típica de óxidos de ferro em 900 nm pode ser observada neste solo, não ocorrendo o mesmo para o solo LAd. As feições em 1400, 1900 e 2200 nm, mais evidentes no solo LAd, indicam a ocorrência de caulinita, que neste solo está em maior quantidade que o LAw.

No solo LAw, a presença de gibbsita é confirmada pela absorção em torno de 1550 e 2280 nm. Estas feições espectrais ocorrem, assim como para a caulinita, devido à vibração dos grupos OH do mineral (Hunt et al, 1971). A gibbsita, indicativo de solos muito intemperizados, é um mineral muito comum nos Latossolos do Brasil Central (Macedo, 1996).

3.5.4.2 Curvas espectrais dos horizontes Bw

Nos horizontes Bw dos Latossolos do RS, não houve mudanças significativas nas formas das curvas espectrais (Figura 25), ocorrendo apenas variação no albedo. Apenas nos solos LVdf-1 e LVdf-2 a reflectância do horizonte Bw foi maior que no horizonte A. Este resultado era esperado, pois devido ao menor teor de matéria orgânica nestes horizontes, ocorre uma menor absorção da luz e portanto uma maior reflectância (Al Abbas et al., 1972; Montgomery, 1976; Coleman e Montgomery, 1987). Nos solos LVd-1, LVd-2 e LBd, os valores de reflectância nos horizontes A e B foram similares (Figuras 23 e 25), sendo que geralmente, a partir do infravermelho próximo, as reflectâncias no horizonte A, apresentaram um ligeiro aumento.

Como o teor de matéria orgânica é decrescente no perfil, pode-se observar o efeito de máscara que a mesma exerce sobre os óxidos de ferro. As feições em formato de U, na região de 900 nm, visíveis apenas nos horizontes A dos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd (Figura 23), ficaram mais evidentes nos horizontes Bw destes solos (Figura 25), onde o teor de matéria orgânica é mais baixo. Observa-se que na curva espectral do horizonte Bw do solo LVd-2, a banda de absorção em 900 nm é menos intensa em comparação aos demais solos, possivelmente devido ao fato deste solo apresentar os teores mais elevados de matéria orgânica em relação aos demais Latossolos do RS (Tabela 2, Estudo 1). Baumgardner et al. (1970), observaram que quantidades superiores a 2% de matéria orgânica têm efeito de máscara sobre a contribuição de outros constituintes nas propriedades espectrais do solo, concordando com Galvão e Vitorello (1998), que demonstraram que teores de matéria orgânica superiores a 1,7 % obliteram o efeito do ferro na

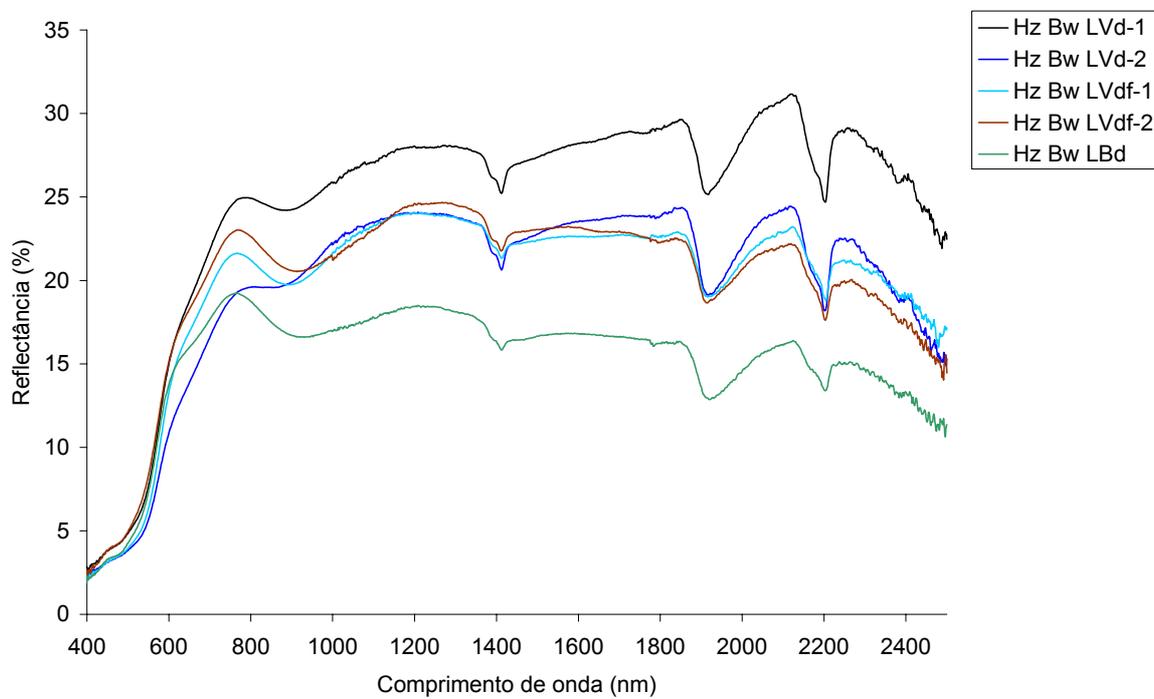


FIGURA 25. Curvas espectrais dos horizontes Bw dos Latossolos do RS

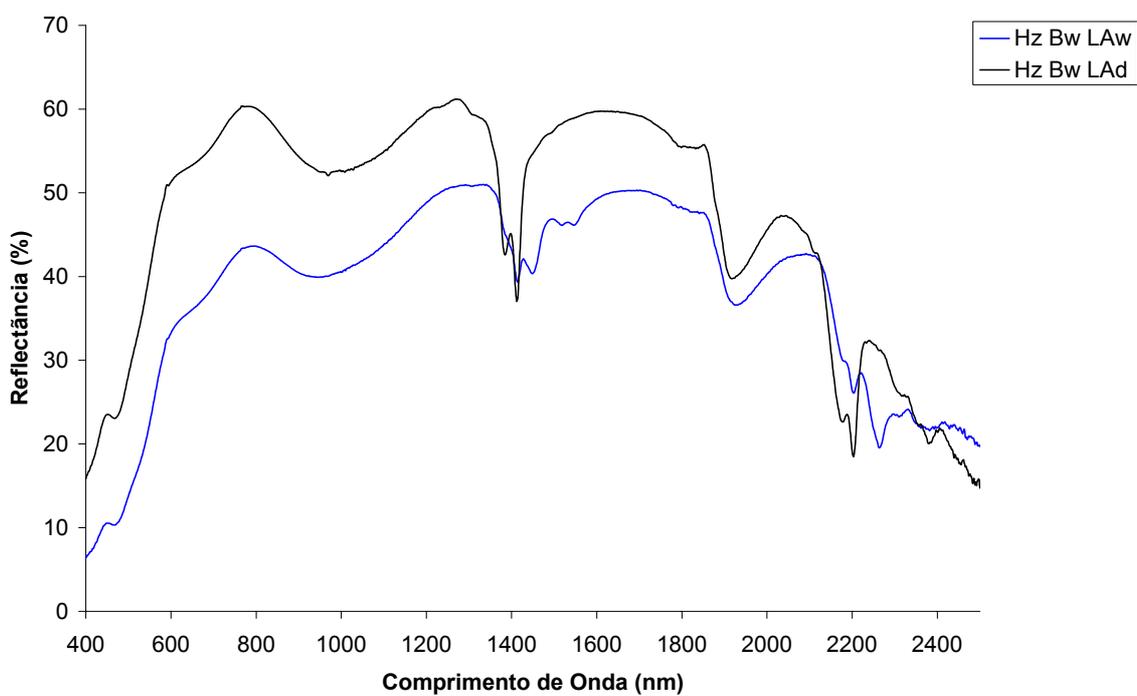


FIGURA 26. Curvas espectrais dos horizontes Bw dos solos LAw e LAd

reflectância do solo, sendo mais forte esta influência na região do visível.

Nas curvas espectrais dos horizontes Bw dos solos LAw e LAd (Figura 26), também houve pequena variação no formato geral ao longo do espectro, em comparação com os horizontes A. A feição em 900 nm foi acentuada, para ambos os solos, devido ao menor teor de matéria orgânica, sendo que a feição em 1400 nm do solo LAw também apresentou esta mesma influência. Neste solo a reflectância foi maior ao longo do espectro medido. O efeito da matéria orgânica neste solo ficou ressaltado principalmente no intervalo de 400 a 1350 nm onde a reflectância do horizonte Bw foi superior em relação ao horizonte A.

3.5.4.3 Curvas espectrais dos perfis dos solos

Ao estudar o comportamento espectral do solo ao longo do perfil, objetivou-se investigar a influência da matéria orgânica sobre a reflectância, já que os teores diminuem em profundidade enquanto a variação das demais características como mineralogia e teor de óxidos de ferro, por exemplo, é pouco acentuada.

Para facilitar as interpretações do comportamento espectral ao longo do perfil, os Latossolos do RS foram separados em dois grupos, de acordo com a textura, teor de matéria orgânica e teor de óxidos de ferro. O grupo L-RS1 é formado pelos solos LVd-1 e LVd-2, que apresentam textura mais leve e teores de matéria orgânica (Tabela 2, Estudo 1) e óxidos de ferro (Tabela 3, Estudo 1) menores que os solos do grupo L-RS2, constituídos pelos solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd.

Analisando as curvas espectrais ao longo do perfil do solo LVd-1 (Figura 27), nota-se pouca diferenciação no formato das mesmas, com exceção da feição na região de 900 nm que ficou mais evidente nos horizontes BA e Bw, pois estes horizontes apresentam menores teores de matéria orgânica, aliados aos maiores teores de ferro (Fe_d) que aumentam em até 75% no horizonte Bw em relação ao horizonte A. A partir do comprimento de onda de 1000 nm, praticamente não existe diferença entre as curvas espectrais dos horizontes A, AB e BA, que diferem do Bw por apresentarem uma maior reflectância até 2500 nm.

A influência da matéria orgânica na reflectância também pode ser observada quando amostras do horizonte superficial deste solo, em diferentes profundidades, vegetação e teores de matéria orgânica foram analisadas. As amostras LVd-1 (05N), coletada a uma profundidade de 0-5 cm sob vegetação de campo nativo; LVd-1 (05M), coletada a uma profundidade de 0-5 cm sob vegetação de mata nativa e LVd-1 (020M), coletada a uma profundidade de 0-20 cm sob vegetação de mata nativa (Figura 28), cujos dados analíticos encontram-se no Apêndice 5, foram comparadas com o horizonte A do perfil do solo LVd-1. Os formatos das curvas foram semelhantes, com diferenças para as amostras LVd-1 (05M) e LVd-1 (020M) que tiveram uma reflectância constante entre 1000 e 1850 nm diferenciando-se das amostras do horizonte A e LVd-1 (05N) que apresentaram aumento da reflectância nesta mesma faixa de comprimento de onda. A reflectância foi menor quanto maior o teor de matéria orgânica, indo ao encontro de diversos trabalhos encontrados na literatura (Bowers e Hanks, 1965; Al Abbas et al., 1972 e Demattê e Garcia, 1999).

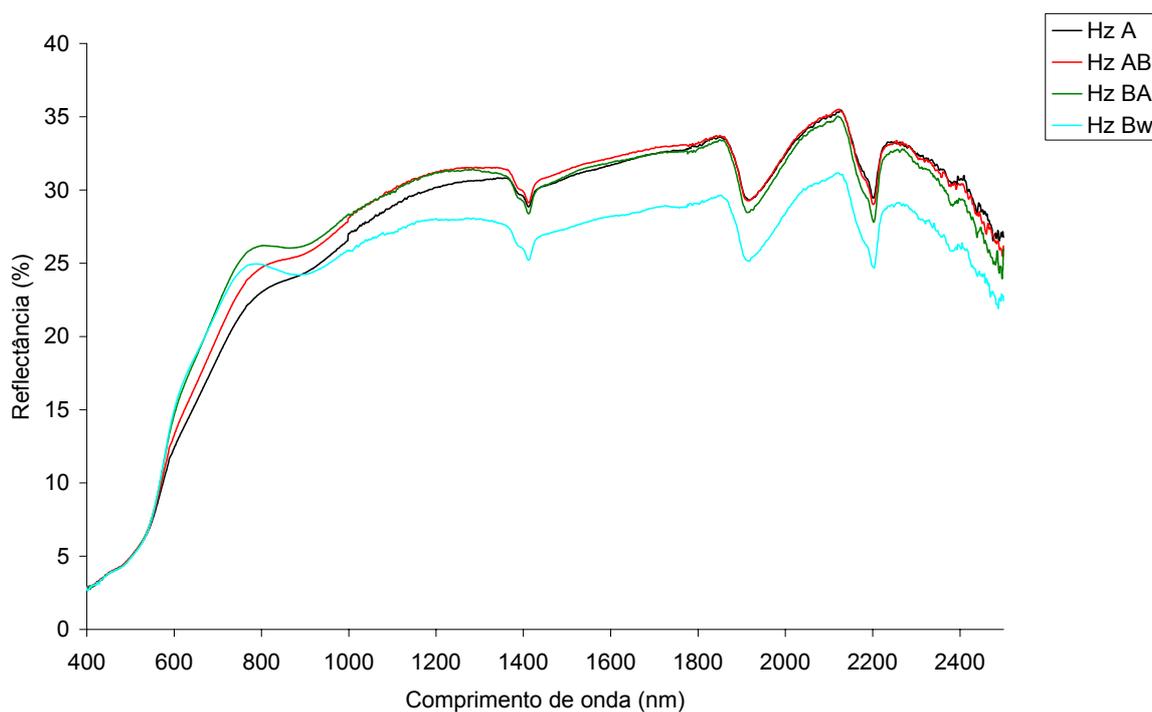


FIGURA 27. Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVd-1.

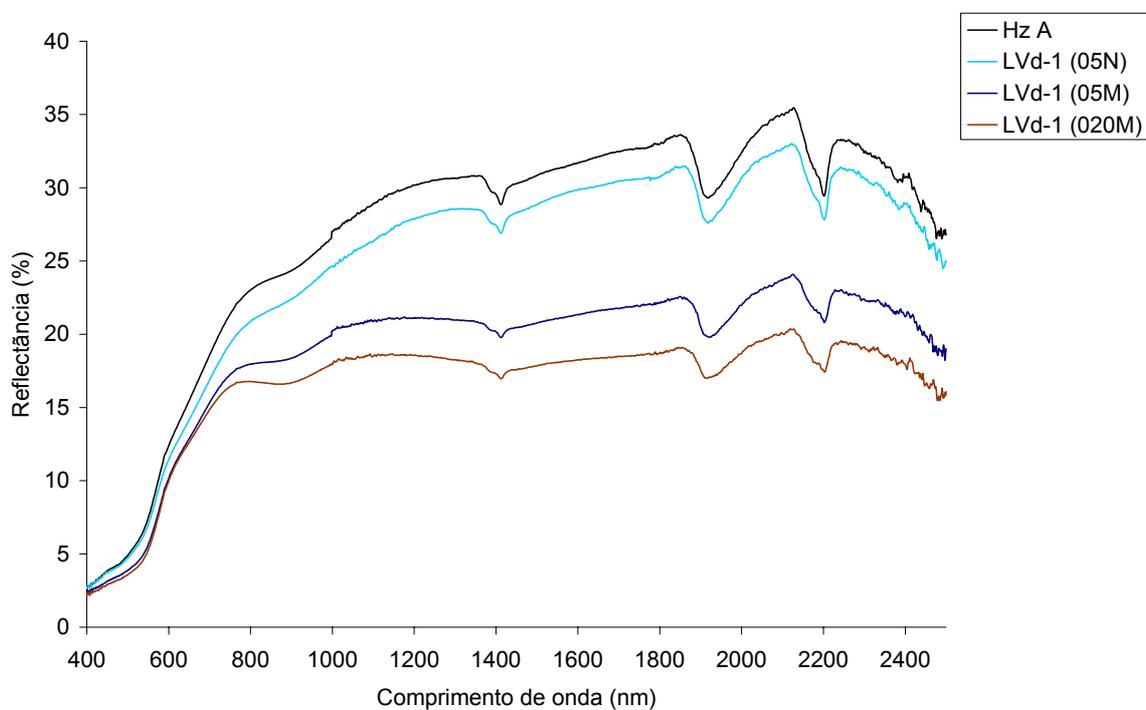


FIGURA 28. Curvas espectrais do horizonte A, LVd-1 (05N), LVd-1 (05M) e LVd-1 (020M).

No perfil do solo LVd-2 (Figura 29), assim como no perfil do solo LVd-1, não houve muita variação no formato das curvas espectrais. Novamente a feição que se destacou foi na região de 900 nm nos horizontes BA e Bw que apresentam baixos teores de matéria orgânica, sendo pouco nítida nos horizontes A e AB. O aumento nos teores de ferro (Fe_d) no horizonte Bw em relação ao horizonte A foi de 23% e a redução da matéria orgânica foi de 57%, sendo que neste horizonte o fator preponderante para o aparecimento da feição em 900 nm foi a redução da matéria orgânica. Quando ocorre a remoção da matéria orgânica com H_2O_2 (Figura 30) observa-se que na curva espectral do horizonte A a feição característica dos óxidos de ferro é acentuada, além de aumentar consideravelmente a reflectância ao longo de todo espectro medido, concordando com Demattê e Garcia (1999) que observaram comportamento semelhante.

Ao comparar as amostras superficiais com diferentes profundidades, teores de matéria orgânica e vegetação (Figura 30), observa-se que a reflectância diminui conforme aumenta o teor de matéria orgânica (Apêndice 5). Os solos LVd-2 (05M) e LVd-2 (020M), apesar de apresentarem diferentes teores de matéria orgânica, 37,0 e 67,2 g Kg^{-1} respectivamente, não se diferenciam ao longo de todo espectro. A amostra do horizonte A moída apresentou ligeiro ganho na reflectância a partir de 1000 nm, comprovando que o efeito de rugosidade e sombra diminui a reflectância. Cipra et al. (1971) obtiveram diminuição da reflectância em solos com superfície na forma de torrão em relação a solos sem torrão e superfície em forma de crosta.

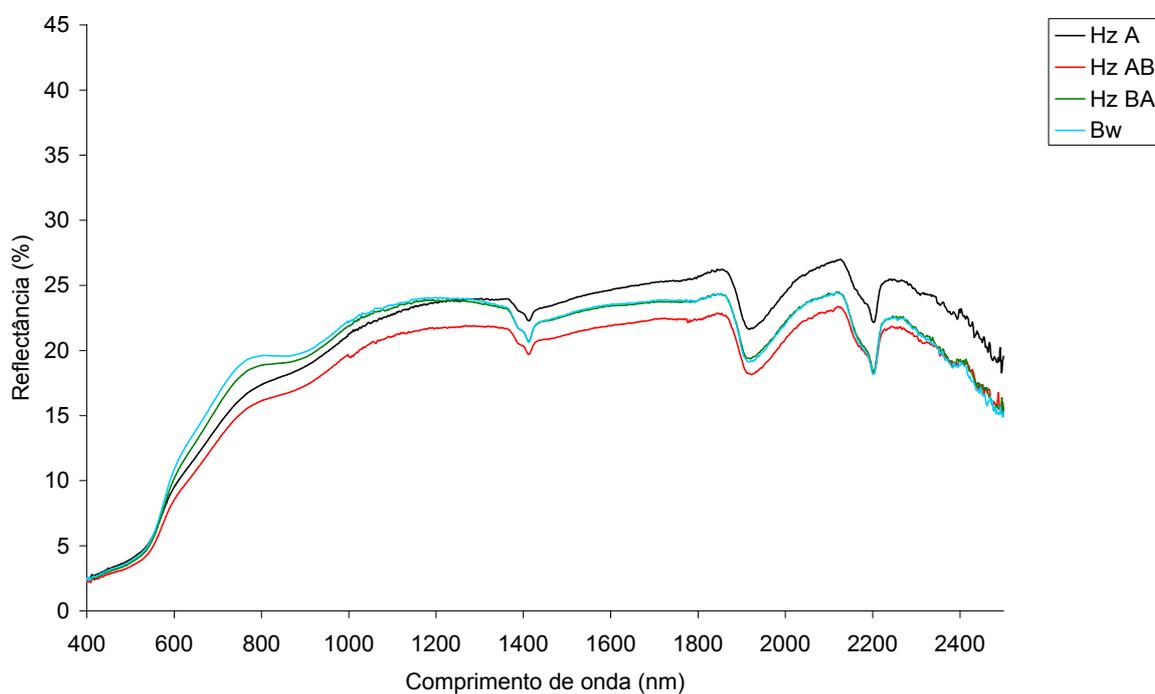


FIGURA 29. Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVd-2.

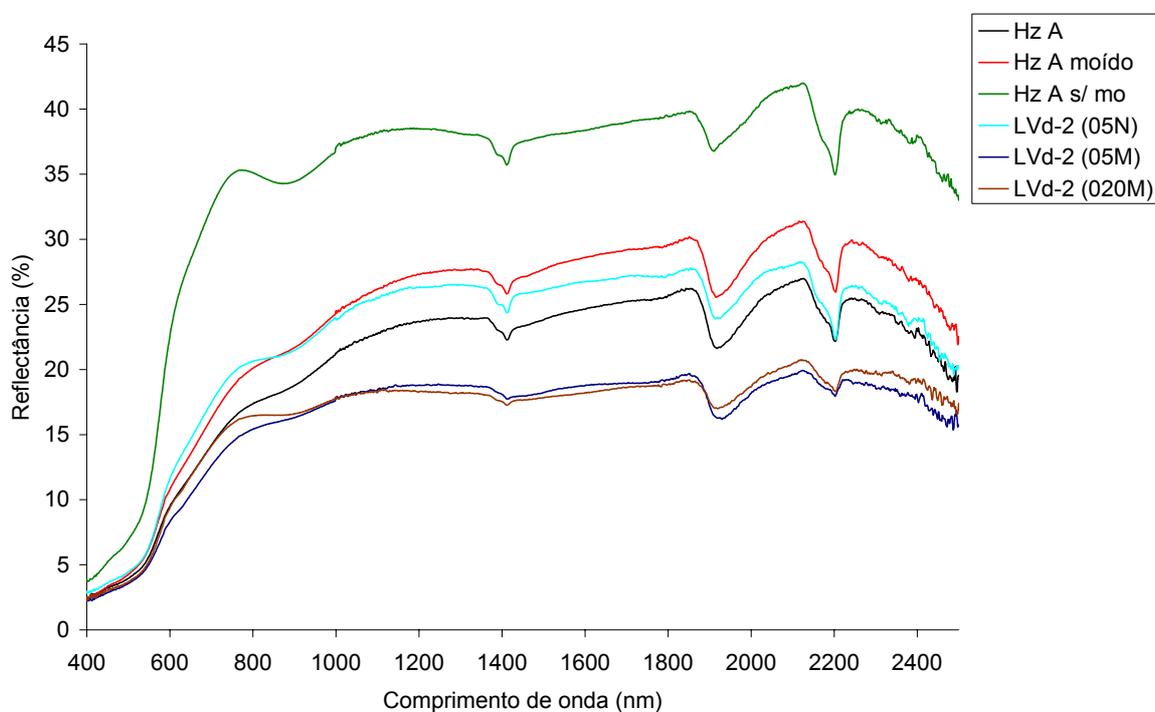


FIGURA 30. Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica, LVd-2 (05N), LVd-2 (05M) e LVd-2 (020M).

As curvas espectrais do perfil do solo LVdf-1 (Figura 31) apresentam aumento na reflectância, a partir do comprimento de onda de 580 nm, conforme diminui o teor de matéria orgânica ao longo do perfil. No intervalo de 400 a 580 nm não existe diferença na reflectância entre os horizontes deste perfil. O decréscimo no teor de matéria orgânica em profundidade e a pouca variação no teor de Fe_d sugerem que o fator preponderante para a diferença na reflectância foi a matéria orgânica.

As feições em 900 nm foram ligeiramente mais pronunciadas com a redução nos teores de matéria orgânica, assim como as feições em 1400, 1900, e 2200 nm apresentaram uma maior profundidade, o que pode estar relacionada ao teor de argila que aumenta ao longo do perfil. A afirmativa de que a matéria orgânica não tem uma maior influência nestas feições deve-se ao fato de que quando a mesma é removida do horizonte A (Figura 32), a reflectância, principalmente a partir de 600 nm, aumenta consideravelmente, mas as feições em 1400, 1900 e 2200 não apresentam grandes modificações.

Semelhante as curvas espectrais do solo LVdf-1, o solo LVdf-2 (Figura 33) também apresenta maior reflectância a medida que diminuem os teores de matéria orgânica ao longo do perfil. As curvas espectrais dos horizontes BA e Bw são muito semelhantes, não havendo diferenças significativas na reflectância entre estes dois horizontes ao longo do espectro óptico. Todas as feições de absorção em 900, 1400, 1900 e 2200 são ressaltadas com o decréscimo dos teores de matéria orgânica, sendo que quando a mesma foi removida do horizonte A (Figura 34) estas feições também foram ressaltadas, principalmente na banda típica de óxidos de ferro cuja profundidade de absorção foi acentuada.

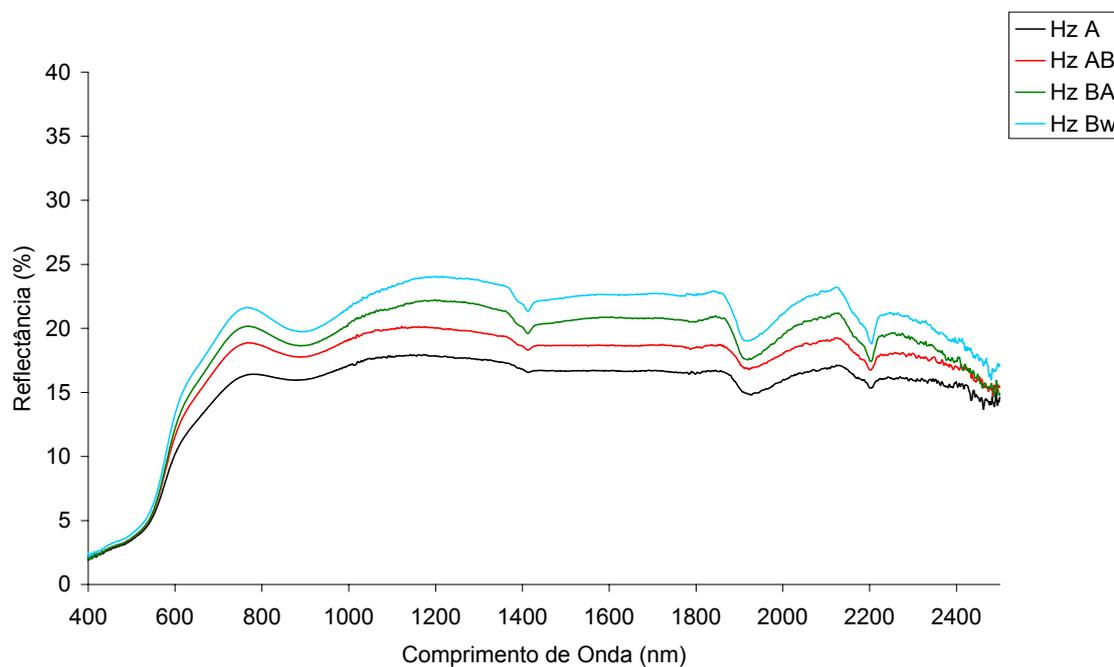


FIGURA 31. Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVdf-1.

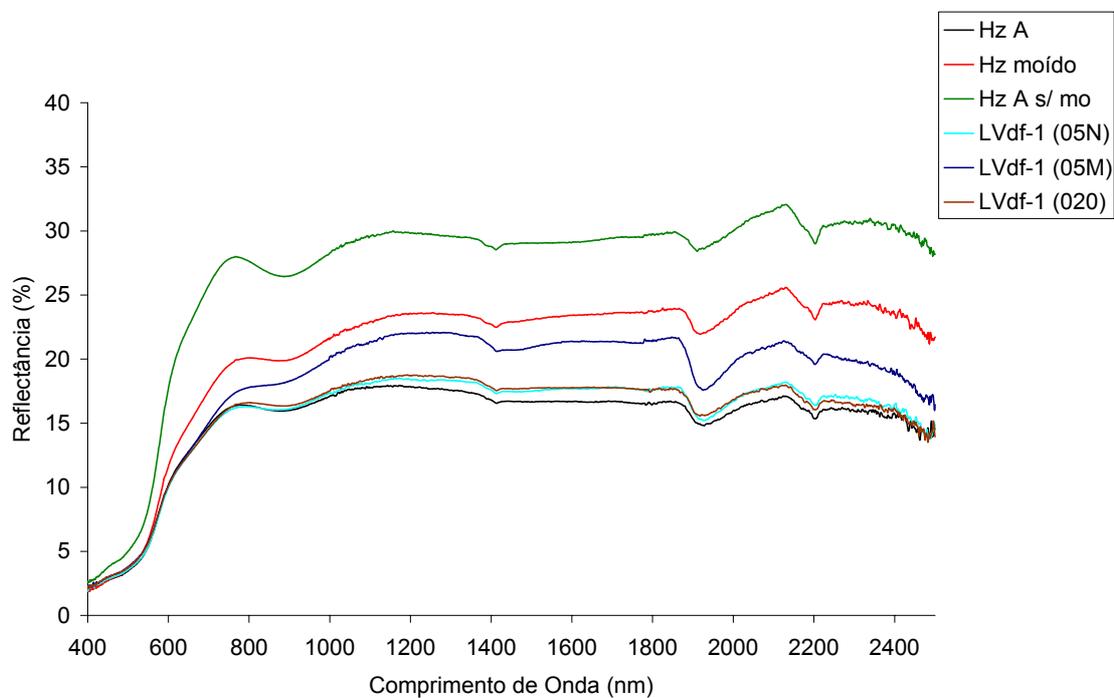


FIGURA 32. Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica, LVdf-1 (05N), LVdf-1 (05M) e LVdf-1

(020M).

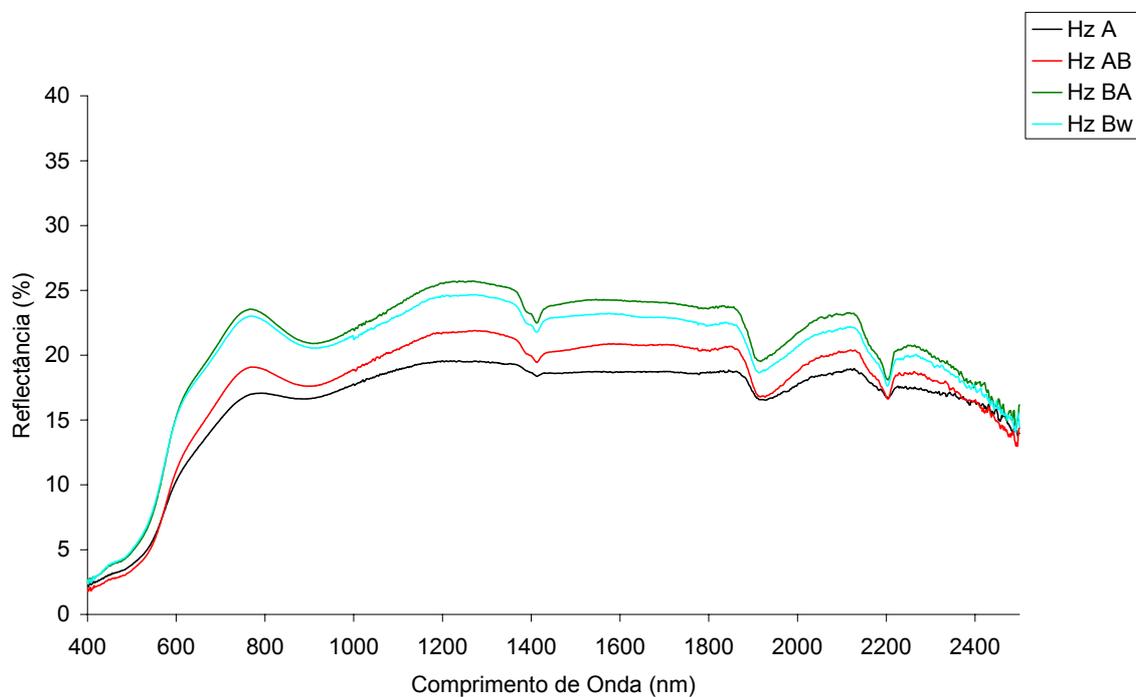


FIGURA 33. Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LVdf-2.

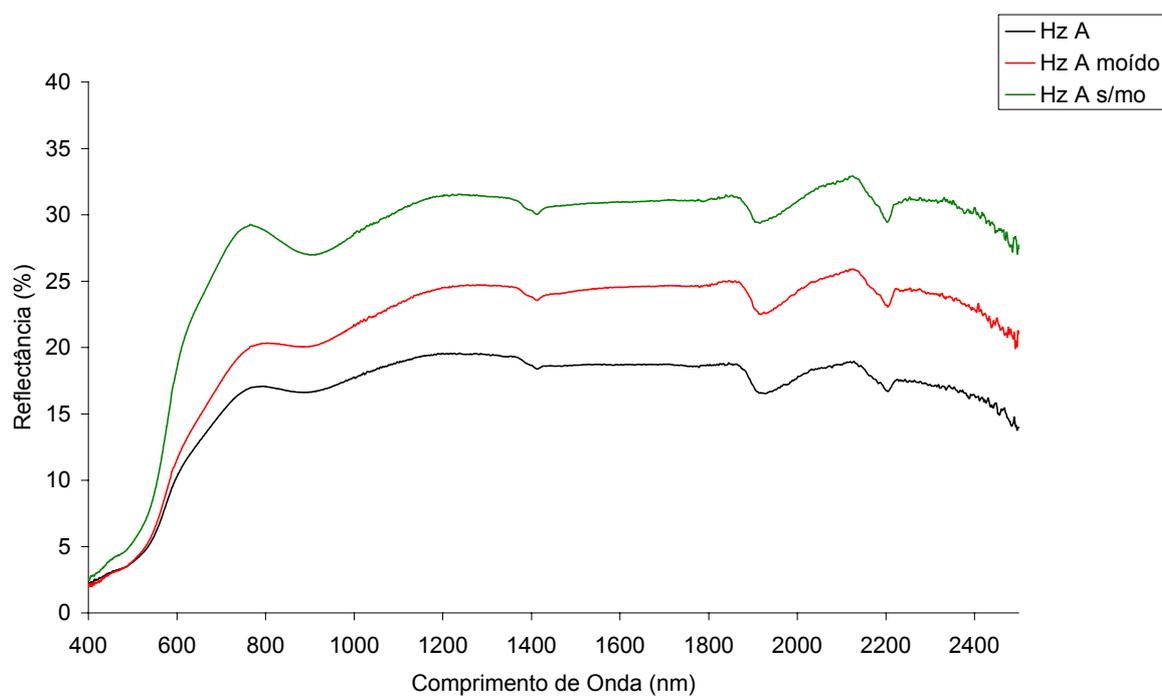


FIGURA 34. Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A

sem matéria orgânica do solo LVdf-2.

O perfil do solo LBd (Figura 35) apresenta um comportamento diferenciado dos demais solos do grupo LRS-2. O horizonte Bw, com menor teor de matéria orgânica, apresentou os menores valores de reflectância no intervalo de comprimento de onda de 800 a 2500 nm. Este comportamento pode estar associado à presença de minerais opacos que diminuem a reflectância (Madeira Netto, 1991) e necessita estudos mais detalhados para comprovação desta hipótese. Este comportamento não foi observado nos solos LVdf-1 e LVdf-2. O horizonte AB apresentou os maiores valores de reflectância, apesar de possuir teores de Fe_d muito próximo aos demais horizontes e apresentar teores de matéria orgânica muito superior aos horizontes BA e Bw. Outro fator que não a matéria orgânica e Fe_d estão influenciando esta maior reflectância no horizonte AB. No horizonte A, quando removida a matéria orgânica (Figura 36) a reflectância aumentou em média 65%. Assim como nos demais solos do grupo LRS-2, a diminuição nos teores de matéria orgânica e a remoção da mesma do horizonte A evidenciou a banda de absorção em 900 nm. Outra observação interessante refere-se a profundidade da banda de absorção em 900 nm que é maior nos solos goethíticos em relação aos solos hematíticos do grupo LRS-2.

Comparando o horizonte A do solo hematítico (LVdf-1) com o solo goethítico (LBd), na faixa espectral de 400 a 700 nm (Figura 37) observam-se as feições típicas dos diferentes óxidos de ferro. No solo LBd, a concavidade na faixa de 400 a 500 nm é mais estreita em relação ao solo LVdf-1, concordando com os dados obtidos por Demattê e Garcia (1999), além deste solo apresentar uma feição em 450 nm, semelhante àquelas observadas por Vitorello e Galvão (1996), típicas de goethita.

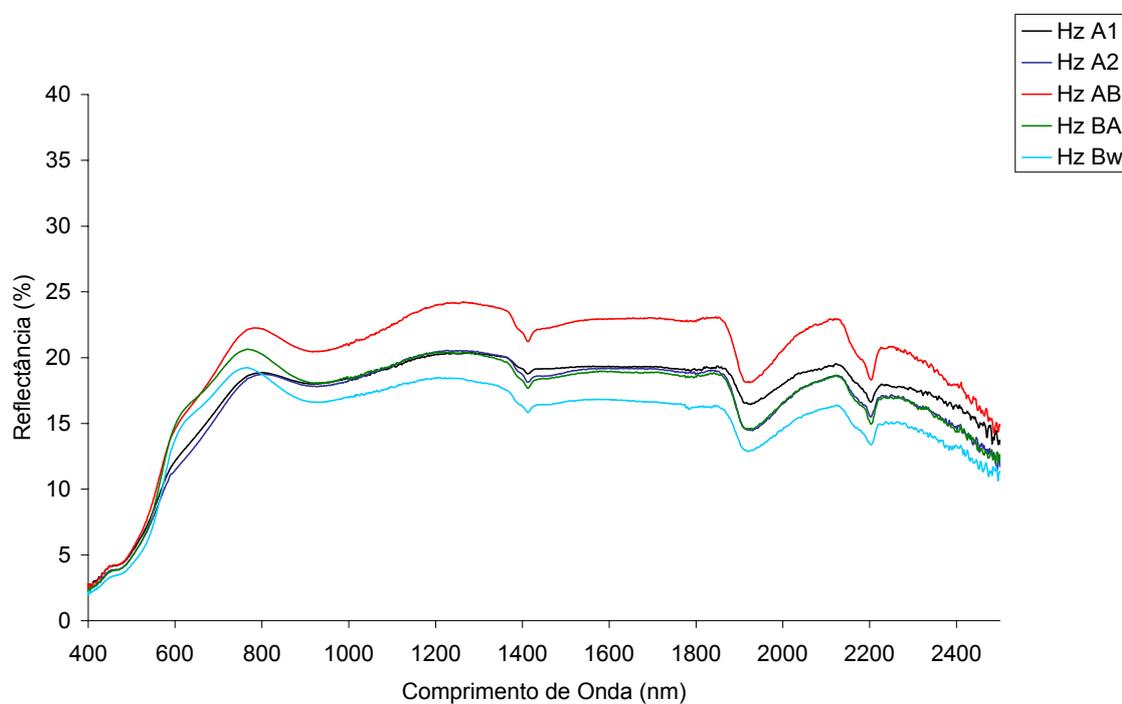


FIGURA 35. Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LBd.

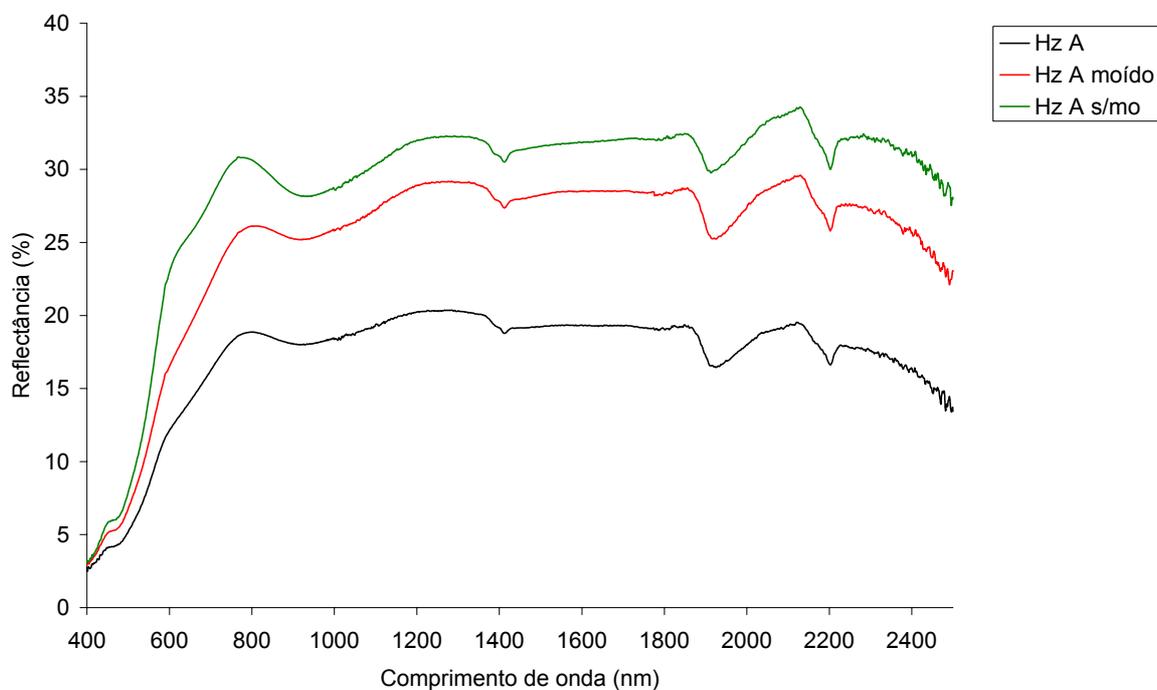


FIGURA 36. Curvas espectrais do horizonte A, horizonte A moído, horizonte A sem matéria orgânica do solo LBd.

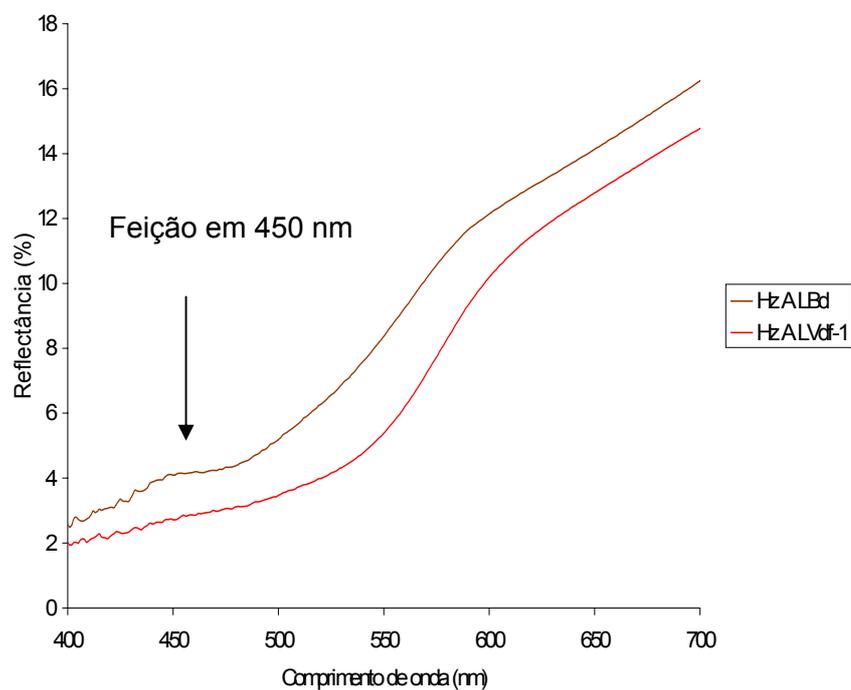


FIGURA 37. Comportamento espectral do solo goethítico (LBd) e do solo hematítico (LVdf-1) na faixa de 400 a 700 nm.

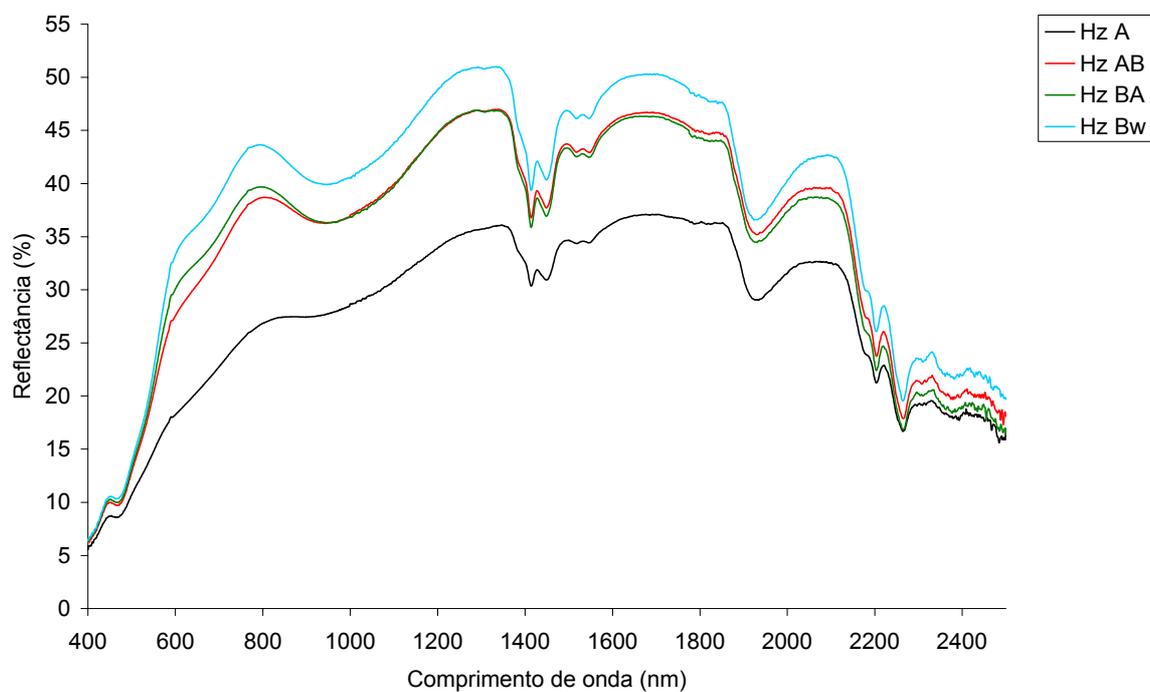


FIGURA 38. Curvas espectrais dos horizontes A, AB, BA e Bw do solo LAw.

No comprimento de onda considerado, a reflectância do solo LBd foi superior ao solo LVdf-1, vindo ao encontro com os resultados obtidos por Kosmas et al. (1984), que observaram que no intervalo de 380 a 800 nm, a hematita absorve mais energia radiante que a goethita. Demattê e Garcia (1999) obtiveram resultados semelhantes mas limitados à faixa espectral entre 400 e 570 nm.

O grupo 2 é composto pelos perfis LAw e LAd. As curvas espectrais do perfil LAw (Figura 38) são muito semelhantes e a diferença principal ocorre por influência da matéria orgânica, pela qual o horizonte A apresenta menor reflectância ao longo de todo espectro óptico. A inclinação da curva até 800 nm foi menos acentuada que os demais horizontes. A feição em 900 nm também foi muito mais evidente nos horizontes subsuperficiais, onde os teores de matéria orgânica são menores. Assim como no perfil LVdf-1 do grupo 1, a reflectância é proporcional aos teores de matéria orgânica, aumentando seu valor conforme diminui os teores no solo.

O predomínio de goethita nestes solos pode ser comprovado pela feição em 450 nm (Figura 38). Assim como na feição em 900nm a matéria orgânica também diminuiu a feição em 450 nm, mascarando o efeito deste óxido de ferro na curva espectral do solo. Esta mesma observação é válida para o solo LAd (Figura 39) onde o efeito de máscara da matéria orgânica é ainda maior, pois no horizonte A deste solo, que tem teores de 71 g Kg⁻¹, esta feição praticamente desaparece. No horizonte Bw onde o teor de matéria orgânica é de apenas 6 g Kg⁻¹ esta feição é evidenciada, comprovando que a matéria orgânica é o fator preponderante em mascarar a feição da goethita. Outra evidência em relação a esta afirmativa pode ser observada quando a matéria orgânica é eliminada do horizonte A (Figura 40), que apresenta o mesmo

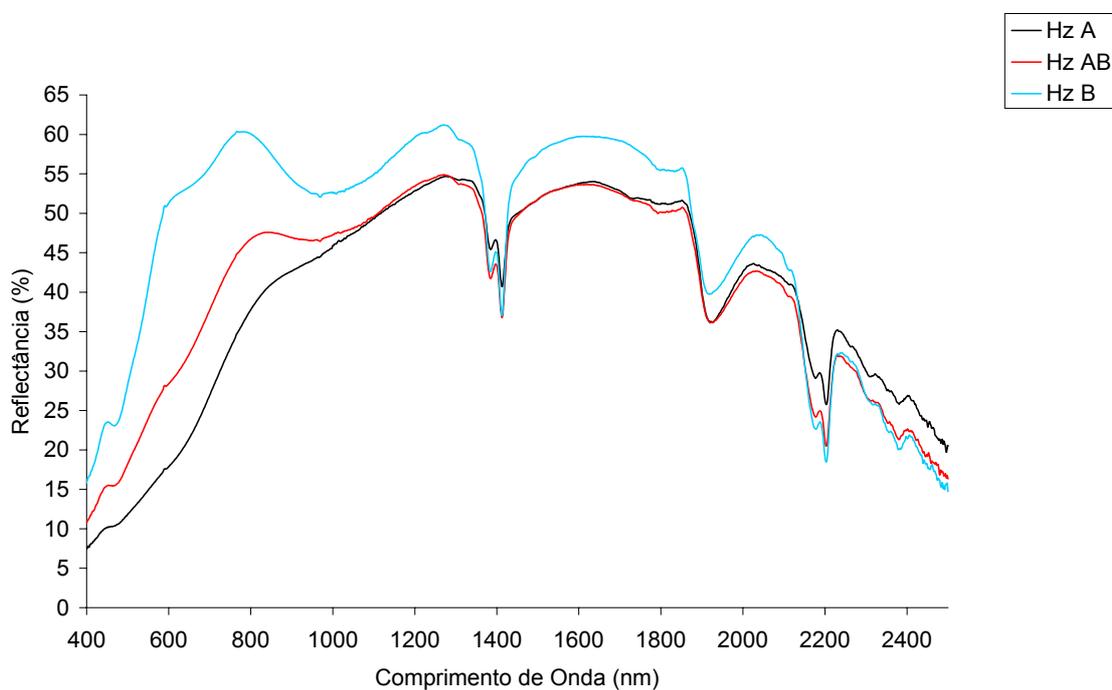


FIGURA 39. Curvas espectrais dos horizontes A, AB e Bw do solo LAd.

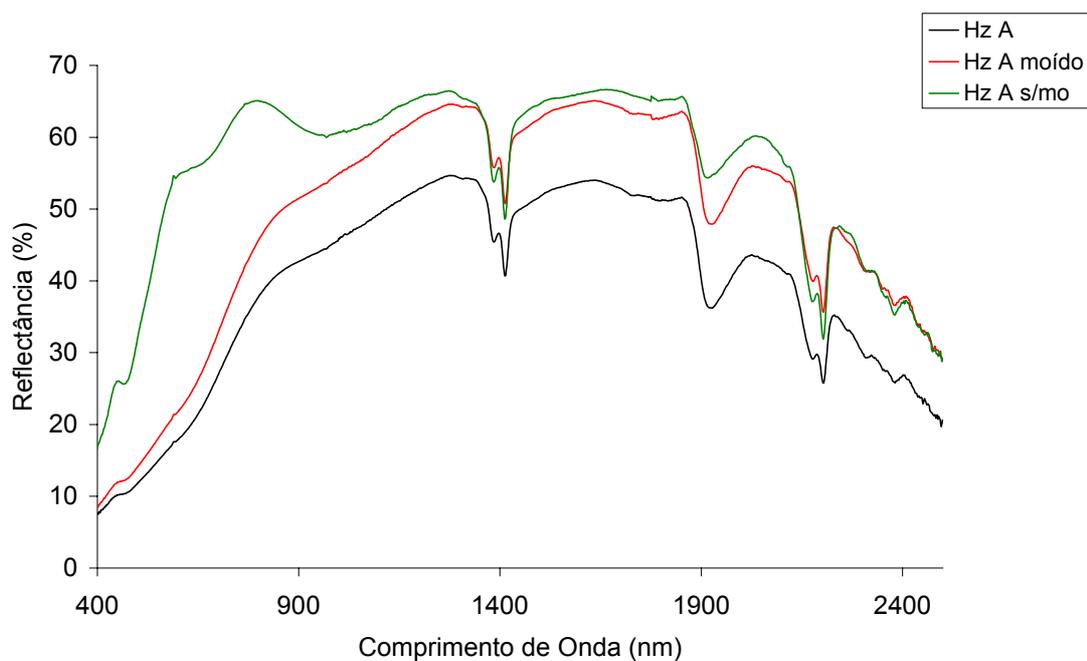


FIGURA 40. Curvas espectrais dos horizontes A, horizonte A moído e horizonte A sem matéria orgânica do solo LAd.

formato da curva espectral do horizonte Bw e feição muito semelhante em 900 nm, apesar do horizonte Bw apresentar 36% a mais de Fe_d .

A feições nas regiões de 1550 e 2300 nm, devido às vibrações das hidroxilas presente na gibbsita (Hunt et al., 1971), não são alteradas com a variação da matéria orgânica (Figura 38). Na região de 2300 nm o índice Iki pode ser calculado (Tabela 11). Este índice, proposto por Madeira Netto (1995), estabelece uma relação entre os pontos de mínima das absorções espectrais característicos da caulinita e gibbsita, juntamente com o ponto de máxima reflectância localizado entre os pontos de absorção destes dois minerais (Figura 41). Este autor obteve uma correlação de 0,98 entre os valores Iki e K_i de 53 Latossolos brasileiros com graus de intemperismo variado. Portanto, este índice pode ser aplicado para estimar os teores de caulinita e gibbsita nestes solos, apesar dos valores diferirem ligeiramente dos índices $K_t/(K_t+G_b)$ calculados por difratometria de raios-X. Somente no perfil LAw, em que as relações $K_t/(K_t+G_b)$ foram baixas, é que estas feições foram visíveis permitindo fazer o cálculo do índice Iki.

As curvas de reflectância do perfil LAd (Figura 39) praticamente não diferem no intervalo de 1100 a 2500 nm. O efeito da matéria orgânica na reflectância ocorre com maior intensidade no intervalo de 400 a 1100 nm em que a redução de 71 para 6 g Kg^{-1} em seus teores do horizonte A para o horizonte Bw, provoca um aumento médio de 140% na reflectância.

A feição em 900 nm praticamente não aparece no horizonte A, ficando mais evidente nos horizontes subjacentes onde o efeito da matéria orgânica é menor e quando a matéria orgânica é removida. As demais feições, em 1400, 1900 e 2200 nm tiveram pequeno aumento na profundidade de absorção, sendo que o efeito da matéria orgânica foi moderado sobre as mesmas. Até a

TABELA 11. Reflectância em 2225 nm (R_{MAX}), reflectância em 2205 nm (R_{2205}), reflectância em 2265 nm (R_{2265}), índice calculado para caulinita (I_{Kt}), índice calculado para gibbsita (I_{Gb}) e índice I_{Ki} para o solo LAw.

Horizonte	R_{MAX}	R_{2205}	R_{2265}	I_{Kt}	I_{Gb}	I_{Ki}
	-----%-----					
A	22,56	21,30	16,71	1,26	5,85	0,18
AB	25,70	23,79	17,88	1,91	7,82	0,20
BA	24,50	22,50	16,88	2,00	7,62	0,21
Bw	28,17	26,14	19,57	2,02	8,59	0,19

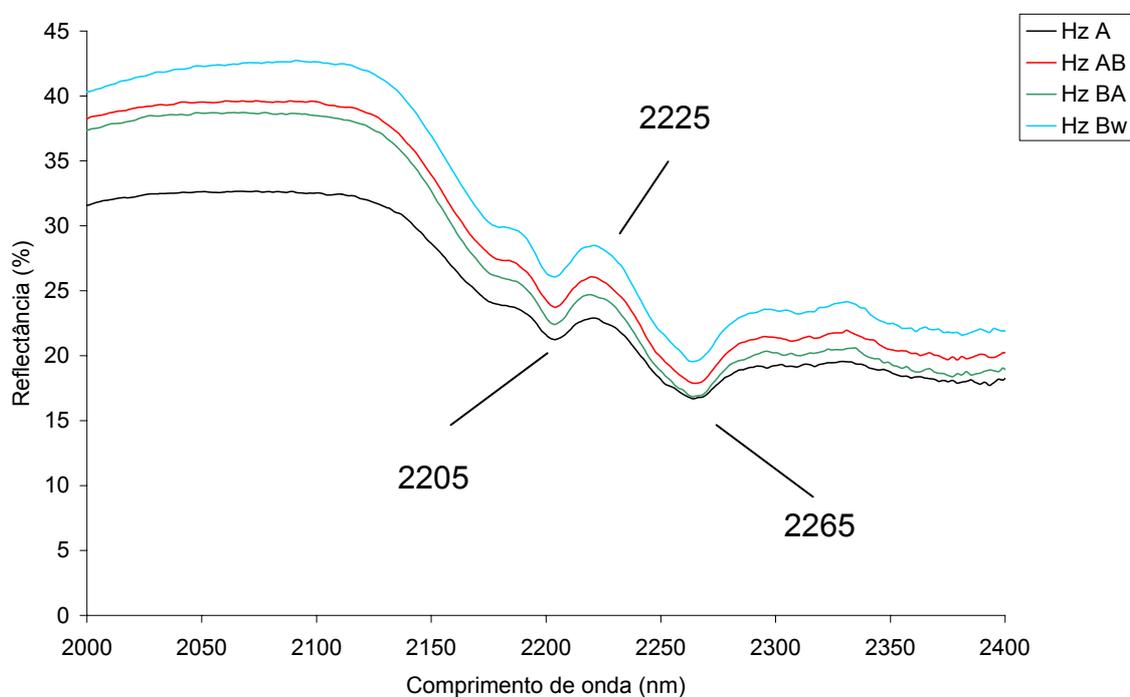


FIGURA 41. Feição da caulinita e gibbsita na região de 2200 a 2300 nm do solo LAw.

região de 1100 nm, a reflectância do horizonte A é menor que no AB, sendo que a partir deste ponto as reflectâncias se equivalem, até a região de 2150 nm, onde a partir deste ponto a reflectância do horizonte A passa a ser maior em relação aos horizontes AB e Bw. Pode estar ocorrendo a influência de outra característica do solo sobre esta faixa espectral, pois quando a matéria orgânica é removida do horizonte A, a reflectância é maior ao longo de todo espectro (Figura 40).

3.5.4.4 Separabilidade espectral dos solos

Para verificação da distinção espectral dos diferentes solos, realizou-se a análise da variância e aplicou-se o Teste de Tukey a 5% para a média das reflectâncias dos horizontes de cada solo nos 13 comprimentos de onda selecionados (Tabela 12). A representação gráfica das médias da reflectância para cada solo encontra-se na Figura 42.

Nos comprimentos de onda 540 a 1750, não houve diferenciação entre as médias dos solos LAd e LAw, distinguindo-se dos Latossolos do RS, com exceção do solo LVd-1 que apresenta reflectância elevada e não se distingue estatisticamente, na média, do solo LAw nos comprimentos de onda de 1050 a 1750 nm. Os Latossolos do RS apresentam reflectância média muito parecidos nos 13 pontos ao longo do espectro óptico podendo ser distinguido o solo LVd-1 dos demais, devido às diferenças principalmente na granulometria, teor de matéria orgânica e óxidos de ferro.

Estes solos seriam melhores separados se fossem considerados os horizontes individualmente e não uma média dos horizontes de cada perfil, pois conforme foi observado, o comportamento espectral de cada horizonte é

diferente. Para futuros trabalhos, sugere-se a realização de várias leituras da radiometria em laboratório para a mesma classe de solo obtendo-se índices que possam ser correlacionados com dados radiométricos obtidos em nível orbital.

TABELA 12. Comparação de médias e Teste Tukey a 5% entre as reflectância médias dos diferentes horizontes de cada perfil de solo estudado nos comprimentos de onda selecionados.

Comprimento de onda	Solo	N	Média	Teste Tukey 5%
470	LAd	3	16,336	A
	LAW	4	9,680	B
	LVd-1	4	4,122	C
	LBd	5	3,950	C
	LVdf-2	4	3,584	C
	LVd-2	4	3,277	C
	LVdf-1	4	3,143	C
540	LAd	3	24,859	A
	LAW	4	17,928	A
	LBd	5	7,322	B
	LVd-1	4	6,770	B C
	LVdf-2	4	6,142	B C
	LVdf-1	4	5,080	B C
	LVd-2	4	4,833	C
600	LAd	3	32,517	A
	LAW	4	27,288	A
	LVd-1	5	13,824	B
	LBd	4	13,352	B
	LVdf-2	4	12,940	B
	LVdf-1	4	11,824	B
	LVd-2	4	9,761	B
770	LAd	3	46,818	A
	LAW	4	36,732	A
	LVd-1	4	24,214	B
	LVdf-2	4	20,659	B
	LBd	5	19,825	B
	LVdf-1	4	19,256	B
	LVd-2	4	17,555	B
900	LAd	3	47,971	A
	LAW	4	35,360	A
	LVd-1	4	25,111	B
	LVdf-2	4	18,946	B
	LVd-2	4	18,859	B
	LBd	5	18,252	B
	LVdf-1	4	18,055	B

Médias seguidas da mesma letra não diferem estatisticamente entre si.

TABELA 12. Continuação

Comprimento de onda	solo	N	Média	Teste Tukey 5%
1050	LAd	3	49,650	A
	LAW	4	36,921	A B
	LVd-1	4	28,223	B
	LVd-2	4	22,092	C
	LVdf-2	4	20,801	C
	LVdf-1	4	20,307	C
	LBd	5	19,123	C
1250	LAd	3	56,467	A
	LAW	4	44,563	A B
	LVd-1	4	30,322	B
	LVd-2	4	23,355	C
	LVdf-2	4	22,885	C
	LVdf-1	4	20,868	C
	LBd	5	20,751	C
1550	LAd	3	55,016	A
	LAW	4	41,551	A B
	LVd-1	4	30,643	B
	LVd-2	4	23,069	C
	LVdf-2	4	21,721	C
	LVdf-1	4	19,669	C
	LBd	5	19,397	C
1750	LAd	3	53,681	A
	LAW	4	44,477	A B
	LVd-1	4	31,782	B C
	LVd-2	4	23,819	C
	LVdf-2	4	21,429	D
	LVdf-1	4	19,614	D
	LBd	5	19,219	D
2050	LAd	3	44,147	A
	LAW	4	38,282	A
	LVd-1	4	33,090	A B
	LVd-2	4	23,920	B C
	LVdf-2	4	20,700	C
	LVdf-1	4	19,569	C
	LBd	5	18,430	C
2200	LVd-1	4	27,811	A
	LAW	4	23,799	A B
	LAd	3	22,189	A B
	Lvd2	4	19,314	A B
	LVdf-2	4	17,372	B
	LVdf-1	4	17,153	B
	LBd	5	15,856	B

TABELA 12. Continuação

Comprimento de onda	solo	N	Média	Teste Tukey 5%
2250	LAd	3	32,434	A
	LVd-1	4	32,017	A
	LVd-2	4	23,063	A B
	LAW	4	19,672	B
	LVdf-2	4	19,159	B
	LVdf-1	4	18,742	B
	LBd	5	17,568	B
2400	LVd-1	4	29,128	A
	LAd	3	23,595	A B
	LVd-2	4	20,107	A B
	LAW	4	19,835	A B
	LVdf-1	4	17,267	B
	LVdf-2	4	17,064	B
	LBd	5	15,341	B

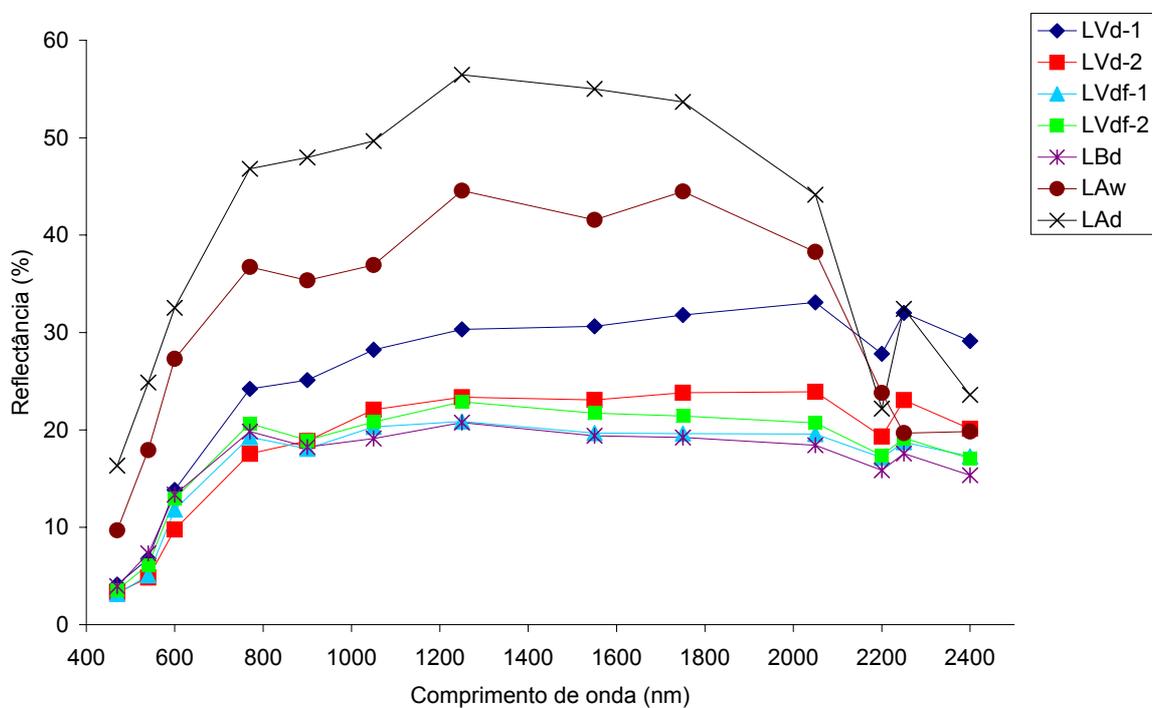


FIGURA 42. Reflectância média dos diferentes horizontes de cada perfil dos solos estudados nos comprimentos de onda selecionados.

3.5.4.5 Influência das características dos solos na reflectância.

Todas características dos solos analisados no presente trabalho apresentaram correlação significativa com a reflectância ao longo do espectro óptico. O teor de argila, ferro e matéria orgânica apresentaram comportamento diferenciado em diferentes regiões do espectro óptico, como comumente observado na literatura (Al Abbas et al., 1972; Mathews et al., 1973; Montgomery, 1976; Stoner e Baumgardner, 1981; Henderson et al., 1992; Galvão e Vitorello, 1998; Dematte e Garcia, 1999; Carvalho Júnior, 2000).

O silte apresentou correlação significativa a partir de 770 nm sendo a melhor em 1050 nm (Figura 43) e nos comprimentos de onda superiores a 1750 nm. A argila teve melhores correlações a partir de 900 nm (Figura 44, em 1550 nm), diminuindo a reflectância conforme aumenta o teor de argila no solo. As melhores correlações obtidas em comprimentos de onda mais altos vão ao encontro do trabalho desenvolvido por Galvão (1994), que obteve as melhores correlações na faixa de 2000 a 2500 nm. Demattê e Garcia (1999) também obtiveram correlação significativa entre o teor de argila e a reflectância ao longo do espectro óptico, sendo a região entre 1500 a 1800 a que apresentou correlação mais elevada.

Em relação ao Fe_t , considerando todos os horizontes dos Latossolos do RS, as correlações, apesar de significativas, tiveram um melhor comportamento quando analisados separadamente os solos LVd-1 e LVd-2, com menor teor de ferro total (Figura 45). O mesmo comportamento não foi observado para os solos LVdf-1, LVdf-2 e LBd, com teores de ferro total mais elevado. Considerando apenas os horizontes superficiais dos solos do RS, as

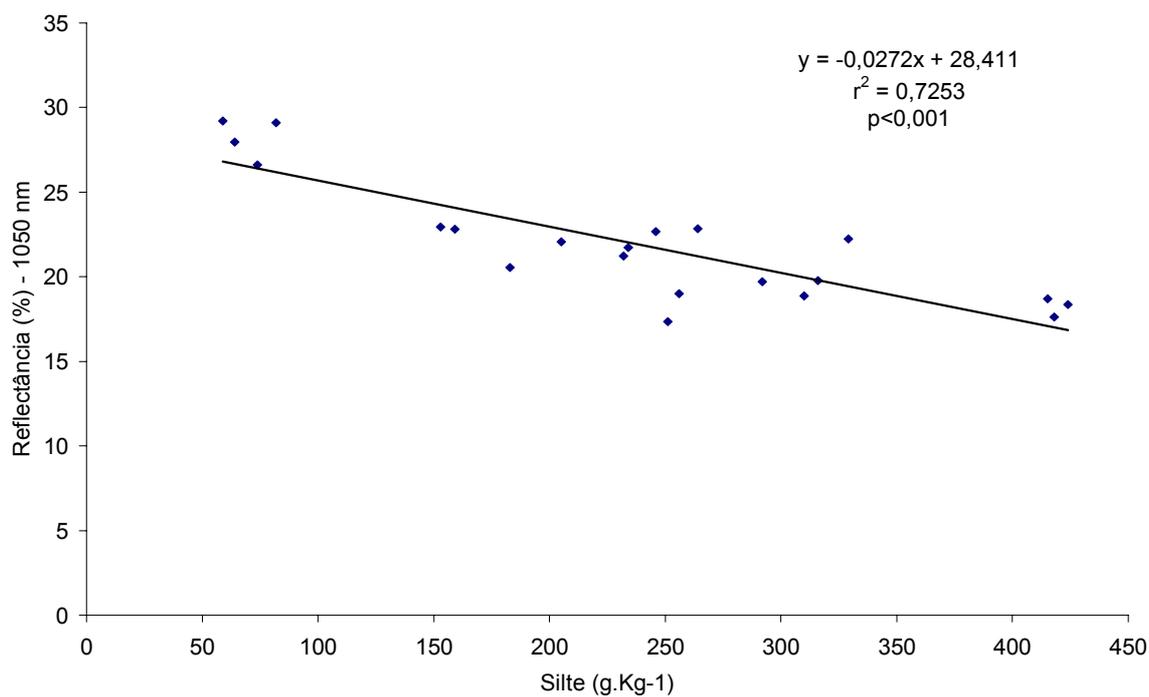


FIGURA 43. Relação entre reflectância (1050 nm) e o silte para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

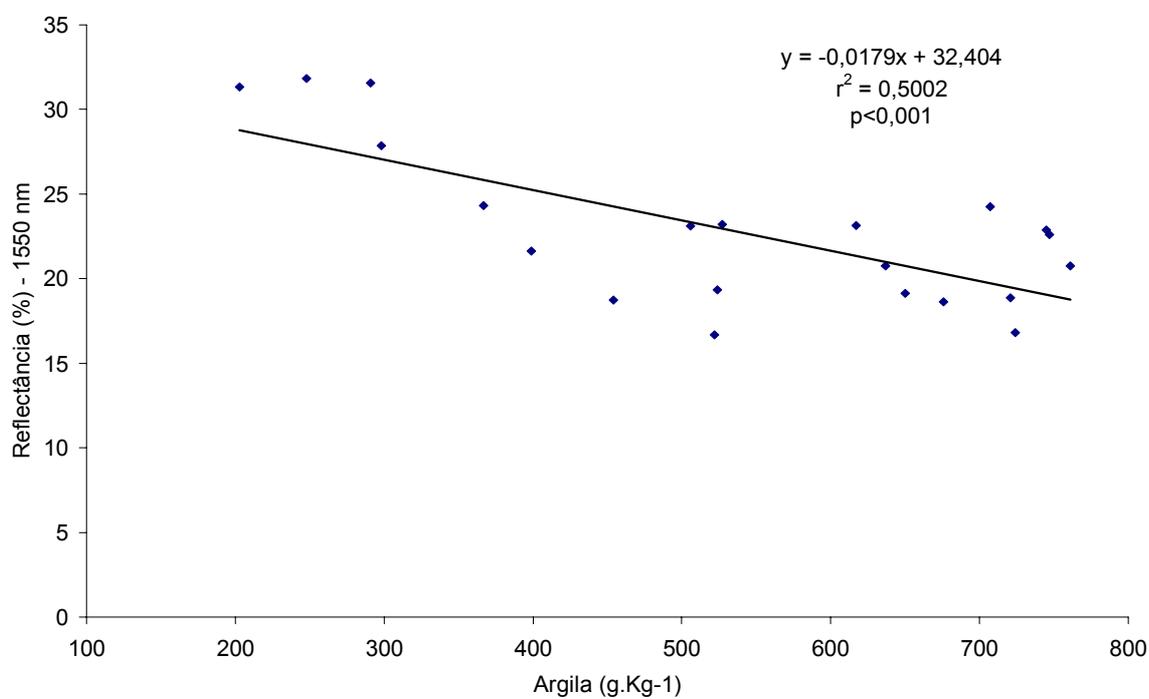


FIGURA 44. Relação entre reflectância (1550 nm) e a argila para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

correlações foram negativas e superiores a 0,8519 a partir de 900 nm (Apêndice 4), sendo melhores em comprimentos de onda mais elevados, diferindo dos dados de Demattê (1995) e Colemann e Montgomery (1987) que obtiveram melhores correlações em comprimentos de onda mais baixos, mas concordando com Galvão (1994) cujas correlações foram maiores no infravermelho. O Fe_d teve comportamento semelhante ao Fe_t com boas correlações para os solos LVd-1 e LVd-2 e em comprimentos de onda mais elevados (Figura 46). Já o Fe_o (Figura 47) apresentou correlações elevadas principalmente no infravermelho (900 a 2500 nm) quando determinado em conjunto para todos os horizontes dos Latossolos do RS. A relação $Gt/(Gt+Hm)$ também apresentou boa correlação nos solos do RS, sendo as melhores na região do visível (Figura 48). Analisando apenas os horizontes superficiais destes solos, o comportamento foi semelhante (Apêndice 4), concordando com os dados observados por Stoner et al (1991). Os coeficientes de correlação foram positivos sendo maior a reflectância quanto maior os teores de goethita no solo (Kosmas et al., 1984; Vitorello e Galvão, 1996).

Os teores de matéria orgânica apresentaram correlações negativas muito variadas ao longo de todo espectro óptico, (Figura 49) com coeficiente mais elevado em 770 nm (Figura 50). As melhores correlações no final do visível e início do infravermelho próximo vão ao encontro dos trabalhos de Coleman e Montgomery (1987) e Stoner et al. (1991) que obtiveram as melhores correlações nesta região do espectro óptico. Aliás, como já discutido, a matéria orgânica influencia a reflectância ao longo do espectro sendo que as melhores bandas para predição da matéria orgânica são dependentes do tipo de solo e também do sensor utilizado. Neste sentido, Montgomery (1976) elegeu a região do visível enquanto que Beck et al. (1976) sugerem

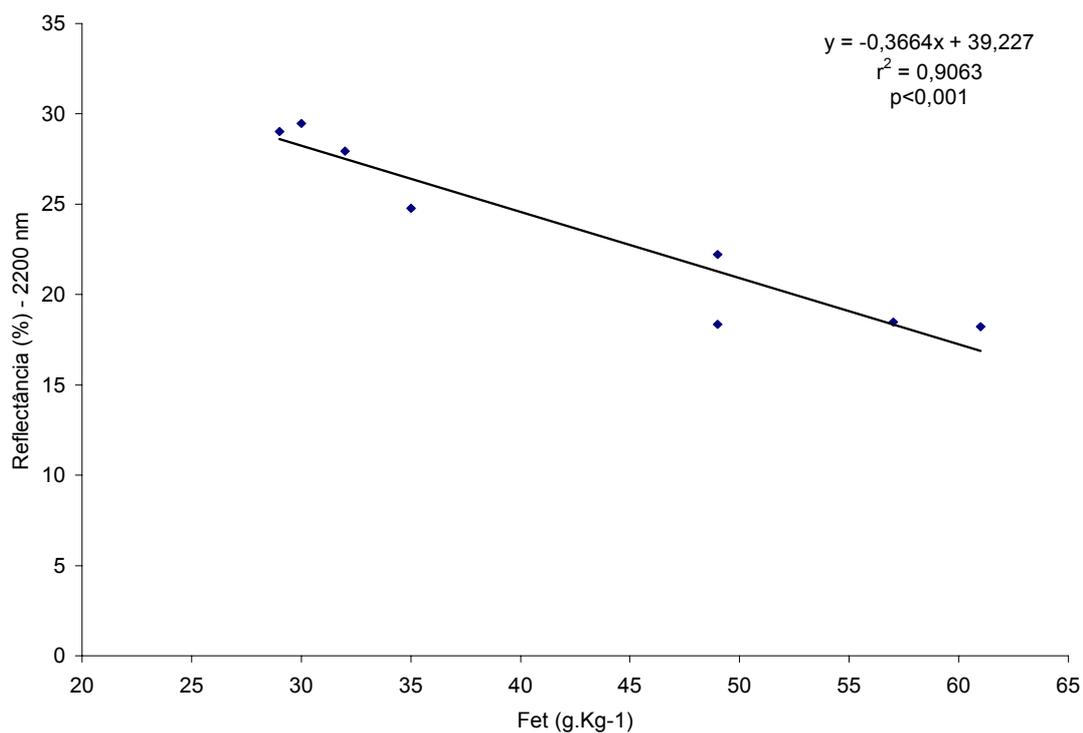


FIGURA 45. Relação entre reflectância (2200 nm) e o Fe_t para todos os horizontes dos solos LVd-1 e LVd-2.

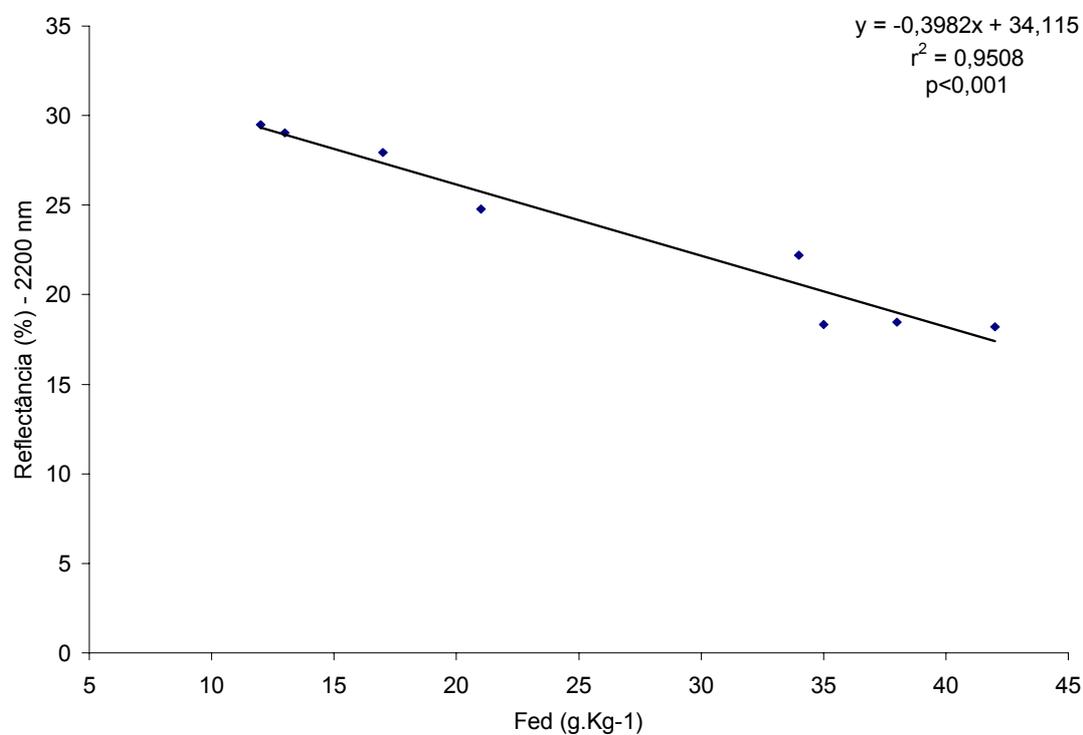


FIGURA 46. Relação entre reflectância (2200 nm) e o Fe_d para todos os horizontes dos solos LVd-1 e LVd-2.

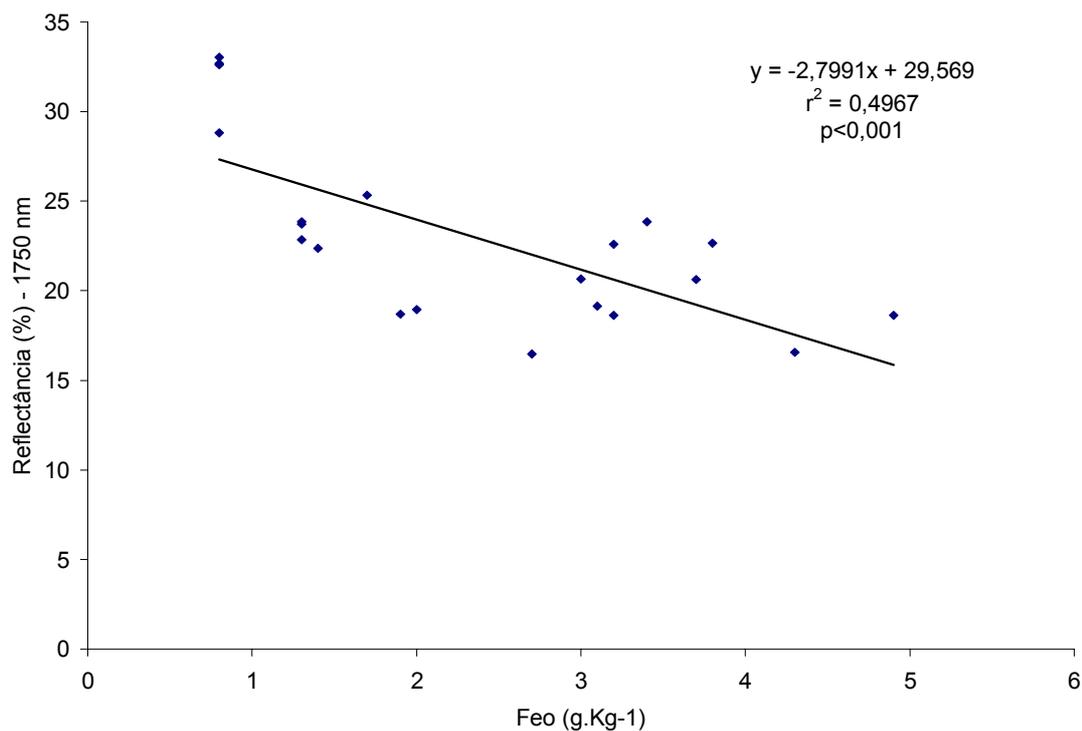


FIGURA 47. Relação entre reflectância (1750 nm) e o Fe_o para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

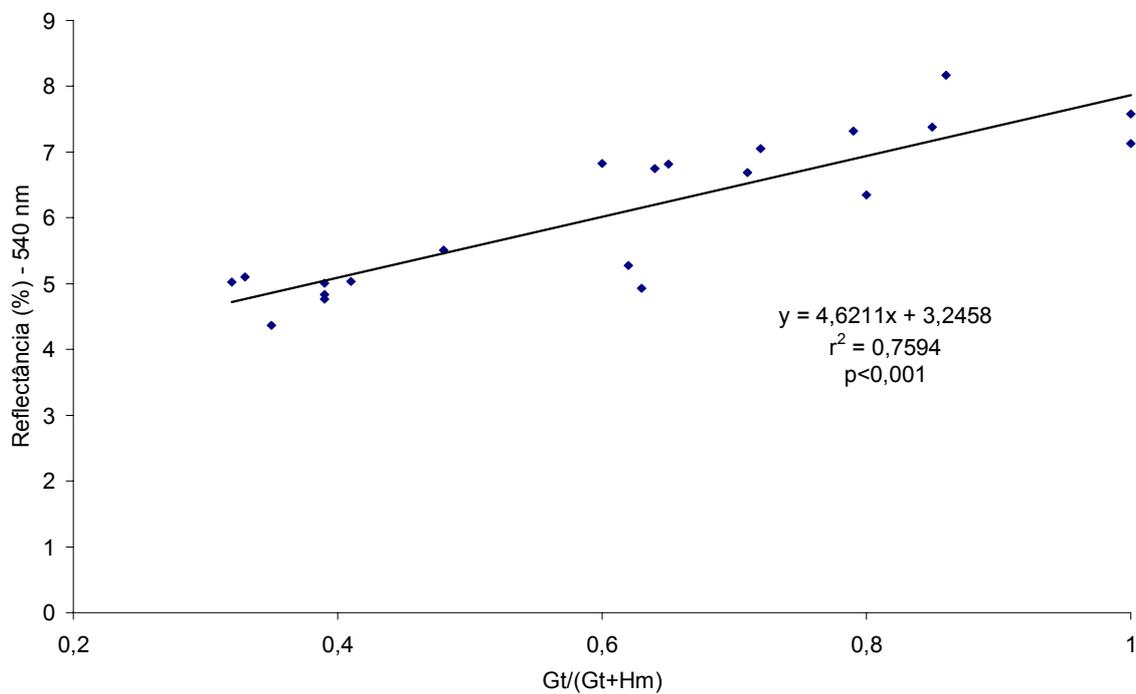


FIGURA 48. Relação entre reflectância (540 nm) e a relação Gt/(Gt+Hm) para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

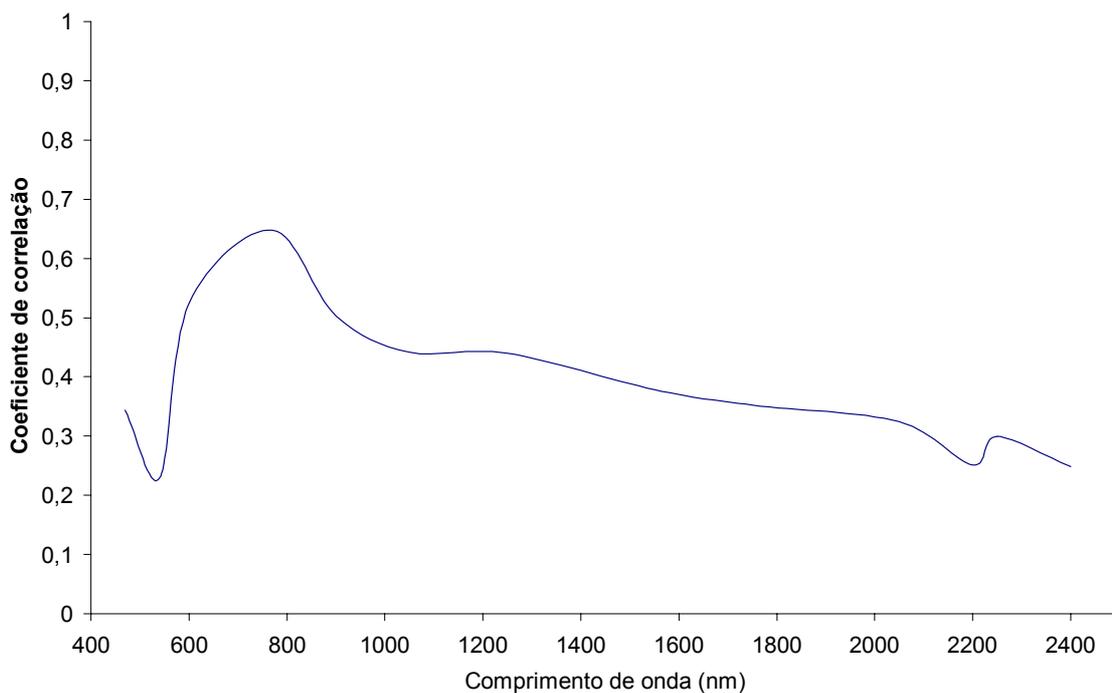


FIGURA 49. Correlação (negativa) entre reflectância e a matéria orgânica para os Latossolos do RS.

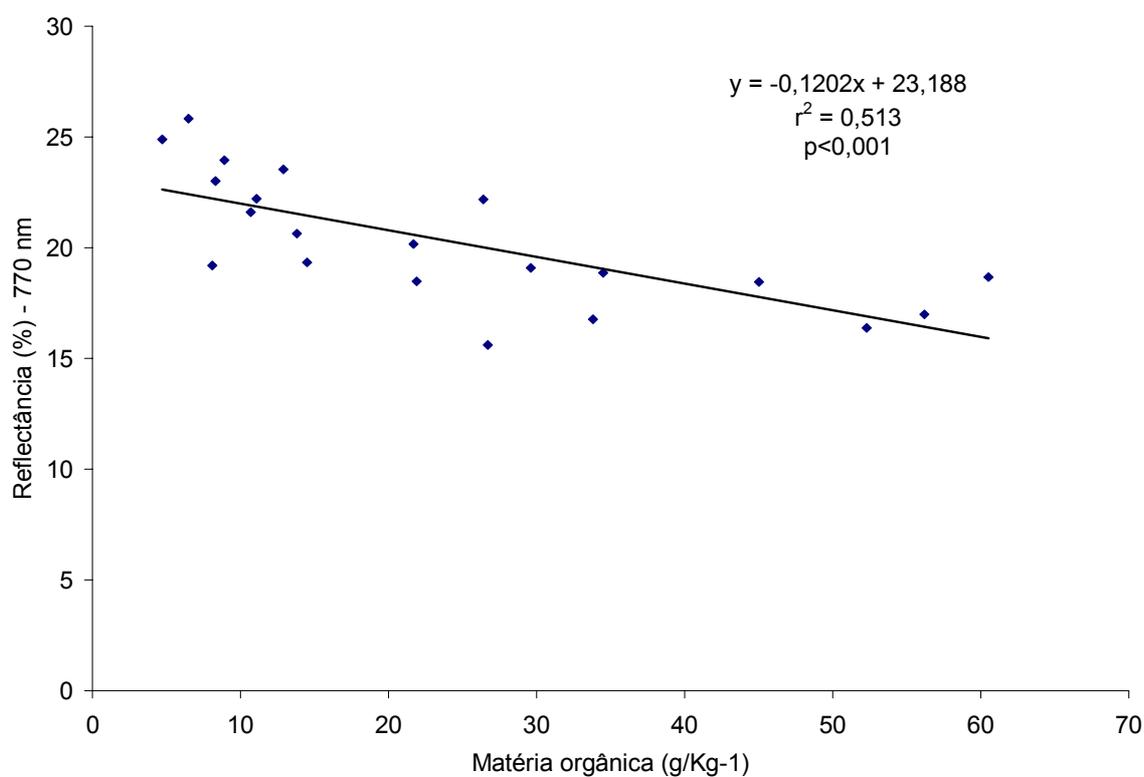


FIGURA 50. Relação entre reflectância (770 nm) e a matéria orgânica para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

a região do infravermelho próximo as melhores para predição da matéria orgânica no solo.

As correlações entre reflectância e as proporções dos diversos grupos de carbono orgânico no solo forneceram resultados estatisticamente significativos, sugerindo que existe um efeito dos grupos funcionais na reflectância (Figuras 51 a 55). Porém estas correlações, são de fato, dependentes do teor de matéria orgânica, uma vez que todos os grupos de carbono orgânico testados nas correlações com a reflectância apresentam também correlação estatisticamente significativa com o teor de matéria orgânica (Tabela 13). Estes resultados mostram que nos Latossolos estudados a reflectância é afetada principalmente pelo teor de matéria orgânica do solo, sendo que sua qualidade pouco contribui para as propriedades espectrais.

A aromaticidade e índice C-ar/CO-al apresentam comportamento semelhante em relação a reflectância. As correlações foram significativas em todo espectro óptico testado, com exceção dos comprimentos de onda em 470 e 540 nm. As melhores correlações foram obtidas em 770 nm (Figuras 56 e 57).

As correlações significativas entre reflectância e os índices de aromaticidade e índice C-ar/CO-al parecem ser promissoras e merecem um estudo mais detalhado, incluindo aí uma maior repetição dos dados de campo e a comparação entre os horizontes superficiais dos solos, já que não existem trabalhos na literatura abordando estes assuntos conjuntamente. Sugerimos também a leitura da radiometria utilizando espectrorradiômetros com esfera integradora que permite a utilização de pequenas quantidades de amostra inclusive a matéria orgânica concentrada do solo obtida com tratamento com HF 10%.

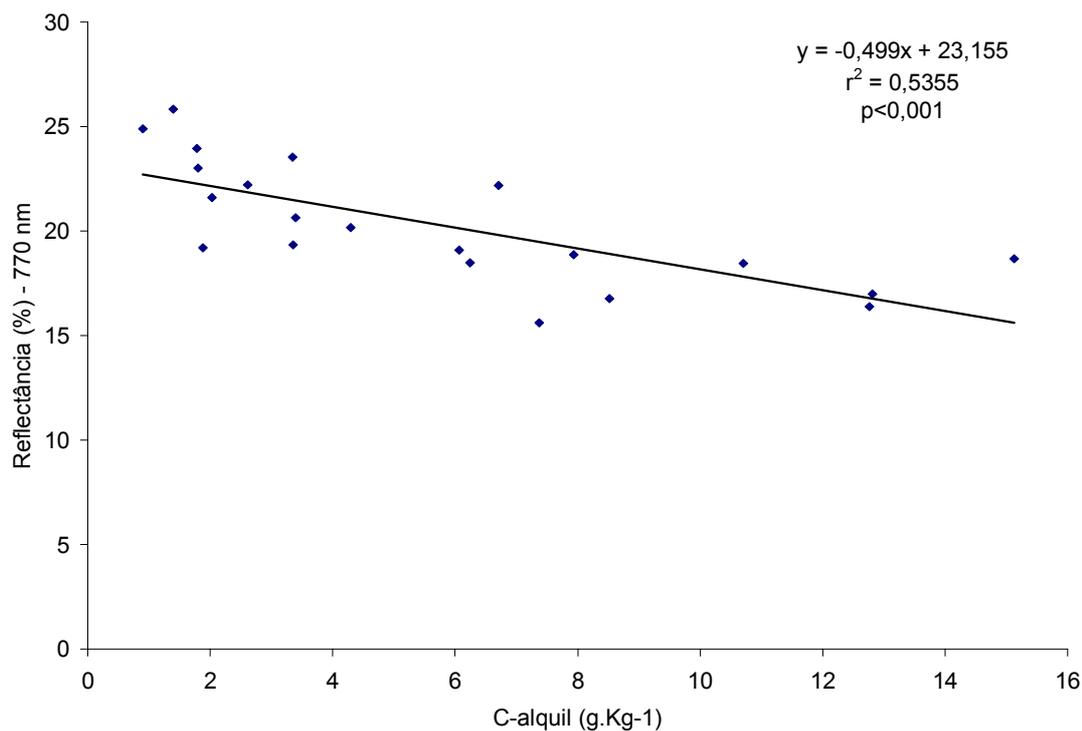


FIGURA 51. Relação entre reflectância (770 nm) e o C-alquil para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

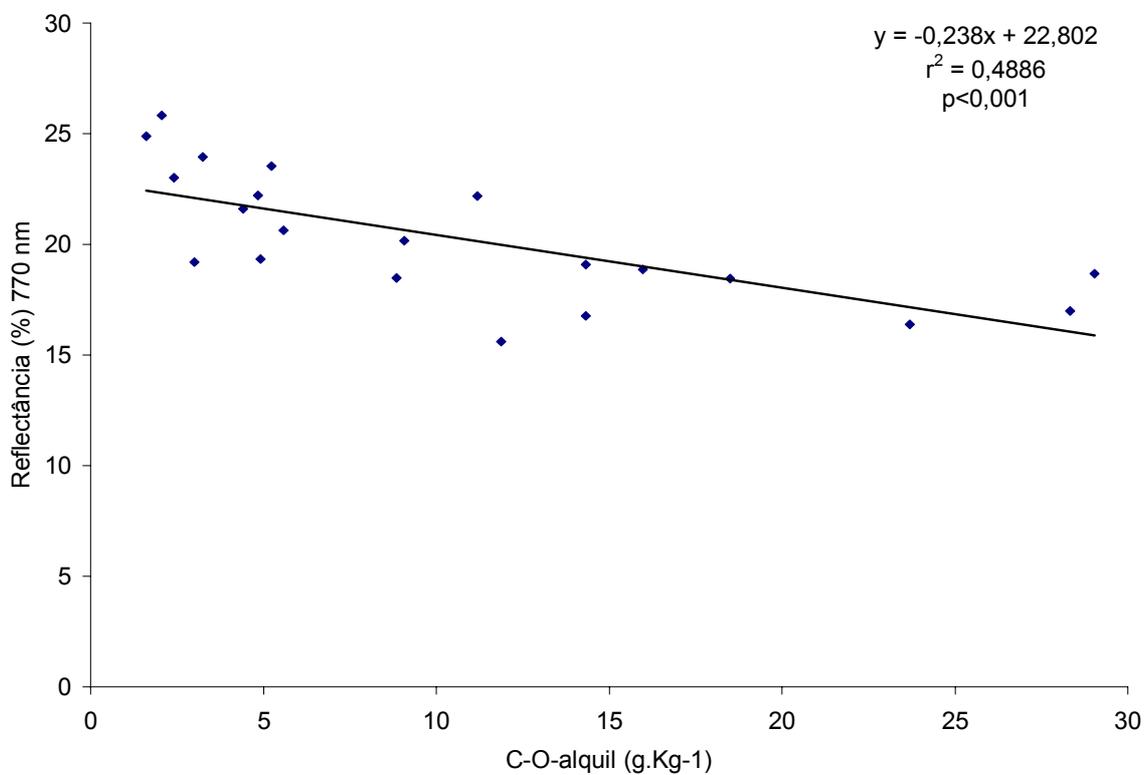


FIGURA 52. Relação entre reflectância (770 nm) e o C-O-alquil para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

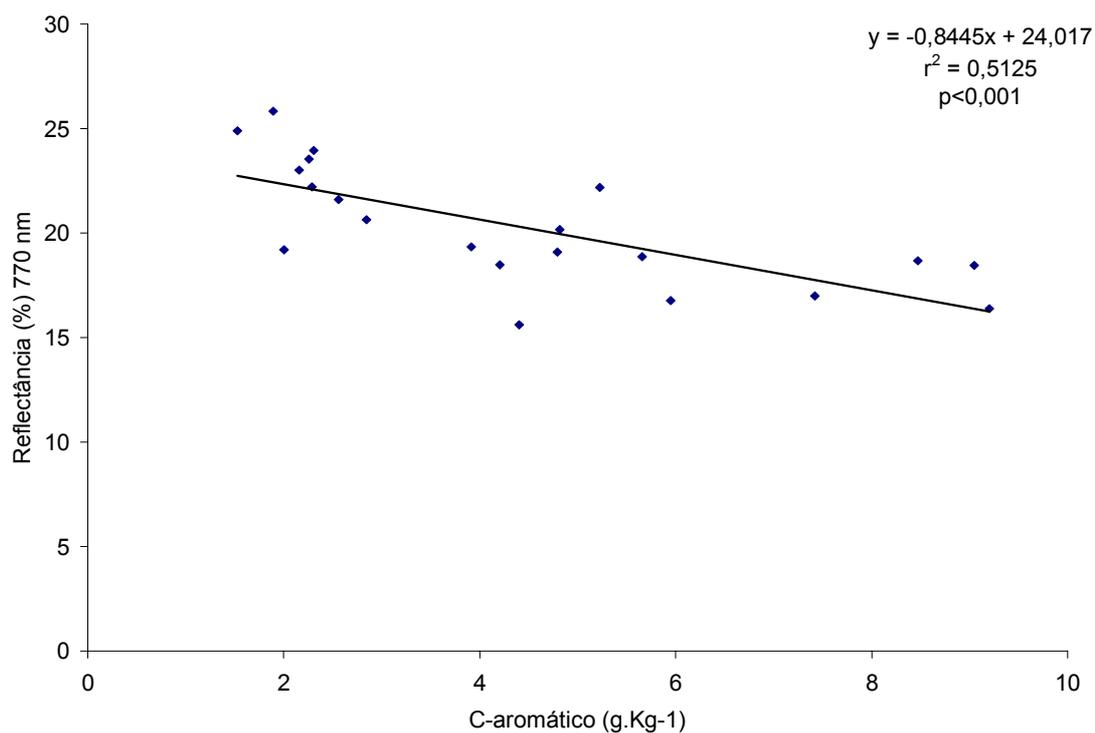


FIGURA 53. Relação entre reflectância (770 nm) e o C-aromático para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

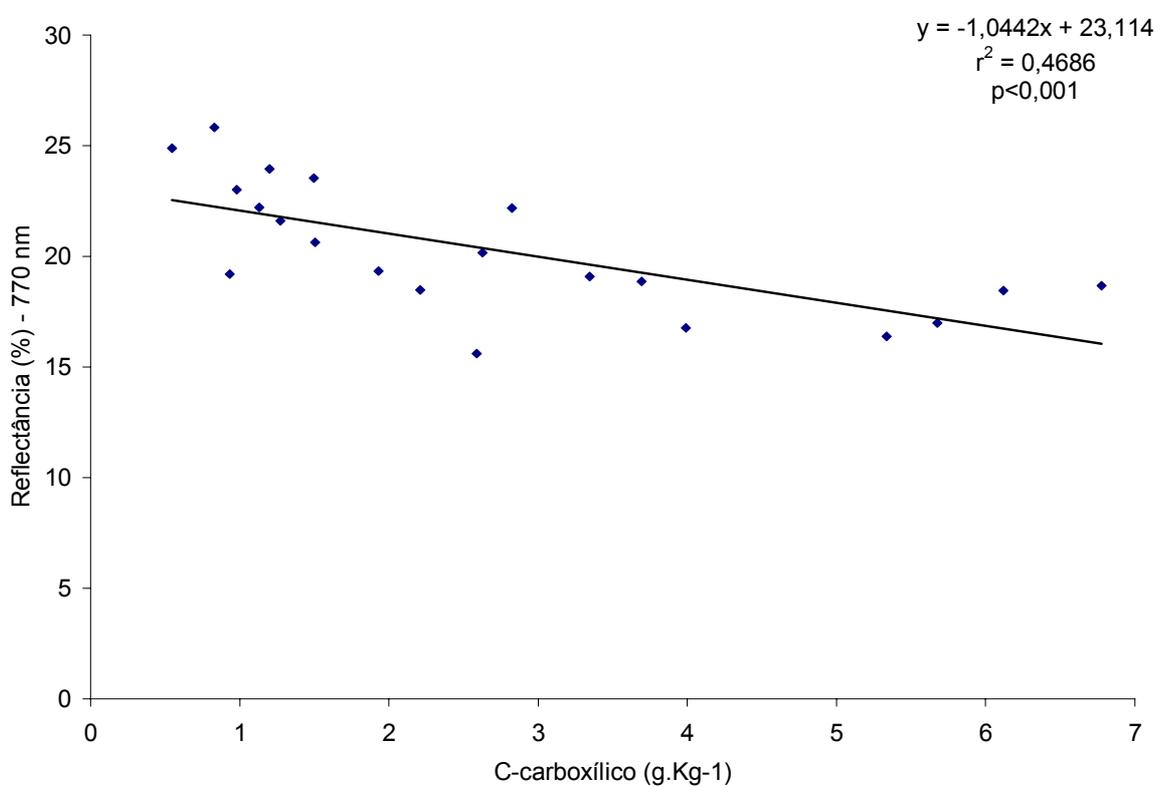


FIGURA 54. Relação entre reflectância (770 nm) e o C-carboxílico para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

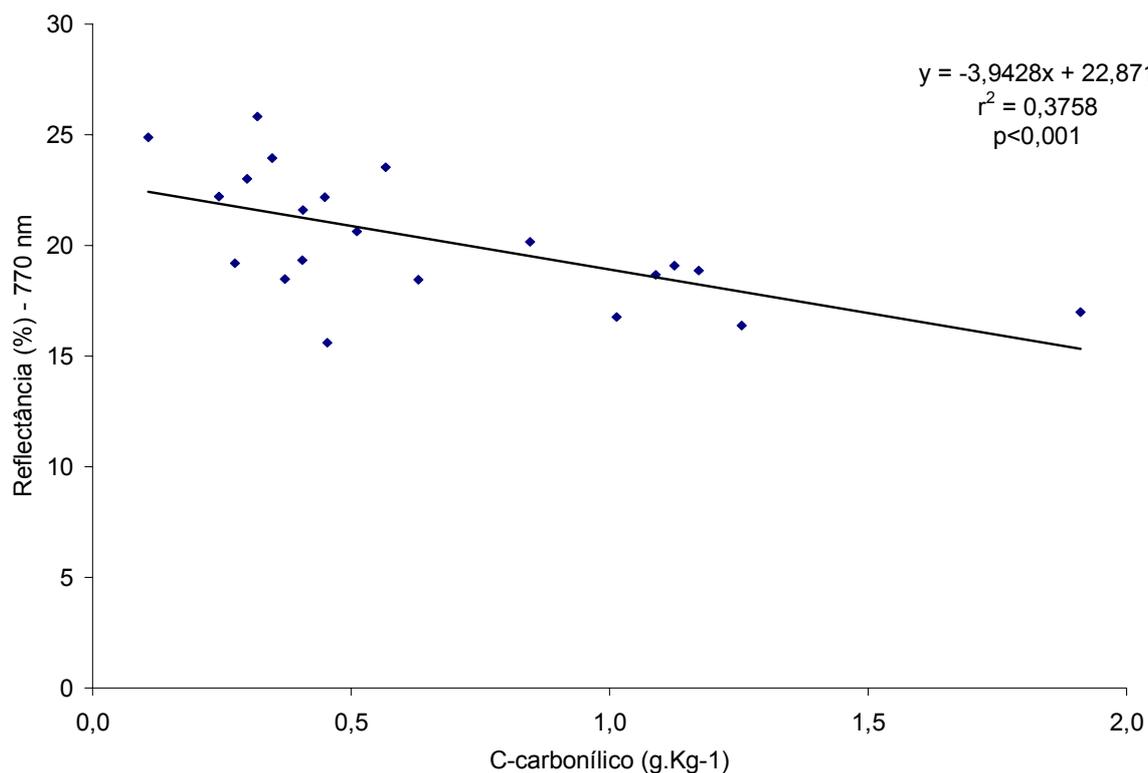


FIGURA 55. Relação entre reflectância (770 nm) e o C-carbonílico para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

TABELA 13. Matriz de correlação ($p < 0,001$) para matéria orgânica, C-alquil, C-O-alquil, C-carboxílico, C-carbonílico para os Latossolos do RS.

	MO	C-alquil	C-O-alquil	C-aromático	C-carboxílico	C-carbonílico
MO	1,00	0,992	0,995	0,961	0,984	0,561
C-alquil		1,00	0,982	0,954	0,972	0,520
C-O-alquil			1,00	0,929	0,967	0,558
C-aromático				1,00	0,987	0,588
C-carboxílico					1,00	0,504
C-carbonílico						1,00

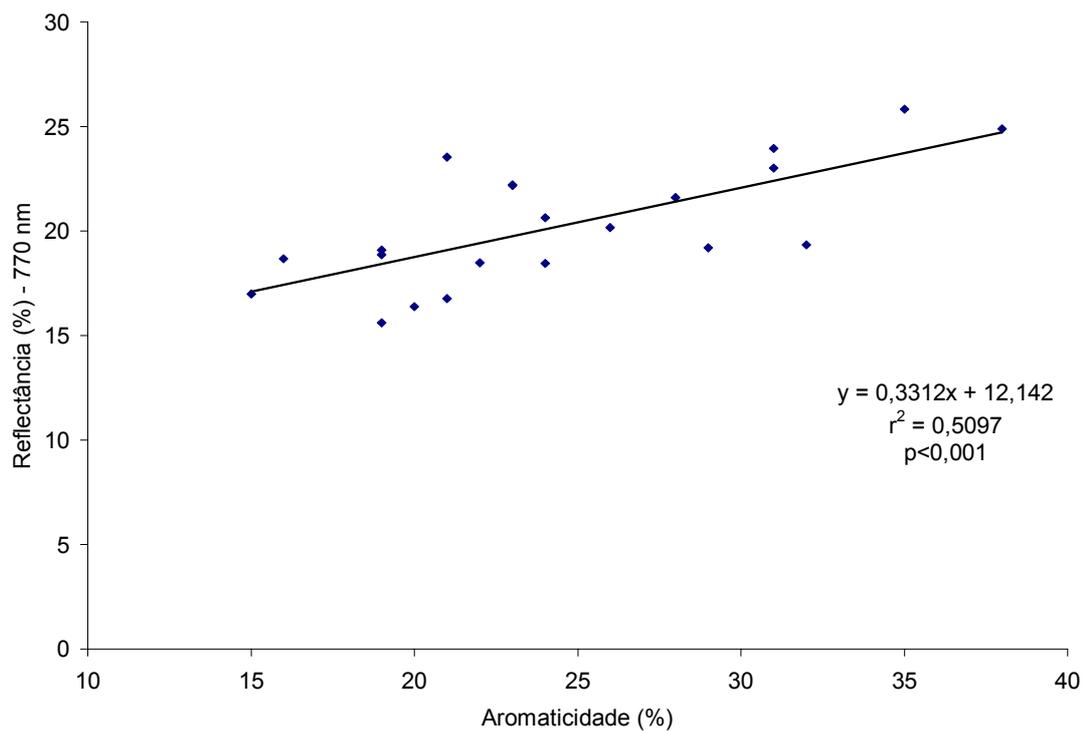


FIGURA 56. Relação entre reflectância (770 nm) e a Aromaticidade para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

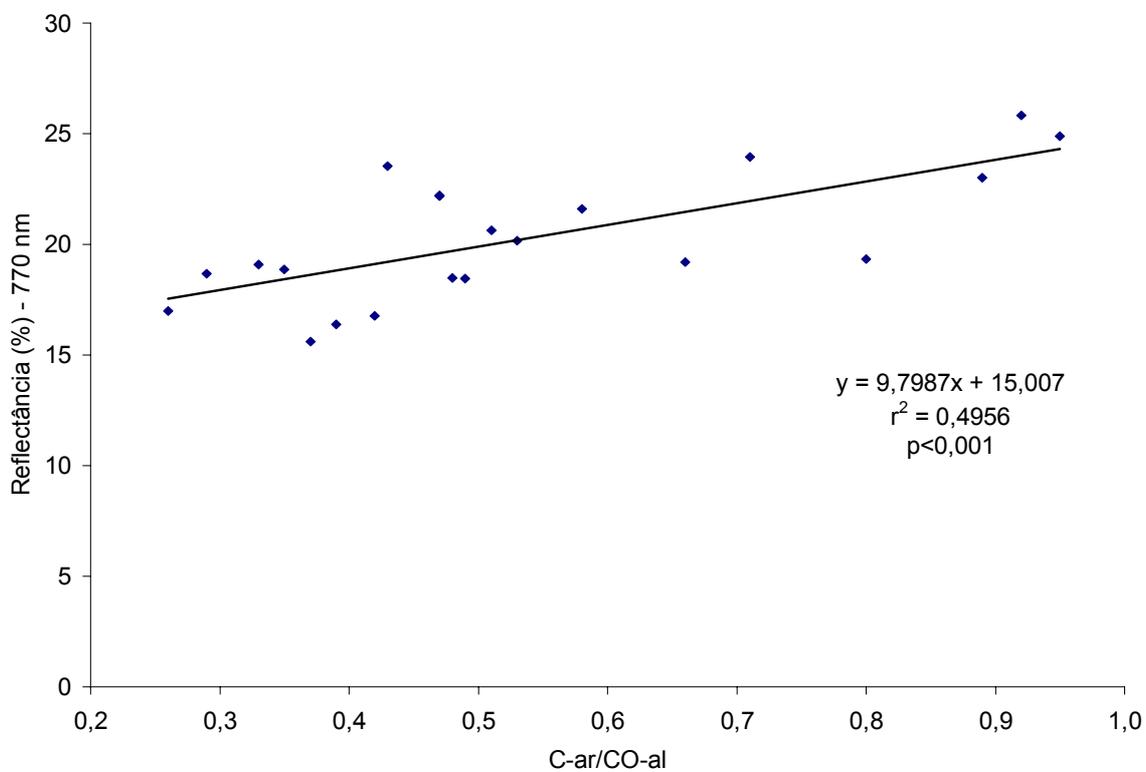


FIGURA 57. Relação entre reflectância (770 nm) e o índice C-ar/CO-al para todos os horizontes dos Latossolos do RS.

Os solos LAd e LAw quando analisados em conjunto (Apêndice 6), obtiveram boas correlações entre reflectância e areia, silte e argila, sendo as mesmas significativas na região do visível. O Fe_t e o Fe_d também apresentaram correlações com a reflectância sendo significativas na região do infravermelho próximo e infravermelho médio. Não houve correlação significativa com o Fe_o . Os teores de matéria orgânica foram significativos quando correlacionados com a reflectância apenas em 600 nm sendo que as correlações com os grupos de carbono e com os índices de humificação não foram significativas na maioria dos pontos medidos no espectro óptico e merecem estudos mais detalhados, assim como comentado para os Latossolos do RS. Um maior número de repetições de campo devem ser realizadas, incluindo outras classes de solos representativas das áreas do Brasil Central e Amazônia.

3.6 CONCLUSÕES

O índice de aromaticidade e o índice C-ar/CO-al apresentam elevada correlação entre si e os mesmos podem ser utilizados como indicadores do grau de humificação para os Latossolos estudados. Ao contrário do que foi observado nos demais solos, o C-aromático decresce ao longo do perfil do solo LAd indicando a presença de estruturas menos aromáticas e, portanto em menor estágio de humificação. A maior humificação no horizonte superficial no perfil LAd pode estar associado ao elevado teor de matéria orgânica e ao grande aporte de material orgânico na superfície do solo, além da intensa atividade microbiológica que ocorre nos solos da Amazônia.

Quando analisados apenas os horizontes superficiais dos Latossolos do RS, as correlações entre a reflectância e os teores de areia, silte e argila,

teores de Fe_t e Fe_o e teores de matéria orgânica foram elevadas nos comprimentos de onda acima de 900 nm. A relação $Gt/(Gt+Hm)$ apresentou correlação significativa nos comprimentos de onda de 470, 540 e 600 nm mostrando serem estes intervalos os melhores para explicar o comportamento de goethita e hematita nos solos. Os diferentes grupos de carbono presentes na matéria orgânica do solo não apresentaram correlação significativa com a reflectância.

A remoção da matéria orgânica com H_2O_2 aumentou consideravelmente a reflectância do solo, ressaltando principalmente as feições em 900 nm típicas da presença de óxidos de ferro. Os solos goethíticos apresentam uma feição típica em 450 nm, sendo que a mesma pode ser mascarada pela presença de matéria orgânica. Esta feição em 450 nm pode diferenciar solos goethíticos de solos hematíticos.

O índice IK_i pode ser aplicado para estimar a relação $Kt/(Kt+Gb)$ no solo LAw. Neste solo, este índice obtido através do espectro de reflectância foi bem correlacionado com o índice $Kt/(Kt+Gb)$ obtido por difratometria de raios x.

Os Latossolos do RS apresentam reflectância média semelhantes nos 13 pontos ao longo de todo espectro óptico. O solo LVd-1 pode ser distinguido dos demais principalmente devido às diferenças na granulometria, teor de matéria orgânica e óxidos de ferro. Os solos LAw e LAd são semelhantes entre si, em relação a reflectância média e se distinguem dos Latossolos do RS. A exceção é em relação ao solo LVd-1 que devido a sua alta reflectância apresenta comportamento semelhante ao solo LAw na faixa de 1050 a 1750 nm. Todos os solos estudados seriam melhores separados se fossem considerados os horizontes individualmente.

Incluindo todos os horizontes dos Latossolos do RS eles apresentaram correlações significativas com os dados analíticos estudados, mostrando que a técnica de espectrorradiometria do solo é uma promissora ferramenta para identificação e quantificação de determinadas características do solo. As correlações significativas entre reflectância e os grupos de carbono da matéria orgânica obtidos por espectroscopia de RMN ^{13}C são dependentes do teor de matéria orgânica. As correlações obtidas com os índices de humificação parecem ser promissoras e merecem um estudo mais detalhado, incluindo aí uma maior repetição dos dados de campo. Sugerimos medidas da radiometria utilizando espectrorradiômetros com esfera integradora que permite a utilização de pequenas quantidades de amostra, como as frações ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas, proveniente de fracionamento químico da matéria orgânica, e também da matéria orgânica concentrada do solo obtida com tratamento com HF 10%.

Os solos LAd e LAw quando analisados em conjunto obtiveram boas correlações entre reflectância e os teores de areia, silte e argila, principalmente na região do visível. O Fe_t e Fe_d apresentaram correlações significativas na região do infravermelho próximo e infravermelho médio. Os teores de matéria orgânica apresentaram correlação significativa apenas na região de 600 nm. As correlações com os grupos de carbono e com os índices de humificação não foram significativas na maioria dos pontos medidos no espectro óptico.

Para futuros trabalhos, sugere-se a realização de várias leituras da radiometria em laboratório para a mesma classe de solo, para obtenção de índices calibrados que possam ser extrapolados para classes de solos semelhantes.

4 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ABBAS, A.H.; SWAIN, P.H.; BAUMGARDNER, M.F. Relating organic matter and clay content to multispectral radiance of soils. **Soil Science**, Baltimore, v.114, p.477-485, 1972.
- ALMEIDA, J. A.; KÄMPF, N.; KLAMT, E. Amidas e hidrazina na identificação de caulinita desordenada em solos Brunos subtropicais do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.16, p.169-175, 1992.
- ALMEIDA, J. A.; MAÇANEIRO, K. C.; KLAMT, E.; Mineralogia da fração argila de solos vermelhos com horizontes superficiais brunados do Planalto de Lages-SC. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.815-828, 2000.
- AMELUNG, W.; FLACH, K. W.; ZECH, W. Climatic effects on soil organic matter composition in the Great Plains. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.61, p.115-123, 1997.
- ANDERSON, D. W. Pedogenesis in the grassland and adjacent forests of the Great Plains. **Advances in Soil Science**, New York, v. 7, p.53-93, 1987.
- ARSHAD, M. A.; SCHNITZER, M. Chemical characteristics of humic acids from five soils in Kenya. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v.52, p.11-16, 1989.
- BALDOCK, J. A; OADES, J. M.; WATERS, A. G. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p. 1-42, 1992.
- BALDOCK, J. A.; PRESTON, C. M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear resonance. In: McFEE, W. W.; KELLY, J. M. (Eds) **Carbon forms and functions in forest soils**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 89-117.
- BALDOCK, J. A; OADES, J. M.; SKENE, T. M. et al. Assessing the extend of decomposition of natural organic materials using solid-state ¹³C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.35, p.1061-1083, 1997.
- BALDOCK, J. A.; SKJEMSTAD, J. O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.31, p.697-710, 2000.
- BARRON, V.; TORRENT, J. Use of the Kulbelka-Munk theory to study the influence of iron oxide on soil color. **Journal of Soil Science**, Ottawa, v.37, p.449-510, 1986.

- BAUMGARDNER, M. F.; KRISTOF, S.J.; JOANNSEN, C.J.; ZACHARY, A. L. Effects of organic matter on the multispectral properties of soils. **Proceedings Indiana Academy of Science**, Brookville, v.79, p.413-22, 1970.
- BECK, R.H.; ROBINSON, B.F.; McFEE, W.H.; PETERSON, J.B. **Spectral characteristics of soils related to the interaction of soil moisture, organic carbon and clay content**: LARS Information note. West Lafayette: Purdue University, 1976.
- BEDIDI, A.; CERVELLE, B.; MADEIRA NETTO, J.S.; POUGET, M. Moisture effects on visible spectral characteristics of lateritic soils. **Soil Science**, Baltimore, v.153, n.2, p.129-141, 1992.
- BEN-DOR, E.; INBAR, Y.; CHEN, Y. The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and short wave infrared region (400-2500) during a controlled decomposition process. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.61, p.1-15, 1997.
- BEN-DOR, E.; IRONS, J. R.; EPEMA, G. F. Soil Reflectance. In: RENCZ, A. N. **Remote sensing for the earth sciences**. New York: J. Wiley & Sons, 1999. p.111-188.
- BOGNOLA, I. A. **Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos**. Viçosa: UFV, 1995. 205 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- BOWERS, S.A.; HANKS, R.J. Reflectance of radiant energy from soils. **Soil Science**, Baltimore, v.100, p.130-138, 1965.
- BOWERS, S.A.; SMITH, S.J. Spectrophotometric determination of soil water content. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.36, p.978-980, 1972.
- CARVALHO JÚNIOR, I.A. **Influência da mineralogia e da matéria orgânica na agregação, cor e radiometria de solos altamente intemperizados de Minas Gerais**. Viçosa: UFV, 2000. 184 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.
- CHEN, J.S.; CHIU, C.Y. Effect of topography on the composition of soil organic substances in a perhumid sub-tropical mountain forest ecosystem in Taiwan. **Geoderma**, Amsterdam, v.96, p.19-30, 2000.
- CIPRA, J.E.; BAUMGARDNER, M.F.; STONER, E.R.; McDONALD, R.B. Measuring radiance characteristics of soil with a field spectroradiometer. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.5, p.1014-1017, 1971.
- COLEMAN, T.L.; MONTGOMERY, O.L. Soil moisture, organic matter and iron content effect on the spectral characteristics of selected vertisols and

- alfisols in Alabama. **Photogrammetric Engineering and Remote Sensing**, Falls Church, v. 53, p.1659-63, 1987.
- COLEMAN, T.L.; AGBU, P.A.; MONTGOMERY, O.L.; GAO, T.; PRASAD. Spectral band selection for quantifying selected properties in highly weathered soils. **Soil Science**, Baltimore, v.151, p.355-361, 1991.
- CONDIT, H.R. The spectral reflectance of American soils. **Photogrammetric Engineering**, Falls Church, v.36, p.955-966, 1970.
- CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.51, p.153-158, 1987.
- DAI, K.H.; JOHNSON, C. E. Applicability of solid-state ^{13}C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. **Geoderma**, Amsterdam, v.93, p.289-310, 1999.
- DAÍ, X. Y.; PING, C. L.; CANDLER, R.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. Characterization of soil organic matter fractions of Tundra soils in Arctic Alaska by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.65, p.87-93, 2001.
- DALAL, R.C.; HENRY, R.J. Simultaneous determination of moisture, organic carbon and total nitrogen by infrared reflectance spectrometry. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.50, p.120-123, 1986.
- DALMOLIN, R.S.D.; GONÇALVES, C.N.; KLAMT, E.; DICK, D.P. **Comportamento espectral dos solos de uma topossequência típica da Depressão Central do RS**. 2002 (não publicado).
- DEMATTÊ, J.A.M. **Relações entre dados espectrais e características físicas, químicas e mineralógicas de solos desenvolvidos de rochas eruptivas**. Piracicaba: ESALQ, 1995. 264 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Solos e nutrição de plantas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.
- DEMATTÊ, J.A.M.; GARCIA, G.J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.63, p.327-342, 1999.
- DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos**. 1986. 196 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.
- DICK, D. P., KÄMPF, N. Comparação da extração de ferro com HCl 6N, H₂SO₄ 1:1 e ditonito-citrato-bicarbonato de sódio em horizontes B latossólicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.10, p.75-80, 1988.

- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. ver. atualiz. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p. il. (EMBRAPA/CNPS-RJ. Documentos, 1).
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: EMBRAPA, 1999. 412p. il. (EMBRAPA/CNPS-RJ. Documentos, 5).
- EPHIPHANIO, J.C.N.; FORMAGGIO, A.R.; VALERIANO, M.M.; OLIVEIRA, J.B. **Comportamento espectral de solos do estado de São Paulo**. São José dos Campos: INPE, 1992. 131p.
- ESCADAFAL, R.; GIRARD, M.C.; COURAULT, D. Munsell soil color and soil reflectance in the visible spectral bands of LANDSAT MSS and TM data. **Remote Sensing Environment**, New York, v.27, p.37-46, 1989.
- ESCADAFAL, R. Soil spectral properties and their relationships with environmental parameters – examples from arid regions. In: HILL, J.; MÉGIER, R. (Eds.) **Imaging spectrometry: a tool for environmental observations**. Dordrecht: Kluwer Academic, 1994.
- FANNING, D.S.; FANNING, M.C.B. **Soil: morphology, genesis and classification**. New York: J. Wiley & Sons, 1989. 395p.
- FERNANDEZ, R.N.; SCHULZE, D.G. Calculation of soil color from reflectance spectra. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.51, p.1277-1282, 1987.
- FONTES, M.P. F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols: Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.55, p.1143-1149, 1991.
- FORMAGGIO, A.R.; EPIPHANIO, J.C.N.; VALERIANO, M.M.; OLIVEIRA, J.B. Comportamento espectral (450-2450 nm) de solos tropicais de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.20, p.467-474, 1996.
- FRANZLUEBBERS, A.J.; HANEY, R.L.; HONEYCUTT, M.A. et al. Climatic influences on active fractions of soil organic matter. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 33, p.1103-1111, 2001.
- GALVÃO, L.S. **Litoestratigrafia de reflectância espectral e uma abordagem quantitativa para análise de espectros**. São Paulo: USP, 1994. 191 f. Tese (Doutorado em Geofísica) – Instituto Astronômico e Geofísico, Departamento de Geofísica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
- GALVÃO, L.S.; VITORELLO, I.; FORMAGGIO, A.R. Relationship of spectral reflectance and color among surface and subsurface horizons of tropical soil profiles. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.61, p.24-33, 1997.

- GALVÃO, L.S.; VITORELLO, I. Role of organic matter in obliterating the effects of iron on spectral reflectance and colour of Brazilian tropical soils. **International Journal of Remote Sensing**, London, v.19, p.1969-1979, 1998.
- GALVÃO, L.S.; PIZZARRO, M.A.; EPIPHANIO, J.C.N. Variations in reflectance of tropical soils: Spectral-chemical composition relationships from AVIRIS data. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.75, p.245-255, 2001.
- HENDERSON, T.L.; SZILAGYI, A.; BAUMGARDNER, M.F.; CHEN, C.T.; LANDGREBE, D.A. Spectral band selection for classification of soil organic matter content. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.53, p.1778-1784, 1989.
- HENDERSON, T.L.; BAUMGARDNER, M.F.; FRANZMAIER, D. P.; STOTT, D.E.; COSTER, D.C. High dimensional reflectance analysis of soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.865-872, 1992.
- HILL, J; SCHÜTT, B. mapping complex patterns of erosion and stability in dry Mediterranean ecosystems. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.74, p. 557-569, 2000.
- HUNT, G.R.; SALISBURY, J.W. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I. Silicate minerals. **Modern Geology**, New York, v.1, p.283-300, 1970.
- HUNT, G.R.; SALISBURG, J.W.; LENHOFF, C.J. Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III Oxides and hydroxides. **Modern Geology**, New York, v.1, p.195-205, 1971.
- HUNT, G.R. Electromagnetic radiation: the communication link in remote sensing. In: SIEGAL, B.S.; GILLESPIE, A.R. (Eds.). **Remote Sensing in Geology**. New York: J. Wiley & Sons, 1980. p. 5-45.
- INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE WORKING GROUP RB. **World Reference Base for Soil Resources**: Introduction. Leuven : Acco: ISRIC; Rome : FAO, 1998a. 165p.
- INTERNATIONAL SOCIETY OF SOIL SCIENCE WORKING GROUP RB. **World Reference Base for Soil Resources**: Atlas. Leuven : Acco: ISRIC; Rome: FAO, 1998b. 79p.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**: advanced course. 2.ed. Madison: Wisconsin University, 1965. 991p.
- JACKSON, R.D.; CLARKE, T.R.; MORAN, S. Bidirectional calibration results for 11 spectralon and 16 BaSO₄ reference reflectance panels. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.40, p.231-239, 1992.
- JENNY, H. **Factors of soil formation**. New York: McGraw-Hill, 1941. 281p.

- KÄMPF, N.; KLAMT, E. Mineralogia e gênese de Latossolos (Oxisols) e solos Podzólicos da Região Nordeste do Planalto Sul-Riograndense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.2, p.68-73, 1978.
- KÄMPF, N. **Die eisenoxid mineralogie einer klimasequenz von böden aus eruptiva in Rio Grande do Sul, Brasilien**. Freising: Technischen Universität München, 1981. 217 f. Tese (Doutorado) - Technischen Universität München, Freising, 1981.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.30, p.401-408, 1982.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.29, p.27-39, 1983.
- KÄMPF, N.; CURTI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: SBCS, 2000. v.1, p.107-138.
- KER, J. C.; RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos Brunos subtropicais do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.14, p.215-255, 1990.
- KER, J. C. **Mineralogia, sorção e dessorção de fosfato, magnetização e elementos traços de Latossolos do Brasil**. Viçosa : UFV, 1995. 181 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1995.
- KERN J.S. Spatial patterns of soil organic carbon in the contiguous United States. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.58, p.439-455, 1994.
- KLAMT, E.; VAN REEUWIJK, L. P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of Ferralsols and related soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.573-587, 2000.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: J. Wiley & Sons, 1954. 716p.
- KNICKER, H.; LÜDEMANN, H. D. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.23, p.329-341, 1995.
- KNICKER, H.; HATCHER, P.G.; SCARONI, A.W.A solid-state ¹⁵N NMR spectroscopic investigation of the origin of nitrogen structures in coal. **International Journal Coal Geology**, Amsterdam, v.32, p.255-278, 1996.

- KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p.243-70, 1997.
- KÖGEL-KNABNER, I.; ZECH, W.; HATCHER, P.G.; Chemical composition of the organic matter in forest soil: the humus layer. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v.151, p.331-340, 1988.
- KÖGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as input to soil organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.34, p.139-162, 2002.
- KOSMAS, C. S.; CURI, N.; BRYANT, R.B.; FRANZMEIER, D. P. Characterization of iron oxide minerals by second-derivate visible spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.401-405, 1984.
- KRISHNAN, P.; ALEXANDER, J.D.; BUTLER, B. J.; HUMMEL, J. W. Reflectance technique for predicting soil organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.1282-1285, 1980.
- LEE, K. S.; LEE, G. B.; TYLER, E. J. Determination of all characteristics from Thematic Mapper data of a cropped organic-inorganic soil landscape. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, p.1100-1104, 1988.
- LEMOES, R.C.; SANTOS, R.D. **Manual de descrição e coleta de solos a campo**. 3. ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo : EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1996. 83p.
- LINDBERG, J. D.; SNYDER, D. G. Diffuse reflectance spectra of several clay minerals. **American Mineralogist**, Washington, v.57, p.485-493, 1972.
- LOBELL, D.B.; ASNER, G.P. Moisture effects on soil reflectance. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.66, p.722-727, 2002.
- MACEDO, J. Os solos da região dos Cerrados. In: ALVAREZ, V.H.; FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. (Eds.). **O solo nos grandes domínios morfoclimáticos do Brasil e o desenvolvimento sustentado**. Viçosa: SBCS: Universidade Federal de Viçosa, 1996. p.135-156.
- MADEIRA NETTO, J. S. **Etude quantitative des relations constituants mineralogiques – reflectance diffuse des latosols brésiliens. Applications à l'utilisation pedologique des données satellitaires TM (région de Brasilia)**. Paris: Université Pierre et Marie Curie, 1991. 238 f. These (Doctorat) - Université Pierre et Marie Curie, U.F.R. des Sciences de la Terre, Paris, 1991.
- MADEIRA NETTO, J.; BEDIDI, A.; CERVELLE, B.; POUGET, M.; FLAY, N. Spectral (MIR) determination of kaolinite and gibbsite contents in Lateritic soils. **C.R. Academy Science**, Paris, serie IIA, p.119-128, 1995.

- MADEIRA NETTO, J.; BEDIDI, A.; CERVELLE, B.; POUGET, M.; FLAY, N. Visible spectrometric indices of hematite (Hm) and goethite (Gt) content in lateritic soils: the application of a Thematic Mapper (TM) image for soil-mapping in Brasilia, Brazil. **International Journal of Remote Sensing**, London, v.18, p.2835-2852, 1997.
- MARTIN NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopy indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 81, p. 305-311, 1998.
- MATHEWS, H. L.; CUNNINGHAM, R.L.; PETERSEN, G.W. Spectral reflectance of selected Pennsylvania soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.37, p.421-424, 1973a.
- MATHEWS, H.L.; CUNNINGHAM, R.L.; CIPRA, J.E.; WEST, T.R. Application of multispectral remote sensing to soil survey research in southeastern Pennsylvania. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v.37, p.88-93, 1973b.
- MATHIEU, R.; POUGET, M.; CERVELLE, B.; ESCADAFAL, R. Relationships between satellite-based radiometric indices simulated using laboratory reflectance data and typic soil color of an arid environment. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.66, p.17-28, 1998.
- MATTIKALLI, N.M. Soil color modeling for the visible and near-infrared bands of Landsat sensors using laboratory spectral measurements. **Remote Sensing of Environment**, New York, v.59, p.14-28, 1997.
- MEHRA, O.P.; JACKSON M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays and Clay Mineral Conference**, London, v.7, p. 317-327, 1960
- MELVILLE, M.D.; ATKINSON, G. Soil color: its measurement and its designation in models of uniform color space. **Journal of Soil Science**, Ottawa, v.36, p.495-512, 1985.
- MESQUITA FILHO, M.V.; TORRENT, J. Phosphate sorption as related to mineralogy of a hydrosequence of soils from the Cerrado region (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v.58, p.107-123, 1993.
- MILTON, E.J. Principles of field spectroscopy. **International Journal of Remote Sensing**, London, v.8, p.1807-1827, 1987.
- MONTGOMERY, O.L. **An investigation of the relationship between spectral reflectance and chemical, physical and genetic characteristics of soil**. West Lafayette: Purdue University, 1976. 148 f. Thesis (PhD) - Purdue University, West Lafayette, 1976.
- NOVO, E.M.L.M. **Sensoriamento Remoto: Princípios e aplicações**. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 308 p.

- OADES, J.M. The retention of organic matter in soils. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.5, p.35-70, 1988.
- OBUKOV, A.I.; ORLOV, D.S. Spectral reflectivity of the major soil groups and possibility of using diffuse reflection in soil investigation. **Soviet Soil Science**, Washington, v.1, p.174-184, 1964.
- PARFITT, R.L.; THENG, B.K.G.; WITTON, J.S.; WHITTON, T.G. Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. **Geoderma**, Amsterdam, v.75, p.1-12, 1997.
- PAUL, E.A.; CLARCK, E.E. **Soil microbiology and biochemistry** 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996. 340p. Cap. 6: Carbon cycling and soil organic matter.
- PETERSCHMITT, E.; FRITSCH, E.; RAJOT, J.L.; HERBILLON, A.J. Yellowing, bleaching and ferritisation processes in soil mantle of the Western Ghats, South India. **Geoderma**, Amsterdam, v.74, p.235-53, 1996.
- PHILIPS ANALYTICAL X-RAY ALMELO. **Automatic powder diffraction: version 3.6g**. Amsterdam: Philips, 1995.
- PILLON, C.N. **Alterações no conteúdo e qualidade da matéria orgânica do solo induzidas por sistemas de cultura em plantio direto**. 2000. 232 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.
- POST D.F.; LEVINE, S.J.; BRYANT, R.B.; MAYS, M.D.; BATCHILY, A.K.; ESCADAFAL, R.; HUETE, A.R. Correlations between field and laboratory measurements of soil color. In: BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. (Eds.). **Soil Color**. Madison: SSSA, 1993. p.35-49. (Special Publication, 31).
- POST, D.F.; HORVATH, E.H.; LUCAS, W.M.; WHITE, S.A.; EHASZ, M.J.; BATCHILY, A.K. Relations between soil color and landsat reflectance on semiarid rangelands. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.58, p.1809-1816, 1994.
- POST, D.P.; FIMBRES, A.; MATTHIAS, A.D.; SANO, E.E.; ACCIOLY, L.; BATCHILY, A.K.; FERREIRA, L.G. Predicting soil albedo from soil color and spectral reflectance data. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.64, p.1027-1234, 2000.
- PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, Baltimore, v.161, p.144-166, 1996.
- QUIDEAU, S.A.; ANDERSON, M.A.; GRAHAM, R.C.; CHADWICK, O.A.; TRUMBORE, S.E. Soil organic matter processes: characterization by ¹³C NMR and ¹⁴C measurements. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.138, p.19-27, 2000.

- RESENDE, M. **Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil**. West Lafayette: Purdue University, 1976. 237 f. Thesis (PhD) - Purdue University, West Lafayette, 1976.
- SAGGAR, S., PARSHOTAM, A.; SPARLING, G.P., FELTHAM, C.W., HART, P.B.S. ^{14}C – labeled ryegrass turnover and residence times in soils varying in clay content and mineralogy. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.28, p.1677-1686, 1996.
- SCHAEFER, J.; STEJSKAL, E.O. carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at magic angle. **Journal of the American chemical Society**, Washington, v.98, p.1031-1032, 1976.
- SCHMIDT, M.W. I.; KNICKER, H.; HATCHER, P.G. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, p. 319-328, 1997.
- SCHULZE, D.G. The influence of aluminum on iron oxides. VIII. Unit cell dimensions of Al substituted goethites and estimation of Al of them. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.32, p.36-44, 1984.
- SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides. X. Properties of Al substituted goethites. **Clays Minerals**, London, v.19, p.521-529, 1984.
- SCHULZE, D.G.; NAGEL, J.L.; VAN SCOYOC, G. E.; HENDERSON, T.L.; BAUMGARDNER, M.F.; STOTT, D.E. Significance of organic matter in determining soils colors. In. BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. (Eds.). **Soil Color**. Madison: SSSA, 1993. p.71-90. (Special Publication, 31).
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v.105, p.194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. Relations between iron oxides, soil color and soil formation. In. BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. (Eds.). **Soil Color**. Madison: SSSA, 1993. p.51-69. (Special Publication, 31).
- SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R.W.; TAYLOR, R.M.; LEWIS, D.G. The influence of aluminum on iron. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, Boulder, v.27, p.105-112, 1979.
- SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B.A., SCHWERTMANN, U. (Eds.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Nato Advanced Study Institute, 1988. p.203-250. (NATO 451 studies)

- SCHWERTMANN, U., KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science**, Baltimore, v.139, p.344-350, 1985.
- SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S.B. (Eds.). **Minerals in Soil Environments**. Madison: SSSA, 1989. p. 379-438.
- SHEPHERD, K.D.; WALSH, M.G. Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.66, p. 988-998, 2002.
- SHERMAN, D.M.; WAITE, T.D. Electronic spectra of Fe oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV. **American Mineralogist**, Washington, v.70, p.1262-1269, 1985.
- SHIELDS, J.A.; PAUL, E.A.; ARNAUD, R.J.; HEAD, W.K. Spectrophotometric measurement of soil color and its relationship to moisture and organic matter. **Canadian Journal Soil Science**, Ottawa, v.48, p.271-280, 1968.
- SKJEMSTAD, J.O.; FROST, R.L.; BARRON, P.F. structural units in humic acids from south-eastern Queensland soils as determined by ¹³C NMR spectroscopy. **Australian Journal Soil Research**, Collingwood, v.21, p.539-547, 1983.
- SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; NEWMAN, R.H. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid-state ¹³C CP/MAS NMR study. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v. 32, p.1215-1229, 1994.
- SORENSEN, L.H. The influence of clay on the rate of decay of amino acid metabolites synthesized in soils during decomposition of cellulose. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.7, p.171-177, 1975.
- SOUZA, G.A. **Estudo comparativo de propriedades de Latossolos do Brasil**. , 1979. 214 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1979.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, and reactions**. 2. ed. New York: J. Wiley & Sons, 1994. 496p.
- STONER, E.R. **Physicochemical, site and bi-directional reflectance factor characteristics of uniformly moist soils**. West Lafayette: Purdue University, 1979. 132 f. Thesis (PhD) - Purdue University, West Lafayette, 1979.
- STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F. Data acquisition through remote sensing. In: BEATTY, M.T.; PETERSEN, G.W.; SWINDALE, L.D. (Eds.). **Planning the uses and management of land**. Madison: Soil Science Society of America, 1986. p.159-185.

- STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F.; BIEHL, L.L.; ROBINSON, B. F. **Atlas of soil reflectance properties**. West Lafayette: Purdue University, 1980. 75p.
- STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F.; WEISMILLER, R.A.; BIEHL L.L.; ROBINSON, B. F. Extension of laboratory-measured soil spectra to field conditions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.44, p.572-574, 1980.
- STONER, E.R.; BAUMGARDNER, M.F. Characteristic variations in reflectance of surface soils. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.45, p.1161-1165, 1981.
- STONER, E.; DERKSEN, I.; MACEDO, J. Discriminação espectral de Latossolos do Planalto Central brasileiro. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.26, p.1599-1606, 1991.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L. et al. **Methods of soil analysis: Part 3. Chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p.1011-1069.
- TATE, K.R. Assessment, based on a climosequence of soils in tussock grasslands, of soil carbon storage and release in response to global warming. **Journal of Soil Science**, Ottawa, v.43, p.697-707, 1992.
- TATE, K.R.; CHURCHMAN, G.J. Organo-mineral fractions of a climosequence of soils in New Zealand Tussock grasslands. **Journal of Soil Science**, Ottawa, v.29, p.331-339, 1978.
- TORRENT, J., SCHWERTMANN, U.; FETCHER, H.; ALFEREZ, F. Quantitative relationships between soil color and hematite content. **Soil Science**, Baltimore, v.136, p.354-8, 1983.
- TORRENT, J.; BARRÓN, V. Laboratory measurements of soil color: theory and practice. BIGHAM, J.M.; CIOLKOSZ, E.J. (Eds.). **Soil Color**. Madison: SSSA, 1993. p.21-33. (Special Publication, 31).
- VEEMAN, W.S. Nuclear magnetic resonance, a simple introduction to the principles and applications. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p.225-242, 1997.
- VINOGRADOV, B.V. Remote sensing of the humus content of soils. **Soviet Soil Science**, Washington, v.1, p.114-123, 1981.
- VITORELLO, I.; GALVÃO, L.S. Spectral properties of geologic materials in the 400 to 2500 nm range: Review for applications to mineral exploration and lithologic mapping. In: POUGET, M.J.; GUYOUT, G. (Eds.). **Spectral properties and remote sensing of soils and rocks**. Photo interpretation. Paris: Eska, 1996. v.34, p.77-96. Special issue.

WATTEL-KOEKKOEK, E.J.W.; VAN GENUCHTEN, P.P.L.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, p.27-49, 2001.

WESTIN, F.C.; FRAZEE, C.J. Landsat data, its use in a Soil Survey Program. **Soil Science Society America Journal**, Madison, v.40, p.81-89, 1976.

ZECH, W.; HAUMAIER, L.; KÖGEL-KNABNER, I. Changes in aromaticity and carbon distribution of soil organic matter due to pedogenesis. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.81, p.179-186, 1989.

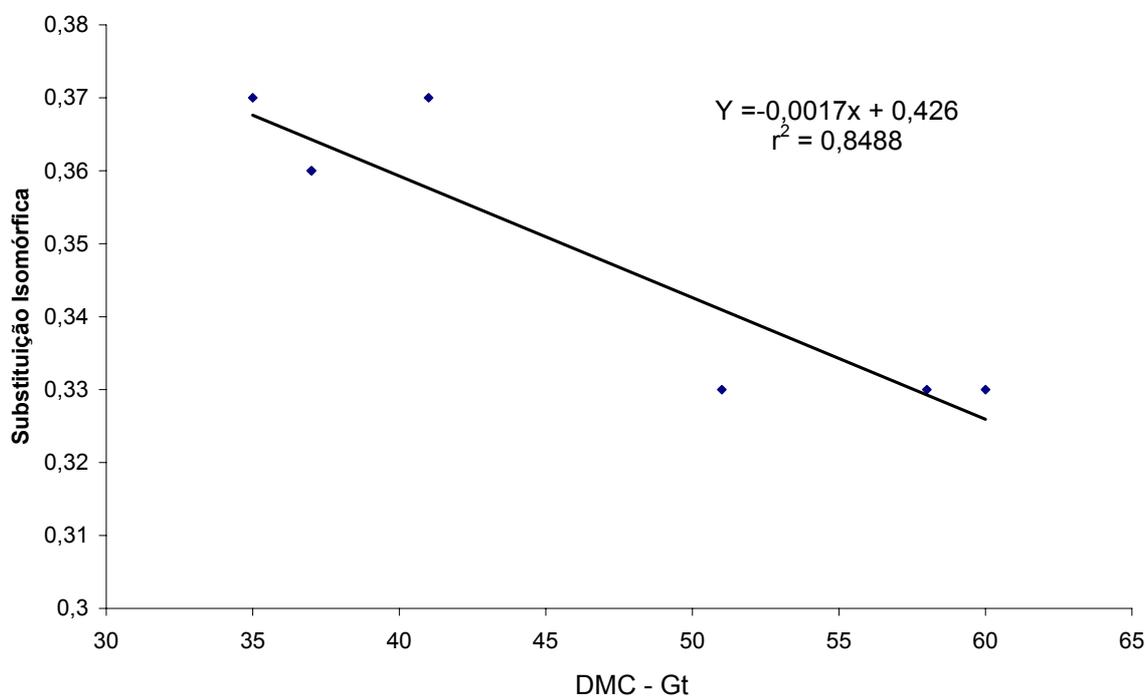
ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v.79, p.117-161, 1997. Special Issue.

ZHANG, X.; AMELUNG, W.; YUAN, Y.; ZECH, W. Amino sugar signature of particle-size fractions in soils of the native prairie as affected by climate. **Soil Science**, Baltimore, v.163, p.220-229, 1998.

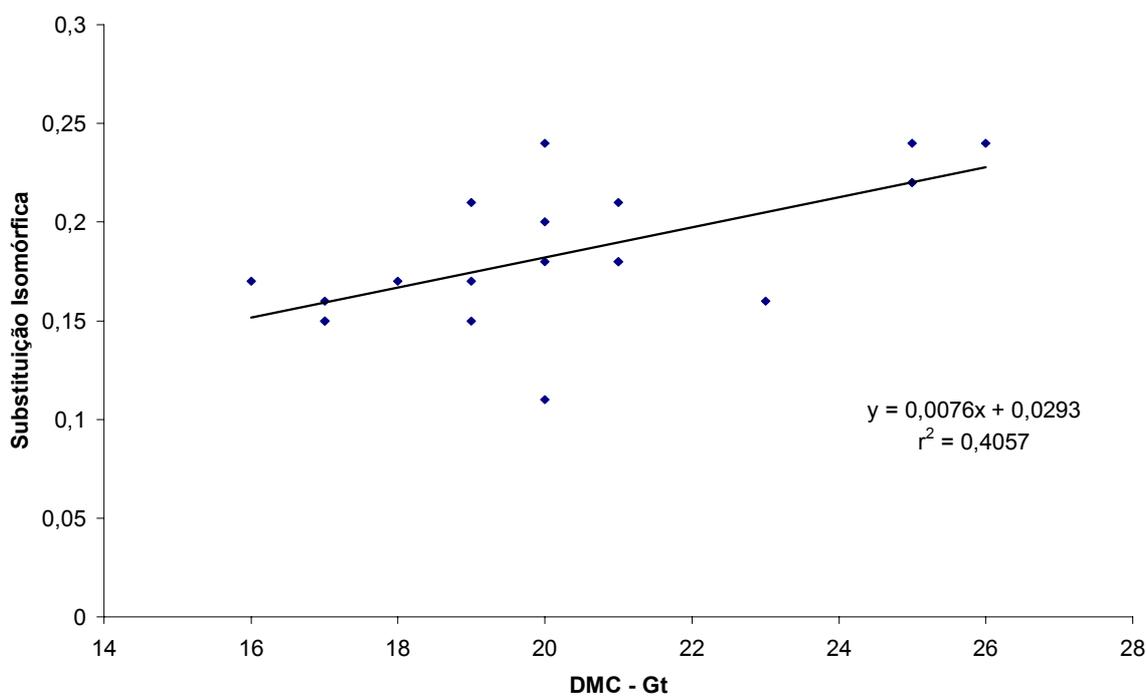
5. APÊNDICES

Apêndice 1. Razão DMC_{Gt11}/DMC_{Gt110} e razão DMC_{Hm110}/DMC_{Hm01} dos solos estudados

Solo	Horizonte	DMC_{Gt11}/DMC_{Gt110}	DMC_{Hm110}/DMC_{Hm012}
LVd-1	A	0,56	0,48
	AB	0,72	0,51
	BA	0,69	0,54
	B	0,64	0,52
LVd-2	A	--	1,25
	AB	--	0,78
	BA	--	0,76
	B	--	1,12
LVdf-1	A	0,82	0,56
	AB	0,89	0,53
	BA	0,83	0,56
	B	0,9	0,77
LVdf-2	A	1,17	0,56
	AB	1	0,61
	BA	0,88	0,48
	B	0,84	0,00
LBd	A1	0,71	--
	A2	0,75	--
	AB	0,84	--
	BA	0,76	--
	B	0,74	--
LAW	A	0,34	--
	AB	0,38	--
	BA	0,43	--
	B	0,43	--
LAd	A	0,40	--
	AB	0,52	--
	B	0,51	--



Apêndice 2. Correlação entre substituição isomórfica e dimensão média dos cristalitos na goethita para os Solos LAW e LAd



Apêndice 3. Correlação entre substituição isomórfica e dimensão média dos cristalitos na goethita para os Latossolos do RS

Apêndice 4. Correlações e regressões entre características dos horizontes A dos solos LVd-1, LVd-2, LVdf-1, LVdf-2 e LBd e a reflectância.

Dependente (y)	r	r ²	Regressão	Independente (x)
Areia	0,9228	0,8516	$y = 15,9195+0,0102x$	900
	0,9822	0,9647	$y = 17,0198+0,0141x$	1050
	0,9714	0,9437	$y = 17,7726+0,0165x$	1250
	0,9812	0,9627	$y = 16,6870+0,0194x$	1550
	0,9862	0,9725	$y = 16,4163+0,0218x$	1750
	0,9893	0,9787	$y = 16,0607+0,0242x$	2050
	0,9910	0,9820	$y = 14,6855+0,0195x$	2200
	0,9926	0,9852	$y = 15,2606+0,0243x$	2250
	0,9942	0,9885	$y = 14,4625+0,0215x$	2400
Silte	-0,9184	0,8434	$y = 24,4232-0,0185x$	900
	-0,9759	0,9524	$y = 28,7324-0,0255x$	1050
	-0,9663	0,9338	$y = 31,5256-0,0300x$	1250
	-0,9774	0,9554	$y = 32,8055-0,0352x$	1550
	-0,9841	0,9685	$y = 34,5630-0,0396x$	1750
	-0,9872	0,9746	$y = 36,2165-0,0440x$	2050
	-0,9841	0,9685	$y = 30,8738-0,0353x$	2200
	-0,9930	0,9861	$y = 35,5218-0,0443x$	2250
	-0,9914	0,9829	$y = 32,3972-0,0391x$	2400
Argila	-0,9230	0,8519	$y = 28,1686-0,0227x$	900
	-0,9760	0,9525	$y = 33,8247-0,0311x$	1050
	-0,9671	0,9353	$y = 37,5188-0,0366x$	1250
	-0,9734	0,9476	$y = 39,7456-0,0427x$	1550
	-0,9753	0,9512	$y = 42,2843-0,0478x$	1750
	-0,9776	0,9557	$y = 44,7752-0,0531x$	2050
	-0,9838	0,9678	$y = 37,9036-0,0430x$	2200
	-0,9767	0,9539	$y = 43,9823-0,0531x$	2250
	-0,9809	0,9621	$y = 39,9933-0,0472x$	2400
Fet	-0,8717	0,7598	$y = 27,4903-0,0664x$	1050
	-0,8435	0,7115	$y = 29,8918-0,0763x$	1250
	-0,8668	0,7513	$y = 31,0298-0,0908x$	1550
	-0,8831	0,7799	$y = 32,6839-0,1036x$	1750
	-0,8918	0,7953	$y = 34,2047-0,1158x$	2050
	-0,8867	0,7863	$y = 29,2367-0,0926x$	2200
	-0,9099	0,8280	$y = 33,6632-0,1182x$	2250
	-0,9115	0,8308	$y = 30,7876-0,1048x$	2400
	Feo	-0,8777	0,7704	$y = 23,7548-1,6857x$
-0,8950		0,8011	$y = 27,5347-2,2280x$	1050
-0,9059		0,8206	$y = 30,2902-2,6751x$	1250
-0,9125		0,8326	$y = 31,3179-3,1236x$	1550
-0,9171		0,8411	$y = 32,8700-3,5128x$	1750
-0,9152		0,8375	$y = 34,2743-3,8808x$	2050
-0,8973		0,8051	$y = 29,1650-3,0607x$	2200
-0,9196		0,8457	$y = 33,5570-3,9007x$	2250
-0,9035		0,8164	$y = 30,4980-3,3932x$	2400

Apêndice 4. Continuação...

Dependente (y)	r	r ²	Regressão	Independente (x)
Matéria orgânica	-0,9037	0,8166	y = 25,0172-0,1462x	900
	-0,9681	0,9373	y = 29,6205-0,2029x	1050
	-0,9430	0,8892	y = 32,4021-0,2344x	1250
	-0,9530	0,9083	y = 33,8237-0,2747x	1550
	-0,9598	0,9212	y = 35,7134-0,3095x	1750
	-0,9673	0,9356	y = 37,5620-0,3454x	2050
	-0,9729	0,9466	y = 32,0598-0,2794x	2200
	-0,9746	0,9499	y = 36,9016-0,3481x	2250
	-0,9839	0,9681	y = 33,7646-0,3112x	2400
Gt/Gt+Hm	0,8031	0,6450	y = 2,6325+1,6191x	470
	0,9303	0,8654	y = 3,3475+4,1562x	540
	0,8508	0,7239	y = 8,4218+4,0655x	600
C-aromático	0,8123	0,6599	y = -8,4612+1,7407x	2400
Aromaticidade	0,7979	0,6367	y = -8,4333+1,5202	2400
Índice Quideau	0,8000	0,6400	y = -0,9667+58,5177	2400

Apêndice 5. Teor de matéria orgânica para os solos LVd-1, LVd-2 e LVdf-1 coletados a diferentes profundidades e sob diferente vegetação

Solo	Profundidade (cm)	Vegetação	Matéria Orgânica (g Kg ⁻¹)	Símbolo
LVd-1	0 – 5	campo nativo	9,1	LVd-1 (0-5)
LVd-1	0 – 5	mata nativa	32,1	LVd-1 (0-5)
LVd-1	0 - 20	mata nativa	20,4	LVd-1 (0-20)
LVd-2	0 – 5	campo nativo	15,6	LVd-2 (0-5)
LVd-2	0 – 5	mata nativa	39,1	LVd-2 (0-5)
LVd-2	0 - 20	mata nativa	21,4	LVd-2 (0-20)
LVdf-1	0 – 5	campo nativo	39,0	LVdf-1 (0-5)
LVdf-2	0 – 5	mata nativa	63,6	LVdf-2 (0-5)
LVdf-2	0 - 20	mata nativa	45,5	LVdf-2 (0-20)

Apêndice 6. Correlações e regressões entre características dos solos LAw e LAd e a reflectância.

Dependente (y)	r	r ²	Regressão	Independente (x)
Areia	-0,7004	0,4905	y = 25,50475-0,09361x	471
	-0,8721	0,7606	y = 45,97690-0,18098x	540
	-0,9470	0,8969	y = 67,71813-0,27559x	600
	-0,8152	0,6645	y = 71,93160-0,22282x	770
Silte	-0,8027	0,6443	y = 36,38919-0,12709x	471
	-0,7901	0,6242	y = 57,35723-0,19422x	540
	-0,6899	0,4760	y = 74,17575-0,23784x	600
	-0,6743	0,4547	y = 82,04478-0,21836x	770
Argila	0,7552	0,5704	y = -27,53090+0,05897x	470
	0,8769	0,7690	y = -51,32144+0,10630x	540
	0,8971	0,8048	y = -74,07388+0,15249x	600
	0,7915	0,6264	y = -44,80860+0,12638x	770
Fet	-0,7577	0,5741	y = 60,20556-0,43899x	900
	-0,8488	0,7205	y = 62,77296-0,46058x	1050
	-0,7864	0,6185	y = 69,01104-0,43684x	1250
	-0,8611	0,7415	y = 68,76077-0,48410x	1550
	-0,7524	0,5661	y = 63,30822-0,33615x	1750
	-0,7050	0,4970	y = 50,38064-0,21644x	2050
	-0,9848	0,9699	y = 45,83844-0,46735x	2250
	-0,8289	0,6870	y = 28,51191-0,15954x	2400
Fed	-0,7732	0,5979	y = 54,08174-0,41066x	900
	-0,8433	0,7112	y = 55,97806-0,41945x	1050
	-0,7710	0,5945	y = 62,39579-0,39257x	1250
	-0,8610	0,7413	y = 61,71002-0,44368x	1550
	-0,7378	0,5444	y = 58,22075-0,30217x	1750
	-0,6819	0,4650	y = 47,01896-0,19192x	2050
	-0,9778	0,9561	y = 38,93431-0,42533x	2250
	-0,7313	0,5348	y = 25,63082-0,12903x	2400
Mat. orgânica	-0,6714	0,4508	y = 37,54391-0,33197x	600
C-alquil	0,7599	0,5774	y = 0,55004+1,00903x	2250
C-aromático	-0,7537	0,5680	y = 29,45534-0,95995x	470
	0,7868	0,6191	y = 13,79846+0,52815	2200
C-carboxílico	-0,6714	0,4508	y = 40,95552-1,87295x	2200
Aromaticidade	0,7943	0,6309	y = 13,20735+0,49900x	2200
Índice Quideau	-0,8138	0,6623	y = 32,02795-51,6919x	470
	-0,7150	0,5112	y = 47,48931-70,5057x	540
	0,8753	0,7661	y = 12,05944+29,2981x	2200

RESUMO BIOGRÁFICO

Ricardo Simão Diniz Dalmolin, filho de Lino Dalmolin e Jussara Maria Diniz Dalmolin, nasceu em 18 de Dezembro de 1964 em Santa Maria, Rio Grande do Sul. Casou-se com Viviane Terezinha Sebalhos Dalmolin em 1988 e tem três filhos: Riane Cristine Sebalhos Dalmolin, Ricardo Simão Diniz Dalmolin Júnior e Henrique Sebalhos Dalmolin. Em 1983 ingressou no curso de Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria, graduando-se como Engenheiro Agrônomo em 1987. De Fevereiro de 1988 à Fevereiro de 1989 trabalhou na Empresa Adubos Trevo, fixando residência em Nova Andradina - MS. Em Março de 1989 iniciou seus estudos de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal de Santa Maria, concluindo-o em 1991. De março de 1990 a abril de 1993 foi professor do Departamento de Solos da Universidade de Passo Fundo, sendo que em Maio de 1993 assumiu como professor Assistente no Departamento de Solos da Universidade Federal de Pelotas. Desde 1994 atua como professor no Departamento de solos da Universidade Federal de Santa Maria. O curso de doutorado em Ciência do Solo na Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi iniciado em Março de 1998, sendo concluído em Agosto de 2002. No período de Agosto a Novembro de 2000 participou do programa doutorado sanduíche, convênio CAPES-DAAD no Instituto de Solos da Technische Universität München (TUM) em Freising Weinsteffen, Alemanha.