

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes
espódicos na planície costeira do Estado de São Paulo**

Josiane Millani Lopes

**Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas**

**Piracicaba
2010**

Josiane Millani Lopes
Engenheiro Agrônomo

**Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes
espódicos na planície costeira do Estado de São Paulo**

Orientador:
Prof. Dr. **PABLO VIDAL TORRADO**

**Dissertação apresentada para obtenção do título
de Mestre em Ciências. Área de concentração:
Solos e Nutrição de Plantas**

**Piracicaba
2010**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Lopes, Josiane Millani

Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes espódicos na planície costeira do Estado de São Paulo / Josiane Millani Lopes. - - Piracicaba, 2010.
108 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.
Bibliografia.

1. Drenagem 2. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear 3. Espodossolos
Horizontes do solo 5. Húmus 6. Matéria orgânica do solo 7. Restinga I. Título

CDD 631.417
L864c

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

Dedico aos meus pais, João e Lucinei, simplesmente por tudo.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária, pela infra-estrutura e apoio na realização das análises espectroscópicas.

Ao meu orientador e mestre Prof. Dr. Pablo Vidal Torrado, por todos os anos de orientação, desde a iniciação científica, pelo apoio e confiança, ensinamentos, amizade e, sobretudo, pela generosidade, paciência e confiança.

Ao pesquisador da Embrapa Solos-RJ Maurício Rizzato Coelho pelo auxílio técnico e contribuição científica nas diversas etapas do desenvolvimento desta pesquisa, bem como pela concessão das amostras para a realização do presente trabalho e pela amizade.

À Vanda Moreira Martins por todo o auxílio para a realização do presente trabalho, e, sobretudo pela amizade e carinho.

À Marta González-Pérez pelas discussões e auxílio técnico durante a realização deste trabalho.

Aos profs. Drs. Ladislau Martin-Neto, Débora M. B. P. Milori, Wilson Tadeu Lopes e ao Dr. Marcelo L. Simões da EMBRAPA – Instrumentação Agropecuária de São Carlos, pelo auxílio na realização e interpretação dos dados espectroscópicos; e ao prof. Dr. Peter Buurman do grupo Ciência do Sistema Terra da Universidade de Wageningen – Holanda, pelas discussões e auxílio no início do trabalho.

Ao prof. Dr. Plínio Barbosa de Camargo do CENA/ESALQ pela colaboração com as análises elementares e pela atenção.

Aos Professores do Departamento de Ciência do Solo - ESALQ/USP pelos conhecimentos transmitidos, amizade e contribuição à minha formação, em especial aos professores Drs. Antonio Carlos de Azevedo, Álvaro Pires, Carlos Eduardo Pellegrino Cerri, Luis Reinaldo Ferraciú Alleoni e Miguel Cooper.

Ao técnico Luiz Silva do Departamento de Ciência do Solo – ESALQ/USP pela atenção e apoio nas atividades de laboratório, e pelos vários anos de amizade.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo - ESALQ/USP, em especial à Célia, Martinha, Marta e Cristina.

Aos meus amigos de convívio, Raphael, Alexandre, Ingrid, Rodrigo, Gabriel, José Ricardo, Marina, e aos que estão um pouco mais distantes, em especial a Márcia e Fernando, pela enorme amizade.

À minha amiga e companheira Ana Lúcia Micelli pelo convívio diário, conselhos e momentos de descontração.

À grande amiga e companheira de todas as horas Roberta Nogueira pela grande amizade e carinho.

Aos amigos do Departamento de Ciência do Solo, Sabrina, Anderson, Neilo, Elisa, Joice, Fabrício, Simone, Suzana, Rodnei, Gustavo, Rodrigo, Carol, Thalita, Luiza, Diana, Máisa, Adriana, Sueli, Sâmala, Raul, Edson, Osvaldo, Sérgio, Mariana e Diogo, e aos que já estão um pouco mais distantes, em especial ao Gean e Adilson, pela convivência e amizade.

Aos meus pais, Lucinei Millani Lopes e João Lopes, pelo amor incondicional, pelo exemplo de vida a seguir e pelo incentivo na busca dos meus objetivos.

Aos meus irmãos Américo Millani Lopes, Anderson Millani Lopes e Laís Fernanda Millani Lopes, pelo amor e amizade.

A todos os meus familiares: avó, tios e tias, primos e primas pelo enorme incentivo.

A todas as pessoas que colaboraram, direta ou indiretamente, para a realização desta pesquisa.

Muito obrigado!

"E quando você quer alguma coisa, todo o Universo
conspira para que você realize seu desejo"

Em "*O Alquimista*", de Paulo Coelho

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT.....	13
LISTA DE FIGURAS.....	15
LISTA DE TABELAS.....	19
1 INTRODUÇÃO.....	21
2 DESENVOLVIMENTO.....	23
2.1 Revisão Bibliográfica.....	23
2.1.1 Planície litorânea.....	23
2.1.2 Espodossolos.....	25
2.1.3 Caracterização das SH.....	28
2.1.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	29
2.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	30
2.1.3.3 Espectroscopia de Fluorescência.....	31
2.1.4 Trabalhos relacionados à gênese dos Espodossolos em clima tropical.....	33
2.1.5 Espodossolos: tempo e drenagem.....	34
2.2 Material e Métodos.....	37
2.2.1 Caracterização da área de estudo.....	37
2.2.2 Caracterização das amostras.....	40
2.2.3 Fracionamento químico das SH.....	42
2.2.3.1 Procedimentos de fracionamento químico das SH.....	44
2.2.3.2 Procedimento de purificação dos AF.....	45
2.2.3.3 Preparação das membranas para diálise de AH e AF.....	47
2.2.3.4 Fracionamento quantitativo das SH.....	48

2.2.3.5 Teste de pureza: determinação do teor de cinzas	49
2.2.4 Análise Elementar	50
2.2.5 Datações	50
2.2.6 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN).....	51
2.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	52
2.2.8 Espectroscopia de Fluorescência	52
2.3 Resultados e Discussão	53
2.3.1 Fracionamento quantitativo das SH	53
2.3.3 Composição elementar e teor de cinzas	57
2.3.4 Datações	61
2.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	62
2.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	67
2.3.7 Espectroscopia de Fluorescência	78
3 CONSIDERAÇÕES FINAIS	83
REFERÊNCIAS	87
APÊNDICES.....	99

RESUMO

Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes espódicos na planície costeira do Estado de São Paulo

A evolução da planície costeira do Estado de São Paulo foi influenciada por eventos de transgressões e regressões do mar durante o Quaternário e suas características resultam da interação da dinâmica dos processos geológico-geomorfológicos que agiram continuamente durante esses eventos. Os solos de maior ocorrência nesse ambiente, genericamente chamado de restinga, são os Espodossolos, caracterizados pela presença de horizonte espódico (Bh ou Bhm). São poucos os estudos científicos relacionadas à gênese destes solos em regiões tropicais, assim como há poucos estudos detalhados avaliando as características e a composição química da matéria orgânica (MO) presente nestes solos, bem como as suas relações com a transcorrência do tempo e as condições de drenagem. Os municípios paulistas de Cananéia e Bertioga foram selecionados para o desenvolvimento desta pesquisa devido à presença de diferentes unidades sedimentares e de vegetação remanescente. A caracterização dos ácidos húmicos (AH) extraídos dos horizontes dos diferentes perfis de Espodossolos com o emprego de técnicas espectroscópicas como Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C , Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Fluorescência, bem como o fracionamento quantitativo das substâncias húmicas (SH), foram realizadas com o objetivo de se conseguir um maior detalhamento da matéria orgânica (MO) presente nesses solos e, a partir daí, relacionar os resultados com a estabilidade do carbono e o tempo de residência médio (TRM) da MO. A principal hipótese testada foi a de que os perfis com a MO com maior TRM teriam os maiores conteúdos de compostos mais recalcitrantes e as condições de drenagem dos perfis poderia interferir nas concentrações e características desses compostos. Neste âmbito, os principais resultados relacionados com os objetivos foram: (a) independente do perfil, os espectros de RMN de ^{13}C dos AH apresentaram uma tendência de diminuição das porcentagens de alquil C e O-alifáticos e aumento de aromáticos, carboxílicos e carbonílicos em profundidade; (b) os perfis mais antigos foram os que apresentaram as maiores concentrações de compostos mais recalcitrantes, principalmente nos horizontes subsuperficiais (Bh e Bhm), essa inferência pode indicar que com a transcorrência do tempo a MO presente tende a sofrer alterações na sua composição e se tornar mais recalcitrante; (c) as condições de drenagem e a presença ou não de horizonte cimentado (Bhm) pode, de certa forma, estabelecer uma diferenciação na distribuição das frações húmicas ao longo dos perfis.

Palavras-chave: Horizontes espódicos; Caracterização de Substâncias Húmicas; Tempo de Residência Média; Drenagem

ABSTRACT

Characterization and Evolution of humic substances of spodic horizons in the coastal plain of São Paulo State

The evolution of the coastal plain of São Paulo State was influenced by transgressions and regressions events of the sea during the Quaternary and their characteristics result from the interaction of the dynamics of geological-geomorphological processes that acted continuously during these events. The soils of higher occurrence in this environment, generically called restinga, are Espodosolos, have characterized by the presence of spodic horizon (Bh or Bhm). Few scientific studies related to the genesis of these soils in tropical regions, as there are few detailed studies assessing the characteristics and chemical composition of organic matter (OM) present in these soils and their relations with the transcurrent time and conditions drainage. The municipalities of Cananéia and Bertioga were selected for this research due to the presence of different sedimentary units and the remaining vegetation. The characterization of humic acids (HA) extracted from different horizons of Espodosolos profiles with the use of spectroscopic techniques as Nuclear Magnetic Resonance (NMR) of ^{13}C spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR) and Fluorescence, as well as the quantitative fractionation humic substance (HS) were conducted with the aim of achieving a greater detail of organic matter (OM) present in these soils and, thereafter, to relate the results with the stable carbon and the mean residence time (MRT) of OM. The main hypothesis tested was that the profiles with the OM with higher MRT would have the higher content of recalcitrant compounds and the drainage of the profiles could influence the concentrations and characteristics of these compounds. In this context, the main results related to the aims were: (a) regardless of the profile, the ^{13}C NMR spectra of the HA showed a tendency to decrease the percentage of alkyl C and O-aliphatic and increased aromatic, carboxyl and carbonyl in depth; (b) older profiles showed the highest concentrations of the more recalcitrant compounds, especially in the subsurface horizons (Bh and Bhm), this inference may indicate that with the transcurrent time the OM tends to change in its composition and becomes more recalcitrant; (c) the drainage and the presence or absence of cemented horizon (Bhm) can somehow make a difference in the distribution of humic fractions along the profiles.

Keywords: Spodic horizons; Characterization of Humic Substances; Mean Residence Time; Drainage

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Localização dos municípios de Cananéia e Bertioga no litoral do Estado de São Paulo (Adptado de Coelho, 2008).....38
- Figura 2 – Fotografia aérea da foz do rio Itaguaré com a sua localização no litoral do município de Bertioga39
- Figura 3 – Imagens mostrando (a) detalhe da praia de Itaguaré no município de Bertioga e (b) a vegetação predominante na mesma área40
- Figura 4 – (a) Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúrico, A moderado, textura arenosa, bem drenado; (b) Perfil P10 - ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado; (c) Perfil P30 - ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúrico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado; (d) Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado41
- Figura 5 – Diagrama do procedimento de extração de substâncias húmicas (Adaptado de Stevenson, 1994)43
- Figura 6 – Fotos ilustrativas do fracionamento químico das SH. (a) Processo de centrifugação; (b) amostras centrifugadas; (c) ácido húmico precipitado + ácido fúlvico; (d) diálise das amostras; (e) liofilização das amostras e (f) amostras liofilizadas e prontas para serem moídas em almofariz de ágata para posteriores análises espectroscópicas.....46
- Figura 7 – (a) Tubos com amostras recém centrifugadas, nos quais é possível observar o sobrenadante escuro e a areia depositada no fundo do mesmo e (b) apenas a areia já retirada do tubo, mostrando ausência da fração húmica.....47
- Figura 8 – (a) Amostras de AH em cadinhos prontas para serem colocadas em mufla e (b) as mesmas amostras após a queima evidenciando a pouca presença de cinzas.....49

Figura 9 – Linhas de tendências dos conteúdos em porcentagem (%) das frações AH e AF ao longo dos perfis (a) P03, (b) P10, (c) P30 e (d) P04	55
Figura 10 – Razão C/N dos AH extraídos dos horizontes A, Bh e Bhm dos perfis P03, P10, P30 e P04	60
Figura 11 – Razão C/N do solo dos horizontes A, Bh e Bhm perfis P03, P10, P30 dos horizontes A e Bh do perfil P04	60
Figura 12 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A, Bh1 e Bhm1 do perfil P03	64
Figura 13 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A, Bh2 e Bhm do perfil P10	65
Figura 14 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A, Bh e Bhm do perfil P30	66
Figura 15 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A e Bh1 do perfil P04	66
Figura 16 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A, Bh1 e Bhm1 do perfil P03	70
Figura 17 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A, Bh2 e Bhm do perfil P10	71
Figura 18 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A, Bh e Bhm do perfil P30	72
Figura 19 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A e Bh1 do perfil P04....	73
Figura 20 – Porcentagens dos principais grupos constituintes dos AH extraídos dos perfis P03, P10, P30 e P04 obtidos através dos espectros de RMN	76
Figura 21 – Índices (a) A465, (b) I470/I360 e (c) A4/A1 obtidos dos espectros de fluorescência dos AH extraídos dos perfis P03, P10, P30 e P04 segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002), Kalbitz, Geyer e Geyer, (1999) e Zsolnay et al., (1999) respectivamente.....	80

Figura 22 – Espectros de fluorescência obtidos segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002) dos AH extraídos dos perfis (a) P03, (b) P10, (c) P30 e (d) P04.....81

Figura 23 – Espectro de fluorescência obtido segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002) dos AH extraídos dos perfis P03, P10, P30 e P04.....82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Porcentagens de AF e AH e relação AH/AF.....	54
Tabela 2 -	Teores de nitrogênio (N) e carbono (C) expressos em porcentagem (%) e relação C/N das amostras de solo.....	58
Tabela 3 -	Teores de nitrogênio (N) e carbono (C) expressos em porcentagem (%), relação C/N das amostras de AH e teores de cinzas expressos em porcentagem (%).....	59
Tabela 4 -	Idade do material de origem por termoluminescência e idade da MO por radiocarbono dos perfis.....	61
Tabela 5 -	Atribuições das principais bandas no infravermelho de substâncias húmicas (adaptado de Stevenson, 1994).....	63
Tabela 6 -	Áreas integradas dos grupos de carbono determinados por RMN de ¹³ C com VACP/MAS, aromaticidade, alifaticidade e razão O-alquil/C-alquil de ácidos húmicos dos perfis.....	75
Tabela 7 -	Índices A ₄₆₅ (Milori et al., 2002), I ₄₇₀ /I ₃₆₀ (Kalbitz, Geyer, Geyer, 1999) e A ₄ /A ₁ (Zsolnay et al., 1999) obtidos por fluorescência dos ácidos húmicos extraídos dos diferentes perfis.....	79

1 INTRODUÇÃO

Na planície costeira existem vários tipos de ambientes, bem como unidades sedimentares quaternárias. As restingas, que são um dos tipos de ambientes, são importantes para a manutenção da vida terrestre ao longo da costa brasileira (COELHO, 2008).

O termo restinga apresenta várias definições, entre elas a geológica-geomorfológica, a botânica e a ecológica (SUGUIO, 1992). De acordo com Suguio e Tessler (1984), o termo é freqüentemente utilizado para designar desde vários tipos de depósitos litorâneos a feições costeiras, chegando até mesmo a designar um tipo de vegetação. O termo restinga foi aqui aplicado para se referir aos ambientes essencialmente arenosos e de solos pobres da planície costeira, onde se desenvolve uma vegetação genericamente denominada de “vegetação de restinga”.

São poucos os relatos sobre solos costeiros, sob mata de restinga, principalmente se considerarmos a classe de solos de maior ocorrência nesses ambientes: os Espodossolos, que tem a peculiaridade de apresentar um horizonte com acúmulo de matéria orgânica (MO) em subsuperfície. Para esta classe de solos, os processos envolvidos na sua formação, genericamente conhecidos como podzolização, têm sido intensivamente estudados desde o final do século XIX.

Espodossolos ocorrem numa ampla variedade de condições climáticas, desde as florestas boreais até os trópicos (SKJEMSTAD et al., 1992; van BREEMEN; BUURMAN, 2002). No entanto, têm sido extensivamente estudados nos climas temperados do hemisfério norte (van RANST et al., 1997) e ainda são poucos os trabalhos científicos existentes para as condições tropicais, sobretudo para a região costeira do Brasil. No Brasil, os estudos que avaliam a gênese, a evolução das paisagens regionais e a formação dos Espodossolos, relacionam-se predominantemente a condições equatoriais da floresta amazônica, localizados na

bacia do Rio Negro. Tais trabalhos enfatizam os mecanismos envolvidos na transição Latossolo/Espodossolo, comuns naquele local.

Nas regiões costeiras do sudeste brasileiro o material de origem sedimentar dos Espodossolos possui idades relativamente jovens e estes solos podem apresentar uma variabilidade na sua morfologia, de acordo com a drenagem e com outros fatores que influenciam na sua formação, como presença e qualidade da liteira e de horizontes cimentados (ortstein). Assim, a gênese dos Espodossolos costeiros depende da evolução dos ambientes sedimentares marinhos, principalmente dos efeitos das transgressões e regressões marinhas quaternárias, das condições climáticas atuais e pretéritas, bem como da evolução da própria vegetação que os recobre (MOREIRA, 2007; COELHO et al., 2010).

Muitos são os trabalhos publicados de pesquisas que avaliam a gênese de Espodossolos (HEES; LUNDSTRÖM; GIESLER, 2000; BUURMAN; JONGMANS, 2005; BUURMAN et al., 2005; SAUER et al., 2007; BUURMAN et al., 2007) porém boa parte das teorias e mecanismos propostos para explicar e elucidar o processo de podzolização é contraditório ou, mesmo, vários aspectos fundamentais da podzolização ainda continuam não ou pouco entendidos.

Como se trata de um processo que envolve a translocação de MO o conhecimento de suas características, bem como a sua concentração, presente nos horizontes dos Espodossolos é de grande importância.

Para subsidiar a compreensão dos processos pedogenéticos dos Espodossolos desenvolvidos sob vegetação de restinga no Estado de São Paulo, desenvolveu-se o presente trabalho, o qual tem por objetivos caracterizar por meio de técnicas espectroscópicas, as substâncias húmicas (SH) dos horizontes de perfis de Espodossolos, dando ênfase aos horizontes espódicos Bh e Bhm e avaliar a influência do tempo e drenagem na evolução das SH desses horizontes.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Revisão Bibliográfica

2.1.1 Planície litorânea

As variações do nível do mar, ao longo do tempo geológico, têm provocado avanços e recuos das linhas de costa em diferentes partes do mundo, transferindo os sedimentos das regiões costeiras em direção ao continente ou em direção à plataforma interna. Essa incessante troca de energia entre o mar e o continente, resulta na formação de uma série de ambientes costeiros (PEREIRA et al., 2003). A evolução da planície costeira do litoral do Estado de São Paulo não é diferente, é resultado da alternância de seqüências transgressivas e regressivas durante o Quaternário e suas características, por sua vez, resultam da interação dos processos geológico-geomorfológicos e dos processos dinâmicos que agem continuamente durante esses grandes eventos (SUGUIO; MARTIN, 1978).

Ao longo do Quaternário, dois ciclos transgressivos e regressivos modelaram as planícies costeiras brasileiras, conseqüência de oscilações relativas do nível do mar (TESSLER; GOYA, 2005). O primeiro ciclo, de idade pleistocênica (~120.000 anos A.P.), atingiu cotas de cerca de 8 metros acima do nível atual. Este evento foi denominado como Transgressão Cananéia no trecho da costa paulista (SUGUIO; MARTIN, 1978). A partir desse máximo transgressivo pleistocênico, o nível do mar recuou até valores muito abaixo do nível atual, há cerca de 17.000 anos A.P. A partir desse máximo regressivo, o nível relativo do mar foi submetido a uma nova elevação, tendo atingido há cerca de 7.000 anos A.P., um nível próximo do zero atual (SUGUIO; MARTIN, 1978).

Em termos gerais, o litoral paulista ficou sujeito, no decorrer do Holoceno, à submersão até 5.100 A.P. e, em seguida, à emersão. Com o abaixamento do nível do mar (regressão marinha) ocorreram grandes aportes de areias da plataforma próxima para as praias. Esse material foi parcial ou totalmente retomado pelas correntes de deriva litorânea e transportado até que se deparasse com um obstáculo que

bloqueasse o seu transporte. Formaram-se, assim, as planícies arenosas (cordões de restinga e praias), constituídas pela sucessão de cristas arenosas e cavas (DIAS; SILVA, 1984; FLEXOR et al., 1984), genericamente conhecidas como restingas (SUGUIO; TESSLER, 1984).

A fim de evitar confusões em torno do termo restinga, Souza (2006) propôs para o litoral norte do Estado de São Paulo a denominação de “vegetação de planície costeira e baixa-média encosta” para o conjunto das nove fitofisionomias lá identificadas: Praias e Dunas, Escrube, Entre-Cordões Arenosos, Floresta Baixa de Restinga, Floresta Alta de Restinga, Brejo de Restinga, Floresta Paludosa, Turfeira ou Paludosa sobre Substrato Turfosos e Floresta de Transição Restinga-Encosta.

Segundo Horbe (2004), a formação de Espodossolos em regiões temperadas, dá-se sob florestas de coníferas, já na planície costeira do Estado de São Paulo sob florestas de restinga, sendo necessária a presença de vegetação para o estabelecimento de tais solos.

Os diferentes tipos de vegetação ocorrentes nas restingas brasileiras variam desde formações herbáceas, passando por formações arbustivas, chegando a florestas cujo dossel não ultrapassa 20 metros de altura. Caracterizam-se como um conjunto de ecossistemas variados fitofisionomicamente, refletindo assim diferenças geomórficas, pedológicas e climáticas, além de diferentes etapas sucessionais (SILVA, 1999).

As florestas de restinga ocorrem sobre a planície costeira arenosa e compõem-se de um imenso mosaico de comunidades florísticas, as quais são estruturalmente diferenciadas e condicionadas, principalmente, pelas peculiaridades do solo (grau de saturação hídrica, profundidade do lençol freático, teor de MO, idade e tempo de exposição, entre outros) (MENEZES-SILVA, 1998).

Girardi (2001) em seu mapeamento do uso do solo na Bacia do Rio Itaguapé, definiu os principais tipos fisionômicos com base em: altura, dossel, grau de homogeneidade das copas, tipo de sedimento associado e grau de alteração da vegetação, descrevendo-os através de diagramas de perfil e apresentou uma nomenclatura própria para as fitofisionomias encontradas.

A Floresta Alta de Restinga, sob a qual predominantemente assentam-se os Espodossolos (MOREIRA, 2007), é constituída por uma vegetação mais alta que a as

outras fitofisionomias, com dossel fechado, podendo atingir 20 m de altura, com plantas emergentes que ultrapassam os 28 m. Os diâmetros dos troncos maiores podem ultrapassar 15 cm. Essa fitofisionomia também apresenta grandes quantidades de bromélias no chão, como *Bromelia antiacantha*, *Nidularium inocentii* e *Vriesia ensiformes*. Há a presença de subosque, e é nessa vegetação que começam a aparecer *Euterpe edulis* (palmito), *Podocarpus sellovii*, *Quina glasiiovii*. Também aumenta o número de epífitas, principalmente de orquídeas e bromeliáceas, podendo ocorrer *Clusia cruiva* como epífita (LOPES, 2007).

Segundo resultados encontrados por Lopes (2007) em levantamento florístico, algumas das principais espécies que compõem a Floresta Alta de Restinga são *Anaxagorea dolichocarpa*, *Calyptranthes grandifolia*, *Cattleya* sp., *Habenaria* sp., *Maxillaria* sp., *Miconia cinnamomifolia*, *Psychotria deflexa* e *Staurogine mandiocana*.

2.1.2 Espodossolos

São poucos os estudos científicos sobre os solos costeiros sob mata de restinga, principalmente se considerarmos a classe de solos de maior ocorrência nesses ambientes: os Espodossolos.

Em geral os Espodossolos são caracterizados pela sucessão de três horizontes: um superficial mais escuro (A); seguido de um horizonte E eluvial, intemperizado de cor branco acinzentado, enriquecido com quartzo e com menor conteúdo de cátions que o material de origem; e finalmente, horizonte B iluvial, que apresenta cor entre preta e marrom avermelhada (“cor de café”) e contém, além de fases cristalinas, combinações amorfas de MO, Fe e/ou Al (CHESWORTH; MACIAS-VASQUEZ, 1985; LUNDSTRÖM; van BREEMEN; BAIN, 2000a). O horizonte B espódico pode ser classificado, tanto em função dos compostos iluviais dominantes como pelo grau de cimentação, em Bs, Bhs, Bh e Bhm (“ortstein”). O horizonte Bh é caracterizado por ter iluviação dominante de complexos MO-Al, com pouca ou nenhuma evidência de Fe iluvial, já o “ortstein” ou Bhm é caracterizado por sua forma consolidada

A escassez de estudos sobre Espodossolos no Brasil levou esta ordem a ser uma das menos estruturadas no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos

(EMBRAPA, 2006). Utiliza-se de critérios derivados da *World reference base for soil resources* (WRB) (FAO, 2006) e da *Soil Taxonomy* (ESTADOS UNIDOS, 1999). Os Espodossolos são conhecidos como Podzols segundo a *World reference base for soil resources* e Spodosols segundo o *Soil Taxonomy*.

Várias teorias têm sido propostas para explicar a formação dos Espodossolos (DE CONINCK, 1980; ANDERSON et al., 1982; LUNDSTRÖM et al., 2000b; BUURMAN; JONGMANS, 2005). No entanto, aspectos como a mobilização, a migração e o acúmulo de MO com ou sem metais como Al e Fe no horizonte B desses solos, em ambientes tropicais, ainda não estão totalmente elucidados (HEES; LUNDSTRÖM; GIESLER, 2000).

A podzolização é o processo de formação que origina os Espodossolos. Este processo é caracterizado pelo transporte em solução de MO associada ou não a Fe e Al dos horizontes superficiais aos mais profundos do solo, consistindo das fases de mobilização e de imobilização desses componentes (van BREEMEN; BUURMAN, 2002).

Das teorias existentes para explicar a formação dos horizontes espódicos, as mais aceitas consideram que os processos de migração e acumulação nos Espodossolos requerem a presença de substâncias que são móveis no perfil sob certas condições, mas que perdem a mobilidade sob outras condições, sendo assim transportadas pelo perfil, acumulando-se e originando o horizonte B espódico em subsuperfície (DE CONINCK, 1980; BUURMAN; JONGMANS, 2005).

Buurman e Jongmans (2005) consideram que as principais explicações dos processos envolvidos na gênese desses solos são: **(1)** mobilização de complexos organo-metálicos não saturados dos horizontes A ou E, seguido de precipitação no horizonte B após saturação do complexo por metais (teoria do fulvato); **(2)** transporte de géis de alofana e proto-imogolita, com subsequente precipitação no horizonte B e adsorção no húmus móvel (teoria da proto-imogolita); e **(3)** formação *in situ* de imogolita/alofana no horizonte B por processos de intemperismo decorrente da ação do ácido carbônico e subsequente ou concomitante precipitação de ácidos fúlvicos (AF) nos precipitados ricos do horizonte B (teoria do fulvato-bicarbonato).

Na teoria da adsorção-precipitação, considera-se que os ácidos orgânicos de alto peso molecular produzidos nos horizontes superficiais (A e/ou O), ao serem translocados pelo perfil formam complexos com Fe e Al, originando o horizonte eluvial E. Como a adição de metais (Fe e Al) nesses compostos é contínua durante o processo de migração, quando uma determinada razão carbono/metalo é alcançada, estes complexos organo-metálicos se precipitam formando o horizonte B espódico. No entanto, na teoria da biodegradação, considera-se que os ácidos orgânicos de baixo peso molecular ao serem decompostos pelos microrganismos durante sua migração pelo perfil, liberam os íons de Fe e Al formando os minerais tipos imogolita e ferrihidrita que vão se acumular no horizonte B espódico (LUNDSTRÖM et al., 2000b).

A gênese de horizontes espódicos cimentados (ortstein) ainda não é totalmente entendida (KACZOREK et al., 2004). A maioria dos trabalhos considera que o complexo metal-MO translocado é essencial para a gênese do ortstein (DE CONINCK, 1980; MACKEAGUE; WANG, 1980; KACZOREK et al., 2004) e que é necessário um período de dessecação para o seu endurecimento (ANDRIESSE, 1968/1969; DE CONINCK, 1980; KACZOREK et al., 2004). Portanto, processos físicos e químicos parecem estar relacionados à gênese do ortstein, primeiro (químico) com a mobilização da MO complexada com Al; segundo pela dessecação (física), a qual pode ser promovida ou intensificada pelas raízes. É provável que ciclos freqüentes e curtos de umedecimento e secagem sejam mais eficazes que o completo dessecação do perfil na formação do ortstein, pois as oscilações do lençol freático podem promover condições mais adequadas de umedecimento e secagem ao longo do ano, promovendo a precipitação da MO na superfície dos constituintes grossos que compõem o solo (fração areia) assim como nos poros, preenchendo-os totalmente (COELHO, 2008).

Apenas os Espodossolos mais evoluídos costumam apresentar ortstein, desde que as condições de drenagem atual favoreçam sua permanência: se mal drenados permanecem nas paisagens atuais e se mostram de colorações marrom escuro ou negro, de baixo croma (Bhm); se bem drenados manifestam horizontes ortstein mais claros, sobretudo em profundidade, com algum conteúdo de ferro (Bsm), o que lhes imprime tons amarelados na base do perfil (COELHO, 2010).

Bronick et al. (2004), baseando-se em estudos realizados nos Estados Unidos e Canadá, afirmam que alguns milhares de anos são requeridos para cimentar horizontes espódicos. No entanto, é de se supor que, além do tempo, condições ambientais adequadas desempenham papel preponderante na formação e manutenção desses horizontes, fato já constatado por vários autores (PAGÉ; GUILLET; 1991; SKJEMSTAD et al.; 1992; KACZOREK et al., 2004).

2.1.3 Caracterização das SH

A MO exerce papel fundamental no processo de formação dos espodossolos, sendo composta por SH que são produtos da degradação oxidativa e subsequente humificação do material orgânico (STEVENSON, 1994; AIKEN et al., 1979; SUTTON; SPOSITO, 2005). As SH são substâncias orgânicas quimicamente complexas, amorfas, geralmente escuras, hidrofílicas, ácidas e parcialmente aromáticas (SCHNITZER, 1982), e são constituídas por compostos que possuem grande variedade de grupos funcionais (carboxílicos, hidroxilas, fenólicos, carbonilas, etc.). No laboratório pode ser fracionada conforme suas características relativas quanto à solubilidade em meio ácido ou alcalino, ou seja, ácidos húmicos (insolúveis em pH ácido), ácidos fúlvicos (solúvel tanto em pH básico quanto ácido) e humina (insolúvel em ambas as condições).

O estudo das SH é possível utilizando-se técnicas espectroscópicas como Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (SENESI et al., 1991; BRAVARD; RIGHI, 1991; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004; MAFRA et al., 2007; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008), as quais possibilitam o estudo da estrutura das SH. Outra técnica bastante empregada para o estudo de SH é a Fluorescência, através da qual é possível estimar o seu grau de humificação (MILORI et al., 2002; BAYER et al., 2002), permitindo a elucidação de diferentes aspectos de reatividade e estrutura química da MO do solo.

2.1.3.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido tem sido uma das ferramentas mais utilizadas recentemente para caracterizar a estrutura da matéria orgânica do solo, permitindo identificar os grupos funcionais de carbono (KÖGEL-KNABNER, 1997), levando a um melhor entendimento da interação da fração orgânica com a fração mineral além de originar índices utilizados para estimar seu grau de humificação. É uma poderosa ferramenta que permite não só estudar a estrutura, mas também caracterizar a MO por sua origem e natureza (LOBARTINI; TAN, 1988).

A espectroscopia de RMN de ^{13}C consiste essencialmente na aplicação de um campo eletromagnético com frequência variável em amostras de interesse, a excitação do núcleo do estado fundamental para um estado de energia mais alto resulta na absorção de radiação a uma frequência própria (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Um espectro de RMN de ^{13}C é um registro gráfico das frequências dos picos de absorção contra suas intensidades, sendo que as intensidades dessas linhas estão relacionados com a estrutura da molécula (CARVALHO et al., 2004), sendo possível a identificação dos grupos funcionais que compõem a amostra.

Essa técnica vem sendo utilizada em diversos estudos em Espodosolos permitindo melhorar os conhecimentos sobre a composição e a estrutura da MO desses solos e tentar entender um pouco mais dos processos que os originam (SKJEMSTAD et al., 1992; BEYER, 1996; GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008). Wilcken et al. (1997) publicaram evidências fornecidas pela espectroscopia de RMN de ^{13}C sobre a translocação dos complexos da MO pelo perfil. Nesse estudo os autores demonstraram que a MO do horizonte Bh estava composta principalmente por grupos alquil-aromáticos e O-alkil (C de ligninas e carboidratos) procedentes da lignina (intacta e degradada via microbiana) dos restos das plantas do horizonte A.

Em trabalho realizado em Espodosolos na Alemanha, Beyer. (1996) utilizou a técnica de RMN de ^{13}C para elucidar os possíveis efeitos das propriedades do solo, vegetação e manejo na formação e composição da MOS. Já González-Pérez et al. (2008) caracterizaram os AH presentes em três perfis de Espodosolos sob vegetação de restinga no litoral sul do Estado de São Paulo e encontraram similaridades na

composição dos AH ao longo dos perfis estudados evidenciando a translocação vertical através dos mesmos.

2.1.3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A FTIR tem sido extensivamente usada para a pesquisa de SH e tem fornecido considerável entendimento sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais nas SH (BRAVARD; RIGHI, 1991; HORBE et al., 2004; MAFRA et al., 2007). Espectros no infravermelho de SH resultam da absorção da radiação infravermelha por uma mistura complexa de moléculas que são por si próprias multifuncionais. O resultado do espectro de infravermelho contém uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nesta mistura complexa (STEVENSON, 1994). A radiação de infravermelho é a parte do espectro eletromagnético entre a região visível e as microondas. A região de maior interesse para a espectroscopia é de 4000 a 400 cm^{-1} (STEVENSON, 1994).

Os espectros na região do infravermelho das SH geralmente mostram bandas largas provavelmente devido à sobreposição das bandas de absorção dos constituintes individuais da mistura heterogênea de grupos que constituem as SH (ABBT-BRAUN, 1992). As principais bandas de absorção que aparecem nos espectros das frações húmicas estão associadas a:

- 1) Estiramento OH (livre e ligado por pontes de hidrogênio) de alcoóis e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos na região de 3500-3300 cm^{-1} ;
- 2) Estiramento CO de alcoóis e/ou fenóis na região de 1030 e 1180 cm^{-1} , indicando a presença de alcoóis;
- 3) A presença de anéis aromáticos pode ser verificada em razão do estiramento CH também de alquenos e/ou aromáticos acima de 3000 cm^{-1} , banda na região de 1630 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de alquenos e/ou aromáticos e bandas na região de 900 cm^{-1} referente à deformação fora do plano da ligação CH de anéis aromáticos;

4) As bandas de absorção abaixo de 3000 cm^{-1} , que nos espectros aparecem na região de 2930 cm^{-1} , (C-H) aliadas ao estiramento C-C na região de 1420 cm^{-1} indicam a presença de alifáticos;

5) A forte banda na região de 1710 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento C=O de cetonas e/ou ácidos carboxílicos (ROCHA; ROSA, 2003).

A aplicação da técnica espectroscópica FTIR em Espodossolos pode ser vista no trabalho de Bravard e Rigui (1991), no qual fizeram o uso de tal técnica para caracterizar os ácidos húmicos (AH) e os ácidos fúlvicos (AF) de uma topossequência de Latossolos e Espodossolos na região amazônica. Os resultados obtidos indicaram diferenças nas características dos AH e AF, dependendo do horizonte de onde foram extraídos. Nos AH e AF extraídos do horizonte superficial dos Latossolos foram encontradas mais estruturas alifáticas do que os extraídos dos Espodossolos, sendo os AH e AF desses últimos constituídos de moléculas mais condensadas e aromáticas. Por outro lado, o maior grau de aromaticidade e policondensação foram observados nos AH e AF dos horizontes Bh dos Espodossolos localizados no sopé da encosta.

2.1.3.3 Espectroscopia de Fluorescência

Outra técnica que permite avaliar os grupos funcionais é a fluorescência (SENESI et al., 1991, MILORI et al., 2002). Geralmente os espectros de fluorescência permitem diferenciar os AH pela sua natureza e origem (SENESI et al., 1991). Uma intensidade de fluorescência baixa e comprimentos de onda longos, característica típica de AH naturais com independência da origem, podem ser associados a compostos de alto peso molecular que possuem um sistema grande de elétrons π conjugados e anéis aromáticos condensados, substituídos por grupos que atraem os elétrons tais como carbonila e carboxila (SENESI et al., 1991).

A matéria orgânica dissolvida apresenta propriedades óticas e uma parte desse material absorve radiação luminosa e a reemite parcialmente sob a forma de fluorescência. Essa propriedade é relevante nos sistemas orgânicos que apresentam

conjugação (ligações π) e torna essa espectroscopia especialmente importante para a análise de humificação e da capacidade de interação com metais.

Estruturas fluorescentes nativas ou incorporadas às SH constituem apenas uma pequena porção da macromolécula húmica, entretanto sua variedade e a dependência de suas propriedades, de parâmetros moleculares e ambientais moleculares, permitem a obtenção de informações sobre seu comportamento fluorescente e sobre a natureza química das substâncias húmicas (SENESI; LOFFREDO, 1999).

O uso da técnica de fluorescência nos estudos sobre SH está apoiado pela presença estável de várias estruturas fluorescentes intrínsecas a molécula húmica e seus precursores, particularmente anéis aromáticos, fenóis e grupos quinona (SENESI et al, 1991). Algumas metodologias têm sido sugeridas na literatura (ZSOLNAY et al., 1999; KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999; MILORI et al., 2002) no sentido de aplicar esta técnica para avaliação da humificação das SH.

Milori et al. (2002) ao excitarem as substâncias a 465 nm, observaram que esta absorção é mais ressonante com estruturas cuja concentração aumenta com o grau de humificação de ácidos húmicos. A partir desses estudos definiram que a área total sobre o espectro de fluorescência (A_{465}) é proporcional ao grau de humificação. Seus estudos foram realizados com amostras de ácidos húmicos extraídos de diferentes solos brasileiros, sobre condições climáticas distintas e com diferenças texturais e mineralógicas.

Zsolnay et al. (1999) estabeleceram que as moléculas ao se tornarem mais condensadas e humificadas exibem uma resposta à fluorescência específica, a qual pode ser associada a sistemas insaturados conjugados e/ou a núcleos aromáticos (SENESI, 1990.). Assim, Zsolnay et al. (1999) propõem um índice de humificação baseado na razão entre as áreas do último quarto (570-641 nm) dividido pela área do primeiro quarto (356-432 nm).

E por fim na metodologia proposta por Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) os espectros típicos de SH em geral apresentam duas bandas com a intensidade máxima em torno de 360 nm e 470 nm. A partir dessas informações, Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) sugeriram a relação entre as intensidades nesses comprimentos de onda para

avaliar o grau de humificação, sendo altos valores do índice relacionados com núcleos aromáticos.

2.1.4 Trabalhos relacionados à gênese dos Espodossolos em clima tropical

Espodossolos ocorrem sob uma variedade grande de condições em regiões de clima tropical, mais comumente formado em substratos arenosos, ricos em quartzo com precipitação entre 700 e 7200 mm distribuídas ao longo do ano (KLINGE, 1969). A vegetação que cobre esses solos pode incluir estepes, savanas e florestas tropicais, e as condições de drenagem podem variar de excessivamente a pobremente drenado, de acordo com a elevação do lençol freático (KLINGE, 1968).

Existem poucos trabalhos relacionados aos Espodossolos sob clima tropical (KLINGE, 1965; ANDRIESSE, 1968/1969; LUCAS et al., 1984; CHAUVEL; LUCAS; BOULET, 1987; SCHWARTZ, 1988; BRAVARD; RIGHI, 1989; BRAVARD; RIGHI, 1991), sendo esses, na grande maioria, de caracterização.

Apenas alguns poucos trabalhos apresentaram resultados sobre os processos que deram origem a esses solos em áreas tropicais e suas características. Schwartz et al. (1988) fizeram um estudo sobre podzols em Bateke, no Congo, e ajudaram a elucidar algumas hipóteses sobre os processos de formação desses solos na região, concluindo que os solos estudados são solos fósseis, que se formaram em um passado com condições ambientais diferentes das atuais.

Existem ainda alguns trabalhos relacionados à gênese dos Espodossolos ou solos com processo incipiente de podzolização desenvolvidos nos ambientes altimontanos de Minas Gerais (BENITES, 1998; BENITES et al., 1999; BENITES et al., 2001; SÁ, 2000; DIAS et al., 2003) e na região amazônica (LUCAS et al., 1984; BRAVARD; RIGHI, 1989; BRAVARD; RIGHI, 1990; BRAVARD; RIGHI, 1991; HORBE et al., 2004; MAFRA et al., 2007). Alguns desses autores utilizaram técnicas espectroscópicas para caracterizar a MO presente nesses solos. Horbe et al. (2004) estudaram Espodossolos gigantes (com horizonte E com cerca de 6 metros de espessura) na região amazônica, relacionando a geologia e a topografia do local e fazendo o uso da técnica espectroscópica FTIR para tentar entender o processo de

formação desses solos. Concluíram que esses solos estão em estágio avançado de intemperismo, e que a geologia combinada à presença de MO e horizonte Bhm (ortstein) confirmam que esses solos estão relacionados com processos pedogenéticos verticais, com a diferenciação de horizontes e acúmulo de MO gerada por decomposição da liteira e não por sedimentos fluviais ou erosão seletiva de material argiloso. Já Mafra et al. (2007) utilizaram a técnica espectroscópica FTIR para caracterizar os AH presentes em três Espodosolos também na região amazônica, e chegaram a conclusão que apesar de os perfis apresentarem pequenas diferenças em sua morfologia, eles apresentaram similaridade na caracterização dos AH, indicando que a dinâmica da MO nesses três perfis seja semelhante.

Em trabalho ainda na região amazônica, Bravard e Rigui (1990) falaram do papel da podzolização na diferenciação de uma seqüência de solos ao longo de uma encosta, sendo o Espodosolo encontrado na região mais baixa. Este trabalho propôs como objetivo principal somar os resultados encontrados aos dados já existentes na época, para uma melhor compreensão dos processos de podzolização em áreas equatoriais.

Também, poucos expressivos em número, são aqueles publicados para as regiões costeiras do Brasil. Para esses ambientes, estudos acerca da gênese e evolução das paisagens litorâneas e de Espodosolos estão relacionados a alguns trabalhos de tese (GOMES, 1995; ROSSI, 1999; GOMES, 2005; COELHO, 2008) e a artigos deles advindos (GOMES et al. 1998a,b; ROSSI; QUEIROZ NETO, 2001, 2002; GOMES et al., 2007a,b; COELHO et al., 2010). Em trabalho recente González-Pérez et al. (2008) realizaram um estudo com Espodosolos do litoral de São Paulo e utilizaram técnicas espectroscópicas como ^{13}C RMN e FTIR para caracterizar os AH de tais solos, e concluíram que a similaridade na composição dos HA ao longo dos perfis pode ser uma evidência de translocação vertical ao longo dos mesmos.

2.1.5 Espodosolos: tempo e drenagem

Como visto até agora a formação do horizonte Bh e Bhm depende de vários fatores como a presença e a qualidade da vegetação sobrejacente, pluviosidade, drenagem, origem e qualidade do substrato, entre outros.

A decomposição do material orgânico e a formação das SH em Espodosolos, bem como em todos os ambientes, leva algum tempo. Parte das SH presentes nos horizontes Bh e Bhm provém da decomposição da MO superficial, se levarmos em consideração o fator tempo é possível inferir que essa SH subsuperficial possua um tempo de residência média maior que a superficial. Alguns autores fazem o uso da medida radiocarbônica de ^{14}C para estimar o tempo de residência média da MO presente no solo (SCHWARTZ, 1988; PAGÉ; GUILLET, 1991; DALSGAARD; ODGAARD, 2001; RUMPEL; KÖGEL-KNABNER; BRUHN, 2002).

As aplicações dos dados de ^{14}C da matéria orgânica no solo são baseadas na suposição de que as adições e as perdas ocorreram de forma contínua, em um ritmo bastante uniforme ao longo do período de acumulação. Baseado neste pressuposto, o tempo médio de residência (TRM) da MO corresponde praticamente à metade do intervalo desde o início da acumulação. Em outras palavras, se o TRM é 2.000 anos, a acumulação começou 4.000 anos atrás (SCHWARTZ, 1988). Esta interpretação parece ser válida se o acúmulo começou muito recentemente e tem continuado até ao presente. A interpretação não é susceptível de ser válida, no entanto, se a idade estimada por ^{14}C da MO é alta (SCHWARTZ, 1988).

Alguns autores sugerem que o TRM estimado pelo método do ^{14}C e, conseqüentemente, a estabilidade da MO presente no solo, aumenta com a profundidade (SCHARPENSEEL et al 1989; TRUMBORE, 1996; PAUL et al, 1997). Rumpel et al. (2002) relacionaram o TRM estimado pelo método do ^{14}C com a estabilidade da MO em dois solos diferentes, um Podzol e um Cambisol na Alemanha, e seus dados mostraram que a contribuição do C mais estável (mais antigo) aumenta com a profundidade.

A interpretação dos dados obtidos por ^{14}C em solos pode apresentar certos problemas se as condições de adições e perdas da MO não ocorrerem de forma contínua, ou se não houver o conhecimento de como se dão esses processos. Levando em consideração que as medidas de ^{14}C são pontuais, os resultados podem muitas vezes não refletir o todo. Uma alternativa seria estimar o grau de estabilidade ou de aromaticidade das SH presentes no solo através de técnicas espectroscópicas, como já visto em itens anteriores. Essa estimativa do grau de estabilidade não substitui o TRM

por ^{14}C , porém é possível estabelecer comparações entre as SH ou suas frações (AH e AF) presentes nos horizontes subsuperficiais e superficiais, bem como entre perfis diferentes, e inferir qual é mais estável.

É possível também estabelecer relações de maior expressão pedogenética em horizontes subsuperficiais Bh ou Bhm fazendo o uso de características morfológicas e químicas, bem como do conhecimento prévio da idade do substrato, principalmente quando esse for composto depósitos sedimentares. Mokma et al. (2004) examinaram uma cronossequência de sete perfis de Podzols relativamente jovens e quatro perfis mais velhos, com o auxílio apenas de características morfológicas e propriedades químicas para determinar o período de tempo necessário para o horizonte B atender aos critérios de classificação em Podzols ou Spodosols dos vários sistemas de classificação utilizados.

A drenagem é outro fator que pode influenciar diretamente na formação dos horizontes espódicos (SCHWARTZ, 1988; BUURMAN et al., 2005), e conseqüentemente na formação das SH presente nesses horizontes.

A drenagem em Espodossolos pode ser controlada por vários fatores, como textura, pluviosidade, presença e altura de lençol freático, permanente ou não, e topografia. A drenagem pode ser controlada também pela presença de horizontes cimentados (Ortstein), os quais podem se formar durante o processo de podzolização. Nesse caso a drenagem atual pode não refletir a situação de drenagem anterior à formação de tais horizontes (ANDRIESSE, 1968/1969). Considera-se que, inicialmente, a maior parte da água da chuva seja capaz de infiltrar rapidamente através dos horizontes permeáveis e mais lentamente, ou não infiltrar, através dos horizontes cimentados.

Andriesse (1968/1969) estudou, durante um período de sete anos, Podzols localizados nas planícies tropicais úmidas de Sarawak, na Malásia, onde a precipitação média anual está entre 2.500 e 5.000 mm, razoavelmente bem distribuído, sem um único mês em que a precipitação seja inferior a 100 mm. Chegou à conclusão que os Podzols estudados são morfológicamente semelhantes aos que se desenvolvem em regiões de clima temperado, no entanto, as causas para o desenvolvimento não são idênticos, sendo necessárias condições de drenagem imperfeita, substrato rico em

quartzo, topografia relativamente plana e estabelecimento de vegetação para o desenvolvimento de horizonte Bh em clima tropical.

A melhoria nas condições de drenagem em Espodosolos pode acarretar em uma séria de mudanças, especialmente se eram solos muito mal drenados. As principais alterações morfológicas são: aumento da quantidade de raízes em profundidade, causando uma maior friabilidade nos horizontes subsuperficiais; decomposição acelerada de possíveis raízes presentes nos horizontes subsuperficiais que se encontravam protegidas pelo ambiente anaeróbio em profundidade; espessamento do horizonte E com conseqüente diminuição da espessura do horizonte B; introdução da mesofauna que pode retrabalhar a MO presente; e maior degradação microbiana da MO (BUURMAN et al., 2005).

Pagé e Guillet (1991) realizaram um estudo em Podzols no Canadá com o objetivo de avaliar o papel da atividade biológica sobre a formação de horizontes subsuperficiais cimentados (ortstein) e soltos, com variação de drenagem ao longo da topossequência. Para isso utilizaram técnicas de micromorfologia aliada ao TRM da MO obtido por datações de ^{14}C . Concluíram que os horizontes soltos com maior atividade biológica possuem um TRM da MO menor que nos horizontes cimentados, onde a ciclagem da MO parece ser mais lenta, e que em condições de drenagem boa o TRM da MO foi maior, indicando uma ciclagem mais lenta.

Em vista do exposto, caracterizar e conhecer melhor a MO presente nos Espodosolos poderá contribuir para a elucidação de como a transcorrência do tempo e a drenagem podem influenciar na evolução das SH nesses solos, e conseqüentemente na formação dos horizontes espódicos Bh e Bhm.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Caracterização da área de estudo

As amostras utilizadas foram selecionadas a partir da descrição e coleta de perfis de Espodosolos localizados na planície costeira do litoral do Estado de São Paulo

(COELHO, 2008). As caracterizações das SH foram realizadas em amostras de horizontes de quatro perfis localizados nos municípios de Bertioga e Ilha de Cananéia.

Segundo a classificação de Köppen o clima do litoral do Estado de São Paulo é classificado como Af, o qual se caracteriza como tropical úmido ou super-úmido, com chuvas distribuídas durante todo o ano (SETZER, 1966). Segundo dados climatológicos da estação meteorológica do DAEE (Departamento de Água e Energia Elétrica) em Bertioga, a temperatura média anual fica em torno de 24,8° C e a precipitação média anual em 3.200 mm, sendo considerada uma das regiões mais úmidas do Brasil (MARTINS et al., 2008). Conforme levantamento geológico realizado por Suguio e Martin (1978), na planície costeira de Bertioga predomina depósitos holocênicos de várias origens, ocorrendo remanescentes de terraços marinhos pleistocênicos somente nas proximidades do Rio Itapanhaú (Figura 3).

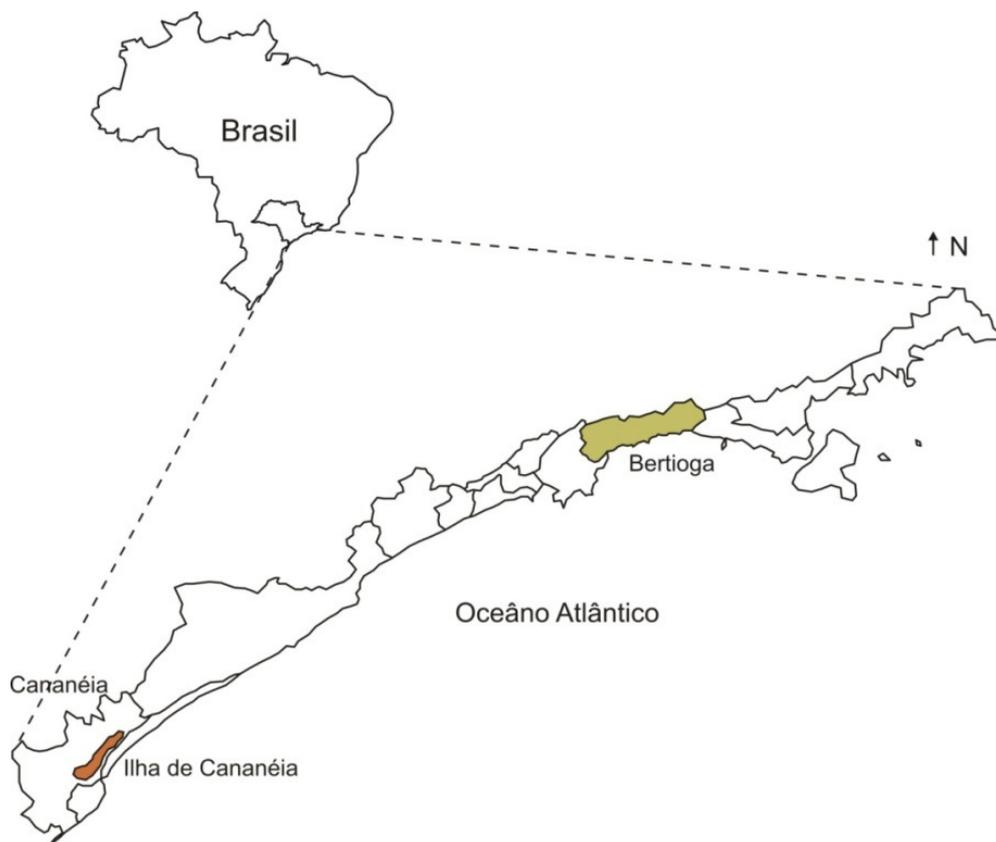


Figura 1 – Localização dos municípios de Cananéia e Bertioga no litoral do Estado de São Paulo (Adptado de Coelho, 2008)

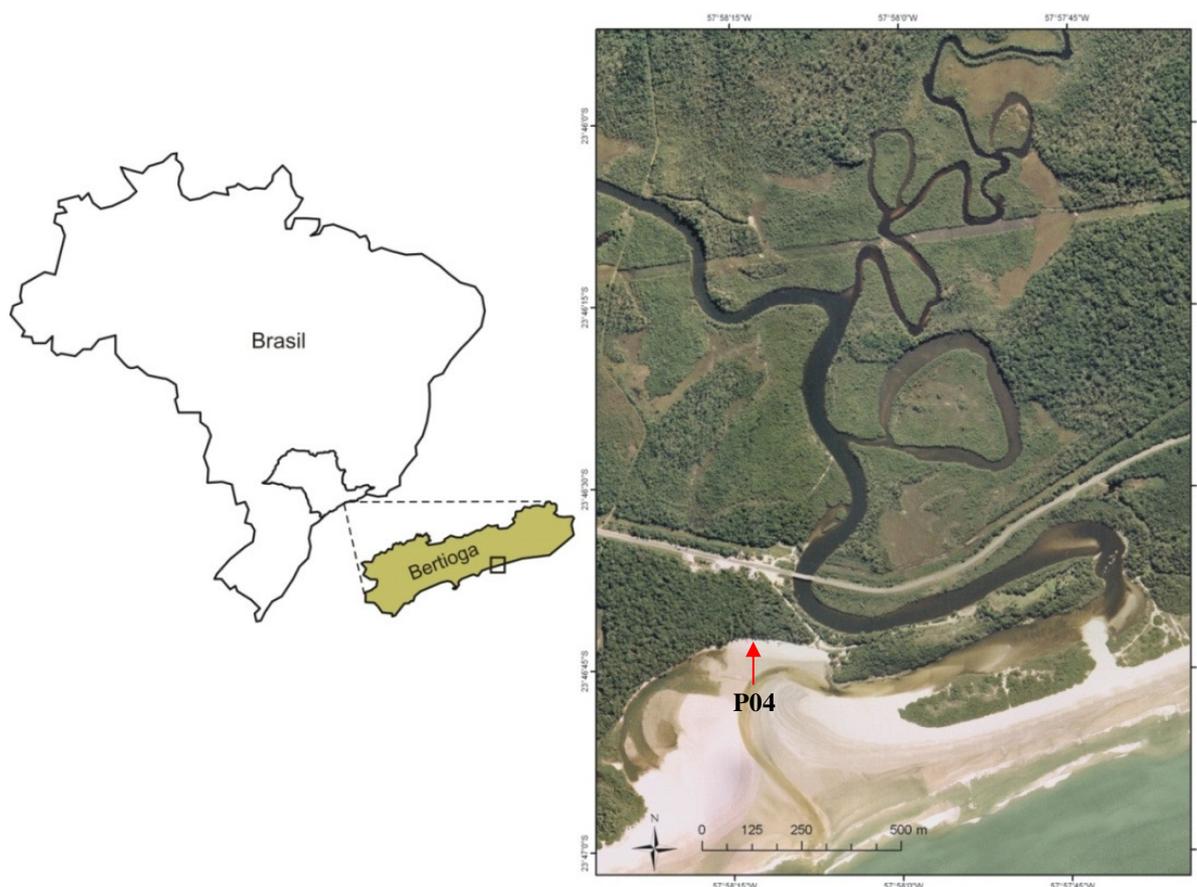


Figura 2 – Fotografia aérea da foz do rio Itaguare com a sua localização no litoral do município de Bertioiga

A Ilha de Cananéia é predominantemente composta por sedimentos arenosos Quaternários, excetuando-se algumas pequenas áreas em que há a presença de rochas alcalinas e granitóides (COELHO, 2008). A Ilha de Cananéia é separada do continente pelo Mar de Cubatão (SUGUIO; TATUMI; KOWATA, 1999). A vegetação predominante nessas áreas é genericamente denominada vegetação de restinga.

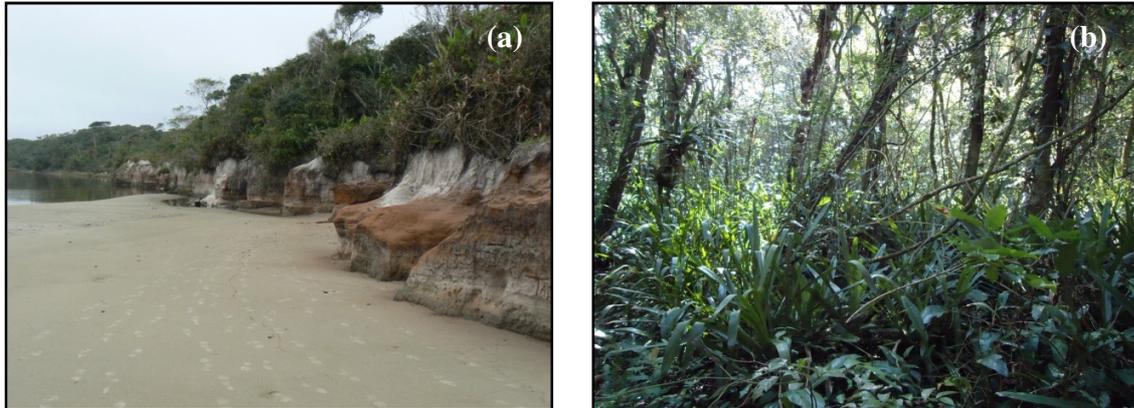


Figura 3 – Imagens mostrando (a) detalhe da praia de Itaguapé no município de Bertioga e (b) a vegetação predominante na mesma área

2.2.2 Caracterização das amostras

As amostras utilizadas foram selecionadas a partir da descrição e coleta de perfis de Espodossolos localizados nos municípios de Bertioga e de Cananéia ilustradas na Figura 4.

Os perfis denominados P03, P10 e P30 foram caracterizados em estudo anterior (COELHO, 2008), e foram selecionados por possuírem horizonte cimentado por MO Bhm (ortstein), uma característica importante para o presente trabalho. Já o perfil denominado P04, localizado na foz do rio Itaguapé em Bertioga, foi selecionado por apresentar características de boa drenagem, portanto com pedogênese diferente dos outros três perfis estudados. A descrição morfológica completa dos solos (P03, P10 e P30) encontra-se em Coelho (2008).

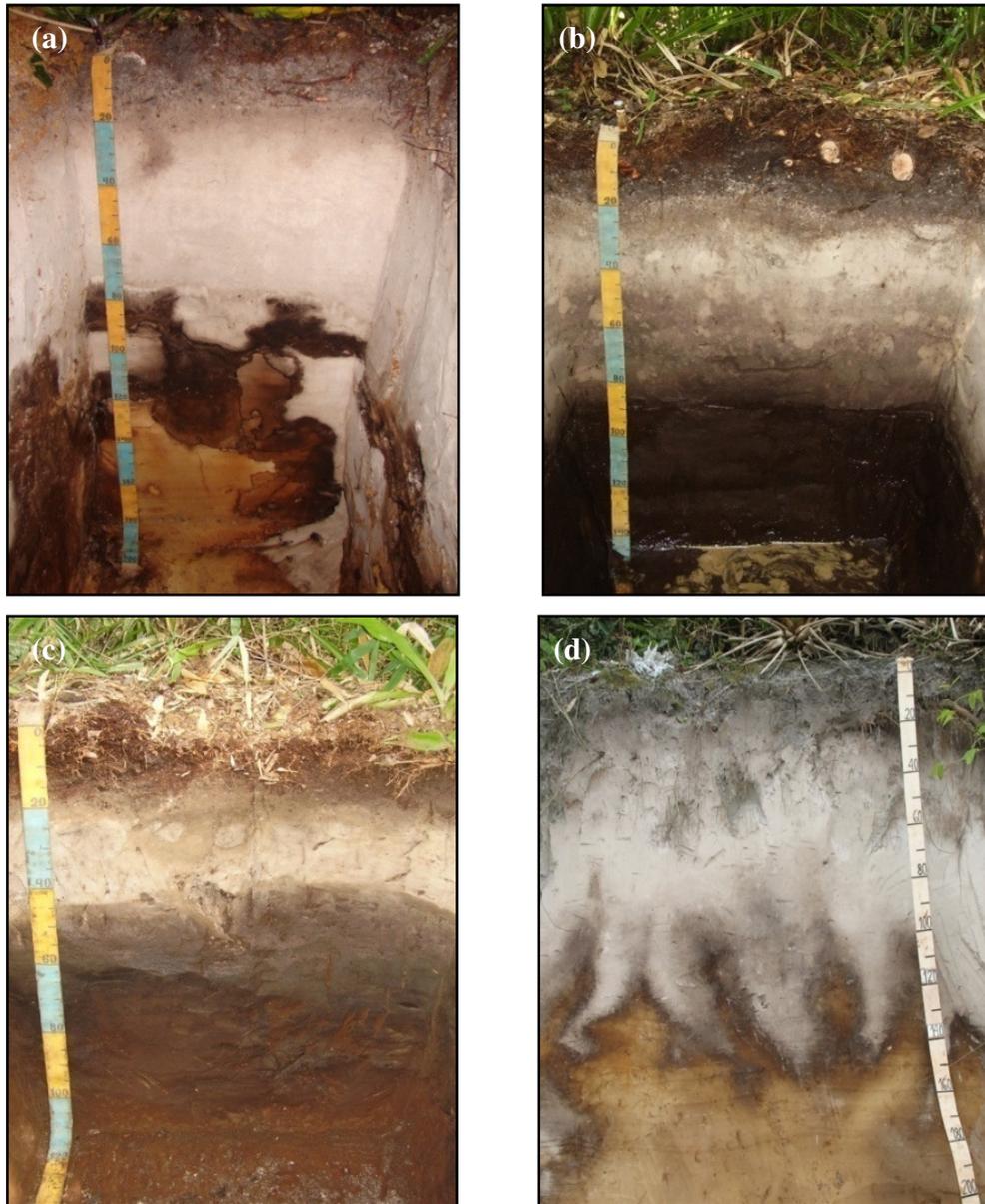


Figura 4 – (a) Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico d rico, A moderado, textura arenosa, bem drenado; (b) Perfil P10 - ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado; (c) Perfil P30 - ESPODOSSOLO HUMILÚVICO  rtico d rico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado; (d) Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO  rtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado

2.2.3 Fracionamento químico das SH

A caracterização das propriedades químicas das SH implica o seu isolamento e separação dos constituintes inorgânicos do solo. De acordo com Stevenson (1994) o método ideal de extração das SH seria aquele que: levasse ao isolamento do material inalterado; fornecesse um extrato livre de contaminantes inorgânicos e com frações representativas de toda a amplitude de massas molares e fosse um método aplicável a todos os solos. Em adição haveria a necessidade de um extrato livre de impurezas orgânicas co-adsorvidas nas substâncias húmicas “verdadeiras”, além de ser relativamente barato e não ser tóxico às pessoas e ao ambiente.

Os materiais e a metodologia utilizados para a extração da matéria orgânica do solo estão resumidamente apresentados na Figura 5.

Krosshavn et al. (1992) avaliaram o efeito da extração com NaOH das diferentes frações humificadas através da técnica de RMN¹³C (Ressonância Magnética Nuclear) e não observaram alterações significativas nas principais regiões do espectro. Além disso, a soma dos espectros obtidos da fração ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas correspondeu ao espectro obtido da matéria orgânica do solo (MOS) sem a extração, isolamento e purificação das SH. Esses dados corroboram e validam o uso do fracionamento químico como uma ferramenta para análise qualitativa da MO.

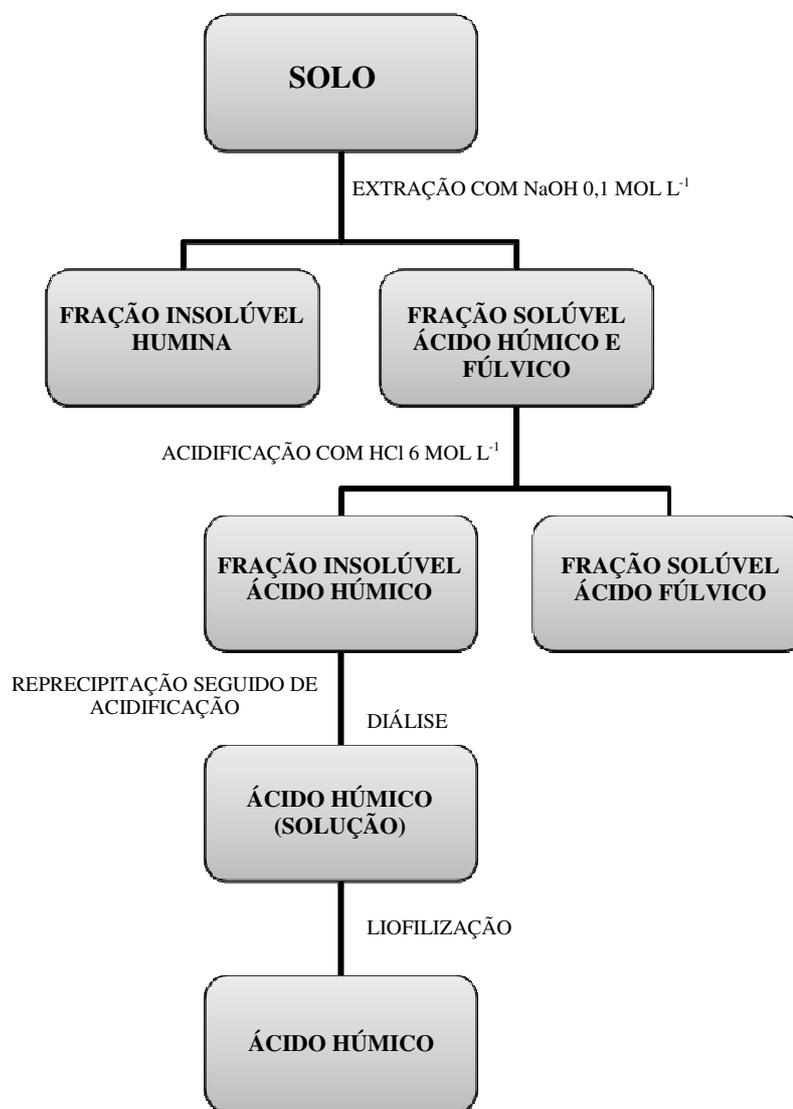


Figura 5 – Diagrama do procedimento de extração de substâncias húmicas (Adaptado de Stevenson, 1994)

2.2.3.1 Procedimentos de fracionamento químico das SH

O fracionamento químico das SH foi realizado segundo a técnica de solubilidade diferencial, utilizando-se os conceitos de frações húmicas estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), descritos por Swift (1996).

Segue abaixo a descrição detalhada da metodologia utilizada:

1. As raízes das amostras foram removidas peneirando as mesmas em peneira com abertura de malha de 2 mm, tomou-se 40 g de TFSA de cada amostra;
2. As amostras foram agitadas por 12 h em 400 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹;
3. Centrifugaram-se as amostras a 10.000 rpm por 30 min;
4. O sobrenadante das amostras foi coletado e centrifugado novamente a 10.000 rpm por 30 min;
5. Foi adicionado HCl 6 mol L⁻¹ às amostras até atingir pH 1-2 e então permitiu-se a sua decantação por um período de 12-16h;
6. Separou-se a solução não precipitada (ácidos fúlvicos) da precipitada (ácidos húmicos) por centrifugação a 10.000 rpm por 30 min;
7. A fração ácido fúlvico foi armazenada em frascos de vidro a 4°C em refrigerador;
8. Os ácidos húmicos foram redissolvidos adicionando um volume mínimo de KOH 0,1 mol L⁻¹. Adicionou-se KCl para atingir uma concentração de 0,3 mol L⁻¹ e , logo em seguida, as amostras foram agitadas por 4h para uma melhor redissolução e por fim centrifugadas a 10.000 rpm por 30 min;
9. Os ácidos húmicos foram reprecipitados adicionando HCl 6 mol L⁻¹ a pH 1-2 e permitiu-se sua decantação por um período de 12 h;
10. As amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 30 min, separou-se os ácidos húmicos (precipitado) e descartou-se o sobrenadante;
11. Suspendeu-se os ácidos húmicos em uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e HF 0,3 mol L⁻¹ em tubos de policarbonato e agitou-se durante 12 h;
12. As amostras foram centrifugadas durante 30 min a 10.000 rpm descartando-se em seguida o sobrenadante;

13. Repetiu-se o passo 11 e 12 com as amostras de ácidos húmicos;
14. As amostras foram transferidas às membranas de diálise (MWCO: 6.000 – 8.000 D), as quais ficaram imersas em baldes contendo água ultrapura. Procedeu-se a diálise até a água dar teste negativo para cloretos com AgNO_3 ;
15. Os ácidos húmicos foram congelados e liofilizados.

2.2.3.2 Procedimento de purificação dos AF

A purificação dos AF se deu segundo Thurman & Malcon (1981), e está descrito abaixo:

1. Os AF extraídos no procedimento acima (passos 6 e 7) foram passados através de colunas contendo resina Amberlita XAD-8 e em seguida eluídas com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$;
2. As amostras eluídas foram armazenadas em frascos de vidro a 4°C em refrigerador até serem transferidas para membranas de diálise (MWCO: 1.000 D);
3. As membranas ficaram imersas em água ultrapura até dar teste negativo para cloretos com AgNO_3 ;
4. Posteriormente os AF foram congelados e liofilizados.

A Figura 6 ilustra algumas etapas e materiais utilizados nos procedimentos analíticos de extração e purificação das SH descritos acima e a Figura 7 ilustra a quase total ausência da fração humina das amostras avaliadas. Isto é evidenciado pela sobra de apenas “areia lavada” no fundo do tubo.



Figura 6 – Fotos ilustrativas do fracionamento químico das SH. (a) Processo de centrifugação; (b) amostras centrifugadas; (c) ácido húmico precipitado + ácido fúlvico; (d) diálise das amostras; (e) liofilização das amostras e (f) amostras liofilizadas e prontas para serem moídas em almofariz de ágata para posteriores análises espectroscópicas

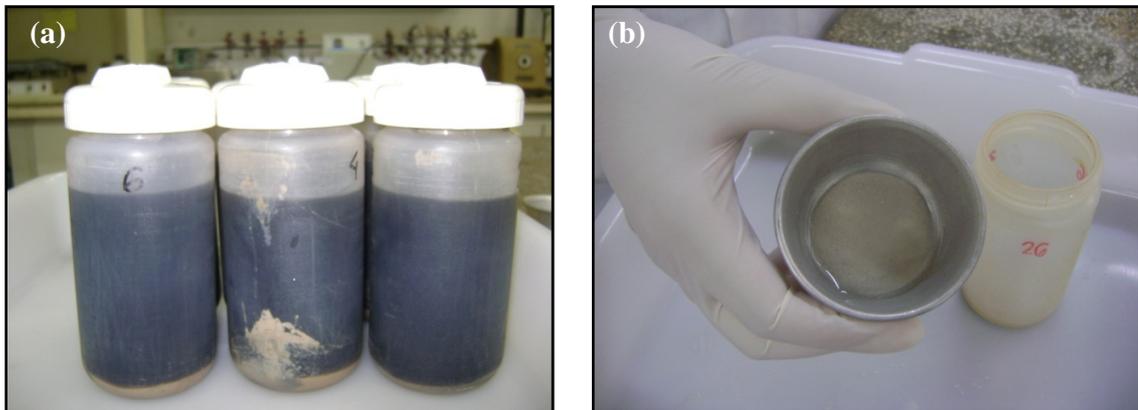


Figura 7 – (a) Tubos com amostras recém centrifugadas, nos quais é possível observar o sobrenadante escuro e a areia depositada no fundo do mesmo e (b) apenas a areia já retirada do tubo, mostrando ausência da fração húmica

2.2.3.3 Preparação das membranas para diálise de AH e AF

O procedimento para o preparo das membranas de diálise está descrito abaixo:

1. As membranas foram cortadas com comprimento de 20 – 25 cm;
2. As membranas foram fervidas em chapa aquecedora por 1 h em um Becker de 2.000 mL com álcool etílico 95% e água ultrapura numa proporção de 1:1;
3. A solução foi trocada e as membranas foram fervidas por mais 1 h;
4. As membranas foram deixadas em solução de bicarbonato de sódio e EDTA dissódico por uma hora nas concentrações de 1,68 g de bicarbonato de sódio e 0,74 g de EDTA para 2 L de solução;
5. As membranas permaneceram em frasco com água ultrapura por 1 h e depois foram armazenadas em frascos contendo água ultrapura em refrigerador.

2.2.3.4 Fracionamento quantitativo das SH

A técnica de fracionamento quantitativo prevista no plano inicial, baseada na utilização de solubilidade diferencial descrito por Swift (1996) e modificado por Benites et al. (2003), não foi utilizada. Foram realizadas quatro tentativas de obtenção de resultados pela técnica proposta inicialmente, porém os valores obtidos eram sempre inconclusivos e não replicáveis.

Visto isso, por dificuldades metodológicas, optou-se por uma metodologia baseada também na solubilidade diferencial das SH, proposto por Swift (1996) e modificado por Silva et al (2009).

Segue abaixo a descrição detalhada da metodologia utilizada:

1. Tomou-se 10 g de amostra, já previamente com as raízes removidas;
2. Adicionou-se às amostras 100 mL de solução NaOH 0,1 N e agitou-se por 12 h;
3. As amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 30 min;
4. O sobrenadante das amostras foi coletado e centrifugado a 10.000 rpm por 30 min;
5. Foi adicionado HCl 6M às amostras até pH 1-2 e então permitiu-se a sua decantação por um período de 12-16 h;
6. Separou-se a solução não precipitada (ácidos fúlvicos) da precipitada (ácidos húmicos) por centrifugação a 10.000 rpm por 30 min;
7. As amostras de ácidos fúlvicos e húmicos foram acondicionadas em frascos de vidro de 200 mL previamente limpos, numerados e com massa conhecida, e foram secas em estufa a 45°C até peso constante;
8. As amostras foram pesadas e transferidas para cadinhos de porcelana previamente calcinados, numerados e com massa conhecida, e foram para mufla a 600°C por 4 h para a determinação do teor de cinzas.

2.2.3.5 Teste de pureza: determinação do teor de cinzas

Cadinhos de cerâmica foram lavados e colocados na mufla por 2 h a 600°C para eliminar os resíduos. Em seguida os mesmos foram colocados no dessecador para que esfriassem. Logo após foram pesados (Ca) e foi adicionado cerca de 10 - 100 mg de amostra e foram levados à mufla por 4 h a 600°C.

Após retirar os cadinhos, verificou-se a massa dos mesmos com as cinzas (Cd) (Figura 8). A cinza é considerada toda a massa da amostra que resultou da incineração na mufla. Para realizar o cálculo do teor de cinzas, aplicou-se a equação 1.

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{(Cd) - (Ca)}{\text{massa da amostra}} \times 100\% \quad (1)$$

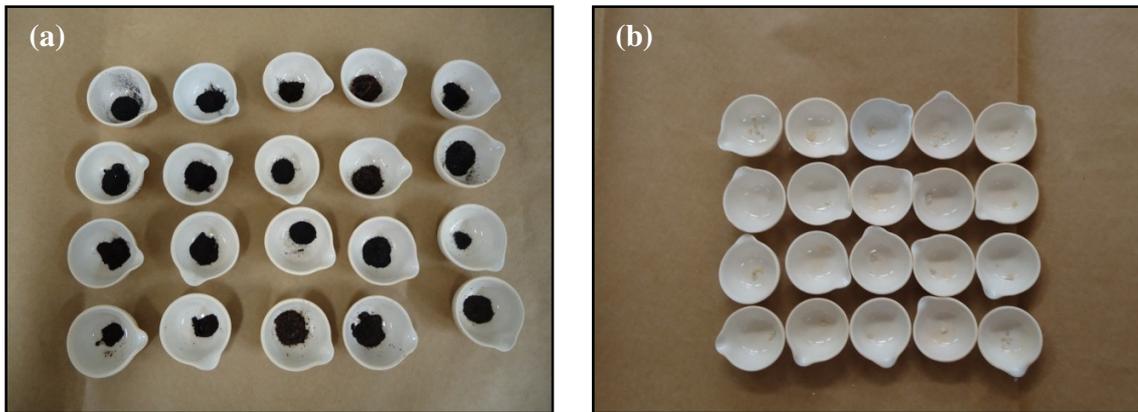


Figura 8 – (a) Amostras de AH em cadinhos prontas para serem colocadas em mufla e (b) as mesmas amostras após a queima evidenciando a pouca presença de cinzas

2.2.4 Análise Elementar

Utilizada para determinar a composição elementar das SH, a análise elementar se baseia na quantificação de dois elementos importantes da MO, o carbono e o nitrogênio. Tais medidas foram realizadas em analisador elementar do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA) - ESALQ/USP.

2.2.5 Datações

A termoluminescência (TL) é uma técnica geocronológica de datação de fenômenos ou processos geológicos ocorridos há milhares de anos (1.000 a 500.000 anos). A análise resulta das propriedades luminescentes de minerais como quartzo e carbonatos de solos e sedimentos que já foram expostos à luz solar e posteriormente soterrados. A sua aplicação na datação de depósitos quaternários foi iniciada por Wintle e Huntley (1980) para sedimentos marinhos e eólicos.

Para a datação do material de origem dos solos (sedimentos costeiros) por TL, as amostras foram coletadas com o auxílio de tubos de PVC pretos inseridos horizontalmente em relação à superfície do terreno. As amostras foram enviadas para datação no Laboratório de Datação e Vidro da Faculdade Tecnológica de São Paulo (FATEC). Tanto a coleta como a datação foram realizadas segundo os procedimentos citados por Tatum et al. (2003). O uso dessa técnica analítica teve como finalidade a obtenção da idade absoluta dos sedimentos dos perfis estudados.

As amostras coletadas dos horizontes cimentados por matéria orgânica (Bhm) foram enviadas para datação por ^{14}C para o Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) em Piracicaba/SP, o qual utiliza os métodos de síntese de benzeno e espectrometria de cintilação líquida descritos por Pessenda e Camargo (1991) para determinar a atividade do ^{14}C .

A técnica isotópica de datação por ^{14}C foi utilizada para determinar a idade da MO dos horizontes Bhm coletados nos perfis P03, P10 e P30. O perfil P04 não foi datado por não possuir horizonte cimentado Bhm. Apesar de haver inúmeros problemas e considerações a respeito da avaliação da idade radiocarbônica em Espodosolos

(MATTHEWS, 1980; SCHWARTZ, 1988), é possível que algumas especulações sejam relevantes ao presente trabalho.

2.2.6 Espectroscopia de Ressonância magnética nuclear (RMN)

As medidas de RMN fornecem informações como o grau de aromaticidade e alifaticidade das amostras, caracterização estrutural com identificação de compostos como ligninas, taninos, carboidratos, grupos metoxílicos e carboxílicos entre outros (MALCOM, 1990; PRESTON, 1996; NIEROP; BUURMAN; LEEUW, 1999). Certamente a RMN é a principal técnica para identificar essas características e sua metodologia está bem estabelecida, principalmente a nível internacional (MALCOM, 1990; PRESTON, 1996; SORGE et al., 1994; SCHMIDT; KNICKER; KÖGEL-KNABNER, 2000).

Os espectros de RMN ^{13}C em estado sólido com polarização cruzada (CP), amplitude variável (VA) e rotação do ângulo mágico (MAS) foram realizados em um espectrômetro marca Varian modelo Unity Inova 400 que opera em 400 MHz para o ^1H , pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP. As amostras de AH foram acondicionadas em um rotor cilíndrico de zircônia, com 5 mm de diâmetro, marca Doty Supersonic, com tampas de Kel-F da mesma marca, girando em um probe da marca Varian.

Os espectros de RMN ^{13}C VACP/MAS foram obtidos nas seguintes condições experimentais: frequência de ressonância de 100.59 MHz para o carbono, rotação do ângulo mágico de 8 KHz, tempo de contato de 1 ms; tempo de aquisição de 20 ms e tempo de espera para relaxação de 1 s. O número de acumulações do sinal dependeu de cada amostra de AH, na procura da melhor relação sinal/ruído.

2.2.7 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Complementarmente aos dados obtidos por RMN, as análises de FTIR têm sido tradicionalmente usadas para identificar grupos funcionais como: grupos carboxila, amina, hidroxila, carbonila e outros (SCHNITZER; KHAN, 1978; SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1991; STEVENSON, 1994). As medidas foram feitas segundo metodologia bem estabelecida na literatura (STEVENSON, 1994) utilizando-se pastilhas de 1 mg de SH em 100 mg de KBr previamente seco em estufa. Para confecção das pastilhas as amostras foram moídas juntamente com o KBr e foram acondicionadas em pastilhador e prensadas por 2 minutos com uma carga equivalente a 5 toneladas. Os espectros foram obtidos por meio de 16 varreduras no intervalo de 4000 - 400 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} e intervalo de 1 cm^{-1} .

O espectrômetro de FTIR utilizado foi um Perkin-Elmer modelo Spectrum 1000, pertencente à Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

2.2.8 Espectroscopia de Fluorescência

Algumas metodologias têm sido sugeridas na literatura no sentido de aplicar a técnica de fluorescência para avaliação da humificação das SH de solos (ZSOLNAY et al., 1999; KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999; MILORI et al., 2002).

Para as análises de fluorescência, os AH extraídos dos perfis de solos foram dissolvidos em solução de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} . Os espectros foram obtidos em três modos: emissão, excitação e por varredura sincronizada segundo as metodologias propostas por Zsolnay et al. (1999), Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) e Milori et al. (2002).

No método proposto por Zsolnay et al. (1999), os espectros de emissão das amostras de AH foram medidos com a excitação em 240 nm. Como esses espectros foram obtidos na região de 300 a 700 nm com velocidade de varredura de 500 nm min^{-1} , o espectro de emissão total foi dividido em 4 regiões, e o índice de humificação foi calculado por meio da razão entre a última região de emissão, A_4 (570-641 nm) e a primeira região do espectro, A_1 (356-432 nm), ou seja, A_4/A_1 .

Segundo Kalbitz, Geyer e Geyer (1999), foram obtidos espectros de varredura sincronizada entre 300 e 520 nm simultaneamente com excitação e emissão com filtro sempre aberto e diferença de comprimento de onda $\Delta\lambda = 55$ nm. A determinação do índice de humificação foi realizada a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 470 e 360 nm (I_{470}/I_{360}).

Segundo Milori et al, (2002), foram obtidos espectros de emissão com excitação em 465 nm, com intervalo de varredura entre 480 e 700 nm e velocidade de varredura de 500 nm min⁻¹. A determinação do índice de humificação foi realizada a partir da área total do espectro de emissão de fluorescência (A_{465}).

As medidas foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer LS-50B pertencente a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Fracionamento quantitativo das SH

Com o fracionamento quantitativo é possível obter as porcentagens de AH e AF presentes nas SH de cada amostra. Na Tabela 1 têm-se os resultados obtidos, bem como a relação entre os conteúdos de AH e AF.

No geral, os horizontes de transição (AE, EA, EB e BE) foram os que apresentaram menores valores absolutos de AF e AH, o que é compreensível já que estão próximos ao horizonte E, o qual é descrito como horizonte de máxima perda (EMBRAPA, 2006). Já os horizontes superficiais A e os subsuperficiais Bh e Bhm foram os que apresentaram as maiores concentrações de AF e AH.

Em todo o perfil P30, houve maior conteúdo de AH do que AF, ao contrário do perfil P04 que apresentou maiores valores de AF do que de AH. Porém os perfis P03 e P10 possuem uma mesma tendência de distribuição dos AH e AF, sendo os horizontes A, Bh e Bhm os que possuem os maiores conteúdos de AH em relação aos AF, se comparados aos outros horizontes dentro dos mesmos perfis (Figura 9). Isso evidencia que a MO, principalmente dos horizontes Bhm, os quais possuem as maiores concentrações, dos perfis P03 e P30 está em estágio mais avançado de decomposição

em relação ao P04 e P10, pois de acordo com Zech et al. (1997), a intensificação do processo de humificação leva ao enriquecimento das SH em estruturas aromáticas, condensadas e recalcitrantes, culminando em maiores conteúdos de AH.

Tabela 1 – Porcentagens de AF e AH e relação AH/AF

Horizonte	% AF	% AH	AH/AF
Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúbico, A moderado, textura arenosa, bem drenado			
A1	0,632	2,029	3,2
EA	0,512	0,157	0,3
BE	2,531	1,337	0,5
Bh1	3,200	2,624	0,8
Bh2	3,437	1,314	0,4
Bhm1	3,000	5,120	1,7
Bhm2	2,046	3,040	1,5
Bs	1,625	0,198	0,1
Bsm	3,733	2,264	0,6
Perfil P10 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado			
A	0,757	4,669	6,2
AE	1,964	1,824	0,9
EA	1,465	0,806	0,6
EB	0,370	0,311	0,8
BE	0,714	0,662	0,9
Bh1	0,892	2,209	2,5
Bh2	2,617	3,021	1,2
Bhm	2,088	3,903	1,9
Perfil P30 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúbico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado			
A	2,057	2,754	1,3
Bhg	2,455	3,732	1,5
Bh	5,471	6,285	1,1
Bhm	3,330	6,494	2,0
Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado			
A	2,442	1,196	0,5
EB	0,945	0,204	0,2
Bh1	2,036	0,698	0,3
Bh2	1,996	0,912	0,5
Bh3	0,984	0,932	0,9

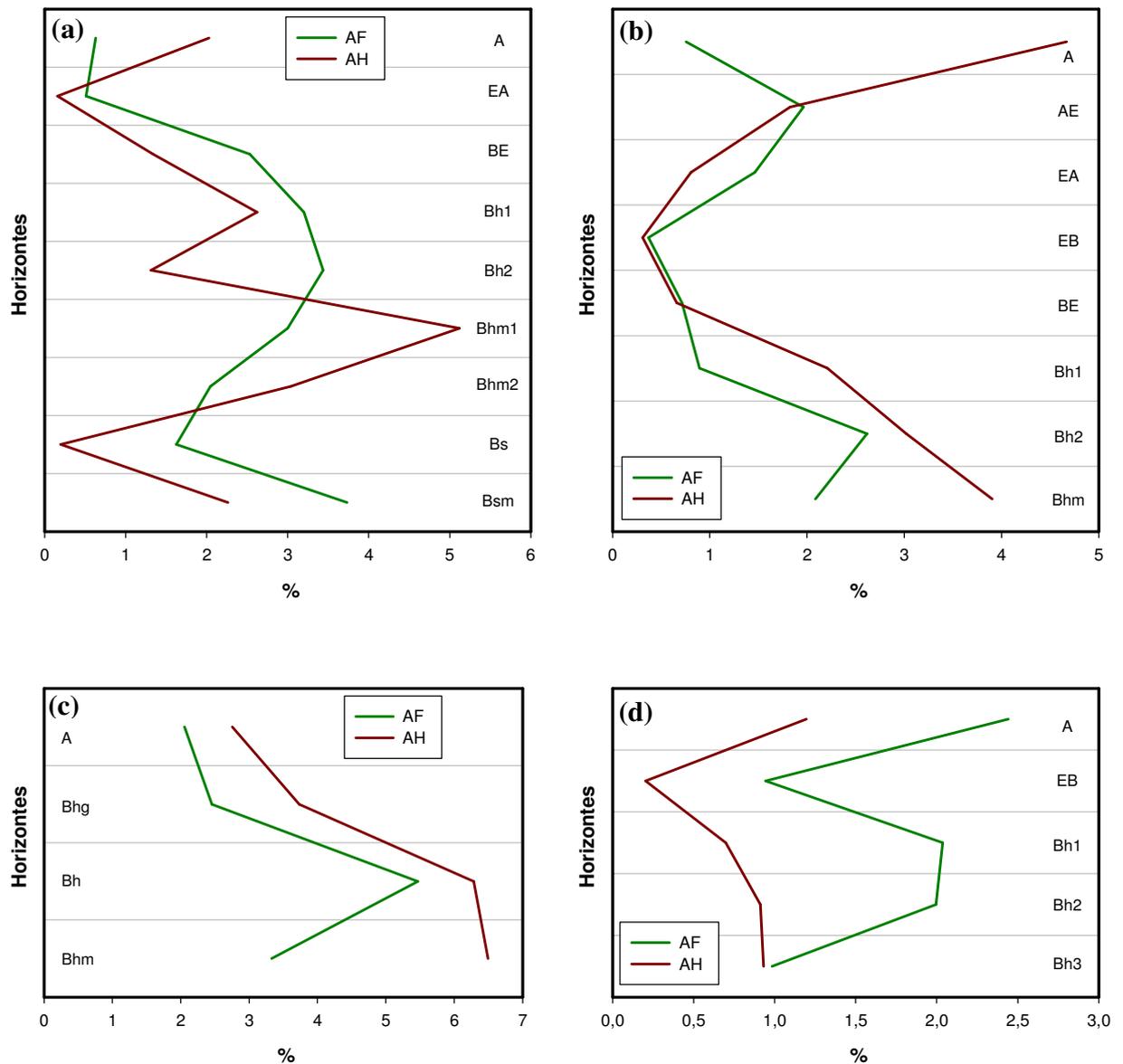


Figura 9 – Linhas de tendências dos conteúdos em porcentagem (%) das frações AH e AF ao longo dos perfis (a) P03, (b) P10, (c) P30 e (d) P04

Os horizontes A, Bhm1 e Bhm2 do perfil P03, A e Bh1 do P10 apresentam razões AH/AF mais elevadas em relação aos outros horizontes dos mesmos perfis, porém, dentro do perfil P10 o horizonte Bhm é o que apresentou o maior conteúdo absoluto de AH em relação aos horizontes Bh1 e Bh2. Já o perfil P30 apresentou valores altos da razão AH/AF em todos os horizontes, ao contrário do P04, que possui

valores bem baixos. Os baixos valores das razões AH/AF estariam relacionados aos seus elevados teores de AF em relação aos conteúdos de AH, ou aos baixos valores absolutos de ambos. A razão AH/AF foi usada por Kononova (1982) como um indicador da qualidade das SH, pois expressa o grau de evolução do processo de humificação da MO.

Os quatro perfis de Espodosolos estudados possuem características de drenagem distintas, sendo os perfis P03, P10 e P30 formados em condições de má drenagem e o perfil P04 em condições de boa drenagem, podendo interferir diretamente nas concentrações de AF e AH encontrados ao longo dos perfis, considera-se que, inicialmente, a maior parte da água da chuva seja capaz de infiltrar rapidamente através dos horizontes permeáveis e mais lentamente, ou não infiltrar, através dos horizontes cimentados. Outra característica que deve ser levada em consideração é a solubilidade desses ácidos, sendo o AF solúvel em condições de meio ácido ou básico, tornando-o mais móvel ao longo do perfil, se comparado ao AH.

Ocorre uma maior concentração da fração AF na parte superior dos horizontes Bhm de todos os perfis, que pode ser observada nos valores absolutos encontrados para os horizontes Bh sobrejacente aos Bhm. Isso pode ocorrer devido a uma restrição de fluxo ao longo do perfil, visto que o Bhm é um horizonte cimentado e com a porosidade limitada em relação ao Bh, sendo que o AF móvel poderia se acumular nessas partes do perfil onde ocorre uma obstrução severa da porosidade. Alguns autores encontraram resultados distintos para concentração das frações AF e AH em Espodosolos, nos quais a fração AH estaria concentrada na parte superior do horizonte B, enquanto a fração AF dominaria a porção inferior (DE CONINCK, 1980, SKJEMSTAD et al., 1992), porém esses Espodosolos não possuem horizontes cimentados que possam interferir na drenagem e na distribuição das frações ao longo do perfil.

A possibilidade de a presença de horizonte Bhm interferir diretamente na concentração das frações AF e AH ao longo do perfil pode ser observada indiretamente nos resultados encontrados para o perfil P04, pois o mesmo não possui horizonte cimentado e a concentração da fração AF segue maior que a de AH ao longo de todo o perfil. Essa distribuição se dá devido à alta mobilidade e menor polimerização dos AF

em relação ao AH, permitindo que os AF estejam presentes em maior proporção ao longo de todo o perfil (GOMES et al., 1998b). A relação AH/AF do perfil P04 é baixa, em relação aos outros perfis, e possui uma variação numérica entre 0,2 a 0,9 (Tabela 1). Nesse caso, as condições de drenagem e a presença ou não de horizonte cimentado pode, de certa forma, estabelecer uma diferenciação na distribuição das frações húmicas ao longo dos perfis.

2.3.3 Composição elementar e teor de cinzas

Todas as amostras apresentaram teores de cinza abaixo de 5% (Tabela 3), o que foi obtido através da purificação dos AH, um procedimento desejável para as realizações de posteriores análises espectroscópicas.

Os dados da composição elementar indicam que os AH possuem uma natureza química muito particular, distinta de qualquer substância (Kononova, 1982). Kuwatsuka, Tsutisuki e Kumada (1978) sugerem que a composição elementar dos AH é o reflexo das diferentes condições de formação das SH, ou seja, do ambiente pedogênico. Ainda conforme esses autores, o enriquecimento relativo de N nos AH indica um primeiro estágio da humificação.

A razão C/N, associada ao grau de decomposição do material, fornece informações sobre a incorporação do N na estrutura húmica e sobre o estado de humificação da MO. Uma alta razão C/N significa baixa incorporação de N e baixo grau de humificação. Quanto menor a razão C/N maior o grau de humificação (NICOLARDOT; RECOUS; MARY, 2001).

Na Figura 10 observa-se que os AH extraídos dos horizontes A, Bh e Bhm dos perfis P03 e P30 são os que apresentam as menores razões C/N se comparados com o perfil P10. Já o perfil P04 é o que apresenta as menores razões C/N em relação a todos os outros, porém vale ressaltar que a quantidade de N (3,062 - 4,924%) presente em tal perfil é bem maior se comparados aos outros. Os horizontes Bh possuem as menores relações C/N se comparados com os horizontes Bhm.

Tabela 2 – Teores de nitrogênio (N) e carbono (C) expressos em porcentagem (%) e relação C/N das amostras de solo

Horizonte	C	N	Relação C/N
	%		
Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúrico, A moderado, textura arenosa, bem drenado			
A	7,83	0,43	18,10
EA	0,79	0,05	15,06
BE	4,22	0,12	36,53
E	-	0,02	-
Bh1	11,40	0,27	42,95
Bh2	4,07	0,11	37,56
Bhm1	24,65	0,51	48,21
Bhm2	3,10	0,06	49,05
Bs	0,42	-	-
Bsm	2,47	0,06	42,00
Perfil P10 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado			
A	2,96	0,16	18,40
AE	13,19	0,62	21,15
EA	4,74	0,19	25,49
EB	0,57	0,02	26,98
E	0,002	0,07	31,74
BE	0,77	0,02	35,12
Bh1	4,58	0,11	42,33
Bh2	3,54	0,07	51,56
Bhm	2,79	0,05	52,72
Perfil P30 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúrico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado			
A	3,35	0,07	51,11
E	0,002	0,10	46,30
Bhg	3,30	0,08	42,09
Bh	4,25	0,11	41,44
Bhm	3,65	0,07	51,45
Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado			
A	0,73	0,04	17,93
EB	0,08	0,01	15,71
E	-	0,02	-
Bh1	0,53	0,03	20,83
Bh2	0,68	0,03	25,34
Bh3	0,21	-	-

- dado numérico igual a zero não resultante de arredondamento

Tabela 3 – Teores de nitrogênio (N) e carbono (C) expressos em porcentagem (%), relação C/N das amostras de AH e teores de cinzas expressos em porcentagem (%)

Horizonte	C	N	Relação C/N	Cinzas
	%	%		%
Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúrico, A moderado, textura arenosa, bem drenado				
A1	52,48	3,37	15,59	1,03
EA	53,43	4,11	13,01	2,68
BE	53,44	1,68	31,87	1,29
Bh1	53,46	1,52	35,16	0,13
Bh2	52,69	1,64	32,10	4,56
Bhm1	52,21	1,33	39,41	1,17
Bhm2	51,98	1,45	35,86	0,93
Bs	52,01	1,44	36,15	3,30
Bsm	52,44	1,90	27,59	2,53
Perfil P10 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado				
A	54,57	3,80	14,36	0,94
AE	54,79	3,56	15,37	1,69
EA	56,76	2,67	21,25	1,90
EB	56,23	1,73	32,51	3,35
BE	55,41	1,47	37,61	0,35
Bh1	55,37	1,32	41,98	1,11
Bh2	55,09	1,33	41,56	0,11
Bhm	53,43	1,14	46,83	3,12
Perfil P30 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúrico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado				
A	55,12	2,46	22,45	2,26
Bhg	57,86	1,58	36,75	2,29
Bh	56,56	1,49	38,07	3,07
Bhm	52,58	1,30	40,35	0,89
Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado				
A	52,37	4,92	10,64	1,88
EB	53,33	3,06	17,42	3,85
Bh1	53,75	3,54	15,20	2,94
Bh2	53,53	3,39	15,77	2,11
Bh3	4,76

... Dado não disponível

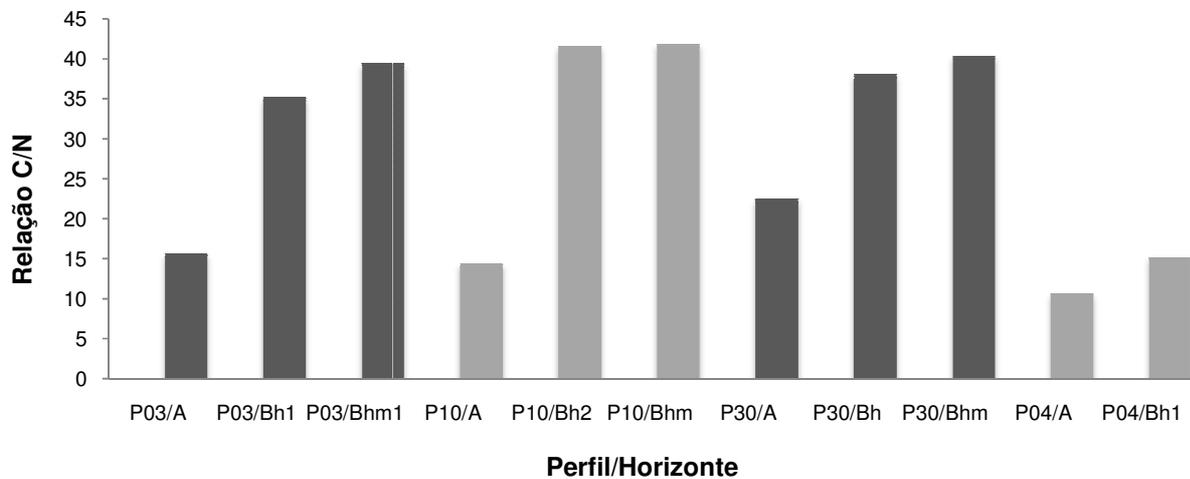


Figura 10 – Razão C/N dos AH extraídos dos horizontes A, Bh e Bhm dos perfis P03, P10, P30 e P04

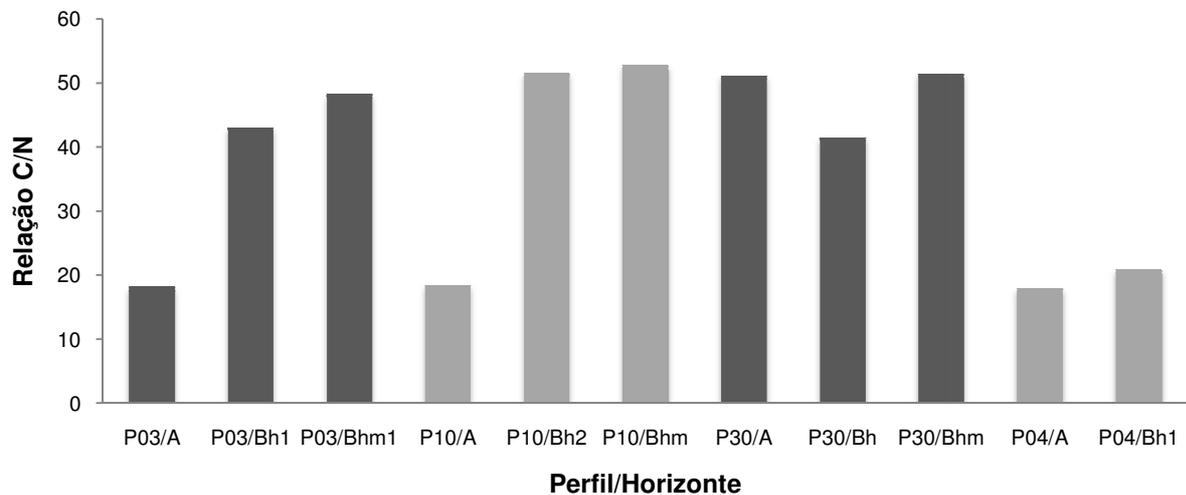


Figura 11 – Razão C/N do solo dos horizontes A, Bh e Bhm perfis P03, P10, P30 dos horizontes A e Bh do perfil P04

Com relação às amostras de solo (Figura 11), é possível observar que os resultados têm a mesma tendência dos resultados dos AH, no qual o perfil P30 é o que

apresenta menor razão C/N, em comparação aos perfis P03 e P10, e o P04 os menores valores, se comparado a todos os outros.

No geral, os conteúdos de C nas amostras de AH variam de 51 a 57%, enquanto que os valores de N variam de 5 a 1%. Esses valores estão dentro da faixa estabelecida para AH extraídos de solos (RICE; MAcCARTHY, 1991).

2.3.4 Datações

É possível observar, dentre os resultados obtidos para datação radiocarbônica (Tabela 4), que os perfis P03 e P30 possuem idade média ou tempo de residência média (TRM) maiores em relação ao P10. Esses resultados seguem a mesma tendência dos resultados obtidos para TL, sendo o perfil P10 caracterizado como o mais recente em relação aos outros.

Em Bertioga, as idades radiocarbônicas obtidas para a MO dos horizontes Bhm dos perfis P03 (4.800 ± 80 anos A.P.) e P10 (2.130 ± 70 anos A.P.) evidenciam que, segundo Martins (2009), tais perfis desenvolveram-se sobre terraços marinhos pleistocênicos altos e baixos, respectivamente, evidenciando que os processos para a formação desses Espodossolos não são recentes.

Tabela 4 – Idade do material de origem por termoluminescência e idade da MO por radiocarbono dos perfis

Identificação	Profundidade (cm)	Município	Idade do Material de Origem por TL ¹ (anos)	Idade por ¹⁴ C (anos A.P.) ²	TRM (anos A.P.) ²
P03 Bhm1	120-142	Bertioga, SP	131.500 ± 15.100	4.800 ± 80	9.600
P10 Bhm	117-150	Bertioga, SP	41.200 ± 3.400	2.130 ± 70	4.260
P30 Bhm	58-105	Cananéia, SP	271.000 ± 85.300	9.250 ± 90	18.500

¹TL – Termoluminescência

²A.P. – Antes do presente

Considerando que a idade radiocarbônica da MO datada ou o seu TRM no solo corresponde, aproximadamente, à metade do intervalo desde que sua acumulação se iniciou (SCHWARTZ, 1988), então é possível inferir que os horizontes Bhm dos perfis P03 e P10 podem ter idades aproximadas de 9.600 e 4.260 anos A.P., respectivamente. Seguindo essa mesma lógica o perfil P30 pode ter uma idade aproximada de 18.500 anos A.P., sendo considerado o mais antigo dos três.

Esses resultados evidenciam que o perfil mais velho é o P30, de Cananéia, o qual coincide com o sedimento mais antigo, com datação por TL em 271.00 ± 85.300 anos, e, segundo Coelho (2008), desenvolveu-se sobre terraço marinho pleistocênico. Já as idades dos perfis P03 e P10 de Bertioga parecem variar de acordo com as idades obtidas para os sedimentos por TL, sendo o mais antigo o perfil P03.

O perfil P04 não foi datado para o presente trabalho, porém resultados encontrados por Martins (2009) indicam que tal perfil desenvolveu-se sobre sedimentos Holocênicos (< 11.000 anos A.P.).

Com os resultados das datações surge a indagação sobre as possíveis diferenças ou semelhanças nas características das SH presentes em tais perfis, principalmente relacionadas aos horizontes cimentados Bhm e aos não cimentados Bh. Nos próximos itens serão discutidos os resultados e relações existentes entre a qualidade e as características dos AH com as possíveis idades médias ou TRM dos perfis, levando em consideração as características de drenagem dos mesmos.

2.3.5 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos AH extraídos dos diferentes horizontes (A, Bh e Bhm) dos perfis P03, P04, P10 e P30 são apresentados nas Figuras 12, 13, 14 e 15 e um resumo das principais bandas de absorção observadas nos espectros é apresentado na Tabela 5.

É possível observar que os espectros dos AH extraídos do solo dos diferentes perfis apresentam certas similaridades, não sendo observado, portanto, variações

químicas e estruturais significativas nos AH entre as amostras, porém é possível observar alterações das intensidades entre os grupamentos de cada perfil.

Nos espectros de todos os perfis pode-se ver que as amostras dos horizontes superficiais apresentam uma banda de absorção entre 1170 – 950 cm^{-1} , sendo a mesma ausente nos espectros obtidos para os horizontes subsuperficiais Bh e Bhm. Esta banda é atribuída a estiramentos CO de polissacarídeos. Esse resultado está relacionado ao maior conteúdo de MO pouco decomposta ou também a presença de atividade microbiana, pois é sabido que microrganismos também produzem polissacarídeos durante a decomposição da MO (STEVENSON, 1994). Carboidratos podem representar cerca de 10% da MO encontrada nos solos (MIANO, 1990).

Tabela 5 – Atribuições das principais bandas no infravermelho de substâncias húmicas (adaptado de Stevenson, 1994)

Nº de onda (cm^{-1})	Atribuições
3400 – 3300	Estiramento OH, NH
2940 – 2900	Estiramento CH alifático
1725 – 1720	Estiramento C=O de COOH
1660 – 1630	Estiramento C=O de grupos amidas e quinonas, estiramento C=O ligado a cetonas
1460 – 1450	Estiramento CH alifático
1280 – 1200	Estiramento CO e deformação OH de COOH, estiramento CO de aril-éteres e fenólico
1170 – 950	Estiramento CO de estruturas tipo polissacarídeos

Outra região do espectro que pode ser observada apenas para as amostras dos horizontes superficiais está compreendida entre 1660 – 1630 cm^{-1} , a qual é atribuída a estiramento de C=O de amidas, que geralmente pode estar associada a proteínas.

Na região do espectro compreendida entre 3400 – 3300 cm^{-1} , a absorção devida a estiramentos do H ligados a OH e NH é mais forte nas amostras dos horizontes superficiais, e a menor intensidade é observada para os horizontes Bh. Outra variação perceptível na intensidade é observada na região compreendida entre 2940 - 2900 cm^{-1} , a qual é atribuída a estiramento CH de grupos alifáticos, sendo observada uma maior

intensidade desta banda nos horizontes superficiais, evidenciando uma maior concentração de compostos alifáticos em superfície.

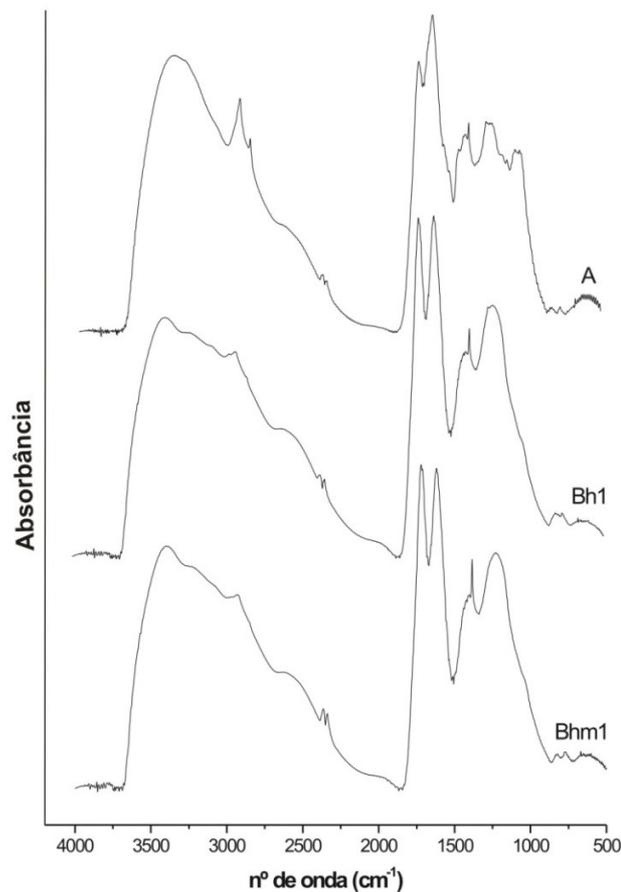


Figura 12 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A, Bh1 e Bhm1 do perfil P03

Outra variação em profundidade pode ser observada na região do espectro compreendida entre 1725 – 1720 cm⁻¹, na qual a absorção é devida a estiramento C=O de COOH, sendo observada uma maior a intensidade nos horizontes subsuperficiais.

Uma tendência inversa pode ser observada na região do espectro compreendida entre 1280 – 1200 cm⁻¹, na qual a absorção pode ser devida a estiramento CO de aril-éteres e/ou fenólico. A intensidade maior dessa banda ocorre nos espectros das

amostras dos horizontes subsuperficiais, evidenciando uma maior concentração de compostos fenólicos em profundidade.

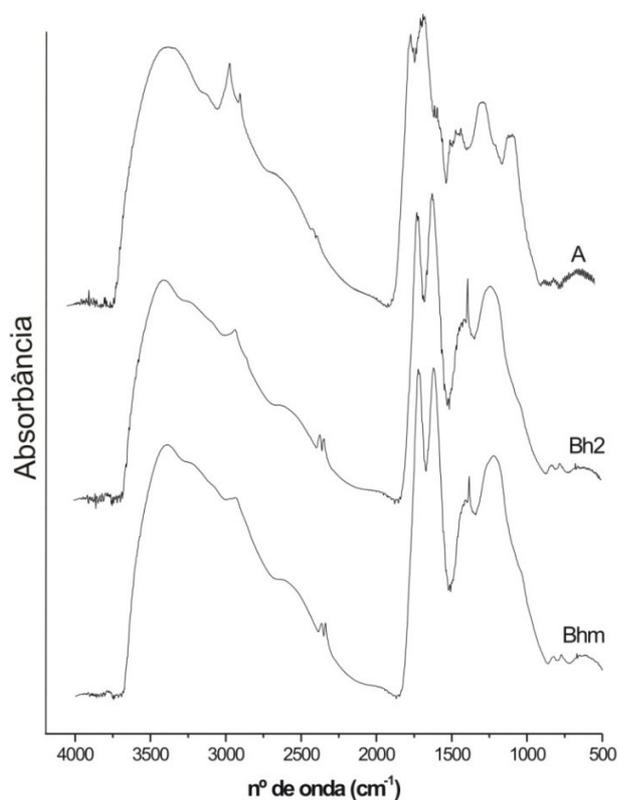


Figura 13 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A, Bh2 e Bhm do perfil P10

As intensidades da banda atribuída a estiramento CH de compostos alifáticos na região do espectro entre $1460 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ apresentaram ligeiro aumento para as amostras dos horizontes superficiais dos perfis, sendo quase imperceptível qualquer diferença na intensidade de tal banda para as amostras dos horizontes Bh e Bhm.

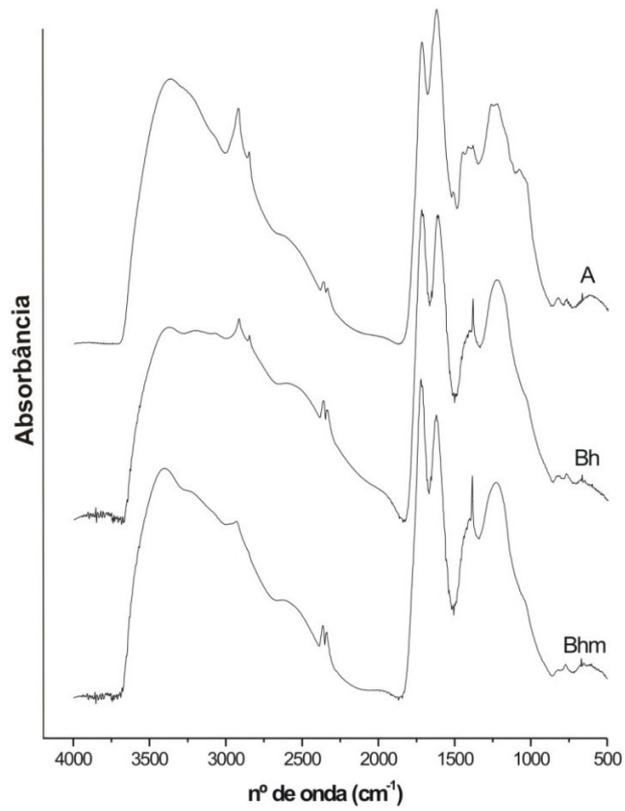


Figura 14 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A, Bh e Bhm do perfil P30

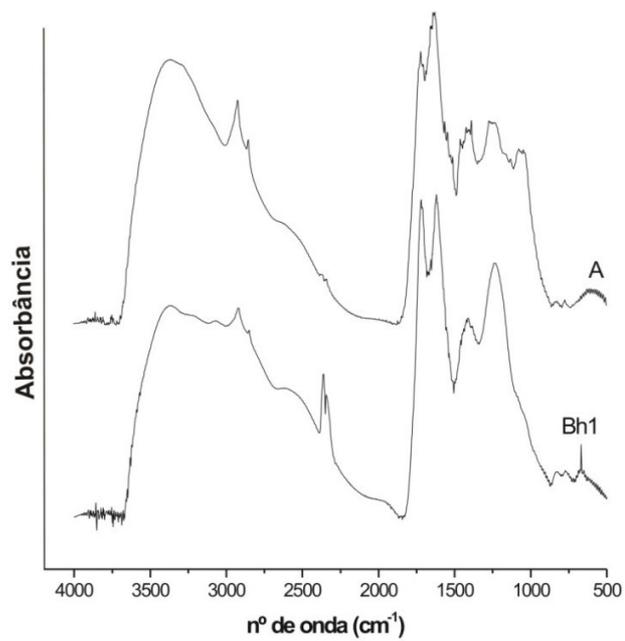


Figura 15 – Espectro de FTIR dos AH extraídos dos horizontes A e Bh1 do perfil P04

Em geral, os resultados sugerem um aumento no grau de humificação da MO em profundidade, evidenciados pela presença de compostos mais condensados nos horizontes subsuperficiais e pela maior concentração de compostos alifáticos e presença de polissacarídeos nos horizontes superficiais. Resultados semelhantes foram encontrados por Mafra et al. (2007) em Espodossolos da região amazônica.

Os resultados de FTIR serão também avaliados juntamente com os resultados obtidos por RMN de ^{13}C , os quais serão discutidos a seguir.

2.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^{13}C de AH extraídos dos Espodossolos estudados são apresentados nas Figuras 16, 17, 18 e 19 e a abundância relativa de grupos de ^{13}C na Tabela 6. Para tais espectros foram realizadas medidas em amostras de AH dos horizontes superficiais (A) e dos subsuperficiais (Bh e Bhm) dos perfis P03, P10 e P30. O perfil P04 não contém horizonte Bhm, por isso medidas de RMN de ^{13}C foram realizadas apenas para as amostras de AH dos horizontes A e Bh1.

Os espectros de RMN de ^{13}C obtidos para as amostras de AH dos horizontes A mostrados nas Figuras 16, 17, 18 e 19 apresentaram sinais predominantes na região assinalada para alquil C (33,65 – 40,74%) (Tabela 6), seguido em abundância por O-alifáticos (16,67 – 24,11%). Já as amostras dos horizontes subsuperficiais (Bh e Bhm) apresentaram uma distribuição de ^{13}C um pouco distinta, sendo também o sinal predominante na região assinalada para alquil C (28,71 – 33,00%), porém seguido em abundância por compostos aromáticos (16,81 – 21,05%).

A predominância de compostos alquil C em quase todas as amostras dos perfis estudados podem ser devidos a presença de liteira e raízes, nos horizontes superficiais, e de raízes nos horizontes subsuperficiais (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2008). Os compostos alquil C podem ainda representar compostos seletivamente preservados da liteira como biopolímeros alifáticos de cutina e suberina (KÖGEL KNABNER, 2000).

As amostras dos horizontes Bh apresentaram valores maiores para o sinal predominante na região assinalada para compostos aromáticos (110 – 140 ppm) do que as amostras dos horizontes Bhm subjacentes. Porém essa mesma tendência não é

observada para o sinal predominante na região dos compostos fenólicos (140 – 160 ppm), sendo a as maiores concentrações nos horizontes Bhm, apenas nos perfis P03 e P30. Porém a tendência de concentrações maiores nos horizontes subsuperficiais (Bh e Bhm) permanece.

Há uma diminuição dos valores do sinal predominante na região assinalada para os compostos O-alifáticos (60 – 110 ppm) em profundidade para todos os perfis. Isto ocorre simultaneamente a um aumento na intensidade de sinal em todas as outras regiões, e pode ser explicado pela degradação preferencial dos carboidratos e a acumulação de material mais recalcitrante (KÖGEL KNABNER, 2000).

Segundo Preston (1996) o sinal nítido a 30 ppm na região de alquil C é característico de cadeias longas com grupos metilênicos (CH₂), enquanto que o O-alifáticos são representados por carboidratos e alcoóis e N-alifáticos por grupos metoxílicos (CH₃O) e aminoácidos (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006). A região de C aromáticos, por sua vez é representada por ligninas e taninos (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006), enquanto os compostos fenólicos podem estar relacionados tanto a exudatos de raízes e à presença de fungos, pois os mesmos podem se formar durante a decomposição da lignina e podem ser sintetizados por fungos presentes no solo, como também podem ser derivados diretamente de ligninas e taninos (STEVENSON, 1994).

No geral, independente do perfil, os espectros de RMN de ¹³C dos AH apresentaram uma tendência de diminuição das porcentagens de alquil C e O-alifáticos e aumento de aromáticos, carboxílicos e carbonílicos em profundidade, sendo esses últimos observados em maiores concentrações nas amostras dos horizontes Bh.

Vários estudos com espectroscopia de RMN de 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 O-alifáticos, enquanto que alquil C, aromáticos e carboxílicos são decompostos mais lentamente, o que provoca seu acúmulo relativo, seja por preservação seletiva ou pela recalcitrância química destes compostos (BALDOCK et al., 1992; BALDOCK; PRESTON, 1995; ZECH et al, 1997).

O termo recalcitrância compreende características, a nível molecular, de substâncias orgânicas, incluindo a composição, a presença de grupos funcionais e a

conformação molecular, que influenciam na sua degradação por microorganismos e enzimas (SOLLINS et al., 1996). O termo estabilidade está integrado ao efeito da recalcitrância, interação e acessibilidade. Por definição a estabilidade aumenta com a recalcitrância e diminui com a acessibilidade (SOLLINS et al., 1996).

Partindo do pressuposto de que quanto maior a quantidade de compostos recalcitrantes maior é a estabilidade, é possível inferir que as amostras mais ricas em compostos aromáticos, carboxílicos e carbonílicos podem estar em um estágio mais avançado de humificação.

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. A aromaticidade (ARO) apresentou um padrão de aumento em profundidade em todos os perfis (Tabela 6), o que pode indicar um maior grau de decomposição dos AH das amostras em subsuperfície (PRESTON, 1996). A aromaticidade dos AH das amostras dos horizontes A variou entre 15,12 e 20,99%, já as amostras dos horizontes subsuperficiais (Bh e Bhm) apresentaram valores entre 31,76 e 37,33%.

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), a humificação tende a proporcionar um maior acúmulo de estruturas aromáticas e a redução no conteúdo de estruturas O-alifáticos, as quais são utilizadas preferencialmente pelos microorganismos como fonte de carbono no processo de decomposição da matéria orgânica do solo (STEVENSON, 1994; ZECH et al., 1992).

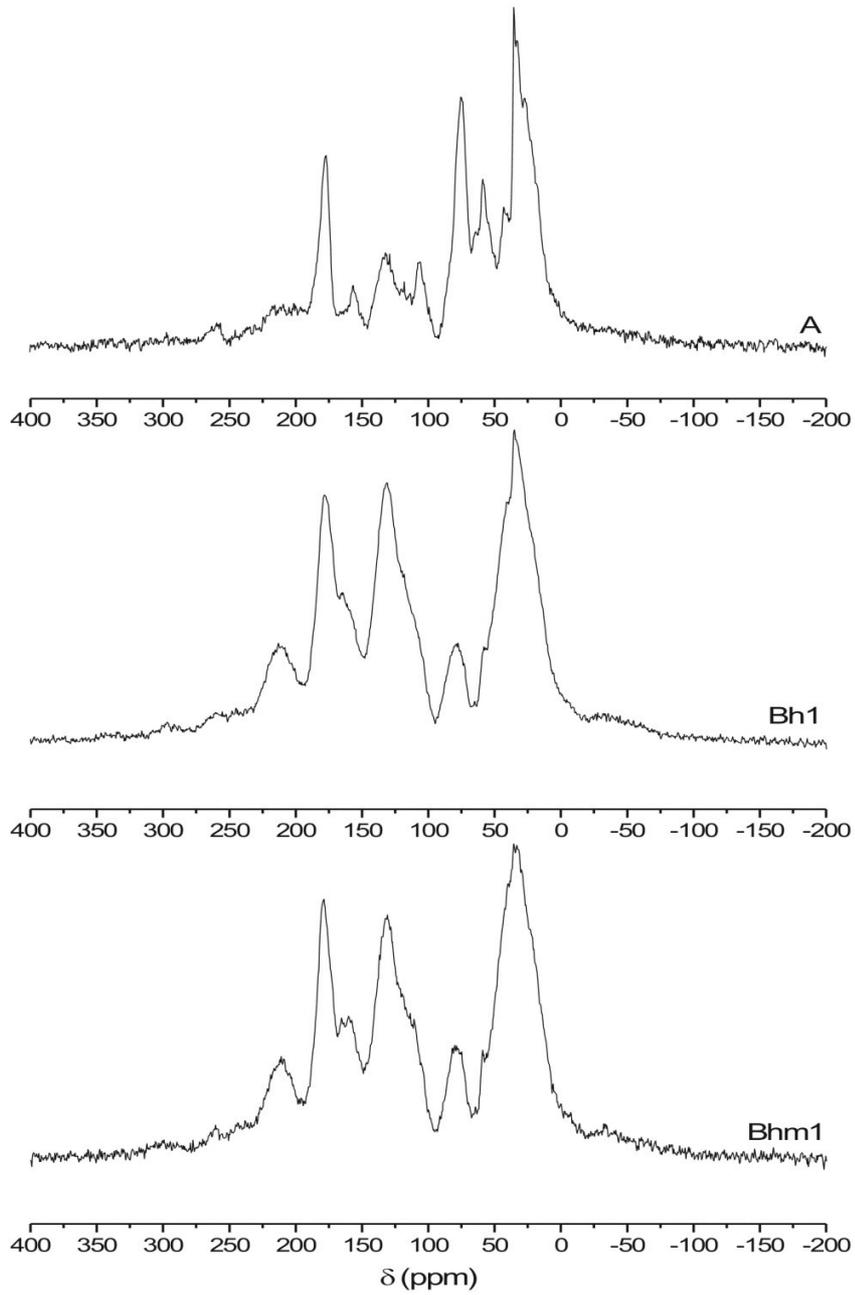


Figura 16 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A, Bh1 e Bhm1 do perfil P03

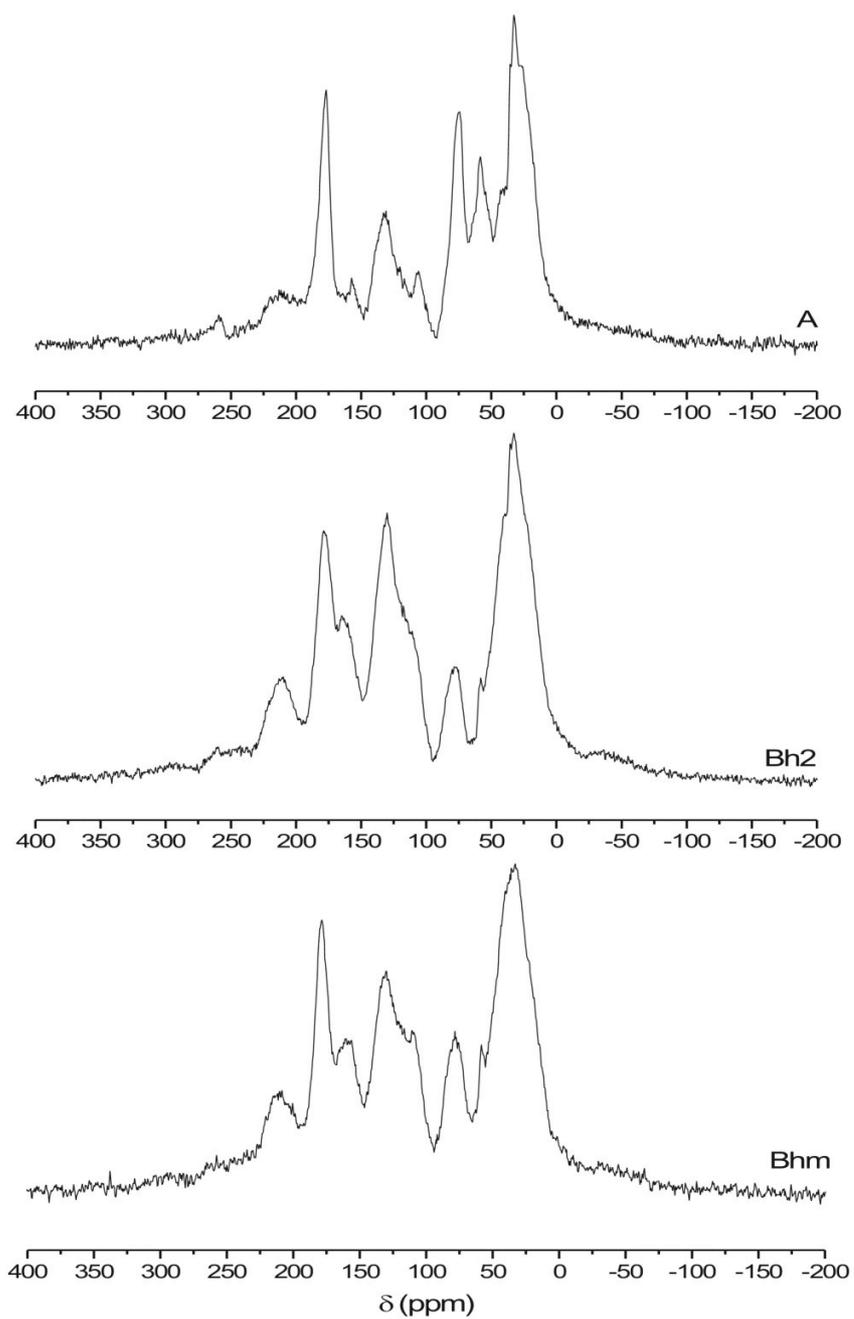


Figura 17 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A, Bh2 e Bhm do perfil P10

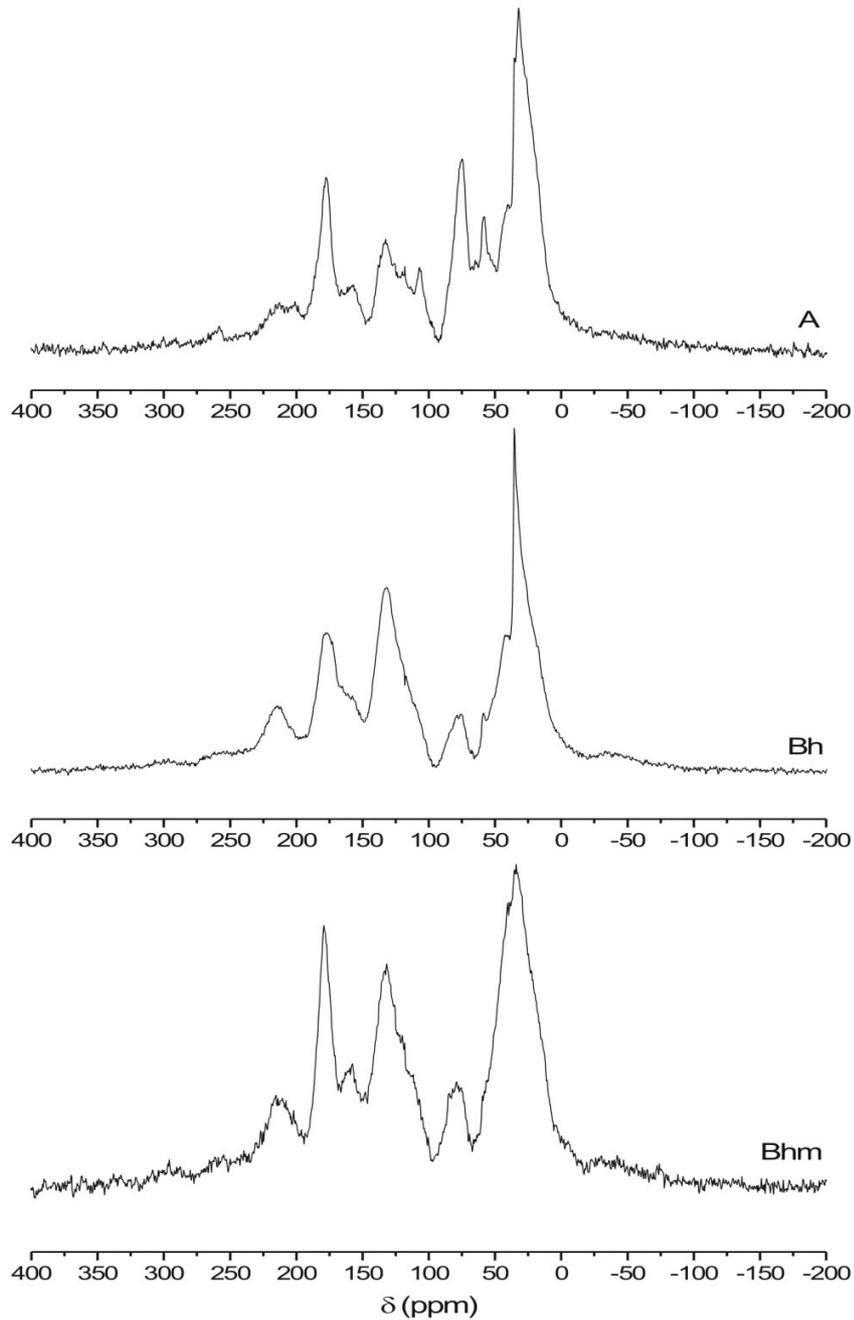


Figura 18 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A, Bh e Bhm do perfil P30

A relação O alquil C/alquil C, proposta por Baldock et al. (1997), a qual é proposta para avaliar o processo de decomposição da MO em liteiras, horizontes

orgânicos (O e H), horizonte A e turfeiras, apresentou tendência contrária à aromaticidade, com diminuição em profundidade em todas as amostras, o que indicaria um maior grau de decomposição de AH de amostras da superfície (horizonte A) (PRESTON, 1996). Porém, em virtude da preponderância nos espectros de RMN de grupos alquil C (0-45 ppm), em relação aos carboidratos e outros materiais lábeis (60-110 ppm), esse índice parece não ser aplicável a esses Espodossolos.

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 (ZECH et al., 1997).

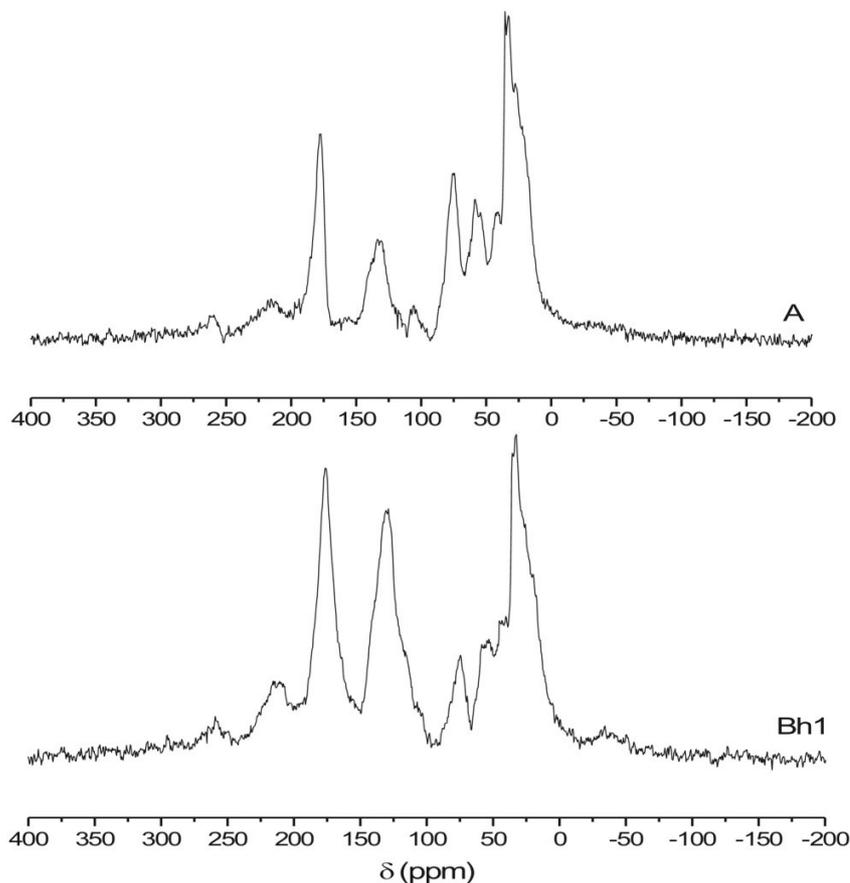


Figura 19 – Espectro de RMN dos AH extraídos do horizonte A e Bh1 do perfil P04

A dinâmica da humificação pode ser estudada através da mudança da estrutura química da MO ao longo do perfil do solo, uma vez que os sucessivos horizontes possuem MO em diferentes estádios de humificação, influenciados pelo ambiente onde os mesmos estão inseridos (ZECH et al, 1997). As condições de drenagem e a transcorrência do tempo podem ser classificadas como influências do ambiente na dinâmica da humificação da MO.

Não obstante, os resultados de concentrações de compostos, bem como o índice de aromaticidade, obtidos para as amostras dos horizontes Bh, se comparados aos outros horizontes, indicam que aqueles sejam os mais humificados dentro do perfil. Se a comparação for realizada entre os perfis, pode-se observar que o perfil P30 é o mais humificado.

Os resultados obtidos pelas datações indicam que o perfil P30 é mais antigo em relação aos outros (P03 e P10), portanto com maior tempo de pedogênese. Esse resultado pode ser comparado aos resultados obtidos por RMN de ^{13}C e por FTIR, evidenciando a mesma tendência em relação aos outros perfis. Essa inferência pode indicar que com a transcorrência do tempo a MO presente tende a sofrer alterações na sua composição e se tornar mais recalcitrante. Há a interferência de outros fatores significativos (ZECH et al., 1997), mas mesmo sendo um sistema aberto e dinâmico, foi possível encontrar uma evidência de que a MO nesse perfil é tida como mais humificada em relação aos outros perfis estudados.

Segundo resultados obtidos pelas datações, os perfis P03 e P30 representam os Espodossolos mais antigos aqui estudados, sugerindo que o tempo pode ser um fator responsável pelo maior acúmulo e estabilidade das SH nos Espodossolos, fato já constatado por Skjemstad et al. (1992) para solos semelhantes sob dunas na Austrália. Segundo os autores, os horizontes espódicos mais antigos mostraram dominância de MO com estruturas aromáticas, estáveis, as quais são fortemente associadas e floculadas por Al.

Tabela 6 – Áreas integradas dos grupos de carbono determinados por RMN de ¹³C com VACP/MAS, aromaticidade, alifaticidade e razão O-alquil/C-alquil de ácidos húmicos dos perfis

Amostra (horizonte)	Deslocamento químico (ppm)							ARO ⁽¹⁾	ALI ⁽²⁾	O-alquil C/alquil C
	0 - 45 Alquil C	45 - 60 N-alifáticos	60 - 110 O-alifáticos	110 - 140 Aromáticos	140 - 160 Fenólicos	160 - 185 Carboxílicos	185 - 230 Carbonílicos			
Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúbico, A moderado, textura arenosa, bem drenado										
A	35,71	8,93	24,11	9,82	3,57	10,71	7,14	16,30	83,70	0,68
Bh1	28,71	6,93	10,89	19,80	6,93	15,84	10,89	36,49	63,51	0,38
Bhm1	30,19	6,60	11,32	18,87	7,55	15,09	10,38	35,44	64,56	0,38
Perfil P10 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado										
A	33,65	9,62	20,19	11,54	3,85	13,46	7,69	19,51	80,49	0,60
Bh2	30,61	6,12	11,22	19,39	7,14	15,31	10,20	35,62	64,38	0,37
Bhm	29,20	7,96	14,16	16,81	7,08	14,16	10,62	31,76	68,24	0,48
Perfil P30 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúbico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado										
A	34,62	7,69	19,23	11,54	4,81	12,50	9,62	20,99	79,01	0,56
Bh	33,00	6,00	8,00	21,00	7,00	14,00	11,00	37,33	62,67	0,24
Bhm	32,52	7,32	10,57	17,89	7,32	14,63	9,76	33,33	66,67	0,33
Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado										
A	40,74	10,19	16,67	9,26	2,78	12,04	8,33	15,12	84,88	0,41
Bh1	31,58	6,14	7,89	21,05	5,26	18,42	9,65	36,59	63,41	0,25

⁽¹⁾ Aromaticidade (ARO) = [áreas dos sinais de C aromáticos e fenólicos / (áreas dos sinais de C aromáticos e fenólicos + alquil C + N-alifáticos + O-alifáticos)] * 100.

⁽²⁾ Alifaticidade (ALI) = [áreas dos sinais de alquil C + N-alifáticos + O-alifáticos / (áreas dos sinais de C aromáticos e fenólicos + alquil C + N-alifáticos + O-alifáticos)] * 100.

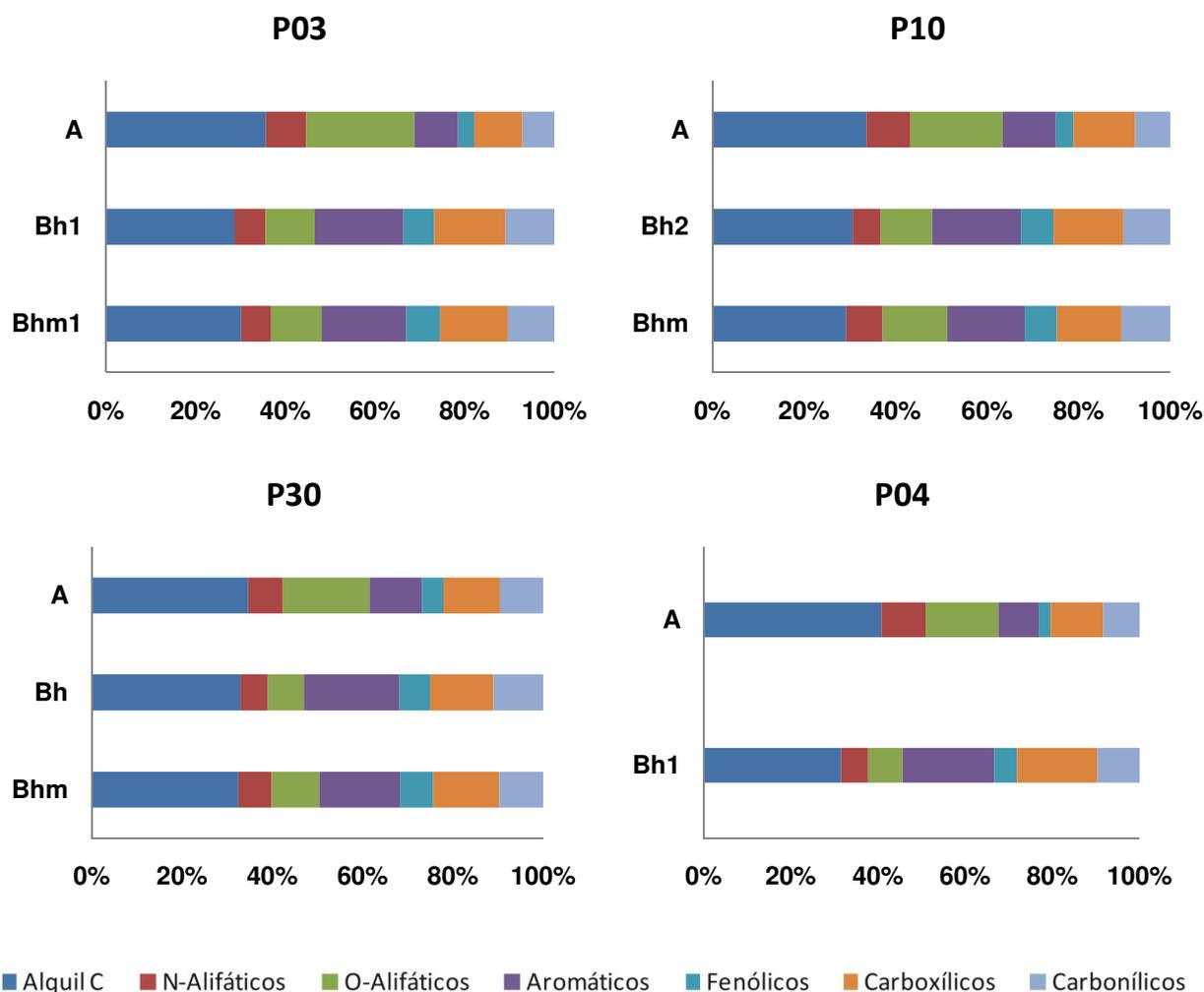


Figura 20 – Porcentagens dos principais grupos constituintes dos AH extraídos dos perfis P03, P10, P30 e P04 obtidos através dos espectros de RMN

O perfil P10 apresentou os menores valores de concentrações de compostos mais recalcitrantes em relação aos outros perfis (P03 e P30), sendo considerado o menos humificado dentre os três. A idade relativa desse perfil indica que seja o mais jovem, dentre os perfis, o que pode ser relacionado positivamente com os resultados obtidos por RMN de ^{13}C . Se comparado aos perfis P03 e P30, é o perfil que apresenta os maiores valores de concentrações de compostos alquil C (32,52 – 34,62 %). Através da avaliação desses resultados pode-se dizer que o estabelecimento da MO nos

horizontes subsuperficiais, bem como a estabilização das SH é mais recente no perfil P10.

O perfil P04 possui uma concentração de compostos mais recalcitrantes e um índice de aromaticidade altos para as amostras do horizonte Bh, porém, se comparados a todos os outros, é o perfil que apresenta os maiores valores de compostos alquil C, principalmente em superfície. A ausência de horizonte Bhm desse perfil evidencia uma distinta via de formação, sendo o mesmo caracterizado por possuir boa drenagem. Neste caso não se pode inferir sobre a influência direta das condições de drenagem na concentração de compostos mais recalcitrantes em subsuperfície, visto que apenas o perfil P04 possui características de pedogênese em condições de boa drenagem, não havendo outro perfil para comparação.

Através da avaliação dos resultados de RMN de ^{13}C e comparações feitas com os resultados de FTIR e datações é possível estabelecer uma relação positiva entre transcorrência do tempo e humificação das SH. Porém é válido lembrar que outros fatores podem interferir, como a qualidade da MO e a sua ciclagem natural, na qual está envolvida vários outros aspectos, como o clima, a presença de microrganismos, a pluviosidade, entre outros (ZECH et al., 1997). Mas considerando apenas o TRM da MO é possível fazer tal inferência: quanto mais antigo o perfil, mais estável a MO presente nele.

Quanto aos horizontes espódicos Bh e Bhm, a avaliação dos resultados de RMN de ^{13}C sugerem que o horizonte Bh é o mais humificado. Esse resultado se mostra contrário ao resultado quantitativo das concentrações das frações AF e AH, pois a maior concentração de AH ocorre nos horizontes Bhm, e segundo ZECH et al. (1997) maiores conteúdos de AH estão relacionados a intensificação no processo de humificação. Considerando que com o espessamento do horizonte E existe a conseqüente degradação do horizonte Bh (BUURMAN et al., 2005), e como o horizonte Bhm encontra-se logo abaixo do Bh, fica a dúvida se esse horizonte, nesse caso, seria uma possível evolução do horizonte Bhm. Porém outras investigações seriam necessárias para estabelecer qualquer relação entre o processo de humificação e estabilidade da MO presente em tais horizontes a fim de elucidar tal questão.

2.3.7 Espectroscopia de Fluorescência

Através dos resultados obtidos para as amostras (Tabela 7), de acordo com as três metodologias avaliadas, é possível observar que os maiores graus de humificação foram obtidos para os AH dos horizontes Bh dos perfis P03 e P30, em relação aos perfis P10 e P04. Já o menor grau de humificação foi determinado nos AH provenientes dos horizontes superficiais de todos os perfis. O maior grau de humificação está relacionado à maior presença de compostos com estruturas mais complexas, como compostos aromáticos.

Observando a Figura 21 fica fácil ver a semelhança dos resultados obtidos por Fluorescência com os obtidos por RMN de ^{13}C . As amostras que apresentaram os maiores índices de humificação são as que apresentaram os maiores conteúdos de compostos mais recalcitrantes. Através das três metodologias avaliadas a tendência foi a mesma, evidenciando uma correlação boa com os resultados obtidos por RMN de ^{13}C .

Alguns trabalhos propõem boas correlações entre os índices de humificação obtidos pela espectroscopia de Fluorescência e outras técnicas que permitam chegar a resultados relacionados direta ou indiretamente ao estágio de humificação da MO avaliada (MILORI et al., 2002; MAFRA et al., 2007).

Na Figura 22 se pode observar os espectros obtidos através da metodologia proposta por Milori et al. (2002) para todos os perfis estudados, sendo possível ver as diferenças nas intensidades dos espectros para cada horizonte dentro dos perfis. Como em tal metodologia o índice de humificação é dado pela área integrada abaixo do espectro, é possível visualizar que quanto maior for a intensidade do espectro maior será o índice de humificação da amostra. E a tendência se repete, sendo os espectros obtidos para as amostras dos horizontes Bh os mais intensos.

Na Tabela 7 são apresentados os índices de humificação baseados nos espectros de fluorescência obtidos de acordo com as três metodologias propostas, para os diferentes perfis.

Tabela 7 – Índices A_{465} (MILORI et al., 2002), I_{470}/I_{360} (KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999) e A_4/A_1 (ZSOLNAY et al., 1999) obtidos por fluorescência dos ácidos húmicos extraídos dos diferentes perfis

Amostras de AH	A_{465}	I_{470}/I_{360}	A_4/A_1
Perfil P03 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúbico, A moderado, textura arenosa, bem drenado			
A	2581,640	0,380	0,146
EA	3373,675	0,469	0,178
BE	6967,060	1,174	0,327
Bh1	15609,610	2,405	0,494
Bh2	6969,280	1,277	0,349
Bhm1	6618,758	1,010	0,249
Bhm2	10143,600	1,181	0,293
Bs	4861,005	0,691	0,205
Perfil P10 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado			
A	3447,738	0,517	0,154
AE	3495,944	0,249	0,110
EA	4348,499	0,694	0,175
EB	4319,899	0,789	0,234
BE	4825,531	0,905	0,207
Bh1	5222,576	1,147	0,288
Bh2	4914,815	0,957	0,250
Bhm	2331,743	0,458	0,131
Perfil P30 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúbico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado			
A	2994,111	0,509	0,175
Bhg	15494,564	2,152	0,552
Bh	16493,147	2,409	0,578
Bhm	6183,855	0,877	0,240
Perfil P04 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado			
A	4470,265	0,559	0,180
EB	11054,630	1,423	0,370
Bh1	13922,060	1,827	0,396
Bh2	9919,500	1,476	0,371
Bh3	9985,325	1,427	0,417-

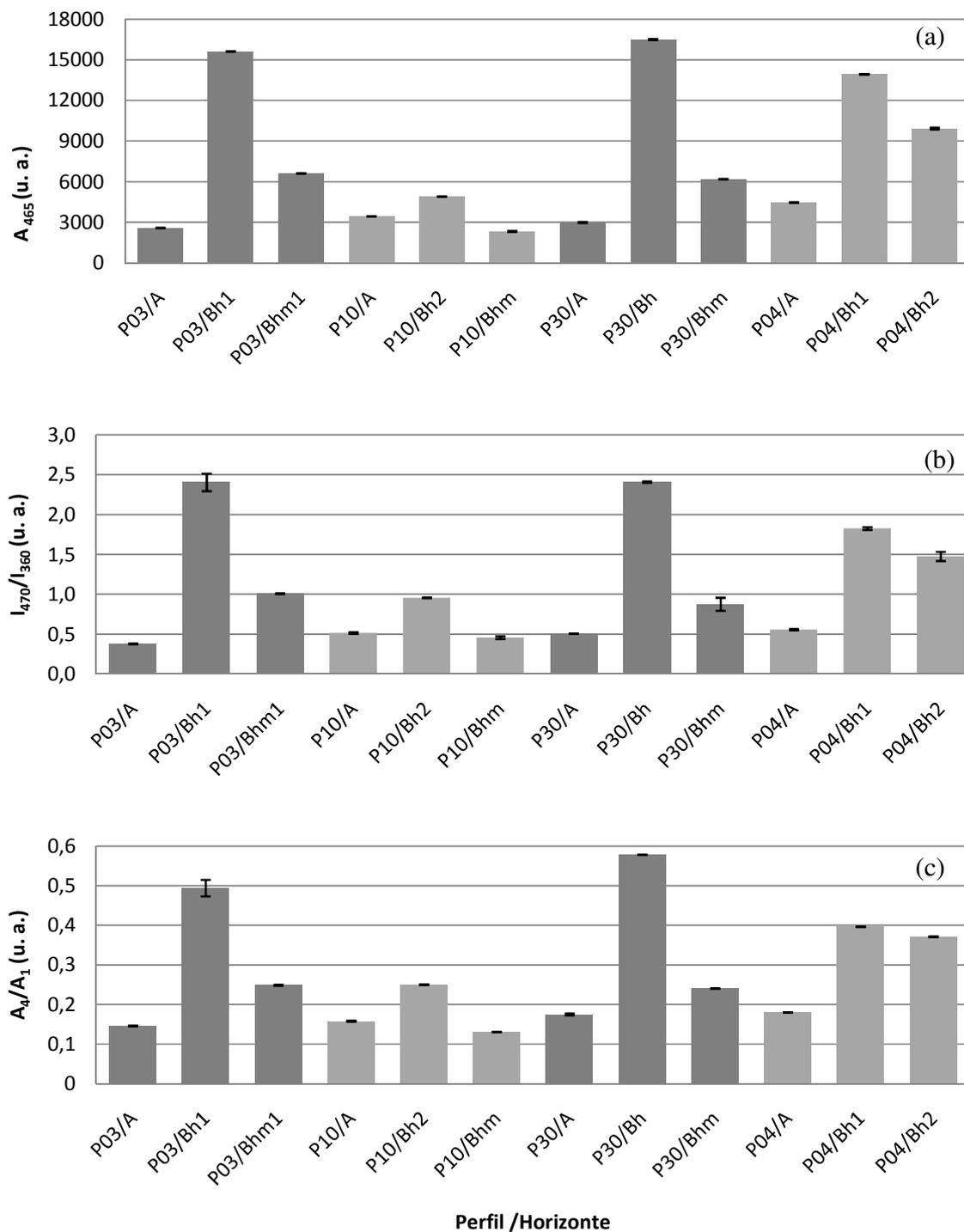


Figura 21 – Índices (a) A_{465} , (b) I_{470}/I_{360} e (c) A_4/A_1 obtidos dos espectros de fluorescência dos AH extraídos dos perfis P03, P10, P30 e P04 segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002), Kalbitz, Geyer e Geyer, (1999) e Zsolnay et al., (1999) respectivamente

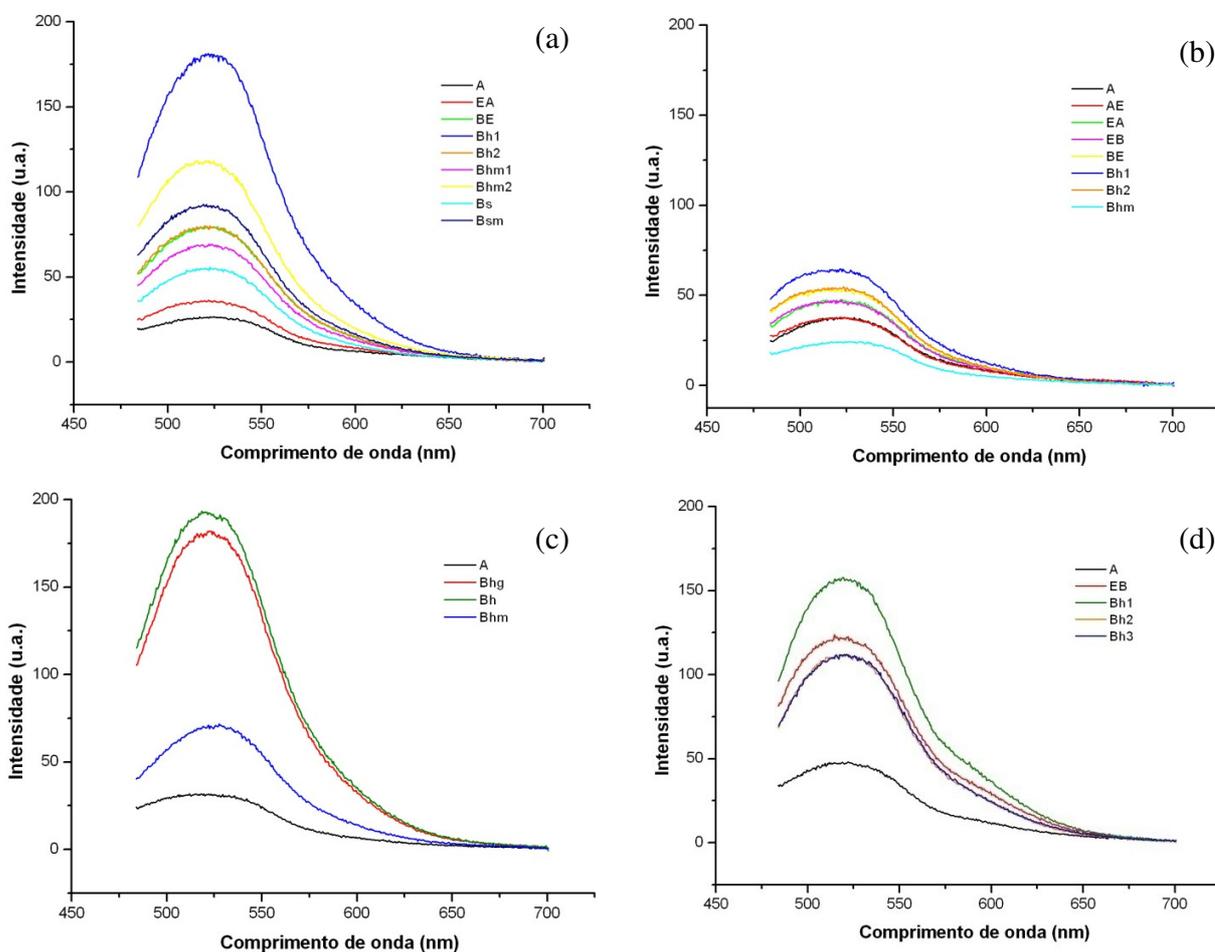


Figura 22 – Espectros de fluorescência obtidos segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002) dos AH extraídos dos perfis (a) P03, (b) P10, (c) P30 e (d) P04

Na Figura 23 há uma comparação entre os espectros obtidos através da metodologia proposta por Milori et al. (2002) apenas dos horizontes A, Bh e Bhm dos perfis. É possível observar que há a divisão em dois grupos distintos, em intensidade, sendo os espectros de maiores intensidades os pertencentes às amostras dos horizontes Bh dos perfis P30, P03 e P10. O segundo grupo contém as outras amostras restantes, sendo as de menores intensidades pertencentes às amostras do horizonte Bhm do perfil P10 e do horizonte A do perfil P30.

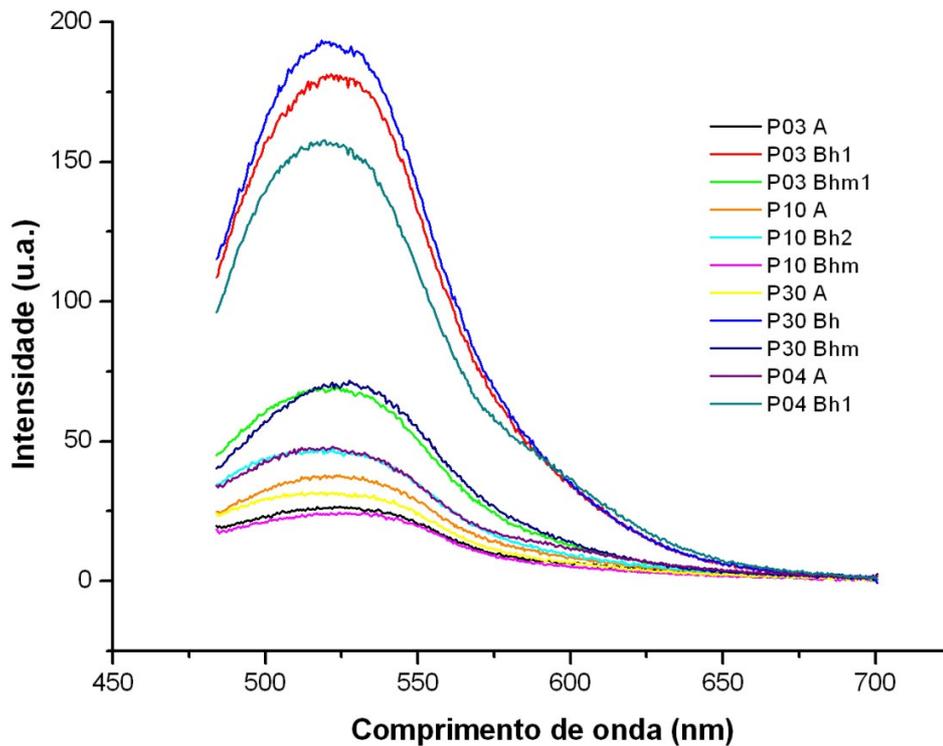


Figura 23 – Espectro de fluorescência obtido segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002) dos AH extraídos dos perfis P03, P10, P30 e P04

Com o auxílio de todos esses índices foi possível, de certa forma, confirmar os resultados obtidos por RMN de ^{13}C e por FTIR. Os resultados em geral seguiram a mesma tendência, sendo o perfil P30 o que detém os maiores valores para os índices de humificação, enquanto o perfil P10 possui os menores.

3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do fracionamento quantitativo das SH dos perfis foi possível estabelecer que a presença de horizonte Bhm pode interferir diretamente na concentração das frações AF e AH ao longo do perfil. Essa observação pode ser constatada com o resultado obtido para o perfil P04, pois o mesmo não possui horizonte cimentado e a concentração da fração AF seguiu maior que a de AH ao longo de todo o perfil. Já os outros perfis, os quais possuem horizonte cimentado Bhm, a concentração de AF foi maior no topo desses horizontes, ou seja, no horizonte Bh sobrejacente. Isto foi explicado pela menor porosidade dos horizontes cimentados, havendo uma diferenciação na drenagem, auxiliando na concentração dos AF no topo do Bhm. Nesse caso, as condições de drenagem e a presença ou não de horizonte cimentado pode, de certa forma, estabelecer uma diferenciação na distribuição das frações húmicas ao longo dos perfis.

A técnica FTIR, no geral, apresentou resultados que sugerem um aumento no grau de humificação da MO em profundidade, evidenciados pela presença de compostos mais condensados, nos horizontes subsuperficiais e pela maior concentração de compostos alifáticos e presença de polissacarídeos nos horizontes superficiais.

A mesma tendência foi observada nos resultados obtidos por RMN de ^{13}C , sendo esta uma técnica bastante utilizada para o estudo da composição e estrutura da MO presente no solo. No geral, independente do perfil, os espectros de RMN de ^{13}C dos AH apresentaram uma tendência de diminuição das porcentagens de alquil C e O-alifáticos e aumento de aromáticos, carboxílicos e carbonílicos em profundidade, sendo esses últimos observados em maiores concentrações nas amostras dos horizontes Bh.

Os resultados obtidos pelas datações indicam que o perfil P30, de Cananéia, é mais antigo, evidenciando um maior tempo desde o seu estabelecimento, o qual coincide com o sedimento mais antigo, com datação por TL em 271.00 ± 85.300 anos, desenvolveu-se sobre terraço marinho pleistocênico. Já as idades dos perfis P03 e P10 de Bertioga parecem variar de acordo com as idades obtidas para os sedimentos por TL, sendo o mais antigo o perfil P03. Esses resultados foram comparados aos

resultados obtidos por RMN de ^{13}C e por FTIR, e evidenciaram a mesma tendência em relação aos perfis. Essa inferência pode indicar que com a transcorrência do tempo a MO presente tende a sofrer alterações na sua composição e se tornar mais recalcitrante.

O perfil P10 apresentou as menores concentrações de compostos mais recalcitrantes, através da RMN de ^{13}C , em relação aos outros perfis (P03 e P30), sendo considerado o que possui a MO com menor grau de humificação dentre os três. A idade relativa desse perfil indica que seja o mais jovem, dentre os perfis. Através da avaliação desses resultados pode-se dizer que o estabelecimento da MO nos horizontes subsuperficiais, bem como a estabilização das SH é mais recente no perfil P10.

O perfil P04 possui uma concentração de compostos mais recalcitrantes e um índice de aromaticidade altos para as amostras do horizonte Bh, porém é o perfil que apresentou as maiores concentrações de compostos alquil C, principalmente em superfície. A ausência de horizonte Bhm desse perfil evidencia uma distinta via de formação, sendo o mesmo caracterizado por possuir boa drenagem.

Através da avaliação dos resultados de RMN de ^{13}C e comparações feitas com os resultados de FTIR e datações foi possível estabelecer uma relação positiva entre a transcorrência do tempo e humificação das SH. Porém outros fatores podem interferir, como a qualidade da MO e a sua ciclagem natural, na qual está envolvida vários outros aspectos, como o clima, a presença de microrganismos, pluviosidade, entre outros (ZECH et al., 1997). Mas considerando apenas o TRM da MO foi possível dizer que quanto mais antigo o perfil, mais estável a MO presente nele.

Comparações entre os resultados obtidos através da RMN de ^{13}C para as amostras de AH extraídas dos horizontes espódicos Bh e Bhm foram realizadas, e permitiram inferir que o horizonte Bh é o mais humificado. Esse resultado se mostrou contrário aos resultados obtidos pelo fracionamento quantitativo das SH, nos quais as maiores concentrações da fração AH foram encontradas nas amostras dos horizontes Bhm, e segundo Zech et al. (1997) os maiores conteúdos de AH estão relacionados a intensificação no processo de humificação. Considerando que o espessamento do horizonte E é proporcionado pela degradação do horizonte Bh (BUURMAN et al., 2005), e como o horizonte Bhm encontra-se logo abaixo do Bh, fica a dúvida se o horizonte

Bh, nesse caso, seria uma possível evolução do horizonte Bhm. Porém outras investigações seriam necessárias para estabelecer qualquer relação entre o processo de humificação e estabilidade da MO presente em tais horizontes afim de elucidar tal questão

Nos resultados obtidos pela Fluorescência se pode observar que a mesma tendência de humificação para os diferentes horizontes dos diferentes perfis foi mantida. Quanto à comparação entre os perfis os resultados foram os mesmos obtidos pela RMN de ^{13}C e FTIR, sendo o perfil P30 o que possui os maiores índices de humificação em relação aos outros.

Maiores investigações a respeito da estabilidade da MO e suas comparações com outros fatores que influenciam nesse processo devem ser feitas, visto que há a necessidade de um maior entendimento e aprofundamento nas questões relacionadas as concentrações da MO bem como de sua preservação no solo.

REFERÊNCIAS

- ABBT-BRAUN, G. Spectroscopic characterization of humic substances in the ultraviolet and visible region and by infrared spectroscopy. In: MATTHESS, G. (Ed.). **Progress in hidro geochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 29-32.
- AIKEN, G.R.; THURMAN, E.M.; MALCOM, R.L.; WALTON, H.F. Comparison of XAD macroporus resins for the concentration of fulvic acid from aqueous solution. **Analytical Chemistry**, Washington, v.51, p.1755-1803, 1979.
- ALCÂNTARA, F.A.; CARVALHO, A.M. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estudos de caracterização estrutural da matéria orgânica do solo In: ROSCOE, R.; MERCANTE, F.M.; SALTON, J.C. (Ed.). **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. p. 243-280.
- ANDERSON, H.A.; BERROW, M.L.; FARMER, V.C.; HEPBURN, A.; RUSSELL, J.D.; WALKER, A.D. A reassessment of podzol formation processes. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.33, p.125-136, 1982.
- ANDRIESSE, J.P. A study of the environment and characteristics of tropical podzols in Sarawak (east-Malaysia). **Geoderma**, Amsterdam, v. 2, p. 201-227, 1968/1969.
- 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. (Ed.). **Carbon forms and functions in forest soils**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 89-117.
- BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; WATERS, A.G. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p. 1-42, 1992.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; SAAB, S.C.; BAGNATO, V.S.; MILORI, D.M.P.B. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma**, Amsterdam, v.105, p.81-92, 2002.
- BENITES, V.M.; MADARI, B.; MACHADO, P.L.O.A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7p. (Embrapa solos. Comunicado Técnico, 16).
- BENITES, V.M. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro**, Zona da Mata mineira. Viçosa: UFV, 1998. 123p. (Dissertação de Mestrado).

BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MANTIN-NETO, L. Caracterização dos ácidos húmicos extraídos de um Latossolo Vermelho-Amarelo e de um Podzol por análise termodiferencial e pela espectroscopia de absorção no Infravermelho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, p. 543-551, 1999.

BENITES, V.M.; SCHAEFER, C.E.G.R.; MENDONÇA, E.S.; MANTIN-NETO, L. Caracterização da matéria orgânica e micromorfologia de solos sob campos de altitude no Parque Estadual da Serra do Brigadeiro (MG). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 661-674, 2001.

BEYER, L. Soil organic matter composition of spodic horizons in Podzols of the Northwest German Lower Plain. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 181, p. 167-180, 1996.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Geochemical differences in an Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia (Brazil). **Geoderma**, Amsterdam, v. 44, p. 29-42, 1989.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Podzols in Amazonia. **Catena**, Amsterdam, v. 17, p. 461-475, 1990.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids form an Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 48, p. 151-162, 1991.

BRONICK, C.J.; MOKMA, D.L.; LI, H.; BOYD, S.A. Recementation of Crushed Ortstein by Blueberry Leaf Extract. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, p. 558-561, 2004.

BUURMAN, P.; JONGMANS, A.G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 125, p. 171-183, 2005.

BUURMAN, P.; SCHELLEKENS, J.; FRITZE, H.; NIEROP, K.G.J. Selective depletion of organic matter in mottled podzol horizons. **Soil biology and biochemistry**, Oxford, v. 39, p. 607-621, 2007.

BUURMAN, P.; van BERGEN, P.F.; JONGMANS, A.G.; MEJIER, E.L.; DURAN, B.; van LAGEN, B. Spatial and temporal variation in podzol organic matter studied by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and micromorphology. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 56, p. 253-270, 2005.

CARVALHO, E.R.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.M.B.P.; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. Interactions of chlorine with tropical aquatic fulvic acids and formation of intermediates observed by fluorescence spectroscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 15, p. 421, 2004.

CHAUVEL, A.; LUCAS, Y.; BOULET, R.; On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. **Experientia**, Basel, v. 43, p. 234-241, 1987.

CHESWORTH, W.; MACIAS-VASQUEZ, F. pe, pH, and podzolization. **American Journal of Science**, New Haven, v. 285, p. 128-146, 1985.

COELHO, M.R. **Caracterização e gênese de Espodossolos da planície costeira do Estado de São Paulo**. 2008. 270p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

COELHO, M.R.; MARTINS, V.M.; VIDAL-TORRADO, P.; SOUZA, C.R.G.; PEREZ, X.L.O.; MACÍAS, F. Relação solo-relevo-substrato geológico nas restingas da planície costeira do Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 833-846, 2010.

DALSGAARD K.; ODGAARD, B.V. Dating sequence of buried horizons of podzols developed in wind-blown sand at Ulfborg, Western Jutland. **Quaternary International**, Oxford, v. 78, p. 53-60, 2001.

DE CONINCK, F. Major mechanisms in formation of spodic horizons. **Geoderma**, Amsterdam, v.24, p. 101-128, 1980.

DIAS, G.T.M.; SILVA, C.G. Geologia de depósitos arenosos costeiros emersos – exemplos ao longo do litoral fluminense. In: LACERDA, L.D.; ARAÚJO, D.S.D.; CERQUEIRA, R.; TURCO, B. (Org.). **Restingas: origens, estrutura, processos**. Niterói, CEUFF, 1984. p. 47-60.

DIAS, H.C.T.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FERNANDES, E.I.; OLIVEIRA, A.P.; MICHEL, R.F.M.; LEMOS, J.B. Caracterização de solos altimontanos em dois transectos no Parque Estadual do Ibitipoca (MG), **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 469-481, 2003.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

_____. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2006. 306 p.

ESTADOS UNIDOS, Department of Agriculture. Natural Resources Conservation Service. Soil Survey Staff. **Soil taxonomy**: a basic system of soil classification for making and interpreting soil survey. 2nd ed. Washington, 1999. 869 p. (USDA, Agriculture Handbook, 436).

FAO. **Soil map of the world**. Escala 1:5.000.000. Paris: UNESCO, 1971-1981. 10 v.

_____. **World reference base for soil resources**. Rome: FAO, 2006. 2nd ed. 145 p. (World Soil Resources Reports, 103).

FLEXOR, J.; MARTIN, L.; SUGUIO, K.; DOMINGUEZ, J.M.L. Gênese dos cordões litorâneos da parte central da costa brasileira. In: LACERDA, L.D.; ARAÚJO, D.S.D.; CERQUEIRA, R.; TURCO, B. (Org.). **Restingas**: origens, estrutura, processos. Niterói, CEUFF, 1984. p.35-45.

GIRARDI, A.C.S. **Subsídios Metodológicos para o Planejamento e Gestão de Restingas**. Estudo de Caso – Bertioga – SP. Dissertação de (Mestrado) - PROCAM- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

GOMES, F.H. **Gênese e classificação de solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso-SP**. 2005. 107p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

GOMES, F.H.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F.; GHERARDI, B.; PEREZ, X.L.O. Solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso (SP). I - Caracterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 1563-1580, 2007a.

GOMES, F.H.; VIDAL-TORRADO, P.; MACÍAS, F.; SOUZA JUNIOR, V.S.; PEREZ, X.L.O. Solos sob vegetação de restinga na Ilha do Cardoso (SP): II - Mineralogia das frações silte e argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, p. 1581-1589, 2007b.

GOMES, J.B.V. **Caracterização, gênese e uso dos solos de três sítios de restinga sob diferentes coberturas vegetais no estado do Rio de Janeiro**. 1995. 158p. Dissertação de (Mestrado) – Universidade Federal Viçosa, Viçosa, 1995.

GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; DE RESENDE, S.B.; MENDONÇA, E.S. Solos de três áreas de restinga. I. Morfologia, caracterização e classificação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.33, p. 1907-1919, 1998a.

GOMES, J.B.V.; RESENDE, M.; DE RESENDE, S.B.; MENDONÇA, E.S. Solos de três áreas de restinga. II. Dinâmica das substâncias húmicas, ferro e alumínio. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 33, p. 1921-1932, 1998b.

GONZÁLEZ PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E.H.; MILORI, D.M.B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, Amsterdam, v. 118, p. 181-190, 2004.

GONZÁLEZ PÉREZ, M.; VIDAL-TORRADO, P.; COLNAGO, L.A.; MARTIN-NETO, L.; OTERO, X.L.; MILORI, D.M.B.P.; GOMES, F.H.; ^{13}C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 146, p. 425-433, 2008.

HEES, P.A.W.; LUNDSTRÖM, U.S.; GIESLER, R. Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 94, p. 173-200, 2000.

HORBE, A.M.C.; HORBE, M.A.; SUGUIO, K. Tropical Spodosols in northeastern Amazonas State, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 119, p. 55-68. 2004.

KACZOREK, D.; SOMMER, M.; ANDRUSCHKEWITSCH, L.; OKTAB, L.; CZERWINSKI, Z.; STAHR, K. A comparative micromorphological and chemical study of "Raseneisenstein" (bog iron ore) and "Orstein". **Geoderma**, Amsterdam, v. 121, p. 83-94, 2004.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.

KLINGE, H. Podzols soils in the Amazon Basin. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 16, p. 95-103, 1965.

KLINGE, H. **Report on Tropical Podzols**. FAO, Rome, IV, 1968. 88p.

KLINGE, H. Climatic conditions in lowland tropical podzols areas. **Tropical Ecology**, v. 10, p. 222-239, 1969.

KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter research. **Geoderma**, Amsterdam, v. 80, p. 243-270, 1997.

KÖGEL-KNABNER, I. Analytical approaches for characterizing soil organic matter. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 609-625, 2000.

KONONOVA, M.M. **Matéria orgânica del suelo**; su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona, Oikos – Tau, 1982. 365p.

KROSSHAVN, M.; KÖGEL-KNABNER, I.; SOUTHON, T.E.; STEINNES, E. The influence of humus fractionation on the chemical composition of soil organic matter studied by solid-state ^{13}C NMR. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, p. 473-483, 1992.

KUWATSUKA, S.; TSUTISUKI, K.; KUMADA, K. Chemical studies on soil humic acids: elementary composition of humic acids. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 24, n. 3, p. 337-347, 1978.

LOBARTINI, J.C.; TAN, K.H. Differences in humic acid characterization as determined by carbon-13 nuclear magnetic resonance, scanning electron microscopy, and infrared analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 52, p. 125-130, 1988.

LOPES, E.A. **Formações florestais de planície costeira e baixa encosta e sua relação com o substrato geológico nas bacias dos rios Itaguapé e Guaratuba (Bertioga – SP)**. 2007. 213p. Dissertação de (Mestrado) - Instituto de Botânica, Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo, 2007.

LUCAS, Y.; CHAUVEL, A.; BOULET, R.; RANZINI, G.; SCATOLINI, F. Transição latossolos-podzóis sobre a Formação Barreiras na região de Manaus, Amazônia. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Viçosa, v. 8, p. 325-335, 1984.

LUNDSTRÖM, U.S.; van BREEMEN, N.; BAIN, D. The podzolization process. A review. **Geoderma**, Amsterdam, v. 94, p. 91-107, 2000a.

LUNDSTRÖM, U.S.; van BREEMEN, N.; BAIN, D.C.; VAN HEES, P.A.W.; GIESLER, R.; GUSTAFSSON, J.P.; ILVESNIEMI, H.; KARLTUN, E.; MELKERUD, P.A.; OLSSON, M.; RIISE, G.; WAHLBERG, O.; BERGELIN, A.; BISHOP, K.; FINLAY, R.; JONGMANS, A.G.; MAGNUSSON, T.; MANNERKOSKI, H.; NORDGREN, A.; NYBERG, L.; STARR, M.; TAU STRAND, L. Advances in understanding the podzolization process resulting from a multidisciplinary study of three coniferous forest soils in the Nordic Countries. **Geoderma**, Amsterdam, v.94, p. 335-353, 2000b.

MAFRA, A.L.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MIKLÓS, A.A.W.; MELFI, A.J. Humic Acids from hydromorphic soils of upper Negro River basin Amazonas: chemical and spectroscopic characterisation. **Geoderma**, Amsterdam, v. 138, p. 170-176, 2007.

MACKEAGUE, J.A.; WANG, C. Micromorphology and energy dispersive analysis of orstein horizons of podzolic soils from New Brunswick and Nova Scotia, Canada. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 60, p. 9-21, 1980.

MALCOM, R.L. Variations between humic substances isolated from soils, stream waters, and groundwaters as revealed by ^{13}C - NMR spectroscopy. In: MACCARTHY, P.; CLAPP, C.E.; MALCOM, R.L.; BLOOM, P.R. (Ed.). Humic substances in soil and crop sciences: selected readings. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, p. 13-35, 1990.

- MARTINS, S.E.; ROSSI, L.; SAMPAIO, P.S.P.; MAGENTA, M.A.G. Caracterização florística de comunidades vegetais de restinga em Bertiooga, SP, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, Porto Alegre, v. 22, p. 249-274, 2008.
- MARTINS, V.M. **Relação solo-relevo-substrato geológico na planície costeira de Bertiooga (SP)**. 2009, 273p. (Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.
- MATTHEWS, J.A. Some problems and implications of ^{14}C dates from a podzol buried beneath an end moraine at Haugabreen, southern Norway. **Geografiska Annaler**, Oxford, v. 62, p. 185-208, 1980.
- MENEZES-SILVA, S.M. **As formações vegetais da planície litorânea da Ilha do Mel, Paraná, Brasil**: Composição florística e principais características estruturais. 1998. 262p. Tese (Doutorado em Biologia Vegetal) - Instituto de Biociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- MIANO, T.; SPOSITO, G.; MARTIN, J.P.; Fluorescence spectroscopy of model humic acid-type polymers. **Geoderma**, Amsterdam, v. 47, p. 349-359, 1990.
- MILORI, D.M.B.P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V.S. 2002. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Madison, v.167, p. 739-749, 2002.
- MOKMA, D.L.; YLI-HALLA, M.; LINDQVIST, K. Podzol formation in sandy soils of Finland. **Geoderma**, Amsterdam, v. 120, p. 259-272, 2004.
- MOREIRA, M.G. **Associações entre os Solos, os Ambientes Sedimentares Quaternários e as Fitofisionomias de Planície Costeira e Baixa Encosta nas Bacias dos Rios Itaipu e Guaratuba (Bertiooga-SP)**. 2007. 157p. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade e Meio Ambiente) – Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, São Paulo. 2007.
- NICOLARDOT, B.; RECOUS, S.; MARY, B. Simulation of C and N mineralisation during crop residue decomposition: A simple dynamic model based on the C/N ratio of the residues. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 228, p. 83-103, 2001.
- NIEROP, K.G.J.; BUURMAN, P.; LEEUW, J.W. Effect of vegetation on chemical composition of H horizons in incipient podzols as characterized by ^{13}C NMR and pyrolysis-GC/MS. **Geoderma**, Amsterdam, v.90, p. 111-129, 1999.
- PAGÉ, F.; GUILLET, B. Formation of loose and cemented B horizons in Podzolic soils: evaluation of biological actions from micromorphological features, C/N values and ^{14}C datings. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 71, p. 485-494, 1991.

PAUL, E.A.; FOLLETT, R.F.; LEAVITT, S.W., HALVORSON, A.; PETERSON, G.A.; LYON, D.J. Radiocarbon dating for determination of soil organic matter pool sizes and dynamics. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, p. 1058–1067. 1997.

PEREIRA A.J.; GAMBÔA, L.A.P.; SILVA, M.A.M. da; RODRIGUES, A.R.; COSTA, A. da. Utilização do ground penetrating radar (gpr) em estudos de estratigrafia na praia de Itaipuaçu – Maricá (RJ). **Revista Brasileira de Geofísica**, Rio de Janeiro, v. 21, p. 163-172, 2003.

PESSENDA, L.C.R.; CAMARGO, P.B. Datação radiocarbônica de amostras de interesse arqueológico e geológico por espectrometria de cintilação líquida de baixa radiação de fundo. **Química Nova**, São Paulo, v. 14, p. 98-103, 1991.

PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, Madison, v.161, p.145-166, 1996.

RICE, J.A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 17, p. 635-648, 1991.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. **Substâncias Húmicas aquáticas**: interações com espécies metálicas. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 245p.

ROSSI, M. **Fatores formadores da paisagem litorânea**: a bacia do Guaratuba, SP – Brasil. 1999. 162p. (Tese de Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ROSSI, M.; QUEIROZ NETO, J.P. Os solos como indicadores das relações entre sedimentos continentais e marinhos na planície costeira: Rio Guaratuba (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 113-120, 2001.

ROSSI, M.; QUEIROZ NETO, J.P. Evolução de Espossosolo Ferrocárbico em Gleissolo Háplico no Planalto da Serra do Mar, Rio Guaratuba (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 407-415, 2002.

ROSSI, M.; QUEIROZ NETO, J.P. Os solos como indicadores das relações entre sedimentos continentais e marinhos na planície costeira: Rio Guaratuba (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 113-120, 2001.

RUMPEL, C.; KOGEL-KNABNER, I.; BRUHN, F.; Vertical distribution, age, and chemical composition of organic carbon in two forest soils of different pedogenesis. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 33, p. 1131-1142, 2002.

SÁ, A.F.M.M. **Geoambientes e uso atual na bacia do Rio Alcobaça (MG e BA)**. 2000. 185p. (Tese de Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

SAUER, D.; SPONAGEL, H.; SOMMER, M.; GIANI, L.; JAHN, R.; STAHR, K. Review article – Podzol: Soil of the year 2007 – A review on its genesis, occurrence, and functions. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Weinheim, v. 170, p.581-597, 2007.

SCHARPENSEEL, H.W.; BECKER-HEIDMANN, P.; NEUE, H.U.; TSUTSUKI, K.; Bomb-carbon, ^{14}C dating and $\delta^{13}\text{C}$ measurements as tracers of organic matter dynamics as well as of morphogenetic and turbation processes. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 81/82, p. 99–110. 1989.

SCHMIDT, M.W.I.; KNICKER, H.; KÖGEL-KNABNER, I. Organic matter accumulating in Aeh e Bh horizons of a Podzol – chemical characterization in primary organo-mineral associations. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.31, p.727-734, 2000.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: **Methods of soil analysis: Chemical and microbiological properties**. Madison: ASA-SSSA, 1982. p. 582-594.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam, Elsevier Scientific, 1978. 319p.

SCHWARTZ, D. Some podzols on bateke sands and their origins, people's republic of Congo. **Geoderma**, Amsterdam, v. 43, p. 229-247, 1988.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. pt.1. The electron spin resonance approach. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 232, p. 51-75, 1990.

SENESI, N.; LOFFREDO, E. The Chemistry of soil organic matter. In: SPARKS, D. L. (Ed.) **Soil physical chemistry**. Boca Raton: CRC, 1999. cap. 6, p. 242-370.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by spectroscopy. **Soil Science**, Madison, v. 152, p. 259-271, 1991.

SETZER, J. **Atlas climático e ecológico do Estado de São Paulo**. São Paulo: Centrais Elétricas de São Paulo, 1966. 61p.

SILVA, S.M. Diagnósticos das restingas do Brasil. In: WORKSHOP DE AVALIAÇÃO E AÇÕES PRIORITÁRIAS PARA CONSERVAÇÃO DA BIODIVERSIDADE DA ZONA COSTEIRA E MARINHA, 1999, Porto Seguro. **Anais eletrônicos**...Porto Seguro: Fundação BIO RIO, 1999. Disponível em: <<http://www.bdt.fat.org.br/workshop/costa/restinga/>>. Acesso em: 04 maio 2010.

SILVA, A.C.; HORÁK, I.; VIDAL-TORRADO, P.; MARTINEZ-CORTIZAZ, A.; RACEDO, J.R.; CAMPOS, J.R.R. Turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional - MG: I - caracterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 1385-1398, 2009.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley, 1991. 387p.

SKJEMSTAD, J.O.; WATERS, A.G.; HANNA, J.V.; OADES, J.M. Genesis of Podzols on coastal dunes in Southern Queensland. IV. Nature of the organic fraction as seen by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.30, p.667-681, 1992.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental**. 5.ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2002. 836p.

SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, p. 65-105, 1996.

SORGE, C.; SCHNITZER, M.; LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H.R. Molecular-chemical characterization of organic matter in whole soil and particle-size fractions of a spodosol by pyrolysis-field ionization mass spectrometry. **Soil Science**, Madison, v.158, p.189-203, 1994.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. New York: John Wiley, 1994. 496p.

SUGUIO, K. **Dicionário de geologia marinha**: com termos correspondentes em inglês, francês e espanhol. São Paulo: T.A. QUEIROZ, 1992. 171p. (Biblioteca de ciências naturais, 15).

SUGUIO, K.; MARTIN, L. Formações quaternárias marinhas do litoral paulista e sul fluminense. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COASTAL EVOLUTION IN THE QUATERNARY. 1978. São Paulo. The Brazilian National Working Group for the IGCP Project 61, IG/USP, SBG: 1978. 55p. (Special Publication, 1.)

SUGUIO, K.; TATUMI, S.H.; KOWATA, E.A. The Comprida island inactive dune ridges and their possible significance for the island evolution during the holocene, State of São Paulo, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciência**, São Paulo, v. 71, p. 623-630, 1999.

SUGUIO, K; TESSLER, M. Planícies de cordões litorâneos quaternários do Brasil: origem, nomenclatura. In: LACERDA, L.D.; ARAÚJO, D.S.D.; CERQUEIRA, R.; TURCO, B. (Org.). **Restingas**: origens, estrutura, processos. Niterói:CEUFF, 1984. p.15-25.

SUTTON R.; G. SPOSITO. Molecular Structure in soil humic substances. A new view. **Environmental Science & Technology**, London, v. 39, n.23, p. 9009-9090, 2005.

SWIFT, R.S. Organic Matter Characterization. In: _____ **Methods of soil analysis**. Madison:SSSA, p.1011-1069,1996. pt. 3. (Book Series, 5).

TATUMI, S.H.; KOWATA, E.A.; GOZZI, G.; KASSAB, L.R.P.; SUGUIO, K.; BARRETO, A.M.F.; BEZERRA, F.H.R. Optical dating results of beachrock, eolic dunes and sediments applied to sea-level changes study. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 102-103, p.562-565, 2003.

TESSLER, M.G.; GOYA, S.C. y. Processos costeiros condicionantes do litoral brasileiro. **Revista do Departamento de Geografia** (USP), São Paulo, v. 17, p. 11-23, 2005.

THURMAN, E.M.; MALCOLM, R. Preparative isolation of humic substances. **Environmental Science and Technology**, Easton, v.15, p.463-466, 1981.

TRUMBORE, S.E. Applications of accelerator mass spectrometry to soil science. In: BOUTTON, T.W.; YAMASAKI, S. (Ed.). **Mass spectrometry of soils**. New York: Marcel Dekker, 1996. p. 311-340.

van BREEMEN, N.; BUURMAN, P. **Soil Formation**. 2nd ed. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. 404p.

van RANST, E.; STOOPS, G.; GALLEZ, A.; VANDENBERGHE, R.E. Properties, some criteria of classification and g nesis of upland forest Podzols in Rwanda. **Geoderma**, Amsterdam, v. 76, p. 263-283, 1997.

WILCKEN, H.;SORGE, C.;SCHULTEN, H.R. Molecular composition and chemometric differentiation and classification of soil organic matter in Podzol B-Horizons. **Geoderma** Amsterdam, v. 76, p. 193-219, 1997.

WINTLE A.G.; HUNTLEY D.J. Thermoluminescence dating of ocean sediments. **Canadian Journal of the Earth and Science**, Bethesda, n.17, p. 348-360, 1980.

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

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, p. 45-50, 1999.

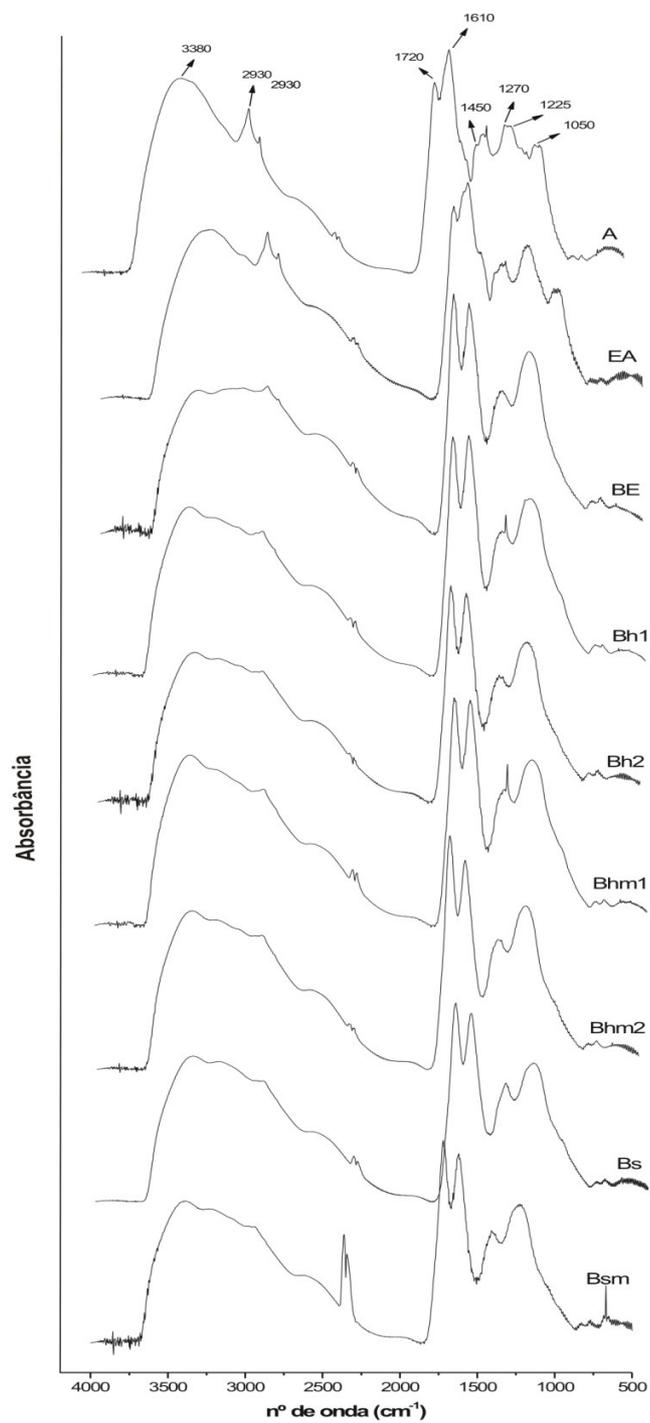
APÊNDICES

APÊNDICE A - Identificação geral dos perfis

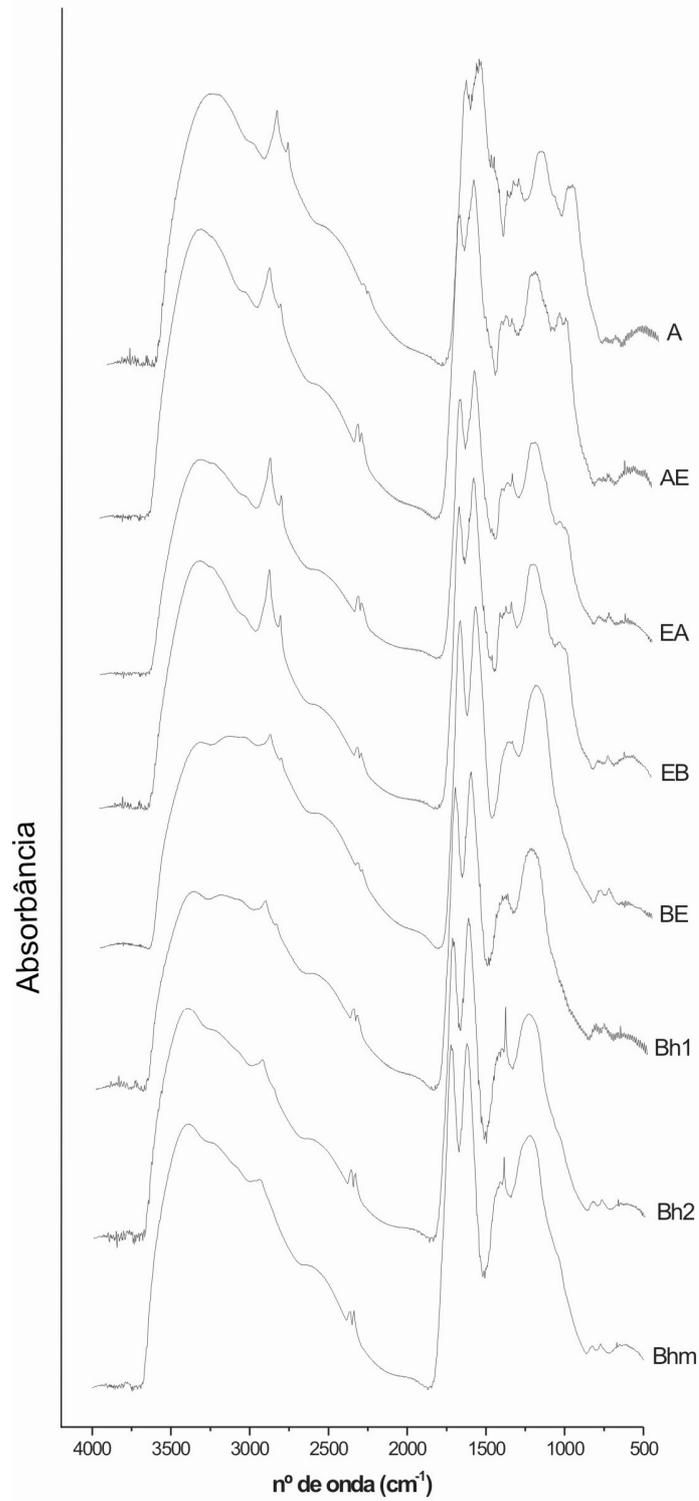
Identificação	Horizonte	Profundidade (cm)
BERTIOGA - Perfil P1 - ESPODOSSOLO FERRIHUMILÚVICO Órtico dúrico, A moderado, textura arenosa, bem drenado		
1	A1	0-6
2	EA	13-25
	E1	25-71
	E2	106-180
3	BE	71-91
4	Bh1	82-119
5	Bh2	107-125
6	Bhm1	89-125
7	Bhm2	120-142
8	Bs	125-180
9	Bsm	122-180
BERTIOGA - Perfil P8 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Hidromórfico espessarênico, A moderado, textura arenosa, mal drenado		
10	A	0-7
11	AE	7-11
12	EA	11-30
	E	18-48
13	EB	35-74
14	BE	60-83
15	Bh1	83-103
16	Bh2	90-117
17	Bhm	117-150
CANANÉIA - Perfil P30 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico dúrico, A fraco, textura arenosa, imperfeitamente drenado		
	O	0-10
18	A	10-18
	E	18-40
19	Bhg	33-44
20	Bh	40-76
21	Bhm	58-105
ITAGUARÉ – Perfil P4 – ESPODOSSOLO HUMILÚVICO Órtico espessarênico, A moderado, textura arenosa, bem drenado		
22	A	...
	E	...
23	EB	...
24	Bh1	...
25	Bh2	...
26	Bh3	...

... Dado não disponível

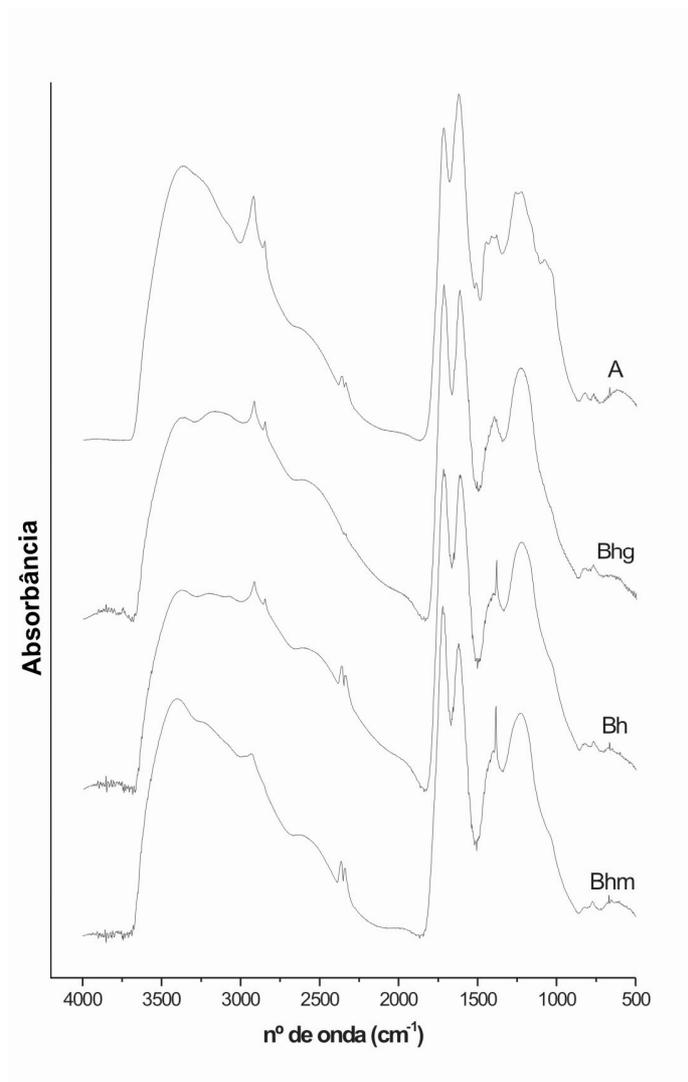
APÊNDICE B - Espectro de FTIR dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P03



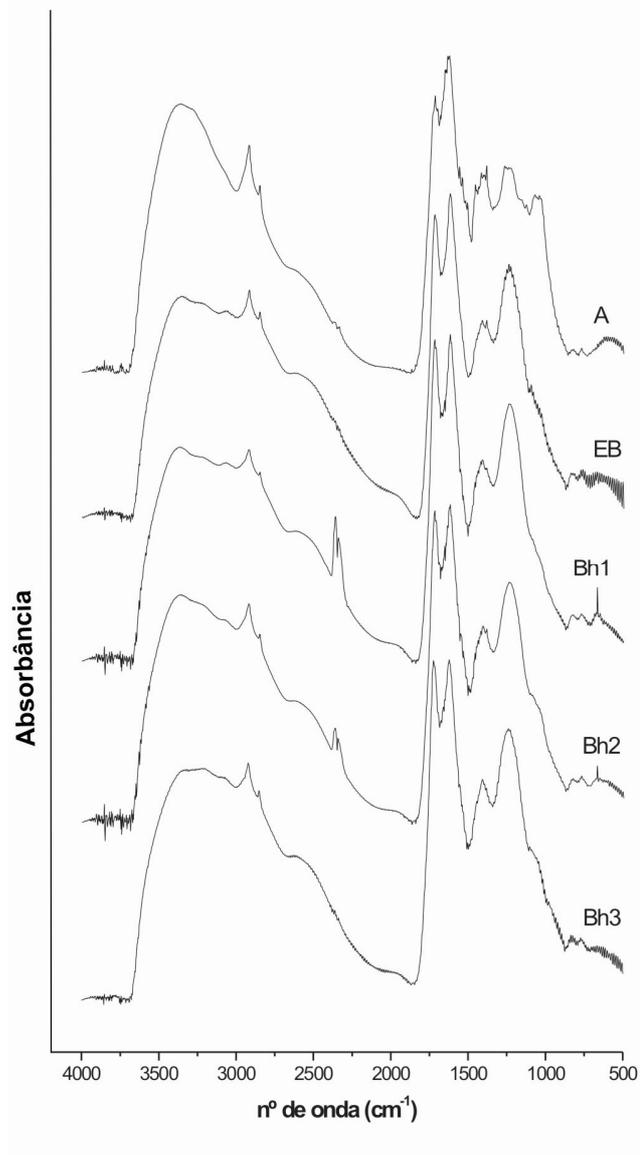
APÊNDICE C - Espectro de FTIR dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P10



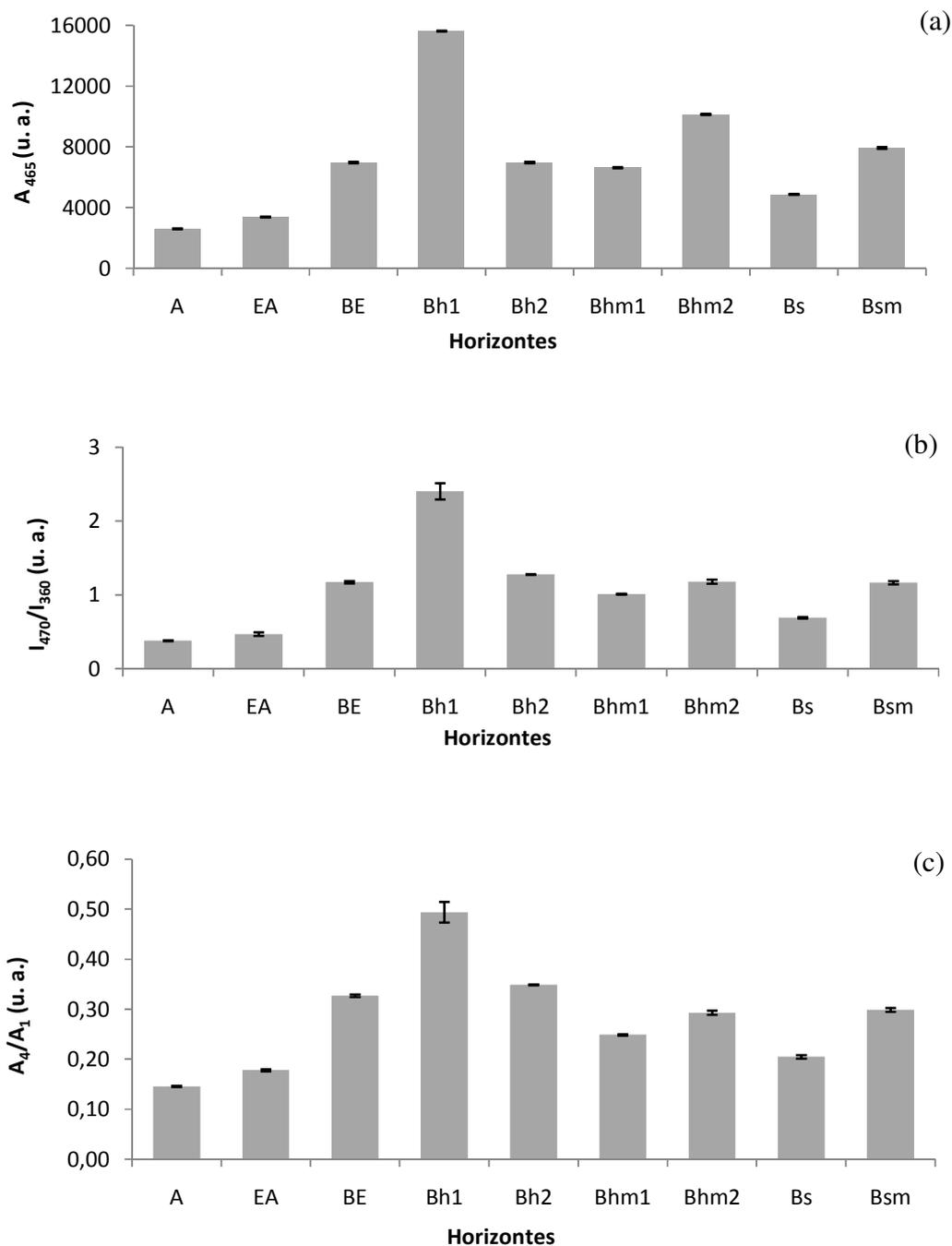
APÊNDICE D - Espectro de FTIR dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P30



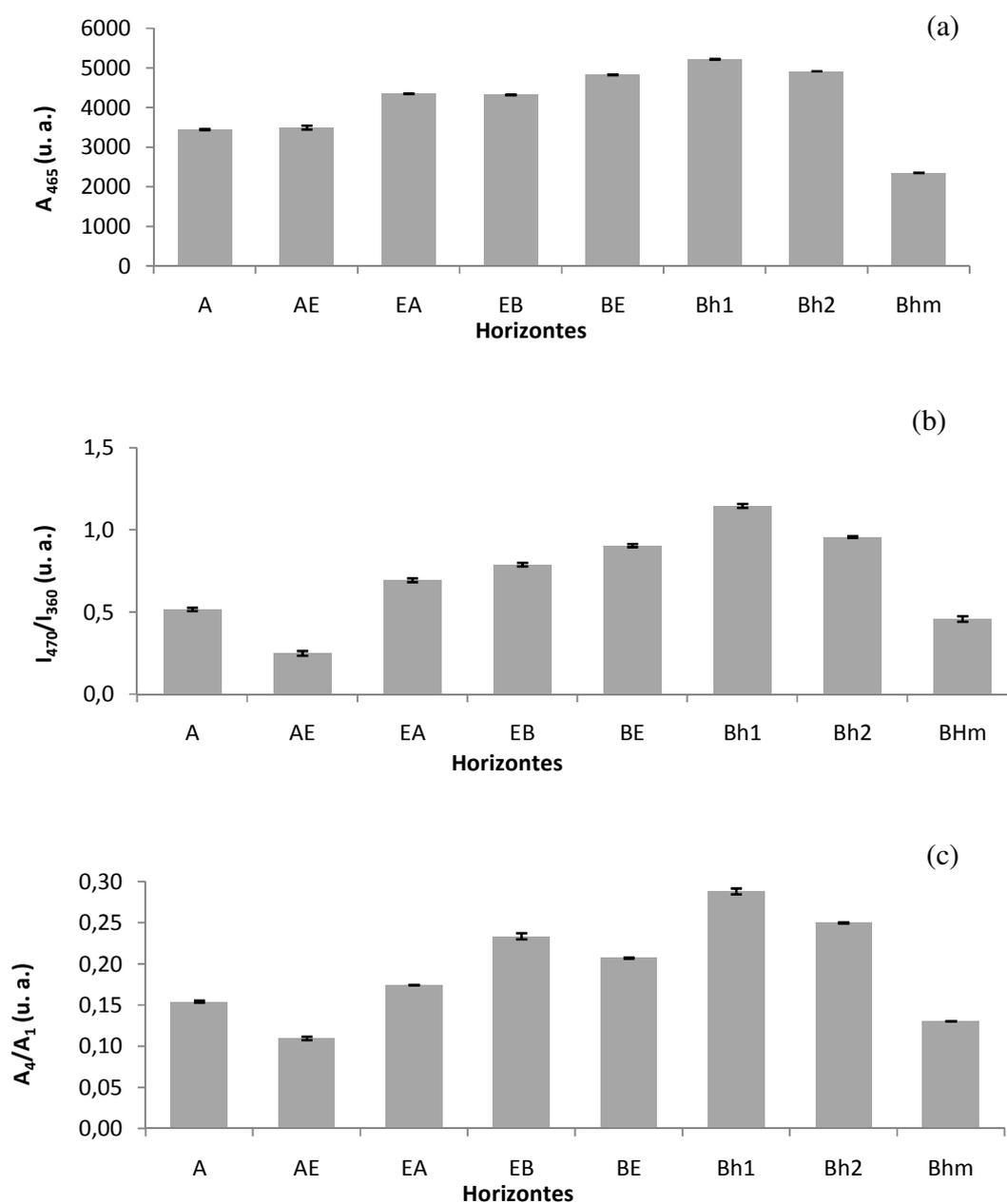
APÊNDICE E - Espectro de FTIR dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P04



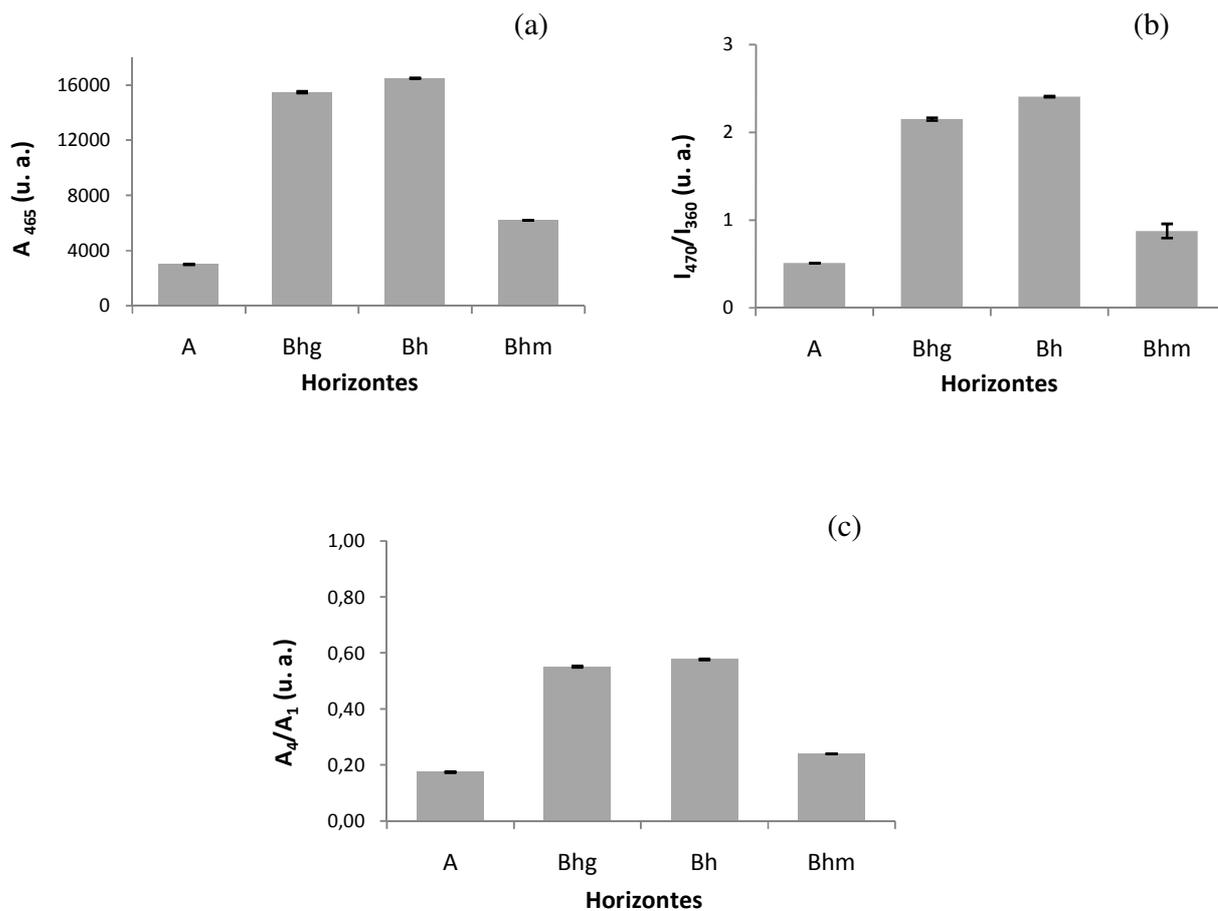
APÊNDICE F - Índices (a) A_{465} , (b) I_{470}/I_{360} e (c) A_4/A_1 obtidos dos espectros de fluorescência dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P03 segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002), Kalbitz, Geyer e Geyer, (1999) e Zsolnay et al., (1999) respectivamente



APÊNDICE G - Índices (a) A_{465} , (b) I_{470}/I_{360} e (c) A_4/A_1 obtidos dos espectros de fluorescência dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P10 segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002), Kalbitz, Geyer e Geyer, (1999) e Zsolnay et al., (1999) respectivamente



APÊNDICE H - Índices (a) A_{465} , (b) I_{470}/I_{360} e (c) A_4/A_1 obtidos dos espectros de fluorescência dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P30 segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002), Kalbitz, Geyer e Geyer, (1999) e Zsolnay et al., (1999) respectivamente



APÊNDICE I - Índices (a) A_{465} , (b) I_{470}/I_{360} e (c) A_4/A_1 obtidos dos espectros de fluorescência dos AH extraídos de todos os horizontes do perfil P04 segundo metodologia proposta por Milori et al., (2002), Kalbitz, Geyer e Geyer, (1999) e Zsolnay et al., (1999) respectivamente

