



O SOLO

estrutura e composição

SÉRIE RECURSO SOLO: PROPRIEDADES E USOS

Ramom Rachide Nunes
Maria Olímpia de Oliveira Rezende

editora  cubo

O SOLO

estrutura e composição

Série RECURSO SOLO: PROPRIEDADES E USOS

Ramom Rachide Nunes

Maria Olímpia de Oliveira Rezende

(organizadores)

© 2022

Qualquer parte desta publicação pode ser reproduzida, desde que citada a fonte. Todos os direitos desta edição são reservados aos Autores.

O solo: estrutura e composição / Ramom Rachide Nunes e Maria Olímpia Oliveira
Rezende (organizadores). – 1. ed. . – São Carlos : Editora Cubo, 2022.

E-BOOK

EPUB

ISBN: 978-65-86819-26-7

1. Ciência do Solo. I. Título.

Ninguém escreve para si mesmo, a não ser um monstro de orgulho.
A gente escreve pra ser amado, pra atrair, encantar, etc.

— Oswald de Andrade

À minha sobrinha e afilhada Sofia,
que a natureza lhe continue maravilhando, sempre.
Cresça logo, mas devagar.

Ramom Rachide Nunes

Dedico à minha primeira professora Clélia Maluf, aos professores do IEE Conde José Vicente de Azevedo, aos professores do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em especial ao Prof. Paschoal Senise e ao Prof. Jaim Lichtig, e aos meus pais, - os grandes responsáveis pela minha educação. Dedico aos meus alunos, responsáveis por me tornarem merecedora do título de professora. Dedico às minhas filhas Paula e Fernanda e aos filhos de minhas filhas – João e Rodolpho – responsáveis pelo meu constante deslumbramento pela vida.

Maria Olímpia de Oliveira Rezende

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO

Por que estudar os solos?.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. O DESENVOLVIMENTO DAS SOCIEDADES VERSUS O DOMÍNIO DAS TÉCNICAS AGRÍCOLAS....	13
2.1. O ciclo da matéria orgânica e as práticas agrícolas	15
3. PANORAMA HISTÓRICO	16
3.1. Brasil: século XVI	16
3.2. Europa: séculos XVII a XIX.....	17
3.3. Brasil: século XIX	17
4. SOLOS E SOCIEDADE.....	19
5. O SOLO NO ENSINO DE QUÍMICA.....	19
5.1. Meio ambiente e sala de aula.....	20
5.2. Por que estudar solo?.....	20
5.3. Como estudar o solo?.....	21
6. O SOLO COMO OBJETO DE ESTUDO NA SALA DE AULA.....	21
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	22

CAPÍTULO 1

Ciclos Biogeoquímicos	24
1. INTRODUÇÃO.....	24
1.1. Balanço energético terrestre	24
1.2. ‘Degradação’ energética.....	24
1.3. Nutrientes.....	24
1.4. Classificação dos ciclos.....	24
1.5. Terminologia.....	25
2. CICLO HIDROLÓGICO	26
3. CICLO DO OXIGÊNIO	27
4. CICLO DO CARBONO	28
5. CICLO DO FÓSFORO.....	29
6. CICLO DO NITROGÊNIO	31
7. CICLO DO ENXOFRE.....	34
8. CONCLUSÕES.....	35
Boxe temático: O ciclo bioquímico do mercúrio	37
Boxe temático: O impacto da erosão dos solos nos ciclos biogeoquímicos do carbono, nitrogênio e fósforo.....	38

CAPÍTULO 2

Rochas: tipo, formação e classificação	39
1. O PLANETA TERRA	39
2. ESTRUTURA DA TERRA	39
3. DINÂMICA INTERNA DA TERRA	40
4. DINÂMICA EXTERNA DA TERRA	40
5. A FORMAÇÃO DAS ROCHAS	41
6. MINERAIS	41
7. CLASSIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE ROCHAS	45
7.1. Rochas ígneas	45
7.2. Rochas sedimentares	46
7.3. Rochas metamórficas	47
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
Boxe temático: Remineralização: aplicação de rochas moídas ao solo	49

CAPÍTULO 3

A Formação dos Solos	50
1. INTRODUÇÃO	50
2. FATORES DE FORMAÇÃO DO SOLO	50
2.1. Clima	50
2.2. Organismos	51
2.3. Relevo	51
2.4. Material de origem	53
2.5. Tempo	53
3. INTEMPERISMO	53
4. PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO SOLO	58
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	60
Boxe temático: Os Horizontes do Solo	61

CAPÍTULO 4

Composição e Classificação dos Solos	62
1. INTRODUÇÃO	62
2. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS	65
3. ESTRUTURA	66
4. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS	66
Boxe temático: Solos antropogênicos da Amazônia	73

CAPÍTULO 5

Composição Mineral do Solo	75
1. INTRODUÇÃO	75
2. MINERAIS MAIS COMUNS NOS SOLOS	76
2.1. Origem e classificação dos minerais	76
2.2. Classificação dos minerais	76
2.3. Minerais no compartimento solo	77
2.4. Argilominerais	78
2.5. Tipos de argilominerais e classificação	78
2.5.1. Grupo da Caulinita (1:1)	79
2.5.2. Grupo das Esmectitas (2:1)	80
2.5.3. Grupo das Micas (2:1)	82
2.5.4. Grupo das Cloritas (2:1:1)	82
2.5.5. Grupo das Vermiculitas (2:1)	82
2.5.6. Grupo dos interestratificados	82
2.6. Minerais fracamente cristalinos	82
2.7. Óxidos e hidróxidos de Fe e de Al	83
2.8. Carbonatos	83
3. FUNÇÃO DOS MINERAIS NO SOLO	83
3.1. Textura	83
3.2. Classes Texturais	87
3.3. Estrutura	87
3.3.1. Estrutura de solos finos	87
3.3.2. Estrutura dos solos grossos	88
3.4. Interações físico-químicas	88
3.4.1. Capacidade de troca de cátions (CTC)	88
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
Boxe temático: Classificação textural de um solo: análise granulométrica	92

CAPÍTULO 6

A atmosfera do solo	94
1. INTRODUÇÃO	94
2. TROCAS GASOSAS AR-SOLO	94
3. INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NO COMPORTAMENTO DOS NUTRIENTES DO SOLO	96
4. REAÇÕES QUÍMICAS NO SOLO	96
Boxe temático: A atmosfera limpa-se de forma mais eficiente do que se pensava	98

CAPÍTULO 7

Fase Líquida: a Solução do Solo.....	99
1. CARACTERÍSTICAS GERAIS	99
2. FUNÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO	100
3. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO	101
4. FATORES QUE AFETAM SUA COMPOSIÇÃO	101
5. REAÇÕES QUÍMICAS DA RELAÇÃO SOLO-SOLUÇÃO DO SOLO.....	103
5.1. Reações de Hidrólise	103
5.2. Reações de Oxirredução	103
5.3. Reação de complexação	103
5.4. Reação de precipitação-dissolução	104
5.5. Reação de adsorção-dessorção.....	104
5.6. Troca iônica.....	105
6. AMOSTRAGEM DA SOLUÇÃO DO SOLO	105
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	106
Boxe temático: Especiação da solução do solo por programa computacional.....	109

CAPÍTULO 8

Microbiologia do Solo	111
1. INTRODUÇÃO.....	111
2. MICRORGANISMOS PRESENTES NO SOLO.....	111
3. MICRORGANISMOS DO SOLO ENVOLVIDOS EM PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO	113
4. MICRORGANISMOS DO SOLO ENVOLVIDOS EM PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS.....	113
5. REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO OS MICRORGANISMOS.....	119
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	121
Boxe temático: A transferência de genes entre as bactérias.....	123

CAPÍTULO 9

Matéria orgânica do solo	126
1. INTRODUÇÃO.....	126
2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MOS	126
2.1. Porcentagem em massa, razões molares e razão E_4/E_6	126
2.2. Análise térmica	128
2.3. Composição dos grupos funcionais	129
2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho	129
2.3.2. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).....	130
2.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)	130
AMOSTRAS	131

3.	CLASSIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS.....	131
4.	IMPORTÂNCIA DA EXTRAÇÃO NO ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS.....	132
5.	IMPORTÂNCIA E EFEITO DA MOS NA QUALIDADE E FERTILIDADE DO SOLO.....	134
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	135
	Boxe temático: Como é avaliada a interação da matéria orgânica com contaminantes e nutrientes?	138

CAPÍTULO 10

	Substâncias Húmicas.....	140
1.	INTRODUÇÃO.....	140
2.	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	140
2.1.	Definição e breve histórico.....	140
2.2.	Extração e Fracionamento das SH.....	144
2.3.	Importância das substâncias húmicas para o solo e agricultura.....	145
3.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	147
	Boxe temático: Matéria Orgânica Natural: Estratégia tecnológica para confecção de materiais avançados.....	151

CAPÍTULO 11

	Caracterização da matéria orgânica do solo	153
A.	TÉCNICAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA APLICADAS NO ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO	154
1.	CONCEITOS BÁSICOS.....	154
1.1.	O momento magnético das partículas atômicas e o fenômeno de ressonância magnética.....	154
1.2.	Tempos de relaxação	155
1.3.	Regras de seleção.....	156
1.4.	O spin total resultante	156
1.5.	Interações magnéticas.....	156
1.5.1.	A energia Zeeman.....	157
1.5.2.	O acoplamento hiperfino e super-hiperfino.....	157
1.6.	Área sob a linha de ressonância	158
2.	A ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).....	158
2.1.	Introdução.....	158
2.2.	O fator-g.....	159
2.3.	Anisotropia do fator-g e sistemas rígidos não orientados	160
2.4.	A separação de campo zero (interação fina)	161
2.5.	Espectros de RPE de materiais magneticamente ordenados	162
2.6.	Sondas de RPE frequentemente detectadas em substâncias húmicas	162
2.6.1.	Fe ³⁺	163
2.6.2.	Mn ²⁺	163
2.6.3.	VO ²⁺	164

2.6.4.	Cu ²⁺	165
2.6.5.	Os radicais livres orgânicos	165
2.7.	Outras técnicas experimentais.....	166
3.	A ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	167
3.1.	Introdução.....	167
3.2.	Ângulo dos pulsos de rf e intervalos de relaxação	167
3.3.	O deslocamento químico	168
3.4.	Desacoplamento.....	168
3.5.	Anisotropia do deslocamento químico.....	169
3.6.	A transferência de polarização	169
3.7.	Aplicação da RMN para a análise da matéria orgânica do solo	171
3.8.	Interpretação dos espectros de ¹³ C-RMN das substâncias húmicas	172
3.9.	A técnica de ¹³ C CP-MAS com desacoplamento defasado	173
3.10.	Ressonância Magnética Nuclear no Estado Líquido e Experimentos 2D	173
3.11.	Aplicações.....	174
B.	PIRÓLISE E REAÇÕES DE HIDRÓLISE E METILAÇÃO TERMICAMENTE ASSISTIDAS (TERMOQUEMÓLISE) PARA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS ...	181
1.	INTRODUÇÃO	181
2.	FUNDAMENTOS.....	181
	Posfácio	195

Prefácio

Deborah Pinheiro Dick

Departamento de Físico-Química,

Instituto de Química, UFRGS

É com grande satisfação que apresento a segunda edição do livro *O Solo: Estrutura e Composição*, organizado pelos professores e pesquisadores Ramom Rachide Nunes (UFRPE) e Maria Olímpia de Oliveira Rezende (IQSC-USP).

O livro reúne contribuições de pesquisadores de várias regiões do Brasil e se caracteriza pelo caráter multidisciplinar por abordar conteúdos de biogeoquímica, pedogênese, classificação de solos, mineralogia, diferentes compartimentos do solo, microbiologia e matéria orgânica de solo.

Os serviços ecossistêmicos do solo bem como seu importante papel na viabilização e manutenção da vida no planeta estão relacionados com produção de alimentos, fibras e combustíveis; armazenamento e filtração de água; armazenamento de carbono; fornecimento de nutrientes às plantas; biodiversidade; regulação do clima, entre outros. O uso sustentável do solo, que é fundamental para que essas funções sejam mantidas e/ou desenvolvidas, requer estudo e compreensão dos processos que nele ocorrem, o que é viabilizado por esse livro.

No primeiro capítulo são abordados os principais ciclos biogeoquímicos no planeta e as reações envolvidas nos mesmos, sendo muito oportunamente enfatizado pelo autor o papel fundamental dos microrganismos nesses processos.

A seguir são apresentados os substratos que dão origem aos solos (Capítulo 2), que são um dos cinco fatores clássicos na sua formação, a qual é abordada no Capítulo 3. Nesse capítulo, além dos conceitos fundamentais dos processos de formação, os autores buscam dar um enfoque multidisciplinar ao tema visando à formação de um público mais relacionado às ciências ambientais, e não apenas às ciências agrárias. Por fim no Capítulo 4 é apresentada a classificação de solos. A classe do solo é uma informação importantíssima tanto em estudos científicos como em atividades de extensão, pois através na mesma é possível se inferir sobre propriedades químicas, físicas e mineralógicas do solo, que são fundamentais nas suas reações.

Os componentes das fases sólida, gasosa e líquida do solo, que estão em permanente interação e em cujas interfaces ocorrem as principais reações no solo são abordadas nos capítulos 5, 6 e 7. Nestes, são apresentados os tipos de minerais do solo e suas características e contribuições para propriedades químicas e físicas do solo, bem como as principais reações químicas nas interfaces sólido-solução, sólido-ar e solução-ar.

O capítulo 8 contempla um importante tema da Ciência do Solo que é a microbiologia do solo. Com o avanço das técnicas analíticas e instrumentais nas últimas décadas, estudos tem mostrado que processos físico-químicos no solo, especialmente no que diz respeito à disponibilidade de nutrientes/elementos tóxicos e sequestro de C, são fortemente afetados pela ação da microbiota do solo.

A matéria orgânica do solo (MOS), que é um componente essencial para os serviços ecossistêmicos do solo, é apresentada em seus vários aspectos nos capítulos 9 e 10. Além da composição química da MOS, das substâncias húmicas (SH) e das técnicas de fracionamento, destaca-se o papel importante das SH nas dinâmicas de metais/compostos (nutrientes e/ou tóxicos) no ambiente, efeito fisiológico na produção vegetal e aplicação tecnológica, bem como o papel da MOS no sequestro de C. Para que se possa relacionar as funções da MOS no ambiente com a sua origem e ambiente de formação, é fundamental conhecer suas características químicas e moleculares. No Capítulo 11, são apresentadas duas técnicas espectroscópicas não destrutivas que viabilizam esse objetivo: Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (RPE) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Os autores apresentam os fundamentos teóricos dessas técnicas bem como suas aplicações no estudo da MOS, incluindo as suas variações instrumentais.

Ao finalizar esse prefácio, gostaria de enfatizar que um dos aspectos inovadores do livro, que também é um dos seus diferenciais, são os chamados “*Boxes temáticos*” que contemplam temas bem específicos no contexto do assunto do respectivo capítulo, tornando a leitura desse livro mais interessante. Um desses “*Boxes*” foi elaborado pelo saudoso Dr. Tony Jarbas da Cunha sobre as Terras Pretas de Índio, cuja homenagem *in memoriam* eu gostaria de deixar registrada.

Desejo a todos uma boa leitura e bom proveito dos ensinamentos contidos no livro e parabênizo os autores e organizadores pela obra!

INTRODUÇÃO

Por que estudar os solos?

Maria Olímpia Oliveira Rezende

Ramom Rachide Nunes

1. INTRODUÇÃO

Não é possível falarmos da história e a evolução do ser humano sem citar sua relação com a natureza e o meio ambiente. Além disso, se considerarmos nossas interações com os ecossistemas, o solo sempre desempenhou um protagonismo em nossa forma de ver e interagir com o mundo. Seja pelo contato direto — pois vivemos sobre o solo — ou pela obtenção de alimentos e insumos, o solo sempre esteve lá, destacando-se como parte importante do ciclo de vida da maioria dos seres vivos.

É importante lembrarmos que todo organismo nasce, cresce, produz, reproduz (facultativo) e morre. Para que este ciclo ocorra é necessário ‘consumir’ para a obtenção de energia. Neste processo, devemos começar pelas plantas que assimilam os nutrientes do solo, além da fotossíntese. As plantas, por sua vez, são consumidas pelos herbívoros, que são presas para os carnívoros que, em última instância, também servem de alimento para outros carnívoros. O importante é notar que, nos organismos desenvolvidos, toda a escala trófica se inicia com as plantas e o solo. Portanto, nota-se que a maior parte da vida que conhecemos só existe devido ao solo, diretamente ou indiretamente.

Se nos debruçarmos ainda mais veremos que não se trata de ‘o solo’, e sim de ‘os solos’. Cada região vai apresentar um determinado tipo de solo, em consonância com as características daquele ecossistema. Até mesmo dentro da extensão de um mesmo bioma podem ser encontrados vários tipos de solos. Além disso, é maravilhoso observarmos que existe uma relação de equilíbrio entre o tipo de solo de um local e as formas de vida que nele habitam. Por exemplo, árvores muito altas são observadas em solos profundos enquanto plantas mais baixas em solos rasos. Além disso, a vegetação determinará a fauna do ambiente, que ocupará seus nichos ecológicos. Se alterarmos a vegetação, altera-se também o tipo de solo — mesmo que a longo prazo — e vice-versa. Este balanço temporal envolve a biota, a microbiota, os teores de matéria orgânica e nutrientes, entre outros; trata-se de uma mistura de elementos químicos, físicos, biológicos e microbiológicos, fatores bióticos e abióticos, que resumimos em duas palavras: vida e equilíbrio.

Esse equilíbrio, por sua vez, é quebrado pela ação do ser humano¹ no ambiente (efeito antrópico), que altera as paisagens naturais. Este assunto, entretanto, ultrapassa a química e a ciência do solo, alcança dimensões maiores, tangendo principalmente a ecologia e a ecologia química. Ao nos limitarmos aos diferentes usos do solo — e.g., construção, agricultura, pecuária, construção civil etc. — é que temos as diferentes definições e aplicações deste recurso. Por exemplo, se tomarmos um agrônomo, um químico ambiental e um engenheiro civil, é possível que cada um nos dê uma definição de solo intrínseca a um saber específico, voltada para uma aplicação profissional. Contudo, a dinâmica e o fluxo de matéria e energia que ocorre no solo são temas bem difundidos e definidos, embora ainda existam lacunas acerca do funcionamento de alguns processos biológicos, principalmente quando envolvem novos microrganismos; além de questões pontuais, como é o caso dos processos de transformação da matéria orgânica no solo (humificação).

Podemos dizer que o solo é um tecido biológico e mineral, complexo e heterogêneo, produto de alteração do remanejamento e da organização do material original (rocha, sedimento ou outro solo), sob a ação da vida, da atmosfera e das trocas de energia que aí se manifestam, e constituído por quantidades variáveis de minerais, matéria orgânica, água da zona não saturada e saturada, ar e organismos vivos, incluindo plantas, bactérias, fungos, protozoários, invertebrados e outros

¹ Ao se referir aos seres humanos, não é de bom tom o uso do termo ‘homem’ como sinônimo de ‘ser humano’. Trata-se de uma construção machista histórica, consolidada em uma retórica que destaca o papel do homem como agente transformador das sociedades e oculta a presença, a importância e as descobertas das mulheres ao longo dos séculos.

animais; revestindo a Terra. Além de desempenhar algumas funções, dentre as quais: sustentação da vida e do habitat para pessoas, animais, plantas e outros organismos; manutenção do ciclo da água e dos nutrientes; proteção da água subterrânea; conservação das reservas minerais e de matérias primas; produção de alimentos; meio para manutenção da atividade socioeconômica; entre outras funções (CETESB, 2021).

Mesmo de fácil definição, sabemos que não faltam e nem faltarão novos assuntos e tópicos a serem descobertos e abordados na química e ciência do solo, áreas que não param de crescer e expandir as fronteiras do conhecimento. O motivo é claro e fácil de entender. Nos próximos itens veremos como o desenvolvimento das sociedades, científico e cultural, passa pelo uso do solo e o desenvolvimento da agricultura, principalmente. Neste ponto destaca-se o papel da ciência como promotora de novas tecnologias que, quando empregadas corretamente e de forma responsável, promovem o desenvolvimento agrário (diretamente no campo) além do social e econômico. Foi assim no Egito, na Mesopotâmia e, também, no Brasil — embora tenhamos muito a melhorar. E este é o ponto: ciência e tecnologia, frutos da pesquisa e ação das escolas e universidades. Temos que buscar, investigar, estudar e entender o solo. Quando entendemos os problemas do campo é que nos tornamos capazes de propor mudanças e transformações, as quais visam melhorar a qualidade do solo, a produtividade e a renda do trabalhador rural (desenvolvimento agrário e social).

Em geral, frequentemente, as pessoas desconhecem a importância do solo e se preocupam pouco com temas importantes, a exemplo da degradação do solo e o uso de modelos datados de agricultura. Esta situação é mais notória quando percebemos que os solos mais degradados, pouco férteis e subutilizados estão localizados em regiões historicamente carentes da presença do estado e do poder público. Assim, vemos que o uso inadequado do solo, em geral, também está associado a problemas de cunho político e social. Neste contexto, substituímos a alcunha de ‘solo’ para ‘terra’. O termo ‘terra’ designa o uso social do solo (a exemplo de termos como ‘Movimento dos Sem Terra’, conflitos de terra, demarcação de terras indígenas, entre outros). Não dizemos: demarcação de solos indígenas e nem movimento dos sem solo. Obviamente que nestes casos ‘terra’ também é sinônimo de ‘território’. Mais que isso, ‘terra’ tem um contexto de pertencimento e ancestralidade, contextos esses que normalmente não fazem parte do estilo de vida urbano e sobretudo ‘moderno’.

Quando estudamos o solo é que podemos propor melhorias e soluções para os problemas da terra. Mais adiante veremos como regiões muito similares possuem solos muito parecidos, contudo praticam modelos de agricultura muito diferentes: um muito produtivo, outro não. A resposta não é simples, pois envolve diferentes aspectos políticos, regionais, interesse público e ambiental. Mas uma coisa está clara: para conhecer o solo é preciso estudá-lo. O conhecimento acerca do solo é que nos permite solucionar os problemas da terra.

O objetivo desta introdução visa estimular você, autor, a ler e se interessar. Primeiro porque o tema é interessante. Depois porque é de grande importância, principalmente quando moramos em um país com tamanho potencial agrícola e, frequentemente, tão mal explorado. Os itens abaixo irão contextualizar diferentes aspectos e a importância do solo na construção de nossa identidade, cultura, hábitos e costumes. Por fim, um último tópico discutirá a importância de estudar o solo em sala de aula, como agente promotor do conhecimento nas diferentes áreas da química, agronomia e ciências ambientais, principalmente.

2. O DESENVOLVIMENTO DAS SOCIEDADES VERSUS O DOMÍNIO DAS TÉCNICAS AGRÍCOLAS

O desenvolvimento das sociedades sempre foi atrelado ao domínio das técnicas agrícolas. Regiões de vales e planícies banhadas por grandes rios foram, geralmente, o palco de antigas grandes civilizações. Lembrando-nos do império egípcio, logo pensamos nas enchentes do Nilo que traziam fartura e prosperidade graças ao aporte de matéria orgânica que traziam em suas águas. O Egito Antigo surgiu e se desenvolveu no entorno do rio Nilo. Heródoto afirmou que o Egito era uma dádiva do Nilo, chegou a escrever um poema enaltecendo a vida que o Nilo dava ao Egito². Podem-se citar, também, a Mesopotâmia, entre os rios Tigre e Eufrates, os quais, pela localização geográfica, tornavam a terra fértil sem depender de chuvas; Índia, às margens dos rios Indo e Ganges; e China, nos vales dos rios Amarelo e Azul.

A origem da palavra Mesopotâmia enfatiza o fato de a região localizar-se entre rios. ‘Meso’ vem do grego e significa meio, entre; ‘potamus’ significa rio e deu origem ao termo que qualifica a água potável, a que é adequada para beber.

As primeiras plantações agrícolas cresceram, portanto, nos vales, próximo às regiões férteis que margeiam os rios. Cidades como Çatal Huyuk, Dura Europos, Ur, Urak e muitas outras das primeiras sociedades sedentárias formaram-se ao

² Salve, ó Nilo! Ó tu que manifestaste sobre esta terra e vens em paz para dar vida ao Egito. Regas a terra em toda a parte, deus dos grãos, senhor dos peixes, criador do trigo, produtor da cevada. (...) Ele traz as provisões deliciosas, cria todas as coisas boas, é o senhor das nutrições agradáveis e escolhidas. Ele produz a forragem para os animais, provê os sacrifícios para todos os deuses.

Ele se apodera de dois países e os celeiros se enchem, os entrepostos regurgitam, os bens dos pobres se multiplicam; torna feliz cada um conforme seu desejo. (...) Não se esculpem pedras nem estátuas em tua honra, nem se conhece o lugar onde ele está. Entretanto, governas como um rei cujos decretos estão estabelecidos pela terra inteira, por quem são bebidas as lágrimas de todos os olhos e que é pródigo de tuas bondades. O Egito é uma dádiva do Nilo.

Palavras de Heródoto sobre o Egito e o Nilo. (Heródoto, “História”, livro II, “Euterpe”)

longo de rios, devido à necessidade de alimento e, portanto, dependentes da fertilidade do solo e da presença de água para as práticas agrícolas.

Pode-se, então, perceber a grande importância da agricultura para o desenvolvimento da civilização humana. Vários historiadores apontam a invenção da escrita como o marco da passagem da pré-história para a história. Melhor seria apontar como esse marco a agricultura. Graças ao domínio das práticas agrícolas, a espécie humana passou a cultivar seus alimentos, a sociedade passou de coletora à produtora. A sedentarização, causada pela agricultura, provocou verdadeira revolução no modo de vida da humanidade. Um dos acontecimentos mais importantes relacionados a isso foi o desenvolvimento das vilas e cidades e foi a partir daí que a escrita foi inventada. A escrita foi uma das consequências, e não a causa, desse grande salto evolutivo, segundo a percepção desta autora.

A história do desenvolvimento humano pode ser dividida em períodos. O período Paleolítico, que durou cerca de 3.000.000 de anos, foi do início do surgimento das linhagens evolutivas do ser humano na Terra até cerca de 12.000 - 10.000 a.C. e caracterizou-se pelo nomadismo. A grande conquista dessa era foi o uso do fogo. Cenas do cotidiano paleolítico podem ser vistas nas marcas deixadas em pinturas rupestres nas cavernas de Altamira (Espanha), de Lascaux (França) e na Serra da Capivara no município de São Raimundo Nonato, no Piauí (Brasil), entre vários outros lugares, nos quais esses seres humanos primitivos desenhavam cenas de seu cotidiano.

O período Neolítico teve início de 12.000 - 10.000 a.C. estendendo-se até cerca de 6.000 - 5.000 a.C. Nesse período houve grandes mudanças climáticas graças ao aquecimento da crosta terrestre, o que aumentou o nível dos mares; formaram-se grandes rios, florestas temperadas e tropicais, animais de grande porte desapareceram tornando-se a fauna mais parecida com a que conhecemos hoje. Essas mudanças possibilitaram o início das práticas agrícolas e a consequente domesticação de animais. A criação de animais permitiu ao homem não ter de se deslocar para obter carne e peles necessárias à sua alimentação e conforto, além do leite e da força para tração. A grande conquista dessa era foi o cultivo dos alimentos. Os produtos cultivados variavam em região, mas geralmente consistiam de trigo e cevada, milho, raízes (batata doce e mandioca) e arroz. O homem foi aprendendo a selecionar as melhores plantas para a semeadura e a promover o enxerto de variedades, produzindo alimentos mais nutritivos que os selvagens. Esse cultivo obrigava o homem a permanecer longo tempo no mesmo lugar para esperar a colheita: o homem deixava de ser nômade para tornar-se sedentário! Essa espera permitia que os seres humanos se dedicassem a atividades como construção de casas, confecção de utensílios com barro e argila, fabricação de cestos e tecidos e também de ferramentas, pois passaram a dominar a técnica de polir a pedra.

O excedente de produtos levou à troca de mercadorias, dando origem ao comércio, que evoluiu graças à criação do dinheiro, o que, por sua vez, facilitou a troca de mercadorias. O trabalho passou a ser dividido: os homens cuidam da segurança, caça e pesca, enquanto as mulheres plantam, colhem e educam os filhos.

Todas essas mudanças no *modus operandi* levaram a mudanças comportamentais e vice-versa. Tal período foi tão importante, que o arqueólogo Gordon Childe o denominou de *Revolução Agrária*. A agricultura e a domesticação de sementes e de animais favoreceram o aumento populacional.

As mudanças ambientais aliadas ao domínio da técnica de fabricação de armas e ferramentas e da invenção da roda e do barco à vela permitiram ao homem do Neolítico controlar a natureza.

Após esse período, com a utilização do cobre, tem início a Idade dos Metais.

A Idade dos Metais foi marcada pelo domínio das técnicas de confecção de utensílios de cobre, depois de estanho, depois da liga de cobre e estanho: o bronze e, posteriormente, do ferro. Esse período é considerado o último da pré-história. Vai de aproximadamente 6.000 a.C. até a invenção da escrita, que foi elaborada primeiramente na Mesopotâmia, pelo povo sumério, que nos legou registros do cotidiano administrativo, econômico e político da época em placas de argila. (Vale destacar que esses períodos são bastante arbitrários e dependem do desenvolvimento de cada civilização).

A grande conquista dessa era – Idade dos Metais – foi o domínio das técnicas de fundição e o avanço da metalurgia. Com esses conhecimentos tecnológicos, as condições de vida do homem pré-histórico melhoraram, graças, principalmente, a avanços na agricultura com a confecção de arados e enxadadas que facilitaram o trabalho no campo e aumentaram a produção. A Tabela 1 sumariza as principais características dos períodos Paleolítico e Neolítico, incluindo a Idade dos Metais.

A invenção da escrita é considerada o marco divisório entre a pré-história e a história, marcando o fim do Período Neolítico, o qual, por sua vez, finda com a Idade dos Metais. A escrita foi, no entanto, uma das consequências do surgimento das cidades. E este surgimento só se deu graças ao cultivo dos alimentos.

Resumindo: em torno de 12.000 a.C., começaram a surgir as primeiras formas de agricultura (domesticação de espécies vegetais) e pecuária (domesticação de animais), junto com a formação das primeiras aldeias agrícolas. A prática agrícola teve início no Médio Oriente, mais precisamente no Crescente Fértil. Por meio de difusão ou movimentos independentes, por 7.000 anos, a agricultura espalhou-se pela Índia, China, Europa, África tropical e nas Américas, mais precisamente, México e Peru. Nesse período, a observação dos ciclos naturais, o uso do fogo e de algumas ferramentas, assim como do esterco animal, passaram a fazer parte do cotidiano dos aglomerados urbanos, os quais deram origem às cidades.

Tabela 1. Principais características dos períodos Paleolítico, Neolítico e Idade dos Metais

PERÍODO	DURAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	CONQUISTA	SOCIEDADE	ECONOMIA
Paleolítico	Da origem até 12.000-10.000 a.C. (cerca de 3.000.000 anos)	Caça, pesca e coleta de frutos, sementes e raízes. Confeção e utilização de objetos de pedra lascada, ossos e dentes de animais	O uso do fogo	Nômade	Coletora, de subsistência
Neolítico	de 12.000-10.000 a.C. a ~ 5.000 a.C.	Início das práticas agrícolas e domesticação de animais	Cultivo dos alimentos	Primeiros aglomerados urbanos	Produtora
Idade do Cobre	5.000 a.C.	Derretimento do cobre para produção de armas (espadas, lanças) e ferramentas	Fundição	Sedentária. Surgimento das primeiras cidades	Produtora
Idade do Bronze	4.000 a.C.	Substituição dos objetos de pedra e cobre por bronze, melhorando a produção agrícola, a dominação bélica e os utensílios domésticos	Metalurgia	Sedentária	Produtora
Idade do Ferro	3.500 a.C.	Grande desenvolvimento agrícola graças ao arado e enxada	Aprimoramento da Metalurgia	Sedentária	Produtora

Citando como exemplo o vale do Nilo, a colheita era para os antigos egípcios a mais importante de todas as atividades. Os egípcios não mediam o ano pela revolução do sol, mas sim pelo tempo necessário para a produção de uma colheita, a qual, por sua vez, dependia da inundação. Durante a enchente, o Nilo cobria todo o vale e corria por entre dois desertos, inundando aldeias e estradas. Esse período de quatro meses formava a primeira estação do ano: **inundação**.

Quatro meses após a primeira manifestação da cheia, o Nilo começava a decrescer, retornando ao seu leito normal: era **perit**, a estação da emergência das terras. Assim que as águas do Nilo retrocediam, os camponeses imediatamente semeavam e lavravam. Durante esse período só precisavam irrigar os campos e esperar: era **chemu**, a estação das colheitas.

Os antigos egípcios dividiam o ano em três estações em vez de quatro. Divisão esta baseada na lavoura, baseada, por sua vez, nas enchentes do rio.

2.1. O ciclo da matéria orgânica e as práticas agrícolas

Em sua origem latina, a palavra húmus significa terra, solo, chão. Porém, seus correlatos oferecem uma série de variáveis para se pensar o significado que húmus possui no contexto da História do ser humano.

Relacionado à palavra homo, homem significa aquele que vive na Terra: terráqueo. Já humo significa materiais enterrados, depositados e, no caso de seres humanos, sepultados.

Húmus está também na raiz da palavra úmido ou húmido, como é a grafia em Portugal - que tem ou conserva água, que alaga, e na palavra humilde: aquele que se encontra ao nível do chão, que come o pó, ou do pó.

Húmus tem estreita vinculação com *cultus*, cultivo e culto. O cultivo e o trato do solo, sua preparação para o plantio; e, em nível simbólico, o culto significa a sacração da terra, principalmente como lugar onde homo - o homem -, deposita o humo – restos mortais de seus antepassados. A terra (húmus) na qual repousam os antepassados (humo) é considerada como o solo do qual brota a cada ano o sustento alimentício da comunidade.

Cultura, portanto, possui uma dimensão de projeto. Projeto de vida, baseado em valores antigos e em suas constantes atualizações no presente.

A busca do significado das palavras em suas origens nos obriga a refletir sobre o significado de nossas relações atuais com o solo, o chão. Inicialmente, que perdemos nossa humildade diante da terra, a que fornece alimento e onde sepultamos os antepassados; depois, que esquecemos a dinâmica que nos mantém vivos: a matéria que repousa e se transforma pela ação

da umidade do ar, pródiga, o que nos faz sobreviver e, acima de tudo, onde o culto³ e o cultivo da terra podem gerar uma cultura, um projeto de vida que, ao se sedimentar, transforma. O humo depositado transforma-se em húmus; o húmus sustenta o homem; o homem pratica o culto, repõe o humo, reforça o solo, lava e louva a terra à qual pertence e de onde provém e para onde voltará. O que se observa, porém, é que a retirada do humo – matéria orgânica – nem sempre é compensada pela sua reposição, levando a um desequilíbrio de seu ciclo. A incorporação de resíduos orgânicos ao solo, dependendo das características químicas, físicas e biológicas dessa matéria orgânica reposta, reconduz seu ciclo a um equilíbrio, minimizando problemas ambientais como o aumento do efeito estufa. Ao incorporar carbono orgânico ao solo diminuiu-se o input de carbono na atmosfera.

No conhecimento dos benefícios da utilização do húmus encontra-se, pois, a expressão de um processo no qual natureza e cultura convergem para perpetuação das práticas que levam à manutenção da vida, através dos ciclos naturais de nascimento, crescimento e morte, bem como do trabalho humano de cultivo do solo, que mantém natureza e cultura em estreito e significativo convívio.

Os seres vivos expõem dejetos e CO₂, o qual é solúvel em água, sendo trocado entre a atmosfera e a hidrosfera por processo de difusão. Na ausência de outras fontes, a difusão de CO₂ continua até o estabelecimento de um equilíbrio entre a quantidade de CO₂ na atmosfera acima da água e a quantidade de CO₂ na água. Praticamente todo o C armazenado na crosta terrestre está presente nas rochas sedimentares, particularmente como carbonatos. As conchas dos organismos marinhos são constituídas de CaCO₃ que esses organismos retiram da água do mar. Quando da morte desses, as conchas dissolvem-se ou incorporam-se aos sedimentos marinhos, formando, por sua vez, mais rochas sedimentares. O processo, de bilhões de anos, retirou a maioria do CO₂ da atmosfera primitiva da Terra, armazenando-o nas rochas. Os oceanos, segundo maior reservatório de C dissolvido e sedimentado, têm cerca de 55 vezes mais CO₂ que a atmosfera. Os solos têm 2 vezes mais CO₂ que a atmosfera, as plantas terrestres têm aproximadamente a mesma quantidade de CO₂ da atmosfera. O tempo médio de residência de CO₂ em solos é de 25 a 30 anos; na atmosfera de 3 anos e nos oceanos de cerca de 1500 anos.

Como mencionado, cerca de 99,9% de todo o C da Terra está armazenado em rochas, como CaCO₃ insolúvel, ou proveniente da sedimentação da matéria orgânica. Em última instância, o CO₂ extra, proveniente da queima dos combustíveis fósseis, precisa retornar à crosta. A taxa de remoção de C dos oceanos e, em última instância, da atmosfera depende do intemperismo das rochas da crosta para liberar íons metálicos como Ca²⁺, que formam os carbonatos insolúveis. O aumento do intemperismo responde à variação da temperatura global, pois a maioria das reações químicas é acelerada com o aumento da temperatura. A retirada de CO₂ da atmosfera é feita pelas plantas fotossintéticas. A presença da vida pode, portanto, acelerar o intemperismo devido ao aumento da acidez dos solos devido, por sua vez, ao aumento de CO₂ e aos ácidos húmicos produzidos quando da decomposição das plantas. As raízes das plantas também facilitam a destruição física das rochas. Assim, a temperatura global está ligada ao ciclo do C. Adeptos da hipótese Gaia sugerem que a vida na Terra exerce controle deliberado sobre a composição da atmosfera, mantendo a temperatura adequada. Durante o verão, as florestas realizam mais fotossíntese, reduzindo a concentração de CO₂. No inverno, o metabolismo da biota libera CO₂.

As plantas produzem matéria orgânica e são consumidas como alimento pelos consumidores primários. Estes são alimento para os consumidores secundários, e assim por diante na cadeia alimentar. Todos os seres vivos produzem resíduos sólidos e/ou líquidos enquanto vivem. Os organismos decompositores aproveitam a energia desses resíduos e dos seres que morrem, graças à decomposição dos últimos, devolvendo para o ambiente os minerais, a água e o gás carbônico que novas plantas irão utilizar para fabricar mais matéria orgânica, ou seja, é um processo contínuo no qual a morte nutre a vida.

A seguir, para melhor compreensão da evolução do conceito do uso do solo, veremos o panorama histórico do Brasil, desde seu descobrimento, e da Europa.

3. PANORAMA HISTÓRICO

3.1. Brasil: século XVI

Saltando para a infância do Brasil, no início do descobrimento, no século XVI já se observava alguma devastação das vegetações litorâneas brasileiras, iniciadas com a exportação do pau-brasil como matéria-prima para tingir tecidos. Posteriormente, a cultura de cana-de-açúcar, seguida pela pecuária extensiva, passando pelos ciclos do ouro, para chegar à exploração do café. Toda a economia era voltada para a exportação. Um continente com terras inexploradas há milhões de anos seria extremamente fértil a qualquer tipo de exploração agrícola. Até porque, conforme escreveu Pero Vaz de Caminha⁴: "... querendo-a aproveitar, dar-se-á nela tudo..."

³ "Cultus é o sinal de que a sociedade que produziu seu alimento já tem memória" e constrói cultura, no sentido "de uma consciência grupal, operosa e operante que desentranha da vida presente, os planos para o futuro". (Kryzaniak e Kobusiewicz, 1984)

⁴ "...a terra em si é de muito bons ares, assim frios e temperados como os de Entre Douro e Minho, porque neste tempo de agora os achávamos como os de lá. Águas são muitas; infundas. E em tal maneira é graciosas que, querendo-a aproveitar, dar-se-á nela tudo, por bem das águas que tem."

Hoje sabe-se que não é assim, faz-se necessário repor os nutrientes retirados ou acrescentar outros com vistas à conservação/manutenção/aumento da fertilidade do solo.

Para compreender o Brasil do século XVI é necessário compreender a Europa da época: um continente que lutava pela supremacia e que viu no novo mundo, um mundo de possibilidades de expansão mercantil, para exploração de novas terras e para extração de metais e pedras preciosas. Uma Europa que sofria há séculos com a peste negra, a qual começava a retroceder e, por isso, permitia um tímido crescimento populacional, que, apesar de tímido, demandava mais alimentos.

3.2. Europa: séculos XVII a XIX

O panorama da Europa do século XVII continuava a exibir um crescimento populacional. A peste negra, cujo auge se deu por volta de 1350, havia cessado. (O último foco deu-se na cidade de Lisboa em 1650.)

O crescimento populacional e a queda da fertilidade dos solos utilizados após anos de sucessivas culturas causaram, entre outros problemas, a escassez de alimentos. Nesse sentido, por volta dos séculos XVII a XIX, intensifica-se a adoção de sistemas de rotação de culturas com plantas forrageiras (capim e leguminosas) e as atividades de pecuária e agricultura se integram. Esta fase é conhecida como Primeira Revolução Agrícola.

Destaco que a grande revolução agrária aconteceu no Período Neolítico, graças ao início das atividades agrícolas de domesticação de espécies vegetais.

A agricultura moderna tem sua origem ligada às descobertas do século XIX, a partir de estudos dos cientistas Saussure (1797-1845), Boussingault (1802-1887) e Liebig (1803-1873), que derrubaram a teoria do húmus, segundo a qual as plantas obtinham seu carbono a partir da matéria orgânica do solo.

Liebig difundiu a ideia de que o aumento da produção agrícola seria diretamente proporcional à quantidade de substâncias químicas incorporadas ao solo. Toda a credibilidade atribuída às descobertas de Liebig deveu-se ao fato de estarem apoiadas em comprovações científicas. Junto com Jean-Baptiste Boussingault, que estudou a fixação de nitrogênio atmosférico pelas plantas leguminosas, Liebig é considerado o maior precursor da agroquímica (Ehlers, 1996). As descobertas de todos esses cientistas, segundo Ehlers (1996), marcam o fim de uma longa data, da Antiguidade até o século XIX, na qual o conhecimento agrônômico era essencialmente empírico. A nova fase é caracterizada por um período de rápidos progressos científicos e tecnológicos.

No início do século XX, Louis Pasteur (1822-1895), Serge Winogradsky (1856-1953) e Martinus Beijerinck (1851-1931), dentre outros precursores da microbiologia dos solos, contribuíram com fundamentos científicos que fizeram uma contraposição às teorias de Liebig, ao provarem a importância da matéria orgânica nos processos produtivos agrícolas (Ehlers, 1996). Contudo, mesmo com o surgimento de comprovações científicas a respeito dos equívocos de Liebig, os impactos de suas descobertas haviam extrapolado o meio científico e ganhado força nos setores produtivo, industrial e agrícola, abrindo um amplo e promissor mercado: o de fertilizantes sintéticos.

Uma cisão havia sido criada. Com o aumento da produção agrícola associado à necessidade de incorporação de substâncias químicas ao solo, cresce a produção de insumos pelo setor industrial, diminuindo, por sua vez, a necessidade dos sistemas de rotação de culturas e da integração entre a produção animal e a vegetal. Assim, tem início uma nova fase na agricultura conhecida como Segunda Revolução Agrícola. Fazem parte desse processo, que provocou um sensível aumento na produtividade agrícola, o desenvolvimento de motores de combustão interna e a seleção e produção de sementes como os outros itens apropriados pelo setor industrial, ou seja, essa crescente dependência da agricultura em relação à indústria, leva à relativa homogeneização das agriculturas mundiais e provoca impactos negativos no ambiente.

Em síntese, entre o final do século XIX e o início do século XX, a escassez crônica de alimentos na Europa aliada ao desenvolvimento científico e tecnológico levaram à produção de fertilizantes químicos, melhoramento genético, máquinas e motores à combustão. Estas descobertas possibilitaram o progressivo abandono das antigas práticas, levando a uma especialização dos agricultores tanto nas culturas quanto nas criações. Inaugurava-se uma nova fase nos sistemas agropecuários: a chamada Segunda Revolução Agrícola.

3.3. Brasil: século XIX

Em meados do século XVIII e no século XIX, após um crescimento contínuo da grande lavoura de exportação (cana-de-açúcar), que se confundiu com a expansão do café pelas serras e vales do interior da província do Rio de Janeiro, começaram a aparecer sinais evidentes de que a agricultura brasileira vivia uma profunda crise. Esta crise era atribuída, sobretudo, à falta de braços (pelo fim da escravidão) e de capitais, além do atraso técnico e administrativo na condução das lavouras.

A maioria dos grandes proprietários acreditava na exploração extensiva dos sistemas de produção, através da expansão das fronteiras agrícolas, abandonando as lavouras atuais quando estas não tivessem mais produtividade satisfatória e buscando novas áreas reiniciando, assim, o ciclo de exploração da fertilidade dos solos. Esta era a cultura nômade de

expropriação do solo brasileiro - pouco se pensava nas consequências negativas dos manejos agropecuários empregados, especialmente no que diz respeito à destruição florestal.

Embora minoria, uma tradição intelectual brasileira, que remonta ao final do século XVIII e início do século XIX, formada por estudantes brasileiros na Universidade de Coimbra, começou a reproduzir escritos e memórias nos quais se condenava o tratamento predatório dado ao meio natural no Brasil. Esta tradição original de crítica ecológica brasileira, que encontrou sua formulação mais ampla e consistente nos escritos de José Bonifácio de Andrada e Silva, influenciou uma linhagem posterior de intelectuais que garantiram a sua continuidade ao longo do período monárquico.

O Brasil do século XIX passava pelo auge de uma grande crise de produtividade agrícola. A agricultura era voltada à exportação: grandes áreas cultivadas dedicadas à cana-de-açúcar e às lavouras de café. Prevalecia a cultura nômade de expropriação do solo, pouco se pensando nos impactos negativos dos manejos agropecuários empregados, especialmente no que diz respeito à destruição florestal, como por exemplo a extinção do pau-brasil.

José Bonifácio tinha uma amiga aliada no império: a princesa Leopoldina. Dividiam a paixão pelos livros, pela ciência e pelo desejo de fazer do Brasil uma grande nação. “Amalgamação muito difícil será a liga de tanto metal heterogêneo, (...) em um corpo sólido e político”, escrevia José Bonifácio, referindo-se aos dois Brasis: grande território repleto de riquezas naturais versus escravidão, analfabetismo e rivalidades políticas. (Laurentino Gomes, no livro “1889”).

O Estado brasileiro vivia uma dicotomia: D. Pedro II era um homem da ciência e estava intelectualmente ligado a pensadores, cientistas e naturalistas. Mas os grandes latifundiários tinham intensa presença na política. Para os que apoiavam as ideias vanguardistas de José Bonifácio, a superação da crise dar-se-ia pelo fim do trabalho escravo, fim da derrubada de florestas e de queimadas, em favor da capacitação da mão-de-obra.

Em torno de D. Pedro II existia um grupo de intelectuais e naturalistas que dirigiam as grandes associações culturais do império, como o Instituto Geográfico Brasileiro e o Museu Nacional. Além deles, políticos e fazendeiros da corte brasileira, na província do Rio de Janeiro, capital da monarquia, estavam preocupados com as questões ecológicas. Suas propostas eram em favor de uma ordem rural calcada no trabalho livre, na lavoura intensiva e na pequena propriedade. Uma aposta histórica que, guardadas as grandes diferenças de contexto, não perdeu sua atualidade, continuando a ser um desafio necessário para a democratização da sociedade brasileira.

Dois pilares permitem entender a ecologia política do Brasil setecentista e oitocentista e perceber a identificação por ela estabelecida entre a modernização tecnológica e a superação do desastre ecológico. A modernização que se queria estava mais ligada com o progresso do mundo rural do que uma opção pelo mundo urbano e industrial, chegando alguns a perceberem o mundo urbano como uma variante indesejável da modernidade europeia. A vocação agrícola do país era vista como uma vantagem comparativa em termos civilizatórios, desde que a paisagem rural fosse racionalizada e modernizada (capacitação da mão de obra e o uso de máquinas).

Em linhas gerais, desta forma, a aposta histórica de autores da época como o barão do café Francisco de Lacerda Werneck, de Vassouras-RJ, o intelectual com entrada na corte Guilherme Capanema, o empresário e engenheiro agrônomo Caetano da Rocha Pacova, o fazendeiro Luiz Corrêa de Azevedo do município de Cantagalo-RJ, o colaborador da Revista Agrícola Nicolau Moreira eram extremamente ecológicas.

O Brasil vivia uma crise que era atribuída à falta de mão-de-obra (pelo fim da escravidão) e de capital. No entanto, há de se considerar o atraso técnico e administrativo na condução das lavouras.

No cenário mundial, o modelo de agricultura implantado pela Segunda Revolução Agrícola começa, a partir da década de 1960, a dar sinais de exaustão. Práticas agrícolas que privilegiam o desflorestamento levam à diminuição da biodiversidade, à perda da fertilidade dos solos, à contaminação da água e dos animais silvestres e dos próprios solos e ao aumento da erosão, entre outros prejuízos ambientais.

Em 1962, Rachel Carson publica o livro *Primavera Silenciosa*, no qual a autora questionava o modelo agrícola convencional e sua crescente dependência do petróleo como matriz energética. Ao tratar do uso indiscriminado de substâncias tóxicas na agricultura, a obra de Carson tornou-se um dos principais alicerces do pensamento ambientalista (Ehlers, 1996). Ela escrevia: "*nós permitimos que esses produtos químicos fossem utilizados com pouca ou nenhuma pesquisa prévia sobre seu efeito no solo, na água, animais selvagens e sobre o próprio homem*".

Logo após a publicação de *Primavera Silenciosa*, trabalhos como o de Paul Ehrlich, *The Population Bomb* (1966) e o de Garret Hardin, *Tragedy of the Commons* (1968) reforçaram a teoria malthusiana, relacionando a degradação ambiental e a degradação dos recursos naturais ao crescimento populacional.

A mensagem era diretamente dirigida para o uso indiscriminado do DDT: barato e fácil de obter, foi aclamado como o pesticida universal e tornou-se o mais amplamente utilizado dos novos pesticidas sintéticos antes que seus efeitos ambientais tivessem sido intensivamente estudados. Com a publicação de "*Primavera Silenciosa*", o debate público sobre agrotóxicos continuou através dos anos 1960 e algumas das substâncias listadas pela autora foram proibidas ou sofreram restrições. Há de se refletir pois para cada ação tomada cabe perguntar que projeto de país queremos. Que país queremos para nós hoje, para o futuro breve e para as gerações futuras. Um projeto de país deve ser baseado em um sólido projeto de vida, baseado, por sua vez, em valores antigos e em suas constantes atualizações no presente.

Equilibrar o sistema de produção, tomando como ponto de partida um criterioso e constante trabalho de construção e manutenção da estrutura, fertilidade e vida do solo deveria ser o objetivo da agricultura. Qualquer fazenda agrícola deve ter como seu principal insumo o solo e como principal objetivo o bem-estar dos seres vivos.

4. SOLOS E SOCIEDADE

O conteúdo visto até aqui deu ao leitor uma perspectiva acerca da importância e necessidade de estudar e entender o solo, dentre outros aspectos, mostrando como o solo é parte de nossa vida e de nossa história. Além disso, está claro que o solo é objeto de interesse do ser humano enquanto agente transformador da sociedade e das paisagens naturais.

Ressaltamos dois aspectos muito importantes a se saber: *i.* o que é o solo (definição, composição, características e propriedades), e *ii.* qual o potencial do ser humano enquanto transformador das paisagens (impacto no solo e no ambiente). Se entendermos bem estes dois pontos, poderemos discutir a importância de preservar o recurso solo, além de fazer um uso responsável dos recursos naturais.

Está claro que precisamos discutir e difundir os conhecimentos acerca do recurso solo, seu uso e preservação. Então, qual a melhor estratégia a se seguir? Por mais que esta resposta seja simples, quase um senso-comum, não existe outro caminho que não seja por meio da educação, da escola e da sala de aula. Falar que ‘o caminho é a educação’ é fácil. De fato é. O fator que dificulta são as complexidades da sala de aula e do ambiente escolar, que leva em conta a individualidade do estudante trabalhada na coletividade, aspectos políticos, sociais e culturais, familiares, dentre tantos outros. Logo a resposta é simples, mas os entraves são desafiantes.

Então, precisamos falar um pouco sobre o uso do solo na sala de aula, em especial no ensino de química: como trabalhar o solo, o solo como objeto de estudo, sequências didáticas e quais conteúdos da química podem ser trabalhados a partir da química do solo. Estes e outros assuntos serão abordados nos itens a seguir.

5. O SOLO NO ENSINO DE QUÍMICA

Considerando as sociedades modernas, sabemos que as inter-relações do ser humano com o ambiente se dão por meio da concepção da natureza como dádiva: a natureza é provedora e encontra-se disponível para usufruto da humanidade. Como um grande depósito natural, o meio ambiente é visto como um posto lotado de caixas de recursos (renováveis ou não) enterradas em seus compartimentos: atmosfera, hidrosfera, biosfera e o recurso solo.

O grande desafio é: como desenterrá-las de forma responsável e consciente: como, quando e onde abri-las. Às vezes, o ser humano se quer sabe o que encontrará lá... Quanto às caixas com conteúdos renováveis, a que velocidade serão repostas? Se abro e colete seu recurso, o que faço com esta caixa? A lacuna deixada sobre e/ou sob o compartimento ambiental... o que fazer? Na melhor das situações, ao ignorar essas perguntas é que passamos de consumidores a extrapoladores..

O extrapolador é aquele que abusa no uso do recurso natural, sem demanda de uso. Não se preocupa com as caixas vazias deixadas pelo caminho (resíduos) e nem com as lacunas deixadas (degradação da paisagem natural). Coleta e explora o ambiente sem demanda para o uso de um determinado recurso. Prejudica ainda o mercado, a economia e as relações político-sociais em um todo.

O acumulador pensa apenas na extração e exaustão do recurso natural, apenas para tê-lo. Tem interesse em criar um monopólio, um instrumento público ou privado de extração ou produção, sem se preocupar com seu consumo ou com quem consome. Relaciona-se quase sempre à riqueza e à posse de bens não necessários. Infelizmente é intrínseco ao poderio econômico dos Estados, modernos ou não. Como exemplo, a devastação da paisagem ambiental em Minas Gerais provocada por Portugal para acúmulo de ouro (no passado) até os atuais desastres ambientais de Brumadinho e Mariana, também em Minas Gerais nos tempos atuais; além da ultra exploração (extração) de petróleo, onde quer que seja, ignorando ou minimizando a existência de energias e recursos renováveis.

Nos dias de hoje é urgente a criação do termo ‘mais-valia ambiental’. Mais-valia é o termo criado por Karl Marx que se refere à diferença entre o valor final da mercadoria produzida e a soma do valor dos meios de produção e do valor do trabalho, que seria a base do lucro no sistema capitalista. A mais-valia ambiental seria a diferença entre (i) e (ii).

(i) Seria o valor real (monetário ou análogo) relacionado à extração, exploração, produção, uso e consumo de um determinado recurso mineral.

(ii) Seria o valor real (monetário ou análogo) relacionado ao impacto causado pela sua extração, exploração, produção, uso e consumo de um determinado recurso mineral ao meio ambiente, à saúde humana, à fauna e à flora, entre outros.

Em resumo, trata-se da diferença entre o que se ganha ao extrair um recurso e o que se perde ao utilizá-lo de forma indevida. Por exemplo, em 2014-2015 faltou água em São Paulo e as perdas e transtornos foram inestimáveis. Mas durante muitos anos economizamos muitas cifras ao utilizar as águas do rio Tietê como depósito de efluentes. Se mensuramos essa diferença, qual seria o déficit envolvido? Um rio poluído também é um ponto turístico a menos, é uma via de transporte

público a menos, é uma área de lazer a menos... atrai doenças, polui também o ar e o visual, afasta investimentos e a população. Vai muito além da economia ambiental. Falta água em São Paulo, mas existe em meio à cidade um rio com potencial esplêndido, todo rio deveria ser uma fonte provedora de água (função natural dos rios e demais corpos d'água lóticos); pena que o Tietê — assim como a vasta maioria de nossos rios — é inviabilizado para tudo, meramente cabe-se ali o esgoto do paulistano. Economia ambiental? Não.

Por outro lado, em outro caso e em outra perspectiva, temos as práticas de valorização da matéria orgânica. Pega-se um resíduo agrícola ou industrial, leva-se esse resíduo à compostagem ou vermicompostagem, depois aplica-se à agricultura familiar (ou não), orgânica (ou não, depende da demanda e da qualidade do composto ou vermicomposto produzido). Assim, melhora-se a qualidade do solo, da água, obtém-se plantas mais fortes e saudáveis que necessitam menos (ou nenhum) defensivo químico, além de se obter um produto de maior valor agregado. O superávit? Positivíssimo... ganha a sociedade, o meio ambiente, e os meios de produção (economia de forma geral). Em números brutos não se trata de tantas cifras. Porém, pense em projeto nacional, em nível de Brasil, baseado no reuso de resíduos para promoção da agricultura de qualidade, melhoria e promoção da qualidade do solo e água, além da produção de um produto final de alto valor agregado, produzido com responsabilidade social, econômica e ambiental.

5.1. Meio ambiente e sala de aula

Em uma perspectiva histórica, a relação do ser humano com o ambiente levou à degradação dos recursos naturais. Até o advento da Revolução Industrial, essa exploração ocorreu em uma escala suportável e, com o passar dos anos, introduziu-se um modelo de produção baseado no uso intensivo de energia fóssil, na super-exploração dos recursos naturais e no uso do ar, água e solo como depósito de resíduos.

Aquilo que conhecemos hoje como meio ambiente é, na verdade, um produto das relações das gerações passadas com o meio ambiente. Também, conseqüentemente, aquilo que nossos filhos e netos conhecerão também terá uma relação intrínseca com a forma em que utilizamos nossos recursos naturais. Porém, se quisermos mudar as inter-relações 'ser humano *vs.* natureza', precisamos construir um ambiente propício para a discussão e construção do conhecimento conjunto. Governo e sociedade precisam (e necessitam, urgentemente) criar um pacto de convivência com o meio ambiente. E se existe um lugar para criar e estreitar estes laços, os melhores, sem dúvida, são: a família e a escola.

O conceito de educação (que vai do significado mais simples ao mais amplo do ato de educar) no tocante à família, seus valores, precedentes e procedentes é particular e intrínseco a cada lar, é particular e individual. A escola não: é coletiva. Respeitam-se as individualidades e singularidades, mas trabalha-se o coletivo em conjunto.

O concreto que reveste quatro paredes pode compor uma sala de aula. Agora, remova o cimento, quebre barreiras e você verá um universo muito além do quadro negro (ou da tela de um computador, ou do slide projetado - vulgo moderno). Metáforas a parte, basta abrir a porta. Do outro lado da porta existe um mundo a ser explorado e discutido. Leve uma classe inteira para o pátio da escola, depois para um jardim... A partir do momento que o estudante vai para o lado de fora, o que ele faz? Ele dá o seu primeiro passo. Dar um passo é pisar. Onde? No chão... na terra, no solo. Pronto, já temos um objeto de estudo.

O termo *terra* em geral é político-social. O uso da terra: como ocorre e quais processos sociais e políticos estão envolvidos. E assim... quais são os impactos desse uso sobre o solo? O termo *solo* então toma para si uma abordagem técnico-científica, que passa pelas ciências exatas e da terra: química, física, ciências ambientais e agrônômicas, entre várias outras.

Se retomarmos toda a discussão acerca do meio ambiente, degradação ambiental e demais pontos discutidos até aqui, podemos tomar o solo como um objeto de estudo. Seja uma discussão sobre o uso do solo e seus impactos sobre o meio ambiente, ou simplesmente sua composição ou sua importância no meio em que vivemos. Devido a sua posição, mediado entre a litosfera ou hidrosfera com a atmosfera, o solo é parte fundamental na construção da biosfera e, também, sofre constantes alterações pelas ações antrópicas. Parei aqui

5.2. Por que estudar solo?

Ora, a pergunta mais importante de todas. A primeira coisa que se deve ter em mente, antes de planejar uma aula, são os objetivos a serem alcançados. Que tipo de conhecimento você deseja que seus alunos construam? A partir dessa concepção o professor é livre para elaborar e conduzir a turma em uma aula aberta, que vai do expositivo ao explorativo.

Diante de toda importância do recurso solo, é pertinente utilizar o solo e/ou seus componentes como objeto de estudo, em sala de aula ou em campo aberto, para promover a construção do conhecimento e a aprendizagem significativa, cabível em todos os níveis do saber.

O solo tem importância fundamental nos ciclos da natureza, participando da maioria das atividades que ocorrem no planeta. Devido a isso, no tocante ao ensino de química, o solo seria uma boa amostra a se analisar, uma vez que faz parte do cotidiano e vida dos estudantes: basta pisar para sentir.

Pisar no chão é um ato simples, mas de efeito significativo sob o ponto de vista do processo de aprendizagem. Não é o professor que está falando sobre uma coisa que se chama solo. É o estudante que está sentindo o seu objeto de estudo. Ele pode pegar, sentir, interagir e analisar...

5.3. Como estudar o solo?

O solo pode ser estudado tanto no nível macroscópico como microscópico.

Macroscopicamente falando, basta observar uma paisagem degradada para notar a diferença entre um solo conservado e outro deteriorado, por exemplo. São muitos os aspectos a serem observados: cor, forma e tamanho das partículas, espécies minerais, os níveis de matéria orgânica (com base na coloração), vegetação, biota em geral, entre outros.

Em nível microscópico pode-se estudar tudo que é pertinente ao mundo das moléculas, da química e física, do clássico ao espectroscópico. Se o estudante compreende bem o conceito de CTC (capacidade de troca catiônica) ele deve ser capaz de imaginar os átomos de alumínio e hidrônio sendo trocados pelos átomos de potássio, cálcio, magnésio... além de elucidar o raio iônico dos íons trocáveis, mergulhados na solução do solo, permeando as partículas minerais. Se o estudante consegue emergir nesse mundo, ele estará apto a adentrar ao laboratório e sentir, na prática, como pode ser prazeroso estudar o solo, suas características e propriedades.

6. O SOLO COMO OBJETO DE ESTUDO NA SALA DE AULA

Pensando nas diferentes etapas da formação escolar, da pré-escola à universidade, há muito o que falar. Desde as criancinhas aprendendo o que é o solo (por exemplo, o barro que dá forma aos objetos) até o estudante de química em uma universidade... todos podem compreender o solo sob diferentes aspectos e pontos de vista.

No caso dos cursos superiores, o mais interessante é que o solo pode servir de suporte para construção do conhecimento em diferentes áreas do saber em química. Disciplinas como química analítica, química orgânica, química inorgânica, entre outras, podem utilizar o solo e/ou seus constituintes como objetos de estudo. A matéria orgânica na química orgânica, os minerais do solo na inorgânica, a humificação da matéria orgânica na físico-química, entre outros. Na Tabela 2 são apresentadas diferentes propostas de como o solo pode ser trabalhado nas diversas áreas da química.

Tabela 2. Possibilidades do uso do solo e seus constituintes na construção do conhecimento nas diferentes áreas da química.

ÁREA	OBJETO DE ESTUDO	CONHECIMENTO À CONSTRUIR
Química Analítica	Íons trocáveis	Equilíbrio químico, pH etc.
	Solução do solo	Acerca das propriedades das soluções, efeitos dos íons, métodos para extração e de separação etc.
Química Inorgânica	Minerais do solo	Propriedades e características dos metais, efeito para e ferromagnético, cristalografia etc.
Química Orgânica	Matéria orgânica	Propriedades dos compostos orgânicos, reações orgânicas.
	Substâncias húmicas	Grupos funcionais, reações orgânicas, polaridade de compostos orgânicos, métodos de extração de compostos orgânicos etc.
	Humificação	Estabilidade dos compostos orgânicos, basicidade, ressonância etc.
Bioquímica	Biomoléculas	Estudo dos açúcares, proteínas, aminoácidos e demais biomoléculas.
	Microbiologia do solo	Os microrganismos e sua participação nos ciclos biogeoquímicos.
	Ciclos biogeoquímicos	Ciclos do nitrogênio, do carbono, do oxigênio etc. que envolvem os microrganismos presentes no solo.
	Humificação	Os processos bioquímicos que levam à humificação da matéria orgânica.

ÁREA	OBJETO DE ESTUDO	CONHECIMENTO À CONSTRUIR
Físico-Química	Atmosfera do solo	Estudo dos gases, suas características e propriedades.
	Sistema solução/atmosfera do solo	Equilíbrio termodinâmico.
	Humificação	Termodinâmica: entropia e entalpia.
Métodos espectroscópicos de análise	Matéria Orgânica, substâncias húmicas e humificação	Identificação de compostos orgânicos e determinação do grau de transformação da matéria orgânica, utilizando técnicas como: RMN, EPR, FTIR, UV, EF, EM e tantas outras...

Em síntese, a tabela acima nos apresenta um universo de possibilidades: o solo passa de mero substrato a objeto de estudo. Mais complexo que isso, o solo permite que o ensino de química ocorra de forma interdisciplinar.

De acordo com Pombo (2005), a interdisciplinaridade é uma tentativa de romper o caráter estreito e sem abertura das disciplinas que compõem uma proposta curricular. Essa tentativa pode-se fazer em diferentes níveis e graus, indo além da justaposição ou paralelismo —em que as várias unidades curriculares se encontram simplesmente ao lado umas das outras, se tocam, mas que não se interagem; como geralmente se vê nos cursos de química e demais ciências.

Em um segundo nível, as unidades curriculares comunicam-se umas com as outras, confrontam e discutem as suas perspectivas, estabelecem entre si uma interação mais ou menos forte. Em um terceiro nível, elas ultrapassam as barreiras que as afastavam, fundem-se em uma outra coisa que transcende a todas. Entre alguma coisa que é de menos (a simples justaposição) e aquilo que é de mais (a fusão de conteúdos) a interdisciplinaridade designaria o espaço intermediário, a posição intercalar. Atualmente a interdisciplinaridade é o lugar onde se pensa a condição fragmentada das ciências e, simultaneamente, se exprime a nossa nostalgia de um saber unificado. Os fenômenos científicos são, por natureza, complexos e sem recortes definidos sendo, portanto, importante que sejam estudados de forma conjunta.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Se tomarmos como base o que lemos nesta breve introdução, vimos como é importante estudar e conhecer o solo, sob os mais diversos aspectos históricos, culturais e político-sociais. Além disso, vimos como o solo pode ser utilizado como objeto de estudo e promotor de uma aprendizagem significativa em diversas áreas do saber, principalmente no ensino de química.

Como o título sugere, este texto é uma introdução de tudo que está por vir ao longo deste livro. Dessa forma, esperamos ter aguçado o interesse do leitor pela obra. Vamos trabalhar com solo! Façamos todo o possível para que esta experiência seja prazerosa, instrutiva e uma porta de entrada para a compreensão da natureza, seus fenômenos, sua relação com a sociedade, ambiente, economia, e tudo mais o que se almeja construir no ambiente escolar.

LITERATURA RECOMENDADA

BECKER, E. L. S. **Solo e ensino**. Vidya, 2005, 25, 73.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Qualidade do solo**. Disponível em < <https://cetesb.sp.gov.br/solo/> >. Acesso em jan. 2021.

FERREIRA, V. F. **A interdisciplinaridade é desejável, mas o modelo não pode ser imposto**. Química Nova 2012, 35, 1899.

EHLERS, E. **Agricultura Sustentável: Origens e perspectivas de um novo paradigma**. São Paulo: Livros da Terra, 1996.

EHLERS, E. **Agricultura Alternativa: uma perspectiva histórica**. **Revista Brasileira de Agropecuária**, nº 1, 24-37, 2000.

LANDGRAF, M. D.; MESSIAS, R. A.; REZENDE, M. O. O. **A importância ambiental da vermicompostagem: vantagens e aplicações**, 1a. ed., São Carlos: Rima, 2005.

LAURENTINO, G. **1808**. São Paulo: Planeta, 2007.

LEROI-GOURHAN, A. **Pré-História**. São Paulo: EDUSP, 1981.

LIMA, MR. **O solo no ensino de ciências no nível fundamental**. Ciência Educ, 2005, 11, 383.

- MOREAU, A. M. S. S.; KER, J. C.; Oliveira, J. T.; ARAÚJO, Q. R. **Método de avaliação quantitativa da formação de solos como ferramenta para o ensino da Ciência do Solo.** Caminhos de Geografia, 2007, 8, 184.
- MUGGLER, C. C.; PINTO SOBRINHO, F. A.; MACHADO, V. A. **Educação em solos: princípios, teoria e métodos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 2006, 30, 733.
- NUNES, RR; BENETTI, F; PIGATIN, LBF; MARTELLI, LFA; REZENDE, MOO. **Experimentos em química do solo : uma abordagem interdisciplinar no ensino superior.** Rev. Virtual Química, 2014, 6, 478.
- POMBO, O. **Interdisciplinaridade e integração de saberes.** Liinc. em Revista 2005, 1, 3.
- SANTOS, M. A Natureza do Espaço: Técnica e Tempo, Razão e Emoção. 4. ed. São Paulo: EDUSP, 2006.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** New York: Oxford University Press, 1989. 329 p.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry.** New York: Marcel Dekker, 1998. 521 p.

CAPÍTULO 1

Ciclos Biogeoquímicos

Eduardo Bessa Azevedo

1. INTRODUÇÃO

É praticamente impossível, em poucas páginas, tratar do assunto ‘Ciclos Biogeoquímicos’ de maneira aprofundada ou exaustiva. Sendo assim, lançaremos simplesmente as bases desse assunto tão importante quanto interessante para todos aqueles que, de alguma forma, estão envolvidos com questões ambientais.

Antes de abordarmos o tema, faz-se necessário recordarmos e/ou introduzirmos conceitos fundamentais para compreendermos bem o funcionamento dos ciclos biogeoquímicos.

1.1. Balanço energético terrestre

A força motriz de quaisquer sistemas planetários é, em última análise, sempre o nosso Sol. Através de 149.600.000 km (distância Sol-Terra) recebemos a energia que nos mantém vivos.

No entanto, uma pequena fração da energia incidente no nosso planeta promove, efetivamente, processos biológicos. Em cifras aproximadas: 25% da energia é refletida pelas nuvens e poeira suspensa no ar e 5% pelo solo; 25% é absorvida por nuvens, ozônio e vapor d’água; 43% participa de processos climáticos; e apenas 2% é utilizada na fotossíntese (simplificadamente, $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{luz} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$).

1.2. ‘Degradação’ energética

A fotossíntese supre a energia requerida pelos ecossistemas. Mas, ao longo dos elos das cadeias alimentares, esse aporte energético inicial se perde (na verdade, se transforma): estima-se que apenas 10% da energia contida nos organismos de um determinado nível trófico é aproveitada pelos organismos do nível trófico acima. Assim, a energia flui num só sentido nos ecossistemas e diminui ao longo das cadeias alimentares.

1.3. Nutrientes

Ao contrário da energia, muitos nutrientes circulam nos ecossistemas de forma cíclica. Os elementos que participam de ciclos podem ser divididos, com base em seu peso orgânico seco, em:

- Macronutrientes ($> 0,2\%$ do peso orgânico seco): “Os Seis Grandes” – C, H, O, N, P e S; Outros – Cl, K, Na, Ca, Fe e Mg.
- Micronutrientes ($< 0,2\%$ do peso orgânico seco): Al, B (plantas verdes), Co (cianocobalamina), Cu (algumas enzimas), Cr, Mo (bactérias fixadoras de nitrogênio), V e Zn.

1.4. Classificação dos ciclos

Os ciclos podem ser divididos de forma ampla em (Figura 1):

- Ciclos endogênicos, que ocorrem principalmente no interior da Terra, envolvem predominantemente rochas subterrâneas de vários tipos; e
- Ciclos exogênicos, que ocorrem principalmente na superfície da Terra e normalmente têm um componente atmosférico. Solo e sedimentos podem ser encarados como sendo compartilhados pelos dois tipos de ciclos, constituindo a interface predominante entre eles.

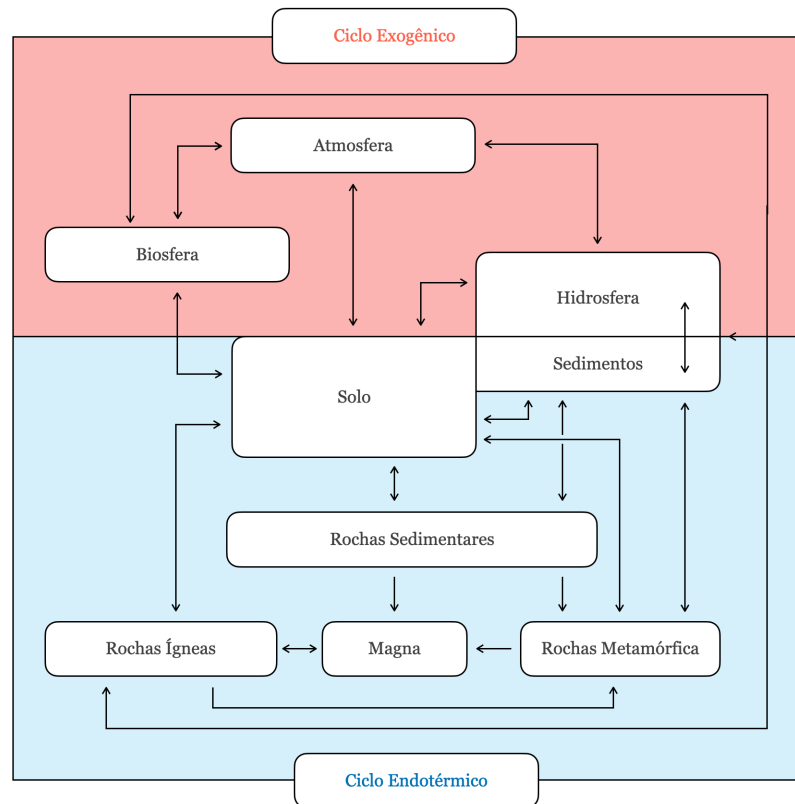


Figura 1. Ciclo Endogênico × Exogênico.

Os ciclos geológicos podem ser divididos em: tectônicos, rochosos, hidrológico e biogeoquímicos. Esses dois últimos nos interessam sobremaneira porque são aqueles com os quais nós, seres humanos, temos mais interação.

Os ciclos biogeoquímicos são assim chamados pois incluem componentes biológicos (biosfera: produtores, consumidores e decompositores) e componentes geológicos (atmosfera, litosfera e hidrosfera). Podem ser sedimentares ou gasosos. Nos sedimentares (P, S, Ca, Mg, K), o reservatório que supre os elementos e os recebe de volta é a litosfera, ao passo que nos gasosos (C, N, O), o reservatório é a atmosfera.

1.5. Terminologia

Os ciclos biogeoquímicos têm uma terminologia bem definida, à qual devemos conhecer para que não haja dubiedade:

- Reservatório (M): é uma determinada quantidade de material definida pelas suas características físicas, químicas ou biológicas (kg). Alguns exemplos incluem:
 - Carbono na atmosfera (presentes em gases como o CO₂, CO, CH₄ etc.);
 - Nitrogênio na matéria orgânica do solo (MOS); e
 - Mercúrio em tecidos de peixes.

- Fluxo (F): é a quantidade de material transferida de um reservatório a outro por unidade de tempo (kg ano^{-1}).
- Na queima de combustíveis fósseis, o carbono neles presente é transferido para a atmosfera (como CO_2);
 - Deposição de nitrogênio da atmosfera para o solo (na forma de NO_3^- , por exemplo); e
 - Lixiviação do excesso de PO_4^{3-} aplicado no solo para rios.
- Processo: uma atividade física, química ou biológica que resulta num fluxo ou numa variação de massa ou de forma química.
- Evaporação;
 - Oxidação (CH_4 atmosférico convertido a formaldeído, HCHO , por exemplo); e
 - Fotossíntese.
- Ciclo: é um sistema com dois ou mais reservatórios conectados por fluxos; pode ser fechado ou aberto.
- Fonte (Q): é um fluxo de entrada em um reservatório (kg ano^{-1}).
- Sumidouro (S): é um fluxo de saída de um reservatório (kg ano^{-1}).

Vamos, a seguir, detalhar um pouco os ciclos dos principais macronutrientes (C, H, O, N, P e S). O hidrogênio faz parte do ciclo hidrológico. Já o carbono, oxigênio, nitrogênio, fósforo e o enxofre têm seus próprios ciclos biogeoquímicos.

2. CICLO HIDROLÓGICO

O ciclo hidrológico pode ser resumido por meio dos seguintes processos (Figura 2):

- Detenção: parte da precipitação fica retida na vegetação, nas depressões do terreno e em construções. Essa massa de água retorna à atmosfera pela ação da evaporação ou penetra no solo pela infiltração.
- Escoamento superficial: constituído pela água que escoar sobre o solo, fluindo para locais de altitudes inferiores, até atingir um corpo d'água como um rio, lago ou oceano. A água que compõe o escoamento superficial pode também sofrer infiltração para as camadas superiores do solo, ficar retida ou sofrer evaporação.
- Infiltração: a água infiltrada pode sofrer evaporação, ser utilizada pela vegetação, escoar ao longo da camada superior do solo ou alimentar o lençol de água subterrâneo.
- Escoamento subterrâneo: constituído por parte da água infiltrada na camada superior do solo, sendo bem mais lento que o escoamento superficial. Parte desse escoamento alimenta os rios e os lagos, além de ser responsável pela manutenção desses corpos durante épocas de estiagem.
- Evapotranspiração: parte da água existente no solo que é utilizada pela vegetação e é eliminada pelas folhas na forma de vapor.
- Evaporação: em qualquer das fases descritas anteriormente, a água pode voltar à atmosfera na forma de vapor, reiniciando o ciclo hidrológico.
- Precipitação: água que cai sobre o solo ou sobre um corpo d'água.

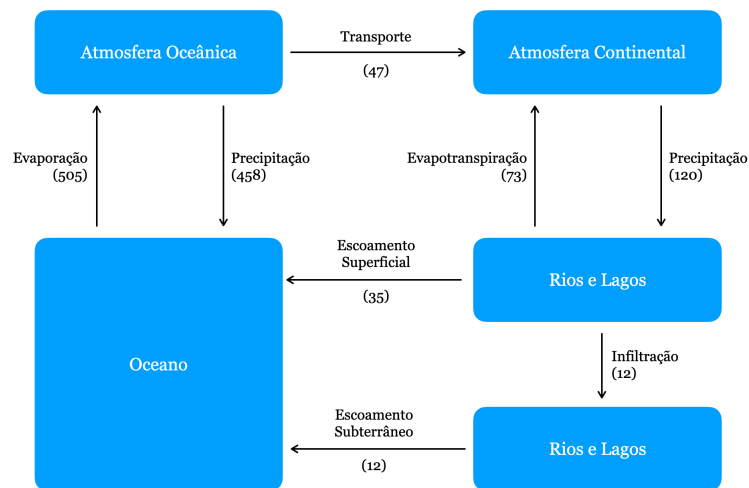


Figura 2. Fluxograma simplificado do ciclo hidrológico (fluxos em Pg ano⁻¹).

O ciclo hidrológico simplesmente move a água de um lugar para outro. Este processo fornece água doce para os continentes e ilhas e ao mesmo tempo tem um papel vital na criação de um clima habitável e na moderação das temperaturas globais. O movimento da água de volta para os mares e oceanos através dos rios e geleiras é uma das principais forças geológicas da Natureza, moldando a Terra e redistribuindo os materiais. As plantas têm um papel importante no ciclo hidrológico, absorvendo a água subterrânea e bombeando-a para a atmosfera pela transpiração (transporte mais evaporação).

Como podemos observar na Figura 2, nos oceanos e mares a precipitação é menor que a evaporação. Esse “excesso” de vapor d’água é transportado para os continentes e ilhas, onde o processo inverso ocorre, ou seja, a evapotranspiração é menor do que a precipitação, o que possibilita a formação de rios, lagos e lençóis freáticos. Novamente, o “excesso” de água move-se superficial ou subterraneamente, por escoamento, para dentro dos rios, lagos, mares e oceanos.

Embora as massas d’água do planeta sejam gigantescas, é falsa a ideia de que temos água doce em abundância. Aproximadamente 97% da água é salgada; dos 3% restantes, 2,27% se encontram na forma de gelo nos polos e geleiras. Em suma, apenas 0,74% da água do planeta é doce e está na forma líquida, disponível em rios, lagos e lençóis freáticos.

A distribuição é extremamente desigual e não está de acordo, na maioria dos casos, com as necessidades da população, da indústria e da agricultura. Além da má distribuição, é crescente a degradação dos recursos hídricos, resultado da ação antrópica, tornando grande parte da água doce imprópria para seus diversos usos.

A ação antrópica tem se dado pelo desmatamento e pela impermeabilização do solo (pavimentação e construções em ambientes urbanos e sobrepastoreio em ambientes rurais). Isso acelera a evaporação e reduz a recarga dos aquíferos, aumentando as enchentes. Nas regiões de clima frio, as enchentes podem também ocorrer pelo degelo de geleiras.

Uma grande perturbação do ciclo hidrológico é esperada devido às mudanças climáticas globais, que incluem o aquecimento da superfície terrestre. Tais mudanças climáticas afetariam o ciclo da água provocando o derretimento de geleiras, a alteração nos padrões de precipitação e influenciaram os padrões de transpiração e evapotranspiração de plantas.

3. CICLO DO OXIGÊNIO

O ciclo envolve trocas entre o oxigênio presente em enormes quantidades na atmosfera e o quimicamente ligado ao carbono (CO₂), ao hidrogênio (H₂O), à matéria orgânica etc. Portanto, esse ciclo está fortemente ligado a outros ciclos elementares, particularmente ao ciclo hidrológico e ao do carbono. Ele ainda é pouco conhecido e a Figura 3 mostra os processos que são considerados os mais significativos com seus respectivos valores aproximados de fluxo.

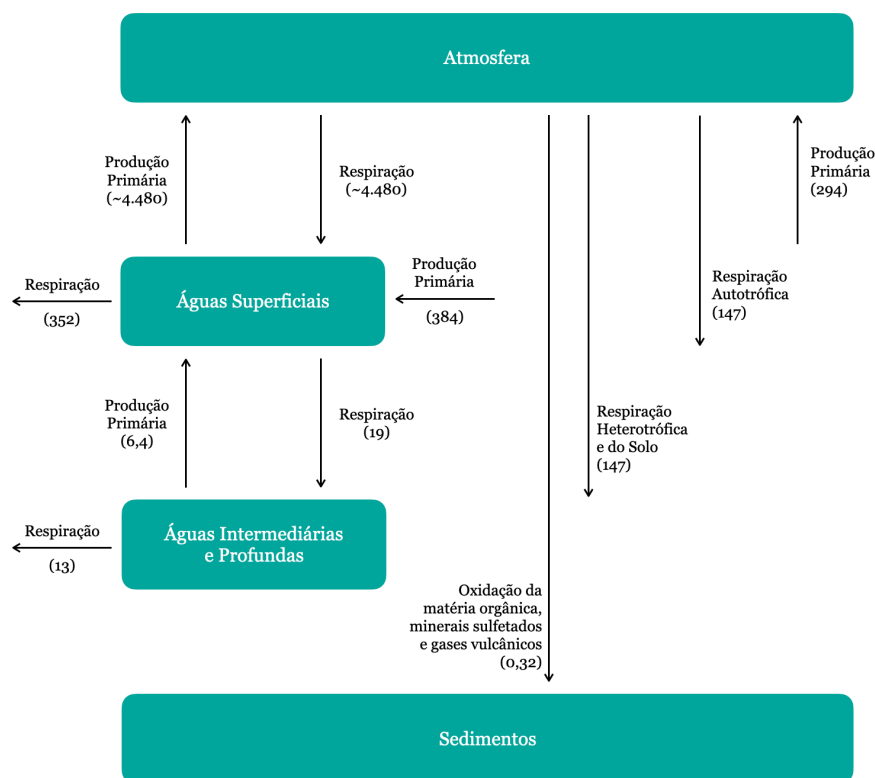


Figura 3. Fluxograma simplificado do ciclo biogeoquímico global do oxigênio (fluxos em Pg ano⁻¹).

Esse ciclo está estreitamente relacionado aos processos de fotossíntese e de respiração aeróbia. O oxigênio é fixado durante a combustão e outros processos metabólicos dos organismos. Por outro lado, ele é liberado na fotossíntese.

Os vegetais também utilizam o oxigênio, através da respiração, quando o mesmo se combina com a glicose, resultando em gás carbônico, água e liberando energia.

O oxigênio prontamente oxida, também, minerais reduzidos quando expostos ao ar por processos geológicos ou minerações. É o caso da pirita (FeS₂), normalmente exposta durante a mineração de carvão, gerando a Drenagem Ácida de Mina (DAM).

Outro aspecto particularmente importante do ciclo do oxigênio é a formação e decomposição do ozônio estratosférico (O₃).

A ação antrópica tem ocasionado, principalmente, duas alterações:

- O descarte de esgotos com elevados teores de matéria orgânica (MO) em corpos d'água, resulta na proliferação excessiva de bactérias. Essas, ao decomporem a MO, consomem o oxigênio dissolvido (OD) no meio, gerando, muitas vezes, condições de anaerobiose, causando a morte de peixes e de outros organismos aeróbios.
- A emissão atmosférica de compostos halogenados, principalmente organoclorados, tem sido a grande responsável pela depleção do O₃ atmosférico e a conseqüente geração periódica de buracos na camada de ozônio.

4. CICLO DO CARBONO

O carbono é um elemento químico de grande importância para os seres vivos, pois participa da composição química de todos os compostos orgânicos e de muitos dos inorgânicos.

O ciclo do carbono (Figura 4) também é importante para o clima: o gás carbônico (CO₂) e o metano (CH₄) são gases do efeito estufa e ajudam a regular as temperaturas globais. Embora o gás carbônico se encontre na atmosfera numa concentração bem baixa, aproximadamente 0,03% e, em proporções semelhantes, dissolvido na camada superficial dos mares, oceanos, rios e lagos, ele é considerado o mais impactante dos gases do efeito estufa.

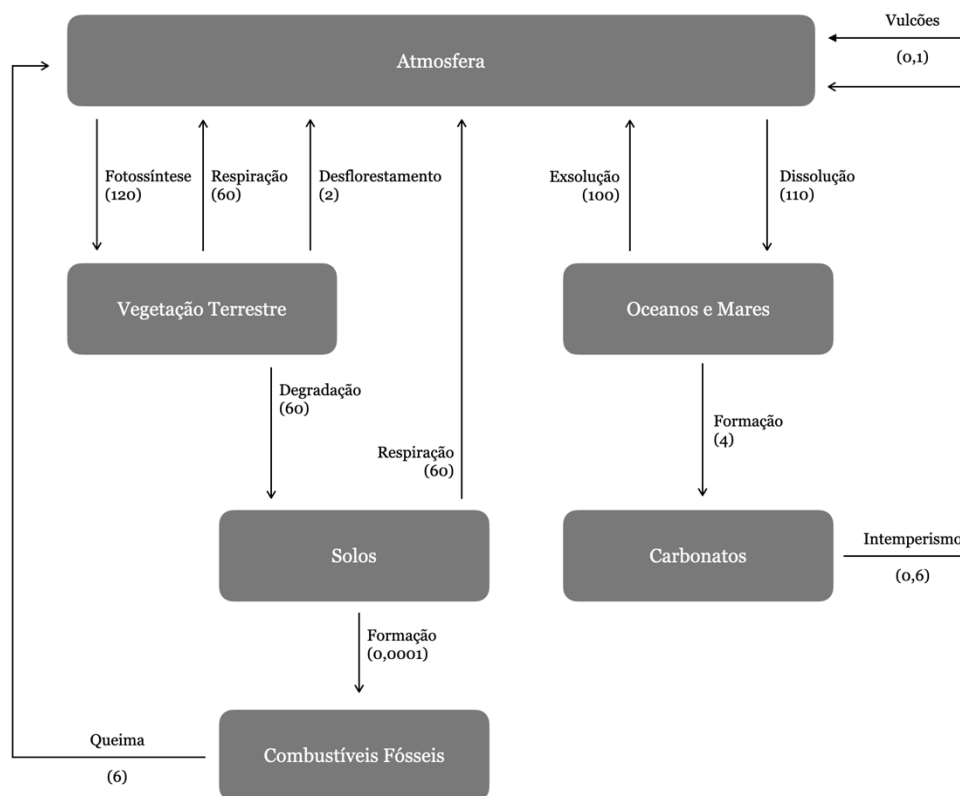


Figura 4. Fluxograma simplificado do ciclo biogeoquímico global do carbono (fluxos em Tg ano⁻¹).

O carbono incorpora-se aos seres vivos quando os vegetais, utilizando o CO₂ do ar, ou os carbonatos (CO₃²⁻) e hidrogenocarbonatos (HCO₃⁻) dissolvidos na água, realizam a fotossíntese. Dessa maneira, o carbono desses compostos é utilizado na síntese de compostos orgânicos (açúcares, proteínas, lipídeos, ceras etc.) que vão fazer parte da constituição de outros seres vivos.

Enquanto ocorre a fotossíntese, o pH aumenta e, dependendo das concentrações de cálcio (Ca²⁺) e carbonato, o carbonato de cálcio (CaCO₃) pode precipitar. Nos oceanos, esses processos operam numa escala imensa. As espécies carbonatadas estão presentes em todas as águas naturais devido ao CO₂ atmosférico, à matéria orgânica remineralizada e a minerais carbonatados dissolvidos. Os oceanos são especialmente um grande reservatório de compostos carbônicos e têm um papel importante no estabelecimento e manutenção do ciclo global do carbono.

Dessa forma, a maior parte do carbono está nas rochas (principalmente as carbonatadas) e sedimentos. Para se ter uma ideia, há cerca de 3 vezes mais carbono no solo do que nas plantas terrestres. O fato de os sedimentos oceânicos serem ricos em CaCO₃ indica que, embora a reação de dissolução seja termodinamicamente favorável, a cinética é lenta.

À medida que os microrganismos e conchas carbonatadas afundam nos oceanos, o fluxo solar declina até valores desprezíveis. A combinação desses dois fatores (soterramento e ausência de luz solar) favorece a decomposição biológica da matéria orgânica, convertendo novamente as formas de carbono orgânico em espécies minerais solúveis.

A decomposição de biomassa morta é um processo-chave no ciclo do carbono, controlado quase que exclusivamente pela atividade microbiana. Ela permite que o carbono fixado seja novamente mobilizado e volte a participar do ciclo.

Um outro mecanismo de retorno do carbono ao meio ambiente é por intermédio da combustão de combustíveis fósseis (gasolina, óleo diesel, gás natural etc.). Além disto, a queima de florestas é uma outra forma de devolução, mas vale ressaltar que esse método pode acarretar sérios danos ao ambiente, ocasionando grandes variações no ecossistema global do planeta.

5. CICLO DO FÓSFORO

O fósforo é um elemento químico que participa estruturalmente de moléculas fundamentais do metabolismo celular, como fosfolipídios, coenzimas e ácidos nucleicos. O uso mais comum do fósforo é como fertilizante. Ele é um dos componentes principais dos fertilizantes chamados de NPK (contêm nitrogênio, fósforo e potássio). Seu ciclo simplificado está representado na Figura 5.

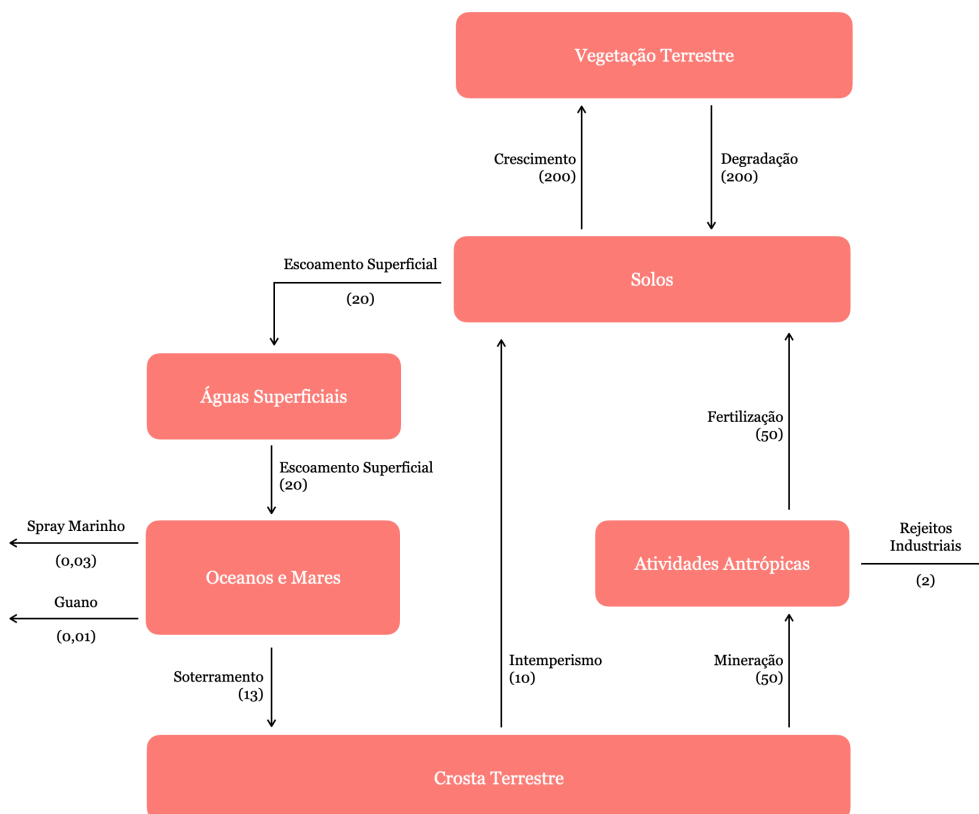


Figura 5. Fluxograma simplificado do ciclo biogeoquímico global do fósforo (fluxos em Gg ano⁻¹).

Por ter a capacidade de formar compostos solúveis, o fósforo é facilmente carregado pela chuva para os lagos e rios, podendo causar o fenômeno da eutrofização. Daí a importância de se usar as quantidades corretas de fertilizante para um determinado binômio solo-cultura: se aplicado em excesso, o impacto ambiental negativo sobre os corpos d'água poderá ser bastante significativo.

O retorno do fósforo ao meio ocorre pela ação de bactérias fosfolizantes, atuando nos restos de animais e plantas, após sua morte. O fósforo retorna ao meio na forma de compostos solúveis, facilmente carregados pela chuva para os lagos e rios e destes para os mares, de forma que o fundo do mar passa a ser um grande depósito de fósforo.

Os grandes reservatórios de fósforo são as rochas e outros depósitos formados durante as eras geológicas — $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ (apatitas) e $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (vivianita). Esses reservatórios, devido ao intemperismo, pouco a pouco fornecem o fósforo para os ecossistemas, onde é absorvido pelos vegetais e posteriormente transferido aos animais superiores e, por consequência, ao ser humano, via cadeia alimentar.

A maioria do fósforo nas plantas cicla entre as plantas vivas e mortas. A adição pelo intemperismo é pequena comparada à ciclagem entre as plantas.

As aves marinhas desempenham um papel importante no transporte de fósforo para o ambiente terrestre, pois ao se alimentarem de peixes marinhos e excretarem em terra firme, trazem de volta o fósforo. Há ilhas cobertas de guano (excremento das aves), demonstrando o quanto as aves são importantes para a manutenção do ciclo.

No entanto, a transferência natural do fósforo do oceano para a terra é muito pequena: menos de 0,03 Gg ano⁻¹ devido ao spray marinho e 0,01 Gg ano⁻¹ devido ao guano. Além disso, o fósforo não forma nenhum gás estável. Sendo assim, a adição de fósforo à terra é lenta (a concentração na chuva é baixa).

O fósforo é, então, um nutriente fortemente limitante porque ele não pode ser transferido do oceano para as plantas muito eficientemente.

Como de toda a massa de fósforo presente na crosta terrestre, somente 0,0001% é recuperável, é muito preocupante a aceleração da transferência do fósforo das rochas para as plantas e os solos a partir das atividades antrópicas (cerca de 5× mais rapidamente do que o intemperismo). As fontes para a mineração são o guano e rochas muito antigas (10 a 15 milhões de anos atrás) formadas em mares rasos que separam. Tais rochas não estão sendo formadas hoje em dia tão rapidamente.

Em um cenário de crescimento populacional e o consequente aumento da demanda de alimentos, não podemos prescindir dos fertilizantes.

6. CICLO DO NITROGÊNIO

É o ciclo mais complexo dentre os gasosos. Sua complexidade advém de duas características principais:

- O nitrogênio ocorre com vários números de oxidação, dando origem a uma grande variedade de compostos, por exemplo, nitrato (NO_3^- , +5), dióxido de nitrogênio (NO_2 , +4), nitrito (NO_2^- , +3), óxido nítrico (NO , +2), óxido nitroso (N_2O , +1), gás nitrogênio (N_2 , 0), amônia (NH_3 , -3), amônio (NH_4^+ , -3) etc.; e
- Embora o nitrogênio seja um elemento indispensável à vida, por fazer parte de aminoácidos, proteínas, bases nitrogenadas e nucleotídeos (ATP, por exemplo) e a atmosfera seja um imenso reservatório, pois contém 78% deste gás, a maior parte dos seres vivos é incapaz de utilizá-lo. Apenas alguns tipos de bactérias, algas e fungos conseguem captar o N_2 na síntese de moléculas orgânicas nitrogenadas.

O nitrogênio é, portanto, um nutriente limitante e precisa ser fixado para se tornar utilizável pelas plantas (Figura 6).

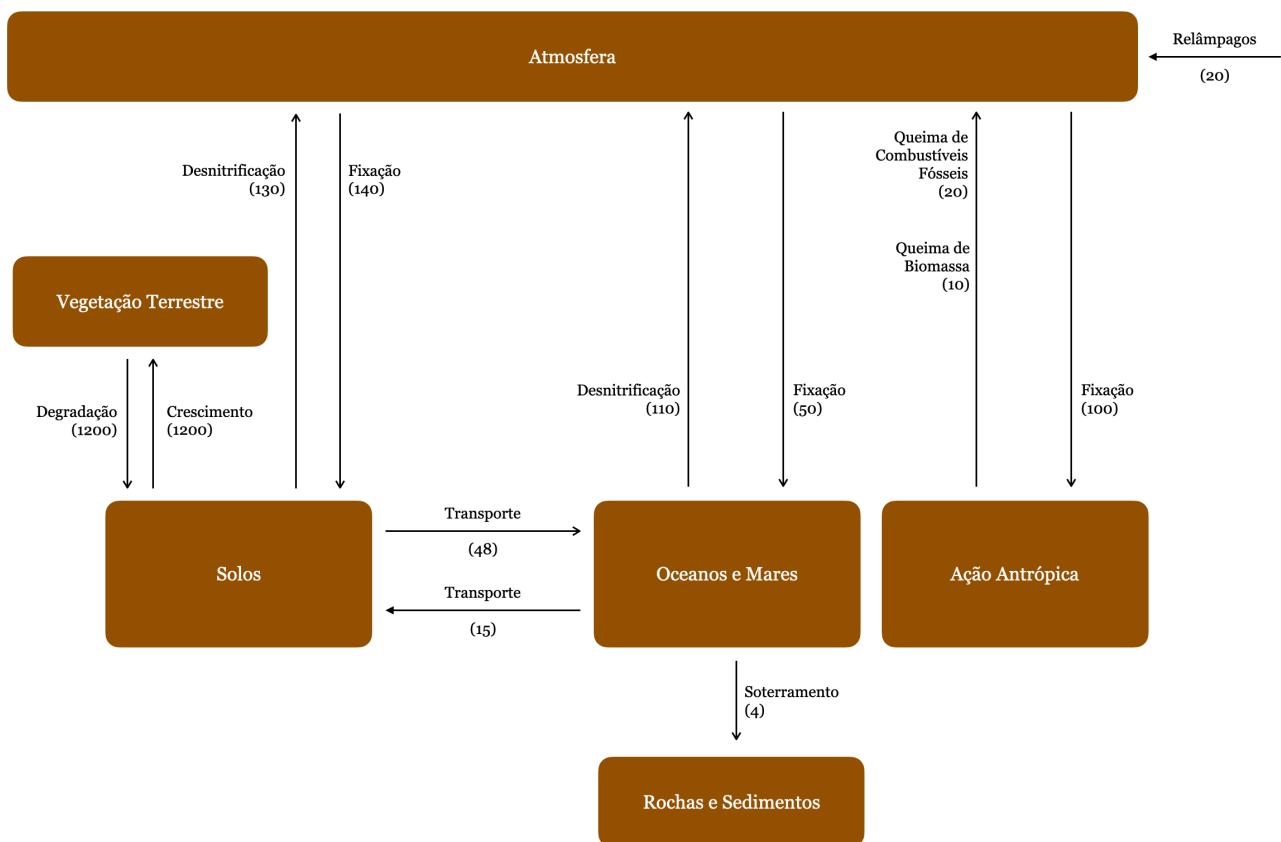


Figura 6. Fluxograma simplificado do ciclo biogeoquímico global do nitrogênio (fluxos em Gg ano^{-1}).

A fixação biológica do nitrogênio responde por 90% do total de nitrogênio fixado na natureza. Já a fixação industrial (processo Haber-Bosch) é utilizada para fabricar fertilizantes e fornecer nitrogênio utilizável às plantações. Esse fluxo é comparável à fixação natural.

Fenômenos físicos, como os relâmpagos e faíscas elétricas, são processos fixadores de nitrogênio. A produção de amônia por esses fenômenos atmosféricos é pequeníssima, sendo praticamente negligenciável em face às necessidades dos seres vivos.

A biofixação do N_2 é realizada por microrganismos que vivem livres no solo — bactérias dos gêneros *Azobacter* (aeróbias) e *Clostridium* (anaeróbias) — ou associados às raízes das plantas, principalmente das leguminosas (bactérias do gênero *Rhizobium*), algas azuis do gênero *Anabaena* e *Nostoc* e certos fungos. Esses últimos são conhecidos genericamente por radícolas,

pois vivem em nódulos nas raízes das plantas, estabelecendo uma relação de mutualismo, ou seja, eles recebem proteção da planta e, em troca, lhe fornecem um farto suprimento de nitrogênio aproveitável (NH_3).

Então, independentemente do tipo de fixação (biológica, física ou industrial), este processo converte gás nitrogênio em amônia: $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$.

Combinando-se com a água do solo, a amônia forma hidróxido de amônio que ionizando-se produz amônio e íon hidroxila. Esse processo é denominado de amonização:

- Amonização — A amônia é transformada em amônio



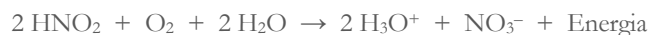
A oxidação dos íons amônio produz nitritos, os quais são liberados para o meio ambiente ou oxidados a nitrato. A conversão dos íons amônio em nitrito e nitrato é conhecida por nitrificação, que ocorre pela ação de bactérias nitrificantes (*Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* e *Nitrobacter*), que são autotróficas.

O processo de nitrificação pode ser dividido em duas etapas:

- Nitrosação — A amônia é transformada em nitrito



- Nitração — O nitrito é transformado em nitrato



Os nitratos, quando liberados para o solo, podem ser absorvidos e metabolizados pelas plantas.

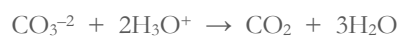
A primeira etapa da assimilação do nitrato é uma troca iônica na raiz ou na superfície de um microrganismo — essencialmente um processo de neutralização ácido-base. Isso se dá porque o ânion trocado é normalmente um ânion de ácido fraco, como o CO_3^{2-} , capaz de agir como acceptor de prótons:

- Raiz:



Em um sistema fechado, a acidez gerada pela nitrificação é parcialmente neutralizada pela assimilação.

- Assimilação:



Sendo assim, a assimilação do nitrato é um meio de imobilização biológica de espécies nitrogenadas e, ao mesmo tempo, de neutralizar a acidez.

As bactérias nitrificantes são quimioautotróficas, ou seja, utilizam-se da energia liberada na nitrificação para sintetizar as suas substâncias orgânicas. Por meio da excreção ou da morte, os produtos nitrogenados dos organismos são devolvidos ao ambiente. Os excretos nitrogenados eliminados para o ambiente, como ureia e ácido úrico, são transformados em amônia pela ação de bactérias e fungos decompositores. Outros compostos nitrogenados, como proteínas, por exemplo, são degradados por ação de bactérias e fungos, transformando-os em amônia. A conversão do nitrogênio orgânico em inorgânico (NH_3) é um tipo de mineralização chamado de amonificação.

A amônia produzida pelos fixadores ou pela amonificação pode ser aproveitada pelas bactérias nitrificantes ou ser transformada em gás N_2 , desprendendo-se para a atmosfera. Essa devolução de nitrogênio para a atmosfera é conhecida por desnitrificação e é comumente realizada pelas bactérias desnitrificantes (*Pseudomonas denitrificans* e *Achromobacter*).

Aparentemente indesejável, a desnitrificação é necessária porque, se não ocorresse, a concentração de nitratos no solo aumentaria de maneira desastrosa.

Assim, o ciclo do nitrogênio envolve, basicamente, os seguintes processos, todos mediados por microrganismos (Figura 7):

- Fixação: conversão de N_2 em NH_3
- Amonização: conversão de NH_3 em NH_4^+
- Nitrificação: conversão de NH_4^+ em NO_3^-
- Nitrosação: conversão de NH_4^+ em NO_2^-
- Nitração: conversão de NO_2^- em NO_3^-
- Assimilação: conversão de NO_3^- em nitrogênio orgânico
- Amonificação: conversão de nitrogênio orgânico em NH_3 ; e
- Desnitrificação: conversão de NH_3 em N_2 .

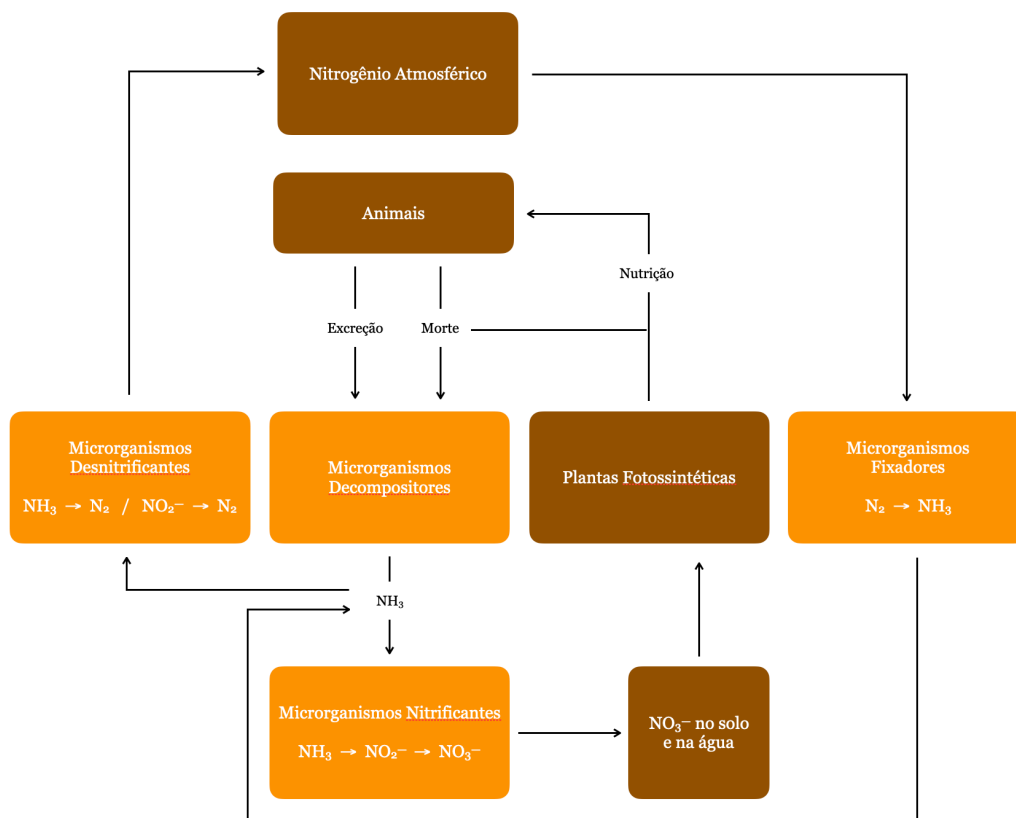


Figura 7. Fluxograma do ciclo biogeoquímico do nitrogênio enfatizando as transformações envolvidas.

O resultado líquido dos processos biológicos e geoquímicos é que o NH_4^+ é imobilizado, enquanto a mobilidade do NO_3^- está sujeita somente ao controle biológico. O NO_3^- , portanto, é prontamente lixiviado através do solo para águas superficiais ou subterrâneas sob várias condições ambientais particulares:

- Quando há pouco ou nenhuma planta, como num campo não cultivado ou em uma floresta desmatada;
- Em situações nas quais as plantas estão dormentes, como no inverno; e
- Na agricultura intensiva, onde fertilizantes nitrogenados em excesso são aplicados.

A ação antrópica tem ocasionado a poluição do ar, com lançamentos de NO_x (óxidos de nitrogênio — N_2O , NO , NO_2 , N_2O_3 e N_2O_5), a partir de indústrias e de veículos automotores, causando danos ao ser humano e a outros organismos vivos, principalmente em áreas de maior concentração urbana (deposição ácida, smog fotoquímico etc.).

O uso intensivo de fertilizantes na agricultura, assim como os lançamentos de esgoto, resultam no carreamento de nitrogênio para os corpos d'água, proporcionando o fenômeno da eutrofização, com a proliferação excessiva de algas e de vegetação aquática. É importante ressaltar que, normalmente, em corpos d'água doce, o nutriente limitante é o fósforo e não o nitrogênio. Em corpos salinos, o nitrogênio passa ter um papel preponderante.

No processo Haber-Bosch, o ar é a fonte de N_2 e o CH_4 é a fonte de H_2 . Ele é conduzido a aproximadamente 300 bar e $500^\circ C$ na presença de um catalisador de Ni. Portanto, ele requer uma substância não renovável, é intensivo em energia (altas pressões e temperaturas) e gera um resíduo sólido contendo um metal tóxico. Mesmo em condições tão agressivas, o rendimento dessa reação é de apenas 26%!

Por último, o NO_3^- é tóxico para os seres humanos e outros mamíferos. De fato, o NO_3^- em si não é tóxico; ao invés dele, é o NO_2^- a espécie altamente tóxica que é produzida a partir da redução do nitrato pela bactéria *Escherichia coli* no trato intestinal dos mamíferos. O NO_2^- então reage com a hemoglobina causando uma cianose severa, especialmente em crianças (metahemoglobinemia ou doença do bebê azul). Alternativamente, ele pode reagir com aminas secundárias para formar *N*-nitrosaminas, substâncias altamente cancerígenas.

7. CICLO DO ENXOFRE

O enxofre possui um papel vital nos organismos, especialmente como um componente menor, mas essencial das proteínas. O enxofre representa aproximadamente 0,5% da massa seca de plantas e microrganismos e 1,3% do tecido animal.

Os compostos sulfurados são determinantes da acidez da chuva, das águas superficiais e do solo. Além disso, o enxofre presente em particulados e em gotículas no ar pode agir como regulador crítico do clima global.

O ciclo do enxofre (Figura 8) é complexo devido ao grande número de estados de oxidação que este elemento pode assumir, incluindo o sulfeto de hidrogênio (H_2S , -2), o dióxido de enxofre (SO_2 , +4), o sulfato (SO_4^{2-} , +6) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4 , +6) etc. Os processos inorgânicos são responsáveis por muitas destas transformações, mas os organismos vivos, especialmente as bactérias, também sequestram o enxofre em depósitos biogênicos ou o liberam para o meio ambiente. Qual dos vários tipos de bactérias irão prevalecer em uma determinada situação irá depender da concentração de oxigênio, do pH e do nível de luminosidade.

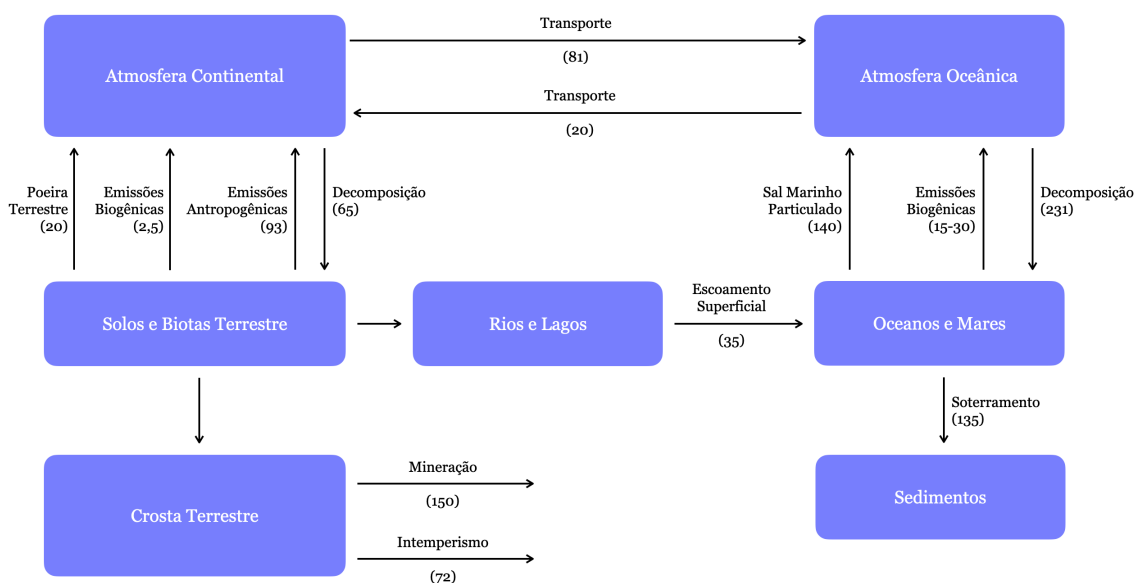


Figura 8. Fluxograma simplificado do ciclo biogeoquímico global do enxofre (fluxos em Tg ano⁻¹).

Compostos reduzidos de enxofre, principalmente o H_2S , são formados por atividade bacteriana anaeróbica, no processo de oxidação de carbono orgânico a CO_2 e redução de SO_4^{2-} a S^{2-} . Parte deste, ao reagir com íons metálicos é fixado na litosfera, na forma de rochas e sedimentos.

Na presença de oxigênio, bactérias aeróbicas também podem produzir S^{2-} , pela decomposição de matéria biológica contendo enxofre

Compostos reduzidos de enxofre como o H_2S , o dimetil sulfeto (DMS ou CH_3SCH_3), o sulfeto de carbonila (COS) e o dissulfeto de carbono (CS_2) são voláteis e rapidamente escapam para a atmosfera. Na troposfera, eles tendem a ser oxidados a SO_2 .

A maioria do enxofre da Terra está combinado em rochas e minerais subterrâneos, tais como o dissulfeto de ferro (pirita, FeS_2) e o sulfato de cálcio hidratado (gesso ou gipsita, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Este enxofre inorgânico é liberado para a atmosfera e para as águas pelo intemperismo, por emissões de vulcões marinhos e por erupções vulcânicas.

Os ecossistemas, de uma forma geral, não necessitam tanto de enxofre como de nitrogênio e fósforo, mas quando se formam sulfetos de ferro nos sedimentos, o fósforo é convertido de uma forma insolúvel a uma forma solúvel, sendo que esta forma pode ser assimilada pelos organismos vivos.

No reservatório terrestre, os microrganismos têm função preponderante, devido a reações redox. Dessas reações resulta a recuperação do enxofre dos sedimentos mais profundos.

As atividades antrópicas também liberam grandes quantidades de enxofre, principalmente através da queima de combustíveis fósseis. As emissões totais de enxofre de origem antropogênica por ano são equivalentes àquelas vindas de processos naturais, sendo a chuva ácida principalmente causada pelo ácido sulfúrico produzido como resultado do uso de combustíveis fósseis, um sério problema em muitas áreas. O SO_2 e os aerossóis contendo SO_4^{2-} causam problemas à saúde humana, danificam prédios e vegetações e reduzem a visibilidade.

No ciclo biogeoquímico do enxofre, podemos ver o quão dramático pode ser o impacto ambiental das atividades humanas sobre a natureza (em escala global). Na época pré-industrial, o fluxo líquido de enxofre (como aerossol de sulfatos) era do oceano para o continente. Se observarmos a Figura 8, houve uma reversão do fluxo líquido de enxofre, agora do continente para os oceanos.

8. CONCLUSÕES

Esperamos ter, em poucas páginas, enfatizado o caráter cíclico da matéria em nosso planeta. Diferentemente da energia, a quantidade de matéria na Terra é aproximadamente constante, desde que desconsideremos trocas com o espaço (meteoros, perda de gás hidrogênio) e reações nucleares. É importante termos essa consciência porque a matéria tem de estar sempre em movimento para que os processos biológicos que sustentam a vida sejam mantidos.

Esperamos também ter enfatizado o papel fundamental dos microrganismos nos ciclos biogeoquímicos. Sem a decomposição microbiana da matéria orgânica morta, liberando os elementos que a constituem, os ciclos simplesmente não existiriam.

Pudemos também perceber que os ciclos não são estanques, isto é, interagem entre si. Isso ilustra muito bem o fato de que havendo um desequilíbrio em um ciclo, fatalmente esse desequilíbrio se estenderá a outros ciclos, fazendo que se chegue até o ser humano, uma vez que o ser humano depende dos ecossistemas onde vive.

Através das atividades antrópicas, temos causado grandes impactos aos ciclos, aumentando alguns reservatórios e diminuindo outros (como exemplo, temos a adição de gás carbônico à atmosfera e a redução das reservas de fósforo pela mineração excessiva), alterando ou até criando ou impedindo fontes e sumidouros.

É certo que os ciclos biogeoquímicos têm uma determinada resiliência, adaptando-se a mudanças ambientais. Esquecemos, porém, que as adaptações acontecem ao longo de milhares ou até milhões de anos. As atividades antrópicas têm imposto mudanças bastante significativas em um curto espaço de tempo. Basta recordarmos que, em aproximadamente 200 anos, fomos capazes de inverter o fluxo de enxofre entre os oceanos e os continentes!

Ainda sabemos pouco sobre o funcionamento dos ciclos biogeoquímicos. As mudanças ambientais globais nos trouxeram a um terreno perigoso, por ser desconhecido. Nem os mais avançados simuladores são capazes de prever o resultado das modificações realizadas na intrincada rede que nos sustenta.

LITERATURA RECOMENDADA

ADUAN, R. E.; VILELA, M. F.; REIS JÚNIOR, F. B. Os grandes ciclos biogeoquímicos do planeta. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2004. 25 p.

ANDREAE, M. O. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry*, v. 30, p. 1-29, 1990.

BAIRD, C.; CANN, M. *Environmental chemistry*. Nova Iorque: W. H. Freeman and Company, 2012. 736 p.

BATES, T. S.; LAMB, B. K.; GUENTHER, A.; DIGNON, J.; STOIBER, R. E. Sulfur emission to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 14, n. 1-4, p. 315-337, 1992.

BRIMBLECOMBE, P. The global sulphur cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K.; SCHLESINGER, W. H. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdã: Elsevier Science Ltd., 2005. v. 8, 720 p.

- CHARLSON, R. J.; ANDERSON, T. L.; McDUFF, R. E. The sulfur cycle. In: BUTCHER, S. S.; CHARLSON, R. J.; ORIAN, G. H.; WOLFE, G. V. (Eds.). *Global Biogeochemical Cycles*. San Diego: Academic Press, 1992. p. 285-300.
- CUNNINGHAM, W. P.; CUNNINGHAM, M. A. *Environmental science: a global concern*. Nova Iorque: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2010. 616 p.
- GALLOWAY, J. N. The global nitrogen cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K.; SCHLESINGER, W. H. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdã: Elsevier Science Ltd., 2005. v. 8, 720 p.
- KEELING, R. F.; NAJJAR, R. P.; BENDER, M. L.; TANS, P. P. What atmospheric oxygen measurements can tell us about the global carbon cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, v. 7, n.1, p. 37-67, 1993.
- MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*. Boca Raton: CRC Press, 2009. 783 p.
- PETSCH, S. T. The global oxygen cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K.; SCHLESINGER, W. H. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdã: Elsevier Science Ltd., 2005. v. 8, 720 p.
- RUTTENBERG, K. C. The global phosphorus cycle. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K.; SCHLESINGER, W. H. (Eds.). *Treatise on Geochemistry*. Amsterdã: Elsevier Science Ltd., 2005. v. 8, 720 p.
- SCHLESINGER, W. H. *Biogeochemistry: an analysis of global change*. Londres: Academic Press, 1997. 598 p.
- vanLOON, G. W.; DUFFY, S. J. *Environmental chemistry: a global perspective*. Nova Iorque: 2011. 530 p.

O ciclo bioquímico do mercúrio

Eduardo Bessa Azevedo

Apresentamos, no Capítulo 1, ciclos biogeoquímicos de macronutrientes. Isso poderia dar a impressão errônea de que apenas nutrientes têm ciclos.

Elementos sem função biológica, como o chumbo, o mercúrio e o cádmio, também ciclaram na Natureza. Tais elementos podem causar efeitos tóxicos, mesmo em baixas concentrações, devido à biocumulação nos organismos e à biomagnificação nas cadeias tróficas.

No caso específico do mercúrio, ele é um metal importante para o monitoramento da poluição ambiental, devido a: (a) possuir centenas de usos na sociedade moderna e (b) apresentar alta toxicidade.

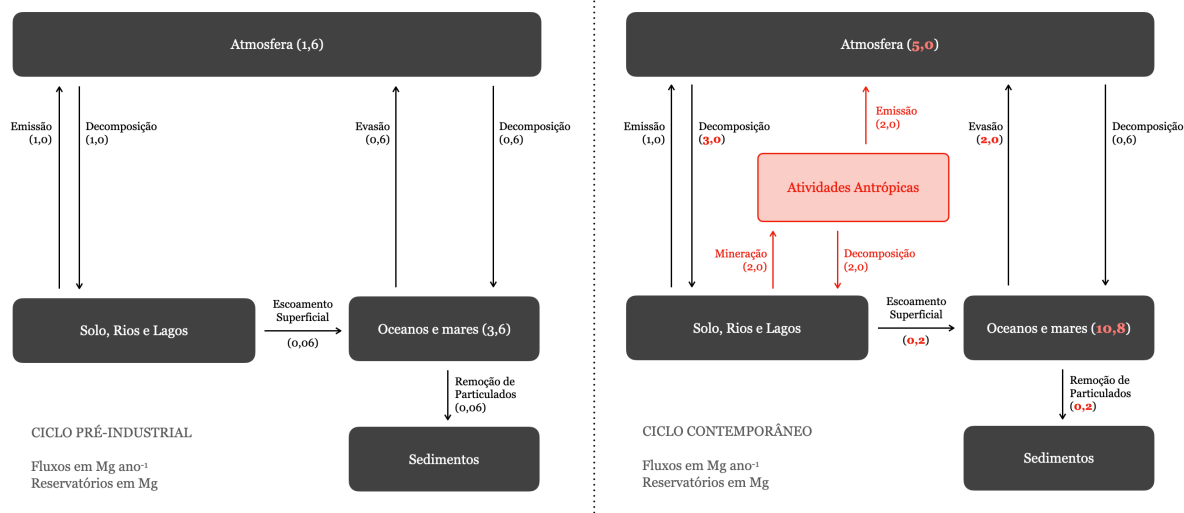
Dentre as diferentes formas de mercúrio, a espécie mais amplamente distribuída é o vapor de mercúrio (Hg^0) na atmosfera, seguida do Hg^{2+} nas águas naturais e do metilmercúrio, $[CH_3Hg]^+$, que é um dos compostos mais tóxicos que se conhece, nos organismos e sedimentos. Ele ataca o sistema nervoso central, podendo causar disfunção neural, paralisia e morte.

Se compararmos as duas figuras representativas (simplificadas) dos ciclos biogeoquímicos do mercúrio, pré-

industrial e contemporâneo, percebemos um caso típico de uma substância que não é um poluente, mas que se torna um pela ação antrópica. Em vermelho, verificamos o quanto cresceram os reservatórios Atmosfera (1,6 → 5,0) e Oceanos e Mares (3,6 → 10,8) e os fluxos: claramente um desequilíbrio ambiental.

As maiores fontes antrópicas globais de mercúrio são a queima de combustíveis fósseis, as indústrias químicas e as eletroeletrônicas. Um passivo importante é a aplicação (descontinuada) de compostos de mercúrio como fungicidas em plantações. No Brasil, as principais fontes são: o garimpo (30%), a indústria de cloro-soda (25%) e a indústria siderúrgica (18%).

Os solos têm uma elevada capacidade de reter e armazenar mercúrio, complexando-o com a matéria orgânica presente, especialmente ácidos húmicos e fúlvicos. Esses complexos aumentam a solubilidade, a mobilidade e a disponibilidade do mercúrio, diminuindo sua metilação.



LITERATURA RECOMENDADA

- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.
- LACERDA, L. D.; SANTOS, A. F.; MARINS, R. V. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 366-369, 2007.
- MASON, R. P.; FITZGERALD, W. F.; MOREL, M. M. The Biogeochemical Cycling of Elemental Mercury: Anthropogenic Influences. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 15, p. 3191-3198, 1994.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). *Mercury Study Report to Congress*. Volume I: Executive Summary. 1997. (Relatório técnico, EPA-452/R-97-003) Disponível em: < <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t3/reports/volume1.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2014.
- WASSERMAN, J. C.; AMOUROUX, D.; WASSERMAN, M. A. V.; DONARD, O. F. X. Mercury speciation in sediments of a tropical coastal environment. *Environmental Technology*, v. 23, n. 8, p. 899-910, 2002.

O impacto da erosão dos solos nos ciclos biogeoquímicos do carbono, nitrogênio e fósforo

Eduardo Bessa Azevedo

Ao se observarem os fluxogramas apresentados no Capítulo 1, fica claro o papel dos solos como um importante compartimento dos ciclos biogeoquímicos. No entanto, também é importante a erosão deles.

De forma simplificada, erosão é o processo de desagregação, transporte e sedimentação do solo como efeito da ação da água, dos ventos e dos seres vivos. A desagregação é ocasionada pelo intemperismo, o transporte dos sedimentos ocorre pela ação da gravidade e a sedimentação consiste na deposição das partículas dos ambientes erodidos. A magnitude da erosão dependerá de vários fatores, como: inclinação do terreno, tipo de cobertura vegetal, nível de precipitação e o material de origem do solo.

Ao erodir-se, ocorre a mobilização de nutrientes do solo, gerando fluxos adicionais nos ciclos. Avaliar-se o impacto desses fluxos nos ciclos pode ser, por vezes, uma tarefa bem complexa. Tomemos, por exemplo, o caso do carbono.

Quando o solo se desagrega, a matéria orgânica do solo (MOS) fica mais exposta. Isso pode aumentar a sua taxa de mineralização, gerando um fluxo de CO₂ para atmosfera, principalmente no caso de sedimentos transportados a maiores distâncias e para rios.

No mesmo sentido, solos erodidos têm uma capacidade reduzida de sustentar o crescimento de plantas, diminuindo o sequestro de CO₂ da atmosfera. Por outro lado, a erosão também pode aumentar o sequestro de carbono se o subsolo (pobre em carbono) misturar-se à camada arável e os minerais expostos se ligarem à matéria orgânica.

Ao se expor o subsolo à superfície, há um aumento nas taxas de intemperismo químico. Se o subsolo for rico em silicatos, haverá o sequestro de carbono, pois o intemperismo de minerais silicatados consome CO₂. Em contrapartida, se os minerais forem predominantemente carbonatados, eles serão decompostos pela acidez da chuva, liberando CO₂.

O impacto da erosão nos ciclos biogeoquímicos do nitrogênio e do fósforo tem sido mais estudado em relação ao aumento do aporte destes nutrientes em ecossistemas aquáticos, causando o aceleração da eutrofização. A MOS tem um alto teor de nitrogênio e fósforo, portanto, a sua mineralização tende a transformá-los em espécies oxidadas (solúveis), muito mais disponíveis à biota. Por outro lado, a MOS pode ser estabilizada em ambientes onde ocorre a deposição dos sedimentos.

Em locais com muita erosão e pouco aporte de nitrogênio e fósforo, a produção primária líquida (PPL) diminui à medida que a erosão aumenta. Já os locais onde ocorre a deposição dos sedimentos são enriquecidos nesses nutrientes, apresentando uma maior PPL. De fato, a erosão pode acarretar elevadas concentrações de carbono, nitrogênio, fósforo e outros nutrientes em sedimentos e corpos d'água à jusante, podendo alterar significativamente a ecologia e a ciclagem biogeoquímica naqueles corpos d'água.

Solos intensamente cultivados são altamente susceptíveis à erosão, principalmente quando as técnicas recomendadas de conservação do solo e da água não são implementadas. Estima-se que as taxas de erosão de solos altamente cultivados sejam uma ordem de grandeza maior do que as taxas naturais.

Outra questão que não pode ser negligenciada é o aquecimento global. O aumento de temperatura projetado para o século XXI: (a) alterará o ciclo hidrológico, intensificando as chuvas em alguns locais da Terra e a estiagem em outros (podendo gerar incêndios), eventos que tendem a aumentar a erosão dos solos; (b) causará um estresse nas plantas, diminuindo a PPL e, quiçá, reduzindo a cobertura vegetal em determinadas regiões; (c) aumentará as taxas de mineralização e, conseqüentemente, o fluxo de CO₂ para a atmosfera; e (d) aumentará as taxas de evaporação e evapotranspiração, provocando mudanças nas taxas de infiltração e escoamento. Simulou-se que a taxa mundial de erosão crescerá 1,7% para cada 1% de alteração na quantidade e na intensidade das chuvas.

LITERATURA RECOMENDADA

BERHE, A. A.; ARNOLD, C.; STACY, E.; LEVER, R.; McCORKLE, E.; ARAYA, S. oil erosion controls on biogeochemical cycling of carbon and nitrogen. *Nature Education Knowledge*, 5(8):2, 2014.

GHALEY, B. B.; PORTER, J. R.; SANDHU, H. S. Soil-based ecosystem services: a synthesis of nutrient cycling and carbon sequestration assessment methods. *International Journal of Biodiversity Science, Ecosystem Services & Management*, v. 10, n. 3, p. 177-186, 2014.

PRUSKI F. F.; NEARING, M. A. Climate-induced changes in erosion during the 21st century for eight U.S. locations. *Water Resources Research*, v. 38, n. 12, p. 1298-1308, 2002.

QUINTON, J. N.; GOVERS, G.; VAN OOST, K.; BARDGETT, R. D. the impact of agricultural soil erosion on biogeochemical cycling. *Nature Geoscience*, v. 3, n. 5, p. 311-314, 2010.

CAPÍTULO 2

Rochas: tipo, formação e classificação

Antônio Carlos de Azevedo

Yuri Lopes Zinn

1. O PLANETA TERRA

O planeta Terra é bastante dinâmico. Às vezes os processos desta dinâmica são abruptos e podemos observá-los em acontecimentos rápidos na escala geológica, como terremotos, erupções vulcânicas e deslizamentos de encostas, por exemplo. No entanto, o mais comum é que estes processos sejam lentos e passem despercebidos pelo olhar destreinado: soerguimento de montanhas, erosão e formação de bacias hidrográficas, movimento dos continentes e mudança do polo magnético terrestre, por exemplo.

No entanto, vivemos em um ambiente moldado por estes processos, e o mundo que nos rodeia, as paisagens, os recursos naturais, e a própria evolução da vida estão profundamente ligados à dinâmica geológica da Terra.

2. ESTRUTURA DA TERRA

De maneira simples, podemos visualizar a estrutura da Terra como uma superposição de camadas. Estas camadas são a crosta (dividida lateralmente em continental e oceânica), o manto (superior, intermediário e inferior) e o núcleo (externo e interno).

A crosta é a camada mais externa e sobre a qual vivemos. Comparada com o raio do planeta (6.370 km) a espessura da crosta é pequena e bastante variável, desde 7,5 km em alguns trechos da crosta oceânica até de aproximadamente 70 km nas regiões com cadeias de montanhas mais altas, como os Andes, na América do Sul.

O manto superior estende-se desde a parte inferior da crosta numa mudança abrupta de composição chamada de Descontinuidade de Mohrovičić ou, abreviadamente, Moho, até 400 km de profundidade, no contato com o núcleo externo. A crosta e o topo do manto superior são rígidos e são denominados, em conjunto, de litosfera. Abaixo desta zona, a combinação de alta temperatura e pressão faz com que as rochas tenham um comportamento plástico ou maleável, sendo esta região chamada de astenosfera.

Entre 400 e 650 km de profundidade, encontra-se o manto transicional, e abaixo deste, até aproximadamente 2.900 km, o manto inferior. Nestas regiões, as pressões são maiores e os átomos se organizam em estruturas minerais cada vez mais compactas, o que contribui para que estas regiões apresentem densidade mais alta.

A partir de 2.900 km de profundidade, encontra-se o núcleo da Terra, composto por uma liga de ferro e níquel. No núcleo exterior (de 2.900 a 5.150 km), a densidade é um pouco menor, provavelmente devido a uma mudança na composição química desta camada, que se encontra em estado líquido, enquanto o núcleo interno (5.150 a 6.370 km) é sólido. O núcleo interno possui um movimento de rotação mais rápido que o restante do planeta, que é mantido pela natureza líquida do núcleo exterior (Figura 1).

A Terra sofre modificações de acordo com processos que ocorrem em seu interior e exterior. A fonte de energia para a dinâmica interna é o calor residual aprisionado no interior do planeta durante seu processo de formação, e da radioatividade gerada por processos que ocorrem no núcleo da Terra. A dinâmica externa é movida principalmente pela radiação proveniente do Sol, que é a causa do intemperismo e erosão que destroem rochas e massas terrestres.

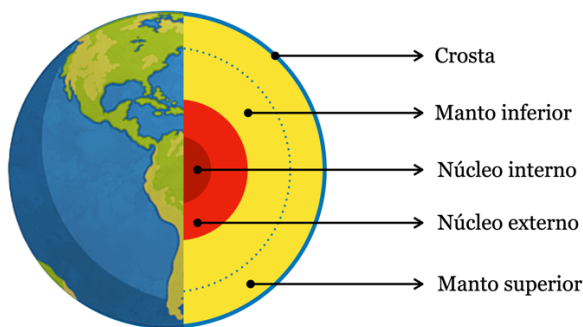


Figura 1. Esquema simplificado da estrutura interna da Terra.

3. DINÂMICA INTERNA DA TERRA

Como vimos, a litosfera é a camada mais externa da Terra, com aproximadamente 100 km de espessura, incluindo a crosta e a parte mais externa do manto, de comportamento rígido. Embora rígida, a litosfera não é contínua como a casca de um ovo, e sim fragmentada como as peças costuradas que revestem uma bola de futebol. A litosfera é composta por 12 grandes peças, chamadas de placas tectônicas. As placas tectônicas se apoiam na astenosfera, que é a parte do manto logo abaixo, com uma espessura de aproximadamente 300 km, mais quente do que a camada superior e com comportamento plástico. Devido à transferência de calor das camadas mais profundas da Terra para a astenosfera, ocorrem movimentos de convecção, que são transmitidos para as placas tectônicas, que então se movem pela superfície do planeta. Estes movimentos variam de magnitude e direção, sendo da ordem de milímetros até 18 centímetros por ano, como no caso do subcontinente indiano. Em menor escala, outros processos relacionados à forma ou à própria movimentação das placas contribuem com mais energia motriz ao tectonismo.

Ao se movimentarem, as placas tectônicas podem se chocar umas com as outras (Figura 2), gerando cadeias de montanhas pelo soerguimento das bordas da placa menos densa (Placa tectônica 1, PT 1, Figura 2), e a subducção da placa mais densa (Placa tectônica 2, PT 2, Figura 2), isto é, seu ‘mergulho’ sob a placa menos densa, em direção à astenosfera, onde pode ocorrer a fusão das rochas que compõem a placa mais densa. Nestes locais, geralmente ocorre ascensão de magma recém-formado e relativamente rico em elementos leves como o Si e Al, que alimenta ainda mais a formação de cadeias de montanhas, como os Andes, Himalaia etc.

Como as placas são rígidas, seu movimento de sobreposição e subducção em uma margem pressupõe uma abertura na litosfera, na margem oposta, de onde novas porções de placa são geradas (Placa tectônica 3, PT 3, Figura 2). De fato, é o que ocorre em algumas regiões do planeta, como no oceano Atlântico, onde uma zona de distensão das placas permite a ascensão da astenosfera, formando novos segmentos de placas tectônicas. A datação de rochas no assoalho do Atlântico Norte mostra que quanto mais próximas dessa cadeia meso-oceânica, menores são as idades das rochas, sustentando esta hipótese.

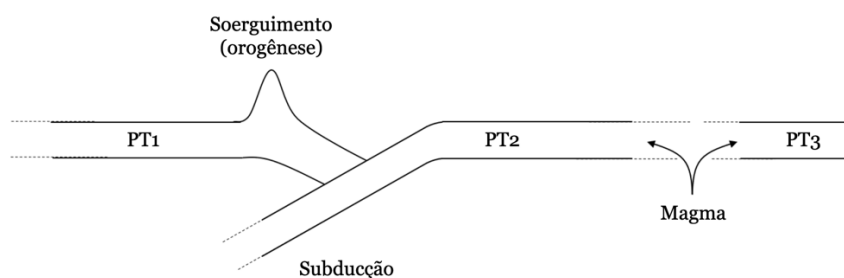


Figura 2. Esquema simplificado da dinâmica de placas tectônicas.

4. DINÂMICA EXTERNA DA TERRA

A dinâmica externa da Terra é movida pela energia recebida a partir do Sol. O aquecimento da atmosfera e dos oceanos desencadeia uma infinidade de processos climáticos, associados à ação da chuva, vento e gelo, por exemplo. Estes fenômenos são as atividades climáticas, e genericamente são denominados intempéries. A ação destes fenômenos climáticos altera e decompõe as rochas, em um processo denominado intemperismo (Capítulo 3), que produz materiais particulados (sedimentos) ou solúveis. Estes materiais podem ser transportados para outros locais, pelo processo da erosão, cujos principais agentes são a água, vento, gelo e gravidade. Quando o agente de transporte perde sua energia, deposita estes materiais em

algum local, formando os depósitos sedimentares, que por sua vez podem sofrer um processo de consolidação, resultando nas rochas sedimentares.

As rochas e depósitos sedimentares podem sofrer a ação de organismos como a vegetação, dentre outras formas de vida, e pelo fenômeno da pedogênese, darem origem aos solos. O modelo de formação do solo está baseado na ação de pelo menos cinco fatores independentes, sendo os organismos um deles (Capítulo 3). Não raro, os solos podem receber adição de sedimentos durante seu processo de formação, resultando em descontinuidades ao longo de sua constituição.

5. A FORMAÇÃO DAS ROCHAS

As rochas são aglomerados coesos de minerais. Para a geologia, um mineral é uma substância de ocorrência natural, sólida, cristalina, geralmente inorgânica e com composição química específica. Minerais não podem ser divididos, por meios mecânicos, em partes diferentes. Uma substância pode ser considerada cristalina quando seus átomos constituintes possuem um arranjo geométrico formando uma célula unitária, que se repete em todas as direções.

A classificação das rochas está relacionada com os processos pelos quais elas se formam. Assim, o entendimento destes processos torna a identificação e a classificação das rochas mais fácil.

As rochas são o principal material de origem dos solos, e é de enorme importância possuir um conhecimento básico sobre elas para entender melhor o solo. Como será visto mais adiante, a fração mineral dos solos é formada em parte pelos minerais herdados da rocha, também chamados de minerais primários ou litogênicos. No entanto, durante o processo de formação dos solos, vários minerais das rochas se decompõem e liberam elementos químicos que podem tomar caminhos diferentes no ambiente: podem ser absorvidos pelas plantas e microrganismos do solo, lixiviados (“lavados”) para o lençol freático, ou se rearranjarem para formar novos minerais. Estes novos minerais compõem a fração argila dos solos, geralmente filossilicatos e óxidos, são os grandes responsáveis pela reatividade química do solo, e são chamados de minerais secundários ou pedogênicos. É uma grande vantagem, para entendimento e uso correto do solo, interpretar a presença e proporção destes minerais no solo, pois muito do comportamento físico, químico, biológico e físico-químico do solo é controlado por eles. Não é o objetivo deste capítulo discorrer sobre estes processos, mas é importante entender bem os conceitos discutidos aqui para um melhor aproveitamento das discussões apresentadas nos capítulos seguintes. Atenção especial é necessária em relação à composição elemental dos minerais e a composição mineralógica das rochas. Este conhecimento, associado à resistência dos minerais ao intemperismo, ajuda a entender melhor a fertilidade natural dos solos, as razões pelas quais os solos derivados de rochas diferentes possuem diferentes quantidades de argila, areia e silte, e variáveis tipos de estrutura, cores etc.

6. MINERAIS

Mineral é uma substância de ocorrência natural, sólida, cristalina, geralmente inorgânica e com composição química específica (Grotzinger e Jordan, 2013). O termo ‘estrutura cristalina’ implica que os átomos de uma substância seguem um padrão ordenado e repetitivo ao longo de suas dimensões espaciais. As propriedades geométricas e energéticas das ligações químicas entre os átomos que compõem os minerais determinam em grande parte sua resistência à decomposição. Por exemplo, cristais com ligações com caráter mais iônicos como a halita (NaCl) tendem a se dissolverem em água muito mais rapidamente que cristais com ligações com caráter mais covalentes como o quartzo (SiO₂). As ligações químicas representam as interações entre as eletrosferas dos elementos com seus vizinhos, por isto, minerais com um mesmo padrão de organização de átomos podem apresentar grande amplitude de resistência ao intemperismo em função de sua composição. Velbel (1999) demonstra que, devido à estrutura atômica do zircônio, o mineral zircão (ZrSiO₄) é muitíssimo mais resistente ao intemperismo que o mineral olivina - MgFeSiO₄, embora os dois pertençam à mesma categoria estrutural (nesossilicatos).

Os principais minerais da crosta, para nossos propósitos, podem ser classificados em:

- Elementos nativos, como o ouro, platina, e enxofre puros;
- Haletos, definidos pelos radicais aniônicos Cl⁻, F⁻, e I⁻, como a halita (NaCl), e fluorita (CaF₂);
- Carbonatos, com o radical CO₃⁻², como a calcita (CaCO₃);
- Sulfetos, de radical S⁻², como a galena (PbS), e pirita (FeS₂);
- Sulfatos, com o radical SO₄⁻², como a anidrita (CaSO₄);
- Fosfatos, com o radical PO₄⁻³, como as apatitas (Ca₅(PO₄)₃(OH, F,Cl));
- Óxidos, que incluem genericamente os radicais O⁻², mas também OOH⁻ (óxi-hidróxidos ou sesquióxidos) e OH⁻ (hidróxidos), como a hematita (Fe₂O₃), goethita (FeOOH), e gibbsita (Al(OH)₃);
- Silicatos, de radical SiO_x^y, como a olivina (MgFeSiO₄);

A crosta terrestre é composta por 28% de silício e 46% de oxigênio (em massa), o que resulta em que a grande maioria dos minerais da litosfera pertença ao grupo dos silicatos. Ainda, os silicatos são muito importantes para os solos, pois constituem os minerais secundários mais abundantes na fração argila, e importantes minerais primários na fração areia e silte. Devido à relação entre os tamanhos dos átomos de silício e de oxigênio, o silício forma quatro ligações com quatro oxigênios, resultando em um tetraedro. O tetraedro é um sólido geométrico representado por uma pirâmide de base triangular: quatro triângulos regulares de papel, se colados pelos seus lados, formarão o sólido geométrico tetraedro. Neste sólido, o átomo de silício ocuparia o centro de gravidade em seu interior, e cada um dos quatro oxigênios ocuparia um dos vértices ou ápices do tetraedro. Como os oxigênios possuem duas valências, e apenas uma é utilizada para se ligar ao silício, cada vértice do tetraedro pode realizar outra ligação. Devido à abundância de tetraedros de silício no ambiente de formação dos minerais, a probabilidade de que esta ligação ocorra com outro tetraedro é grande. Como será visto a seguir, apenas nos silicatos mais simples isto não ocorre. As combinações estruturais e composicionais são tão variadas, que a classe de silicatos se subdivide em outras:

- Nesossilicatos, ou silicatos com tetraedros isolados. O radical, neste caso, SiO_4^{4-} , possui uma relação Si:O de 1:4. Cada ápice do tetraedro se liga a um cátion, que por sua vez se liga a outro ápice de outro tetraedro. Exemplo: a olivina forsterita (Mg_2SiO_4);
- Sorossilicatos, ou silicatos geminados. Dois tetraedros adjacentes compartilham um oxigênio apical, resultando no radical $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$. Exemplo: epidoto;
- Inossilicatos de cadeia simples. O radical da fórmula é SiO_3^{2-} , em relação Si:O de 1:3, e os minerais recebem o nome genérico de piroxênios. Os tetraedros compartilham oxigênios de dois de seus ápices com dois tetraedros vizinhos, formando um arranjo linear. Exemplo: Enstatita (MgSiO_3);
- Inossilicatos de cadeia dupla. Estrutura linear semelhante aos piroxênios, porém possuem duas cadeias lineares ligadas entre si por um oxigênio apical. Desse modo, apenas um ápice dos tetraedros não é compartilhado. O radical é $\text{Si}_8\text{O}_{22}^{12-}$, em relação Si:O de 1:2,75, e são chamados de anfibólios. Exemplo: hornblenda;
- Ciclossilicatos: o compartilhamento dos dois ápices dos tetraedros assume a forma de anéis com seis tetraedros em um plano, ou seja, um hexágono. O radical da fórmula é $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$, em relação Si:O de 1:3. Exemplo: berilo, turmalinas;
- Filossilicatos: os tetraedros de Si formam hexágonos que se polimerizam ao longo de um plano. Ao contrário dos outros silicatos, para atingir estabilidade, os filossilicatos necessitam se ligar a um polímero de hidróxidos de Al ou Mg (ou Fe), e os minerais resultantes são laminares. Há grande diversidade quanto à gênese e composição dos filossilicatos, mas o radical da fórmula segue a proporção $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ (sem incluir as hidroxilas e desconsiderando a substituição isomórfica de Si por Al), em razão Si:O de 1:2,5. Exemplo: muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), e caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$);
- Tectossilicatos: nestes silicatos, todos os ápices estão compartilhados entre tetraedros, formando arranjos tridimensionais complexos. O radical da fórmula segue a proporção SiO_2 , em razão Si:O de 1:2. Exemplo: quartzo (SiO_2), e feldspatos como o ortoclásio (KAlSi_3O_8). Compreendem mais de 60% da massa das rochas da crosta terrestre.

A série de resfriamento de Bowen (Figura 3) apresenta a sequência de formação dos silicatos de origem ígnea durante o resfriamento do magma, enquanto a série de Goldich apresenta a resistência dos minerais ao intemperismo. Observa-se que as duas séries são praticamente invertidas. Isto ocorre porque, em geral, os minerais são mais estáveis em condições de temperatura e pressão similares àquelas quando de sua formação. Assim, minerais formados em altas temperaturas encontram-se em um desequilíbrio maior quando expostos às condições da superfície da Terra, e por isto tendem a se decomporem mais rapidamente, do que aqueles formados em temperaturas menores. Desta forma, pode-se entender melhor porque alguns minerais primários como o quartzo, formado a 573°C, resistem muito mais ao intemperismo do que as olivinas, formadas a 1.200°C. Ainda, torna-se evidente que a formação de minerais secundários é influenciada pelos minerais que se decompõem mais rápido, uma vez que são estes que fornecem a maioria dos elementos químicos para a gênese das argilas durante a pedogênese. A Tabela 1 lista os grupos de minerais mais comuns na composição das rochas da crosta, e aqueles formados em solos (pedogênicos).

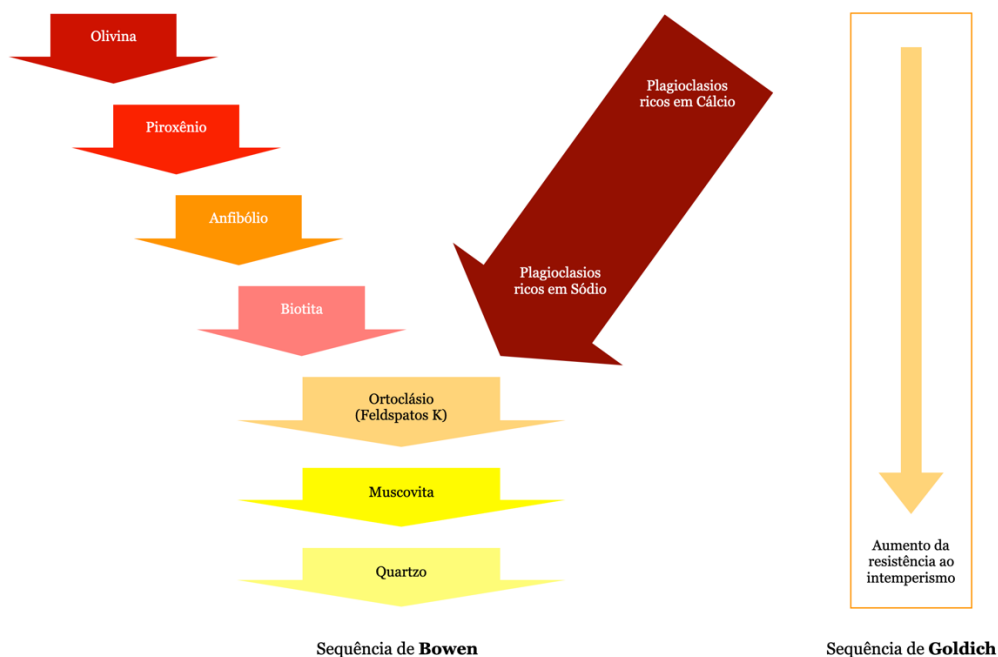


Figura 3. Sequência de Bowen para formação de minerais a partir do resfriamento do magma. A sequência de intemperização de Goldich é o inverso da sequência de Bowen.

Tabela 1. Composição química dos minerais mais comuns nas rochas e solos.

CLASSE MINERAL	LITOGÊNICO	PEDOGÊNICO *
1. Elementos Nativos	Enxofre: S	
	Ouro: Au	
	Diamante, grafite: C	
2. Sulfetos	Pirita: FeS ₂	Pirita: FeS ₂
	Galena: PbS	
3. Óxidos	Hematita: Fe ₂ O ₃	Hematita: Fe ₂ O ₃
	Magnetita: Fe ₃ O ₄	Goethita: FeOOH
	Goethita: FeOOH	Gibbsita: Al(OH) ₃
	Gibbsita: Al(OH) ₃	Maghemita: Fe ₂ O ₃
	Rutilo: TiO ₂	
	Ilmenita: FeTiO ₃	
4. Halóides	Silvita: KCl	Halita: NaCl
	Halita: NaCl	
	Fuorita: CaF ₂	

CLASSE MINERAL	LITOGÊNICO	PEDOGÊNICO *
5. Carbonatos	Calcita: CaCO_3 Dolomita: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Calcita: CaCO_3
6. Nitratos	Salitre: KNO_3	
7. Fosfatos	Apatita: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$	
8. Sulfatos	Gipsita: $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ Anidrita: (CaSO_4) Jarosita: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$	Gipsita: $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ Anidrita: (CaSO_4) Jarosita: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
9. Silicatos		
9.1. Nesossilicatos	Olivina: MgFeSiO_4 Zircão: ZrSiO_4 Granada: $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$	
9.2. Sorossilicatos	Epidoto: $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2,25}\text{Al}_{0,75}(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	
9.3. Inossilicatos de cadeia simples	Piroxênios/Diopsídio: $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	
9.4. Inossilicatos de cadeia dupla	Anfibólios/Tremolita: $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	
9.5. Ciclossilicatos	Turmalina: $\text{NaFe}_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$ Berilo: $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	
9.6. Filossilicatos	Biotita: $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Muscovita: $\text{KAl}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ Esmectitas/Montmorillonita: $\text{R}_{0,33^+}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; onde R é um cátion trocável. Vermiculita: $\text{RAl}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$; onde R é um cátion trocável hidratado Illitas: composição semelhante às micas, porém mais pobre em K devido à menor substituição de Si por Al
9.7. Tectossilicatos	Quartzo: SiO_2 Anortita: $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ Albita: $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Ortoclásio: KAlSi_3O_8	Quartzo secundário, inclusive sílica microcristalina ou amorfa: fitólitos, opals etc.

* Formados no solo

7. CLASSIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE ROCHAS

O método mais simples e útil em situações de campo é o da identificação macroscópica das rochas e minerais. Neste sistema, usam-se os sentidos (visão, tato etc.) e ferramentas simples (martelo, canivete, imã, lupa etc.) para identificar os minerais e rochas em amostras de mão. Características como brilho, densidade, dureza e morfologia são utilizados para identificar as partículas cristalinas que compõe a amostra de rocha. A partir destas informações, observam-se as características dos grãos na amostra de rocha, como textura e estrutura.

A textura se refere ao tamanho dos grãos. Nas rochas ígneas, de modo simplificado, é necessário observar-se se os grãos são visíveis à vista desarmada (quando então se diz que a textura é fanerítica) ou não-visíveis (textura afanítica, Figura 3). Já para as rochas sedimentares, é importante também designar em que intervalo de tamanho estão os grãos (textura rudácea, arenosa, argilosa etc., Figura 4).

A estrutura se refere à organização ou arranjo espacial dos grãos. Por exemplo, o tamanho dos grãos (textura) e mineralogia de um granito (rocha ígnea intrusiva) pode ser semelhante à de um gnaisse (rocha metamórfica). Identifica-se o gnaisse porque sua estrutura é gnáissica, enquanto no granito a estrutura é granular (Figura 4).

O objetivo deste capítulo é apenas dar uma noção geral de como as rochas são classificadas e como podemos “tentativamente” identificá-las macroscopicamente. A identificação macroscópica de rochas utiliza-se amplamente de percepções sensoriais, como clivagem e brilho, que são muito melhor apreendidas manuseando-se os espécimes minerais e não são objeto deste texto.

7.1. Rochas ígneas

Rochas ígneas são aquelas formadas pelo resfriamento do magma. O magma é formado por elementos químicos em fusão total ou parcial a alta temperatura ($> 700^{\circ}\text{C}$), com viscosidade variável, quase sempre com quantidades maiores que 40% de sílica, contendo teores variáveis de voláteis como água e CO_2 (Wernick, 2004). As rochas ígneas se formam quando o magma escapa da astenosfera e adentra pela litosfera. O magma pode atingir a superfície da litosfera, resfriando-se rapidamente em contato com a atmosfera, ou alojar-se em algum espaço no interior da litosfera, resfriando-se lentamente. No primeiro caso, a rocha formada é chamada extrusiva, efusiva ou vulcânica, e no segundo caso, intrusiva ou plutônica.

Duas características importantes das rochas ígneas, usadas para sua classificação, são a composição do magma e a textura. A composição do magma se refere principalmente ao seu conteúdo de sílica, que embora tenha uma “fórmula” SiO_2 , não deve ser confundida com quartzo, pois na verdade é apenas o teor de silício total expresso na forma de óxido equivalente. A composição química de rochas é sempre expressa na forma de óxido de cada elemento químico, mesmo que não seja esta a forma na qual se encontram na rocha. Uma grande quantidade de inferências pode ser assumida a partir desta concentração: magmas ácidos são ricos em sílica, e magmas básicos são aqueles com valores menores. A Tabela 2 mostra a classificação dos magmas em função da quantidade de sílica em sua composição.

Tabela 2. Acidez do magma em função da concentração de sílica

Tipo de magma	Quantidade de sílica (% SiO_2)	Exemplo de rocha e % SiO_2
Ácido	> 65	Riolito (74,2)
Intermediário	65 a 52	Andesito (62,2)
Básico	52 a 45	Basalto (51,2)

FONTE: Wernick (2004) e Teixeira et al. (2009)

A Figura 4 apresenta a variação de textura de uma rocha básica, que pode ser bastante influenciada pelo seu modo de jazimento. Todas são rochas básicas, porém o basalto é extrusivo, isto é, forma-se pelo resfriamento do magma na superfície da litosfera, portanto a dissipação de calor é rápida, os cristais não cresceram e permaneceram em tamanho não-visível à vista desarmada, resultando em uma textura afanítica. Já o diabásio resfria-se em uma profundidade pequena (hipo-abissal), e possui a textura sub-fanerítica, e finalmente o gabro, que se resfria em grande profundidade, possuindo textura fanerítica. A Tabela 3 mostra os principais tipos de rochas ígneas em relação à sua textura e composição química.



Figura 4. Texturas de rochas ígneas básicas: afanítica (basalto), subfanerítica (diabásio) e fanerítica (gabro).

7.2. Rochas sedimentares

As rochas sedimentares se formam exclusivamente por processos ligados à dinâmica externa da Terra. Quando uma porção da rocha é exposta à superfície da litosfera (pode ser uma rocha ígnea, metamórfica ou sedimentar), entrando em contato com os agentes do intemperismo e da erosão, dá-se início à primeira etapa da formação das rochas sedimentares, o desprendimento. Assim que são expostas ao intemperismo, as rochas começam a produzir materiais particulados (fragmentos da rocha ou dos minerais que a compõem) e em solução. Na segunda etapa (transporte), estes materiais são transportados pelos agentes de erosão (vento, água, gravidade e gelo) até um determinado local, onde a energia de transporte diminui, depositando-os. Essa deposição é a terceira etapa, e forma o depósito sedimentar. Se o depósito sofrer um processo de compactação ou cimentação com o tempo, adquirindo coesão (a definição de rocha é ‘agregado coeso de minerais’), tem-se então a formação de rocha sedimentar. Os processos de transformação de sedimentos soltos em rocha sedimentar são chamados genericamente de diagênese, e ocorrem sob condições de pressão e temperatura relativamente baixas (por exemplo, até 200°C).

As rochas sedimentares podem ser divididas em dois grandes grupos, as clásticas (ou mecânicas) e as químicas (ou evaporitos). As primeiras são formadas predominantemente por grãos de minerais primários e/ou secundários formados em ambientes terrestres, incluindo fragmentos de rochas, enquanto as químicas são formadas predominantemente pela precipitação de espécies químicas em ambientes aquáticos, a partir de substâncias dissolvidas a partir da rocha original (rocha-mãe). Nem sempre é fácil distinguir entre os dois tipos, pois muitas rochas clásticas possuem como agente cimentante substâncias precipitadas, como carbonatos, sílica e óxidos, por exemplo. Nas rochas clásticas, a textura pode ser classificada como rudácea (predomínio de textura arenosa com presença frequente de grãos > 2 mm), arenosa (predomínio de grãos entre 2 mm e 0,05 mm), silteosa (grãos entre 0,02 e 0,002 mm) e argilosa (partículas menores que 0,002 mm). A Figura 5 exemplifica rochas sedimentares com diferentes texturas.



Figura 5. Exemplo de texturas de rochas sedimentares clásticas: arenosa (arenito) e argilosa (argilito).

Pela distribuição granulométrica, é possível fazer inferências sobre as características do agente de transporte. De modo bastante simplificado, quanto maior o tamanho da partícula, maior a energia do agente de transporte. Os principais agentes de transporte são a gravidade (neste caso o sedimento é chamado de colúvio), o gelo (sedimento glacial), a água (sedimento lacustre, fluvial, marinho, alúvio etc.) e o ar (sedimento eólico). A área da Geologia que estuda estas relações é chamada de Sedimentologia, de onde a Ciência do Solo empresta muitas das técnicas e conceitos para identificar e interpretar descontinuidades texturais e mineralógicas encontradas nos perfis de solo.

7.3. Rochas metamórficas

Metamorfismo é uma palavra associada à mudança de forma, sem perda da identidade. Por exemplo, uma lagarta sofre metamorfose e se transforma em borboleta, mas não é um ser novo, é uma transformação da morfologia da mesma lagarta. De maneira similar, o metamorfismo das rochas implica em modificação de sua estrutura e, às vezes, de sua mineralogia. Porém, como não ocorre fusão ou dissolução total, a rocha mantém sua identidade original, daí o nome metamorfismo. Os principais agentes de metamorfismo são a pressão e a temperatura. Os principais tipos de metamorfismo são: termal ou de contato (associado à intrusão de corpos magmáticos); dinamothermal ou regional (associado às forças de movimentação das placas tectônicas); cataclástico (associado ao movimento relativo de blocos em falhas geológicas); e o metassomatismo, que implica em mudança na composição química da rocha. Soluções hidrotermais podem ser importantes no metassomatismo, pois são ricas em elementos químicos, e são expelidas pelo magma em uma determinada fase de seu resfriamento, geralmente em alta pressão por ocorrer em meio confinado. Assim, este tipo de metamorfismo geralmente está associado à presença de corpos magmáticos intrusivos.

As rochas metamórficas são identificadas e classificadas muito em função de sua estrutura, já que esta é a principal característica modificada pelos agentes do metamorfismo. Geralmente, as transformações mineralógicas ocorrem no estado sólido, e os minerais que se formam desta maneira são tomados como indicadores de que o processo de metamorfismo ocorreu. Clorita, sericita (mica de tamanho silte, orientada) e epidoto são três dos minerais comuns neste grupo. A Figura 6. exemplifica a mudança de estrutura resultante da ação do metamorfismo. Nesta figura, pode-se observar a estrutura granular do granito em contraste com a estrutura gnáissica ou bandada, onde os minerais tendem a se alinhar perpendicularmente ao vetor de aplicação da pressão metamórfica. Pode-se observar na Figura 6 que os cristais de biotita (escuros) são os que se alinham mais fortemente, devido, entre outros fatores, à sua menor dureza e hábito laminar.

A Tabela 3 resume as características das rochas comentadas neste texto. A partir do conhecimento da rocha que serve como material de origem do solo, é possível realizar uma grande quantidade de inferências, que podem ser úteis quando as análises físicas, químicas e mineralógicas do solo não estão disponíveis.

De maneira simplista, esta lógica pode ser ilustrada da seguinte maneira: ao identificar o material de origem do solo, é possível inferir quais os principais minerais presentes (Tabelas 1 e 3). Com o conhecimento da resistência destes minerais ao intemperismo (usando por exemplo a série de Goldich, que é o inverso da série de Bowen, Figura 3), e do conhecimento dos fatores e processos de formação do solo (Capítulo 3), é possível fazer inferências sobre quais minerais sofrerão alterações, resultando na formação de minerais pedogênicos na fração argila dos solos e no fornecimento de elementos solúveis para ocupar o complexo de troca do solo. Este cenário é dinâmico, portanto, é necessário também levar em conta o grau de desenvolvimento do solo (veja fator Tempo no Capítulo 3) para se adequar esse “modelo mental” à realidade.



Figura 6. Exemplo de modificação da estrutura pelo metamorfismo: a estrutura gnáissica (gnaisse, rocha metamórfica) é resultado da ação dos agentes de metamorfismo (temperatura e pressão dirigida) sobre a estrutura original (granular) do granito (rocha ígnea).

Tabela 3. Resumo das principais rochas discutidas no texto

FAMÍLIA	ROCHA	TEXTURA	MINERAIS ESSENCIAIS (e alguns acessórios)
Ígneas	Basalto	Afanítica	Plagioclásios (Ca > Na), piroxênio. (magnetita, hematita, anfibólios, apatita, olivinas)
	Diabásio	Sub-Fanerítica	Idem ao basalto
	Gabro	Fanerítica	Idem ao basalto
	Sienito	Fanerítica	Feldspatos (K > Na), anfibólio. (piroxênio, quartzo, biotita, magnetita, sulfetos, feldspatóides)
	Riolito	Afanítica	Quartzo, feldspatos (K > Na). (vidro, biotita, magnetita, piroxênio)
	Granito	Fanerítica	Quartzo, feldspatos (K > Na), biotita. (magnetita, apatita, zircão, turmalina, muscovita)
Sedimentares Clásticas	Conglomerado	Rudácea	Quartzo, com cimentos silicosos, argiláceos ou calcários
	Arenito	Arenosa	Quartzo, muscovita (feldspato, zircão, rutilo)
	Siltito	Siltosa	Quartzo, muscovita
	Argilito	Argilosa	Caulinita, vermiculitas, esmectitas (micas, quartzo, feldspatos, carbonatos)
Sedimentares Químicas	Calcário	Variável	Calcita, dolomita (argilas, quartzo, hematita)
Metamórficas	Gnaisse	Granular	Quartzo, feldspatos (K > Na), micas (magnetita, apatita, turmalina, anfibólio)
	Ardósia	Granular	Caulinita, vermiculitas, esmectitas (micas, quartzo)
	Quartzito	Granular	Quartzo (micas, feldspatos, magnetita)
	Mármore	Granular	Calcita (grafita, pirita, dolomita, quartzo, micas)
	Xisto	Granular	Micas, quartzo (clorita, granada, turmalina, pirita, grafite)

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo, foram apresentados brevemente os principais minerais formadores de rochas, e as principais rochas da crosta terrestre. Seu estudo é necessário pois minerais e rochas são o material de origem dos solos, um dos cinco fatores clássicos de formação do solo (ver próximo capítulo).

LITERATURA RECOMENDADA

- Grotzinger, J.; Jordan, T. 2013. Para entender a Terra. 6ª. Ed. Bookman, Porto alegre, 738 p.
- Teixeira, W.; Fairchild, T. R.; Toledo, M. M. M. de; Taiol, F. (Org). 2009. Decifrando a Terra. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 623 p.
- Velbel, M. A. 1999. Bond Strength and the Relative Weathering Rates of Simple Orthosilicates. American Journal of Science, V. 299, p. 679–696.
- Wernick, E. Rochas Magmáticas. 2003. Editora da UNESP. São Paulo. 655 p.

Remineralização: aplicação de rochas moídas ao solo

Antônio Carlos de Azevedo

Yuri Lopes Zinn

O Brasil é um país em que a produção agropecuária é parte importante da economia. Como os solos tropicais são, em geral, pobres em nutrientes, a agropecuária é muito dependente do uso de fertilizantes solúveis. Tem sido uma preocupação crescente a dependência do Brasil pela importação de fertilizantes, ou de sua 'matéria prima'. Por exemplo, minerais como a silvita – KCl – e as apatitas – $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$ – são utilizados para fabricação de fertilizantes potássicos e fosfatados. Porém, mais de 90% do potássio utilizado na agricultura brasileira é importado, e com a perspectiva de diminuição da oferta destes recursos minerais (e conseqüente aumento do seu preço), o Brasil iniciou uma política de busca de fontes alternativas. Em dezembro de 2013 foi aprovada a Lei No. 12.890 (de 10 de dezembro de 2013) que cria uma nova classe de insumos agrícolas, os remineralizadores. Por esta lei, um remineralizador é:

“(...) material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo”

O estudo da aplicação destes materiais ao solo (rochagem) é bastante complexo, pois envolve a dissolução simultânea de vários minerais, e sua influência mútua nas reações e taxas de dissolução e liberação de elementos. Apesar das muitas pesquisas sobre intemperismo das rochas, no caso da remineralização a alteração ocorre na superfície do solo, ou próximo a ela, o que é uma situação incomum em condições naturais. Ainda, na remineralização, os minerais se encontram moídos, e se alteram na presença de argilominerais pedogênicos pré-existentes, com intensa atividade microbiana, e com grande variação na temperatura e umidade, apenas para citar as principais diferenças. Além disto, é preciso certificar-se de que as rochas não liberarão elementos tóxicos, como metais pesados ou radioativos em quantidade que possa ser perigosa para o ambiente. A ideia de aplicar rochas moídas no solo não é nova, pois existem documentos do século XIX descrevendo seu uso e, na verdade, práticas agrícolas convencionais como a calagem e o uso de fosfatos naturais podem ser vistas como práticas tradicionais de rochagem. Esta é uma prática comum também entre agricultores orgânicos. Além disto, a remineralização oferece uma oportunidade para alguns tipos de exploração mineral, como a britagem, aumentar seus índices de sustentabilidade. No caso das britadoras, o processo de moagem das rochas para produção de pedriscos (agregados) para construção e pavimentação, gera um pó fino (Figura 1) que pode causar problemas de saúde nos trabalhadores da área e moradores da vizinhança. Outro efeito é que, ao se depositar sobre as máquinas, este pó fino aumenta a abrasão das peças móveis e as trocas de calor para resfriamento, o que causa aumento no número de paradas do sistema para manutenção e conserto.



Figura 1. Acúmulo de pó de diabásio sobre equipamento em equipamento no pátio de operações em uma empresa de britagem.

FOTO: Eng. Mec. João Ieda

CAPÍTULO 3

A Formação dos Solos

Yuri Lopes Zinn

Alba Lucia Araujo Skorupa *In memoriam*

Antônio Carlos Azevedo

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo trata da formação do solo, ou pedogênese, por meio da divisão do assunto entre: a) fatores de formação do solo, b) intemperismo de minerais e rochas, e c) processos de formação do solo propriamente ditos. Para fins didáticos, será mantida uma perspectiva o mais abrangente e interdisciplinar possível acerca da complexidade desses fenômenos, e de suas implicações diretas ao ser humano. Historicamente, o ensino e pesquisa de Ciência do Solo sempre estiveram voltados à formação e atuação de profissionais de Ciências Agrárias, por força da própria dependência da agricultura à terra. Nas últimas décadas, contudo, a Ciência do Solo começou a ser tratada com um enfoque complementar referente às Ciências do Ambiente em geral, especialmente no que se refere à poluição, biodiversidade e aquecimento global. Este novo público interessado em solos já oferece, sem dúvida, grandes contribuições à Ciência do Solo tradicional, e esta deve por sua vez retribuir na forma de repensar seu modo de ensino, o que é buscado neste capítulo.

2. FATORES DE FORMAÇÃO DO SOLO

Talvez a ‘equação’ mais conhecida da Ciência do Solo, onde quer que esta seja ensinada, seja a sumarização do suíço-americano Hans Jenny, publicada em 1941 naquele que é até hoje considerado o mais importante livro sobre solos já escrito. Tal equação pode ser enunciada como:

$$\text{solo} = f(\text{cl}, \text{o}, \text{r}, \text{p}, \text{t})$$

que tradicionalmente é lida como: O solo (ou uma de suas propriedades) é função (f) do clima (cl), organismos (o), relevo (r), material parental ou de origem (p), e o tempo (t).

Embora muitos pensem que Jenny tenha originalmente concebido os 5 fatores, ele de fato consolidou o conhecimento pré-existente em uma equação que, segundo ele, ‘parece simples, mas não é’. Sua maior contribuição foi o tratamento para resolver essa equação, que consistia em analisar e quantificar o efeito da variação de cada um dos fatores, buscando-se na medida do possível manter os outros constantes, segundo a expressão *ceteris paribus* (do latim, ‘outras coisas sendo iguais’). Assim, Jenny concebeu a Pedologia Quantitativa, e ao afirmar que qualquer mudança em um dos fatores desencadeia um novo ciclo de formação do solo, declarou também que o solo sempre mudará, embora possa durar para sempre. Prova maior da dificuldade teórica e prática envolvida na equação de Jenny é o fato de que, passados mais de 70 anos, efetivamente muito pouco foi feito para quantificar formalmente o efeito de cada fator de formação em diferentes ecossistemas, especialmente no trópico úmido. Não é possível tratar em detalhe cada um dos cinco fatores, mas pode-se resumir seus aspectos fundamentais como se segue:

2.1. Clima

Este fator, por influenciar a vida de todas as pessoas, pode ser facilmente explicado em termos de formação do solo como o efeito da temperatura e umidade. De fato, todos sabem que o clima é bem diferente no sul e no nordeste do Brasil, ou no Rio de Janeiro e Londres, mas há de fato muitas nuances entre úmido e seco ou entre quente e frio. O efeito da temperatura e umidade na formação do solo pode ser facilmente entendido em termos de sua ação sobre o intemperismo (ver próximo item): todas as reações químicas envolvidas no intemperismo requerem a presença de água para ocorrer, e a

velocidade dessas reações aumenta duas a três vezes com um aumento de 10°C (regra de van't Hoff). Jenny dedicou praticamente 1/3 de seu *'Factors of Soil Formation'* ao clima, considerando a “umidade” como o balanço entre precipitação e evaporação médias anuais, e a temperatura como a média anual diretamente. Ainda, Jenny destacou a diferença entre o macroclima (referente a grandes regiões e indicado pelas médias anuais) e o microclima (que ocorre, por exemplo, em montanhas ou vales, e difere do macroclima). Como regra geral, pode-se definir o efeito do clima como: quanto mais úmido (isto é, quanto maior a relação precipitação/evaporação), mais pronunciado será o grau de intemperismo, gerando solos mais profundos, argilosos e ácidos. O mesmo ocorrerá, quanto mais quente for o clima. Em contrapartida, quanto mais seco (ou frio) o clima, maior a tendência para solos mais rasos, de textura mais grosseira e, em muitos casos, de reação alcalina. Obviamente, há exceções devido às diferentes combinações entre temperatura e umidade, tanto no macro- como no microclima, e diferentes propriedades do solo podem seguir outros padrões. Por exemplo, o teor de carbono orgânico, um importante indicador da qualidade do solo, tende a ser maior em climas mais úmidos e frios, e por isso mesmo, em áreas de maior altitude. No Brasil, nota-se que os solos da região semi-árida são geralmente mais rasos, de mineralogia menos intemperizada (i.e., com maior ocorrência de argilominerais 2:1), menos lixiviados (i.e., perderam menos nutrientes com a água de percolação) e mais pobres em carbono orgânico do que os de outras regiões mais úmidas. Finalmente, o clima possui também efeito indireto sobre o solo, pois afeta o tipo e biomassa da vegetação, conforme a seguir.

2.2. Organismos

Seu efeito na formação do solo pode ser tratado separadamente como aqueles da vegetação, microbiota, fauna do solo e o ser humano. A vegetação representa a produção primária do ecossistema, e assim é responsável pela fonte principal de carbono e energia à microbiota e fauna do solo, de cuja atividade resulta o húmus ou substâncias húmicas (ver capítulos 9, 10 e 11) e compostos solúveis que possuem grande efeito na formação e estabilização do solo. A biomassa – acima e abaixo do solo, bem como as espécies vegetais e sua fenologia, dependem obviamente da temperatura e umidade, de modo que alguns autores não consideram os organismos como um fator independente, porque dependem de outro, o clima. Ainda, a profundidade do solo afeta a vegetação, pois solos muito rasos não permitem o crescimento de florestas, por exemplo.

Como regra geral, quanto maior a biomassa vegetal, maior a produção de substâncias húmicas e ácidos orgânicos que promovem o intemperismo das rochas (ver acidólise em 3). Local e tempo são importantes, pois a alocação preferencial de biomassa em raízes (como em gramíneas) e a periodicidade do aporte de resíduos (por exemplo, queda concentrada de folhas no outono, ou ao longo de todo o ano) afetam o balanço entre decomposição e humificação dos resíduos, dentre outros processos. A microbiota do solo, composta basicamente por fungos e bactérias, atua sobre os resíduos vegetais e resulta em grande produção de CO₂ na atmosfera do solo, o que acidifica a solução do solo (ver hidrólise em 3) e promove o intemperismo. Ainda, a microbiota excreta compostos orgânicos que atuam como agregadores de partículas minerais.

É também crucial a ação microbiana sobre elementos que são nutrientes vegetais: a fixação de N por microrganismos em simbiose com plantas ou de vida livre aumenta a produtividade primária e a acidez pela decomposição do N amoniacal fixado. Ainda, formas pouco solúveis de P e S, por exemplo, são convertidas pela microbiota em compostos mais disponíveis às plantas (mineralização). Os fungos filamentosos atuam ainda favorecendo a estabilização de agregados de solo, pelo crescimento de seu micélio. A fauna do solo compreende animais como vermes, insetos e mesmo animais superiores que atuam principalmente por bioturbação, cavando túneis e assim descompactando e aumentando a infiltração de água no solo. A fauna também melhora a agregação do solo e decomposição ao misturar as partículas minerais e orgânicas. A longo prazo, a fauna tem um efeito homogeneizador no solo, um efeito chamado de haploidização (ver item 3.4).

O efeito do ser humano sobre a formação do solo é variável: ao remover florestas e cultivar o solo, é comum ocorrer perdas de solo por erosão, o que em tese deixa o material de origem mais exposto ao intemperismo. Por outro lado, costumam ocorrer perdas de carbono orgânico por decomposição acelerada e erosão, o que reduz a atividade decompositora e seu efeito pedogenético. Em um balanço geral, com a atividade agrícola as taxas de destruição (erosão) superam as de criação do solo (intemperismo e pedogênese). A atividade industrial e urbana produz efeitos ainda mais variados pela incorporação de materiais artificiais e contaminantes diversos, o que suscitou o desenvolvimento recente da pesquisa em solos antropogênicos ou antropossolos. Embora se espere com certa razão que o efeito da industrialização e urbanização seja deletério ao solo, no que se refere à pedogênese, esses impactos são ainda pouco conhecidos, especialmente no trópico úmido.

2.3. Relevo

Assim como o clima, este fator atua em uma escala macro (regional ou continental) e micro (local). Ao longo de uma grande região, o efeito do relevo manifesta-se por meio de aumentos consideráveis na altitude ou da distância ao oceano (continentalidade), que tendem a reduzir a temperatura e precipitação, respectivamente. Assim, o macrorrelevo atua indiretamente na pedogênese por meio do macroclima. Mas a acepção de relevo local é a mais comum em Ciência do Solo, e trata basicamente de:

- A posição ou elevação de um determinado solo na paisagem – por exemplo, no topo, encosta ou baixada;

- A forma da superfície do terreno – por exemplo, se linear, côncava ou convexa; e
- A inclinação ou declive, e o aspecto, que é a orientação geográfica e determina o grau de exposição ao sol.

Jenny entendia que uma paisagem ‘normal’ compreende uma parte mais elevada, onde o solo é mais seco, e uma parte baixa para onde o fluxo sub- e superficial de água é canalizado, e por isso mais úmida. Na maioria dos casos, se dividirmos a paisagem em três porções de acordo com sua elevação, os solos do terço superior serão mais profundos, com maior profundidade do lençol freático (mais secos) e lixiviados. Os solos do terço inferior, por sua vez, têm profundidade variável pois dependem do aporte de sedimentos de cima ou pelo rio, mas são mais próximos ao lençol freático (mais úmidos) e férteis, por receber o aporte de nutrientes dissolvidos ou retidos em sedimentos. Os solos do terço médio ou encosta representam uma transição entre os dois ambientes, e serão geralmente mais rasos e com fertilidade e umidade intermediárias. Contudo, isto não basta para explicar o efeito do relevo, pois solos de mesma altitude na mesma paisagem diferem muito se suas formas são convexas, resultando em dispersão de fluxo de água e solutos, ou se côncavas, concentrando o fluxo de água e solutos em linhas de drenagem que darão origem a córregos. Pedoformas convexas, portanto, favorecem a erosão laminar, enquanto as côncavas favorecem a erosão em sulcos e voçorocas.

Na região sudeste do Brasil, onde é comum o chamado relevo de ‘mar de morros’ e ‘encostas de meia-laranja’, os solos de pedoforma convexa tem níveis de fertilidade e C orgânico geralmente menores do que em pedoforma côncava, mas estes são mais suscetíveis a perdas severas por erosão. Finalmente, o aspecto do terreno influencia a gênese do solo de acordo com a latitude: acima dos trópicos (i.e., em latitudes S ou N $> 23^{\circ}26'$), o sol jamais fica a pino. Isto significa que, no hemisfério N, encostas voltadas para o N recebem muito menos sol (às vezes nenhum!) do que as voltadas para o S (o mesmo para encostas voltadas para S, no hemisfério S). Assim, nas regiões de clima temperado, a formação de solo é mais acentuada nas encostas cujo aspecto resulta em maior insolação e, portanto, maior temperatura do solo, promovendo mais intemperismo. Em regiões de clima tropical, que pode ser definido como aquele que ocorre entre as latitudes $23^{\circ}26'$ S e $23^{\circ}26'$ N, todas as encostas recebem insolação a pino por parte do ano, o efeito do aspecto na formação do solo pode diferir daquele em clima temperado: encostas de maior insolação são geralmente mais secas, mas podem também possuir maior biomassa.

Os pedólogos geralmente descrevem o relevo em termos como escarpado, montanhoso, fortemente a suavemente ondulado, ou plano, mas conforme visto acima, em todos esses casos há diferenciação em maior ou menor grau de acordo com elevação, forma e aspecto. O relevo plano propriamente dito não é influenciado pelo aspecto, e pode ocorrer em terreno alto (platô, mesa ou chapada) ou baixo (planície de inundação ou terraço). Os solos desses locais planos seguirão aproximadamente o padrão enunciado para os do terço superior e inferior.



Figura 1. A Serra da Boa Esperança, Minas Gerais, é uma formação que se eleva mais de 300 m sobre o embasamento local. Nesta fotografia tirada da face norte, pode-se observar os vários efeitos do fator relevo na formação do solo. As linhas amarelas representam a alternância entre formas convexas e côncavas, tanto ao longo da serra quanto do terreno muito menos movimentado em segundo plano. Enquanto as formas convexas dispersam o fluxo de água, sedimentos e solutos em todas as direções, as côncavas o concentram, dando origem a linhas de drenagem (em azul) que podem ser superficiais (córregos) ou subsuperficiais, cuja maior umidade e fertilidade sustentam as matas de galeria ou

ciliares. As duas setas representam a máxima incidência do sol ao meio-dia no inverno (seta mais inclinada) e no verão (seta quase vertical), ilustrando o efeito do aspecto: a vegetação da encosta sul é graminosa, com poucas árvores, em contraste com a encosta norte. Finalmente, a diferença de altitude provavelmente resultará em menores temperaturas e maior umidade na serra, afetando o grau de intemperismo, mas também causando maior erosão, impedindo que os solos se tornem tão profundos quanto os Latossolos Vermelhos do terreno em segundo plano.

FOTO: Y. L. Zinn

2.4. Material de origem

Em uma concepção restrita, compreende as rochas, que são agregados consolidados de minerais, cujo intemperismo resulta na formação do solo. Porém, este conceito abrange ainda materiais inconsolidados, como sedimentos fluviais e taludes, saprolitos, matéria orgânica em decomposição, e mesmo materiais antropogênicos como concreto, entulho etc.

2.5. Tempo

Talvez o mais difícil fator de formação a ser tratado, refere-se ao período durante o qual os demais fatores atuaram sobre a superfície do material de origem, gerando o solo. O tempo pedogenético, assim, não deve ser confundido com a idade da rocha, e não se pode datar um solo por técnicas isotópicas da mesma forma que uma rocha ígnea ou restos orgânicos mumificados. Ainda, na maioria dos casos, parte dos materiais minerais e orgânicos que formaram o solo, ao longo de um tempo maior do que o registro histórico, foi transportada a partir de diferentes locais (“material alóctone”). Exceções notórias são solos de idade conhecida em locais onde as geleiras derreteram há pouco tempo (i.e., 13 mil anos ou menos) e deixaram a rocha exposta, ou sobre derrames vulcânicos recentes. Uma pergunta frequente é: quanto tempo leva para formar uma camada de solo a partir da rocha? Jenny famosamente tratou do assunto usando o exemplo da decomposição de lápides de cemitérios ou de rochas usadas na construção de castelos medievais. Assim, ele compilou valores entre 500 a 240 anos para decompor 25 mm de lápides na Inglaterra, 300 anos para formar 10 cm de solo sobre calcário na Rússia, e 58 anos para formar 35 cm de solo sobre pedra-pomes próximo a Krakatoa. Ou seja, pode-se formar entre 0.05 a 6 mm de solo por ano, embora valores como 20 mm por ano tenham sido também reportados para solos sobre cinza vulcânica no trópico úmido. A resposta depende do clima e material de origem, para citar somente os dois outros fatores mais importantes neste caso.

No Brasil úmido, onde o intemperismo é relativamente rápido, tais números são pouco conhecidos. Geralmente assume-se com certa segurança que, em locais de relevo mais plano (ou “suave ondulado”), o tempo de pedogênese decorrido é suficientemente longo para que:

- os outros fatores tenham alcançado sua máxima expressão,
- o intemperismo já esteja em grau avançado,
- os principais processos de formação já se tenham manifestado, geralmente resultando em solos chamados Latossolos e Argissolos (ver Capítulo 4), por exemplo.

Como exceções, com maior declive, onde a incisão pela erosão pluvial resulta em exposição de material ainda pouco intemperizado (processo chamado genericamente de “rejuvenescimento” da paisagem), deslocando o “equilíbrio químico” do sistema de modo que o solo não mais pode ser considerado “maduro”, formam-se Cambissolos e Neossolos, dentre outros (Capítulo 4). Ainda, a deposição fluvial de sedimentos é outro caso clássico que resulta em solos cujo tempo de formação é curto, com consequências importantes em áreas que recebem material pouco intemperizado e rico em nutrientes, como o caso dos sedimentos andinos depositados em planícies de inundação na Amazônia e no vale do Nilo. Em termos práticos, talvez o mais importante seja lembrar que o solo pode ser destruído (ou seja, erodido) por um manejo inadequado em um tempo muito mais curto do que leva para ser formado.

Alguns autores consideram ainda um sexto fator independente de formação do solo, a drenagem interna, que é a facilidade com que um solo perde água por gravidade. Em termos práticos, isto faz sentido, pois camadas impermeáveis em subsuperfície permitem a existência de solos mal-drenados ou encharcados mesmo sob clima árido e no topo da paisagem, formados a partir de qualquer material de origem, em qualquer grau de alteração e sob qualquer vegetação. Assim, a drenagem interna é de fato independente dos outros fatores, e possui grande importância na formação do solo porque controla a lixiviação de íons e solutos e a oxigenação do solo. Terrenos bem drenados permitem boa oxigenação, e que a água que percola pelo solo carregue consigo sílica (H_4SiO_4), bases trocáveis (por exemplo Ca, Mg, K e Na) e matéria orgânica dissolvida, o que afeta a mineralogia e química dos solos resultantes. Por outro lado, terrenos encharcados restringem a remoção desses solutos e promovem anaerobiose, com forte efeito sobre a formação e estabilidade das argilas, solubilização de elementos geralmente pouco móveis como Fe, Mn e P, e acúmulo de carbono orgânico, por exemplo.

3. INTEMPERISMO

O intemperismo pode ser entendido como a série de processos físicos e químicos que, em condições de baixa temperatura e pressão (i.e., cerca de 25°C e 1 atmosfera), decompõem os minerais que compõem as rochas, resultando em: a) diminuição de tamanho de grãos minerais, b) liberação de íons da estrutura cristalina desses minerais, e c) formação de minerais secundários (argilas) e/ou materiais amorfos. A mistura e interação desses produtos do intemperismo formam o material que irá posteriormente (ver item 4) tornar-se solo.

O intemperismo desperta o interesse de geólogos por sua importância na destruição das rochas e formação de alguns minérios; dos geomorfologistas por seu efeito no desenvolvimento das paisagens na superfície da Terra, e pelos pedólogos

por sua importância na formação do solo. Na realidade, o intemperismo transcende estas dimensões utilitárias e pode ser considerado, como o tectonismo e vulcanismo, parte inseparável dos processos pelos quais o planeta se transformou, ao longo de bilhões de anos, de uma massa estéril em um ambiente receptivo à evolução da vida e da fotossíntese. Os primeiros organismos a surgir no planeta necessitaram absorver nutrientes inorgânicos como P, Ca, K e Fe, que tiveram de ser liberados previamente pelo intemperismo primordial de minerais, e isso moldou toda a espetacular evolução biológica que se seguiu.

Tradicionalmente, livros-texto tratam do intemperismo físico antes do químico. Isto é uma abstração irreal, pois os dois processos ocorrem simultaneamente, mas facilita o aprendizado porque ressalta a importância fundamental do intemperismo físico, que é diminuir o tamanho dos grãos, aumentando sua área de contato com o meio e, portanto, sua reatividade química. Por exemplo, consideremos o mineral galena (PbS), que pode formar cristais em forma de cubos que, quando impactados, geram outros cubos menores em virtude de sua clivagem em três planos. Um cubo de galena de 1 cm de lado possui um volume de 1 cm³, massa de 7,4 g, área total de 6 cm², e área específica de 6 cm² / 7,4 g = 0,81 cm² g⁻¹. Se este cubo for quebrado em 1.000 cubos de lado 0,1 cm, o volume e a massa final serão os mesmos, mas a área total terá aumentado para: 0,1 cm x 0,1 cm x 6 faces x 1.000 cubos = 60 cm², resultando em área específica de 8,1 cm² g⁻¹. Em termos práticos, a mesma quantidade de material estará sujeita a um intemperismo no mínimo 10 vezes mais rápido, pois este processo ocorre na superfície dos minerais. Para se ter uma ideia ainda mais clara da real dimensão da área de contato de minerais com o meio de intemperismo, medições de área específica por adsorção e dessorção de N₂ em laboratório retornam valores aproximados de 1 m² g⁻¹ para a fração areia, 40 m² g⁻¹ para a fração argila, e de 20 m² g⁻¹ para o solo como um todo, no caso de um solo brasileiro de textura média. Além disso, o intemperismo físico proporciona a abertura de microfissuras a grandes rachaduras nas rochas, onde a água e ácidos podem penetrar e promover o intemperismo químico.

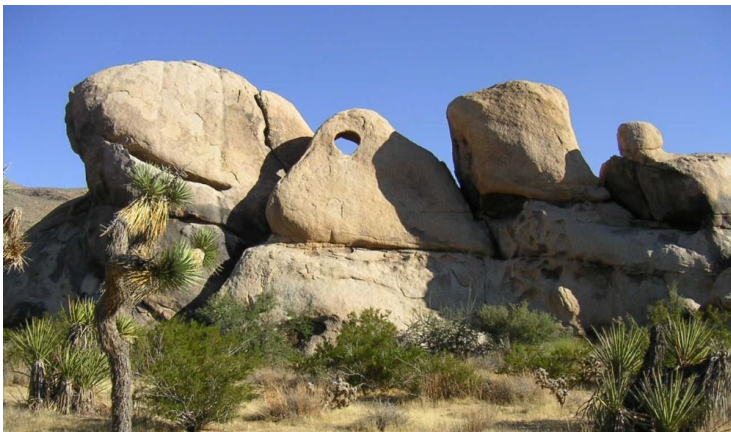


Figura 2. O efeito dramático do intemperismo sobre o granito pode ser visto neste afloramento do Parque Nacional Joshua Tree, sul da Califórnia. Em climas mais úmidos no passado, o intemperismo químico apodreceu a rocha e facilitou a remoção de material pela erosão hídrica. No clima árido atual, o intemperismo físico promove a esfoliação esferoidal que arredondou estes *tors* e eventualmente resultou no “olho” na parte menos espessa do bloco achatado ao centro. O solo derivado é tipicamente rico em cascalho e areia, com baixo teor de argilas, predominantemente do tipo 2:1 (micas, esmectita e vermiculita) e caulinita.

FOTO: Y.L. Zinn

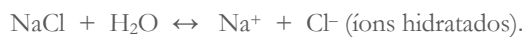
Os principais processos de intemperismo físico podem ser considerados:

- Remoção de carga sobrejacente: A maioria das rochas foi formada em profundidades nas quais a pressão litostática era várias ordens de grandeza maior do que a pressão atmosférica na superfície do planeta. Assim, seus grãos minerais se cristalizaram ou foram cimentados sob uma pressão tão grande que seu tamanho era relativamente pequeno. Com o passar do longo tempo geológico, grandes espessuras de rocha sobrejacente foram intemperizadas e removidas por erosão, especialmente quando houve também soerguimento das massas continentais ou cordilheiras. Assim, as rochas são trazidas lentamente à superfície, e gradual diminuição da pressão permite certa expansão dos minerais e, assim, facilita o desprendimento de grãos individuais e camadas. Este processo torna as rochas mais suscetíveis aos outros mecanismos discutidos a seguir.
- Expansão e contração térmica: A insolação provoca variações diárias de até 70°C em rochas expostas ao meio. Rochas são basicamente agregados cimentados de minerais, e cada mineral se dilata com intensidade diferente ao longo de seus eixos cristalográficos. Ao longo dos anos, a expansão e contração diárias provocam inúmeras microfissuras entre os grãos, e findam por desprender os grãos, e às vezes grandes placas, da rocha.
- Cunhas de gelo: Onde as temperaturas atingem valores negativos (regiões de clima temperado ou grande altitude), a água que se infiltra nas fissuras das rochas congela e, ao expandir-se, o gelo separa ainda mais essas fissuras. Este processo confere o aspecto arestado e pontiagudo de montanhas nevadas, em contraposição às curvas suaves dos morros do tipo pão-de-açúcar comuns em clima mais quente.
- Raízes: Quando emergem da semente, a maioria das raízes possui pequeno diâmetro e podem penetrar em fissuras das rochas, em busca de água. Se a planta obtém sucesso vegetativo, as raízes podem crescer muito em diâmetro, separando ainda mais as fissuras. Este tipo de intemperismo é considerado como biológico por alguns autores.

- Abrasão: Areia de diferentes tamanhos, transportada por água ou vento, pode incidir sobre rochas, desbastando-as e provocando o desprendimento de grãos lá cimentados. Este tipo de intemperismo é o responsável pela erosão eólica que esculpe arcos e “cálices” em arenito sob clima árido, e pelo polimento de seixos rolados no leito de rios.
- Cristais de sal: A halita (NaCl) é um mineral comum em ambientes costeiros ou áridos. Seus cristais podem aumentar de tamanho pela evaporação de água salina aportada lentamente por ascensão capilar ou pela maresia. Se esses cristais se localizam em microfissuras de rochas ou outros materiais, seu crescimento pode produzir altas pressões, que findam por aumentar essas fissuras e expor ainda mais a rocha ao intemperismo. Esta é a razão básica pela qual a corrosão e ferrugem ocorrem muito mais rapidamente à beira-mar.

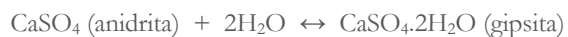
O intemperismo químico compreende as diversas reações químicas que, atuando na superfície dos minerais, causam sua decomposição, e conforme já discutido, será mais rápido quanto menor o tamanho dos grãos minerais. É importante ainda entender que o intemperismo ocorre na superfície do planeta precisamente porque nossa atmosfera é rica em três gases quimicamente reativos: O₂, H₂O e CO₂. O conceito de metaestabilidade em mineralogia implica que os minerais são mais estáveis em condições de temperatura e pressão próximas àquelas que ocorriam quando de sua gênese. Como regra geral, para os silicatos, a resistência ao intemperismo químico é maior para aqueles formados em menores temperaturas (ver sequências de Bowden e Goldsch no Capítulo 2), e assim, sabe-se que o quartzo é mais resistente do que a olivina, por exemplo. Porém, qualquer mineral, primário ou secundário, está sujeito ao intemperismo, e sem esquecer as exceções clássicas (diamante, zircão), todos podem desaparecer, passado um longo tempo. Há diversas reações que atacam os diferentes minerais, que às vezes resultam nos mesmos produtos; ainda, a decomposição de um mineral e formação de um outro podem ocorrer em uma única reação, ou em uma sequência de reações. Não é o objetivo deste capítulo uma descrição detalhada dos processos de intemperismo químico, mas as seguintes reações devem ser comentadas:

- Dissolução simples: relevante para minerais altamente solúveis em água. O exemplo clássico é a halita, que se dissolve como:



Embora não seja comum em ambientes terrestres sob clima úmido, a halita pode ser um importante componente de rochas e solos em clima árido. Uma eventual mudança ambiental para clima mais úmido, processo que já ocorreu diversas vezes ao longo do tempo geológico, removeria a halita em um local de boa drenagem, resultando em um ambiente muito mais propício à vegetação.

- Hidratação: Nesta reação, moléculas de água são incorporadas na estrutura do mineral. Um exemplo clássico é o da anidrita:



Como a halita, a anidrita e gipsita são minerais estáveis somente em ambiente árido, onde ocorrem poucas chuvas em um ano. Como essa reação é reversível, após uma chuva a gipsita se desidrata e torna a ser anidrita; porém, em caso de mudança gradual para um clima mais úmido, a gipsita se tornaria progressivamente mais hidratada e eventualmente se dissolveria. Em mineralogia, o termo hidratação também é aplicado à incorporação de radicais OH⁻ na fórmula de um mineral, mas isto é mais propriamente tratado como uma reação de hidrólise (ver abaixo).

- Oxidação/redução: é um processo importante para minerais que contêm elementos de valência variável, e especialmente Fe, Mn e S. É bem conhecido que a presença de Fe²⁺ em silicatos máficos torna o intemperismo desses minerais até 3 vezes mais rápido em comparação aos félsicos, como para a seguinte reação simplificada para piroxênio:



Esta reação completa envolve transferência de elétrons do Fe²⁺ para o O₂, e é também uma hidrólise, conforme discutido a seguir. O produto final não é necessariamente goethita e sílica, pois podem ser formados minerais como hematita (Fe₂O₃) ou hidróxidos amorfos de Fe, e filossilicatos, a depender das condições de drenagem, umidade e presença de íons Mg²⁺ e/ou Al³⁺ na solução de intemperismo. Outro exemplo de grande importância ambiental é o que ocorre quando minerais sulfetados são expostos, geralmente pela mineração, à atmosfera, como na reação simplificada para a *pirita*:



Esta reação também envolve hidrólise e é geralmente mediada por diferentes microrganismos em várias etapas, e tanto o Fe quanto o S são oxidados e seus elétrons transferidos para o O₂. O ácido sulfúrico gerado é frequentemente

exportado via água de percolação (a chamada drenagem ácida de mina) e possui grande efeito no intemperismo dos demais minerais associados presentes. Os solos chamados ácido-sulfatados ou tiomórficos são aqueles em que a alternância entre meios oxidantes e redutores, associados respectivamente a aeração ou anaerobiose, promove a conversão sazonal entre sulfetos e sulfatos.

- Hidrólise: Por esse nome, são geralmente designadas reações que envolvem a dissociação da água:



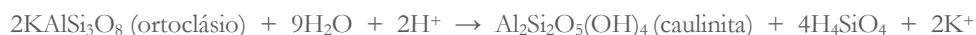
Em mineralogia, o termo também se refere àquelas em que um mineral é atacado por H^+ ou OH^- , liberando íons. Um tipo extremamente importante de hidrólise, por sua ocorrência generalizada, é a carbonatação:



reação que, embora reversível, é talvez a principal fonte de H^+ na litosfera. A acidez gerada promove muitas reações, como a dissolução da calcita:



formando cavernas e relevo karst pela passagem de água ligeiramente acidificada por rocha calcárea. Ainda mais importante é alteração de silicatos e feldspatos, como:



Esta reação não só forma caulinita, filossilicato do tipo 1:1, talvez o mineral de argila mais frequente nos solos do mundo, mas também libera K^+ (ou Na^+ e Ca^{2+} , a depender do tipo de feldspato) e sílica, que podem ser perdidos como solutos na água de percolação, no processo chamado de *lixiviação*. A lixiviação de sílica é uma das características fundamentais do intemperismo, pois determina a mineralogia das argilas formadas no solo, e recebe um nome específico: dessilicação (ou dessilicificação e dessilicatização). Sob clima mais seco ou em condições de drenagem restrita, o grau de hidrólise e dessilicatização é menor, e formam-se minerais do tipo 2:1 como a esmectita, enquanto que em clima quente, úmido e com drenagem forte, forma-se a gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) diretamente ou a partir da decomposição da caulinita, conforme a Figura 3.

Outro tipo importante de filossilicato 2:1 na argila dos solos são as vermiculitas, formada da alteração, por remoção de K^+ retido entre as camadas das micas, outro grupo de minerais 2:1 comuns em rochas e solos.

Feldspato (tectosilicato)	Esmectita (filossilicato 2:1)	Caulinita (filossilicato 1:1)	Gibbsita (hidróxido - '0:1')
Ortoclásio KAlSi_3O_8			
Fórmula	$(\text{Al}_{1,7}\text{Mg}_{0,3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
Lixiviado	K^+ e H_4SiO_4	H_4SiO_4	H_4SiO_4
Ocorrência	Clima mais seco e/ou frio, ou drenagem restrita		Clima úmido e quente, boa drenagem

Figura 3. Esquema simplificado da alteração ideal de feldspato para minerais comuns na argila do solo, que pode ocorrer em sequência ou diretamente. Da esquerda para a direita, aumenta o grau de dessilicação, resultando em solos progressivamente mais intemperizados. Reações similares podem ocorrer para a alteração de outros feldspatos, micas e silicatos máficos. Notar que a caulinita é um mineral que pode ser formado e manter-se estável em diferentes pedoambientes, o que não ocorre para os minerais 2:1 e a gibbsita. Finalmente, repare que todos os minerais secundários acima são hidratados, pois incorporaram OH^- , ausente no feldspato, em sua estrutura cristalina.

Pode-se citar ainda a hidrólise gerada após a hidratação de íons Fe^{3+} liberados pela oxidação de minerais máficos, da seguinte forma:



Essa espécie iônica de ferro hidratado pode ser escrita em sua forma neutra como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nesse composto, o Fe possui número de coordenação 6 e forma um octaedro, que começa a polimerizar-se e forma um sólido pouco cristalino que recebe o nome genérico de ferridrita, precursor de importantes minerais do solo, como a hematita (Fe_2O_3 , que dá cor vermelha ao solo) e a goethita (FeOOH , cor amarelada, Figura 4). Parte dos H^+ formados é neutralizada na formação de H_4SiO_4 , ácido fraco, a partir da SiO_4^{4-} liberada dos silicatos máficos (ver Oxidação/Redução acima). A forte liberação de acidez (6 mols de H^+ para cada mol de Fe^{3+}) pode resultar em um tipo especial de hidrólise chamado ferrólise por alguns autores, comum em solos de encharcamento sazonal.

- Acidólise: É um tipo particular de hidrólise causado pela dissociação de H^+ de ácidos orgânicos de peso molecular altamente variável. Difere da hidrólise comum pelo efeito quelante desses ácidos, que tornam móveis no perfil do solo os íons de Fe e Al liberados, que em outros ambientes tendem a formar óxidos de baixa solubilidade. É mais comumente associado a florestas de clima temperado e de coníferas, e a solos arenosos.

É comum ouvir que a maioria dos solos brasileiros são altamente intemperizados, devido ao clima tropical úmido. Isto significa que esses solos são profundos e compostos por minerais primários resistentes (quartzo, e pequenas quantidades de zircão, rutilo etc.), geralmente nas frações mais grosseiras como a areia, e por minerais secundários igualmente resistentes na argila (caulinita, gibbsita, goethita e hematita). Em alguns casos, onde o clima é muito úmido, quente e a drenagem excessiva, a caulinita é dissolvida e começa a formar-se um acúmulo residual de quartzo, óxidos de Fe e gibbsita, conhecido como laterita. Este nome vem do latim para tijolo (*later*), pois é usado como material de construção por ser fortemente cimentado por óxidos, ou seja, pode ser considerado uma rocha sedimentar pedogênica. Em Ciência do Solo, usa-se também o termo petroplintita (do grego *plinthos*, para o mesmo tijolo) em substituição, mas laterita é o nome mais empregado internacionalmente e em outras disciplinas. Mais comumente, as lateritas ocorrem onde o material de origem é rico em Fe, mas podem ocorrer em qualquer solo ou subsolo onde há aporte de Fe dissolvido vindo das porções mais altas da paisagem. Lateritas são consideradas por alguns autores como material de origem de solo, e são extremamente comuns no Brasil, especialmente as ricas em Fe, chamadas de cangas (Figura 4). Contudo, mesmo nesse material resistente, o Fe pode ser reduzido e dissolvido sob prolongada anaerobiose, desmantelando a laterita. Porém, isso não ocorre com a gibbsita, que é o mineral secundário mais estável no ambiente, que pode acumular-se com a dissolução dos outros, inclusive o quartzo, formando o único minério conhecido de alumínio, a bauxita. Finalmente, é importante lembrar que o Brasil possui também regiões semi-áridas (Nordeste) e subtropicais (Sul), bem como diferentes condições de microclima e relevo em todo o território, que favorecem a ocorrência solos mais rasos e minerais secundários indicativos de menor intemperismo, como os filossilicatos 2:1, carbonatos e outros.



Figura 4. O efeito do intemperismo sob clima úmido na região de Lavras, sul de Minas Gerais. À esquerda, saprolito de granito (rocha pobre em Fe) mostrando coloração branca da alteração dos feldspatos em caulinita e/ou gibbsita, e tons amarelados de goethita da alteração da pouca biotita presente. Ao centro, saprolito de rocha máfica (rica em Fe) mostrando o interior inalterado e manto de intemperismo com cores indicativas de grande proporção de hematita e goethita. Assim, torna-se evidente porque os solos formados de rochas básicas tendem a ser mais vermelhos. À direita, fragmento de laterita ferruginosa, resultante de prolongada lixiviação e hidrólise, e acúmulo residual de óxidos de Fe, a partir da alteração de rocha máfica.

FOTO: Y. L. Zinn

4. PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO SOLO

O estudo dos fatores de formação e processos de intemperismo não basta para explicar a complexidade da pedogênese. Isto porque pode haver teoricamente um número quase infinito de combinações dos cinco fatores, e o intemperismo apenas produz o material do qual o solo é composto, sem determinar como este se organiza. Já em 1959, Roy Simonson escreveu um influente texto no qual mencionava que, se o solo fosse realmente a mistura de rocha decomposta e matéria orgânica, o intemperismo bastaria para explicar sua formação. De fato, em uma mesma região, solos e sedimentos podem apresentar grande diferença entre si, mesmo que tenham a mesma composição mineral e orgânica. Um livro-texto clássico de Pedologia (Buol et al., 2014) explica que o solo difere dos sedimentos por apresentar horizontação, que é a formação de camadas ou horizontes por processos que não envolvem somente deposição (Figura 5), e estrutura, que é a agregação de partículas primárias (areia, silte, argila e matéria orgânica) em partículas secundárias, os agregados ou *peds*.



Figura 5. Horizontes de diferentes solos formados sobre ardósia, um argilito metamorfozido, em uma toposequência ao longo de uma mata de galeria no Distrito Federal. À esquerda, um Gleissolo com 2 horizontes A (A1 e A2), sendo o mais profundo com maior teor de matéria orgânica devido à lenta decomposição orgânica em anaerobiose causada pelo lençol freático subjacente. À direita, um Latossolo com horizontes A, AB e B, distante 2 km e com altitude 12 m acima. Ambos apresentam cascalho formado por fragmentos de ardósia intemperizada e de lateritas em processo de dismantelamento. Notar as diferenças de cores causadas pela remoção de óxidos de Fe no Gleissolo, que possui alta fertilidade devido ao fluxo vindo da parte alta da paisagem.

FOTO: M. Scheuber

O tipo, sequência e espessura dos horizontes do solo, e em menor escala a estrutura do solo são, portanto, os indicadores-chave dos processos de pedogênese. Simonson, após estudar os diferentes processos de formação de solo, a dificuldade de sua nomenclatura e as restrições inerentes, propôs a importante simplificação de que existem quatro grupos genéricos de processos de diferenciação dos horizontes: adição, remoção, translocação e transformação. Sua grande inovação foi o conceito de que esses processos não ocorrem em oposição um ao outro, como se acreditava antes, mas simultaneamente em todos os solos, e aqueles predominantes no balanço de combinações governarão a natureza do perfil do solo formado. Os quatro grupos podem ser explicados como se segue:

- **Adição:** Uma seção vertical do solo (seu “perfil”) recebe um balanço de massa positivo, pelo aporte de substâncias, principalmente matéria orgânica, carbonatos, solutos, argilas e minerais em geral. Esse material pode vir da deposição aérea como poeira ou chuva, transportado em cheias de rios, ou por fluxo lateral de sedimentos e solutos vindos de áreas mais altas da paisagem. Matéria orgânica pode ser acumulada pela lenta decomposição em solos encharcados (paludização, Figura 5), e carbonatos podem se formar pela carbonatação e precipitação com cálcio derivado de feldspatos, por exemplo. Esse processo é especialmente ativo na formação de Neossolos Flúvicos, Organossolos, Gleissolos, Chernossolos, e alguns Plintossolos.
- **Remoção:** O perfil sofre uma perda líquida de massa, geralmente com diminuição de volume (rebaixamento da paisagem), na forma de bases trocáveis, sílica, matéria orgânica, ou mesmo por erosão. O exemplo clássico é o dos Latossolos, mas a rigor, tais perdas ocorrem em todos os solos bem drenados. Em áreas montanhosas, as perdas por erosão removem continuamente o solo formado, que é geralmente raso e pouco intemperizado, ou mesmo ausente. Mesmo em relevo menos inclinado, a erosão pronunciada remove o material intemperizado, tornando o material de origem fresco mais exposto ao intemperismo, no processo chamado pelos pedólogos de rejuvenescimento da paisagem.
- **Translocação:** Refere-se à movimentação vertical de matéria no perfil do solo, tipicamente exportados de um horizonte eluvial para outro iluvial. Mais comumente, trata-se de: a) argiluviação, envolvendo minerais de argila ou material amorfo; b) podzolização, que compreende matéria orgânica humificada e/ou solúvel, frequentemente com Fe e Al em quelados (queluviação); e c) ascensão capilar, freatofismo, e lixiviação de solutos inorgânicos que podem ser, respectivamente, de sais, nutrientes absorvidos por raízes, e Fe^{+3} . Alguns desses processos costumam resultar em forte diferenciação de horizontes, e estão associados a certas ordens taxonômicas (Capítulo 4): argiluviação a Argissolos, Nitossolos e Luvisolos; e podzolização a Espodossolos. Contudo, dois outros processos específicos de translocação estão associados à menor homogeneização dos horizontes (haploidização): a bioturbação pela fauna do solo, e a movimentação sazonal de agregados em solos ricos em argilas expansivas (Vertissolos).

- Transformação: Compreende, por exemplo, a humificação, que é a transformação de resíduos orgânicos em substâncias húmicas, mas também os diferentes processos de intemperismo, já discutidos acima.

Como visto, a grande variação nos fatores de formação, tipos de intemperismo e processos de formação do solo pode resultar em uma diversidade pedogenética quase tão grande quanto a biodiversidade. Este capítulo não teve a pretensão de apresentar em detalhe os diferentes fatores e processos envolvidos na gênese do solo, mas apenas sumarizar os pontos-chaves para que os interessados comecem a ver o solo com olhos mais atentos. Porém, entendemos que o material de origem é o fator de formação com maior influência sobre a composição do solo, por determinar os principais processos de intemperismo químico e os minerais secundários envolvidos nos processos de formação. Assim, como uma síntese do conteúdo apresentado, a Tabela 1 apresenta os materiais de origem mais comuns no Brasil, bem como os respectivos solos formados, sob clima tropical úmido, em paisagens não sujeitas a encharcamento. Obviamente, esta tabela (ou mesmo outra muito mais extensa) não pode abarcar todas as ocorrências verificadas em um trabalho de campo detalhado, mas esperamos que possa ser uma ajuda à memória ou à investigação para o leitor.

Tabela 1. Principais materiais de origem do solo no Brasil e os solos mais comuns deles derivados. Exceto onde especificado, assume clima tropical úmido, terço superior e médio de relevo suave a pouco ondulado, longo tempo pedogenético e vegetação nativa de floresta ou cerrado, e boa drenagem.

Material de Origem	Solos derivados mais comuns no Brasil	Observações
Rochas ígneas ácidas e seus metamórficos - granitos, gnaisses etc.	Profundos, textura média, fertilidade baixa a média, argila caulínica com goethita e às vezes gibbsita ou vermiculita: Argissolos e Latossolos vermelho-amarelos. Sob clima mais seco, mais arenosos, férteis, menos intemperizados: Argissolos, Nitossolos, Cambissolos, Neossolos, Latossolos.	Relevo de “mar de morros” no Sudeste. Pode ser gibbsítico em clima de altitude úmido.
Rochas ígneas básicas e seus metamórficos – gabro, basalto, diabásio, anfíbolitos etc.	Profundos, textura argilosa, fertilidade baixa a média, argila com mais gibbsita e hematita do que caulinita: Latossolo, Argissolo, Nitossolo vermelhos. Sob clima mais seco, mais arenosos, férteis: Argissolos, Nitossolos, Chernossolos, Cambissolos, Neossolos.	Areia pode conter magnetita e hematita. Estrutura granular fina é comum. Na bacia do Paraná, associado a arenitos.
Rochas ígneas ultrabásicas e seus metamórficos - serpentinito etc.	Profundidade e textura variáveis, argila hematítica, às vezes sem caulinita, baixa fertilidade, altamente magnético: Plintossolo. Em clima mais frio ou relevo movimentado, pouco desenvolvidos, ricos em argilas 2:1 e talco, serpentina ou outros minerais incomuns.	Excesso de Mg em relação a Ca. Ainda pouco estudados no Brasil.
Rochas sedimentares silicosas e seus metamórficos – arenito, silito, quartzito etc.	Profundos, baixo teor de argila, nutrientes, baixa retenção de água e matéria orgânica: Neossolos quartzarênicos, Cambissolos, Espodossolos. O quartzito costuma ocorrer em serras e chapadas, resultando ainda em pedregosidade.	Quando ricos em Fe, são chamados de itabirito, que gera solos riquíssimos em hematita.
Rochas sedimentares clásticas finas e seus metamórficos – argilitos, ardósia, xistos etc.	Profundos, alto teor de argila, mas com retenção de água variável, fertilidade de baixa a média, alto teor de matéria orgânica: Latossolos, Argissolos etc. Em clima seco, rasos e cascalentos: Neossolos, Vertissolos etc.	Pode conter argilas do tipo 2:1 – micas, vermiculitas e esmectitas. O ‘verdete’ contém glauconita.
Rochas sedimentares químicas e seus metamórficos – calcário, meta-calcário etc.	Profundos, argilosos, baixa fertilidade, formados da acumulação residual de impurezas no calcário: Latossolos. Sob clima seco, podem ser rasos e férteis, com matéria orgânica variável: Chernossolos, Cambissolos, Neossolos	Carbonatos também podem ser pedogênicos.
Sedimentos recentes e soltos – alúvio	Profundidade, textura e fertilidade variável, geralmente próximos ao lençol freático: Neossolo Flúvico, Gleissolo, Organossolo etc.	Sedimentos dos Andes dão alta fertilidade a alúvio na Amazônia
Carapaças lateríticas em desmantelamento	Profundidade e fertilidade variável, textura geralmente argilosa, mas com muito cascalho. Latossolo, Argissolos e Plintossolos etc.	Comuns no Cerrado e regiões limítrofes.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo foram revistos os fatores e processos de formação do solo, cuja interação resultam na grande diversidade de solos do planeta. Por exemplo, os solos diferem muito no número, tipo e espessura de horizontes (ver boxe temático) por causa do efeito dos diferentes processos sobre os diferentes fatores de formação.

LITERATURA RECOMENDADA

BUOL, S.W., F.D. HOLE, R.J. MCCRACKEN, R.J. SOUTHARD. 2014. Soil genesis and classification. Iowa St. Univ. Press, Ames IA.

JENNY, H. 1941. Factors of soil formation – a system of quantitative pedology. 1994 unabridged edition, Dover, NYC.

DIXON, J.B., SCHULZE, D.G. (eds.). Soil mineralogy with environmental applications. Soil Sci. Soc. Am., Madison, 2002.

SIMONSON, R.W. Outline of a generalized theory of soil genesis. Soil Science Society of America Proceedings, v. 23, p. 152-156, 1959.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M.C.M.; FAIRCHILD, T.R.; TAIOLI, F. (orgs.). Decifrando a Terra. São Paulo, Cia. Editora Nacional, 2000. 559 p.

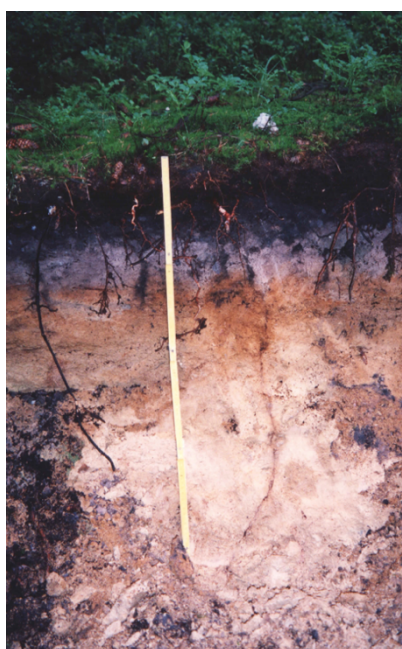
Os Horizontes do Solo

Yuri Lopes Zinn

A maioria dos solos é constituída por um conjunto de camadas aproximadamente paralelas à superfície do solo, chamadas de horizontes. Os horizontes resultam exclusivamente dos processos de formação do solo, definição que exclui camadas meramente formadas por deposição de sedimentos, como o que frequentemente ocorre na beira de rios ou no sopé de áreas erodidas. Os horizontes devem ser identificados no campo por suas diferenças em morfologia, ou mais especificamente, por sua cor, textura, consistência, estrutura, cerosidade, nódulos e concreções, e também por sua continuidade e transição para outros horizontes (Buol et al., 2014). Os horizontes, por serem subdivisões do solo, devem ser descritos e amostrados para análise separadamente, e podem ser dos seguintes tipos básicos (em ordem do mais superficial para o mais profundo):

Tabela 1. Horizontes do solo

HORIZONTE	DESCRIÇÃO
O	Horizonte superficial orgânico, formado pela deposição de grande quantidade de resíduos de vegetação. Mais comum sob clima mais frio.
A	Horizonte superficial mineral, de cor escurecida pela matéria orgânica humificada derivada da vegetação suprajacente. Sua estrutura apresenta-se geralmente mais desenvolvida do que a do B, pelo efeito agregante da matéria orgânica e ciclos frequentes de umedecimento/secagem.
E	Horizonte subsuperficial mineral, de cor clara ou branca pela lixiviação de matéria orgânica e mineral, arrastada por ácidos orgânicos de alta mobilidade. Mais comum sob clima mais frio e em solos ácidos.
B	Horizonte subsuperficial mineral, sem a cor escura do A ou branca do E, apresentando estrutura bem definida, de grande importância diagnóstica.
C	Horizonte subsuperficial mineral, de cor mais clara do que o B, sem estrutura e valor diagnóstico. Às vezes chamado de regolito.



É importante notar que nem todo solo apresenta essa sequência: no Brasil, horizontes O e E são relativamente raros, e mesmo a típica configuração A-B-C é ausente em várias situações. Por exemplo, alguns solos tiveram seu horizonte A truncado por erosão, e os Neossolos apresentam uma sequência A-C ou A-rocha. Por outro lado, alguns solos apresentam mais de um horizonte A ou B, que recebem números (por exemplo, A1 e A2) ou códigos (por exemplo, Bw), havendo ainda horizontes transicionais (AB, BA ou BC). Os horizontes apresentam grande importância para a diagnose (identificação) dos diferentes tipos de solo, pois as classificações de solos utilizadas no Brasil e Estados Unidos, por exemplo, são baseadas em horizontes diagnósticos, em especial o B. Assim, um horizonte B latossólico ou incipiente define um Latossolo ou Cambissolo, respectivamente, e o horizonte A chernozêmico define um Chernossolo. Em geral, assume-se que o solo se desenvolve de cima para baixo, i.e., o horizonte A forma-se antes do B, pois o intemperismo da rocha ou sedimento ocorre predominantemente na interface com a atmosfera.

Figura 1. Este solo apresenta uma sequência O - A - E - B - C, grande acidez e é comum sob vegetação florestal de clima temperado úmido. Próximo a Bayreuth, Alemanha.

FOTO: Y. L. Zinn

Composição e Classificação dos Solos

Hélio do Prado

1. INTRODUÇÃO

O solo é parte do ambiente físico natural onde as plantas se desenvolvem e é constituído de uma fase sólida representada pelos materiais minerais e orgânicos, além do ar e a água quem preenchem seu espaço poroso (Figura 1).

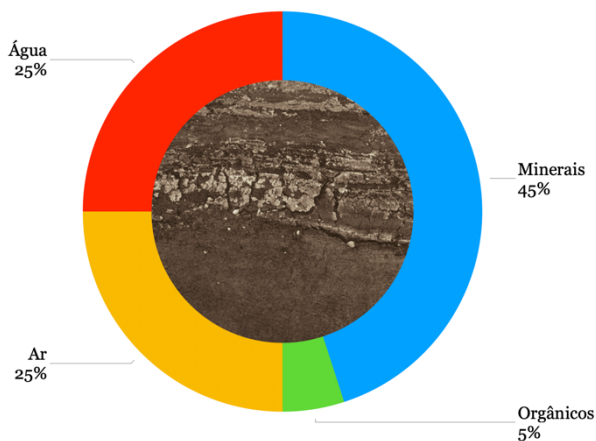


Figura 1. Proporções aproximadas da fase sólida e do espaço poroso no horizonte A de um solo não compactado.

O solo mineral é constituído predominantemente por materiais inorgânicos em relação aos orgânicos, já o solo orgânico é constituído dominantemente de materiais orgânicos em comparação com os materiais minerais.

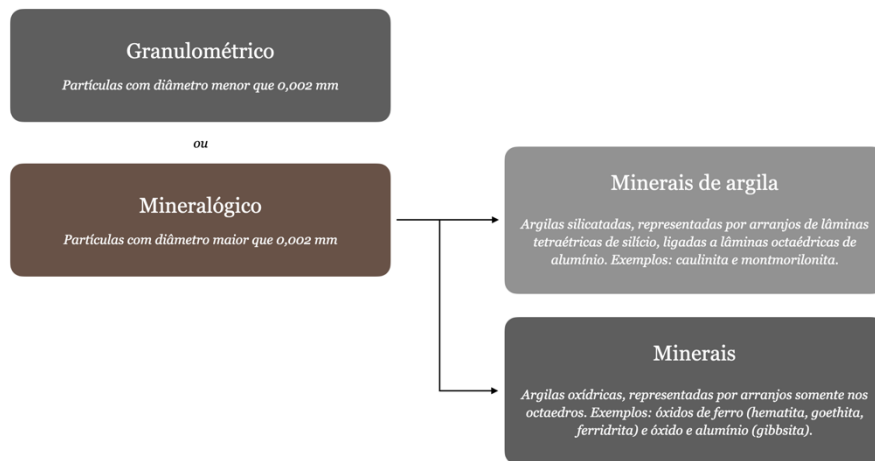
Os constituintes dos solos são classificados em relação aos minerais primários (remanescentes da rocha de origem, como quartzo, feldspato, hornblenda, mica, zircão, turmalina, magnetita, ilmenita etc.) e em relação aos minerais secundários, em grande parte alterados para a fração argila. A fração argila pode ainda adotar um duplo sentido, a depender da abordagem utilizada (Figura 2).

A argila, ao contrário da areia, possui alta reatividade química devido ao seu reduzido tamanho e, como consequência, apresenta elevada superfície específica (este assunto será mais abordado no Capítulo 5, a seguir).

Estruturalmente, a fração argila é composta de uma lâmina de tetraedro de silício e de uma lâmina de octaedro de alumínio. A caulinita é mineral de argila do tipo 1:1 porque uma lâmina de tetraedro de silício compartilha-se com uma lâmina de octaedro de alumínio, em contraste, a montmorilonita é mineral do tipo 2:1 porque duas lâminas de tetraedro de silício compartilham-se com uma lâmina de octaedro de alumínio

Essas diferenças estruturais da argila são responsáveis pela menor superfície específica da caulinita porque nela só existem superfícies externas. A montmorilonita, ao contrário, possui adicionalmente superfícies internas. Consequentemente, somente a montmorilonita é expansiva devido a maior atividade química desses colóides.

Figura 2. Classificação das argilas como material granulométrico ou mineralógico.



Essa reatividade coloidal, também conhecida como capacidade de troca de cátions — ou catiônica — (CTC), é tão especial na Natureza que se destaca no mesmo patamar de importância como a fotossíntese.

Nos minerais de argila do tipo 1:1 as cargas elétricas da CTC variam em função do pH, ao contrário dos minerais do tipo 2:1.

A CTC é a soma das cargas negativas dos coloides (argila e húmus) tendo direta relação com a adsorção de nutrientes para as plantas, pois nas superfícies da argila ficam adsorvidos e disponíveis as bases como cálcio, magnésio, potássio e sódio, estimulando o crescimento radicular. Entretanto, às vezes, juntamente com essas bases pode também ocorrer o cátion alumínio em grande proporção, prejudicando e limitando o crescimento radícula, uma vez que esse elemento bloqueia a divisão celular radicular.

Matematicamente:

$$\text{Soma de bases (SB)} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$$

$$\text{CTC a pH 7} = \text{SB} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^{+}$$

$$\text{CTC efetiva ou a pH do solo} = \text{SB} + \text{Al}^{3+}$$

Na fração argila também existem cargas elétricas positivas, contudo, predominam as negativas em relação as positivas. A matéria orgânica e os minerais de argila são os principais responsáveis pelas cargas negativas, em condições especiais de pH elevado podem predominar cargas positivas devido a participação dos óxidos de ferro (hematita) e de alumínio (gibbsita), em especial nos Latossolos muito intemperizados.

Existe a possibilidade de igualdade no número de cargas negativas e positivas, no ponto de carga zero (PCZ). Nessas condições, a floculação da fração argila é máxima, conseqüentemente a dispersão é quase nula favorecendo a formação de micro agregados.

De acordo com JENNY (1941), o material de origem do solo pode ser a rocha (basalto, arenito, granito etc.) ou até sedimentos inconsolidados recentes, tais como os depósitos eólicos ou fluviais orgânico-minerais. A flora (cerrado, cerrado, campo cerrado, floresta), a fauna (cupins, formigas, tatus) e o ser humano são agentes formadores do solo por adicionar materiais orgânicos, e minerais. A matéria orgânica refere-se aos restos orgânicos (folhas, raízes, caules, frutos) em vários estágios de decomposição iniciando nos tecidos vivos, atingindo o estágio final de cor escura estável, chamado húmus.

A Figura 3 mostra a seqüência de intemperismo do solo muito jovem (Neossolo Litólico) para o muito antigo (Latossolo). Nessa seqüência, à medida que o intemperismo aumenta significativamente ao longo do tempo, o mineral representado pela mica transforma-se na caulinita, que depois transforma-se na no final do intemperismo drástico.

Nessas condições, o solo passa de mais raso para mais profundo, de menos lixiviado para mais lixiviado, de maior CTC para menor CTC, de mais siltoso para menos siltoso e de maior quantidade de minerais de fácil intemperização na fração areia para menor quantidade.

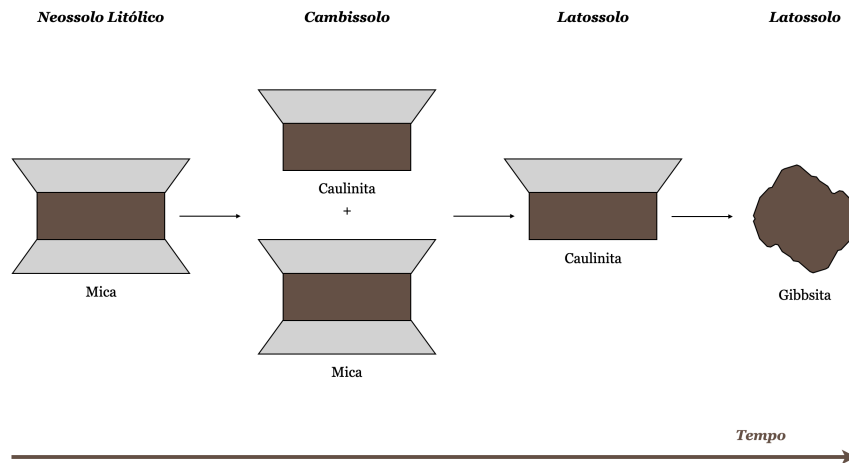


Figura 3. Sequência de intemperismo do solo e de seus minerais.

Em geral, nos locais com pequena declividade, nas quais são encontradas as superfícies geomorfológicas mais estáveis e antigas da paisagem, ocorrem os solos mais profundos (Latosolos, Neossolos Quartzarênicos e Espodosolos). Contudo, à medida que aumenta a declividade, as superfícies geomorfológicas são menos estáveis e mais jovens, onde são encontrados os solos menos profundos (Nitossolos, Argissolos, Luvisolos e Cambissolos) e rasos (Neossolos Litólicos e Regolíticos). No relevo plano de várzea são identificados os Gleissolos, parte dos Planossolos e os Organossolos.

Na paisagem, os Plintossolos ocorrem em diferentes padrões de declividades. Os Vertissolos ocorrem nos locais com pequena declividade, mas não são muito profundos, como os Latossolos, Neossolos Quartzarênicos e Espodosolos.

A Figura 4 exemplifica tipos de solos nas diferentes posições do relevo.

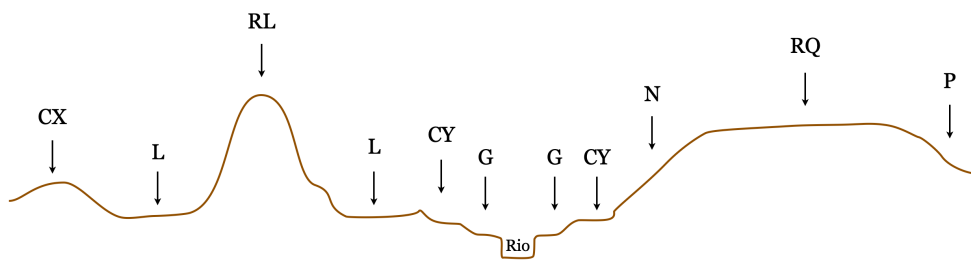


Figura 4. Tipos de solos em função do relevo (CX – Cambissolo Háptico, CY – Cambissolo Flúvico, G – Gleissolo, L – Latossolo, N – Nitossolo, P – Argissolo, RL – Neossolo Litólico, RQ – Neossolo, Quartzarênico).

O perfil de solo apresenta uma sucessão de horizontes e/ou camadas, simbolizados por letras, que se destacam pelas variações de cor, textura, estrutura e consistência, principalmente. Desde a parte inferior até a superfície, a sequência teórica de horizontes inclui a rocha consolidada, o saprolito, o horizonte C, os horizontes B, E, A e O. O *solum* inclui os horizontes A e B. O horizonte mineral superficial A é encontrado abaixo do horizonte orgânico O e é predominantemente mineral, de cor mais escura. O horizonte B mineral é o de máxima expressão dos processos pedogenéticos, refletidos na textura, estrutura, consistência; e cerosidade, se existir. O horizonte C representa a rocha pouco alterada ou não consolidada ou não cimentada, ou seja, sem grande resistência quando escavados, o horizonte E resulta de perdas de argila e/ou de constituintes orgânicos, de cor clara e/ou menor teor de argila do que o horizonte A. O horizonte R refere-se a camada de rocha.

A Figura 5 lustra um perfil de solo com seus possíveis horizontes e camadas.

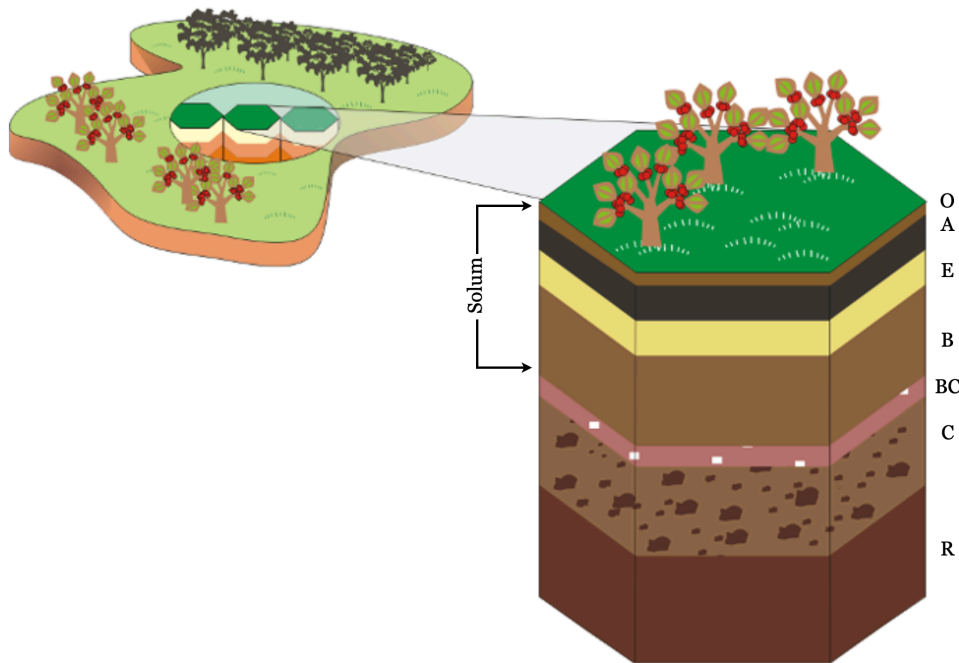


Figura 5. Perfil de solo.

Os tipos de horizontes minerais diagnósticos superficiais são:

- Horizonte A chernozêmico: apresenta cor escura, relativamente espesso, carbono orgânico $\geq 0,6\%$, P_2O_5 solúvel em ácido cítrico $< 250 \text{ mg kg}^{-1}$, $V \geq 65\%$. A estrutura não pode ser maciça e a consistência dura ou mais consistente (solo seco);
- Horizonte A proeminente: idem ao horizonte A chernozêmico, mas deve apresentar $V < 65\%$;
- Horizonte A húmico: cor escura, mais espesso do que o horizonte A chernozêmico, carbono elevado, $V < 65\%$;
- Horizonte A antrópico: idem ao horizonte A chernozêmico ou A húmico, com presença de materiais de ação antrópica adicionados no perfil;
- Horizonte A moderado: possui cor clara; contudo, se a cor for escura, a espessura é menor do que a exigida para A chernozêmico, que difere pelo maior teor de carbono;
- Horizonte A fraco: apresenta cor muito clara, estrutura em grãos simples, carbono orgânico $< 0,6\%$. Se ainda nenhuma dessas exigências ocorrerem, a espessura do horizonte será menor que 5 cm; e
- Horizonte Hístico: apresenta um teor de carbono orgânico $\geq 8\%$ e deve atender ao menos uma das exigências: espessura $> 20 \text{ cm}$, ou $\geq 10 \text{ cm}$ se existe contato lítico, ou $\geq 40 \text{ cm}$ quando 75% ou mais (% volume) do horizonte é tecido vegetal.

Os tipos de horizontes minerais diagnósticos sub-superficiais são: B latossólico, B nítico; B incipiente, B espódico, B textural e B plânico.

2. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS

A cor do solo resulta das proporções de vermelho e do amarelo, como matiz; e das proporções das cores preta e branca, como tonalidade. A intensidade da cor combina ao mesmo tempo vermelho, amarelo, preto e branco.

Já a textura refere-se a fração mineral do solo, incluindo o matacão (diâmetro maior que 200 mm), calhau (diâmetro de 20-200 mm), cascalho (diâmetro de 2,0-20 mm), areia grossa (diâmetro entre 2,0- 0,20 mm), areia fina (diâmetro entre 0,20-0,05 mm), silte (diâmetro de 0,05-0,002 mm) e argila (diâmetro menor que 0,002 mm).

3. ESTRUTURA

O arranjo das partículas do solo define sua estrutura, diferenciada, conforme apresentado na Figura 6.

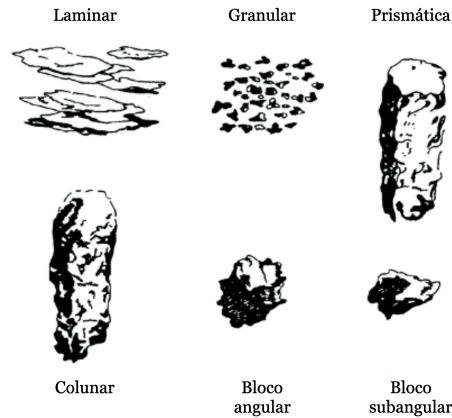


Figura 6. Tipos de estrutura.

A consistência do solo úmido pode ser classificada como:

- Muito friável: quando o torrão se desfaz sob muito fraca pressão;
- Friável: quando o torrão se desfaz com fraca pressão;
- Firme: quando se desfaz sob pressão moderada; e
- Muito firme: quando se desfaz sob pressão forte e extremamente firme quando não se desfaz.

A cerosidade é uma feição pedológica que reveste os agregados estruturais como resultado da migração de argila do horizonte A para o horizonte B.

4. CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Em 1999, a EMBRAPA publicou o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, revisado nas edições de 2006, 2013 e 2018. A hierarquia da classificação prevê os níveis de ordem, subordem, grande grupo, subgrupo, família e série, sendo os mais generalizados a partir da ordem. Atualmente contemplam-se os níveis de ordem, subordem, grande grupo e subgrupo (Figura 7). De acordo com MENDONÇA & SANTOS (2011), os solos predominantes no Brasil são os Latossolos e os Argissolos, respectivamente em 40 e 20% da área total.

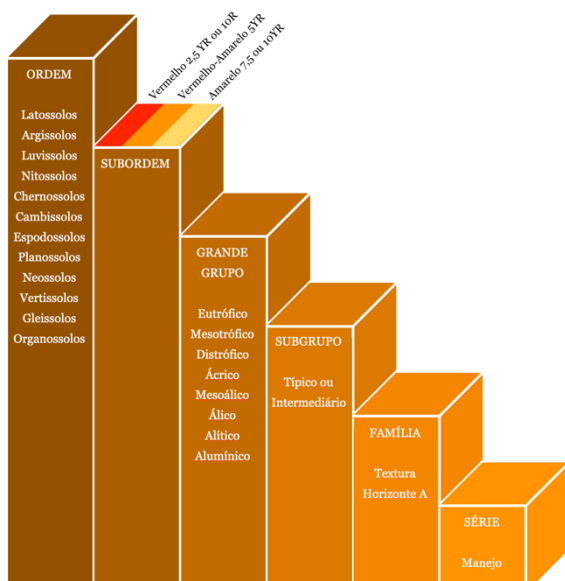


Figura 7. Hierarquia da classificação de solos proposta pela EMBRAPA.

FONTE: EMBRAPA (2013)

No nível de ordem: (L) Latossolo, (P) Argissolo, (N) Nitossolo, (C) Cambissolo, (M) Chernossolo, (T) Luvisolo, (R) Neossolo, (V) Vertissolo, (E) Espodossolo, (F) Plintossolo, (S) Planossolo, (G) Gleissolo e (O) Organossolo. No grande grupo são consideradas as condições químicas pedológicas: eutrófico, distrófico, ácrico, álico, alítico e aluminico.

Essas condições químicas dependem da soma de bases (SB) em relação a capacidade de troca de cátions (CTC), do alumínio em relação a capacidade de troca de cátions efetiva (CTC_{ef}), e da CTC efetiva em relação a fração argila (T). A Tabela 1 apresenta a interpretação dos critérios químicos pedológicos no nível de grande grupo

$$\text{Soma de bases (SB)} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} + \text{Na}^{+}$$

$$\text{CTC}_{\text{ef}} = \text{SB} + \text{Al}^{3+}$$

$$\text{CTC}_{\text{pH } 7} = \text{SB} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^{+}$$

$$\text{T} = \text{CTC} \times (\% \text{ de argila}) \div 100$$

Matematicamente esses valores são assim expressos:

$$\text{V} = (\text{SB} \times 100) \div \text{CTC}$$

$$\text{m} = (\text{Al}^{3+} \times 100) \div (\text{SB} + \text{Al}^{3+})$$

$$\text{RC} = [(\text{SB} \times \text{Al}^{3+}) \div (\% \text{ de argila})] \times 100$$

Tabela 1. Critérios químicos de subsuperfície dos solos

	V ⁽¹⁾	m ⁽²⁾	Al ³⁺	RC ⁽³⁾	T ⁽³⁾
Eutrófico	≥ 50	-	-	-	-
Distrófico	< 50	< 50	-	> 1,5	-
Ácrico	-	-	-	≤ 1,5	-
Álico	< 50	> 50	0,5 - 4,0	-	-
Alítico	< 50	≥ 50	> 4,0	-	≥ 20
Aluminico	< 50	≥ 50	> 4,0	-	< 20

(1) porcentagem; (2) cmol_c kg⁻¹ de solo; (3) cmol_c kg⁻¹ de argila

FONTE: EMBRAPA (2013)

Por definição, Latossolos e Nitossolos apresentam argila de atividade baixa (T_b, ou seja, possuem no horizonte B valor T < 27 cmol_c kg⁻¹ de argila, sem o desconto da contribuição da matéria orgânica) e, ao mesmo tempo, diferentes graus de saturação por bases. Os Chernossolos, Luvisolos e Vertissolos são de argila de atividade alta (T_a, ou seja valor T ≥ 27 cmol_c kg⁻¹ de argila sem o desconto da contribuição da matéria orgânica) e, ao mesmo tempo, com alta saturação por bases (V maior ou igual a 50%). Os Argissolos apresentam argila de atividade baixa (T_b ou T_a) com diferentes graus saturação por bases.

Os solos a seguir foram reunidos em cinco grupos considerando a sequência de horizontes do perfil com homogeneidade no aumento de argila em profundidade, ou seja, no gradiente textural B/A (grupo I) e sem essa homogeneidade (grupo II). Os grupos III, IV e V não apresentam horizonte B diagnóstico abaixo do horizonte A.

- I. Solos minerais com presença do horizonte B, sequência de horizontes A-B com pequeno acréscimo de argila no horizonte B em relação ao horizonte A.

CAMBISSOLOS (C) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: exceto hístico > 40 cm de espessura; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou bloco sub angular, média, fraca ou moderada; consistência úmida friável ou firme ou muito firme; transição abrupta ou clara ou gradual.
- Horizonte B: incipiente textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura bloco ou prismática ou maciça ou sub angular, média, fraca ou moderada ou forte; consistência úmida friável ou firme ou muito firme; cerosidade ausente; transição dos sub-horizontes clara ou gradual.
- Fragmento de rocha original > 5%, silte/argila $\geq 0,7$ (textura média) ou $\geq 0,6$ (textura argilosa ou muito argilosa), espessura mínima 10 cm, profundidade dos horizontes A+B normalmente de 50-100 cm, raramente 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (L) Hísticos, (H) Húmicos ou (Y) Flúvicos; ou (X) Háplicos quando não são Hísticos, Húmicos nem Flúvicos.

CHERNOSSOLOS (M) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: chernozêmico; textura argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou sub angular, média, moderada; consistência úmida firme ou muito firme; transição clara e plana.
- Horizonte B: incipiente textura argilosa ou muito argilosa; estrutura prismática ou bloco, média, moderada ou forte; consistência úmida firme ou muito firme; cerosidade ausente; transição dos sub-horizontes clara e plana; profundidade dos horizontes A+B de 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (D) Rêndzicos ou (E) Ebânicos; ou (X) Háplicos quando não são Rêndzicos nem Ebânicos.

ESPODOSSOLOS (E) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: qualquer tipo de horizonte A ou horizonte hístico com espessura insuficiente para os Organossolos; textura arenosa, raramente média; estrutura grãos simples, pequena, fraca; consistência úmida solta ou muito friável; transição clara ou abrupta.
- Horizonte B: espódico abaixo do horizonte A ou E ou Eg; textura arenosa, raramente média; estrutura maciça ou bloco, média, fraca; consistência úmida firme ou muito firme ou extremamente firme; cerosidade ausente; transição dos sub-horizontes clara ou abrupta; espessura mínima 2,5 cm de profundidade dentro de 200 cm a partir da superfície, ou dentro de 400 cm se a espessura dos horizontes A +E for maior que 200 cm profundidade dos horizontes A+B > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (K) Humilúvicos, (S) Ferrilúvicos ou (SK) Ferri-Humilúvicos.

GLEISSOLOS (G) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: chernozêmico ou proeminente ou horizonte hístico com espessura insuficiente para os Organossolos; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou bloco, pequena ou média, fraca ou moderada ou forte; consistência úmida solta ou friável ou muito friável; transição abrupta ou clara.
- Horizonte B: horizonte glei nos 50 cm iniciais coincidentes com o horizonte B incipiente; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura maciça ou bloco subangular, média, moderada; consistência úmida friável ou firme ou muito firme; transição dos sub-horizontes clara ou abrupta; profundidade dos horizontes A+B > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (M) Melânicos ou (X) Háplicos quando não são Melânicos.

LATOSSOLOS (L) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: exceto horizonte hístico, textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou sub angular, pequena ou média, fraca; consistência úmida, friável ou muito friável; transição abrupta ou clara ou gradual.

- Horizonte B: latossólico, textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular pequena forte; ou sub angular média fraca; consistência úmida friável ou muito friável; cerosidade ausente, ou pouca e fraca; transição gradual ou difusa; fragmento de rocha original < 5% do volume; silte/argila < 0,7 (textura média) ou < 0,6 (textura argilosa ou muito argilosa); espessura mínima 50 cm; profundidade do horizonte B dentro de 200 cm a partir da superfície, ou dentro de 300 cm se a espessura do horizonte A for maior que 150 cm profundidade dos horizontes A+B > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (V) Vermelhos, (A) Amarelos ou (VA) Vermelho-Amarelos

NITOSSOLOS (N) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: qualquer tipo de horizonte A; textura argilosa ou muito argilosa; estrutura granular, média, moderada ou forte; consistência úmida firme; transição clara e plana.
- Horizonte B: nítico textura argilosa ou muito argilosa; estrutura prismática ou bloco sub angular, média, moderada ou forte; consistência úmida firme ou muito firme; cerosidade moderada ou forte, comum ou abundante; transição gradual sem policromia, ou seja, sem muita variação de cor; espessura mínima 30 cm sem contato lítico, 15 cm com contato lítico; profundidade dos horizontes A+B 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (V) Vermelhos ou (X) Háplicos quando não são vermelhos.

PLINTOSSOLOS (F) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: moderado ou proeminente ou chernozêmico; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou bloco sub angular, pequena, fraca; consistência úmida friável ou muito friável; transição clara ou abrupta.
- Horizonte B: horizontes plíntico ou concrecionário coincidente com o B latossólico ou B incipiente; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura bloco sub angular, média, fraca ou moderada ou forte; consistência úmida friável ou firme; transição dos sub-horizontes clara ou abrupta; profundidade dos horizontes A+B: 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (F) Pétricos ou (X) Háplicos quando não são Pétricos.

II. Solos minerais com presença do horizonte B, sequência de horizontes A-B com grande acréscimo de argila no horizonte B em relação ao horizonte A.

ARGISSOLOS (P) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: Qualquer tipo de horizonte superficial, exceto hístico; textura arenosa ou média; estrutura em grãos simples ou granular, pequena ou média, fraca; consistência úmida solta ou friável ou um muito friável; transição abrupta plana ou ondulada ou clara ou gradual e plana.
- Horizonte B: textural abaixo do horizonte A ou E; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura sub angular, média, fraca ou moderada; consistência úmida friável ou firme; cerosidade ausente ou presente; transição dos sub-horizontes clara e plana; espessura mínima 15 cm se $A + B \geq 150$ cm ou se for a textura for arenosa nos horizontes A e E; mínimo de 7,5 cm se $A + B < 150$ cm; profundidade dos horizontes A+B 100-200cm.
- No segundo nível (subordem): Vermelhos ou Amarelos ou Vermelho-Amarelos.

CHERNOSSOLOS (M) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: chernozêmico; textura média; estrutura granular pequena moderada; consistência úmida friável; transição abrupta ou clara e plana.
- Horizonte B: textura argilosa ou muito argilosa; estrutura bloco ou prismática, média, moderada ou forte; consistência úmida firme ou muito firme; cerosidade comum ou abundante moderada ou forte; transição dos sub-horizontes clara e plana; espessura mínima 15 cm; profundidade dos horizontes A+B de 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (I) Argilúvicos.

GLEISSOLOS (G) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: chernozêmico ou proeminente ou horizonte hístico com espessura insuficiente para os Organossolos; textura arenosa ou média; estrutura granular ou bloco, pequena ou média, fraca ou moderada; consistência úmida solta ou friável ou muito friável; transição abrupta ou clara e plana.
- Horizonte B: horizonte glei nos 50 cm iniciais coincidindo com o horizonte B textural de textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura maciça ou bloco sub angular, média ou grande, fraca ou moderada; consistência úmida friável ou firme ou muito firme; transição dos sub-horizontes clara ou abrupta e plana; espessura mínima 15 cm; profundidade dos horizontes A+B > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (M) Melânicos ou (X) Háplicos quando não são Melânicos.

LUVISSOLOS (L) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: exceto chernozêmico; textura arenosa ou média; estrutura em grãos simples ou granular, pequena ou média, fraca; consistência úmida solta ou friável; transição clara e plana. Horizonte B: textural de textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura em blocos sub angular ou angular ou prismática, média, moderada ou forte; consistência úmida firme ou muito firme; cerosidade; transição dos sub-horizontes clara e plana; profundidade dos horizontes A+B 50-100 cm.
- No segundo nível (subordem): (T) Crômicos ou (X) Háplicos quando não são Crômicos.

PLANOSSOLOS (S) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: qualquer tipo de horizonte A; textura arenosa ou média; estrutura em grãos simples ou granular, pequena, fraca; consistência úmida solta ou friável; transição abrupta. Horizonte B plânico gleizado ou não abaixo do horizonte A ou E; textura média ou argilosa ou muito argilosa; mudança textural abrupta, ou seja, o teor de argila no topo horizonte B, distante no máximo 7,5 cm em relação ao horizonte A (ou E se existir) é pelo menos duas vezes maior, quando o teor de argila nos horizontes A ou E é inferior a 20%, mas se ultrapassar esse limite, o topo do horizonte B deve ter no mínimo 20% a mais de argila; estrutura e bloco angular ou prismática ou colunar, média ou grande, moderada ou forte; consistência úmida muito firme ou extremamente firme; transição dos sub-horizontes clara e plana; profundidade dos horizontes A+B de 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (N) Nátricos ou (X) Háplicos quando não são Nátricos.

PLINTOSSOLOS (F) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: moderado ou proeminente ou chernozêmico; textura arenosa ou média; estrutura em grãos simples ou granular, pequena, fraca ou moderada; consistência úmida solta ou friável; transição abrupta ou clara.
- Horizonte B: textural abaixo do horizonte A ou E, horizonte Btg iniciando dentro dos 200 cm iniciais desde a superfície. Horizonte Bt sobre ou coincidente com o horizonte plântico ou concrecionário; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura em bloco sub angular, média, fraca ou moderada ou forte; consistência úmida friável ou firme ou muito firme; transição dos sub-horizontes clara ou abrupta; espessura mínima 15 cm; profundidade dos horizontes A+B de 100-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (T) Argilúvicos.

CHERNOSSOLOS (M) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: chernozêmico; textura média; estrutura granular, pequena, moderada; consistência úmida friável ou muito friável; transição abrupta ou clara e plana.
- Horizonte C: textura média ou argilosa; profundidade dos horizontes A+C de 50-100 cm.
- No segundo nível (subordem): (T) Argilúvicos

GLEISSOLOS (G) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: chernozêmico ou proeminente ou horizonte hístico com espessura insuficiente para os Organossolos; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou em blocos, pequena ou média, fraca ou moderada ou forte; consistência úmida solta ou friável ou muito friável; transição abrupta ou clara e plana.
- Horizonte C: horizonte glei nos 50 cm iniciais coincidentes com o horizonte C; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura maciça ou em blocos sub angular, média ou grande, fraca ou moderada; consistência úmida friável ou firme ou muito firme; transição dos sub-horizontes clara ou abrupta e plana; profundidade dos horizontes A+C > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (M) Melânicos ou (X) Háplicos quando não são Melânicos.

III. Solos minerais com ausência do horizonte B, sequência A-C.

NEOSSOLOS (R) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: moderado ou fraco, textura arenosa ou média ou argilosa ou muito argilosa com grande variação do teor de argila nas camadas subjacentes; estrutura granular ou sub angular, pequena ou média, fraca ou moderada; consistência úmida friável; transição abrupta ou clara Horizonte C: textura arenosa ou média ou argilosa ou muito argilosa com grande variação de argila nas camadas sobrejacentes; consistência úmida solta, ou friável; transição dos sub-horizontes abrupta ou clara e plana; profundidade dos horizontes A+C > 200 cm.
- Horizonte A: fraco ou moderado, raramente proeminente; textura arenosa; estrutura em grãos simples, pequena, fraca; consistência úmida solta; transição clara ou gradual ou difusa Horizonte C: textura Arenosa até a profundidade ≥ 150 cm, ou até o contato lítico a mais de 50 cm; estrutura em grãos simples, pequena, fraca; consistência úmida solta; transição dos sub-horizontes gradual ou difusa e plana; contato lítico ausente nos 50 cm iniciais; Minerais primários alteráveis 95% ou mais quartzo, calcedônia e opala; profundidade dos horizontes A+C > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (Q) Quartzarênicos.

NEOSSOLOS (R) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: moderado ou proeminente ou húmico; textura arenosa ou média ou argilosa; estrutura granular ou sub angular, pequena, fraca ou moderada; consistência úmida solta ou friável; transição abrupta ou clara.
- Horizonte C ou Cr: textura arenosa ou média ou argilosa Consistência úmida Solta ou friável ou muito friável; contato lítico após os 50 cm iniciais no horizonte C ou Cr, ou Bi < 10 cm em algum horizonte dentro dos 150 cm iniciais; minerais primários alteráveis $\geq 4\%$ na areia total e/ou no cascalho/100g TFSA nos 150 cm iniciais; profundidade dos horizontes A+C de 50-100 cm.
- No segundo nível (subordem): (R) Regolíticos.

NEOSSOLOS (R) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: qualquer tipo de horizonte A, textura arenosa ou média ou argilosa; estrutura em grãos simples ou sub angular, pequena, fraca; consistência úmida solta; transição clara ou gradual ou difusa.
- Horizonte C ou Cr: textura arenosa ou média ou argilosa; consistência úmida solta ou friável ou muito friável; contato lítico dentro dos primeiros 50 cm de profundidade. O material é representado pela rocha pouco alterada ou rocha sã, excluem-se materiais como os dos horizontes petrocálcico, litoplíntico, duripã e fragipã.
- No segundo nível (subordem): (L) Litólicos

ORGANOSSOLOS (O) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: horizonte hístico > 60 cm de espessura se pelo menos 75% do material é tecido vegetal excluindo as partes vivas; diferentes espessuras quando o solo está saturado por água no máximo 30 dias consecutivos/ano no período chuvoso: O ≥ 20 cm se existir contato lítico ou ≥ 40 cm quando ocorre horizonte A ou B ou C; ou ≥ 40

cm se existe H hístico; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou sub angular, pequena, fraca; consistência úmida friável ou muito friável; transição clara e plana.

- Horizonte C: gleizado; textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura em blocos ou maciça, média, fraca ou moderada; consistência úmida friável ou firme; espessura dos horizontes O (ou H) + C > 200 cm.
- No segundo nível (subordem): (J) Tiomórficos ou (O) Fólicos, ou (X) Háplicos quando não são Tiomórficos nem Fólicos.

VERTISSOLOS (V) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: moderado; textura média ou argilosa ou muito argilosa, mínimo 30% de argila; estrutura em blocos ou granular ou prismática, média ou grande, moderada ou forte; consistência úmida firme ou extremamente firme; transição clara e plana.
- Horizonte C: vértico, dentro dos 100 cm iniciais desde a superfície; textura média ou argilosa ou muito argilosa, mínimo 30% de argila; estrutura em blocos ou prismática ou cuneiforme ou paralelepédica, média, moderada ou forte; consistência úmida firme ou extremamente firme; contato lítico ausente; slickensides evidentes; fendas no período seco de no mínimo 50 cm de profundidade e 1 cm de largura; profundidade dos horizontes A+C de 50-200 cm.
- No segundo nível (subordem): (G) Hidromórficos ou (E)Ebânicos; ou (X) Háplicos quando não são Hidromórficos, nem Ebânicos.

IV. Solos minerais com ausência do horizonte B, sequência A-R.

NEOSSOLOS (R) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: qualquer tipo de horizonte superficial; textura arenosa ou média ou argilosa; estrutura granular ou bloco sub angular, pequena ou média, fraca ou moderada; consistência úmida friável; transição clara ou abrupta e plana; rocha de qualquer tipo de rocha, exceto calcário concomitantemente abaixo do horizonte A chernozêmico.
- No segundo nível (subordem): (L) Litólicos

V. Solos minerais com ausência do horizonte B, sequência A-F.

PLINTOSSOLOS (F) Primeiro nível (ordem)

- Horizonte A: textura média ou argilosa ou muito argilosa; estrutura granular ou em blocos média, pequena ou média, fraca ou moderada; consistência úmida friável; transição abrupta ou clara e plana.
- Horizonte C: concrecionário ou litoplântico nos 40 cm iniciais desde a superfície.
- No segundo nível (subordem): (F) Pétricos (F) ou (X) Háplicos quando não são Pétricos.
- Quarto nível (típico ou intermediário): típico quando no mesmo perfil todas as características morfológicas e/ou químicas e/ou mineralógicas pertencem ao conceito central de uma mesma classe de solo; intermediário quando no mesmo perfil ocorrem características de duas classes de solo.

LITERATURA RECOMENDADA

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 3 ed. Rio de Janeiro. 2013. 353p

MENDONÇA, M.L & SANTOS, H.G. Os solos que cultivamos. São Paulo (SP). DBO Agrotecnologia. p 6-10. 2011.

PRADO, H. Atalho pedológico para classificar solos no campo. Piracicaba. 2014. 62p.

PRADO, H. Pedologia fácil. < www.pedologiafacil.com.br > Acesso em: 03 jul 2014.

Solos antropogênicos da Amazônia

Tony Jarbas da Cunha *In memoriam*

Um dos melhores exemplos em qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) são os solos antropogênicos da Amazônia (Figura 1), popularmente conhecidos como Terra Preta de Índio. Estes solos foram formados pelo 'homem' pré-histórico, embora, ainda, não haja opinião consolidada se a ação humana na formação desses solos era intencional.



Figura 1. Terra Preta de Índio.

A fração mais abundante das substâncias húmicas em Terras Pretas é a humina. As Terras Pretas, entretanto, tem uma maior proporção de carbono na fração ácidos húmicos, contrariamente aos solos não antrópicos, que tem uma maior proporção de carbono na fração dos ácidos fúlvicos. Assim, nas Terras Pretas, predominam as frações húmicas que são convencionalmente consideradas quimicamente mais estáveis (ácidos húmicos e humina), em função da maior presença de grupamentos aromáticos e de anéis benzênicos, do maior grau de polimerização e menor susceptibilidade ao ataque microbiano.

A variabilidade da distribuição das três frações (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) das substâncias húmicas dentro de manchas de Terra Preta, entretanto, é grande, sendo a maior a variabilidade da fração ácidos fúlvicos, e a menor da humina. Esta variabilidade é, provavelmente, devido à própria origem antrópica destes solos, devido ao depósito irregular, entre outros, de materiais carbonizados.

Os ácidos húmicos das Terras Pretas são mais resistentes a termodegradação, comparando-se com os ácidos húmicos de solos não antrópicos e expresso pelo índice termogravimétrico (TGI). Esta característica indica que os ácidos húmicos dos solos antropogênicos têm maior proporção de elementos estruturais estáveis, como um núcleo aromático condensado, comparado com ácidos húmicos de solos não antropogênicos (Cunha, 2005). O índice de aromaticidade (IA) obtido pela técnica de espectroscopia no infravermelho e a distribuição de carbono entre os elementos estruturais nos ácidos húmicos medidas por ressonância magnética nuclear de ^{13}C (Tabela 1) confirmam a maior proporção de estruturas aromáticas em ácidos húmicos de Terras Pretas.

Tabela 1. Índices que descrevem a composição e propriedades físico-químicas dos ácidos húmicos das Terras Pretas de Índio (TPI).

	ITG	IA	ALIFÁTICA	AROMÁTICA
TPI	3,2a	0,86a	64b	36a
Não TPI	2,3b	0,77b	75a	25b

TPI: Terra Preta de Índio; ITG: Índice termogravimétrico, Índice de aromaticidade

FONTE: Cunha (2005)

Os ácidos húmicos das Terras Pretas são desta forma, mais estáveis e, ao mesmo tempo, possuem maior reatividade química, do que os ácidos húmicos de solos adjacentes não antropogênicos. Assim, pelas suas características físico-químicas e estruturais, tão desejadas em solos tropicais, possibilitam uma maior acumulação de carbono e maior fertilidade e produtividade aos solos na mesma região, onde solos sem essa matéria orgânica são, muitas vezes, obstáculos à produção agrícola sustentável.

LITERATURA RECOMENDADA

CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; MARTIN-NETO, L.; REZENDE, M. O. O.; CANELAS, L. P.; BENITES, V. M. Spectroscopy Characterization of Humic Acids Isolated from Amazonian Dark Earth Soils (Terra Preta de Índio). Chapter 20. In: WOODS, W. I.; TEIXEIRA, W. G.; LEHMANN, J.; STEINER, C. WINKLERPRINS, A., REBELLATO, L. (Org.) Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision, 2009, p. 363-372. CUNHA, T. J. F. Ácidos húmicos de solos escuros da Amazônia (Terra Preta de Índio). 2005. 118 f. Tese de Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

Composição Mineral do Solo

Osni José Pejon

Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

1. INTRODUÇÃO

Os minerais constituem a parte fundamental da fase sólida dos solos e representam em torno de 50% do seu volume. Propriedades como resistência mecânica, deformabilidade, reatividade química, entre muitas outras, são diretamente influenciadas pelo conteúdo mineral do solo. A distribuição granulométrica das partículas define a textura dos solos, com diferentes proporções de areia, silte e argila e o seu arranjo e tipos de ligações definem a sua estrutura. A textura e a estrutura têm importante papel nos índices físicos dos solos, tais como sua porosidade, índice de vazios, densidade, entre outros, que condicionam o fluxo de ar e água, permitem a fixação de raízes e determinam diversos usos de engenharia, como suporte de fundações, instalação de equipamentos ou suporte para estradas. A composição mineralógica dos grãos componentes dos solos vai conferir diferentes propriedades químicas, de vital importância para a vegetação e o manejo agrícola, além de ter implicações ambientais.

Os solos se originam a partir de modificações que ocorrem nas rochas como consequência dos processos da geodinâmica externa da Terra. Estes processos, conhecidos como intemperismo, atuam no sentido de promover a adaptação da mineralogia das rochas às condições superficiais da crosta terrestre (ver Capítulo 3). Portanto, a fase sólida que constitui os solos é formada, predominantemente, por minerais ou fragmentos de rocha que podem ser herdados das rochas originais (minerais primários) ou serem produtos de neoformação (minerais secundários). Entre os produtos minerais neoformados mais importantes estão os argilominerais, que são alumino-silicatos hidratados que fazem parte da maioria dos solos.

Neste processo de modificação das rochas nas condições superficiais se inter-relacionam o ciclo das rochas, o ciclo hidrológico e o ciclo biogeoquímico. Na formação dos solos, os minerais mais resistentes ao intemperismo tendem a persistir e a se incorporar aos solos, enquanto aqueles mais instáveis se modificam ou se decompõem, liberando elementos químicos que são carregados pela água ou são incorporados a estrutura cristalina de outros minerais, como os argilominerais.

De toda maneira, ocorre uma redução gradual de massa das rochas originais, devido à perda de constituintes químicos, o que conduz quase sempre ao aumento da porosidade e a diminuição da densidade e da resistência da rocha. Consequentemente, a fase sólida nos solos tende a ocupar em torno de 50% do seu volume, sendo o restante representado, principalmente, por vazios entre os grãos minerais. Estes vazios podem estar preenchidos por ar ou água em diferentes proporções. Das relações entre o tamanho, composição e distribuição da fase sólida e os vazios decorrem diversas propriedades físicas e químicas dos solos, tais como: condutividade hidráulica, resistência mecânica, plasticidade, deformabilidade, disponibilidade de nutrientes para as plantas, retenção de contaminantes, entre outras.

Com a interação superficial é comum a incorporação de matéria orgânica, proveniente da decomposição de material biológico, seja vegetal ou animal, que pode vir a compor também o solo em diferentes proporções. Em ambientes tropicais a quantidade de matéria orgânica presente nos solos em geral é reduzida e concentrada no horizonte superficial (Horizonte A). Somente em condições mais particulares dá-se a formação de solos orgânicos com alta porcentagem de matéria orgânica. No entanto, neste capítulo iremos tratar somente da fase sólida composta por minerais.

2. MINERAIS MAIS COMUNS NOS SOLOS

Minerais nada mais são do que compostos ou elementos químicos que ocorrem de forma inorgânica e natural e tem estrutura interna ordenada (Dana & Hurlbut, 1983). Os minerais são os componentes formadores das rochas e, em decorrência disto, são os responsáveis pelo arcabouço sólido do Planeta Terra, denominado de Crosta. Não por acaso, a composição química dos minerais reflete a abundância geral de elementos químicos na crosta terrestre, com amplo predomínio de três elementos químicos, oxigênio, silício e alumínio (Tabela 1). Portanto, os minerais mais abundantes nas rochas e também nos solos pertencem ao grupo dos silicatos. Para que se possa melhor entender os minerais presentes nos solos é necessário conhecer um pouco mais sobre a sua formação e classificação.

Tabela 1. Composição química média da crosta terrestre.

Elementos químicos	% em peso	% em volume
O	46,6	91,77
Si	27,7	0,80
Al	8,1	0,76
Fe	5,0	0,68
Ca	3,6	1,48
Na	2,8	1,60
K	2,6	2,14
Mg	2,1	0,56
Total	98,5	99,79

FONTE: Leinz e Amaral (1978)

2.1. Origem e classificação dos minerais

Os minerais se originaram primordialmente do resfriamento e consolidação do magma, constituindo uma série de cristalização contínua e outra descontínua conhecida como série de Bowen (Ernst, 1971). Os minerais se formam como resposta às condições de pressão e temperatura e composição do magma. Qualquer modificação posterior, seja por processos metamórficos ou de intemperismo pode conduzir a transformações e a geração de novos minerais. Processos de precipitação e cristalização a baixa temperatura, a partir de soluções salinas aquosas, também podem constituir importante fonte de minerais, principalmente na formação das rochas sedimentares. Precipitações a partir de soluções de vapor também podem ocorrer, mas são menos importantes em termos de formação de minerais.

Desta forma, os minerais predominantes nos solos serão aqueles que, herdados da rocha de origem (minerais primários), resistiram aos processos de intemperismo até aquele momento e os minerais secundários, que são aqueles modificados ou formados em decorrência da atuação dos processos intempéricos. A série de Goldich (Figura 1) mostra que os minerais que se cristalizam primeiro na série de Bowen, conseqüentemente são também os primeiros a se alterar no ambiente superficial, em função da grande diferença nas condições físico-químicas reinantes na superfície terrestre em relação ao seu ambiente de formação.

Portanto, os minerais que estarão presentes nos solos dependem da mineralogia da rocha original e dos fatores que controlam o intemperismo (ver cap. 3). Em ambientes tropicais, como o que predomina na maior parte do Brasil, há um intemperismo químico bastante intenso o que tende a produzir solos bastante evoluídos do ponto de vista mineralógico. Entende-se por solo evoluído aquele em que restam poucos minerais primários e predominam minerais secundários, bem adaptados as condições ambientais em que estão inseridos.

2.2. Classificação dos minerais

Diversos esquemas de classificação podem ser usados, no entanto há um consenso entre os mineralogistas que a composição química semelhante confere aos minerais propriedades semelhantes e, associada a estrutura cristalina, permite uma adequada classificação. Assim sendo, os minerais são divididos inicialmente em classes, de acordo com o grupo aniônico predominante e em seguida subdivididos de acordo com a estrutura cristalina e similaridades químicas (Figura 2).

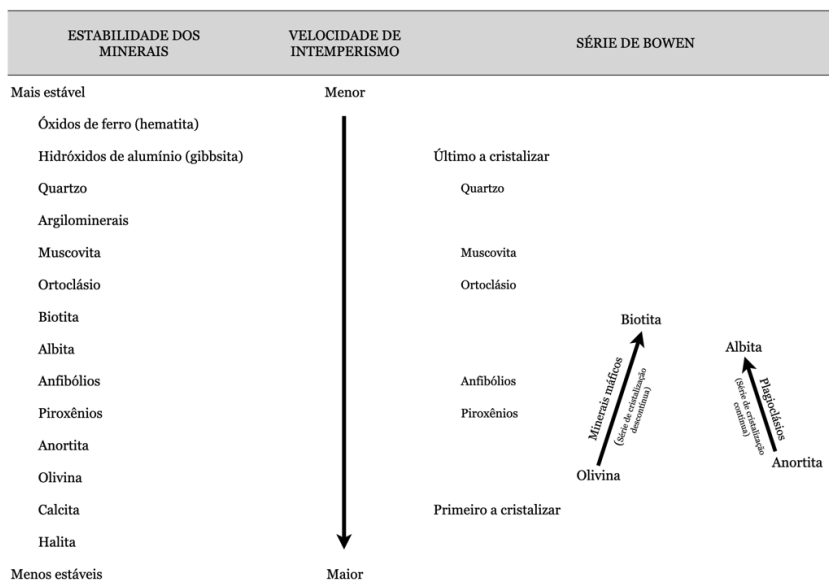


Figura 1. Ordem de estabilidade dos minerais frente aos processos intempéricos (Série de Goldich) e sua comparação com a série de cristalização de Bowen.

FONTE: Teixeira et. al (2008)

2.3. Minerais no compartimento solo

Como não poderia deixar de ser, os minerais mais comuns, tanto nas rochas como nos solos, pertencem a classe dos silicatos, que são compostos por cadeias de tetraedro de Si, O e Al que se polymerizam para formar os diversos grupos (Tabela 2). Como referido anteriormente, também tendem a ser comuns nos solos os minerais mais estáveis nas condições superficiais, ou seja, pode-se dizer que a presença de minerais no solo ocorre segundo a Série de Goldich (Figura 1). Além disso, a composição e estabilidade química dos minerais são também importantes para sua permanência nos solos. Desta forma o quartzo, que pertence ao grupo dos tectossilicatos, apresenta baixa reatividade e consequentemente é resistente ao intemperismo químico, sendo, portanto, muito comum nos solos em diferentes ambientes ou climas. Por outro lado, o grupo dos feldspatos plagioclásios, apesar de ser abundante nas rochas ígneas, se altera quimicamente com facilidade, dando origem aos argilominerais e por isso é mais rara a sua presença nos solos.

Tabela 2. Classificação dos silicatos

Classe	Arranjo dos Tetraedros SiO ₄	Relação Si:O	Exemplo do mineral
Nesosilicatos	Isolados	1:4	Olivina (Mg,Fe) ₂ SiO ₄
Sorosilicatos	Duplo	2:7	Hemimorfita Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH).H ₂ O
Ciclossilicatos	Anéis	1:3	Berilo Be ₃ Al ₂ (Si ₆ O ₁₈)
Inossilicatos	Cadeias simples	1:3	Enstatita Mg ₂ (Si ₂ O ₆)
	Cadeias duplas	4:11	Tremolita Ca ₂ Mg ₅ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂
Filossilicatos	Folhas	2:5	Talco Mg ₃ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂
Tectossilicatos	Estruturas Tridimensionais	1:2	Quartzo SiO ₂
			Ortoclásio KAlSi ₃ O ₈

FONTE: Dana-Hurlbut (1983)

De particular importância na composição dos solos é o grupo dos filossilicatos, ao qual pertence a maior parte dos argilominerais, que conferem aos solos importantes e distintas propriedades. Os argilominerais, devido ao seu tamanho, em geral muito pequeno, alta superfície específica e por apresentarem a importante propriedade de trocas iônicas, estão relacionados a diversas propriedades dos solos, que vão desde a disponibilidade de nutrientes e água para as plantas até

implicações ambientais e na engenharia civil. Podem ocorrer ainda, como minerais secundários, silicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, além de carbonatos de cálcio e de magnésio.

Os demais componentes minerais dos solos, devido a maior estabilidade, comportam-se como partículas sólidas praticamente inertes, dentro de certos limites. Sua função e importância, nos solos, relacionam-se mais com o tamanho, forma e distribuição das partículas. Os argilominerais, dada a sua abundância e importância serão a seguir estudados com um pouco mais em detalhe.

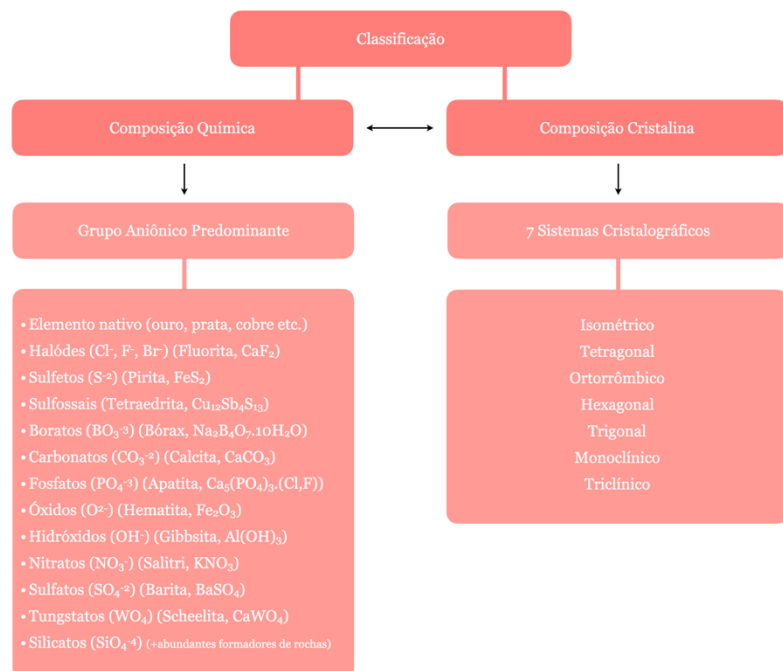


Figura 2. Classificação dos minerais quanto à composição química e estrutura cristalina.

FONTE: Dana–Hurlbut (1983)

2.4. Argilominerais

Segundo a Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIEPA) e a Clay Mineral Society (CMS), os argilominerais são compostos químicos de origem natural, pertencentes predominantemente ao grupo dos flossilicatos e que apresentam plasticidade quando umedecidos e que endurecem ao secar ou serem aquecidos (Guggenheim and Martin, 1995). Embora os argilominerais tenham, com frequência, tamanhos bastante reduzidos (< 0,002 mm), não há, em sua definição, uma limitação quanto ao tamanho.

É importante fazer a distinção entre o termo granulométrico argila, que se refere a partículas componentes do solo com diâmetros médios inferiores a 0,002 mm (escala ABNT - Ver boxe temático), em relação aos argilominerais. Embora na fração granulométrica argila predominem argilominerais, em princípio é possível que ocorram outros minerais. Do mesmo modo é comum ocorrerem partículas de argilominerais na fração silte, que é maior que a fração argila.

Os argilominerais constituem o mais importante grupo de minerais secundários que se formam no ambiente superficial e são um dos principais produtos do intemperismo químico dos silicatos, conjunto de minerais mais abundantes nas rochas. Desta forma, em praticamente todo tipo de solo será encontrado, em alguma proporção, argilominerais. No entanto, o tipo de argilomineral, bem como sua porcentagem e distribuição vai depender da rocha de origem, das características do ambiente de formação e dos fatores de intemperismo atuantes.

2.5. Tipos de argilominerais e classificação

Segundo a nomenclatura recomendada pela "Association Internationale pour l'Étude des Argiles" (Gomes, 1986; Jeremias, 1991), os argilominerais são constituídos pelo agrupamento de átomos na forma de folhas, que se combinam em camadas. O conjunto de camadas estruturais básicas e dos espaços inter-camadas que se repetem, são denominados de unidades estruturais (Figura 3). Desta forma, a estrutura dos argilominerais resulta da combinação do empilhamento das folhas de tetraedros de silício e de octaedros de alumínio ou magnésio.

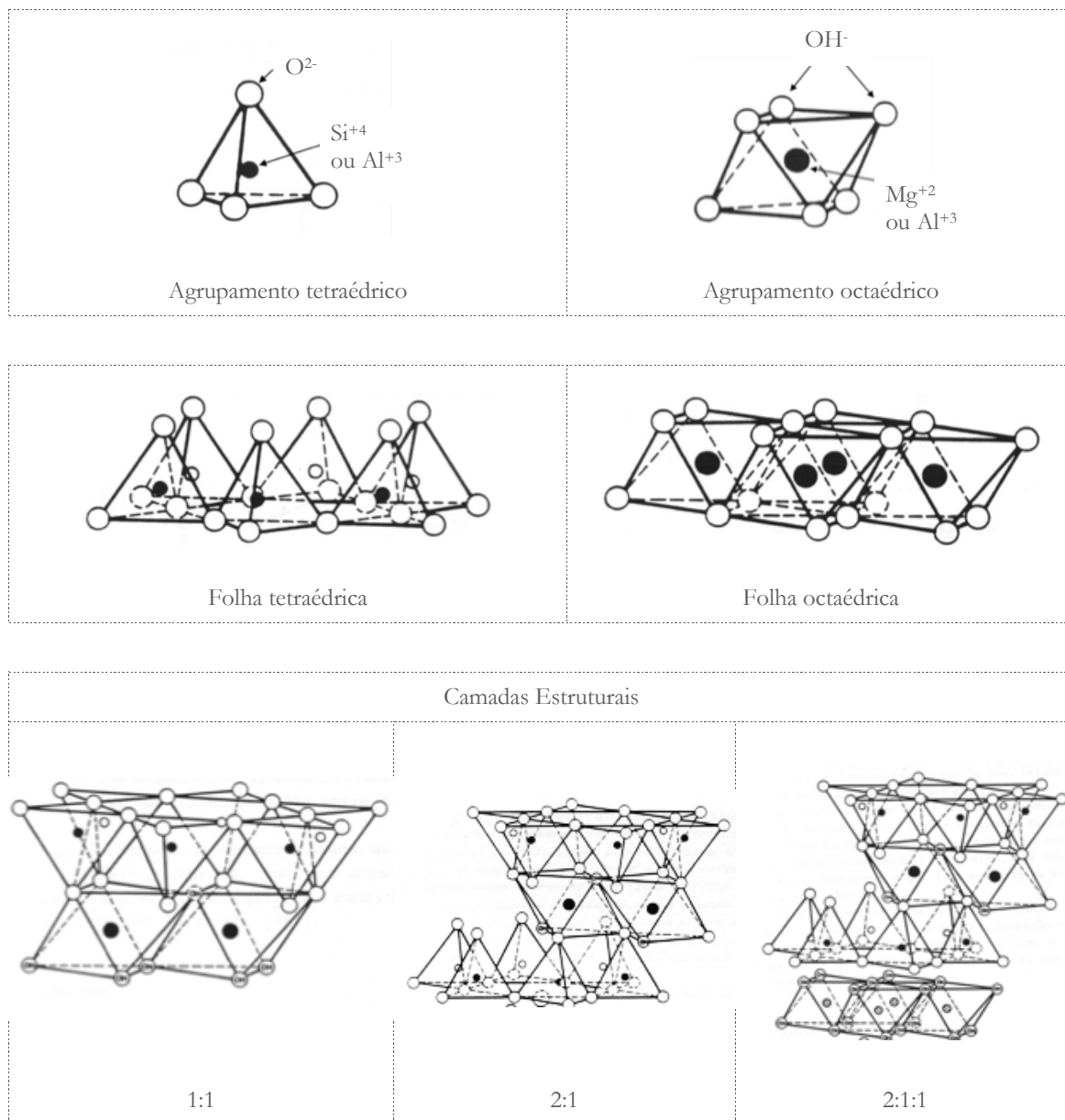


Figura 3. Estrutura dos argilominerais.

FONTE: Adaptado de Grim (1953) e Gomes (1986)

Os silicatos em camadas podem ser agrupados em arranjos 1:1, 2:1, 2:1:1, referindo-se ao número de folhas de tetraedros e de octaedros, que formam a célula unitária do argilomineral (Gomes, 1986). A Tabela 3 apresenta um apanhado dos principais grupos de minerais da classe dos filossilicatos, a qual pertencem os principais argilominerais, além de algumas variedades com baixa cristalinidade frequentemente associadas a fração argila.

2.5.1. Grupo da Caulinita (1:1)

As camadas do tipo 1:1, que resultam da combinação de uma folha tetraédrica com uma folha octaédrica, são características do grupo da caulinita e do talco-pirofilita. Segundo Carvalho (1997), a fórmula química estrutural da caulinita pode ser representada por $(OH)_8 Al_4Si_4O_{16}$. As camadas estruturais ligam-se entre si, por ligações de hidrogênio entre átomos O₂ e por grupos OH⁻ de planos atômicos justapostos (Gomes, 1986).

Os minerais do grupo da caulinita são pouco expansivos, porque não ocorre hidratação das camadas estruturais, devido à distância reticular ser muito pequena e a adsorção superficial ser reduzida. A adsorção superficial é incipiente, pois a estrutura é quase eletricamente neutra, por não ocorrer ou ocorrer muito pouca substituição isomórfica. Podem existir pequenas substituições de Al por Fe e/ou Ti nas variedades relativamente menos cristalinas (Grim, 1953). A haloisita contém água inter-camadas, possuindo um espaçamento basal de 1,0 nm, diferenciando-se da caulinita que é de 0,71 nm, apesar disto sua expansão também é limitada.

Os minerais do grupo da caulinita apresentam baixa capacidade de troca catiônica, da ordem de 1 a 10 cmol⁺/kg (Gillott, 1987). De acordo com Carvalho (1997), a caulinita é o argilomineral mais comum em solos residuais maduros, por ser estável, não caracteriza o solo como problemático, principalmente quanto a característica de plasticidade e expansão (solo medianamente plástico e com comportamento não expansivo). A capacidade de troca catiônica da caulinita é altamente dependente do pH, sugerindo que a substituição isomórfica não é a fonte predominante de carga (Mohamed et al., 2018). A área específica é limitada às superfícies externas e, portanto, é relativamente pequena, variando de 10 a 20 m² g⁻¹.

2.5.2. Grupo das Esmeclitas (2:1)

No modelo estrutural de base de uma montmorilonita pode-se observar que o déficit de carga, gerado pela substituição isomórfica nas folhas, é equilibrado pelos cátions inter-camadas (Auñon, 1990). As esmeclitas distinguem-se, pelo fato de apresentarem expansibilidade intracristalina, devido à água e líquidos orgânicos que penetrarem entre as camadas. Pode também haver contração acentuada, resultante da desidratação (Deer et al., 1966). A montmorilonita é a principal espécie das esmeclitas, que são representadas ainda pelas saponitas, ricas em Mg, hectoritas, ricas em Li e Mn, nontronita, rica em Fe e beidelite, rica em Al.

As partículas de montmorilonita são muito pequenas e finas, tendo uma grande área específica (podendo atingir 800 m²/g), conferindo-lhes alta plasticidade e um comportamento coloidal (Carvalho, 1997).

Tabela 3. Sistemática de classificação dos argilominerais.

I – MINERAIS CRISTALINOS			
(A) Estrutura em camadas			
Tipo de camada	Grupo (carga elétrica/fórmula unitária)	Subgrupo*	Espécies
2.1	Pirofilita – Talco	Tri	Talco Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
		Di	Pirofilita Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Esmectitas (0.2 < x < 0.6)	Tri		Saponita E ^{+0.33} Mg ₃ (Si _{3.67} Al _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
			Hectorita E ^{+0.33} (Mg _{2.67} Li _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
			Stevensita 2E ^{+2x} Mg _{3-x} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
	Di		Montmorilonita E ^{+0.33} (Al _{1.67} Mg _{0.33})Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
			Beidelite E ^{+0.33} Al ₂ (Si _{3.67} Al _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
			Nontronita E ^{+0.33} Fe ³⁺ ₂ (Si _{3.67} Al _{0.33})O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Vermiculitas (0.6 < x < 0.9)	Tri		Vermiculita E ^{+0.86} (Mg,Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
	Di		Vermiculita E ^{+0.86} Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ .nH ₂ O
Micas (x ~1)	Tri		Flogopita KMg ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
			Biotita K(Mg,Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mn) ₃ (Si,Al)O ₁₀ (OH) ₂
			Lepidolita K(Al,Li) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂

I – MINERAIS CRISTALINOS

(A) Estrutura em camadas

Tipo de camada	Grupo (carga elétrica/fórmula unitária)	Subgrupo*	Espécies
		Di	Muscovita $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ Paragonita $NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ Ilita $K_x(Al,Mg)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_{2-n}H_2O$ ($x < 1$)
2:1:1	Cloritas (x variável)	Tri	Mg-Clorita (clinocloro) $(Mg_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$ Fe-Clorita(chamosita) $(Fe^{2+}_5Al)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
		Di	Al-Clorita (sudoita) $(Mg_{3-x}Al_{2+x})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_8$ Al-Li-Clorita (coqueita) $(Al_4Li)(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$
1 : 1	Caulinita – Serpentina (x ~ 0)	Tri	Mg-Serpentina (antigorita, crisotila) $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ Mg-Al serpentina (amesita) $(Mg_2Al)(SiAl)O_5(OH)_4$ Fe-serpentina (cronstedita) $(Fe^{2+}_2 Fe^{3+})(SiFe^{3+})(SiFe^{3+})O_5(OH)_4$
		Di	Caulinita, diquita, nacrita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Haloisita (7Å) $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ Haloisita (10Å) $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$

(B) Estrutura em pseudo-camadas (fitas)

			Sepiolita $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ Paligorsquita $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$
--	--	--	---

II – MINERAIS NÃO CRISTALINOS OU FRACAMENTE CRISTALINOS

	Alofana	1~2	$SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$
	Imogolita	1~1,5	$SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2 \sim 3H_2O$

* Tri = Trioctaédrico ; Di = Dioctaédrico

FONTE: Gomes (1986)

Nas montmorilonitas, quando o Ca e o Mg são os cátions trocáveis predominantes, a expansão é menor, pois esta aumenta com a diminuição da valência do cátion. Segundo Gomes (1986), a natureza dos cátions intercalares influencia na quantidade de água absorvida. O número de camadas de água dependerá da natureza do cátion, tendo geralmente a montmorilonita cálcica duas camadas por malha unitária, com espaçamento interestrato de aproximadamente 1,55 nm e as sódicas uma (1,25 nm), duas (1,55 nm), três (1,9 nm) ou mais camadas por malha unitária (Deer et al., 1966). A capacidade de troca de cátions do grupo é da ordem de 80-150 cmol⁺/kg (Beaulieu, 1979). A capacidade de troca catiônica é apenas ligeiramente dependente do pH, na montmorilonita (Mohamed et al., 2018).

2.5.3. Grupo das Micas (2:1)

Dentre os minerais do grupo das micas, a mais frequentemente encontrada em solos e sedimentos é a illita. As illitas apresentam uma estrutura semelhante a das micas muscovitas, com um espaçamento basal de 1,0 nm (Grim, 1953). Estruturalmente é constituída por uma folha octaédrica intercalada a duas folhas tetraédricas, sendo as camadas estruturais ligadas por cátions monovalentes, normalmente K^+ .

A principal diferença da illita para a montmorilonita, é que a primeira não apresenta expansibilidade intracristalina, devido à forte atração eletrostática gerada pelos íons K^+ entre as camadas estruturais. Apesar disto, na montmorilonita K^+ ocorre expansibilidade intracristalina, pelo número menor de íons potássio e pela carga negativa estar localizada na folha octaédrica, e por isso, a maior distância dos íons K^+ , originando forças eletrostáticas mais fracas (Olphen, 1963). A illita somente manifesta sensibilidade à água em condições de extrema degradação, e isto ocorre devido a perda de íons K^+ das arestas expostas da partícula, tornando-a muito plástica.

Segundo Gomes (1986), a illita possui maior carga elétrica negativa por unidade de superfície do que a montmorilonita, e a carga negativa da illita está localizada na folha tetraédrica, ou seja, mais próxima dos cátions intercalares. Ao contrário, na montmorilonita a carga está mais concentrada na folha octaédrica. Assim, as forças estruturais inter-camadas na illita são mais fortes, e a água e outros líquidos polares dificilmente podem penetrar entre aquelas camadas. A capacidade de troca de cátions do grupo é da ordem de 10 - 40 $cmol^+/kg$ (Beaulieu, 1979).

2.5.4. Grupo das Cloritas (2:1:1)

O grupo das cloritas apresenta camadas do tipo 2:1 regularmente intercaladas com uma folha octaédrica (folha intercamada), onde o cátion coordenado pelas hidroxilas é normalmente o Mg^{2+} , podendo ser o Fe^{2+} ou o Al^{3+} e menos frequentemente o Li^+ (Gomes, 1986). Possui um espaçamento basal de 1,4 nm (Grim, 1953). Podem ser dioctaédricas, ditrioctaédricas e mais frequentemente trioctaédricas. De acordo com Gillott (1987), a capacidade de troca de cátions das cloritas é pequena, na ordem de 10 a 40 $cmol^+/kg$. Tal como acontece com a montmorilonita, a capacidade de troca catiônica é apenas ligeiramente dependente do pH (Mohamed et al., 2018).

2.5.5. Grupo das Vermiculitas (2:1)

As vermiculitas possuem, em geral, uma expansão mais limitada que a montmorilonita na presença de água e outras moléculas polares. Segundo Carcedo (1986), a vermiculita saturada com cátions bivalentes tem uma capacidade expansiva pouco menor que a da montmorilonita na presença de cátions bivalentes, sendo que para cátions monovalentes é variável, sendo semelhante no caso do Li , muito inferior para o Na e inexistente para o K .

A maior diferença entre a vermiculita e as esmectitas, é que as primeiras não expandem além de 1,5 nm (Loughnan, 1969 apud Jeremias, 1991). O espaçamento basal do grupo, varia entre 1,0 nm e 1,5 nm, dependendo do cátion de troca e diminui com a desidratação. Estes minerais argilosos apresentam uma alta capacidade de troca catiônica, que está num intervalo de 100 a 150 $cmol^+/kg$.

2.5.6. Grupo dos interestratificados

Devido a semelhança entre as estruturas básicas, pode ocorrer a intercalação de mais de um tipo de argilomineral, podendo ser interestratificações regulares ou irregulares (Brindley & Brown, 1980). Segundo estes autores, ocorrem com frequência os interestratificados: montmorilonita-clorita, montmorilonita-illita, clorita-vermiculita, illita-vermiculita-illita e vermiculita-clorita. Os interestratificados com potencial expansivo maior são os de montmorilonita-vermiculita, sendo que o comportamento do mineral interestratificado é ditado pelo componente mais ativo.

2.6. Minerais fracamente cristalinos

Estes minerais apresentam muito pouca ou nenhuma cristalinidade e estrutura desordenada, onde predominam ligações Si-O-Al. Os principais exemplos são a alofana, que apresenta forma esférica irregular com dimensões entre 3,5 a 5 nm e a imogolita, em geral em forma de tubos muito finos com 2 a 3 nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento. Estes materiais correspondem a fases instáveis que tendem a evoluir para fases cristalinas.

2.7. Óxidos e hidróxidos de Fe e de Al

Em ambientes tropicais, com solos altamente intemperizados, é comum a presença de grande quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe e de Al. Estes materiais constituem o resultado final do processo de intemperismo, no qual boa parte dos íons foram lixiviados, restando minerais muito estáveis nas condições superficiais de alteração. A gibsitita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), a Hematita (Fe_2O_3) e a Goetita (FeOOH), estão entre os minerais mais comuns presentes nos solos. Em regiões de solos derivados de rochas básicas, como o basalto ou diabásio, muito comuns na região sul do Brasil, é também frequente se encontrar a magnetita (Fe_3O_4), como um mineral herdado da rocha original.

2.8. Carbonatos

Os carbonatos são encontrados em solos derivados de rochas carbonáticas ou como precipitado químico atuando como cimento em alguns solos. Os minerais carbonáticos mais comuns nos solos são a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$). Ocorrem em geral na fração fina dos solos e são facilmente solubilizados, principalmente pela passagem de água acidificada.

3. FUNÇÃO DOS MINERAIS NO SOLO

Como já referido, os minerais compõem o esqueleto sólido dos solos e, conseqüentemente, o seu tamanho e distribuição influenciam sobremaneira nas propriedades exibidas por estes materiais. Aspectos como resistência, variações volumétricas, condutividade hidráulica, aeração, entre outras, são dependentes da textura e estrutura dos solos.

As propriedades químicas dependem em grande parte da reatividade da fase mineral e de suas propriedades, como já citado, a capacidade de troca catiônica e superfície específica são diretamente associados ao tipo de mineral presente.

3.1. Textura

A textura dos solos é definida em função da proporção relativa dos tamanhos de partículas componentes, que por sua vez é determinada com base no seu diâmetro efetivo e classificada em pedregulho, areia, silte e argila (ver boxe temático). Diferentes classificações texturais utilizam limites distintos para separar os diversos tamanhos de partículas, o que torna necessário que ao se classificar o solo quanto a textura se indique qual a classificação utilizada.

O predomínio de uma ou outra fração granulométrica pode controlar propriedades importantes dos solos. Predomínio das frações pedregulho e areia conferem ao solo uma drenagem rápida, aeração e porosidade elevada, mas pode levar a modificações volumétricas importantes em função do rearranjo das partículas. Por outro lado, solos com predomínio da fração argila podem ter propriedades bastante distintas, como por exemplo as variações de consistência e plasticidade com as mudanças de umidade. O tipo de argilomineral presente também pode alterar significativamente, mesmo para uma mesma porcentagem de argila, as propriedades do solo, tais como plasticidade, capacidade de troca catiônica e reatividade química. A Tabela 4 sumariza algumas propriedades importantes que se relacionam com as frações granulométricas.

Alguns minerais são mais comuns nas diferentes classes texturais, como mostrado na Figura 4. O quartzo é o mineral mais abundante na fração mais grosseira, associado a outros minerais primários resistentes ao intemperismo, enquanto os minerais silicatados secundários, representados principalmente pelos argilominerais, ocorrem predominantemente na fração argila. Minerais secundários, como óxidos e hidróxidos de Fe e Al ocorrem de maneira mais distribuída, com leve predomínio na fração silte e argila.

Tabela 4. Propriedades físicas relacionadas as frações granulométricas do solo.

Propriedade	Pedregulho	Areia	Silte	Argila*
Mudança de volume (do seco para úmido)	nenhuma	nenhuma	leve	pequena a grande (depende do argilomineral)
Resistência a tração				
Quando úmido	baixa	baixa	intermediária	alta
Quando seco	baixa	menor que úmido	maior que úmido	muito alta
Compressibilidade				
Quando úmido	muito baixa	muito baixa	intermediária	muito alta
Quando seco	muito baixa	muito baixa	baixa	intermediária a baixa
Plasticidade				
Quando úmido	nenhuma	leve	intermediária	muito alta
Quando seco	nenhuma	nenhuma	nenhuma	nenhuma
Porosidade				
	muito alta	alta	alta	muito alta
Permeabilidade				
	muito alta	alta	intermediária	muito baixa
Tamanho vazios				
	grande	intermediário	capilar	subcapilar
Forma partículas				
	arredondadas	arredondadas a angular	angular	laminar
Retenção de água				
	muito baixa	baixa	alta	muito alta

* As propriedades podem variar significativamente em função do tipo de argilomineral presente. Por exemplo, argilominerais do grupo das esmectitas são muito mais plásticos e expansivos que os do grupo das caulinitas

FONTE: Modificado de Selby (1993)

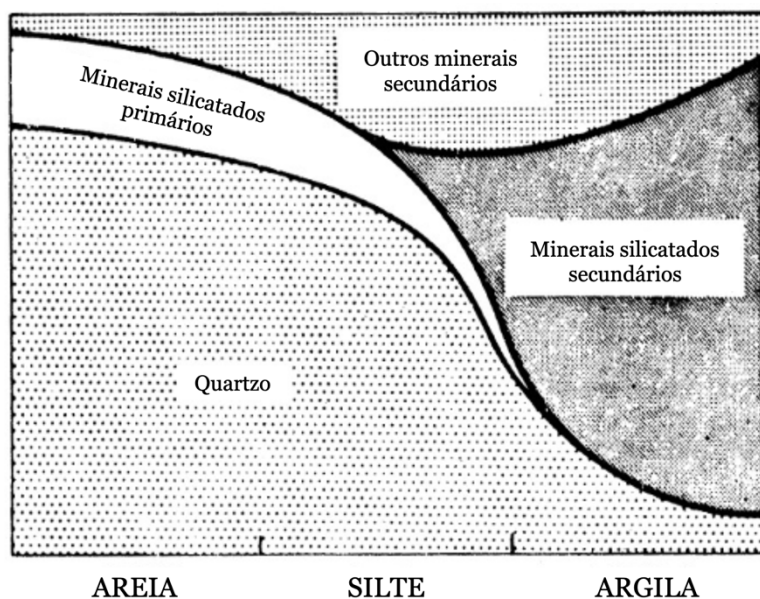


Figura 4. Composição mineralógica das frações granulométricas do solo.

FONTE: Brady (1989)

Desta forma, cada fração granulométrica apresenta características distintas que irão influenciar diretamente nas propriedades do solo, principalmente com relação à porosidade, área superficial, plasticidade e resistência. A seguir, são listadas as principais características das frações pedregulho, areia, silte e argila:

- **Pedregulho:** A fração pedregulho é caracterizada predominantemente por fragmentos de rocha. Quanto à mineralogia, esta é constituída por partículas de quartzo, feldspato e outros minerais.
- **Areia:** Esta fração pode ser subdividida em areia grossa, média e fina (em alguns sistemas de classificação, ela também aparece subdividida em “areia muito grossa” e “areia muito fina”). A areia dá a sensação de aspereza entre os dedos. As partículas que compõem esta fração são normalmente visíveis a olho nu, podendo ser arredondadas ou angulares. Os grãos de areia consistem geralmente de quartzo, podendo também ser formados por fragmentos de feldspato, micas e traços de minerais pesados (zircão, turmalina e horblenda). A fração areia apresenta alta unidade de massa e pequena área superficial. Outra característica importante é a baixa plasticidade. Esta propriedade depende do tipo de minerais presentes no solo e da quantidade de água. De forma geral, a fração areia apresenta poros maiores que as frações silte e argila.
- **Silte:** A fração silte consiste em partículas de dimensões intermediárias entre areia e argila, sendo estas consideradas microscópicas. A porção mais grosseira da fração silte apresenta características similares a da fração areia, enquanto a porção mais fina exibe propriedades semelhantes a da fração argila. A fração silte se apresenta suave e sedosa ao toque, quando esfregada entre os dedos. Esta fração apresenta área superficial e plasticidade maiores que as encontradas na fração areia, estas duas propriedades variam conforme a quantidade de partículas finas presentes no solo. Na fração silte os poros entre as partículas são menores que na fração areia, podendo reter mais água. Algumas frações de silte podem apresentar baixa plasticidade, coesão e capacidade de adsorção, sendo essas resultantes da adesão de filmes de argila à superfície destas partículas.
- **Argila:** Na maioria das classificações (MIT, USDA, ISSS, ABNT/NBR 6502, entre outras) esta fração é composta por partículas com tamanho inferior a 0,002 mm ($<2 \mu\text{m}$), sendo considerada coloidal. Nesta fração, muitas vezes, também são encontrados óxidos (de ferro e alumínio) e carbonato de cálcio. Os poros entre as partículas de argila são pequenos e irregulares, ocasionando lento movimento de água e ar. A fração argila é altamente reativa e apresenta maior influência sobre o comportamento do solo, principalmente devido a sua elevada área superficial e atividade físico-química. Quando úmida, a argila é pegajosa e pode ser moldada com facilidade, devido a sua alta plasticidade. Esta fração apresenta grande capacidade de adsorção de água. Nos solos argilosos, as propriedades como contração/expansão, resistência, plasticidade, capacidade de retenção de água e adsorção de elementos químicos, são dependentes do tipo e quantidade de argila presente no solo.

Estas quatro frações são divididas em duas classes principais: a) Porção Grosseira do Solo (formada por pedregulhos e areia) e b) Porção Fina do Solo (formada por silte e argila). A determinação destas duas classes (grosseira e fina) pode ser realizada por ensaios de peneiramento e sedimentação (análise granulométrica conjunta). O Boxe Temático explica como são realizadas tais determinações.

Após a realização do ensaio de granulometria conjunta, as percentagens das frações pedregulho, areia, silte e argila presentes no solo são obtidas a partir da curva de distribuição granulométrica. Esta curva mostra a variação do tamanho das partículas (a escala adotada está relacionada ao sistema de classificação que será empregado, no Brasil como já mencionado, é usado o da ABNT/NBR 6502/95) e a distribuição percentual destes tamanhos (Figura 5).

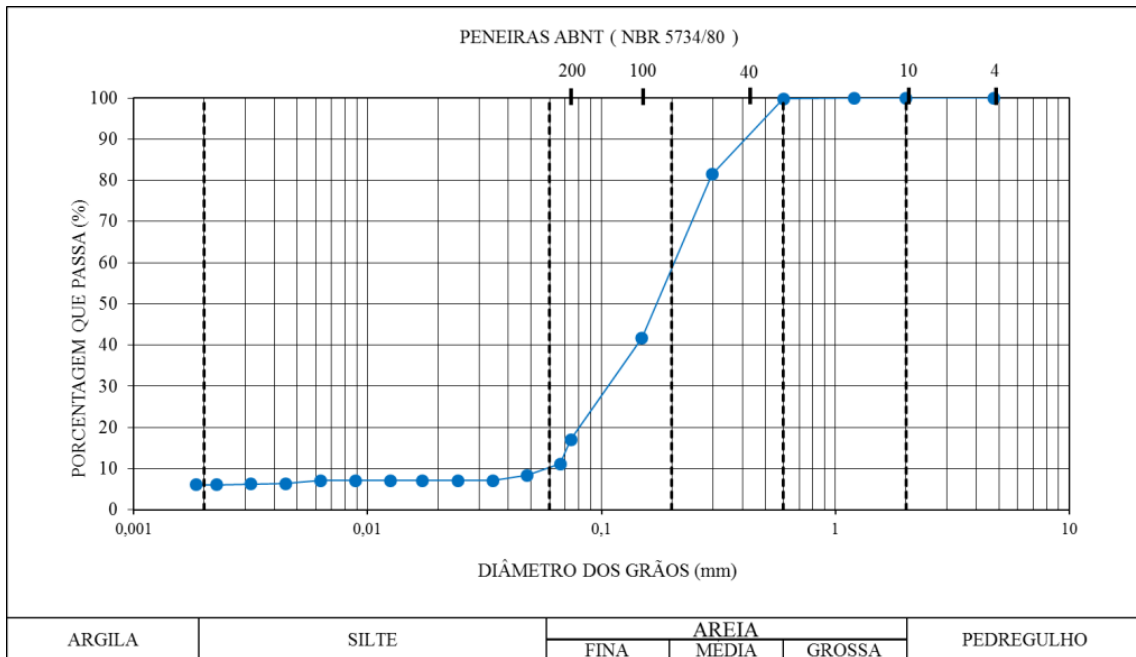


Figura 5. Curva de distribuição granulométrica.

A Figura 6 apresenta diferentes curvas de distribuição granulométrica, as quais indicam diferentes graduações do solo (Curva I – mal graduado; Curva II – bem graduado; Curva III – graduação regular).

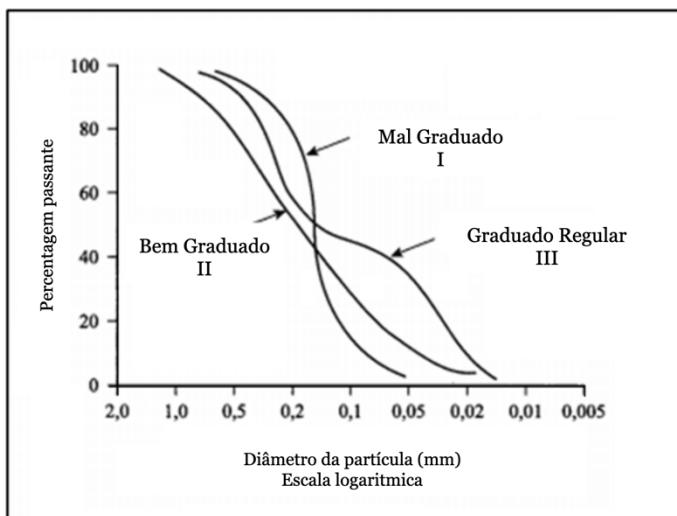


Figura 6. Curvas de distribuição granulométrica e graduação do solo.

FONTE: Modificado de Braja (2019)

Quando o solo é composto por partículas de um mesmo tamanho (exemplo: fração areia), o solo é classificado como “Mal Graduado” (Figura 6 – Classe I). Desta forma, a curva granulométrica do solo “Mal Graduado” será uniforme.

O solo classificado como “Bem Graduado” apresenta contínua distribuição das partículas em uma ampla faixa de tamanho (Figura 6 – Classe II), sendo composto por grãos finos e grossos. No caso do solo “Bem Graduado”, as partículas menores ocupam os vazios deixados pelos grãos maiores. Devido a esta ampla distribuição dos tamanhos da partícula, os solos classificados como “Bem Graduados” apresentam melhores condições de compactação e maior resistência.

Quando a granulometria do solo é descontínua, o mesmo é classificado como “Moderadamente Graduado ou Graduação Regular” (Figura 6 – Classe III). Em alguns casos pode ocorrer ausência de uma determinada faixa de tamanho.

3.2. Classes Texturais

Um solo, como já abordado, raramente é composto por um único tamanho de partícula. Na maioria dos casos, os solos são misturas de partículas de diversos tamanhos. Assim sendo, para um melhor detalhamento da textura do solo, é necessário empregar uma classificação que indique as principais frações. No sistema de classificação textural, os solos são classificados a partir do seu componente principal e secundário (exemplo: argila siltosa, argilo arenosa etc.).

A Figura 7 apresenta o diagrama triangular elaborado pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), comumente empregado na classificação textural do solo. Neste sistema de classificação o solo é dividido em 12 classes texturais.

Embora a classificação textural do solo seja simples, ela é totalmente baseada na distribuição granulométrica. Neste tipo de classificação, não são abordados aspectos como plasticidade e mineralogia, que são importantes para definir o comportamento do solo, dependendo do tipo da análise que está sendo realizada. Neste caso, outra classificação muito empregada, principalmente pelos engenheiros geotécnicos, é o sistema unificado de classificação do solo (SUCS), pois o mesmo além de abordar aspectos granulométricos, também aborda dados referentes à plasticidade do solo (Vargas, 1977).

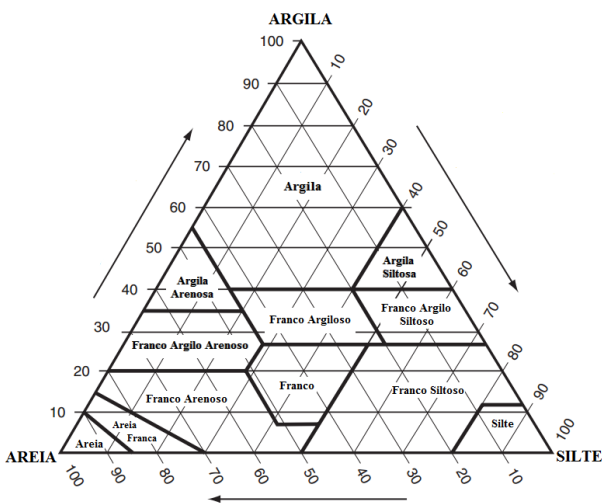


Figura 7. Diagrama triangular empregado na classificação textural do solo (USDA).

FONTE: Modificado de Hillel (2003)

3.3. Estrutura

Segundo Mitchel (2001 in Rowe 2001) a estrutura dos solos é o reflexo de vários aspectos, como a composição, história evolutiva, estado atual e condições ambientais. Portanto, a estrutura está em constante evolução, em função da interação dos componentes do solo com os diversos fatores atuantes. Mitchel (1993) apresenta uma extensiva descrição e discussão sobre a estrutura dos solos e sua implicação em diversas propriedades.

A estrutura ou fabric depende do tamanho e de como se dá o arranjo das partículas componentes do solo. Solos finos, predominantemente argilosos, terão sua estrutura ou arranjo altamente influenciado pelos argilominerais presentes e pelo ambiente de formação, enquanto que os solos mais grossos irão apresentar sua estrutura mais governada pela forma e tamanho das partículas e ambiente de formação.

3.3.1. Estrutura de solos finos

Partículas argilosas, em função do predomínio de cargas superficiais negativas, em ambiente aquoso tendem a interagir com água e os cátions presentes. Isto conduz a diferentes arranjos que geram estruturas distintas. Em ambientes com alta concentração salina a tendência é de formação de estruturas floculadas, enquanto em baixa concentração as partículas tendem a estar mais dispersas (Figura 8).

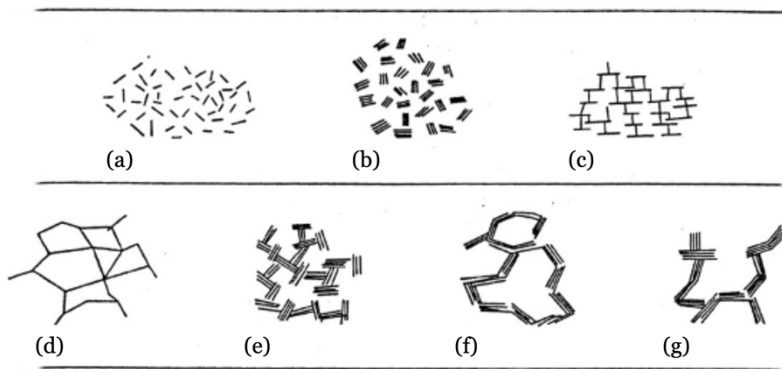


Figura 8. Associação de partículas argilosas: a) dispersa e defloculada, b) agregada face a face, mas defloculada c) floculada borda a face, d) floculada borda a borda, mas dispersa, e) floculada e agregada borda a face, f) floculada e agregada borda a borda e g) floculada e agregada borda a face e borda a borda.

FONTE: Mitchel (2001) in Rowe (2001)

3.3.2. Estrutura dos solos grossos

O material mais grosseiro, representado principalmente pelos pedregulhos e areias, é composto por minerais mais estáveis quimicamente que não apresentam propriedades eletrostáticas, nem coesão atuando entre eles. As propriedades físicas são função direta do tamanho e forma das partículas e principalmente do número e extensão dos contatos grão a grão. Os diversos arranjos podem conduzir a estruturas mais ou menos estáveis e com porosidades distintas em função também do “encaixe” das partículas de tamanho menor nos vazios deixados pelas maiores (Figura 9). A atuação de algum agente cimentante, como óxidos e hidróxidos de Fe e Al também pode contribuir para a estabilidade da estrutura, assim como a presença de argila.

3.4. Interações físico-químicas

Os solos, em função de sua composição mineralógica, podem apresentar alta reatividade com o meio. Esta propriedade surge em função de forças superficiais das partículas de argilominerais, que são responsáveis por hidratação superficial de íons e forças de atração e repulsão inter-partículas, conferindo aos solos uma reatividade importante.

3.4.1. Capacidade de troca de cátions (CTC)

Os argilominerais, devido principalmente a substituições isomórficas, quebras na estrutura ou por dissociações de radicais OH, passam a apresentar déficits de cargas elétricas, se constituindo, na maioria dos casos, em partículas carregadas negativamente. Em função disto, ocorre a atração de cátions e de moléculas de água à sua superfície e que permanecem ligados por forças relativamente fracas, permitindo a troca desses cátions com o meio. Esta propriedade, característica dos argilominerais, é denominada de capacidade de troca de cátions (CTC) e se constitui em uma das mais importantes propriedades dos solos, responsável pela disponibilidade de nutrientes para as plantas e retenção de diversos contaminantes que percolam o solo.

As cargas oriundas das substituições isomórficas são denominadas de cargas permanentes e não dependem do pH do meio, sendo características principalmente dos argilominerais do tipo 2:1, enquanto que as demais cargas são consideradas cargas variáveis por sofrerem influência do meio, principalmente do pH. Esta característica é de suma importância no manejo dos solos, seja para a parte agrícola ou no uso do solo para proteção ambiental ou na retenção de contaminantes. Na Tabela 5 pode-se observar a grande variação de CTC que ocorre entre alguns argilominerais e a diferença de cargas variáveis e permanentes. Em algumas situações específicas pode ocorrer também o aparecimento de uma capacidade de troca de ânion - CTA (Tabela 5).

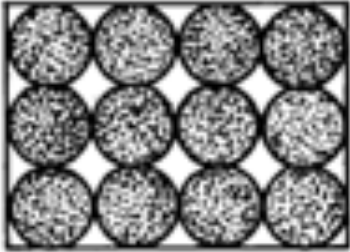


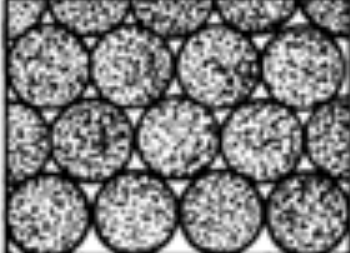

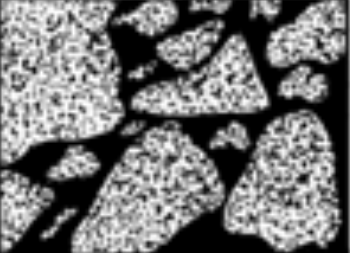
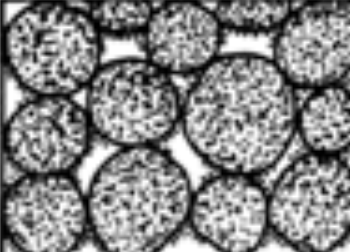





Estrutura Aberta, grãos bem selecionados e bem arredondado	Estrutura Aberta, forma dos grãos variada	Presença de Matriz
 <p data-bbox="260 622 563 678">Arranjo pouco compacto, grãos uniformes, (Porosidade 48%)</p>	 <p data-bbox="663 622 935 651">Tamanhos variados de grãos</p>	 <p data-bbox="1051 622 1331 651">Estrutura parcialmente aberta</p>
 <p data-bbox="260 1081 563 1137">Arranjo compacto, grãos uniformes, (Porosidade 26%)</p>	 <p data-bbox="663 1081 967 1137">Formas irregulares, sem orientação preferencial</p>	 <p data-bbox="1051 1081 1315 1137">Estrutura fechada, suporte pelos clastos</p>
 <p data-bbox="260 1534 563 1590">Arranjo pouco compacto com pontes de argila entre grãos de tamanhos variados.</p>	 <p data-bbox="743 1534 855 1563">Imbricado</p>	 <p data-bbox="1051 1534 1362 1563">Estrutura Fechada, suporte pela matriz</p>
 <p data-bbox="384 1796 440 1825">Grãos</p>	 <p data-bbox="767 1796 831 1825">Vazios</p>	 <p data-bbox="1150 1796 1214 1825">Matriz</p>

Figura 9. Exemplos de estruturas em solos grossos.

FONTE: Modificado de Selby (1993)

Tabela 5. Capacidade de troca de cátions (CTC) e ânions (CTA)

Material	CTC (cmol ⁺ /kg)			CTA (cmol ⁺ /kg)
	Permanente	Variável	Total	
Montmorilonita	112	6	118	1
Vermiculita	85	0	85	0
Ilita	11	8	19	3
Haloisita	6	12	18	15
Caulinita	1	3	4	2
Gibbisita	0	5	5	5
Goethita	0	4	4	4
Alofana	10	41	51	17

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo procurou-se mostrar a importância dos minerais em todas as propriedades presentes nos solos. Aspectos como a composição mineralógica e a distribuição granulométrica das partículas conferem aos solos distintas características que tem aplicação direta, seja na sua utilização ou mesmo na sua preservação.

Como demonstrado, propriedades como plasticidade, movimento de água, resistência, deformabilidade, fertilidade, entre tantas outras são condicionadas pela fase mineral presente nos solos.

Desta forma, para o correto uso e ocupação do solo é de fundamental importância o conhecimento da fase mineral presente. Alguns solos, como os mais arenosos, por exemplo, são altamente susceptíveis a erosão, enquanto que alguns solos argilosos podem ser altamente expansivos, a depender do argilomineral predominante. Por outro lado, a alta reatividade química de alguns solos, pode permitir seu uso em barreiras protetoras ao fluxo de contaminantes, principalmente na retenção de cátions metálicos.

Longe de esgotar o tema, este capítulo teve por objetivo principal reafirmar a importância do conhecimento mineralógico dos solos para o entendimento adequado de suas propriedades físico-químicas e de engenharia.

LITERATURA RECOMENDADA

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT/EB 22 (NBR 5734). Peneiras para ensaio. Rio de Janeiro. 1980.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). ABNT/MB 32 (NBR 7181). Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 1984.
- AUÑON, J.S. Factores físico químicos y mineralógicos que intervienen en el hinchamiento de las arcillas. *Ingeniería Civil*, 73, 1990. pp. 29-39.
- BEAULIEU, J. Identification géotechnique de matériaux argileux naturels par la mesure de leur surface au moyen du bleu de méthylène. Thèse de doctorat de 3^e cycle, Univ. de Paris-Sud, Orsay, 1979. 133 p.
- BRADY, N.C. *Natureza e Propriedades dos Solos*. Livraria Freitas Bastos S.A. Rio de Janeiro. 7^a ed. 1989. 878 p.
- BRAJA, M. DAS. *Fundamentos de engenharia geotécnica*. 9^a Edição. Cengage. 2019. 712p.
- BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. eds. X-ray diffraction procedures for clay mineral identification. In: BRINDLEY, G.W. ; BROWN, G. edits. *Crystal Structures of Clay Minerals and Their x-ray Identification*. London – Mineralogical Society , 1980. p.305-359.
- CARCEDO, F.J.A.; GIJON, M.F.; MAZO, C.O.; RODRIGUEZ, J.L.S. Mapa predictor de riesgos por expansividad de arcillas en España a escala 1:1.000.000. Série: Geologia Ambiental. Instituto Geológico y Minero de España. Madrid. 1986. 64p.
- CARVALHO, J. B. Q. *Fundamentos da Mecânica dos Solos*. 1 ed., Campina Grande - Paraíba, Ed. Marcone. 1997. 310 p.
- DANA, J.D.; HURLBUT, C.S. (1983). *Manual de Mineralogia*. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, Brasil. 642 páginas.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1966). *Minerais constituintes das rochas - Uma Introdução*. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 558 p
- ERNST, W.G. *Minerais e Rochas*. Serie de Textos Básicos de Geociência. Editora Edgard Blücher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo. 1971. 162 p.

- GOMES, C.F. Argilas – o que são e para que servem. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. 457 p.
- GRIM, R. E. Clay Mineralogy. New York: McGraw-Hill. 1953. 384 p.
- GUGGENHEIM, S.; MARTIN, R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays and Clay Minerals, 1995, v. 43, 2:255-256.
- HILLEL, D. Introduction to environmental soil physics. Elsevier. 2003. 494 p.
- JEREMIAS, F.T.S.A.A. Dissertação de Mestrado. Universidade Nova Lisboa. 1991. 222 p..
- LEINZ, V.; AMARAL, S.E. Geologia Geral. Companhia Editora Nacional. São Paulo. 1978. 397 p.
- MITCHELL, J.K. Fundamentals of Soil Behavior. 2nd Edition, N.York , John Wiley & Sons, 1993. 437 p.
- MITCHELL, J.K. Physicochemistry of soils for Geoenvironmental Engineering. In Rowe, R.K. ed. Geotechnical and Geoenvironmental Engineering Handbook. Kluwer Academic Publishers. Boston. 2001. pp. 691 – 710.
- MOHAMAD, A. M. O.; PALEOLOGOS, E. K.; RODRIGUES, V. G. S.; SINGH, D. N. Fundamentals of geoenvironmental engineering - Understanding soil, water, and pollutant interaction and transport. Elsevier. 2018. 688p.
- OLPHEN, H. Van An introduction to clay colloid chemistry. Interscience Publ., New York. 1963. 301 p.
- SELBY, M.J. Hillslope Materials and Processes. Oxford University Press Inc., New York. 1993. 451 p.
- TEIXEIRA, W. Decifrando a Terra. Companhia Editora Nacional, São Paulo, Brasil. 2008. 557 p.
- VARGAS, M. Introdução à Mecânica dos Solos. Editora MacGraw-Hill do Brasil, Ltda. São Paulo. 1977. 509 p.

Classificação textural de um solo: análise granulométrica

Oscar dos Santos Neto

Como já referido, a textura de um solo está relacionada ao tamanho ou diâmetro efetivo de suas partículas componentes, como a argila, o silte a areia e o pedregulho, pois o solo é uma mistura em proporções variadas desses materiais. A determinação desses diâmetros possibilita identificar e classificar o solo quanto a textura a partir de sua distribuição granulométrica. Esse estudo implica a utilização de alguns métodos quantitativos de análise. Existem vários processos para se obter a distribuição granulométrica dos solos, entre eles podem ser citados a análise por difração de laser, atenuação de raios X, peneiramento, análise granulométrica conjunta etc. O mais comum e mais utilizado dentre esses métodos de análise é o ensaio de análise granulométrica conjunta que no Brasil foi normatizado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (NBR 7181, 2016).

Esta norma descreve os procedimentos para se executar o ensaio de análise granulométrica através de peneiramento ou por uma combinação do peneiramento e de sedimentação. O sucesso dessa análise depende especialmente de uma correta preparação da amostra para que se tenha uma perfeita dispersão de todos os seus agregados em partículas primárias, sem quebrá-las.

A amostra, depois de ter sua massa e seu teor de umidade determinados, recebe uma quantidade de agentes dispersantes ou defloculantes para que suas partículas sejam individualizadas e assim possam ser medidas. Com

o intuito de melhorar o efeito de dispersão dos grãos, utiliza-se um aparelho dispersor por um determinado período (Figura 1.A). O material é então lavado em uma peneira e o material de diâmetro superior a 0,075mm (fração areia) depois de seca, é submetido a peneiramento em uma série-padrão de peneiras (Figuras 1.B), com o auxílio de um vibrador mecânico (Figura 1.C). Para a análise granulométrica conjunta, que inclui a sedimentação, além do peneiramento, a solução solo-defloculante que passou na peneira, depois de dispersada, é vertida em uma proveta de 1000 ml de capacidade, cujo volume é completado com água destilada (Figura 1.D). Após a agitação dessa solução por 1 minuto, insere-se então um densímetro onde são realizadas leituras de densidade da solução, correspondentes aos tempos de sedimentação. Esse processo é utilizado para que se possa determinar as porcentagens de finos da amostra, compreendendo os siltes e as argilas, bem como determinar seus diâmetros equivalentes através da Lei de Stokes. Os resultados da sedimentação e do peneiramento nos possibilitam construir a Curva de Distribuição Granulométrica (Figura 5, Capítulo 5).

A interpretação dos resultados obtidos é feita mediante comparação com escalas granulométricas padrão. Existem diversos sistemas de classificação, como mostrado na Tabela 1, o que conduz a necessidade de indicar qual a escala que se está utilizando. No Brasil, a escala granulométrica mais utilizada na área de engenharia é definida pela NBR-6502 (ABNT, 1995).

Tabela 1. Sistemas de classificação granulométrica

SISTEMA DE CLASSIFICAÇÃO	TAMANHO DAS PARTÍCULAS (mm)			
	PEDREGULHO	AREIA	SILTE	ARGILA
MIT	> 2,00	2,00-0,06	0,06-0,002	< 0,002
USDA	> 2,00	2,00-0,05	0,05-0,002	< 0,002
ISSS	> 2,00	2,00-0,02	0,02-0,002	< 0,002
ASTM	> 4,75	4,75-0,075	0,075-0,005	< 0,005
ABNT/NBR 6502/95	> 2,00	2,00-0,06	0,06-0,002	< 0,002

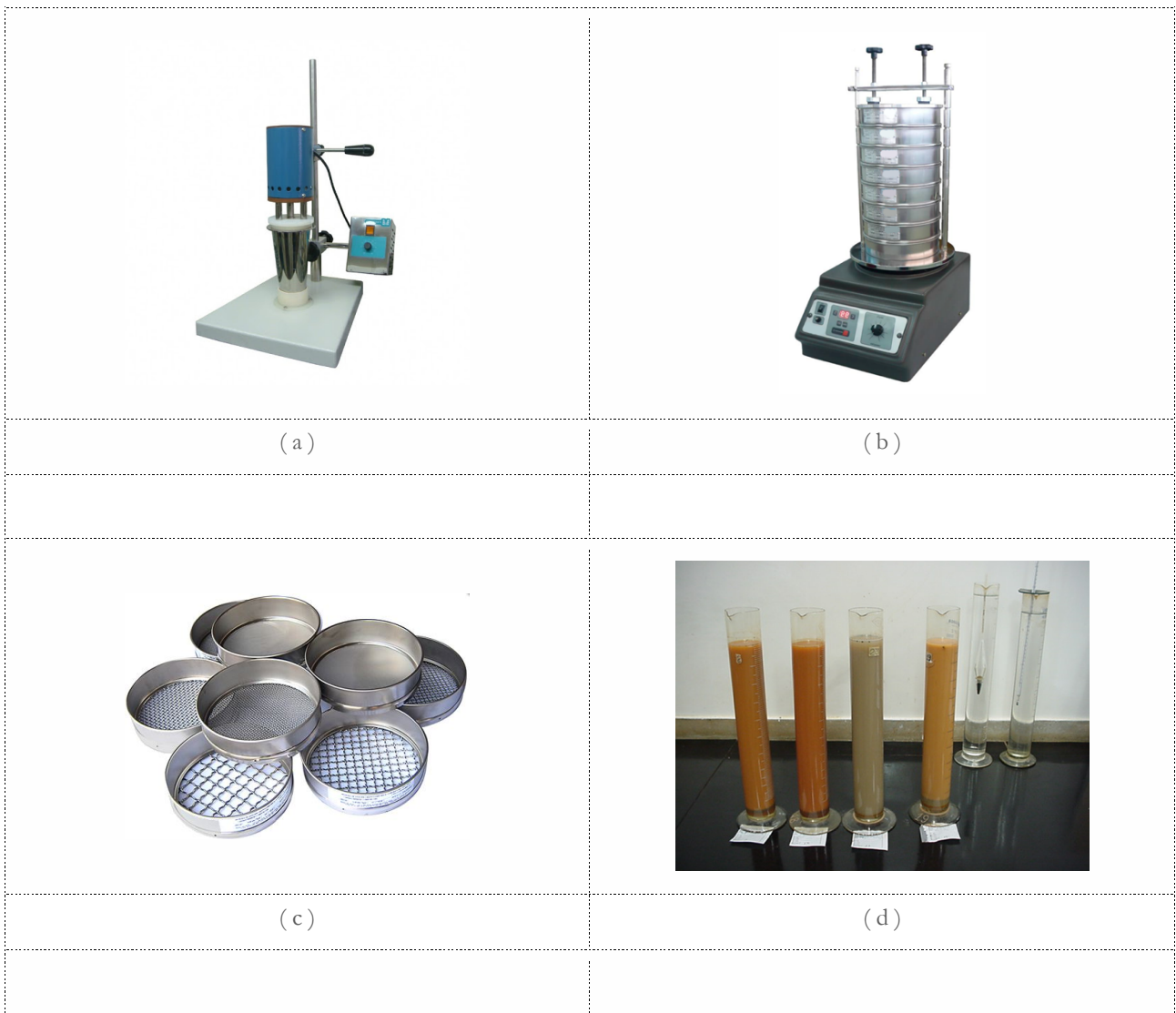


Figura 1. Equipamentos e materiais utilizados no ensaio de análise granulométrica conjunta: (a) dispersor mecânico, (b) peneiras de malha quadrada, (c) conjunto de peneiras no vibrador, e (d) provetas para ensaios de sedimentação

FONTE: (a) Marconi Equipamentos para Laboratório Ltda (2015), (b) LojaLab Equipamentos para Laboratório Ltda (2015), (c) Clube do Concreto: concreto e pré-fabricados de Concreto (2010), e (d) Wikimedia: Ensaio de Sedimentação (2020).

LITERATURA RECOMENDADA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (NBR 7181). Solo – Análise Granulométrica. Rio de Janeiro. 2016

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). (NBR NORMA MERCOSUR - NM ISO 3310-1). Peneiras de ensaio – Requisitos técnicos e verificação. Rio de Janeiro. 2010

CARVALHO, N. O. Hidrossedimentologia Prática - CPRM - Rio de Janeiro, 1994. 372p.

HEAD. K.H. Manual of Soil Laboratory Testing. Whittles Publishing. Scotland UK. 1992. 412p.

NOGUEIRA, J.B. Mecânica dos solos: ensaios de laboratório. Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos. Departamento de Geotecnia. São Carlos. 1995. 248 p.

PINTO, C.S. CURSO BÁSICO DE MECÂNICA DOS SOLOS. Editora Oficina de Textos. São Paulo. 2002. 355p.

RIOS, J. L. P. Curso de Sedimentologia - CEFET - Rio de Janeiro, 1990.

VARGAS, M. Introdução à Mecânica dos Solos. Editora MacGraw-Hill do Brasil, Ltda. São Paulo. 1977. 509p.

A atmosfera do solo

Pérola de Castro Vasconcellos

1. INTRODUÇÃO

Em um solo encontram-se as três fases: a sólida, formada pelos minerais e matéria orgânica, a líquida, com a solução do solo, e a gasosa, ou seja, o ar do solo.

Disputando o mesmo lugar da água, o ar retido depende da capacidade de campo, ou seja, quando sob a ação da gravidade, a água dos poros escoar, deixando o espaço para o ar. Esta capacidade de armazenamento do ar depende da textura, do estado de agregação, da quantidade de matéria orgânica, que aumenta a porosidade do solo, a profundidade e a movimentação do solo. Solos profundos tendem a ter menos ar. Este ar pode ser renovado com a atmosfera, e os fatores que influenciam são: difusão das moléculas no espaço, a variação da temperatura e da pressão, ação dos ventos e das chuvas. Por estes motivos, o ar do solo apresenta composição parecida com a do ambiente (Lenzi e Favero, 2009).

Um solo bem arejado, com alta disponibilidade de gases, favorece o crescimento de micro-organismos. A presença de ar é importante para a respiração desta biota e posterior mineralização da matéria orgânica. Para isto ser satisfatório, o solo deve apresentar espaço livre de sólidos e de água. Também deve apresentar livre movimentação dos gases, com a renovação constante do oxigênio e a liberação do CO₂. Muitas características do solo dependem da troca dos gases entre a atmosfera e os espaços existentes nos poros. Sendo crucial para os processos bioquímicos, a quantidade de oxigênio afeta as propriedades do solo, as quais podem ser alteradas com as práticas, com as condições climáticas e atividades biológicas (Weisskopf et al., 2010).

Comparado à atmosfera, o ar do solo tem geralmente, maior quantidade de vapor d'água. A concentração de certos gases como o metano, o sulfeto de hidrogênio e outros advindos da decomposição da matéria orgânica, também é mais alta no solo.

A umidade presente pode reter alguns gases; e os colóides do solo podem adsorver na superfície pequenas quantidades destes gases. O oxigênio retido será utilizado nas reações de oxidação, e o dióxido de carbono dissolvido influenciará no pH do solo e na solubilidade dos solos minerais (Brady, 1974).

A composição do ar do solo como escrito anteriormente, depende do espaço disponível e das reações bioquímicas que ocorrem neste espaço. Assim, as diferenças sazonais podem influenciar a sua composição. A concentração de oxigênio é geralmente maior no verão e mais reduzida no inverno. A maior parte desta variação pode ser explicada levando em conta a umidade e temperatura.

Já é de conhecimento que os solos exercem um papel importante quando ocorre a deposição de poluentes orgânicos persistentes (POP) oriundos de atividades antrópicas (agrícolas, indústrias etc.). Os solos agrícolas são fontes e sumidouros de POP utilizados na agricultura. Estes por sua vez podem ser reemitidos para a atmosfera dependendo da temperatura ambiente. Devido à sua capacidade de estocagem de espécies, a matéria orgânica pode agir como sumidouro.

2. TROCAS GASOSAS AR-SOLO

Como visto anteriormente, inúmeras funções dos solos dependem da troca de gases, desde que o suprimento de oxigênio é crucial para os processos químicos e biológicos.

As propriedades estruturais dos solos são constantemente alteradas quando se utiliza de práticas de manejo quando se deseja utilizar o solo para fins agrícolas, ou quando existem mudanças nas condições climáticas ou atividades biológicas.

Muitos estudos mostram que os solos exercem um papel importante ao emitir e receber poluentes orgânicos persistentes (POP) da atmosfera. Estes POP podem ter origem de áreas industriais, urbanas e mesmo agrícolas, e serem depositados em solos distantes, afetando a sua qualidade. A troca ar-solo de POP é influenciada por fatores climáticos e propriedades do solo (Wang et al., 2012). Nos solos, a distribuição destes POP depende da proximidade da fonte emissora, do transporte atmosférico de longa distância, das propriedades do solo, da degradação, das condições climáticas e dos processos de troca ar-solo. Áreas florestais que contêm alta concentração de matéria orgânica tem sido apontadas como sumidouros para bifenilas policloradas (PCB) (Moeckel et al., 2008).

A literatura mostra que o solo tem sido apontado como o maior reservatório de compostos orgânicos semivoláteis, e que pode conter mais de 90% de todo as bifenilas policloradas (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), dioxinas e furanos disponíveis no ambiente (Cousin and Jones, 1998). Os hidrocarbonetos tendem a se acumular nos compartimentos lipofílicos das folhas e têm sido indicados como responsáveis pelo declínio de áreas florestais na Europa (Frank and Frank, 1998).

No Reino Unido, solos estocados entre 1940 a 1960 mostraram alta concentração de PCB, apresentando maiores concentrações na década de 1960. Depois disso os resultados mostraram uma dramática queda nas concentrações. Pensou-se que uma volatilização e transporte para longas distâncias possam ser os responsáveis por estas perdas. Com isso veio a evidência que a superfície terrestre é uma fonte de PCB para a atmosfera através da revolatilização, que é controlada pela temperatura nas diferentes estações do ano (Cousin and Jones, 1998).

Com relação aos HPA, os estudos também ocorridos no reino Unido, mostraram um aumento nas concentrações de 1880 até 1998, data deste estudo. Verificou-se que os HPA individuais se comportam de modo diferente; as concentrações de fenantreno diminuíram, enquanto as de benzo(a)pireno e dos HPA com maior massa molecular, continuam se acumulando no solo (Wild et al., 1990). As maiores emissões destes poluentes ocorreram entre os anos 30 e 50 devido à falta de controle da queima domiciliar de carvão e das condições inadequadas para a queima deste na geração de energia.

Outros poluentes que apresentaram também um aumento significativo foram as dioxinas e furanos. A deposição atmosférica foi o processo principal para as altas concentrações destes em solos de países industrializados deste os anos 60. Os anos 60 e 70 foram os mais afetados, havendo uma diminuição nos anos 80 e 90. Apesar da diminuição da deposição atmosférica devido ao maior controle das emissões, as concentrações no solo continuaram aumentando (Alcock and Jones, 1996).

Compostos, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e pesticidas organoclorados foram encontrados também em solos do Tibete, em áreas consideradas remotas (Tao et al., 2011). Em algumas áreas, estes poluentes foram transportados de áreas distantes do leste da China, principal responsável pelas emissões de HPA.

Estudos posteriores (Wang et al., 2012) mostraram que compostos de pesticidas organoclorados, bifenilas policloradas e ésteres de bifenilas polibromadas foram encontrados novamente em solos do Tibete. Estes foram considerados sumidouros dos DDT e DDE menos voláteis emitidos por certas áreas da Ásia. Ao mesmo tempo, estes solos se tornaram fontes destes poluentes; estes compostos foram capazes de ser emitidos e reabsorvidos pelos solos tibetanos, que possuem alta concentração de substâncias orgânicas, participando dos ciclos de deposição e evaporação, devido às mudanças de temperaturas sazonais.

Trabalho realizado na década de 80 revelou a presença em solos de florestas alemãs, de hidrocarbonetos halogenados utilizados em aplicações industriais como propelentes, refrigerantes e solventes. Desde que a degradação na atmosfera é lenta, a concentração destes no ar, não diferiu muito daquela encontrada em áreas urbanas. Quanto aos compostos tricloroetano e tetracloroetano, as concentrações foram muito maiores no solo (Frank et al., 1989).

Em algumas amostras verificou-se um enriquecimento de triclorometano no ar do solo. A concentração era de 100 a 600 vezes mais alta do que na atmosfera. Na época, a real razão deste fato não foi confirmada, mas suspeitou-se que a deposição úmida do triclorometano atmosférico ou mesmo a formação microbiana de precursores de hidrocarbonetos clorados pudessem ser os responsáveis pela alta concentração. Pensou-se também na possibilidade da cloração dos ácidos húmicos.

A deposição úmida do triclorometano foi descartada, desde que é improvável que este fenômeno contribuisse, logo que a constante da Lei de Henry fosse muito baixa. Assim, a alta concentração do poluente no ar do solo poderia representar o equilíbrio de processos: a) formação de precursores desconhecidos, e b) evaporação e degradação. O triclorometano pode resultar da descarboxilação do ácido tricloroacético o qual pode se originar da oxidação biológica dos compostos tri e tetracloroetano, tanto quanto das oxidações atmosféricas (o ácido tricloroacético é um potente herbicida).

Também se pensou na formação do triclorometano via cloração dos ácidos húmicos e outros compostos ou por fim, a biossíntese, desde que esta já foi relacionada à presença de clorofórmio no ambiente marinho (Frank et al., 1989).

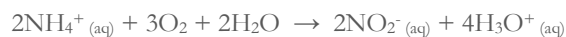
3. INFLUÊNCIA DA ATMOSFERA NO COMPORTAMENTO DOS NUTRIENTES DO SOLO

A atmosfera apresenta um papel importante ao estabelecer condições ao desenvolvimento da vida. Esta começa no processo de meteorismo dos minerais primários da crosta terrestre, litificação de materiais da crosta, formação dos minerais secundários, participação da mineralização da matéria orgânica formadora do húmus e humificação dos materiais mineralizados (Lenzi e Favero, 2009).

Como visto em outros capítulos anteriores, a composição mineral é o fator principal que determina o pH do solo. Quando os carbonatos minerais estão presentes, o pH do solo é geralmente entre 7,5 e 8,0. Por outro lado, quando o solo contém quantidade significativa de alumínio e ferro (Fe^{3+}) trocável ou alta concentração de matéria orgânica, o solo geralmente é ácido. O pH do solo também é afetado pela entrada de espécies ácidas de outras fontes, muitas destas associadas às reações que geram ácidos que ocorrem naturalmente. Como por exemplo, os micro-organismos que respiram e emitem CO_2 . A respiração microbiana, portanto, enriquece a atmosfera do solo em CO_2 resultando na redução do pH da solução do solo. Outra contribuição vem dos micróbios que produzem ácidos orgânicos na biodegradação de biomassa do solo, também contribuindo para a redução do pH.

Existe uma variedade de fontes antrópicas de acidez, sendo duas as principais. A primeira é a precipitação ácida que pode suprir grande quantidade de íons hidrônio ao solo. Em alguns lugares na Europa e no leste dos Estados Unidos, encontra-se o pH igual a 4,2.

A segunda fonte comum de entrada de ácidos nos solos é a adição de fertilizantes contendo nitrogênio, onde o nitrogênio acrescentado está na forma reduzida e está sujeita à nitrificação. Assim, a reação abaixo gera íons hidrônios *in situ*. A oxidação do nitrito a nitrato não produz ácido ou base adicional (Loon and Duffy, 2000).



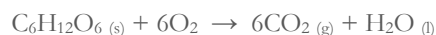
Importante é pensar que o uso de fertilizantes contendo nitrogênio pode provocar muito mais a acidificação do solo que a chuva ácida.

4. REAÇÕES QUÍMICAS NO SOLO

Simultaneamente com processos físicos, várias reações químicas ocorrem no solo. Algumas estão associadas com as atividades dos micro e macro-organismos, e outras são totalmente abióticas.

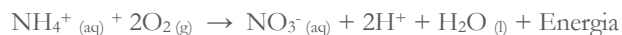
Nas raízes das plantas, a maioria dos nutrientes é retirada para serem absorvidos e levados para que ocorram os processos químicos e bioquímicos; para isto eles devem ter um determinado estado de oxidação, proporcionada pela atmosfera do solo.

A oxidação da matéria orgânica fornece energia para os processos biológicos. O oxigênio molecular é o principal receptor dos elétrons produzidos na oxidação do carbono:

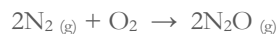


Em solos inundados, na ausência de oxigênio, outras espécies vão receber os elétrons, advindos da oxidação da matéria orgânica: NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} e CO_2 (Lenzi e Favero, 2009).

O nitrogênio pode ser introduzido nos solos na forma do cátion amônio NH_4^+ . Em solos arejados, com a ação dos micro-organismos:

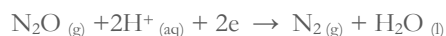
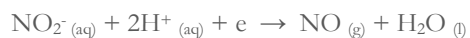


No solo, o gás N_2 sofre oxidação e fixação através de processos bioquímicos de micro-organismos específicos.



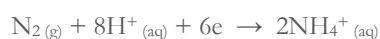
Como o nitrogênio é um nutriente para as plantas, animais e micro-organismos, a formação de óxidos de nitrogênio e posteriormente do nitrato são reações importantes para a fertilização do solo.

De outro modo, na ausência de oxigênio, em ambientes anaeróbicos, o nitrogênio na forma de nitrato, reduz-se, receptando os elétrons da matéria orgânica, em um processo chamado desnitrificação:



Pelas reações se observa a redução no número de oxidação do nitrogênio de 5+ do nitrato para zero do N₂.

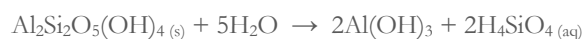
Na ausência de oxigênio também ocorre a fixação do nitrogênio na forma de amônio:



A hidrólise, onde a água é um reagente, ocorre no momento do intemperismo das rochas e minerais. Um exemplo típico relacionado ao mineral ígneo ortoclásico feldspático, que produz a caulinita:

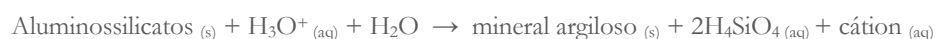


Na reação, o silício é liberado como ácido silícico no mesmo tempo que o mineral argiloso é produzido. A hidrólise subsequente resulta na produção de hidróxido de alumínio na forma do mineral gibbsita:



Esta reação é importante nos solos tropicais úmidos devido à abundância de chuvas e temperaturas elevadas. A pH entre 2 e 9, o ácido silícico permanece na forma protonada. Esta solubilização prolongada e as transformações que a acompanham conduzem à formação de solos vermelhos pobres em sílica, mas ricos em caulinita e óxidos de alumínio e ferro hidratados. Dependendo das suas propriedades, estes solos são referidos como 'lateritas, latosolos ou oxissolos' (Loom and Duffy, 2005).

Esta reação pode ser generalizada como:



Esta reação geral mostra que a água e os íons hidrônios são os agentes da reação de intemperismo. Existem muitas fontes naturais destes íons, incluindo o CO₂ liberado no solo pela respiração microbiana e pelos ácidos de baixa massa molecular, produtos da decomposição da matéria orgânica no solo. Algumas vezes, mais destes íons podem ser adicionados devido à ação humana com o uso de fertilizantes com ácido nítrico e pela precipitação de ácidos sulfúrico e nítrico, ou seja, a chuva ácida.

LITERATURA RECOMENDADA

- Alcok, R. E. and Jones, K. C., 1996. Dioxins in the environment - a review of trend data. *Environmental Science and Technology* 30, 3133-3143.
- Brady, B., 1974. *Natureza e Propriedades dos Solos*. Biblioteca Universitária Freitas Bastos. Páginas 281-282.
- Cousins, I. T. and Jones, K. C., 1998. Air-soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environmental Pollution* 102, 105-118.
- Frank, H., Frank, W., Thiel, D., 1989. C1 and C2 halocarbons in soil-air of forests. *Atmospheric Environment* 23, 1333-1335.
- Frank, H. and Frank, W., 1988. Quantitative determination of airborne C1 and C2 halocarbons by GC/ECD. *J. High Resol. Chromat. Commun.* 11, 51-56.
- Lenzi, E., Favero, L. O. B., 2009. *Introdução à Química da Atmosfera*. Ciência, vida e sobrevivência. Editora LTC. Página 249.
- Tao, S., Wang, W., Liu, W., Zuo, Q., Wang, X., Wang, R., Wang, B., Shen G., Yang, Y., He, J., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in surface soils from the Qinghai-Tibetan plateau. *J. Environmental Monitoring* 13, 175-181.
- Loon, G.W., Duffy, S.J., 2000. *Environmental Chemistry. A global perspective*. Second edition. Oxford University Press.
- Wang, X., Sheng, J., Gong, P., Xue, Y., Yao, T., Jones, K.C., 2012. Persistent organic pollutants in the Tibetan surface soil: spatial distribution, air-soil Exchange and implications for global cycling. *Environmental Pollution* 170, 1450151.
- Weisskopf, P., Reiser, R., Rek, J., Oberholzer, H.-R., 2010. Effect of different compaction and varying subsequent management practices on soil structure, air regime and microbiological parameters. *Soil & Tillage Research* 111, 65-74.
- Wild, S. R., Waterhouse, K. S., McGrath, S. P., Jone, K. C., 1990. Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 24, 1706-1711.

A atmosfera limpa-se de forma mais eficiente do que se pensava...

Maria Cristina Solci

A adição de nitrogênio aos solos por meio dos fertilizantes tende a impulsionar o crescimento das plantas e consequentemente os ecossistemas terrestres absorvem mais o dióxido de carbono da atmosfera. Mas, recentes estudos têm mostrado que eles também estimulam a liberação de óxido nitroso dos solos fertilizados - o óxido nitroso é um gás de efeito estufa muito mais potente do que o dióxido de carbono.

Desde o final do século XIX as atividades humanas dobraram a introdução de nitrogênio na biosfera terrestre devido ao aumento da deposição do nitrogênio atmosférico e especialmente da aplicação de fertilizantes na agricultura. Este fato apresenta efeitos opostos sobre o sistema climático: por um lado, os ecossistemas são capazes de absorver mais CO₂ da atmosfera, diminuindo o efeito estufa. Por outro lado, os solos ricos em nitrogênio emitem maior quantidade do “gás do riso”, que é muito mais prejudicial ao clima do que o CO₂.

A eutrofização prejudica o ambiente de várias maneiras. Inesperadamente, pesquisadores do Instituto Max Planck de Química em Mainz, Alemanha, descobriram que o fertilizante nitrogenado indiretamente reforça a capacidade de autolimpeza da atmosfera. Como? O estudo mostra que o ácido nitroso (HONO) é formado em solo fertilizado e liberado para a atmosfera e em maior quantidade quando há aumento da acidez do solo. No ar, o HONO conduz à formação de radicais hidroxila.

Um radical hidroxila consiste em um átomo de H e um de O. Estes radicais formam-se usualmente como resultado de reações fotoquímicas entre moléculas de água e ozônio. No entanto, o radical hidroxila é reciclado através de uma das várias reações químicas e, como resultado, sua concentração permanece estável. Na atmosfera, estes radicais estão presentes em concentrações muito baixas. Eles são formados e desaparecem rapidamente na ordem de segundos devido à sua alta reatividade química.

Assim, nosso ar limpa-se, em parte, pois poluentes são oxidados por radicais hidroxila e lavados pela chuva. Os pesquisadores descobriram a origem de uma grande parte do HONO que está agindo ao lado do ozônio como fonte do radical hidroxila. De acordo com seus estudos publicados na revista *Science*, grandes quantidades de

HONO são liberados para a atmosfera a partir do solo. Em solos ricos em N o ácido é formado a partir de íons nitrito, produzido por transformações microbiológicas de íons amônio e nitrato. Quanto mais ácido é o solo e maior for a quantidade de nitrito, mais HONO é liberado. E assim, através deste caminho, o nitrogênio em solos fertilizados escapa para o ar.

Os pesquisadores de Mainz descreveram como mediram a concentração de HONO que escapou de um determinado volume de solo arável. Acrescentaram nitrito em uma amostra de solo e variando a quantidade de água, avaliaram o HONO emitido compatível com os cálculos de equilíbrios ácido-base e de solubilidade. Com base nestes resultados foi possível explicar resultados anteriores onde elevados níveis de HONO foram encontrados no ar acima de solos fertilizados. Até então a fonte de elevadas concentrações de HONO observada na baixa atmosfera tinha sido um mistério.

O solo é um sistema complexo que envolve interações entre inúmeras espécies químicas e organismos biológicos. Muitos microrganismos são coautores na formação e no consumo do HONO em todos os solos do planeta. Os processos microbiológicos subjacentes dependem da quantidade de água, da temperatura, da textura, dos nutrientes e da porcentagem de N e C no solo.

O fato de o solo emitir HONO, não apenas localmente, mas também globalmente, tem muita significância para a qualidade do ar e para o ciclo do nitrogênio. A consideração de que as emissões de HONO tendem a aumentar especialmente em países em desenvolvimento devido à crescente fertilização dos solos, à acidificação do solo e ao aumento relacionado com a temperatura ambiente, leva à expectativa de que haverá maior produção de radicais hidroxila e consequentemente incrementando o potencial oxidativo da ar.

Considerando este efeito global os trabalhos de investigação científica devem atuar em várias disciplinas como solo e clima, por exemplo, a fim de quantificar o efeito em diferentes tipos de solo e sob diferentes condições ambientais e as informações obtidas serem incorporadas em um modelo global.

LITERATURA RECOMENDADA

Pendure Su, Yafang Cheng, Robert Oswald, Thomas Behrendt, Ivonne Trebs, Franz X. Meixner, Meinrat O. Andreae, Peng Cheng, Yuanhang Zhang, Ulrich Poeschl. Soil Nitrite as a Source of Atmospheric HONO and OH Radicals. *SCIENCE*, August 2011.

Steve A. Montzka, Maarten Krol, Ed Dlugokencky, Bradley Hall, Patrick Joeckel, Jos Lelieveld. Small Interannual Variability of Global Atmospheric Hydroxyl. *SCIENCE*, January 7, 2011.

Sönke Zaehle, Philippe Ciais, Andrew D. Friend, Vincent Priour. Carbon benefits of anthropogenic reactive nitrogen offset by nitrous oxide emissions. *NATURE GEOSCIENCE*, 31 July 2011; doi 10.1038/NGEO1207

CAPÍTULO 7

Fase Líquida: a Solução do Solo

Daniel Vidal Pérez

Michelle Machado Rigo

Mônica da Costa Marques

1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

Conforme vimos nos capítulos anteriores, o solo é constituído por partes sólidas, líquidas e gasosas, tridimensionais, dinâmicas, formadas por materiais minerais e orgânicos que ocupam a maior parte do manto superficial, das extensões continentais da terra (EMBRAPA, 2006). É considerado como uma massa porosa, com parte dos espaços vazios normalmente ocupados por uma solução aquosa que contém diversos solutos, influentes no desenvolvimento das plantas (MIRANDA et al, 2006).

A fase líquida do solo, geralmente é abordada sob dois aspectos: o primeiro é o aspecto quantitativo, e se preocupa com a quantidade de água existente no solo, seu movimento em função de gradientes de energia, permeabilidade de solo, sendo com frequência chamada de água do solo; no segundo aspecto, a fase líquida do solo é abordada qualitativamente, procurando analisar os íons nela dissolvidos e os efeitos de sua concentração no comportamento no solo e nas plantas. Sob este aspecto, é chamada de solução do solo. Em relação ao aspecto de fertilidade, a água é o veículo de absorção dos nutrientes que são liberados da fase sólida (SANTOS apud Reichert, 2007).

Conforme Tan (1998), a água do solo é repositória de sólidos dissolvidos e gases, sendo por isso reconhecida como a solução do solo, ou seja, o meio em que a maioria das reações químicas do solo se desenvolve. Várias são as definições do termo solução do solo (Adams, 1974; Berton, 1989; Tan, 1993; Wolt, 1994; Ritchie & Sposito, 1995, Souza et al., 2013). Contudo, Sposito (1989) definiu-a como sendo 'a fase líquida e aquosa cuja composição é influenciada pelos fluxos de matéria e energia que ocorrem dentro dela e na sua vizinhança, além da ação do campo gravitacional da Terra'. E, de acordo com Souza et al. (2013), é de fundamental importância para o monitoramento da disponibilidade de nutrientes para as plantas, processos de contaminação ambiental e aqueles relacionados ao entendimento da dinâmica da caracterização e avaliação de solos afetados por sais.

Dessa maneira, as diferenças encontradas entre solos serão em função, do tipo e quantidade dos coloides que possuem, e do tamanho e forma de seus poros (Kiehl, 1979; Reichardt, 1985). Complementando, Gloaguen et al. (2009) afirmam que a fração aquosa está retida no solo por forças matriciais (capilares e de adsorção) podendo, então, com base nesse critério, ser separada em:

- Água gravitacional, livre, contida na macroporosidade do solo;
- Água capilar, retida por força capilar, contida nos microporos do solo;
- Água adsorvida nos coloides do solo, não disponível para as plantas.

Em função dessas forças, a água movimentada-se nos macroporos e microporos do solo, levando o soluto nela dissociados, entre os quais, os nutrientes que se encontram em equilíbrio dinâmico com os precipitados, porção não dissolvida nas superfícies da fração sólida mineral e orgânica, ou superfície gasosa (Luchense et al., 2002).

A relação da solução do solo com a capacidade de retenção da água no solo, ocorrem sob diferentes tensões, também denominada como potencial matricial (Figura 1), estando intimamente ligado a fenômenos de superfície (adsorção) e capilaridade (Reichardt, 1985; Tan, 1996, Gloaguen et al.; 2009).

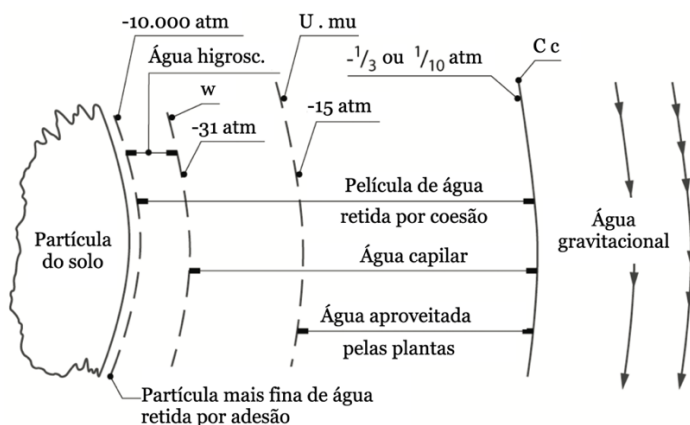


Figura 1. Representação esquemática da tensão com que a água é retida por uma partícula do solo, em que CC significa capacidade de campo.

FONTE: Adaptado Medina (1972)

A capilaridade atua na retenção de água do solo na faixa úmida, quando os poros de menor diâmetro apresentam-se razoavelmente cheios de água. Quando o solo seca, os poros vão se esvaziando e filmes de água recobrem as partículas sólidas. Nestas condições, o fenômeno de adsorção passa a dominar a retenção de água. Para cada amostra de solo homogêneo, há um valor característico de potencial matricial relativo a cada teor de água, a estrutura afeta a retenção de água, ao determinar o arranjo das partículas que, por sua vez, vão determinar a distribuição de poros (Reichardt, 1985).

Logo, o conhecimento da composição química da solução de solo fornece subsídios importantes para o entendimento das alterações físicas e químicas advindas do manejo e do monitoramento das diversificadas práticas de melhoramento do solo (Simard et al., 1988; Campbell et al., 1989, Luchese et al., 2002); além de proporcionar conhecimentos acerca da relação dos nutrientes na dinâmica solo-planta-atmosfera, exercerá grande função no monitoramento dos processos de contaminação ambiental.

2. FUNÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO

A importância das características e composição da solução do solo e seu papel nas inter-relações com o solo, as plantas e os organismos, é reconhecida há muitos anos (Pérez e Campos, 2003). Alguns estudiosos, como, por exemplo, Hoagland, Martin e Stewart afirmavam, desde 1920, que o progresso no estudo do solo, como um meio para o crescimento das plantas, dependeria de um melhor conhecimento da solução do solo, pois assim, se explicaria a absorção de nutrientes pelas plantas.

Foi no lastro desse pensamento que grandes avanços na área de nutrição de plantas foram dados, a exemplo da descoberta do processo de extrusão de prótons, realizada pelas plantas a fim de manter negativo o potencial eletroquímico de suas células (Fernandes e Souza, 2006). Assim, as plantas tendem a manter excesso de carga negativa no seu interior pela extrusão de prótons, normalmente o H^+ , o que, em última instância, leva a acidificação do solo (Camargo et al., 2001a)

Assim sendo, diversos estudos foram realizados a fim de monitorar a solução do solo, bem como caracteriza-la nos diferentes tipos de solo e para diversas finalidades como: sua coleta para estudar processos pedogenéticos, fatores de equilíbrio e cinética, transporte de solutos, nutrição de plantas, fertilidade de solos, ciclagem de nutrientes, elementos traços no solo, o destino e o transporte de contaminantes ambientais (VAN MIEGROET; COLE, 1985; DAHLGREN, 1993; Rao et al., 2008, Oyewole et al., 2013). Pode, ainda, auxiliar nas estimativas da taxa de intemperismo, na taxa de ciclagem dos elementos químicos e no influxo e lixiviação de nutrientes no campo (Miranda et al. 2006). Além disso, Souza et al. (2012b) destacam a função da solução do solo para a aplicação de técnicas como a fertirrigação de culturas agrícolas, em especial para o cultivo de citros.

O monitoramento da composição da solução do solo, frequentemente adotado em experimentos agrícolas é usual para avaliar a evolução da fertilidade do solo (Smethurst, 2000; Silva Júnior et al., 2010), bem como da sua salinidade (Dias et al., 2005; Oliveira et al., 2011) e, em estudos ambientais, para monitorar a lixiviação de NO_3^- (Oliveira et al. 2001, Jonhson et al., 2002) e de compostos orgânicos (Oyewole et al., 2013), por exemplo.

Considerando a atual preocupação com o meio ambiente, principalmente com a qualidade hídrica, pesquisadores têm enfatizado a participação da solução do solo como meio de transporte de contaminantes orgânicos (geralmente, agroquímicos e derivados de petróleo) e inorgânicos (nitrito e elementos tóxicos) do solo para grandes mananciais de água potável, com efeitos ecotoxicológicos desastrosos (Tan, 1998; Perez e Campos, 2003). Portanto, o estudo da solução do solo é um meio de monitoramento hídrico, uma vez que trata-se do meio pelo o qual as espécies químicas dissolvidas chegam até a superfície da raiz e podem ser carregadas para águas subterrâneas ou superficiais (SOUZA et al., 2002).

Embora compreenda-se a importância da solução do solo, entende-se que seu estudo é ainda complexo, devido à fase de extração da solução e, constantemente, os pesquisadores buscam técnicas de extração da solução eficientes para

alcançar o mais próximo da realidade em termos de concentração iônica. A amostragem da solução do solo pode ser feita em campo (*in situ*), utilizando diversos tipos de lisímetro, ou em laboratório (*ex situ*), como a centrifugação.

Wolt (1994), exibe diversos métodos de extração da solução do solo destacando o da centrifugação, deslocamento em coluna, extração em membrana sob pressão, extrato de saturação, extratos aquosos e métodos lisimétricos, incluindo o método do lisímetro de tensão, mais conhecido como método dos extratores de cápsula porosa.

Depois da extração, a solução é direcionada para a análise de sua composição e verificada sua relação com o meio, técnica e tipo de solo de onde foram coletadas.

3. COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO

Os principais íons presentes na solução do solo, com pH próximo a neutralidade, são (adaptado de Wolt, 1994):

- Cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H^+ , Al^{3+}): Seus teores são facilmente alterados pelo manejo do solo. Em solos acidificados o Al poderá ser fitotóxico. Em solos corrigidos com calcário, os teores de Ca e Mg serão altos.
- Ânions (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}): Apresentam-se em menores teores que os cátions trocáveis. Entretanto, podem estar presentes em solos com grande quantidade de matéria orgânica, a exemplo do excesso de NO_3^- .
- C, N, O, S, Fe, Mn, Se e Hg: Estão presentes e seus teores são modificados por reações resultantes da atividade de microrganismos no solo. No caso do O_2 , é considerado o principal receptor de elétrons. Já o Fe^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , NO_3^- e SO_4^{2-} são receptores quando o fornecimento de oxigênio é baixo no solo.

De maneira geral, a Tabela 1 resume dados compilados sobre a composição geral da solução do solo. Vê-se que todos os macronutrientes, exceto o fósforo, geralmente estão presentes em concentrações da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} mol L^{-1} .

Tabela 1. Concentração da solução de alguns elementos no solo*

ELEMENTOS	SOLOS EM GERAL / 10^{-3} mol L^{-1}	SOLOS ÁCIDOS / 10^{-3} mol L^{-1}
Nitrogênio (N)	0,16-55	12,1
Fósforo (P)	0,001-1	0,007
Potássio (K)	0,2-10	0,7
Magnésio (Mg)	0,7-100	1,9
Cálcio (Ca)	0,5-38	3,4
Enxofre (S)	0,1-150	0,5
Cloro (Cl)	0,2-230	1,1
Sódio (Na)	0,4-150	1,0

* Os elementos encontram-se no solo como componentes de substâncias, ou espécies químicas, tais como nitratos, fosfatos, íons etc.

FONTE: Adaptado de Malavolta (1976)

A presença de fósforo na solução do solo é determinada por sua interação com os íons Fe, Al e Ca e pelo pH, principalmente. Por isso, em ambientes mais ácidos, a formação de fosfatos de alumínio, de baixa solubilidade, controlam a presença de P em solução. Já em pH mais elevado, a formação de fosfatos de cálcio, também de baixa solubilidade, passam a controlar P (Ernani et al. 2000; Nolla e Anghinoni, 2006).

4. FATORES QUE AFETAM SUA COMPOSIÇÃO

As concentrações dos elementos químicos na solução do solo são governadas por uma série de mecanismos (Bohn et al., 1985; Stevenson & Fitch, 1986; Kabata-Pendias & Pendias, 1992; Lindsay; 2001, Luchese et al., 2002; Meurer, 2012), os quais estão simplificados na Figura 2. A setas com número ímpar representam saídas (*output*) e setas pares, entradas (*input*).

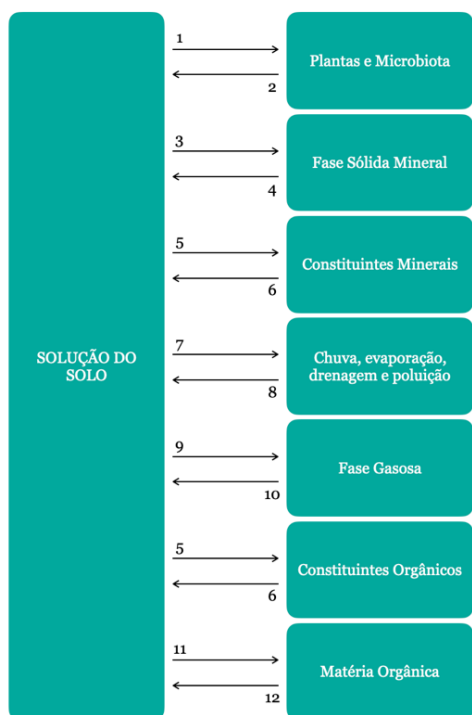


Figura 2. Inter-relação da solução do solo com outros componentes do sistema.

FONTE: adaptado de Bohn et al. (1985); Kabata-Pendias & Pendias (1992); Hani (1996); Lindsay (2001); Pérez e Campos (2003); Meurer, (2010)

De acordo com Figura 2, os mecanismos são assim identificados:

1. Absorção de nutrientes para a nutrição das plantas e microbiota;
2. Exsudação e excreção de solutos e substâncias orgânicas pelas raízes e microrganismos, além da morte e decomposição dos organismos, o que também libera solutos;
3. Precipitação derivada da supersaturação e nucleação na solução do solo;
4. Dissolução via intemperismo;
5. Adsorção por causa de vários tipos de interação intermoleculares, tais como, força de Van der Waals, ligação de hidrogênio, ligação hidrofóbica, troca de íons e ligantes etc.;
6. Dessorção e troca iônica;
7. Drenagem de constituintes para fora do solo em série e diluição da solução do solo pela chuva;
8. Adição de metais e ligantes à solução do solo por fertilizantes e contaminantes, com possível recombinação, formando novos minerais (3);
9. Liberação de gases para a atmosfera do solo;
10. Dissolução de gases na solução do solo;
11. Formação de compostos orgânicos; e
12. Decomposição da matéria orgânica via ação microbiana, principalmente.

Observa-se a existência de uma condição de equilíbrio (Figura 2) entre os componentes da solução do solo e os componentes da fase sólida e, nesta interface, fase sólida/fase líquida, ocorrem importantes reações químicas (Meurer e Anghinoni, 2012). Além disso, apesar das setas indicarem processos em ambos os sentidos, há uma predominância do movimento solo-planta. Todavia, apesar de ser afetada por todos estes processos, a composição final da solução do solo é fortemente controlada pela fase mineral do solo (Lindsay, 2001), o que torna o processo no sistema solo-planta-atmosfera mais dinâmico.

A literatura aponta outros fatores que também explicam a variação da composição da solução do solo, quais sejam no tempo e no espaço. A sua composição depende do material de origem do solo, pH, das condições de oxirredução, do teor de matéria orgânica, da adição de produtos químicos (e.g., fertilizantes, inseticidas, fungicidas, herbicidas) do manejo do solo e até mesmo do clima, já que regiões tropicais sofrem maior intemperismo do solo (Luchese et al., 2002; Pérez e Campos, 2003; Meurer e Anghinoni, 2012).

Sabe-se, que o manejo do solo poderá acentuar a concentração de cátions e ânions na solução, tal como, um solo mais acidificado terá a presença em maior quantidade na solução, de Al^{3+} e H^+ , e a adição de produtos químicos no solo implicará em uma série de reações químicas, alterando a normalidade da composição da solução.

5. REAÇÕES QUÍMICAS DA RELAÇÃO SOLO-SOLUÇÃO DO SOLO

A fase aquosa do solo constitui uma solução que permeia os poros, interagindo com as fases sólida e gasosa. Quase todas as reações químicas que ocorrem no solo são mediadas ou ocorrem em sua solução, dentre as quais se podem destacar as reações de hidrólise, oxirredução e complexação.

O texto a seguir tem base na abordagem realizada por SPOSITO (1989), Camargo et al. (2001b), Pérez e Campos (2003b), Mello e Perez (2009) e Meurer (2010).

5.1. Reações de Hidrólise

Ocorre quando há transferência de prótons (H^+) entre molécula de uma substância e a molécula de água (ou seja, uma substância é decomposta pela água). Em solos ácidos, a predominância do cátion Al^{3+} (íon livre) que ao ter contato com a solução do solo (fase líquida) forma uma nova forma de alumínio, como visto na Equação 1:



Em função do pH, os metais podem passar por uma série de reações de protonação. Em geral, pode se observar que, à medida que o pH aumenta, os H^+ são removidos das moléculas de H_2O em coordenação com o Al^{3+} , originando as equações abaixo:



A hidrólise do Fe^{3+} ocorre da mesma maneira que do Al^{3+} , ambas as reações apresentam interesse para agricultura, especialmente na nutrição vegetal, pois quando em concentrações altas, tais cátions são tóxicos para as plantas.

5.2. Reações de Oxirredução

Refere-se ao processo de transferência de elétrons, onde o íon receptor de elétrons é reduzido (porque tem seu número de oxidação diminuído) e o que doa o elétron é oxidado. Em solos, a oxidação e a redução do ferro e a do manganês tem maior importância na gênese do solo, enquanto a do nitrogênio, é importante no âmbito da fertilidade do solo. Assim, o Fe^{2+} (íon ferroso) é mais solúvel que o Fe^{3+} (íon férrico) e pode ser removido do ambiente por solução. Vale ressaltar que todos os elementos químicos podem aceitar ou doar elétrons e, também, que esse tipo de reação ocorre junto, pois uma substância doa os elétrons quando outra os aceita.

O íon Fe^{2+} pode, quando em contato com ar atmosférico, oxidar ou precipitar na forma de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Fe^{3+} , com influência da solubilidade. Exemplificando, a atividade de elétrons no solo controla a reação entre Fe^{3+} e Fe^{2+} de acordo com o equilíbrio:



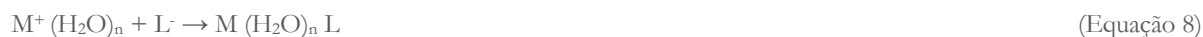
Qualquer variação no ponto de equilíbrio, diferente de P.E.=13,04, indica a oxidação (quando alto) ou redução (quando baixo) do Fe no solo.

5.3. Reação de complexação

A solução do solo normalmente contém de 100 a 200 complexos solúveis (Sposito, 1989), sendo que a maioria envolve cátions metálicos e ligantes orgânicos. A composição e a força iônica da solução do solo alteram a atividade de íons. Os íons metálicos podem ser encontrados na solução do solo na forma livre, em vários complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos ou adsorvidos em material coloidal orgânico ou inorgânico.

Com relação à estabilidade da ligação do complexo, Bradl (2004) propôs duas categorias de complexos, baseado nos conceitos da química de coordenação, que seriam os complexos de esfera interna e de esfera externa. Os complexos de esfera interna envolvem a ligações covalentes entre o íon metálico e um ligante, exibindo constantes de estabilidade com valores mais elevados que as constantes do complexo de esfera externa, o qual envolve ligações de caráter iônico. Quando o íon metálico coordena diretamente os grupamentos funcionais, por meio de ligações covalentes, forma um complexo de esfera interna.

No entanto, se uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o cátion e o ligante, o complexo formado é de esfera externa. Pode-se prever a formação e a estabilidade de um complexo na solução do solo pela aplicação da teoria de ácidos e bases, duros e moles. A representação de um complexo de esfera-externa pode ser representada por:



Onde M^+ representa um cátion e L^- um ligante orgânico (e.g., ácidos fúlvicos e húmicos) ou inorgânico (metais)

Sendo assim, devido às reações de hidrólise e às reações de complexação, um íon poderá ser encontrado na solução do solo em diferentes formas, podendo estar na forma livre ou complexado (e.g., Al^{3+} ; $AlOH^{2+}$; $AlSO_4^+$)

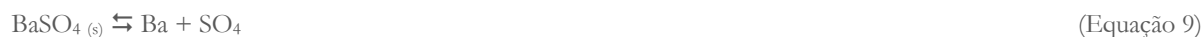
Exemplificando, o elemento cádmio (Cd), na solução do solo, encontra-se principalmente na forma livre (Cd^{2+}) e, em menor extensão, formando complexos inorgânicos (com os sulfatos e cloretos especialmente: $CdCl^+$, $CdCl_2$ e $CdCl_4^{2-}$), ou complexos organometálicos (com os ácidos fúlvicos) (Mano, 2012).

Com essa característica, segundo Essington (2004) a solução do solo atua como mediadora de reações que controlam a retenção de substâncias pela fase sólida do solo, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e troca iônica.

Essas reações determinarão o comportamento das diversas substâncias presentes no solo, por meio de sua solução.

5.4. Reação de precipitação-dissolução

As reações de precipitação e dissolução são importantes componentes para guiar a atividade dos elementos na solução do solo. Estas reações são descritas pelo produto de solubilidade, quando um sólido é dissolvido para formar o soluto desta solução. Para exemplificar, essa relação de solubilidade: temos o caso da barita, $BaSO_4$ (s), que controla a solubilidade do bário na solução do solo de regiões semiáridas. Em condições constantes de temperatura e pressão, a solução em equilíbrio com $BaSO_4$ (s) é descrita pela equação 9:



A constante de equilíbrio termodinâmico, K° , para esta reação é expressa na Equação (10):

$$K^\circ = (Ba^{2+}) \cdot (SO_4^{2-}) \quad (\text{Equação 10})$$

Onde: os parênteses indicam a atividade dos íons em solução. Quando a atividade da água e da fase sólida é considerada igual à unidade K° (constante termodinâmica do produto de solubilidade) (Sposito, 1989).

Logo, os minerais podem influenciar a atividade do elemento na solução e, para avaliação dessas influências, é calculado o índice de saturação do mineral em questão. Esse índice pode ser conclusivo para não saturação ou supersaturação, e está relacionado à constante de equilíbrio da reação e os atributos termodinâmicos.

Porém, quando se fala em absorção pela planta, quanto a presença ou não do elemento na solução, é necessário avaliar os dados mineralógicos e, assim, comprovar a presença do mineral com os resultados obtidos com o índice de saturação.

Ressalta-se também que os gases dissolvidos na solução também têm efeito marcante na dissolução/precipitação de muitos elementos. Um caso bem conhecido é o da pressão de CO_2 que, na solução do solo, pode exceder em muito sua pressão na atmosfera, por causa dos processos respiratórios dos sistemas biológicos, bem como da vagarosa troca com o CO_2 da atmosfera.

5.5. Reação de adsorção-dessorção

O processo de adsorção refere-se ao acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (Sposito, 1989). Já a dessorção é definida como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução.

A adsorção iônica faz com que os íons mantenham um intercâmbio com aqueles presentes na solução do solo, proporcionando ora sua adsorção ora a dessorção. A presença de diferentes espécies de cátions na solução do solo possibilita a competição entre eles pelos sítios de adsorção, favorecendo a lixiviação daqueles que possuem menor força de adsorção (Oliveira et al., 2011).

Dessa forma cátions, ânions e moléculas neutras são adsorvidos nas frações mineral e orgânica do solo, sendo um processo importante relacionado à disponibilidade de nutrientes às plantas, uma vez que a adsorção controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo. Entretanto, a deficiência de nutrientes nas plantas pode estar relacionada à dessorção, sendo esse o processo que controla a quantidade e a taxa da liberação dos elementos para a planta (Bolt et al., 1986)

Segundo Gao et al. (2003), a dessorção de metais, por exemplo, depende do teor livre do elemento na solução do solo, do pH do solo, da temperatura, da quantidade do elemento adicionado e do tempo de contato entre o solo e a solução.

Os principais mecanismos envolvidos na sorção dos metais, de acordo com Camargo et al., (2001b) são: troca iônica, adsorção não específica ou de esfera externa; adsorção específica ou de esfera interna, e a complexação com a matéria orgânica do solo (quelação).

5.6. Troca iônica

A troca iônica, fenômeno relacionado à presença de cargas superficiais, deve ser entendida como um processo reversível, no qual íons retidos na superfície de uma fase sólida (sendo mineral e/ou orgânica) são substituídos por quantidades equivalentes de outros íons em solução ou ligados à outra fase sólida, em contato com a primeira (Montes et al., 2006).

Uma das formas de medir essas cargas é a de valorar a sua capacidade de troca catiônica (CTC), já que geralmente são negativas. Ainda de acordo com Montes et al. (2006), no caso dos argilominerais, estas cargas são, principalmente, resultado de substituições isomórficas (acontecem lentamente durante muitos ciclos de intemperismo) de íons na estrutura cristalina dos minerais. Nos coloides orgânicos (húmus), as cargas negativas se originam da dissociação de radicais como COOH e OH. As cargas positivas têm sua origem principalmente nos óxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al, já que normalmente seu ponto de carga zero é superior ao pH do solo.

6. AMOSTRAGEM DA SOLUÇÃO DO SOLO

Avaliar a capacidade de determinada técnica em extrair a solução do solo envolve, geralmente, demonstrar que a alteração de certos parâmetros não afeta a composição da solução do solo ou, caso influenciem, o fazem de maneira preditiva (Wolt, 1994). Diversas técnicas têm sido utilizadas ao longo dos anos, dentre as quais se destacam o deslocamento em coluna (Elkhatib et al., 1986), centrifugação (Adams et al., 1980; Pérez e Campos, 2003; Miranda et al., 2006), pasta de saturação do solo (Richards, 1954; Souza et al., 2012a) e o uso de cápsulas extratoras porosas, também reconhecidas com lisímetro (Oliveira et al., 2011; Souza et al. 2013). Exemplificando, temos:

- O lisímetro, que é uma técnica de campo, consiste em tubos plásticos cravados no solo a diversas profundidades, que apresentam na ponta um elemento filtrante, sendo o mais comum uma cápsula porosa. A água pode ser coletada sob pressão ou não (Figura 3) (Wolt, 1994).

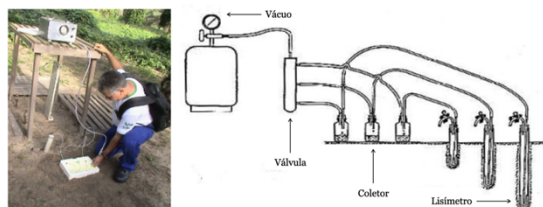


Figura 3. Foto de um lisímetro instalado em campo (cortesia do Dr. Wenceslau Teixeira) e o esquema de instalação de um lisímetro.

FONTE: Wolt (1994)

- O amostrador de solução do tipo Rhizon® (SMS: Eijkelkamp, The Netherlands) consiste em um tubo de polímero poroso conectado a um tubo de PVC de 10 cm. Esta técnica pode ser utilizada em campo ou em ambiente controlado, como casa de vegetação. Possui um fio que poderá ser de aço inoxidável, fibra de vidro ou nylon, ligado à extremidade do polímero poroso. O Rhizon® tem comprimentos que variam entre 5 e 10 cm, consoante com o modelo, e um diâmetro externo de 2,5 a 4,5 mm. A amostra é obtida por meio de vácuo (podendo ser produzido por uma seringa ou tubo com vácuo) (Figura 4).

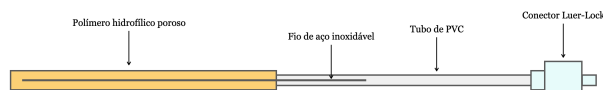


Figura 4. Amostrador de solução do solo (Rhizon®; SMS: Eijkelkamp, Netherlands).

- O deslocamento em coluna é um método de laboratório que se baseia em empacotar o solo úmido em coluna de vidro, colocando um líquido de deslocamento (e.g., etanol) no topo, forçando a saída da solução do solo por baixo (Figura 5);



Figura 5. Esquema de montagem de coluna para extração de solução de solo.

FONTE: Wolt (1994)

- A centrifugação é um método de laboratório que utiliza a pressão exercida pela força centrífuga em um tubo especial, constituído de duas câmaras separadas por um elemento filtrante, que permite separar a água do solo (Figura 6). Conforme Pérez e Campos (2003), nessa técnica pode também ser adicionada uma substância imiscível em água (e.g., o CCl_4) para auxiliar no deslocamento da solução do solo.

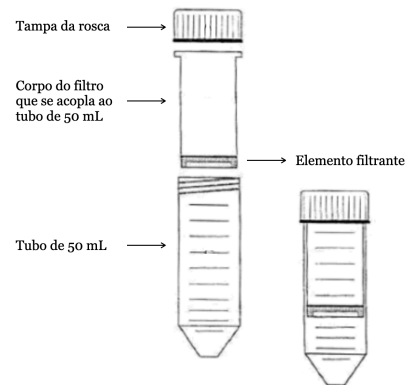


Figura 6. Esquema do tubo de centrifuga usado na extração de solução do solo.

FONTE: Pérez e Campos (2003)

Qualquer que seja o método de extração e/ou obtenção da solução do solo, tornou-se um desafio para os pesquisadores comprovar que a solução obtida é uma representação real da solução, ou seja, que o método não interferiu em sua composição inicial antes da metodologia de extração.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A solução do solo é a matriz que intermedia as relações entre a parte sólida e a atmosfera do solo, interagindo com a rizosfera e os organismos que compõem a sua biota. Desta forma, sua composição química dependerá de interações complexas, sendo regida por uma série de processos biogeoquímicos que refletem as interações citadas. Por isso, o monitoramento harmonizado e contínuo da solução do solo fornece uma visão direta da interferência de diversos fenômenos, tais como fatores de estresse ambiental (acidificação, eutrofização, poluição). Isso permite a criação de modelos preditivos que permitem avaliar tendências futuras da alteração de processos importantes, a exemplo da emissão de gases de efeito estufa, do sequestro de carbono ou do fluxo de elementos poluentes para as águas de superfície ou aquíferos. Neste contexto, não se pode esquecer que tanto os elementos químicos inorgânicos como os orgânicos, dissolvidos na solução do solo, podem existir como espécies de cargas positivas, neutras ou negativas e, muitas vezes, com diversos estados de oxidação. E cada espécie do mesmo elemento ou molécula tem, normalmente, comportamento diferenciado no que concerne a sua capacidade nutritiva ou toxicológica. Por isso, é importante considerar a especiação nos estudos da solução de solo (vide Box Temático).

LITERATURA RECOMENDADA

- ADAMS, F. Soil Solution. In: CARSON, E. N. **The plant root and its environment**. Charlottesville: University Press of Virginia, p.441-481, 1974.
- ADAMS, F.; BURMESTER, C.; HUE, N. V.; LONG, F. L. A comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. **Soil Science Society of American Journal**, v.44, p.733-735, 1980.
- BERTON, R. S. Especificação iônica na solução do solo – metodologia e aplicações. In: SIMPÓSIO AVANÇADO DE SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 2. 1989, Piracicaba. **Anais ...** Campinas: Fundação Cargill, p.17-41. 1989.
- BOHN, H.; McNEAL, B.; O'CONNOR, G. **Soil chemistry**. 2.ed. New York: John Wiley, p.1-20. 1985.
- BOLT, G.H., DE BOODT, M.F., HAYES, M.H.B.; MCBRIDE, M.B. Interactions at the Soil Colloid – Soil solution interface. **State University of Ghent**, Ghent, p. 278-292, 1986.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, set. 2004.
- CAMARGO, F.A. de O.; ZONTA, E.; SANTOS, G. de A.; PEREYRA, R.O. Aspectos fisiológicos e caracterização da toxidez de ácidos orgânicos voláteis em plantas. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.3, p.523-529, 2001a.
- CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. de (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/ POTAFOS, cap.5, p. 89-124, 2001b.
- CAMPBELL, D. J.; KINNIBURGH, D. G.; BECKETT, P. H. T. The soil solution chemistry of some Oxfordshire soils: Temporal and spatial variability. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.40, p.321-339. 1989.
- DAHLGREN, R.A. Comparison of soil solution extraction procedures: effect on solute chemistry. **Commun. Soil Science Plant Analysis**, New York, USA v. 24,p. 1783-1794, 1993.
- DIAS, N. DA S.; DUARTE, S. N.; GHEYI, H. R.; MEDEIROS, J. F. D; SOARES, T. M. Manejo da fertirrigação e controle da salinidade do solo sob ambiente protegido, utilizando-se extratores de solução do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.9, n.4, p.496-504, 2005.
- Elkhatib, E. A.; Bennett, O. L.; Baligar, V. C.; Wright, R. J. A centrifuge method for obtaining soil solution using an immiscible liquid. **Soil Science Society of American Journal**, v.50, p.297-299, 1986.
- EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA; 306. 2006.
- ERNANI, P.R.; NASCIMENTO, J.A.L.; CAMPOS, M.L. & CAMILLO, R.J. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. **R. Bras. Ci. Solo**, 24:537-544, 2000.
- ESSINGTON, M. E. **Soil and water chemistry: an integrative approach**. Boca Raton: CRC Press, 534 p., 2004.
- FERNANDES, M.S. & SOUZA, S.R. Absorção de nutrientes. In: FERNANDES, M.S. (Ed.) **Nutrição mineral de plantas**. Viçosa (MG): SBCS. 2006. p.115-152.
- GAO, Y. Z.; HE, J.; LING, W.; HU, H.; LIU, F. Effects of organic acids on copper and cadmium desorption from contaminated soils. **Environment International**, New York, v. 29, n. 5, p. 613-618, 2003.
- GLOAGUEN, T. V.; PEREIRA, F. A. C.; GONÇALVES, R. A. B.; PAZ, V. S. Sistema de extração seqüencial da solução na macro e microporosidade do solo. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.13, n.5, p.544-550, 2009.
- HANI, H. Soil Analysis as a tool to predict effects on the environment. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.27, n.3/4, p.289-306, 1996.
- HOAGLAND, D.R.; MARTIN, J.C.; STEWART, G.R. Relation of the soil solution to the soil extract. **Journal of Agricultural Research**, Washington, v. 20, n. 5, p. 381-395, 1920.
- JONHSON, D.W., HANSON, P.J., TODD Jr, D.E. The Effects of Throughfall Manipulation on Soil Leaching in a Deciduous Forest. **Journal of Environmental Quality**. v.31, p. 204-216, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2.ed. Boca Raton: CRC, 365p. 1992.
- KIEHL, E. J. **Manual de edafologia: Relações solo-planta**. São Paulo: Ceres, 264p. 1979.
- LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New Jersey: Blackburn, 449 p., 2001.
- LIVERA, J., MCLAUGHLIN, M. J., HETTARACHCHI, G. M., KIRBY, J. K. & BEAK, D. G. Cadmium solubility in paddy soils: Effects of soil oxidation, metal sulfides and competitive ions. **Science of The Total Environment**, 409(8): 1489-1497, 2011.
- LUCHESE, E.B; FAVERO, L.O.B.; LENZI, E. **Fundamentos da química do solo: teoria e prática**. Rio de janeiro: Freitas Bastos, 2ª ed., 182p., 2002.
- MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola. Nutrição de plantas e fertilidade do solo**, São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1976.
- MEDINA, H. P. Constituição física. In: MONIZ, A. C. **Elementos de pedologia**. São Paulo: Polígono/EDUSP, p.11-20., 1972.
- MELLO, J. W. V. DE & PEREZ, D. V.. Equilíbrio químico das reações no solo. In: ALLEONI, L. R. F. e MELO, V. de F. (Ed.). **Química e Mineralogia do Solo: Parte I - Conceitos básicos**. Viçosa: SBCS, 2009.
- MEURER, E. J. **Fundamentos da química do solo**. Ed. Porto Alegre: Evangraf, 5ªed. 280p. 2012.
- MEURER, E.J.; ANGHINONI, I. A solução do solo. cap. 4. In: MEURER, E. J. **Fundamentos da química do solo**. Ed. Porto Alegre: Evangraf, 5ªed. 280p. 2012.

- MIRANDA, J., COSTA, L. M. DA; RUIZ, H. A.; EINLOFT, R. Composição química da solução de solo sob diferentes coberturas vegetais e análise de carbono orgânico solúvel no deflúvio de pequenos cursos de água. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 30:633-647, 2006.
- MONTES, C. R.; KATO, M. T.; SOUZA, M. A. A. DE; CORAUCCI FILHO, B.; MARQUES JUNIOR, J. Irrigação com Esgotos Tratados: Impactos no Solo e Aquíferos (cap. 5). In: **Tratamento e utilização de esgotos sanitários**. FLORENCIO, L.; BASTOS, XAVIER, R. K.; AISSE, M. M. (Coord.). Rio de Janeiro: PROSAB/ABES, 2006.
- NOLLA, A.; ANGHINONI, I. Atividade e especiação química na solução afetadas pela adição de fósforo em latossolo sob plantio Direto em diferentes condições de acidez. **R. Bras. Ci. Solo**, 30:955-963, 2006.
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; MORAES, S. O. Lixiviação de nitrato em um latossolo amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v.58, n.1, p.171-180, jan./mar. 2001.
- OLIVEIRA, F. A.; MEDEIROS, J. F.; DUARTE, S. N.; SILVA JÚNIOR, M. J.; CAMPELO, C. M. Calibração de extratores providos de cápsula porosa para monitoramento da salinidade e da concentração de íons. **Eng. Agríc. [online]**.vol.31, n.3, pp. 520-528, 2011.
- OLIVEIRA, L. F. C.; LEMKE-DE-CASTRO, M. L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J. D. Adsorção e deslocamento do íon cádmio em solos do cerrado. **Rev. bras. eng. agríc. ambient. [online]**. vol.14, n.8, pp. 848-855, 2010.
- OYEWOLE O.A, INSELSBACHER E, NÄSHOLM T. Direct estimation of mass flow and diffusion of nitrogen compounds in solution and soil. **New Phytol.**, doi: 10.1111/nph.12553, Oct 18, 2013.
- PÉREZ, D. V., CAMPOS, R. C.. Especiação em solos: aspectos gerais. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 33p. - (**Embrapa Solos. Documentos; n. 47**), 2003b.
- PÉREZ, D. V.; CAMPOS, R. C. Solução do solo: importância e extração por centrifugação - Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 36 p. - (**Embrapa Solos. Documentos; n. 48**) 2003a.
- RAO, C. R. M.; SAHUQUILLO, A.; SANCHEZ, J. F. L. A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. **Water Air and Soil Pollution**, 189(1-4): 291-333, 2008.
- REICHARDT, K. **Processo de transferência no sistema solo-planta-atmosfera**. 4.ed. Campinas: Fundação Cargill, 466p. 1985.
- Rhizon®, SMS: Eijkelkamp, The Netherlands Disponível em: <<<http://www.eijkelkamp.com/files/media/Gebruiksaanwijzingen/EN/m2-1921rhizonsamplers.pdf>>> Acesso em: 13/11/2013.
- RICHARDS, L.A. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Washington: United States Salinity Laboratory, USDA, **Agriculture Handbook**, 60, 160p.,1954.
- RITCHIE, G. S.; SPOSITO, G. Speciation in soils. In: URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. **Chemical speciation in the environment**. Glasgow (UK): Blackie, p.201-233. 1995.
- SANTOS, D. R. Unidade 3 – Composição do solo. REICHERT, J. M. Fundamentos da ciência do solo. 2007 < Disponível: http://www.fisicadosolo.ccr.ufsm.whoos.com.br/downloads/Disciplinas/FundCiSolo/Apostila_FundaCiSolo.pdf>> acesso: 21/10/2013.
- SILVA JÚNIOR, M. J.; DUARTE, S. N.; OLIVEIRA, F. A.; MEDEIROS, J. F. DE; DUTRA, I. Resposta do meloeiro à fertirrigação controlada através de íons da solução do solo: Desenvolvimento vegetativo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.715-722, 2010.
- SIMARD, R.R.; EVANS, L.J. & BATES, T.E. The effects of additions of CaCO₃ and P on the soil solution chemistry of a podzolic soil. **Can. J. Soil Sci.**, 68:41-52, 1988.
- SMETHURST, P.J. Soil solution and other soil analyses as indicators of nutrient supply: a review. **Forest Ecology and Management**. v. 138, p. 397-411, 2000.
- SOUSA, R.O.; BOHNEN, H.; MEURER, E.J. Composição da solução de um solo alagado conforme a profundidade e o tempo de alagamento, utilizando novo método de coleta. **R. Bras. Ci. Solo**, 26:343-348, 2002.
- SOUZA, E. R. de; FREIRE, M. B. G. dos S.; CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; RUIZ, H. A., LINS, C. T. Biomass, anatomical changes and osmotic potential in *Atriplex nummularia* Lindl. cultivated in sodic saline soil under water stress. **Environmental and Experimental Botany**, v.82, p.20-27, 2012a.
- SOUZA, E. R. DE; MELO, H. F. DE; ALMEIDA, B. G. DE; MELO, D. V. M. Comparação de métodos de extração da solução do solo. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, v.17, n.5, p.510-517, 2013.
- SOUZA, T. R.; VILLAS BÓAS, R. L.; QUAGGIO, J. A.; SALOMÃO, L. C.; FORATTO, L. C. Dinâmica de nutrientes na solução do solo em pomar fertirrigado de citros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 6, p. 846-854, 2012.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: University Press, 1989. 277p.
- STEVENSON, F. J.; FITCH, A. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P. M. ; SCHNITZER, M. **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. Madison: SSSA, p. 29-58. (SSSA. Special publication, 17), 1986.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. New York: Marcel-Dekker, p.31-64. 1993.
- TAN, K. H. **Soil sampling, preparation, and analysis**. New York: Marcel Dekker, p.56-72, 1996.
- VAN MIEGROET, H.; COLE, D. W. Acidification sources in red alder and Douglas-fir soils: importance of nitrification. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, USA, v. 49, p. 1274-1279, 1985.
- WOLT, J. **Soil solution chemistry: applications to environmental science and agriculture**. New York: John Wiley, 345p. 1994.

Especiação da solução do solo por programa computacional

Daniel Vidal Pérez

Michelle Machado Rigo

Mônica da Costa Marques

Várias reações governam a ocorrência de determinada espécie química de um elemento na solução do solo, destacando-se a hidrólise, precipitação, complexação ou reações de sorção, sendo que determinados parâmetros, a exemplo do pH, terão uma influência decisiva. Em função dessa complexidade, criaram-se uma série de modelos computacionais preditivos que, em geral, se baseiam no balanço de massa de todas as espécies componentes e em considerações termodinâmicas para as reações passíveis de ocorrerem. Dentre os modelos computacionais existentes, os que mais se destacam na literatura são o Geochem-PC e o Minteq. No entanto, todos eles sofreram algum tipo de atualização a fim de se compatibilizarem com sistemas operacionais mais populares, como o Windows ou Linux. Com isso, alguns programas freeware foram desenvolvidos, a exemplo do VisualMinteq, desenvolvido pelo Prof. Jon Petter Gustafsson (<https://vminteq.lwr.kth.se/>), e o Geochem-EZ, desenvolvido pela equipe do Dr. Leon Kochian (http://www.plantmineralnutrition.net/software/geochem_ez/index.html). Desta forma, serão apresentados alguns exemplos e aplicações de determinações de concentrações totais de elementos químicos na solução de solo e as respostas geradas pelo modelo. O programa Visual Minteq v.3.1 foi escolhido para esse caso por se tratar de um modelo de interface de entrada de dados bem simples. Os dados que serão usados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados de pH, cátions e ânions da solução de solo extraída da camada 0-10 cm de um Argissolo Amarelo de Seropédica (RJ) cultivado com pasto.

Cultura	pH	COD*	Na	Mg	K	Al
	—	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
Pasto	4,91	37,9	3,46	2,6	0,53	1,52

	Ca	Fe	F	Cl	NO ₃	SO ₄
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹
	3,28	3,76	0	7,74	0	8,34

*COD = Carbono Orgânico Dissolvido

Como não se pretende explorar todo potencial do programa, vamos nos ater a simples entrada dos dados conforme descrito na Figura 1. Nesse sentido, é fundamental indicar em que unidade serão inseridos os elementos analisados (parte superior a direita). No nosso caso, em mg L⁻¹.



Figura 1. Entrada de dados do programa Visual Minteq.

Após indicar o pH (parte superior esquerda), inicia-se a inserir, um por um, os elementos constantes da Tabela 1. Tome-se como exemplo a amostra Pasto, primeiramente, sem incluir o carbono orgânico dissolvido (COD). Ao terminar a inclusão dos dados, que podem ser checados no acesso *View/Edit list*, faz-se o programa rodar (*Run Minteq*). Serão disponibilizadas três fichas de saída de resultados que podem ser migradas para uma planilha Excel®. Tomemos como exemplo uma delas que se encontra na Figura 2. Além de um descritivo sobre as prováveis espécies químicas de cada elemento analisado, pode-se obter a força iônica da solução e o balanço de cargas que, nesse caso, indica haver uma defasagem muito grande entre cátions e ânions (33,5% de diferença). A Figura 3 representa a inserção dos mesmos dados, mas incluindo o COD através do modelo que considera todo COD como ácido fúlvico. Pode-se ver que a diferença de cargas caiu significativamente, o que está mais próximo da realidade, visto que uma solução de solo real deve possuir um balanço de cargas próximo a neutralidade. Contudo, isso ressalta uma das maiores limitações desses modelos de especiação, em função da dificuldade em se caracterizar o ligante orgânico presente.

Visual MINTEQ - Output

No. of iterations: 3

pH: 4.910
Ionic strength: 9.14e-04

Sum of cations (eq/kg): 7.4357E-04
Sum of anions (eq/kg): 3.7023E-04
Charge difference (%): 33.520084

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

Species	Concentration	Activity	Log activity
Al(OH)2+	6.2266E-06	6.0172E-06	-5.221
Al(OH)3 (aq)	1.9602E-07	1.9606E-07	-6.709
Al(OH)4-	8.0954E-09	7.8232E-09	-8.107
Al(SO)4-	3.0922E-08	2.9883E-08	-7.525
Al+3	2.4893E-05	1.7923E-05	-4.747
Al2(OH)2+4	7.4211E-08	4.2934E-08	-7.367
Al3(OH)4+5	7.6489E-09	3.2524E-09	-8.489
AlO+2	1.7652E-09	1.5395E-09	-8.813
AlF+2	9.9494E-17	8.6772E-17	-16.062
AlF2+	1.7710E-29	1.7144E-29	-28.767
AlF3 (aq)	9.5113E-44	9.5133E-44	-43.022
AlF4-	2.3343E-59	2.2585E-59	-58.647
AlOH+2	1.6820E-05	1.4693E-05	-4.834
AlSO4+	8.4970E-06	8.2113E-06	-5.096
Ca(NO)3/2	2.0777E-41	2.0781E-41	-40.682
Ca+2	8.0790E-05	7.0407E-05	-4.152

Execution time (s): 1.136719

Figura 2. Saída de distribuição de espécies para a amostra Pasto sem incluir o COD.

Visual MINTEQ - Output

No. of iterations: 52

pH: 4.910
Ionic strength: 8.43e-04

Sum of cations (eq/kg): 6.2590E-04
Sum of anions (eq/kg): 5.4531E-04
Charge difference (%): 6.881123

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l)

Species	Concentration	Activity	Log activity
/FA(a)	1.6188E-04	1.5980E-04	-3.796
/FA2(a)	2.9398E-05	2.9056E-05	-4.537
/FA2OH(a)	9.4464E-06	9.4464E-06	-5.025
/FA2(a)2	1.6430E-11	1.6430E-11	-10.784
/FA2Fe(a)	1.2720E-06	1.2572E-06	-5.901
/FA2FeOH(a)	6.1862E-05	6.1862E-05	-4.209
/FAAl+3(a)	6.6529E-06	6.6529E-06	-5.177
/FAAlOH+3(a)	1.5103E-07	1.5102E-07	-6.820
/FAC(a)	1.0592E-06	9.9747E-07	-6.001
/FACa+2(a)	3.6421E-06	3.6421E-06	-5.439
/FAFe+3(a)	6.3095E-10	6.3095E-10	-9.200
/FAFeOH+3(a)	1.3599E-08	1.3599E-08	-7.866
/FAH+1(a)	2.4900E-08	2.4900E-08	-7.604
/FAH+1(a)	2.8477E-08	2.8477E-08	-7.577
/FAMg(a)	1.0529E-06	1.0407E-06	-6.983
/FAMg+2(a)	4.7837E-06	4.7837E-06	-5.320
/FASAl+3(a)	2.9463E-07	2.9463E-07	-6.530

Execution time (s): 1.152344

Figura 3. Saída de distribuição de espécies para a amostra Pasto incluindo o COD.

Outro ponto digno de nota diz respeito à distribuição de espécies de Al. Sem incluir o COD, observa-se que 43%, aproximadamente, do Al total encontrar-se-ia na forma do íon Al^{3+} que, sabidamente, tem potencial fitotóxico. Incluindo o COD, essa espécie já não ocorreria. Ou seja, em função do objetivo do trabalho, deve-se atentar para os dados que são necessários inserir no modelo a fim de se obter a resposta cientificamente mais adequada.

Microbiologia do Solo

Maria Laura Turino Mattos

1. INTRODUÇÃO

A microbiologia do solo é o estudo de organismos que habitam o ambiente edáfico, sendo o principal foco suas atividades metabólicas e tarefas no fluxo de energia e ciclagem de nutrientes associadas a produtividades primárias. Adicionalmente, a disciplina aborda impactos ambientais positivos e negativos dos organismos do solo e os processos mediados por eles. Com o tempo, o escopo da microbiologia do solo foi gradualmente expandido de preocupações primárias com nitrogênio e matéria orgânica para áreas como enzimas do solo, microflora da rizosfera, microrganismos participando na formação estrutura do solo, degradação de agrotóxicos e outros produtos recalcitrantes, ecologia microbiana, transformação de metais e impactos microbianos sobre o meio ambiente. Além disso, a diversidade microbiana do solo, explorada por meio de técnicas tradicionais e avançadas, tem sido o foco para a busca de soluções tecnológicas a problemas no âmbito urbano e rural.

Após o isolamento por Beijerinck em 1888 de bactérias fixadoras de nitrogênio, conhecidas como *Rhizobium*, e o estabelecimento dos princípios de nitrificação e do modo de vida autotrófico pelo Winogradsky em 1890, caracterizando o início da bioquímica do solo, um número de novos fatores que influenciam a bioquímica e a microbiologia do solo são elucidados no segundo século. Entre esses, destacamos a influência da engenharia genética, o conhecimento que processos biológicos são afetados pelos principais problemas ambientais e a necessidade de desenvolvimento de uma agricultura e sistemas de manejo florestais altamente eficientes. Para tal, há necessidade de envolver a bioquímica e a microbiologia do solo com a biotecnologia, visando realizar a aplicação tecnológica da capacidade dos microrganismos (PAUL; CLARK, 1988).

Neste capítulo, inseriu-se uma reflexão sucinta da microbiologia do solo, abordando-se no texto microrganismos presentes e o seu envolvimento com reações químicas. Estudos de caso foram introduzidos com a cultura do arroz irrigado, visando à compreensão do papel dos microrganismos do solo no comportamento ambiental dos agrotóxicos. Foi focado o entendimento sobre as interações entre os microrganismos e os poluentes no ambiente; a biodegradação de agrotóxicos, bem como os efeitos que os parâmetros ambientais e agrotóxicos e sua estrutura têm sobre as reações de biodegradação.

Por fim, espera-se que este texto possa sensibilizar o leitor sobre a importância dos microrganismos do solo para vários processos fundamentais da agricultura que envolve a multidisciplinaridade e a transdisciplinaridade.

2. MICRORGANISMOS PRESENTES NO SOLO

Conforme vimos no Capítulo 3, os microrganismos do solo, em conjunto com a biota total e, especialmente, com a vegetação superior, constituem um dos cinco fatores que interagem na formação do solo; os outros quatro são clima, topografia, material parental e tempo. Os processos físicos e químicos de desagregação das rochas para finas partículas com grandes áreas de superfície e, acompanhado da perda de nutrientes das plantas, iniciam o processo de formação do solo. Os dois principais nutrientes que são deficientes nos estágios iniciais desse processo são carbono e nitrogênio. Por isso, os colonizadores iniciais do material parental do solo são usualmente organismos capazes de fotossintetizar e fixar nitrogênio. Esses são predominantemente as cianobactérias, também conhecidas como algas azuis esverdeadas. Após o estabelecimento da vegetação superior, processos contínuos do solo produzem a mistura dinâmica de vida e morte das células, matéria orgânica do solo, e partículas minerais em pequenos tamanhos suficientemente para permitir íntimas interações coloidais características do solo (PAUL; CLARK, 1988).

Em termos de diversidade genética, o solo é o local de inúmeras e variadas populações de todos os tipos de microrganismos, sendo o reservatório final da maioria deles (CARDOSO, 1992). Além disso, contém bilhões de organismos, os quais têm funções e nichos ecológicos específicos, e cada um contribui para várias atividades bióticas no ambiente. Os maiores grupos de organismos do solo incluem vírus, bactérias, fungos, algas e macrofauna como artrópodes e protozoários. Esses organismos têm específicos nichos ecológicos e funções, e cada um contribui para várias atividades do ambiente. As bactérias e fungos são importantes nas transformações bioquímicas, principalmente de agrotóxicos. Populações destes organismos contêm grupos diversos que podem mediar um número infinito de transformações bioquímicas. A importância da microflora do solo é demonstrada pelos seus números e biomassa (Tabela 1) (PEPPER; JOSEPHSON, 1996 citados por PEPPER et al., 1996).

Tabela 1. Estimativa da abundância de microrganismos do solo no ambiente.

MICRORGANISMO	NÚMERO / g solo ⁻¹	BIOMASSA DENTRO DA ZONA RAÍZES / kg ha ⁻¹
Bactérias	10 ⁸	500
Actinomicetos	10 ⁷	500
Fungos	10 ⁶	1500

Fonte: Pepper e Josephson (1996).

Em se tratando da diversidade de microrganismos no solo, cerca de 160.000 espécies são conhecidas e descritas na literatura. A cada ano, uma média de 1.700 e 120 novas espécies de fungos e bactérias, respectivamente, são descritas na literatura. Estimativas, consideradas por alguns como conservadoras apontam para um total em torno de 1,8 milhões de espécies (HAWKSWORTH, 1992 citado por COUTINHO et al., 2001). Contudo, talvez menos de 0,1 a 10% das espécies microbianas, dependendo do hábitat estudado, tenham sido descobertas e nomeadas até o presente (TRÜPER, 1992 citado por COUTINHO et al., 2001).

A população microbiana do solo existe em equilíbrio dinâmico formado pelas interações dos fatores bióticos e abióticos que podem ser alterados pelas modificações do meio ambiente. As bactérias são os organismos mais abundantes e os mais versáteis degradadores de agrotóxicos, com uma população que varia de 10⁶ a 10⁹ organismos g⁻¹ solo. Os fungos ocorrem em menor número, 10⁴ a 10⁶ g⁻¹ solo. O número total de actinomicetos no solo é cerca de 10⁷ g⁻¹ solo (HEAD et al., 1990).

A dominância e participação de bactérias em processos do solo baseadas em literaturas (CLARK; PAUL, 1988; PEPPER et al., 1996) podem ser tendenciosas pela facilidade de isolamento de espécies ou facilidade de seu cultivo *in vitro*. Esses autores citam que, no solo, há dominância dos gêneros de bactérias *Arrobacter*, *Streptomyces*, *Pseudomonas* e *Bacillus*; de fungos *Penicillium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Rhizoctonia*, *Alternaria* e *Rhizopus* e, de actinomicetos (tecnicamente classificados como bactérias) *Streptomyces*.

Em relação às ferramentas para classificação de microrganismos, existem avanços no desenvolvimento de novas técnicas. Azevedo (1998) destaca técnicas, não só como auxiliares na taxonomia microbiana como também na detecção de novos microrganismos como: eletroforese para isozimas, hibridizações DNA-DNA, técnicas de análise direta do DNA conhecidas por siglas como RFLP, PCR, RAPD, além do uso de eletroforese em campo pulsado para separar e determinar tamanho e número de cromossomos de microrganismos.

Ainda com relação às técnicas, Fungaro e Vieira (1998) ressaltam o uso da técnica de PCR (Reação de Polimerase em Cadeia) na detecção e identificação de microrganismos em ambientes naturais. Os autores apresentam metodologias que permitem detectar microrganismos em amostras obtidas de ambientes naturais, sem a necessidade de cultivá-los em laboratório, incluindo: microrganismos engenheirados liberados no ambiente, microrganismos selvagens no ambiente, microrganismos viáveis, mas não-cultiváveis.

No entanto, cabe salientar que, atualmente, menos de 1% da diversidade das espécies de microrganismos do solo são consideradas cultiváveis por técnicas tradicionais, sendo um problema que pode ser contornado por abordagens metagenômicas. Considerando que o nível da diversidade do solo é maior do que estimativas baseadas em métodos de extração de DNA, esforços são necessários para acessar um metagenôma total para estudos imparciais de ecologia microbiana (DELMONT et al., 2011). Porém, essas abordagens geram um número exorbitante de informações, sendo necessários avanços em bioinformática diante da adaptação à enorme quantidade de dados de sequenciamento gerados (PESSOA FILHO, 2010).

3. MICRORGANISMOS DO SOLO ENVOLVIDOS EM PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO

Os microrganismos são capazes de degradar uma grande variedade de compostos, desde simples polissacarídeos, aminoácidos, proteínas, lipídios, aos materiais mais complexos, como resíduos de plantas, ceras e borrachas (látex). Também são capazes de degradar compostos químicos sintetizados pelo homem (TORSTENSSON, 1980). A introdução no solo de um composto contendo C, N ou P pode servir de nutriente e ser assim degradado por catabolismo ou, ainda ser degradado por co-metabolismo (MONTEIRO, 2001).

A perda da diversidade microbiana dos solos é prejudicial à conservação do ambiente, pois os microrganismos, além da capacidade de mineralizar compostos organoclorados, se constituem num recurso genético que pode ser usado para biorremediação ou biorrecuperação de solos contaminados por agrotóxicos. Inicialmente, testes de bancada em laboratório, com solos ou águas contaminadas, podem determinar a presença ou a ausência de microrganismos degradadores; certos testes podem também revelar fatores ambientais que limitam a biodegradação do agrotóxico, como pH extremamente baixo ou alto.

A capacidade para metabolizar compostos aromáticos e usá-los como fonte de carbono e energia para o crescimento é exibida por muitos microrganismos, sendo alguns mais ou menos versáteis do que outros, nas opções de enzimas e rotas bioquímicas que possuem à sua disposição. O metabolismo desses compostos é raramente restrito a uma simples espécie de microrganismo (LEE et al., 1984) e em condições de campo, nos solos, a interação de consórcios microbianos desempenha tarefa vital nas transformações de muitos agrotóxicos (SLATER e LOVATT, 1982).

A ocorrência e abundância de microrganismos em um ambiente são determinadas pela disponibilidade de nutrientes, bem como por vários fatores físico-químicos como pH, potencial redox, temperatura, textura e umidade do solo. Uma limitação imposta por alguns destes fatores pode inibir a biodegradação e, conseqüentemente, causar a persistência de um agrotóxico no ambiente.

A disponibilidade de oxigênio, conteúdo de matéria orgânica, disponibilidade de nitrogênio e biodisponibilidade são fatores particularmente significantes no controle da biodegradação de agrotóxicos. Em ecossistemas terrestres, existem três locais principais onde a contaminação pode ocorrer: superfície dos solos, zona não saturada (movimento da água não espontâneo), e zona saturada (movimento da água espontâneo). A disponibilidade de oxigênio e matéria orgânica varia nestas zonas, diminuindo com a profundidade; assim como a atividade de biodegradação.

A demonstração direta da biodegradação de um agrotóxico é realizada pelo isolamento de microrganismos do solo que possuam a capacidade de degradar os agrotóxicos em culturas puras ou consórcios microbianos.

A cinética de degradação de um agrotóxico por uma cultura pura ou consórcio microbiano, no qual o agrotóxico é a única fonte de carbono (C) e energia no meio, é estabelecida por: (1) uma fase inicial (fase lag) de adaptação dos microrganismos ao novo substrato; (2) uma fase de crescimento acelerado (fase log), em que há um grande consumo de energia; (3) uma fase estacionária, em que a multiplicação dos microrganismos é desacelerada pela diminuição da fonte de C (agrotóxico); e (4) uma fase de declínio ou morte, na qual há o esgotamento da fonte de carbono.

A biodegradação pode também ser acelerada como consequência de processos naturais de adaptação metabólica, afetando adversamente o controle de pragas, mas é um dos maiores mecanismos para a degradação e detoxificação no controle da poluição. As condições físicas e químicas do solo favoráveis à atividade microbiana poderão resultar no aparecimento da biodegradação acelerada (SILVA, 2001).

4. MICRORGANISMOS DO SOLO ENVOLVIDOS EM PROCESSOS DE DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS

Em diversos países, os principais gêneros de bactérias isolados de áreas cultivadas com arroz são: *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Clostridium*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Mycobacterium* e *Pseudomonas* (ROGER; BHUIYAN, 1995, citados por PINGALI; ROGER (1995) (Tabela 2). Em um PLANOSSOLO HIDROMÓRFICO Eutrófico Típico (EMBRAPA, 1999) cultivado com arroz irrigado por inundação na Estação Experimental Terras Baixas (ETB) da Embrapa Clima Temperado, Mattos e Thomas (1996) identificaram uma bactéria degradadora do herbicida clomazona: *Pseudomonas fluorencens* (Figura 1). Também na ETB, fungos isolados de amostras de palha de arroz irrigado por inundação, coletadas de parcelas dessecadas com o herbicida glifosato, foram identificados como degradadores de glifosato: *Nigrospora sphaerica*, *Cochliobolus heterostrophus*, *Fusarium anthophilum* e *Micelia sterilia* (Figura 2) (MATTOS, 2001).

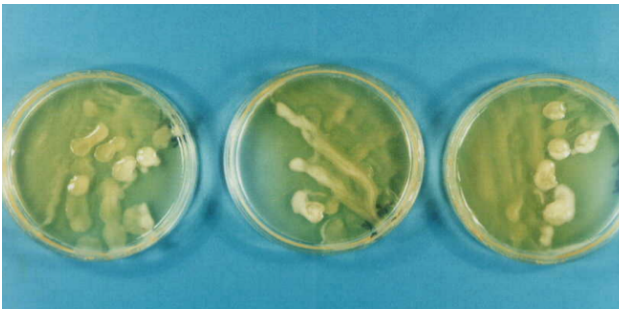


Figura 1. Plaqueamento de bactéria degradadora do herbicida clomazona: *Pseudomonas fluorescens*.

FOTO: Maria Laura Turino Mattos

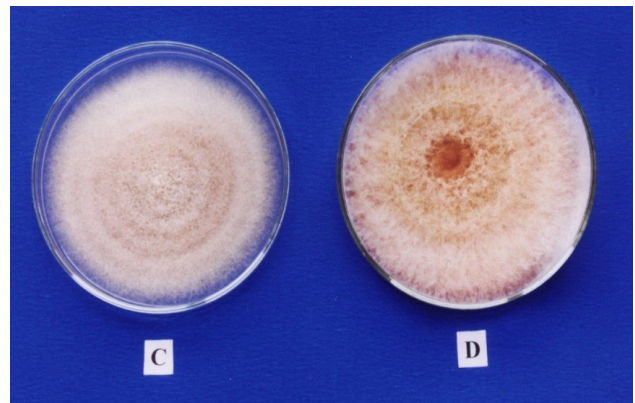
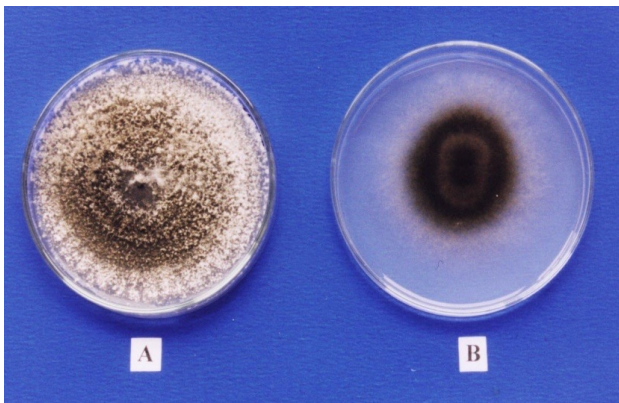


Figura 2. Plaqueamento de fungos degradadores do herbicida glifosato: *Nigrospora sphaerica* (A), *Cochliobolus heterostrophus* (B), *Fusarium anthophilum* (C) e *Micelia sterilia* (D).

FOTO: Maria Laura Turino Mattos

Em condições de terras altas, bactérias e fungos são considerados os principais responsáveis pelas transformações dos agrotóxicos nos solos. Em solos alagados, os fungos estão envolvidos, mas são provavelmente os menos importantes que as microalgas que têm uma tarefa significativa (RAO; SETHUNATHAN, 1974, citados por PINGALI; ROGER, 1995).

Na Coleção de Microrganismos Multifuncionais de Clima Temperado (CMMCT), podem ser encontradas 43 acessos (Tabela 3) que mostram eficácia na degradação de resíduos de seis herbicidas (clomazona, glifosato, quincloraque e pirazolsufuron-etil) e dois inseticidas (carbofurano e carbosulfano) (MATTOS et al., 2000), usados com frequência na cultura do arroz irrigado por inundação. Estes microrganismos podem ser usados para remediar solos e recursos hídricos contaminados por resíduos de agrotóxicos, bem como para indicar a presença de resíduos-traços em matrizes ambientais e a sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

Em estudos realizados por Mattos et al. (2003), visando conhecer a diversidade microbiana de solos hidromórficos de ecossistemas de terras baixas, foram identificadas 17 cepas bacterianas degradadoras de herbicidas e inseticidas, que encontram-se depositadas na CMMCT. Assim, em PLANOSSOLO HIDROMÓRFICO Eutrófico Típico e GLEYSSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico foram identificadas bactérias degradadoras de clomazona: uma espécie da Família Enterobacteriaceae e duas linhagens de *Bacillus megaterium*, de glifosato: duas espécies de *Pseudomonas* e uma espécie de *Sinorhizobium* ainda não descritas na literatura, de pirazolsufuorn-etil: seis espécies de *Pseudomonas* e uma de *Raoultella planticola* e cinco espécies de *Pseudomonas* degradadoras de carbofurano. Os resultados demonstraram uma rica diversidade de espécies bacterianas degradadoras de agrotóxicos, com predominância do gênero *Pseudomonas* em solos hidromórficos.

Tabela 2. Microrganismos degradadores de agrotóxicos isolados de campos de arroz.

AGROTÓXICO	MICROORGANISMO	REFERÊNCIA
Hexacloro benzeno	<i>Clostridium</i> sp.	Sethunathan et al., 1969
Carbaril	<i>Pseudomonas cepacia</i>	Venkateswarlu et al., 1980
Carbofurano	<i>Arthrobacter</i> sp.	Rajagopal et al., 1984
	<i>Bacillus</i> sp.	Rajagopal et al., 1984
	<i>Micrococcus</i> sp.	Rajagopal et al., 1984
Diazinon	<i>Arthrobacter</i> sp.	Sethunathan & Pathak, 1971
	<i>Arthrobacter</i> sp.	Sethunathan; Adhya; Raghu, 1982
	<i>Flavobacterium</i>	Yoshida, 1975
	<i>Flavobacterium</i> sp.	Sethunathan, 1972
	<i>Streptomyces</i> sp.	Sethunathan & MacRae, 1969
Paration	<i>Bacillus</i> sp.	Siddaramappa et al., 1973
	<i>Flavobacterium</i> sp.	Sethunathan & Yoshida, 1973
	<i>Pseudomonas</i> sp.	Siddaramappa et al., 1973
Pentaclorofenol	<i>Mycobacterium</i> sp.	Suzuki, 1983
	<i>Pseudomonas</i> sp.	Watanabe, 1973

Fonte: Roger e Bhuiyan (1995)

Tabela 3. Acessos de bactérias degradadoras de agrotóxicos isoladas de solos sob diferentes sistemas de manejo.

AGROTÓXICOS	ACESSOS	SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO
Clomazona	13	Cultivo mínimo ¹ , mata nativa ⁴ , campo nativo
Glifosato	3	Cultivo mínimo ¹
Quincloraque	6	Cultivo mínimo ¹
Pirazolsufuron-etil	7	Pré-germinado ²
Carbofurano	6	Convencional ³
Carbosulfano	8	Convencional ³

¹ Semeadura direta em solo previamente preparado

² Semeadura de sementes pré-germinadas em solo alagado preparado com arações, dragagens, aplainamento e alisamento

³ Semeadura em solo envolvendo o preparo inicial com operações mais profundas e, o secundário com operações mais superficiais

Fonte: Mattos et al. (2000).

A diversidade microbiana, presente nos solos de lavouras de arroz irrigado, contribui efetivamente para que este sistema de produção não contamine os recursos solo e água. Na rizosfera das plantas de arroz irrigado, existem microrganismos (bactérias, fungos e actinomicetos) que, por meio de seus exsudatos, formam biofilmes que funcionam como um filtro onde os resíduos de agrotóxicos são degradados. Esta condição, associada com a flora e a fauna aquáticas estabelecidas neste ecossistema, reduz os impactos ambientais decorrentes do uso de agrotóxicos nestas lavouras.

É constatado que, na rizosfera, os processos degradativos microbiológicos operam mais rapidamente do que os químicos. Desse modo, a degradação é modelada na zona das raízes, primariamente como um processo biológico. Na zona subterrânea, ou na superfície do solo, as rotas de degradação química são mais importantes (TORSTENSSON, 1980).

Em estudo com solos inundados sem plantas, menos do que 5,5% do ^{14}C de paration marcado foi liberado como $^{14}\text{CO}_2$, em duas semanas, enquanto 22,5% foram liberados em solos plantados (RAJASEKHAR; SETHUNATHAN, 1983, citados por PINGALI; ROGER, 1995). Estes autores verificaram também que o efeito rizosférico sobre a decomposição de agrotóxicos não é devido somente à atividade microbiológica. A mineralização do paration na rizosfera de arroz foi mais pronunciada no estágio de 'seedling' do que nos estádios de máxima floração e iniciação da panícula; o grau do efeito rizosférico depende da cultivar de arroz e foi relacionado à atividade da enzima oxidase nas raízes de arroz, não dependendo, necessariamente, da biomassa da planta (RAJASEKHAR; SETHUNATHAN, 1983, citados por PINGALI; ROGER, 1995).

Quando é estabelecida uma comparação entre a estabilidade de agrotóxicos em solos inundados com solos não-inundados, observa-se uma maior persistência em solos não-inundados do que em inundados (WATANABE, 1973; SETHUNATHAN; SIDDARAMAPPA, 1978, citados por PINGALI; ROGER, 1995). Este comportamento é devido à relação entre o potencial redox do solo (Eh) e a degradação do agrotóxico.

Estudo sobre a relação entre o Eh e a taxa de degradação de trifluralina, usando um sistema para o controle do potencial redox de solos em suspensão, constatou que a exclusão de O_2 pela inundaçã do solo iniciou uma rápida degradação de trifluralina somente quando o Eh diminuiu para entre +150 e +50 mV (WILLIS; WANDE; SOUTHWICK, 1974, citados por PINGALI; ROGER, 1995).

O Eh é a medida da tendência de um ambiente para oxidar ou reduzir um substrato. Assim, diferentes aceptores finais de elétrons que são necessários para organismos específicos estarão disponíveis nestas condições para organismos. A Tabela 4 ilustra o potencial redox nos quais vários substratos são reduzidos, e a atividade de diferentes grupos de microrganismos em um solo.

Tabela 4. Potencial redox (Eh) nos quais os substratos são reduzidos no solo.

POTENCIAL REDOX / mV	REAÇÃO	GRUPO DE MICRORGANISMO
+800	$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Aeróbios
+740	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2, \text{N}_2\text{O}$	Anaeróbios Facultativos
-220	$\text{SO}_4 \rightarrow \text{S}^{2-}$	Anaeróbios
-300	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	Anaeróbios

Fonte: Pepper e Josephson (1996)

Na revisão sobre degradação microbiana apresentada por ALEXANDER (1969), citada por BROWN (1978), 15 herbicidas estão tabulados com os nomes dos microrganismos identificados como seus degradadores.

A revisão de KAUFMAN; KEARNEY (1970) lista 42 espécies de bactérias e fungos degradadores de simazina (6-cloro-N,N'-dietil-1,3,5-triazina-2,4-diamina), atrazina [6-cloro-N-etil-N'-(1-metiletil)-1,3,5-triazina-2,4-diamina] e outros dez herbicidas. Espécies de 16 gêneros de bactérias, dois de actinomicetos e oito de fungos podem ser tabuladas pela sua capacidade de degradar 20 dos herbicidas mais comumente usados (BROWN, 1978) (Tabela 5).

Tabela 5. Microorganismos do solo que degradam herbicidas de estrutura molecular simples.

MICROORGANISMOS	HERBICIDAS
BACTÉRIAS	
<i>Achromobacter</i> spp.	MCPA - 2,4,D - 2,4,5,T –
<i>Agrobacterium</i> sp.	Dalapon – TCA
<i>Alcaligenes</i> sp.	Dalapon
<i>Arthrobacter globiformis</i>	2,4,D
<i>Arthrobacter</i> spp.	MCPA-2,4D-Dalapon-TCA- Endothall
<i>Azotobacter</i> sp.	Allyl Alcohol
<i>Brevibacterium</i> sp.	2,4,5,T
<i>Crynebacterium</i> sp.	MCPA - 2,4,D – PCP
<i>Flavobacterium</i> spp.	MCPA - 2,4,D – Dalapon
<i>Micrococcus</i> sp.	Dalapon
<i>Mycoplana</i> sp.	MCPA - 2,4,D -2,4,5,T
<i>Pseudomonas putida</i>	Allyl Alcohol
<i>P. dehalogenans</i>	Dalapon TCA
<i>P. cruciviae</i>	2,4,D - 2,4,5,T – PCP
<i>Pseudomonas</i> spp	MCPA-2,4,D-Dalapon-TCA-. PCP
<i>Sporocytophaga congregata</i>	2,4,D
ACTINOMICETOS	
<i>Nocardia</i> spp.	2,4D-MCPB-Dapalon-TCA- Allyl Alcohol
<i>Streptomyces</i> spp.	2,4,D – Dalapon
FUNGOS	
<i>Aspergillus niger</i>	MCPA - 2,4,D – MCPB
<i>Aspergillus</i> sp.	Dalapon
<i>Cephalosca fragrans</i>	PCP
<i>Fusarium</i> sp.	Dichlobenil
<i>Geotrichum</i> sp.	Dichlobenil
<i>Penicillium</i> spp.	Dalapon - PCP– Dichlobenil
<i>Trichoderma viride</i>	Dalapon – TCA
<i>Trichoderma</i> spp.	PCP - Dichlobenil - Allyl Alcohol

Fonte: Brown (1978)

Os agrotóxicos 2,4-D, parationa e carbofurano têm sido extensivamente estudados com respeito à degradação por microrganismos. Acessos bacterianos degradadoras desses agrotóxicos têm sido isoladas, bem como os genes responsáveis têm sido clonados e sequenciados. O acesso degradador mais estudada para 2,4-D é *Alcaligenes eutrophus* JMP134; para paration, são *Flavobacterium* sp. ATCC 27551 e *Pseudomonas diminuta* MG, e, para carbofurano, *Pseudomonas* spp., *Bacillus* sp., *Artrobacter* spp., *Micrococcus* sp., *Azospirillum lipoferum* e *Streptomyces* spp. (Head et al., 1990). O autor destaca que *Flavobacterium* sp. acesso MS2d, isolada do solo, também exibiu capacidade para degradar o inseticida carbofurano.

Uma comunidade microbiana (*Pseudomonas* sp., *Alcaligenes* sp., *Flavobacterium* sp., e *Acinetobacter calcoaceticus*) isolada do sistema radicular do trigo, quando exposta repetidas vezes ao herbicida mecoprop [2-(2-metil-4-clorofenoxi)ácido propiônico], foi capaz de diminuir a fase de adaptação de 30 dias para menos de 24 horas, com uma taxa de crescimento específico de 0,087 h⁻¹ (LAPPIN et al., 1985). Por sua vez, um consórcio composto de sete acessos de *Pseudomonas* spp., isolado de um solo tratado com alaclor [2-cloro-N-(2,6-dietil-fenil)-N-(metoximetil) acetamida], após um período de 84 dias de enriquecimento, foi capaz de transformar alaclor até a concentração de 50 g mL⁻¹ (SUN et al., 1990).

Em outro estudo Oh e Tuovinen (1991) isolaram um consórcio bacteriano de um solo com histórico prévio de tratamento com os herbicidas fenoxi 2,4-diclorofenoxi ácido acético (2,4-D) e 2-(2-metil-4-clorofenoxi)ácido propiônico (MCP). Em cultivos com pH ajustado, o 2,4-D foi degradado pelo consórcio, enquanto que somente cerca de 40% do 2,4-D foi utilizado quando não foi feito o ajuste de pH (3,5-3,7).

Já foi demonstrado que *Pseudomonas* sp. cepa CLZG1, isolada da rizosfera do arroz cultivado em sistema de inundação, apresenta alta taxa de crescimento específico (μ) e tempo de geração (Tg), na presença de 200 mg L⁻¹ de formulação contendo clomazona como única fonte de carbono (MATTOS; THOMAS, 1996). Os pesquisadores verificaram que isso se refletiu em maior número de células na fase de crescimento exponencial.

A versatilidade bioquímica observada em espécies do gênero *Pseudomonas* é ampliada pela presença de plasmídeos degradadores, os quais são elementos extracromossômicos que codificam enzimas necessárias ao catabolismo desses compostos.

Bactérias do gênero *Pseudomonas* têm a capacidade de utilizar um grande número de compostos orgânicos complexos e raros como fonte de carbono e energia. Além disso, *Pseudomonas* são capazes de desenvolver rapidamente novas atividades metabólicas em resposta a mudanças nas condições ambientais (BARBIERI, 1990). Como exemplo, espécies de *Pseudomonas* degradadoras de carbofurano acumulam polihidroxibutirato (PHB) a partir da utilização de sacarose como substrato (CROCHEMORE et al., 2012).

Em trabalho realizado por Mattos e Thomas (1997), no qual foi avaliada a interação da população microbiana de um Planossolo cultivado com arroz irrigado, com o herbicida clomazona, os dados caracterizaram a detecção de duas populações de microrganismos, uma sensível e outra resistente a doses superiores e inferiores a 200 mg L⁻¹ de uma formulação comercial contendo clomazona.

Os resultados da investigação de Mervosh et al. (1995) sugerem que a mineralização do clomazona (formulação CE) pela cepa CLZG1 (MATTOS et al., 1997), tenha ocorrido após 28 dias de cultivo em fermentador, com uma temperatura de 30 °C, quando se verificou uma redução de 64,60% no valor da área do pico de clomazona, sendo estes resultados similares aos obtidos no trabalho destes autores.

A obtenção de bactérias degradadoras dos herbicidas clomazona (formulação 360 CS) e quincloraque, em solo cultivado com arroz irrigado, no RS, foi objeto de um estudo realizado por Mattos et al. (1999). Os autores constataram a existência de bactérias degradadoras desses herbicidas em sistema de produção de arroz irrigado no qual houve uso frequente destes.

A degradação do herbicida clomazona por uma espécie de *Pseudomonas* pode, inicialmente, indicar que outros componentes da população microbiana também possam degradar este herbicida. Esta abordagem ressalta a importância da manutenção da diversidade microbiana nos solos, como forma de preservar este recurso natural, permitindo a exploração de uma agricultura sustentável econômica e ambientalmente.

Em estudo de avaliação da degradação do herbicida diuron utilizando extração em fase sólida, linhagens de *Acinetobacter baumannii* apresentaram, em cultura pura, capacidade de degradação desse ingrediente ativo (ROQUE et al., 1998).

O herbicida atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é usado extensivamente em muitas partes do mundo para o controle de várias plantas daninhas, principalmente em sistemas de produção de milho. No RS, o manejo do arroz-vermelho tem sido realizado por meio de rotação de culturas e do uso de herbicidas, entre os quais se destaca a utilização de atrazina. Existem algumas evidências de que a atrazina possa ser um químico agressor do sistema endócrino animal (MOORE; WARING, 1998). Níveis-traços de resíduos de atrazina são frequentemente detectados em amostras de águas superficiais e poços artesianos (GOODRICH et al., 1991). Uma vez em aquíferos, a atrazina é persistente (WIDMER; SPALDING, 1995). Por essa razão, existe um grande interesse em desenvolver sistemas agrícolas que utilizem práticas de manejo as quais minimizem o potencial de poluição das fontes de águas superficiais e subterrâneas, pela atrazina (TOPP et al., 2000).

Existem vários relatos da rápida mineralização de atrazina em solos agrícolas (BARRIUSO et al., 1996; GAN et al., 1996; TOPP et al., 1996; VANDERHEYDEN et al., 1997, citados por TOPP et al., 2000), e uma grande variedade de bactérias mineralizadoras de atrazina, incluindo membros do gênero *Pseudomonas*, *Acinetobacter* e *Agrobacterium*, têm sido isoladas de solos com uso frequente desse herbicida (ASSAF; TURCO, 1994); MANDELBAUM et al., 1995; MIRGAIN et al., 1993; RADOSEVICH et al., 1995; STRUTHERS et al., 1998; YANZE-KONTCHOU; GSCHWIND, 1994, citados por TOPP et al., 2000). *Nocardioïdes* sp., isolada de solos tratados com atrazina, degrada uma série de herbicidas s-triazinas por meio de uma nova hidrolase s-triazina (TOPP et al., 2000).

Algumas bactérias isoladas capazes de degradar atrazina têm sido classificadas como anaeróbias facultativas (JESSEE et al., 1983) que podem reduzir nitrato. A taxa de degradação de atrazina é mais lenta sob condições de baixa oxigenação do que sob condições aeróbias em sedimentos de estuários e de áreas alagadas (CHUNG et al., 1995; RO; CHUNG, 1995, citados por PAPIERNIK; SPALDING, 1998).

Com relação ao espectro de microrganismos, não é exagero afirmar que a maioria dos xenobióticos pode ser metabolizada — embora, em diferentes graus — sob condições apropriadas desde que, naturalmente, o composto não seja tóxico letalmente. No entanto, compostos normalmente tóxicos como monóxido de carbono, cianida, tolueno e fluoroacetato podem ser metabolizados por bactérias (NEILSON, 1994).

5. REAÇÕES QUÍMICAS ENVOLVENDO OS MICRORGANISMOS

Do ponto de vista químico, microrganismos poderiam ser vistos simplesmente como catalisadores de reatores químicos. Porém, microrganismos cada vez mais são utilizados como catalisadores de reações químicas específicas, visto às dificuldades de instabilidade ou esterilidade dos substratos ou produtos, não podem ser realizadas economicamente por meios estritamente químicos. Procedimentos de imobilização de micróbios ou enzimas produzidas por microrganismos já tornou possível o desenvolvimento de processos de fluxo contínuo com baixo custo. Também, o uso de microrganismos para os seguintes tipos de processos pode ser considerado (CRUEGER; CRUEGER, 1982):

- Produção de biomassa microbina
- Produção de metabólitos primários e secundários
- Biotransformação de químicos
- Produção de substâncias não microbianas por organismos geneticamente modificados

As transformações sofridas pelos contaminantes orgânicos no solo, mediada pelos microrganismos, vão de simples remoção de átomos à completa mineralização, como resultado de reações bioquímicas (enzimas) diversas do tipo oxidativas, redutivas e hidrolíticas, dos seguintes modos: (a) diretamente no metabolismo celular central para moléculas com massa molar menor que 600, pelo qual os microrganismos obtêm energia e carbono para o crescimento (catabolismo); (b) transformação catalisada por enzimas extracelulares que geram metabólitos com estrutura química mais simples e facilmente metabolizada e, (c) por meio de transformações incidentes de processos metabólitos periféricos chamados 'co-metabolismos'. Neste caso, a transformação é feita por um único microrganismo que não ganha energia ou nenhum benefício dessa transformação para o crescimento (ACCIOLY; SIQUEIRA, 2000).

As transformações microbianas envolvem a oxidação de compostos orgânicos pela introdução de um grupo carboxílico derivado do oxigênio molecular, sendo reações catalizadas por enzimas não específicas monooxigenase e dioxigenase que inserem um ou ambos os átomos de oxigênio molecular no substrato. Como exemplo, enzimas oxigenases podem catalizar a remoção de ampla variedade de substituintes como caboxil, nitro, cloro, éter e frações sulfônicas. As hidrolases microbianas, certas como esterases, fosfatases e lípases podem ser usadas para detoxificar ou solubilizar uma variedade de contaminantes. A dehalogenação redutiva, onde o halogênio é substituído por um hidrogênio, sob condições sulfogênicas e metanogênicas, é catalizada por uma variedade de sistemas microbianos anaeróbios. Por sua vez, muitos microrganismos sintetizam enzimas que catalizam a redução de grupos nitro para o nível amino. Como exemplo, dinitrotolueno para diaminotolueno. Essa redução pode ocorrer sob condições aeróbias e anaeróbias e, frequentemente, produzem metabólitos resistentes para futura degradação (ANDERSON, 1995).

Com relação à degradação aeróbia de compostos aromáticos pelos microrganismos, a capacidade para metabolizá-los e usá-los como fonte de carbono e energia para o crescimento é exibida por muitos, sendo alguns mais ou menos versáteis do que outros nas opções de enzimas e rotas bioquímicas que possuem à sua disposição. Essa geração de energia durante o metabolismo reflete a variedade de reações químicas realizadas pelos microrganismos na transformação das moléculas e elementos químicos para sintetizar compostos e acoplar reações que permitem a construção das estruturas celulares, catalisadas por enzimas.

Enzimas necessárias para o metabolismo de um substrato podem ser induzidas pelo crescimento sobre compostos estruturalmente não relacionados. Como exemplo, é a degradação de tricloroetileno por diferentes cepas de *Pseudomonas* sp., que crescem na presença de fenol ou com tolueno (NEILSON, 1994).

Os processos de humificação e mineralização dos restos orgânicos também ocorrem sob a ação de enzimas específicas que são encontradas no solo, liberadas por animais, raízes de plantas e microrganismos ou ainda, estão presentes nas células mortas de restos orgânicos, sendo denominadas de exoenzimas. Por sua vez, as endoenzimas agem nas células microbianas em proliferação (CERRI et al., 1992).

No solo, os grupos enzimáticos mais importantes são: asparaginase, celulase, deamidase, desidrogenase, glicosidade, lipase, nucleotidase, fenoloxidase, fosfatase, fitase, protease, pirofosfatase e urease. Essas enzimas são aprisionadas nos colóides inorgânicos e orgânicos do solo. Por essa razão, o solo tem um grande reservatório de enzimas extracelulares não diretamente associadas com a biomassa microbiana (PAUL; CLARK, 1988).

Compostos orgânicos de origem vegetal caracterizam-se pela natureza variada e complexa, sendo dominados pelos carboidratos, principalmente celulose e lignina, pelos compostos nitrogenados, como proteínas e aminoácidos, além de outros constituintes menores, que sofrem transformações bioquímicas diversas, mediadas pelos microrganismos e suas enzimas (SIQUEIRA; FRANCO, 1988), por exemplo, a ciclagem de nutrientes em solos.

As atividades das enzimas associadas ao ciclo do carbono (glucosidade), do fósforo (fosfatase ácida) e do enxofre (arilsulfatase) são indicadores biológicos sensíveis para identificar alterações no solo de acordo com os diferentes sistemas de uso da terra (MATSUOKA et al., 2003), bem como para a ciclagem de nutrientes. Com relação às enzimas do ciclo do nitrogênio, como nitrato redutase, nitrogenase e glutamina sintetase, essas podem auxiliar programas de seleção genética de plantas visando maior eficiência na utilização do nitrogênio (N). Como exemplo, a determinação da atividade da enzima glutamina sintetase utilizada como parâmetro na seleção genética de milho (MACHADO et al., 2002).

Microrganismos ou suas enzimas são ainda aplicáveis no âmbito industrial em processos biotecnológicos. Destacamos particularmente os termófilos, alcalófilos, acidófilos, halófilos, barófilos e psicrofilos, embora outros grupos de microrganismos de “ambientes extremos” como cepas resistentes a radiação e metais pesados também possuem tarefas potencialmente significantes na biotecnologia. No grupo de enzimas destacamos as proteases, celulases, amilases, β -galactosidases, ciclodextrin glicosiltransferase, glucose isomerase, álcool desidrogenase, hidrogenases, endonucleases restritivas, L-asparagina, pectinases, xilanases, nucleases e malato desidrogenase, que são exploradas comercialmente em vários processos industriais e ambientais (HEBERT; COLD, 1986).

De acordo com a classificação internacional, as enzimas são agrupadas em seis grandes classes (Tabela 6) baseadas no tipo de reação que é catalisada (PELCZAR et al., 1980):

Tabela 6. Principais classes de enzimas e suas reações químicas catalisadas.

CLASSES	REAÇÕES CATALISADAS
Óxido-redutase (exemplo: desidrogenase alcoólica)	Reações de transferência de elétrons
Transferase (exemplo: transcetolase)	Transferência de grupos funcionais
Hidrolase (exemplo: galactosidade)	Reações de hidrólise
Liase (exemplo: aconitato-hidratase)	Adição a ligações simples
Isomerase (exemplo: triose-fosfato isomerase)	Reações de isomerização
Ligase (exemplo: acetilcoenzima A carboxilase) (sintetase)	Formação de ligações com clivagem de ATP

FONTE: Pelczar et al., 1980

Essas enzimas responsáveis pela catálise das reações associadas com o processo vital são afetadas pelas condições físicas e químicas do meio, do substrato e outros fatores que influenciam o crescimento dos microrganismos. Assim como há um pH e uma temperatura ótimos para haver crescimento, estes são os ótimos de pH e temperatura para a atividade de cada enzima e para o total de enzimas que a célula produzirá (PELCZAR et al., 1980).

Em estudo de Alexandrino et al. (2007), foram utilizados resíduos de laranja como substrato para a obtenção de enzimas hidrolíticas e oxidativas envolvidas na degradação de materiais lignocelulósicos, tais como: lacase, manganês peroxidase, xilanase e endo-1,4-glucanase, por *Pleurotus ostreatus*. Além do desenvolvimento do fungo no resíduo, esse meio proporcionou a obtenção de elevadas atividades de enzimas com grande potencial de uso industrial, especialmente lacase e manganês peroxidase.

A seleção de enzimas e microrganismos para aplicações em processos industriais a partir de resíduos agrícolas, por ser economicamente viável e de grande interesse, tem sido investigado por vários autores (MELO et. al., 1996; SETTE; DURAN, 1996; AOKI; DURAN, 1996).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os microrganismos do solo, em função de suas importantes funcionalidades, cada vez mais serão prospectados para aplicações na agricultura e indústria, e com grande potencial de expansão para outros setores, devido às novas tendências de produção que buscam a redução de custos, a segurança dos alimentos e do ambiente. As exigências da sociedade impulsionam os estudos para a busca de soluções tecnológicas de forma sustentável, onde o uso de microrganismos para a realização de reações químicas pode ser explorado como uma ferramenta moderna e versátil nas investigações químicas. Em especial, podem ser usados para a degradação de compostos orgânicos e recuperação de recursos hídricos, edáficos contaminados por químicos. Finalmente, acredita-se que somente com a conservação dos solos é que a diversidade desse recurso genético poderá ser conhecida e explorada em sua magnitude, promovendo o aumento do desenvolvimento de processos tecnológicos.

AGRADECIMENTOS

Aos pesquisadores *Luis Antonio Suita de Castro* e *José Francisco da Silva Martins*, pela revisão deste capítulo.

LITERATURA RECOMENDADA

ACCIOLY, A. M. A.; SIQUEIRA, J. O. Contaminação química e biorremediação do solo. In: NOVAIS, R. F.; V. ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. Tópicos em ciência do solo. Vol.1, (2000) - Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. 352 p.

ALEXANDER, M. **Introduction to soil microbiology**. New York: J. Wiley and Sons, 1961. 472 p.

ALEXANDRINO, A. M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 27, n. 2, p. 364-368, 2007.

AOKI, A. H.; DURRANT, L. R.; Seleção de microrganismos ligninolíticos e estudo da produção das enzimas lignocelulolíticas. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996. Campinas. **Anais**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. 256p. (Embrapa-CNPMA. Documento, 5).

AZEVEDO, J. L. Biodiversidade microbiana e potencial biotecnológico. In: MELO, I. S. de; AZEVEDO, J. L. de **Ecologia microbiana**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1998, p. 445-461.

BARBIERI, S. M. Regulation and expression of degradative plasmids in *Pseudomonas*. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 42, n. 5/6, p. 317-324, 1990.

BETTS, W.B. **Biodegradation: natural and synthetic materials**. London: Springer-Verlag, 1991. 238 p.

BROWN, A. W. A. **Ecology of pesticides**, New York : J. Wiley, 1978. 525 p.

CARDOSO, E. J. B. N. Ecologia microbiana do solo. In: CARDOSO, E. J. B. N.; TSAI, S. M.; NEVES, M. C. P. **Microbiologia do solo**. Campinas : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1992. p. 33-57.

COUTINHO, H. L. C.; OLIVEIRA, V. M.; MANFIO, G. P. Diversidade microbiana em amostras ambientais. In: GARAY, I. E. G.; DIAS, B. F. S. **Conservação da biodiversidade em ecossistemas tropicais: avanços conceituais e revisão de novas metodologias de avaliação e monitoramento**. Petrópolis: Editora Vozes, 2001. 430 p.

CROCHEMORE, A. G.; MATTOS, M. L. T.; VENDRUSCOLO, C. T.; CASTRO, L. A. S. de; MOREIRA, A. S. Identification of pesticide-degrading *Pseudomonas* strains as poly- β -hydroxybutyrate producers. **African Journal of Biotechnology**, v. 11, n. 85, p. 15144-15149. 2012.

CRUEGER, W; CRUEGER, A. **Biotechnology: a textbook of industrial microbiology**. Madison: Science Tech. 1982. 308 p.

DELMONT, T. O.; ROBE, P.; CECILLON, S.; CLARK, I. M.; CONSTANCIAS, F.; SIMONET, P.; HIRSCH, P. R.; VOGEL, T. M. Accessing the oil metagenome for studies of microbial diversit. **Applied Environmental Microbiology**, v. 77 n. 4, p. 1315-1324. 2011.

FUNGARO, M. H. P.; VIEIRA, M. L. C. Aplicações da PCR em ecologia microbiana. In: MELO, I. S. de; AZEVEDO, J. L. de **Ecologia microbiana**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1998, p. 445-461.

GOODRICH, J. A., LYKINS, B. W., CLARK, R. M. Drinking water from agriculturally contaminated ground water. **Journal Environmental Quality**, Madison, 20, p. 707-717, 1991.

HEAD, I. M.; CAIN, R. B.; SUETT, D. L. Molecular aspects of enhanced microbial degradation of pesticides. In: BRIGHTON CROP PROTECTION CONFERENCE-PESTS AND DISEASES, 3., 1990, **Proceedings...** 1990. p. 907-916.

HERT, R. A.; COLD, G. A. (Ed.). **Microbes in extreme environments**. London: Academic Press, 1986. 329 p. (Special publications of the Society for General Microbiology, 17).

JESSEE, J. A.; BENOIT, R. E.; HENDRICKS, A. C.; ALLEN, G. C.; NEAL, J. L. Anaerobic degradation of cyanuric acid, cysteine, and atrazine by a facultative anaerobic bacterium. **Applied Environmental Microbiology**, Washington, v. 45, p. 97-102, 1983.

KAUFMAN, D. D.; KEARNEY, P. C. **Microbial transformations in the soil**. New York: Dekker, p. 29-60, 1970.

- LAPPIN, H. M.; GREAVES, M. P.; SLATER, H. Degradation of the herbicide mecoprop [2-(2-methyl-4-chlorophenoxy) propionic acid] by a synergistic microbial community. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 49, n. 2, p. 429-33, 1985.
- LEE, A. EPTC degrading microorganisms isolated from a soil previously exposed to EPTC. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.16, p. 907-915, 1984.
- MATSUOKA, M.; MENDES, I. C.; LOUREIRO, M. F. Biomassa microbiana e atividade enzimática em solos sob vegetação nativa e sistemas agrícolas anuais e perenes na região de Primavera do Leste (MT). *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 27, n. 3, Viçosa, 2003.
- MATTOS, M. L. T.; THOMAS, R. W. S. P. Degradation of the herbicide clomazone by *Pseudomonas fluorescens*. In: INTERNATIONAL BIODETERIORATION AND BIODEGRADATION SYMPOSIUM, 10., 1996, Hamburg. **Anais...** Hamburg: Dechema, 1996. p. 623-630.
- MATTOS, M. L. T.; THOMAS, R. W. S. P. População bacteriana em solo cultivado com arroz irrigado e tratado com o herbicida clomazone. In: REUNIÃO DA CULTURA DO ARROZ IRRIGADO, 22., 1997, Balneário Camboriú. **Anais...** Itajaí: EPAGRI, 1997. p. 556.
- MATTOS, M. L. T.; SANTOS, S. C. A.; SANTOS, F. O.; SANTOS, F. M.; MALÜK, L. S. Coleção de culturas de bactérias degradadoras de pesticidas da Embrapa Clima Temperado. **Agropecuária Clima Temperado**, Pelotas, v. 3, n. 2, p. 261-268, 2000.
- MATTOS, M. L. T.; MACHADO, M. I.; SANTOS, F. O.; MARTINS, F. S.; SANTOS, S. C. A. Microorganismos do solo envolvidos na degradação dos herbicidas clomazone e glifosate, em lavouras de arroz irrigado, no Rio Grande do Sul. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 2., 2001, Campinas. **Resumos...** Campinas: EMBRAPA-CNPMA, 2001. p. 361-364.
- MATTOS, M. L. T.; SANTOS, S. C. A.; SANTOS, F. O.; SANTOS, F. M. Diversidade bacteriana em solos hidromórficos do ecossistema terras baixas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., 2003, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: UNESP, 2003. 1 CD-ROM.
- MELO, I. S.; FAULL, J. L.; GRAEME-COOK, K. A. Isolamento de linhagens melhoradas de *Trichoderma harzianum* para degradação de celulose. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996. Campinas. **Anais**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. 256p. (Embrapa-CNPMA. Documento, 5).
- MERVOSH, T. L.; SIMS, G. K.; STOLLER, E. W. Clomazone fate in soil as affected by microbial activity, temperature, and soil moisture. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 43, n. 2, p. 537-544, 1995.
- MONTEIRO, R. T. R. Biodegradação de pesticidas em solos brasileiros. In: MELO, I. S. de; SILVA, C. M. M. S.; SPESSOTO, A. **Biodegradação**. Jaguariúna, 2001. p. 1-14.
- MOORE, A.; WARING, C. P. Mechanistic effects of a triazine pesticide on reproductive endocrine function in mature male Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). **Parr. Pesticide Biochemistry Physiology**, New York, v. 62, p. 41-50, 1998.
- NEILSON, A. H. **Organic chemicals in the aquatic environment: distribution, persistence, and toxicity**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994. 438 p.
- OH, K.H.; TUOVINEN, O.H. Bacterial degradation of phenoxy herbicide mixtures 2,4-D and MCPP. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 47, p. 222-29, 1991.
- PAPIERNIK, S. K.; SPALDING, R. F. Atrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine persistence measured in groundwater in situ under low-oxygen conditions. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 46, p. 749-754, 1998.
- PAUL, E. A.; CLARK, F. E. **Soil microbiology and biochemistry**. San Diego: Academic Press, INC., 1988. 275 p.
- PELCZAR, M.; REID, R.; CHAN, E. C. S. **Microbiologia**. São Paulo: MacGRAW-HILL, 1980. 547 p.
- PEPPER, I.L.; GERBA, C.P.; BRUSSEAU, M.L., ed. **Pollution science**. London: Academic Press, 1996. 397 p.
- PESSOA FILHO, M. A. C. P. de Metagenômica e sua aplicação no estudo de diversidade e função de microrganismos de solo do Cerrado / Marco Aurélio Caldas de Pinho Pessoa Filho — Planaltina, DF : Embrapa Cerrados, 2010. 29 p. — (Documentos / Embrapa Cerrados, 284).
- PINGALI, P. L.; ROGER, P. A. ed. **Impact of pesticides on farmer health and the rice environmental**, Philippines: Kluwer Academic Publishers, 1995. 664 p.
- PROCESS identification and description. In: ANDERSON, W. C. (Ed.). **Bioremediation**. Alexandria : Water Environment Federation, 1995. (Innovative site remediation technology, 1). p. 3.1-3.155.
- ROQUE, M. R. de A.; FERRACINI, V. L.; MELO, I. S. de. **Avaliação da degradação do herbicida diuron utilizando extração em fase sólida**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 1998. 15 p. (Embrapa Meio Ambiente. Boletim de Pesquisa, 3).
- SETTE, L. D.; DURRANT, L. R. Enzimas ligninolíticas produzidas por fungos cultivados sob condição microaeróbica. In: WORKSHOP SOBRE BIODEGRADAÇÃO, 1996. Campinas. **Anais**. Jaguariúna: Embrapa-CNPMA, 1996. 256p. (Embrapa-CNPMA. Documento, 5).
- SILVA, C. M. M. S. O fenômeno da biodegradação acelerada de pesticidas. In: MELO, I. S. de; SILVA, C. M. M. S.; SPESSOTO, A. **Biodegradação**. Jaguariúna, 2001. p. 1-14.
- SLATER, J. H.; LOVATT, D. Biodegradation and the significance of microbial communities. In: GIBSON, D.T., ed. **Biochemistry of Microbial Degradation**, New York: M. Dekker. 1982. pp. 439-485.
- SUN, H. L.; SHEETS, T. J.; CORBIN, F. T. Transformation of alachlor by microbial communities. **Weed Science**, Champaign, v. 38, p. 416-20, 1990.
- TOPP, E.; ZHU, H.; NOUR, S. M.; HOUOT, S.; LEWIS, M.; CUPPELS, D. Characterization of a atrazine degrading *Pseudaminobacter* sp. isolated from Canadian and French agricultural soil. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, v. 66, p. 2773-2782, 2000.
- TORSTENSSON, L. Role of microorganisms in decomposition. In: HANCE, R.J., ed. **Interactions between herbicides and the soil**. London: Academic Press, 1980. 349 p.
- WIDMER, S. K.; SPALDING, R. F. A natural gradient transport study of selected herbicides. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p. 445-453, 1995.

A transferência de genes entre as bactérias

Fernanda Canduri

A presença de plasmídeos, DNA circular extracromossomal, está presente em vários gêneros de bactérias do solo, como *Rizobium*, *Agrobacterium*, *Arthrobacter* e *Pseudomonas*. As bactérias compartilham estes plasmídeos, os quais podem ser transferidos vertical ou horizontalmente. A transferência vertical envolve a divisão celular, e dentre as possibilidades de transferência horizontal, pode-se considerar a transformação natural (obtenção do plasmídeo a partir da sua presença no meio), ou transdução (obtenção a partir de bacteriófagos), além da conjugação (transferência de material genético entre duas bactérias) (Fig. 1). A transferência de plasmídeos conjugativos entre espécies desempenha papel importante e vital na adaptabilidade das populações bacterianas do solo, pois transferem genes (transposons) que oferecem vantagens adaptativas (Thomas & Nielsen, 2005).

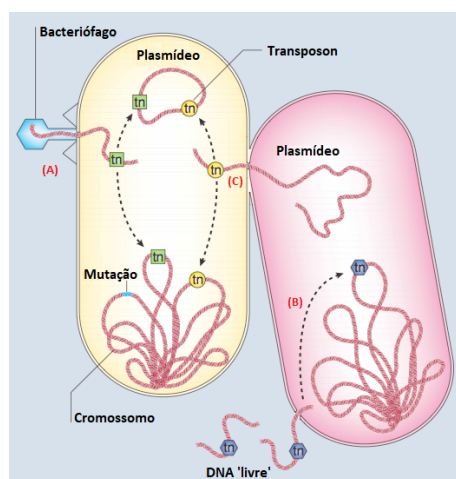


Figura 1. Transferência horizontal: (A) transdução a partir de um bacteriófago; (B) transformação a partir da presença de plasmídeos ou fragmentos de DNA no meio extracelular; (C) conjugação, transferência mais comum dentre as bactérias do solo. Os transposons são genes saltadores ou sequências de inserção, elementos genéticos móveis que podem oferecer vantagens adaptativas.

FONTE: Adaptado de Levy & Marshall, 2004

Em condições ambientais normais o novo DNA não terá vantagem dentro do contexto ecológico do hospedeiro, e neste caso, o plasmídeo, ou fragmento de DNA, será eliminado pela bactéria. Numa situação oposta, onde o plasmídeo oferece vantagens readaptativas devido a alterações do meio, então provavelmente irá permanecer na célula ou será integrado ao DNA cromossômico, com a perda do plasmídeo, o que elimina o custo associado à sua manutenção e transferência, facilitando a propagação da informação genética. Portanto, a variação genética mediada por plasmídeos permite respostas adaptativas rápidas, quando as bactérias do solo são desafiadas por alterações drásticas, como presença de antibióticos no solo (Fig. 2), metais, ou compostos xenobióticos, como herbicidas, inseticidas e fungicidas a base de tolueno, xileno, naftaleno, antraceno, fenantreno e salicilato, os quais, neste caso, quando desafiadas poderão expressar proteínas cujos genes foram trazidos pelo plasmídeo (transposons), promovendo um ganho de função (Kim & Park, 2018). A degradação de hidrocarbonetos aromáticos, como os citados acima, pode ser dividida em três etapas: (1) o hidrocarboneto é convertido em um catecol di-hidroxiaromático por mono ou di-oxigenases, que introduzem grupos hidroxil ao substrato; (2) o anel é aberto por di-oxigenases, que adiciona uma molécula de oxigênio, rompendo uma das ligações carbono-carbono (Williams e Sayers, 1994). Essa quebra do anel ocorre entre os grupos hidroxil (quebra intradiol ou *orto*) ou adjacente a eles (quebra extradiol ou *meta*). A adição intradiol é feita por di-oxigenases que produzem ácido *cis,cis*-mucônico ou derivado, e aquelas que fazem a adição extradiol, produzindo o semialdeído 2-hidroximucônico, ou derivado (Harayama et al., 1992; Martins dos Santos et al., 2004); (3) após a abertura do anel, o produto resultante é convertido em intermediários do metabolismo central, como acetil-CoA, piruvato e oxaloacetato (<http://e-escola.tecnico.ulisboa.pt/>). Portanto, as enzimas codificadas pelos plasmídeos poderão conduzir à transformação e/ou degradação de xenobióticos, os quais poderiam se acumular no solo, e comprometer a população bacteriana ali presente.

É observado uma relação entre poluição ambiental e abundância de plasmídeos dentre as bactérias do solo, porém informações ainda são escassas na literatura (Top et al., 1994; Top et al., 1995; Heuer et al., 2009; Heuer & Smalla, 2012), as quais são baseadas principalmente nas observações de que os genes que codificam para enzimas que permitem às bactérias

degradar/modificar moléculas de xenobióticos, antibióticos ou mesmo metais pesados, são frequentemente presentes em plasmídeos, os transposons (Top & Springael, 2003; Smets & Barkay, 2005). Muitos autores constataram o fato pelo isolamento de cepas a partir de solos poluídos, as quais contém plasmídeos (Top et al., 1995; de Liphay et al., 2008).

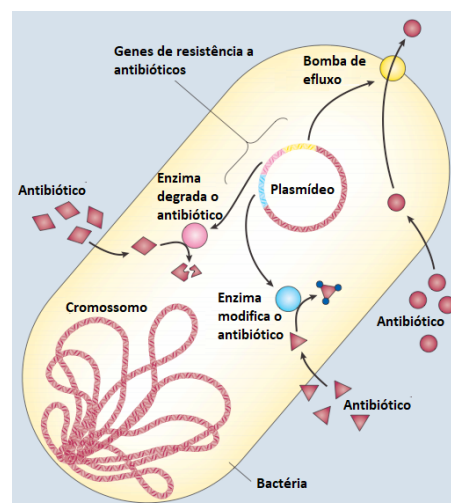


Figura 2. Célula bacteriana resistente a antibiótico devido à presença de plasmídeo conjugativo. Este plasmídeo pode conter genes que expressam proteínas que atuam como bombas de efluxo na membrana, as quais ligam-se ao antibiótico levando-o para fora da célula, enzimas que degradam o antibiótico, ou ainda enzimas que o modificam, tornando-o inócuo.

FONTE: Adaptado de Levy & Marshall, 2004

Um mecanismo de resistência bacteriana muito comum e importante é a degradação de antimicrobianos pelas enzimas β -lactamases (Fig. 3A), as quais hidrolisam a ligação amida do anel β -lactâmico, modificando o grupo responsável pela interação dos antimicrobianos β -lactâmicos às proteínas ligadoras de penicilina (ou análogos) (PBPs) inibindo, portanto, a interação (Bradford, 2001) (Fig. 3B).

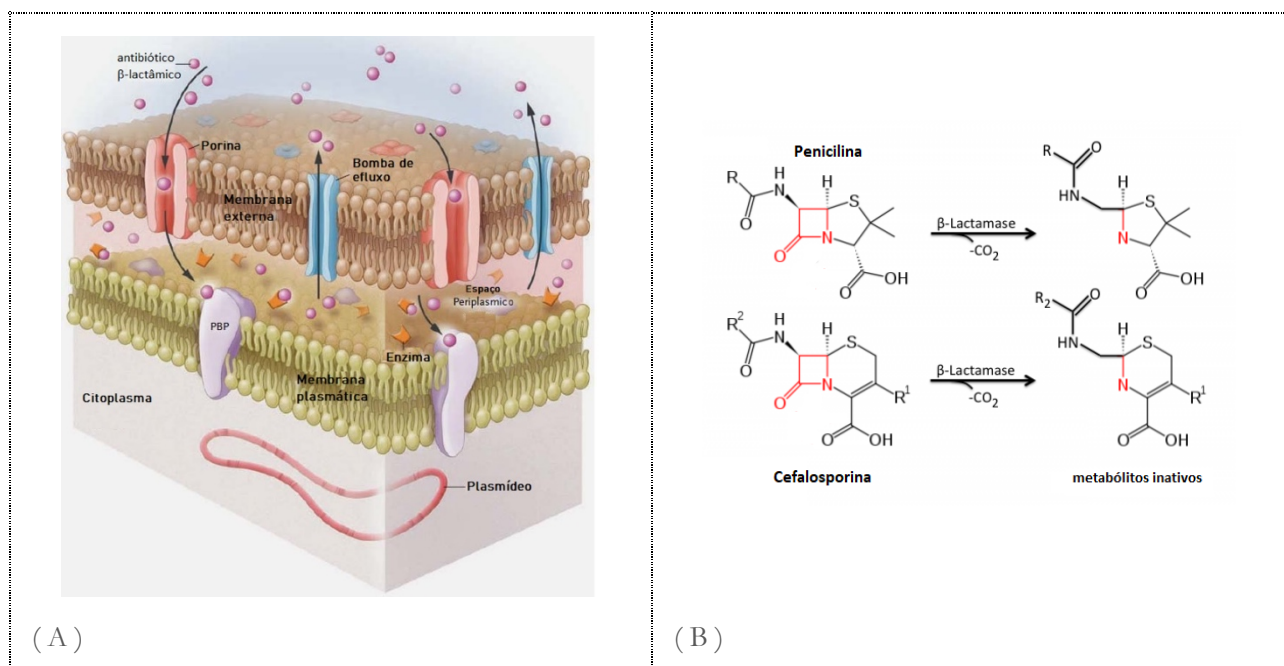


Figura 3. Mecanismo de resistência bacteriana. (A) Membrana plasmática e externa de uma bactéria gram-negativa. As proteínas ligadoras de penicilina (PBP) fazem parte da membrana plasmática e atua na interação com um antibiótico β -lactâmico. A β -lactamase (em laranja no espaço periplásmico) interage e modifica o antibiótico, evitando sua interação com PBP. Em azul e vermelho estão as proteínas da membrana externa que atuam como bombas de efluxo e as porinas, respectivamente, proteínas transmembrânicas de transporte, por onde o antibiótico adentra o espaço periplásmico. No citoplasma está o plasmídeo que contém o gene que oferece resistência ao antibiótico. A parede celular não está representada. (B) Reação da β -lactamase: a enzima hidrolisa a ligação amida do anel β -lactâmico (em vermelho), liberando CO_2 e metabólitos inativos.

FONTES: Adaptado de Munoz-Price & Weinstein (2008); http://tmedweb.tulane.edu/pharmwiki/doku.php/betalactam_pharm.

Coutinho e colaboradores, estudando bactérias de solos contaminados com metais pesados, encontraram várias espécies de bactérias, principalmente do gênero *Pseudomonas*, resistentes a estes metais. Cultivaram as linhagens na presença de meios de cultura enriquecidos com estes metais, e de 82 isolados bacterianos, 11 foram resistentes ao Cd^{2+} , 6 ao Zn^{2+} , 4 ao Ni^{2+} , 4 ao Cu^{2+} , 2 ao Co^{2+} e 1 ao Hg^{2+} . Observaram que plasmídeos que possuem resistência a metais, geralmente também carregam determinantes de resistência aos antibióticos (Coutinho et al., 1999; Schmidt e Schlegel, 1994). A resistência à maioria dos metais pesados geralmente ocorre por efluxo. Como exemplo, no caso do mercúrio, as bactérias utilizam o sistema *mer*. O plasmídeo contém o *operon mer*, conjunto de genes regulados, o qual compreende de quatro a cinco genes estruturais que codificam proteínas de sua própria regulação ou modificação, e proteínas de transporte de mercúrio (Silver & Hobman, 2007). Sendo assim, são expressos quando da exposição ao mercúrio. A enzima mercúrio redutase pode participar do processo de detoxificação, transformando Hg^{2+} em Hg^0 , forma menos tóxica do mercúrio (Verbel & Restrepo, 2002; Grazziotin, 2015). O metilmercúrio também pode ser produzido pelo metabolismo bacteriano, tanto aeróbicos quanto anaeróbicos, e é influenciada também, por fatores ambientais. Na demetilização, a enzima mercúrio liase catalisa a quebra da ligação entre o mercúrio e o carbono, dando origem a Hg^{2+} e CH_4 . Dessa forma, a enzima mercúrio redutase transforma Hg^{2+} em Hg^0 (Grazziotin, 2015; Barkay & Wagner-Döbler, 2005; Silver & Hobman, 2007). Gallo et al. (2019) isolaram cepas de *Arthrobacter* sp. de solos e detectaram a presença de genes de resistência a fluoroquinolonas e metais pesados como cádmio, cobalto, zinco e cobre em plasmídeos, os quais podem ser explorados inclusive, para colaborar em estudos da área médica, já que bactérias do gênero *Arthrobacter* é capaz de causar infecções.

Neste contexto, as bactérias podem ser utilizadas para determinar a biodisponibilidade de um determinado composto químico no solo e sedimento, pela análise da presença de plasmídeos e sua sequência gênica, por reação em cadeia da polimerase (PCR), uma vez que genes que oferecem resistência são, frequentemente, codificados nestes plasmídeos, servindo, portanto, como indicadores da presença de contaminantes no solo.

LITERATURA RECOMENDADA

- Barkay, T, Wagner-Dobler, I. Microbial Transformations of Mercury: Potentials, Challenges, and Achievements in Controlling Mercury Toxicity in the Environment. **Advances in Applied Microbiology** 2005, 57:1-52.
- Bradford PA. Extended-spectrum β -lactamases in the 21st century: characterization, epidemiology, and detection of this important resistance threat. **Clin Microbiol Rev.** 2001, 14(4):933-51.
- Coutinho, HDM., Lima, TCS., Grisi, BM, Pessoa, HLF. Ocorrência de plasmídios em bactérias resistentes a metais pesados, isoladas de solos contaminados pelas atividades da agroindústria canavieira no estado da Paraíba. **Revista Nordestina de Biologia** 1999, 13(1/2):87-104.
- Gallo, IFL, Furlan, JPR, Sanchez, DG, Stehling, EG. Heavy metal resistance genes and plasmid-mediated quinolone resistance genes in *Arthrobacter* sp. isolated from Brazilian soils. **Antonie Van Leeuwenhoek**, 2019, 112(10):1553-1558.
- Grazziotin, PG. Caracterização de bactérias resistentes ao mercúrio e estratégias para biorremediação de ambientes contaminados. Tese de doutorado, UFRGS, 2015.
- Harayama S, Kok M, Neidle EL. Functional and evolutionary relationships among diverse oxygenases. **Annu Rev Microbiol.** 1992, 46:565-601.
- Heuer, H., Smalla, K. Plasmids foster diversification and adaptation of bacterial populations in soil. **FEMS Microbiol Ver.** 2012, 36(6):1083-104.
- Kim, J, Park, W. Genome Analysis of Naphthalene-Degrading *Pseudomonas* sp. AS1 Harboring the Megaplasmid pAS1. **J Microbiol Biotechnol.** 2018, 28(2):330-337.
- Levy, SB, Marshall, B. Antibacterial resistance worldwide: causes, challenges and responses. **Nature Med.** 2004, 10(12 Suppl):S122-9.
- Martins Dos Santos, VAP, Heim, S, Moore, ERB, Strätz, M, Timmis, KN. Insights into the genomic basis of niche specificity of *Pseudomonas putida* KT2440. **Environ Microbiol.** 2004 ,6(12):1264-86.
- Munoz-Price, LS, Weinstein, RA. *Acinetobacter* infection. **N Engl J Med.** 2008, 358(12):1271-81.

Matéria orgânica do solo

Luciane Pimenta Cruz Romão

Wander Gustavo Botero

1. INTRODUÇÃO

Os solos apresentam papel fundamental na retenção e ciclagem de carbono nos diferentes compartimentos ambientais (atmosfera, hidrosfera, geosfera e biosfera), tendo a matéria orgânica natural (MON) a principal contribuição para esse processo.

O conceito de matéria orgânica do solo (MOS) é fruto de muita discussão científica. Stevenson (1994) define MOS como todo material orgânico, de origem vegetal ou animal, como a liteira, os fragmentos de resíduo parcialmente decompostos, a biomassa microbiana, os compostos orgânicos solúveis e a matéria orgânica estabilizada no solo (Dick et al, 2009), contudo no aspecto amplo deve ser vista como o produto da decomposição de plantas e animais sob a ação de microrganismos, originando uma mistura complexa de compostos inalterados e compostos altamente modificados com estrutura química diferente da original (Hayes & Swift, 2020). Adicionalmente é uma importante fonte de carbono orgânico no solo, fundamental para o balanço de carbono, fornecimento de elementos ao solo, sustentabilidade ambiental e condições climáticas, com implicações nos processos biogeoquímicos em rios, lagos, turfeiras e sistemas estuarinos (Tavares et al., 2020; Lehman & Keber et al., 2015; Lal, 2004).

Cerca de 20 % da MOS nos ecossistemas naturais consiste em compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos. Os 80% restantes correspondem a massas de matéria orgânica detriticas, pertencentes a um grupo de estrutura química indefinida, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação, denominada matéria orgânica refratária (Buffle, 1984; Rocha et al., 2004).

A heterogeneidade da composição da MOS, que é influenciada por fatores como temperatura, ação microbiana, clima e vegetação, fornece características ímpares para sua ação na disponibilidade de contaminantes e nutrientes no ambiente.

Este capítulo tem como objetivo mostrar os principais constituintes da matéria orgânica de solos, sua classificação e influência do extrator no estudo da MOS e, ainda, avaliar as mais recentes pesquisas quanto a importância e efeito na qualidade e fertilidade do solo.

2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MOS

2.1. Porcentagem em massa, razões molares e razão E₄/E₆

A composição da matéria orgânica de solos é influenciada por uma série de fatores como o tipo de solo, vegetação, ou tipo de resíduo vegetal que a originou, diferenças de métodos de extração, erros de amostragens, entre outros (Tan, 2003). Os principais constituintes da MOS são as substâncias húmicas (SH) e suas frações como ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e huminas (HUM).

Apesar da heterogeneidade da MOS seus atributos químicos podem ser caracterizados por diversas metodologias analíticas. Sua composição elementar é de aproximadamente 90% (em massa) da estrutura da matéria orgânica morta do solo, composta de C (52 a 58%) e O (34 a 35%), seguido de N e H (3,3 a 7%). Os teores de enxofre (S) e fósforo (P) estão em proporções inferiores a 2% (Dick et al, 2009). Outros resultados para C (42 a 59%), H (4-6%), O (32 a 52%), N (1-5%), S (<1%) foram determinados para compostos húmicos extraídos de ampla variedade de solos de regiões tropicais e temperadas. Normalmente, o teor de carbono dos ácidos húmicos é maior que o dos ácidos fúlvicos em solos e indica que o sequestro de carbono acontece na síntese do material húmico e tende a aumentar com a taxa de humificação (Tan, 2003). Para Rice &

Maccarthy (1991), os valores de carbono exibem menores desvios na composição das MOS, sugerindo uma faixa mais estreita de seus teores na natureza.

Na Tabela 1 são mostrados outros resultados da composição elementar média de substâncias húmicas extraídas de solos (maior constituinte da matéria orgânica em solos) (Rocha & Rosa, 2003).

Tabela 1. Composição elementar média (%) de ácidos húmicos e fúlvicos de extraídos de solos.

SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	COMPOSIÇÃO ELEMENTAR MÉDIA (%)				
	C	H	O	N	S
Ácidos húmicos	53,8-58,7	3,2-6,2	32,8-38,3	0,8-4,3	0,1-1,5
Ácidos fúlvicos	40,7-50,6	3,8-7,0	39,7-49,8	0,9-3,3	0,1-3,6

FONTE: Rocha & Rosa (2003).

Para avaliar a qualidade química do resíduo, a relação C/N é uma característica interessante e associada ao processo de decomposição do material orgânico no solo. A decomposição de resíduos de plantas resulta na perda de parte do carbono e nitrogênio, processos considerados nos ciclos do carbono e nitrogênio. Contudo, parte do C e considerável quantidade de N liberados são incorporados ou fixados em substâncias utilizadas na formação do material húmico. Com isso a relação C/N tende ao decréscimo até alcançar um valor constante, indicando o aumento do grau de humificação, e razões entre 10 a 15 são consideradas para caracterizar ácidos húmicos (Tan, 2003). Segundo Dick et al. (2009), valores de C/N entre 8-15 têm sido observados para MOS concentrada a partir do solo inteiro utilizando solução extratora de HF 10% (v/v). De 6 a 28 para solos de diversas regiões brasileiras (Rosa et al., 2005) e de 10-38 para substâncias húmicas de solos de diferentes regiões do mundo (Tabela 2).

As diferenças na razão atômica C/N entre diferentes frações da matéria orgânica de solos como ácido húmico (AH) e ácido fúlvico (AF) não estão tanto nos teores de C, mas sim de N que são superiores nos AH se comparados aos teores nos AF, podendo indicar uma fixação de nitrogênio que aumenta com o transcorrer da humificação dos ácidos fúlvicos para os ácidos húmicos.

Tabela 2. Razões atômicas H/C, C/N e O/C, teor de carboxila, hidroxila fenólica e acidez total de frações das substâncias húmicas de solos de diferentes regiões do mundo.

SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	C/N	H/C	O/C	COOH *	OH-fenólica *	Acidez total *
				cmol kg ⁻¹	cmol kg ⁻¹	< cmol kg ⁻¹
AH	10-17	0,80-1,20	0,42-0,57	150-570	210-570	560-890
AF	18-38	0,93-1,40	0,65-1,0	520-1120	30-570	640-1420
HU	19-22	0,92-2,1	0,42-0,46	180-220	290-330	490-530

* Determinado por métodos químicos em via úmida.

AH ácidos húmicos, AF ácidos fúlvicos, HU humina.

FONTE: Adaptado de Dick et al., 2009.

Como misturas não estequiométricas, as substâncias húmicas não apresentam fórmula molecular definida, sendo as razões atômicas (ou razões molares) H/C e O/C ferramentas úteis na avaliação e comparação de sua composição química. A razão H/C é usualmente empregada para avaliar a proporção entre teor de grupos alifáticos e teor de grupos aromáticos; para amostras de MOS, valores da razão H/C entre 0,8 e 2,1 têm sido observados (Tabela 2). Esse índice tem como referência o benzeno (C₆H₆), cuja razão H/C é 1. Portanto, estruturas aromáticas condensadas apresentariam valores menores que 1 para razão H/C enquanto valores superiores a 1 indicariam maior alifaticidade. Entretanto, em materiais orgânicos com elevado teor de cinzas, o hidrogênio determinado pode ser originário das fases inorgânicas presentes (seja por co-extração seja por neoformação das mesmas durante o processo de extração e isolamento das substâncias húmicas). Deve-se considerar também que a substituição do anel aromático por grupos funcionais contribui para diminuir a razão H/C. Portanto, a utilização desse índice deve ser feita com cautela, sendo mais adequada para grupos de amostras de origem semelhante e de baixo teor de cinzas, com confirmação das indicações obtidas por outras técnicas (Dick et al., 2009).

Outros valores são encontrados para a razão H/C: 0,08-1,85 (AH); 0,77-2,13 (AF) e 0,82-1,72 (HU) para substâncias húmicas de todos os ambientes (solos, águas, turfa e carvão) (Rice & Maccarthy, 1991).

Várias técnicas são utilizadas para caracterizar a ocorrência de mudanças estruturais da MOS durante o processo de humificação, incluindo a medida da razão E4/E6, definida como a razão da absorvância ótica em 465 nm (E4) e 665 nm (E6) em solução aquosa. Oliveira et al. (2009) e Chen et al. (1977) não encontraram relação entre a razão E4/E6 e o grau de aromaticidade, mas observaram relação inversa com o tamanho molecular para substâncias húmicas, o que indica existir alta correlação entre essa razão, a dimensão molecular e a origem da MOS em diversos solos.

Os valores da razão O/C, segundo Tan (2003), ajudam a separar claramente os ácidos húmicos dos ácidos fúlvicos de solos. Os húmicos apresentam menores valores de O/C (0,421-0,657), enquanto os fúlvicos maiores (0,653-0,997), sugerindo que os ácidos fúlvicos possuem mais grupos oxigenados (ex.: carboxilas) que os húmicos.

2.2. Análise térmica

Embora as técnicas de análise térmica tenham sido utilizadas há muito tempo no estudo de solos, particularmente na mineralogia de argilas, as reações exotérmicas associadas à oxidação térmica da MOS têm recebido muito menos atenção. No entanto, existem razões importantes para considerar adicionar métodos térmicos ao conjunto de técnicas analíticas utilizadas para caracterizar a MOS. Os métodos térmicos podem ajudar a elucidar mecanismos fundamentais de estabilidade dos compostos presentes na MO em solos com a temperatura (Fernández et al., 2011).

Compostos e monômeros de lignina sofrem degradação térmica entre 300 e 450°C, enquanto alquilaromáticos e dímeros de lignina degradam em temperaturas que variam de 500 a 650°C. Os carboidratos sofrem degradação térmica em temperaturas de até 350°C (Rosa et al., 2005). De acordo com Fernández et al., (2011), a análise térmica para a caracterização da MOS começa entre 180 e 650°C, onde as principais reações exotérmicas associadas com a decomposição e oxidação térmica de compostos orgânicos ocorrem. Entre 300-350°C aparecem picos exotérmicos associados com combustão de carboidratos e outros compostos alifáticos, e aromáticos (polifenóis) ao redor de 400-450°C. Formas mais recalcitrantes da MO como carbonos aromáticos policondensados mostram picos em temperaturas maiores a 500°C. As diferenças são funções da composição química da MOS, grau de humificação e associação mineral. A região de temperatura < 180°C é dominada por reações endotérmicas associadas à evaporação e dessecção.

As curvas termogravimétricas (TGA) e de análise térmica diferencial (DTA) (Figura 1) ilustram as diferenças de comportamento térmico entre as substâncias húmicas extraídas de solos de duas amostras, Iara e Araçá, na região da bacia do Rio Negro (AM, Brasil). A partir das curvas TGA e DTA para SH de Araçá (Figura 1, A1 e A2), observam-se características de perda de massa entre 40 e 650°C as quais podem ser atribuídas à desidratação e decomposição térmica de SH, resultando em um resíduo mineralizado consistindo, principalmente, de minerais de argila, mais óxidos e/ou carbonatos formados durante a decomposição da matéria orgânica. A curva DTA (Figura 1-A2) mostra pequenos picos endotérmicos e exotérmicos até 400°C e um pico agudo em torno de 580°C, correspondendo à curva TGA. Para a SH da amostra Iara (Figura 1, B1 e B2), a perda de massa ocorre até 627°C e é atribuída à desidratação e decomposição térmica, com picos exotérmicos correspondentes na curva DTA, porém o comportamento térmico difere do observado para SH de Araçá. Entre 627 e 954°C, uma perda de massa de 32% foi acompanhada por um pico exotérmico agudo correspondente na curva DTA, indicativo da decomposição do carbono orgânico que havia sido incorporado na matriz durante a formação da argila. Para SH de solos como o Iara (região inundada), mas não para o Araçá (região não inundada), é evidente a presença de carbono orgânico fossilizado nas partículas de argila do solo inundado, que só se decompõe acima de 800°C. Porém, as perdas de massa são semelhantes para ambos até aproximadamente 600°C (Oliveira et al., 2009).

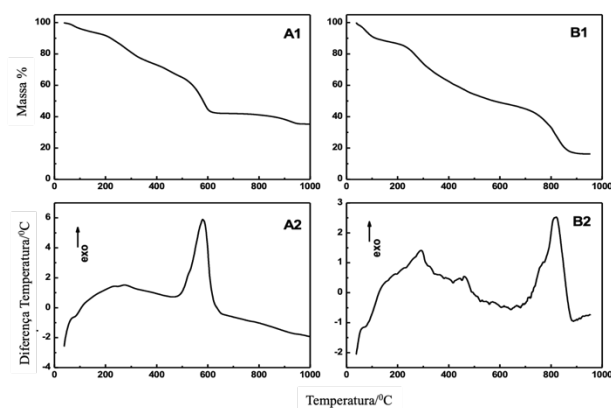


Figura 1. Curvas TGA e DTA para substâncias húmicas extraídas de solos de Araçá (A1, A2) e Iara (B1, B2). Condições: atmosfera de ar (100 mL min⁻¹), taxa de aquecimento 10°C min⁻¹.

FONTE: Oliveira et al. (2009).

2.3. Composição dos grupos funcionais

Para além da composição elementar, os grupos constituintes também são importantes na caracterização da matéria orgânica de solos. São os grupos funcionais, presentes na estrutura da MOS, reativos e responsáveis pelos processos de formação de complexos, quelação e interações com nutrientes, contaminantes e espécies metálicas. Os principais são os grupos ácidos que contêm oxigênio, os carboxílicos (R-COOH) e fenólicos (Ar-OH) (Tabela 3). Os carboxílicos não apenas exprimem características ácidas como, também, sua presença ajuda a explicar as propriedades de carga e a capacidade de adsorção e trocas catiônicas das substâncias húmicas (Tan, 2003).

Tabela 3. Principais grupos funcionais da matéria orgânica de solos.

GRUPO FUNCIONAL	FÓRMULA ESTRUTURAL
Carboxila	R-COOH
OH fenólica	Ar-OH
Quinona	Ar=O
Enol	R-CH=CH-OH
OH alcóólico	R-CH ₂ -OH
Cetona	R-C=O(-R)
Aldeído	R-CH=O
Éster	R-C=O(-OR)
Amina	R-CH ₂ -NH ₂
Amida	R-C=O(-NH-R)
Alquila	-CH=, -CH ₂ -, -CH ₃
O-alquila	R-CH ₂ -O-R

FONTE: Adaptado de Sparks (1995).

2.3.1. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma importante técnica para identificação de grupos funcionais presentes na superfície de materiais que sejam capazes de adsorver certas espécies químicas. Uma informação estrutural obtida por meio do espectro de IV requer, em geral, confirmações de outras técnicas, isto porque uma determinada vibração molecular pode representar mais de um grupo funcional.

Os espectros característicos de infravermelho da MOS são bandas largas típicas atribuídas às superposições de absorções individuais e similaridades entre os grupos funcionais presentes nas estruturas das substâncias húmicas (Poppi & Talamoni, 1992). As bandas largas de absorção na região de 3400 cm⁻¹ podem ser atribuídas ao estiramento OH de fenóis e/ou ácidos carboxílicos e /ou estiramento NH de aminas. Bandas na região de 2900 cm⁻¹ indicam a presença de estiramento CH de grupos alifáticos. As bandas nas regiões de 1630 e 1720 cm⁻¹ são devidas a vibrações de carbonilas de grupos carboxilatos e/ou cetonas. Picos em torno de 1385 cm⁻¹ e bandas na região de 1035-1100 cm⁻¹ estão associados a deformações do grupo carboxilato e estiramento CO de álcoois, respectivamente (Figura 2).

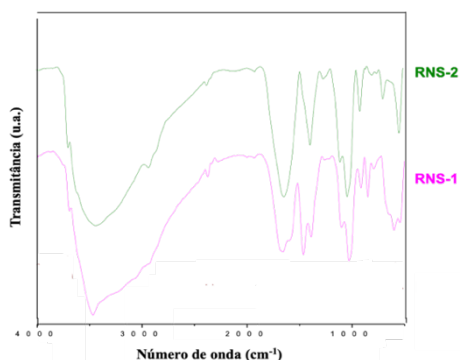


Figura 2. Espectro na região do Infravermelho para substâncias húmicas extraídas de amostras de solo coletadas na Bacia do Médio Rio Negro (AM). RNS-1: SH de solo não alagável de Carvoeiro 1 e RNS-2: SH de solo não alagável de Araçá 1

FONTE: Romão et al., (2003).

2.3.2. Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica espectroscópica que utiliza a radiação eletromagnética na frequência do micro-ondas cujos fótons são absorvidos por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins desemparelhados, denominados centros paramagnéticos. É uma técnica bastante sensível e sob condições favoráveis possui limite de detecção para centros paramagnéticos no intervalo de 1011 a 1012 spins g^{-1} equivalente a partes por bilhão (Wilson, 1994). A espectroscopia de RPE tem sido utilizada no estudo das substâncias húmicas (SH) devido à possibilidade de identificação do radical livre orgânico (RLO) e de íons de metais de transição coordenados aos grupos funcionais presentes nas estruturas húmicas (Saab & Martín-Neto, 2004).

Os espectros das amostras turfa, ácido húmico e humina (Figura 3) apresentaram valores de $g= 4,4$ e $9,0$ típicos de absorção de íons Fe^{3+} , spin alto, em complexos de esfera interna com simetria rômbrica distorcida, possivelmente ligados a grupos carboxílicos e orto-fenólicos das substâncias húmicas. Foi possível observar no espectro da turfa a presença de um sexteto de linhas centradas em $g= 2,1$ e constante hiperfina $A= 65$ G atribuídos aos íons Mn^{2+} em complexos de esfera externa formados com a matéria orgânica. Ainda, mostraram linhas largas de ressonância centradas em $g \sim 2,5$ (Figura 3) que estão relacionadas com a presença de óxidos e oxi-hidróxidos de íons Fe^{3+} nas estruturas húmicas. A ausência dessa linha larga no espectro do ácido húmico é um indicativo que esses óxidos e oxi-hidróxidos de íons Fe^{3+} são constituintes da estrutura mineral das substâncias húmicas ou formam complexos lábeis nessa fração húmica que são susceptíveis tanto à lixiviação quanto ao procedimento de extração e diálise do ácido húmico (Araújo et al., 2017).

As amostras de turfa, ácido húmico e humina apresentaram valores de fator- g de 2,0031 para turfa e humina, típicos de radicais livres orgânicos (RLO) em que a densidade eletrônica está localizada sobre átomos de carbono, e fator- g de 2,0034 para o ácido húmico, com RLO entre átomos de carbono e oxigênio. A concentração de spin, que está relacionada com a concentração dos radicais livres nas substâncias húmicas, variou entre $1,35 \times 10^{17}$ e $1,92 \times 10^{18}$ spin g^{-1} , e corroboram os valores preconizados por Senesi & Schnitzer (1997). Adicionalmente, o fator- g igual a 2,0031 e a concentração de spin similares para a turfa e a humina podem ser indicativos que ambas as amostras possuem perfis estruturais similares (Araújo et al., 2017).

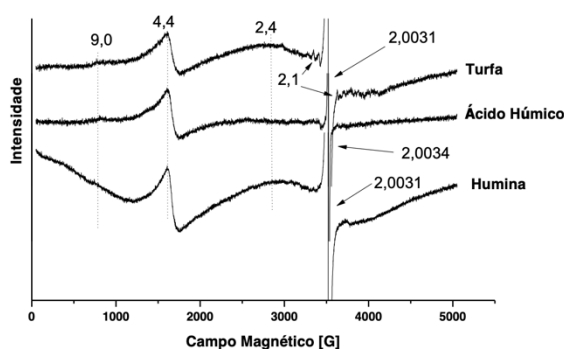


Figura 3. Espectros de RPE das amostras de turfa de Santo Amaro (SE), ácido húmico e humina.

FONTE: Araújo, et al. (2017).

2.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

A identificação dos grupos funcionais que contêm C na MOS e a determinação das respectivas proporções podem ser realizadas por espectroscopia de RMN do ^{13}C no estado sólido com polarização cruzada e rotação da amostra em torno do ângulo mágico (CPMAS). O espectro de RMN ^{13}C de MOS, seja essa particulada ou húmica, pode ser dividido nas seguintes regiões espectrais, que correspondem a diferentes tipos de compostos com C: *i.* 0 a 45 ppm, C alquil, que engloba o C metila ($-CH_3$) e C metileno ($-CH_2-$); *ii.* 45 a 60 ppm, N- alquil + C-metoxil; *iii.* 60 a 110 ppm, C-O alquil; *iv.* 110 a 140 ppm, C aromático sem heteroátomo; *v.* 140 a 160 ppm, C fenólico; *vi.* 160 a 190 ppm, C carboxílico; *vii.* 190 a 220 ppm, C cetônico (Dick et al., 2009).

Usualmente, os ácidos húmicos tendem a ser mais aromáticos e menos carboxilados do que os ácidos fúlvicos. Em contrapartida, ácidos fúlvicos de solos apresentam maior proporção de grupos C-O alquil do que os respectivos ácidos húmicos, possivelmente por possuírem maior conteúdo de estruturas tipo polissacarídeos. (Tabela 4).

Tabela 4. Grupos funcionais de carbono determinados por espectroscopia RMN de ¹³C em amostras de substâncias húmicas, suas frações e matéria orgânica de solos (n = 8).

FRAÇÃO	GRUPO FUNCIONAL/ DESLOCAMENTO QUÍMICO (ppm)					
	C Alquil 0-45	N alquil + C metoxil 45-60	C-O Alquil 60-110	C aromático 110-160	C Carboxílico 160-190	C Cetônico 190-220
AF de solo	12,5-22,5	2,5-5	22,5-54	7,5-25	9-21	4-7,5
AH de solo	17,3-29,7	4,2-9,4	12,2-18,4	23,6-42,4	12,2-17,9	3,8-6,6

AH ácido húmico, AF ácido fúlvico.

FONTE: Adaptado de Dick et al (2009).

Três amostras de turfa, SAO (Sergipe), ITA (Sergipe) e SAP (São Paulo), foram analisadas por espectroscopia de RMN de ¹³C e exibiram alta aromaticidade e poucas semelhanças com os dados da literatura para ácido húmico de carvão (AH). A abundância de grupos C-alkil foi maior na amostra SAO que nas outras amostras (Tabela 5). Os resultados das amostras ITA e SAP mostraram semelhanças entre si e foram diferentes quando comparados com a amostra de turfa SAO, a qual mostrou características de turfa com mais alto grau de decomposição (Romão et al., 2007).

Tabela 5. Deslocamentos químicos (%) de ¹³C RMN de amostras de turfa.

AMOSTRAS	GRUPOS FUNCIONAIS/DESLOCAMENTOS QUÍMICOS (%)					
	C-alkil	O-alkil-C	C-aromático	C-fenólico	C-carboxílico	C-carbonil
SAO	41,4	11,9	24,1	8,9	9,3	4,5
ITA	19,7	18,1	39,3	6,7	8,1	8,0
SAP	17,6	19,5	36,0	6,9	11,4	8,5

SAO (Sergipe), ITA (Sergipe) e SAP (São Paulo)

FONTE: ROMÃO et al., (2007)

3. CLASSIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS

A matéria orgânica natural pode ser classificada de acordo com a origem das plantas, as quais serviram como material de partida para a formação desses compostos. A matéria orgânica natural de origem aquagênica (MOA) é aquela formada na água, pela excreção e decomposição de plânctons e bactérias aquáticas, enquanto a matéria orgânica de origem pedogênica (MOP) origina-se a partir da decomposição de plantas terrestres e microrganismos incluindo material lixiviado dos solos para os sistemas aquáticos (Romão et al., 2003).

Segundo Kononova (1966), Hayes & Clapp (2001) e Hayes & Swift (2020) a matéria orgânica do solo é uma mistura heterogênea de todos os componentes orgânicos encontrados no ambiente e que podem ser classificados em dois grupos baseados em suas características químicas e estruturais:

- Grupo A: Constituído por substâncias inalteradas, que incluem resíduos orgânicos “frescos” e substâncias que não passaram por processos de decomposição microbiana;
- Grupo B: Constituído por substâncias com características estruturais e químicas completamente diferentes daquelas iniciais. Essas substâncias passaram por transformações microbiológicas que favoreceram a decomposição em um processo denominado humificação.

A humificação é definida como o processo de decomposição dos resíduos animais e vegetais e segundo Balsler (2005) ela pode ser dividida em 3 etapas:

- Etapa 1 — Decomposição inicial: Inicia-se com a decomposição do carbono lábil derivado de plantas. Os microrganismos utilizam compostos solúveis de baixo peso molecular (açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos) para geração de energia e produção de biomassa.

- Etapa 2 — Decomposição lenta: Nessa fase, com o término do carbono lábil, é necessário que os organismos sejam capazes de despolimerizar compostos com tamanhos moleculares maiores presentes nas plantas, como lignina e hemiceluloses, sendo necessário muitas vezes um consórcio microbiano para tal ação.
- Etapa 3 — Gênese direta e degradação: Fase final da humificação tendo como resultado as substâncias húmicas. Nessa fase, a contribuição microbiana não ocorre apenas de forma metabólica, mas também pela incorporação de metabólitos e componentes da biomassa em substâncias húmicas.

Após o processo de humificação ocorre a presença de estruturas húmicas e não húmicas (Hayes et al., 2020). As substâncias húmicas são caracterizadas como componentes amorfos de cor marrom, classificados operacionalmente com base em sua solubilidade em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HUM). As substâncias não húmicas são pertencentes a classes de compostos com estrutura química definida como polissacarídeos, polipeptídios, ligninas modificadas e outros. Esses compostos são derivados do processo de humificação, mas não são considerados substâncias húmicas.

A Figura 4 exemplifica o processo de formação da matéria orgânica dos solos via processos de humificação.

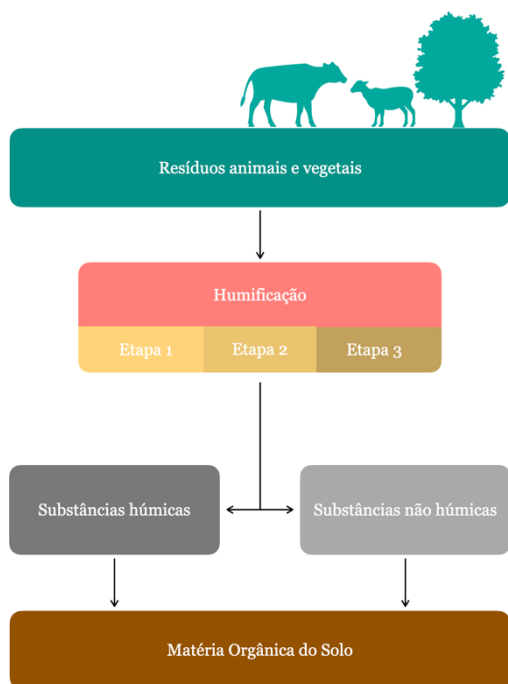


Figura 4. Processo de formação da matéria orgânica do solo via processos de humificação.

Nesse sentido, a matéria orgânica de solos é classificada como substâncias húmicas e não húmicas, sendo a fração húmica a mais estudada e reportada na literatura por ter efeitos importantes no solo como retenção de calor (por conta da coloração escura), diminuição de processos erosivos em solos (elevada capacidade de reter água) e influencia na disponibilidade de nutrientes e contaminantes (em virtude da presença de grupos funcionais que favorecem processos de complexação) (Rocha et al., 2000; Romão et al., 2002, Tavares et al., 2020;)

Apesar da importância reconhecida, há uma visão divergente da natureza da MOS, pois depende de processos biológicos, químicos e físicos na transformação de material vegetal e compostos orgânicos que são capazes de associar-se com os minerais do solo (Lehmann & Kleber, 2015). As divergências podem estar associadas à complexidade dos primeiros compostos extraídos a partir da MOS (substâncias húmicas) e variabilidade de resultados das diferentes origens e procedimentos de extração e purificação (Pinheiro et al., 2017).

Para melhor compreensão do comportamento da MOS no ambiente e sua interação com nutrientes e contaminantes, torna-se importante a etapa de extração. As futuras interpretações envolvendo MOS dependerão das condições experimentais utilizadas no procedimento de extração. Assim, é importante o desenvolvimento de estratégias analíticas que permitam extrair MOS com mínimas alterações nas estruturas originais, em tempo relativamente curto, elevado rendimento e baixo teor de contaminantes (Rosa et al., 2000).

4. IMPORTÂNCIA DA EXTRAÇÃO NO ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS

Devido à complexidade estrutural da MOS, algumas dificuldades de comparação interlaboratorial dos resultados desde as primeiras extrações fizeram surgir a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), em 1981, buscando

estabelecer padrões certificados de substâncias húmicas. O objetivo principal era recomendar a padronização de procedimentos para coleta, extração e purificação de ácidos húmicos e fúlvicos de solo, leonardita, turfas e águas naturais (Pinheiro et al., 2017).

Entretanto alguns pesquisadores têm criticado a representatividade do material húmico extraído com álcali (NaOH – utilizado pela maioria dos pesquisadores associados ao IHSS), uma vez que na etapa de extração e purificação podem ocorrer alterações estruturais das moléculas húmicas. Assim, críticas a essas extrações surgem principalmente quando se quer avaliar a fração lixiviável da matéria orgânica em solos (Botero et al., 2018) e avaliação de risco que utilizam parâmetros estabelecidos com esse tipo de extração extrapolado para MOS lixiviável (Tavares et al., 2020).

Nesse sentido, extrações moderadas da MOS utilizando $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, sais neutros, agentes complexantes, ácido fórmico, misturas ácidas, entre outros, buscam diminuir a ocorrência de alterações estruturais e minimizar os passos de purificação, porém são menos efetivos quantitativamente (Rosa, 1998).

A avaliação da influência da extração de MOS utilizando NaOH, KOH e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ na complexação de macro e micronutrientes buscando aplicação agrícola foi avaliada por Botero e colaboradores (2013). O $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mostrou-se um extrator estratégico, visando aplicações agrícolas, pois a extração, neste caso, pode ocorrer simultaneamente ao enriquecimento da MOS com fósforo, um macronutriente essencial.

Quanto à influência do extrator (NaOH, KOH e $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) da MOS na capacidade de complexação de nutrientes, estudos têm demonstrado independência quanto à afinidade por macronutrientes (sendo superiores para Ca e Mg), indicando que, mesmo que ocorra uma alteração na estrutura química das moléculas húmicas durante a extração, ela não afeta a capacidade de complexação. Entretanto, o rearranjo molecular durante o processo de extração, utilizando pirofosfato de sódio, favoreceu a complexação com macronutrientes essenciais. Assim, o uso do pirofosfato de sódio como extrator, apesar de não apresentar o maior rendimento, aumenta a capacidade de complexação do material húmico com macronutrientes essenciais, demonstrando ser muito promissor na extração de MOS, visando sua aplicação agrícola (Botero et al., 2013).

Sabe-se que a MO serve como um reservatório de nutrientes e água no solo que ajuda a reduzir a compactação e aumenta a infiltração de água no solo (Liu et al., 2009), entretanto são poucos os trabalhos que avaliam as características estruturais da matéria orgânica lixiviada do solo. A chuva simulada é normalmente empregada para estudos de erosão do solo (Oliveira et al., 2012; Panachuki et al., 2006), irrigação de diferentes culturas (Santos et al., 2012) e perdas de nutrientes por lixiviação (Schaefer et al., 2002).

Embora a MO dissolvida compreenda uma pequena fração da MOS, ela desempenha um papel importante na biogeoquímica do carbono orgânico, nitrogênio, fósforo e, também, no transporte de poluentes (Liu et al., 2009). Essa MO é extraída por mecanismo de interação com a água como ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo. A água apresenta vantagens quando comparada com solventes orgânicos, pois estes são caros, com aspectos negativos à saúde e são, também, contaminantes do meio ambiente (Luong, Sephton, Watson, 2015).

A obtenção da MO dissolvida poderia ser feita em condições de campo e sob chuva natural, mas este método é oneroso e demorado, tornando a chuva simulada uma alternativa vantajosa (Panachuki et al., 2006).

Compreender quais as diferenças entre a MOS extraída de diferentes formas é fundamental para compreendermos os mecanismos que podem afetar a disponibilidade de nutrientes e contaminantes e ainda, estabelecer estratégias de impacto ambiental em solos contaminados (avaliação de risco).

Tavares et al., (2020), extraíram MOS de dois solos diferentes, utilizando a metodologia adotada pela maioria dos pesquisadores associados ao IHSS (NaOH e purificação completa), NaNO_3 e chuva simulada e após caracterização compararam as frações da MOS utilizando análise de componentes principais (que é uma técnica quimiométrica que realiza análise multivariada), que tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. A Figura 5 mostra a metodologia utilizada e os resultados quanto à similaridade das frações da MOS.

A análise multivariada (análise de componentes principais utilizando dados de caracterização das frações extraídas) evidenciou a formação de 3 grupos em que estão distribuídas as 10 frações da MOS (Figura 5). Essa distribuição das amostras é explicada por 92 % da variância total dos dados que é a soma das duas componentes principais. Os resultados evidenciam que os ácidos húmicos apresentaram maior quantidade de estruturas aromáticas condensadas, maior tamanho molecular e poucos derivados da lignina, logo são mais humificados e com maior teor de grupos carboxílicos e fenólicos (Tavares et al., 2020).

As frações da MOS de ácidos fúlvicos, solução de solo (extraída com NaNO_3) e solução lixiviada (extraída com chuva simulada) apresentaram menor composição em estruturas aromáticas condensadas, menor tamanho molecular, maior contribuição de derivados da lignina, menos humificadas e com menor teor de grupos fenólicos e carboxílicos em relação aos ácidos húmicos. As substâncias húmicas apresentam características intermediárias (Tavares et al., 2020).

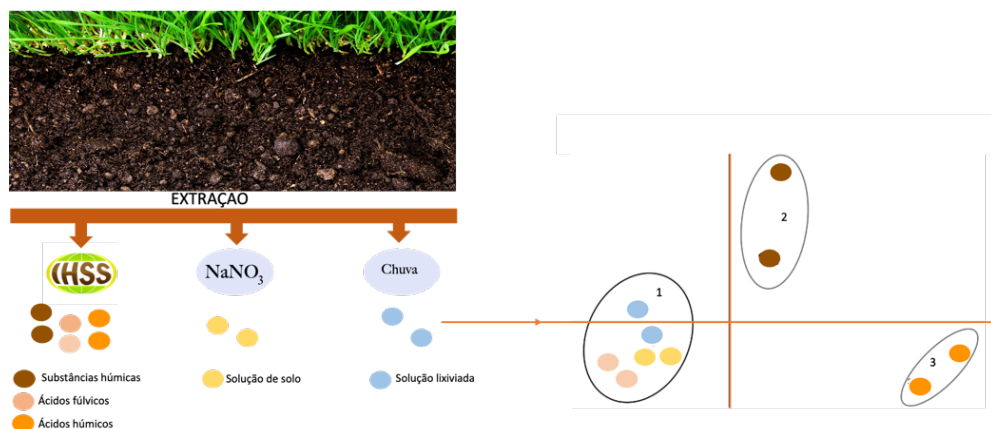


Figura 5. Influência do processo de extração nas características das matérias orgânicas utilizando procedimento adotado pela maioria dos pesquisadores associados aos IHSS, solução de solo com NaNO_3 e chuva simulada, avaliados pela Análise de Componentes Principais quanto a similaridade das frações obtidas.

Ren et al. (2015) realizaram experimento utilizando membrana de solo Donnan (SC-DMT) e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 2 mmol L^{-1} para obtenção da solução de solo e seus resultados mostraram que para os 26,2% do material orgânico na solução de solo, a maior abundância é de ácidos fúlvicos. De acordo com López et al. (2011) e Cooke et al. (2007) os ácidos fúlvicos correspondem à fração móvel da matéria orgânica e àquela principalmente encontrada na forma dissolvida e em ambientes aquáticos, o que justifica a similaridade das frações lixiviadas e das soluções de solo com os ácidos fúlvicos em estudo (Tavares et al., 2020).

Esses resultados reforçam a importância da MOS tanto na disponibilidade de nutrientes em sistemas agrícolas como na avaliação da interação com contaminantes, fundamental para o entendimento desse sistema rico e fundamental para a vida.

5. IMPORTÂNCIA E EFEITO DA MOS NA QUALIDADE E FERTILIDADE DO SOLO

Atualmente busca-se cada vez mais a melhoria da qualidade de vida, o desenvolvimento agrícola com máxima produtividade e mínimo impacto ambiental. Nesse sentido, a MOS é de fundamental importância na qualidade e fertilidade de solos, uma vez que atua na retenção de água no solo, formação de agregados, capacidade tamponante, capacidade de troca catiônica e disponibilidade de nutrientes (Cunha et al., 2015).

Além disso, o aumento do teor de MOS favorece transformações das características físicas dos solos, favorecidas por uma diminuição da densidade aparente e formação de crostas na superfície e ainda um aumento na capacidade de retenção de água, macroporosidade, capacidade de infiltração, condutividade hidráulica e agregação (Haynes & Naidu, 1998).

O uso e manejo do solo são fundamentais para manutenção e ciclagem da MO presente nesses solos. Diversos estudos mostram que o manejo aplicado que mantém a disponibilização de matéria orgânica no solo favorece o acúmulo de nutrientes. Nesse sentido, o entendimento de como a MOS influencia os sistemas agrícolas é a chave para a modificação sustentável da atividade agrícola (Carvalho et al., 2020).

A aplicação de fertilizantes minerais como N, P e K favorecem, mesmo que indiretamente a MOS. Sua aplicação busca o aumento da produtividade e, conseqüentemente, da biomassa vegetal, resultando em um aumento da decomposição de raízes, serrapilheira e resíduos de colheita, retornando na forma de MOS após processo de decomposição (Haynes & Naidu, 1998).

A MOS influencia diretamente no potencial osmótico do solo, tornando-se uma alternativa para cultivo de plantas em condições de estresse salino, comum em regiões semiáridas e áridas do Brasil (Lacerda et al., 2016). Santos et al., (2020), avaliaram o efeito da MOS em cultura de milho com diferentes níveis de salinidade e evidenciaram que a MOS favoreceu o desenvolvimento da cultura, podendo ser uma ferramenta interessante para minimizar os efeitos da salinidade em plantas.

Vários trabalhos têm mostrado que a MOS, e de forma mais específica as substâncias húmicas, influenciam no acúmulo de nutrientes e crescimento vegetal (FAÇANHA et al., 2002; SILVA et al., 2011; SILVA et al., 2000). Esse efeito se deve principalmente à influência na permeabilidade da membrana celular e ao poder quelante, bem como à fotossíntese, à formação de ATP, aminoácidos e proteínas. As substâncias húmicas alteram diretamente o metabolismo bioquímico das plantas e, por conseqüência, podem influir no seu crescimento e desenvolvimento (Rosa et al., 2009; Pereira et al., 2020). Canellas e Olivares (2014) sugerem que esse aumento no crescimento e desenvolvimento das plantas se deve à ativação de enzimas que regulam o metabolismo das plantas como H^+ -ATPases, nitrato-redutase e as bombas de prótons.

Aplicação de MOS em coentros evidenciou um crescimento radicular utilizando 100 mg L^{-1} de MOS, que pode estar relacionado à bioatividade das SH (constituente da MOS), promovendo aumento no gradiente eletroquímico de H^+ , causando acidificação do apoplasto que leva à ruptura das ligações da parede celular, promovendo sua elasticidade e, conseqüentemente, seu crescimento (Silva et al., 2019, Canellas et al., 2005).

O factível efeito benéfico da MOS no desenvolvimento agrícola tem favorecido um crescente comércio de fertilizantes chamados de “orgânicos” ou “naturais”. Esses fertilizantes são MOS extraídos de turfas (solos com elevados teores de matéria orgânica e material altamente decomposto) ou substâncias húmicas extraídas da turfa, muitas vezes enriquecidos com macro e micronutrientes que, segundo os fabricantes, são liberados na planta de acordo com a necessidade. Trata-se de um mercado relativamente novo, com potencial econômico e, portanto, altamente atrativo. No entanto, o setor continua inadequadamente regulado, principalmente por falta de dados científicos sobre os mecanismos de liberação de nutrientes da MOS e SH e /ou competições que podem ocorrer na rizosfera (Botero et al., 2010). A melhoria da produtividade agrícola e a redução dos impactos ambientais requerem estudos das interações entre espécies metálicas, macro e micronutrientes e matéria orgânica do solo. Além disso, uma vez que os solos contêm naturalmente espécies reativas que não são essenciais para as plantas, os estudos da competição por sítios de complexação da MOS devem fornecer conhecimento fundamental para a aplicação de MO enriquecida com nutrientes para agricultura.

Diversos estudos têm demonstrado elevada afinidade de MOS e SH por metais potencialmente tóxicos como chumbo (Pb) e alumínio (Al) (Oliveira et al., 2019; Jacundino et al., 2018). Botero et al., (2010) verificaram que MO extraída de amostras de turfas apresentaram maior afinidade para Al e Pb e que uma vez enriquecida com nutrientes (Ca e Mg), ocorre a troca, liberando os nutrientes e complexando os metais tóxicos (Pb e Al). Nesse sentido, a aplicação de SH e/ou MOS de turfa enriquecidas com nutrientes em solos agrícolas contendo altos teores de metais não essenciais é de interesse, pois este material atua como fertilizante, liberando nutrientes, ao mesmo tempo em que complexa metais que podem ser prejudiciais ao crescimento e desenvolvimento de plantas de interesse agrícola.

Dessa maneira, nota-se que a presença ou aplicação de MOS em diversas espécies vegetais proporcionam aumento no tamanho da planta e número de raízes, absorção de nutrientes e taxas de crescimento, bem como maior enraizamento, influenciando processos bioquímicos e fisiológicos, aumentando a assimilação de água pelas sementes. Esses materiais contribuem para a eficiência na síntese enzimática devido à formação de compostos solúveis com micronutrientes (Rodrigues et al., 2014; Canellas et al., 2014).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A matéria orgânica de solos apresenta papel fundamental no equilíbrio dos ecossistemas terrestres e suas características estruturais dependem predominantemente do clima, fauna microbiana e características do próprio solo. Além disso, o processo de extração influencia nas características observadas da matéria orgânica, uma vez que, dependendo do extrator utilizado, apenas algumas frações da matéria orgânica é extraída. A aplicação agrícola de matéria orgânica de solos tem sido objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa e sua atuação na melhoria da qualidade do solo é notória. Além dessas características, é fundamental avaliar, também, como essa matéria orgânica interage com nutrientes e contaminantes. Esse conhecimento é de extrema importância na tomada de decisões e desenvolvimento de estratégias tecnológicas na busca da melhoria do desenvolvimento agrícola e descontaminação de áreas poluídas.

LITERATURA RECOMENDADA

- Araújo, B.R.; Romão, L.P.C.; Doumer, M.E.; Mangrich, A.S. Evaluation of the interactions between chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. *Journal of Environmental Management*. 2017, 190, 122-131.
- Balser, T.C. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 2005, 195-207. <https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00453-7>
- Botero, W.G.; Oliveira, L.C.; Cavagis, A.D.M.; Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Santos, A. Influence of the Extractant on the Complexing Capacity of Humic Substances from Peat for Macro and Micronutrients Using Continuous Flow: Agricultural Application and Environmental Impacts *J. Braz. Chem. Soc.* 2013, 24, 12, 2015-2020. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130252>
- Botero, W.G.; Oliveira, L.C.; Rocha, J.C.; Rosa, A.H.; Santos, A. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 177, 307-311. [10.1016/j.jhazmat.2009.12.033](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.033).
- Botero, W.G.; Pineau, M.; Janot, N.; Domingos, R.F.; Mariano, J.; Rocha, L.S.; Groenenberg, J.E.; Benedetti, M.F.; Pinheiro, J.P. Isolation and purification treatments change the metal-binding properties of humic acids: effect of HF/HCl treatment *Environ. Chem.* 2018, 14, 417-424. <https://doi.org/10.1071/EN17129>.
- Buffle, J.; Staub, C. Measurement of complexation properties of metal-ions in natural conditions by ultrafiltration - measurement of equilibrium-constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. *Anal. Chem.* 1984, 56, 14, 2837-2842.
- Canellas, L. P. *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, p. 238-239, 2005.
- Canellas, L.P.; Olivares, F. L. Physiological responses to humic substances as plant growth promoter. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2014, 1, 3, 1-11.

- Carvalho, J.; Santos, B.C.; Rodrigues, N.C.; Silva-Net, C. M. Matéria orgânica aumenta a fertilidade do solo em diferentes manejos em áreas de assentamentos rurais no Cerrado goiano. XI Congresso Brasileiro de Agroecologia. Cadernos de Agroecologia ISSN 2236-7934 -Anais do XI Congresso Brasileiro de Agroecologia, São Cristóvão, Sergipe -v. 15, no 2, 2020.
- Chen, Y.; Senesi, N.; Schnitzer, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci Soc Am J.* 1977, 41, 352–358.
- Cooke, J.; Taylor, J.H.; Tipping, E. On the acid-base properties of humic acid in soil. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 465-470.
- Cunha, T.J.; Mendes, A.M.S.; Giongo, V. Matéria orgânica do solo. Cap 9. 273-293, 2015.
- Dick, D.P.; Novotny, E.H.; Dieckow, J.; Bayer, C. Química da Matéria Orgânica do Solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (Org.). Química e Mineralogia do Solo: Parte II - Aplicações. 1ed. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v. II, 2009.
- Façanha, A.R.; Façanha, A.L.O.; Olivares, F.L.; Guridi, F.; Santos, G.A.; Velloso, A.C.X.; Rumjanek, V.M.; Brasil, F.; Schripsema, J.; Braz-Filho, R.; Oliveira, M.A.; Canellas, L.P. Bioatividade de ácidos húmicos: efeitos sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. *Pesquisa Agropecuária Brasileira.* 2002, 37, 9, 1301-1310.
- Fernández, J.M.; Plante, A.F.; Leifeld, J.; Rasmussen, C. Received: Methodological considerations for using thermal analysis in the characterization of soil organic matter. *J Therm Anal Calorim.* 2011, 104, 389–398.
- Hayes, M.H.B.; Clapp, C.E. Humic substances: considerations of compositions, aspects of structures and environmental influences. *Soil Sci.* 2001, 166, 2, 723-737.
- Hayes, M.H.B.; Swift, R.S. Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water CHAPTER ONE *Advances in Agronomy*, Volume 163 ISSN 0065-2113 <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001> 2020 Elsevier Inc.
- Haynes, R.J.; Naidu, R. Influence of lime, fertilizer and manure application on soil organic matter content and soil physical conditions: A review. *Nutrient Cycling in Agroecosystem.* 1998, 51, 123-137.
- Kononova, M.M. Soil organic matter: its nature, its role in soil formation and in soil fertility. New York: Pergamon, 1966. 544 p.
- Lacerda, C.F.; Sousa, G.G.; Silva, F.L.B.; Guimarães, F.V.A.; Silva, G.L.; Cavalcante, L.F.; Soil salinization and maize and cowpea yield in the crop rotation system using saline waters. *Engenharia Agrícola.* 2011, 31, 4, 663-675. <https://doi.org/10.1590/S0100-69162011000400005>
- Lal, R.; Science 2004, 304, 1623. Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security Science 11 Jun 2004: Vol. 304, Issue 5677, pp. 1623-1627 DOI: 10.1126/science.1097396
- Lehmann, J.; Kleber, M.; The contentious nature of soil organic matter *Nature* 2015, 528, 60. 2015 Dec 3;528(7580):60-8. doi: 10.1038/nature16069.
- Liu, L.; Song, C.; Yan, Z.; Li, F. Characterizing the release of diferente composition of dissolved organic matter in soil under acid rain leaching using three-dimensional excitation- emission matrix spectroscopy. *Chemosphere.* 2009, 77, 15-21.
- López, R.; Gondar, D.; Antelo, J.; Fiol, S.; Arce, F. Proton binding on untreated peat and acid-washed peat. *Geoderma.* 2011, 164, 249-253.
- Luong, D.; Sephton, M. A.; Watson, J. S.; Subcritical water extraction of organic matter from sedimentar rocks. *Analytica Chimica Acta.* 2015, 879, 48–57.
- Oliveira, F.P.; Buarque, D.C.; Veiro, A.C.; Merten, G.H.; Cassol, E.A. Minella, J.P.G. Fatores relacionados à suscetibilidade da erosão em entressulcos sob condições de uso e manejo do solo. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental.* 2012, 16, 4, 337–346.
- Oliveira, L.C.; Botero, W.G.; Farias, T.S.; Santos, J.C.C.; Gabriel, G.V.M.; Goveia, D.; Cacuro, T.A.; Waldman, W.R. Application of Natural Organic Residues as Adsorbents to Remove Lead from Waters. *Water Air Soil Pollut.*, 2019, 230, 191-203. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4240-8>
- Oliveira, L.C.; Ribeiro, C.A.; Rosa, A.H.; Botero, W.G.; Rocha, J.C.; Romão, L.P.C.; Santos, A. Thermal Decomposition Kinetics of Humic Substances Extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) Soil Samples, *J. Braz. Chem. Soc.* 2009, 20, 6, 1135-1141.
- Panachuki, E.; Alves Sobrinho, T.; Vitorino, A.C.T.; Carvalho, D.F.; Urchei, M.A. Parâmetros físicos do solo e erosão hídrica sob chuva simulada, em área de integração agricultura-pecuária. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental.* 2006, 10, 2, 261–268.
- Pereira, M.J.B.F.; Lima, R.S.N.; Santos, A.M.S.; Santos, J.F.M.; Botero, W.G.; Moura, F.B.P.; Leite, J.; Edson da Silva (organizador). Efeito de substâncias húmicas no crescimento radicular de *chloroleucon dumosum* (benth) g. P. Lewis Tópicos Multidisciplinares em Ciências Biológicas 3 Capítulo 10. 99-105. 2020
- Pinheiro, J.P.; Monteiro, A.S.C.; Janot, N.; Groenberg, B.J.; Rosa, A. H. Especificação termodinâmica de metais traço com substâncias húmicas: o modelo NICA-Donnan. *Quim. Nova.* 2017, 40, 1191-1203.
- Poppi, N.R.; Talamoni, J. Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. *Química Nova.* 1992, 15, 4, 281-285.
- Ren, Z.L.; Tella, M.; Bravin, M.N.; Comans, R.N.J.; Dai, J.; Garnier, J.M. Sivry, Y.; Doelsch, E.; Straathof, A.; Benedetti, M. F. Effect of dissolved organic matter composition on metal speciation in soil solutions. *Chemical geology.* 2015, 398, 61- 69.
- Rice, J.A.; Maccarthy, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic Substances. *Organic Geochemistry.* 1991, 17, 5, 635-648.
- Rocha, J.C.; Rosa, A.H. Substâncias húmicas aquáticas: Interações com espécies metálicas. [s.l.] São Paulo: Editora UNESP, 2003.
- Rocha, J.C.; Rosa, A.H.; Cardoso, A.A. Introdução à química ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154 p.
- Rocha, J.C.; Sargentini Junior, E.; Zara, L.F.; Rosa, A.H.; Santos, A.; Burba, P. Reduction of mercury (II) by tropical river humic substances (Rio Negro): a possible process of the mercury cycle in Brazil. *Talanta.* 2000, 53, 1, 551-559.
- Rodrigues, L.F.O.S.; Guimarães, V.F.; Silva, M.B.; Pinto Junior, A.S.; Klein, J.; Costa, A.C. Características agrônomicas do trigo em função de *Azospirillum brasilense*, ácidos húmicos e nitrogênio em casa de vegetação, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* 2014, 18, 31-37.
- Romão, L.P.C. Utilização da ultrafiltração em fluxo tangencial como nova metodologia para determinação da capacidade de complexação e constantes de equilíbrio de íons Cu(II) complexados por matéria orgânica natural. Tese de doutorado. IQ/UNESP, Araraquara, 2003.

- Romão, L.P.C.; Araújo, A.B.; Rosa, A.H.; Rocha, J.C. Redução de cromo hexavalente por substâncias húmicas aquáticas imobilizadas em amino propil sílica. *Eclét. Quím.* 2002, 27, 383-391.
- Romão, L.P.C.; Castro, G.R.; Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Padilha, P.M.; Silva, H.C. Tangential flow ultrafiltration: an alternative methodology for determination of complexation parameters in organic matter from waters and soils samples from Brazilian regions. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 375, 1097-1100.
- Romão, L.P.C.; Lead, J.R.; Rocha, J.C.; Oliveira, L.C.; Rosa, A.H.; Mendonça, A.G.R.; Ribeiro, A.S. Structure and Properties of Brazilian Peat: Analysis by Spectroscopy and Microscopy. *J. Braz. Chem. Soc.* 2007, 18, 4, 714-720.
- Rosa, A.H.; Oliveira, L.C.; Bellin, I.C.; Rocha, J.C.; Romão, L.P.C.; Dias Filho, N.L. Influence of alkaline extraction on the characteristics of humic substances in Brazilian soils, *Thermochemica Acta.* 1005, 433, 77-82.
- Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Furlan, M. Humic substances of peat: study of the parameters that influence on the process of alkaline and extraction. *Quim. Nova.* 2000, 23, 472-476.
- Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Furlan, M.; Zara, L.F.; Santos, A. Oxidação das substâncias húmicas de turfa durante o processo de extração alcalina. Estudo espectroscópico na região do infravermelho e do visível. *Anais Assoc. Bras. Quím.* 1998, 47, 25-28.
- Rosa, C.M.; Castilhos, R.M.V.; Vahl, L.C.; Castilhos, D.D.; Pinto, L.F.S.; Oliveira, E.S.; Leal, O.A.; Efeito de substâncias húmicas na cinética de absorção de potássio, crescimento de plantas e concentração de nutrientes em *Phaseolus vulgaris* L. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.* 2009, 33, 4, 959-967.
- Rosa, L.M.T.; Botero, W.G.; Santos, J.C.C.; Cacuro, T.A.; Waldman, W.R.; Carmo, J.B.; Oliveira, L.C. Natural organic matter residue as a low cost adsorbent for aluminum *Journal of Environmental Management.* 215, 91, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.048>
- Saab, S.C.; Martin-Neto, L. Studies of Semiquinone Free Radicals by ESR in the Whole Soil, HA, FA and Humic Substances. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 2004, 15, 34-37.
- Santos, J.Y.G.; Santos, C.A.G.; Silva, R. M. Perdas de água e solo utilizando chuva simulada em diferentes coberturas superficiais e condições de umidade no semiárido paraibano. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos.* 2012, 17, 217-228.
- Santos, R.H.S.; Dias, M.S.; Silva, F.A.; Santos, J.P.O.; Santos, S.C.; Reis, L.S.; Tavares, C.L. Matéria orgânica como atenuante da salinidade da água de irrigação na cultura do milho *Colloquium Agrariae.* 2020, 16, 3, 84-93.
- Schaefer, C.E.R.; Silva, D.D.; Paiva, K.W.N.; Pruski, F.F.; Filho, M.R.; Albuquerque, M. Perdas de solo, nutrientes, matéria orgânica e efeitos microestruturais em argissolo vermelho-amarelo sob chuva simulada. *Pesq. Agropec. Bras.* 2002, 37, 669-678.
- Senesi, N.; Schnitzer, M. Effects of pH, reaction-time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. *Soil Science.* 1997, 123, 224-234.
- Silva, A. C.; Canellas, L. P.; Olivares, F. L.; Dobbss, L. B.; Aguiar, N. O.; Frade, D. Â. R.; Rezende, C. E.; Peres, L. E. P. Promoção do crescimento radicular de Plântulas de tomateiro por substâncias Húmicas isoladas de turfeiras. *Revista Brasileira de Ciência do Solo.* 2011, 35, 5, 1609-1617.
- Silva, R.M.; Jablonski, A.; Siewerdt, P. S. J. Desenvolvimento das raízes do Azevém cultivado em solução nutritiva completa, adicionada de substâncias húmicas, sob condições de casa de vegetação. *Revista Brasileira de Zootecnia.* 2000, 1623-1631.
- Silva, R.R.; Botero, W.G.; Lima, R.S.N.; Leite, J.; Santos, C.L.; Oliveira, L.C. Evaluation of root growth of coriander (*Coriandrum sativum* L.) by humic substances *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT).* 2019, 13, 4, 15-19.
- Sparks, D. *Environmental soil chemistry.* San Diego, Academic Press, 1995. 267p.
- Stevenson, F.J.; *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction,* 1st ed.; Wiley Interscience: New York, USA, 1994.
- Tan, K. H. *Humic Matter in Soil and the Environment-Principles and Controversies.* New York: Marcel Dekker, Inc, 2003.385 p.
- Tavares, M.C.; Oliveira, L.C.; Pinheiro, J.P.; Cavagis, A.D.M.; Fernandes, A.P.; Del Colle, V.; Botero, W.G. Organic Matter Leached from Tropical Soils by Simulated Rain, Hard (NaOH) and Soft (NaNO₃) Extractions: A Realistic Study about Risk Assessment in Soils *J. Braz. Chem. Soc., Vol. 00, No. 00, 1-8,* 2020 <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200207>
- Wilson, M.J. *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods.* Chapman & Hall: London, 1994.

Como é avaliada a interação da matéria orgânica com contaminantes e nutrientes?

Wander Gustavo Botero

A avaliação da interação entre a matéria orgânica (MO) e contaminantes e nutrientes tem sido amplamente estudada na literatura, fornecendo aspectos importantes de afinidade e disponibilidade que irão influenciar na dinâmica e distribuição dessas espécies no ambiente (Oliveira et al., 2019; Wanderley et al., 2020; Santos et al., 2018; Souza et al., 2016; Botero et al., 2011). Nesse sentido, a capacidade de complexação (CC) tem se destacado e tem sido empregada nos últimos anos como fator determinante no estudo dessas interações e na característica intrínseca da MO (Oliveira et al., 2019; Wanderley et al., 2020).

A CC se refere a máxima capacidade da MO em complexar diferentes espécies e cada vez mais tem sido correlacionada como a característica da MO. Segundo Rocha & Rosa (2003), fatores como concentração da MO e contaminantes, nutrientes e compostos orgânicos, pH, força iônica e temperatura influenciam os parâmetros de complexação. Os processos de complexação da MO dependem ainda de sua origem, características estruturais e do procedimento utilizado em sua extração.

Diversas técnicas têm sido utilizadas para o estudo de complexação de contaminantes e nutrientes pela MO, dentre as quais pode-se citar a voltametria, potenciometria (Buffle et al., 1990; Abate & Masini, 1999; Romão et al., 2003); ultrafiltração (Rocha et al. 2002; Constantino et al., 2020) e cromatografia (Buffle, 1990).

Todas estas técnicas possuem vantagens e limitações (Nifanteva et al., 1999), mas a principal

característica é fazer a especificação da espécie de interesse na forma livre e aquela ligada a MO.

A técnica de ultrafiltração em fluxo tangencial (UF-FT) foi desenvolvido por Burba e colaboradores (2001), e apresenta vantagens como trabalhar com sistemas abertos, redução de efeitos da polarização e/ou entupimento das membranas; menor volume do filtrado diminuindo o tempo de filtração e minimizando deslocamentos no equilíbrio da solução, além da maior rapidez na filtração (cerca de 2 mL min⁻¹). É uma técnica simples, rápida e de baixo custo, e tem sido amplamente utilizada com substâncias húmicas (SH) e huminas (Oliveira et al., 2019; Constantino et al., 2020; Wanderley et al., 2020).

A UF-FT possibilita separar as espécies metálicas, nutrientes e compostos orgânicos complexados dos livres, utilizando membrana com porosidade de 1kDa, uma vez que a maior parte das moléculas presentes na MO apresentam tamanho molecular maior que 1 kDa, não sendo, portanto, filtradas, favorecendo a separação dos nutrientes e contaminantes complexados na MO daqueles presentes na forma livre. Essa técnica também permite estudar diferentes espécies simultaneamente e caracterizar parâmetros de complexação como capacidade de complexação, constantes de troca, estabilidade e afinidade das espécies pela matéria orgânica (Rocha & Rosa 2003; Romão et al., 2003).

A Figura 1 apresenta um esquema do procedimento de UF-FT.

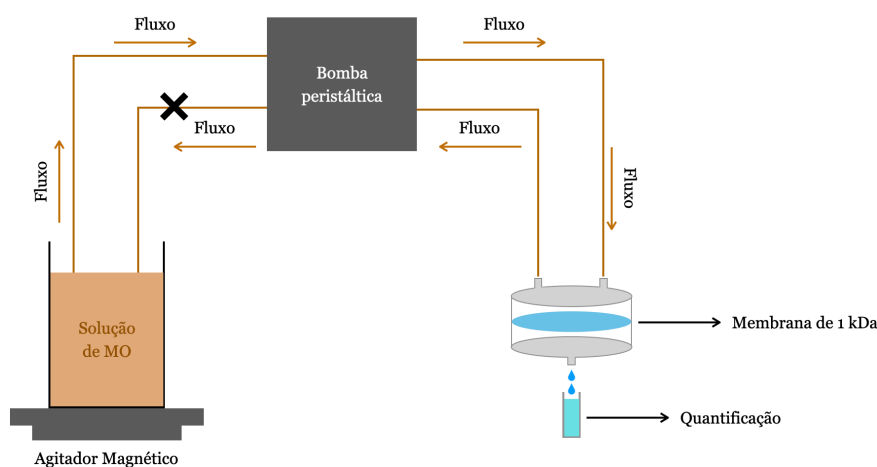


Figura 1. Esquema do sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial equipado com membrana de 1 kDa.

A UF-FT pode fornecer informações termodinâmicas e cinéticas, as quais caracterizam as espécies em estudo ligadas à matéria orgânica pela utilização de reações de troca de ligante e/ou contaminante/nutriente. A principal vantagem da UF-FT é não possuir limitação nem quanto a natureza da espécie em estudo, nem do ligante (Buffle & Staub, 1984). Além disso, os limites de utilização desta técnica se baseiam na espécie em estudo que deve possuir tamanho molecular menor que 1kDa para que seja possível a especiação da forma “livre” daquela ligada a MO (Van Den Bergh et al., 2001).

LITERATURA RECOMENDADA

- Abate, G.; Masini, J. C. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. *Quím. Nova*, 1999, 22, 5, 661-665, 1999.
- Botero, W.G.; Oliveira, L.C.; Cunha, B.B.; Oliveira, L.K.; Goveia, D.; Rocha, J.C.; Fraceto, L.F.; Rosa, A.H. Characterization of the Interactions between Endocrine Disruptors and Aquatic Humic Substances from Tropical Rivers. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, 6, 1103-1110.
- Buffle, J. Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. 2nd ed. New York: Ellis Horwood, 1990, 692 p.
- Buffle, J.; Staub, C. Measurement of complexation properties of metal-ions in natural conditions by ultrafiltration - measurement of equilibrium-constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. *Anal. Chem.* 1984, 56, 14, 2837-2842.
- Burba, P.; Van Den Bergh, J.; Klockow, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, 371, 660-669.
- Constantino, I.C.; Viana, J.G.; Teixeira, P.A.; Moreira, A.B.; Gama, G.P.; Paschoal, F.M.M.; Sargentini Jr., E.; Bisinoti, M.C. Interaction of Pb, Ni and Cd with Aquatic Humic Substances of Amazonian Blackwater Rivers. *J. Braz. Chem. Soc.* 2020 (no prelo). <https://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20200176>
- Nifant'eva, T.I.; Shkinev, V.M.; Spivakov, B.Y.; Burba, P. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. *Talanta*, 1999, 48, 257-267.
- Oliveira, L.C.; Botero, W.G.; Farias, T.S.; Santos, J.C.C.; Gabriel, G.V.M.; Goveia, D.; Cacuro, T.A.; Waldman, W.R. Application of Natural Organic Residues as Adsorbents to Remove Lead from Waters. *Water Air Soil Pollut.*, 2019, 230, 191-203. <https://doi.org/10.1007/s11270-019-4240-8>
- Rocha, J.C.; Rosa, A.H. Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 138 p.
- Romão, L.P.C.; Castro, G.R.; Rosa, A.H.; Rocha, J.C.; Padilha, P.M.; Silva, H.C. Tangential flow ultrafiltration: an alternative methodology for determination of complexation parameters in organic matter from waters and soils samples from Brazilian regions. *Anal. Bioanal. Chem.* 2003, 375, 1097-1100.
- Santos, O.S.; Santos, J.C.C.; Silva, A.P.B.; Oliveira, L.C.; Carmo, J.B.; Botero, W.G.¹ Sugar and alcohol industrial waste as low-cost adsorbents: application in situ for remediation of potentially toxic metals *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018, 15, 1991-1998. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1575-9>
- Souza, S.O.; Silva, M.M.; Santos, J.C.C.; Oliveira, L.C.; Carmo, J.B.; Botero, W.G.¹ Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro studies. *J Soils Sediments*, 2016, 16, 1764-1775. DOI 10.1007/s11368-016-1364-y
- Van Den Bergh, J.; Jakubowski, B.; Burba, P. Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. *Talanta*, 2001, 55, 587-593.
- Wanderley, A.D.P.; Mendonça, A.G.R.; Oliveira, L.C.; Figueiredo, I.M.; Fernandes, A.P.; Batalha, L.T.; Botero, W.G. Complexo estuarino lagunar mundaú-manguaba: caracterização da matéria orgânica natural e interação com íons Hg²⁺. *Quím. Nova.* 2020, 43, 2, 206-211. <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170489>.

Substâncias Húmicas

Luciana Camargo de Oliveira

Luana Maria Tavares Rosa

Mayara de Almeida Ribeiro Carvalho

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo se refere às Substâncias Húmicas, principais componentes da matéria orgânica natural. Um capítulo inteiro destinado a elas, devido à ampla importância que possuem em várias áreas do conhecimento. Logo no primeiro tópico será apresentado o conceito de Substâncias Húmicas, incluindo um breve histórico sobre a origem do nome, sua importância para o ambiente e outras informações relevantes relacionadas à sua importância para a pesquisa científica. Devido a complexidade dessas substâncias, estudos sobre sua estrutura molecular, bem como a bioquímica de sua formação, ainda ocorrem nos dias atuais. Sua composição química indefinida e estrutura complexa permitem que vários estudos sejam realizados em diversas áreas do conhecimento apresentando aplicabilidade nos mais diferentes setores, além de uma importância ambiental de extrema relevância.

Ao longo dos anos é possível acompanhar a evolução das pesquisas, as quais vêm trazendo cada vez mais abordagens e aplicações que envolvem desde o conhecimento fundamental para a compreensão de sua estrutura até aplicações nos mais diferentes ambientes. Nesse contexto, nesse capítulo também será abordado a extração e o fracionamento das Substâncias Húmicas presentes no solo e em ambientes aquáticos, evidenciando os avanços na busca por metodologias capazes de reduzir a necessidade do uso excessivo de reagentes e consequentemente a ampliação da compreensão das interações dessas substâncias com o ambiente.

Na sequência será possível acompanhar a importância das Substâncias Húmicas para o solo e agricultura, abordando sua influência na manutenção e melhoria das propriedades físico-químicas e estrutura do solo, na capacidade de complexação com metais e demais compostos, no crescimento e desenvolvimento de plantas, com o intuito de promover uma maior compreensão das aplicações e melhorias nas áreas agrícolas com enfoque na sustentabilidade dos sistemas de cultivo em conjunto com o contexto ambiental.

2. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

2.1. Definição e breve histórico

As substâncias húmicas (SH) são as principais componentes da matéria orgânica natural. Trata-se de uma mistura complexa e heterogênea de materiais polidispersos formados pela decomposição de resíduos animais e vegetais. Quimicamente reativas e relativamente 'biologicamente estáveis' são consideradas refratárias, apresentando coloração escura, geralmente tons de marrom a preto que variam dependendo do grau de decomposição e concentração (STEVENSON, 1982; SUTTON; SPOSITO, 2005).

A definição de substâncias húmicas é uma definição operacional indicando que a mesma pode ser dividida em frações, de acordo com a sua solubilidade. Quando extraídas de solos e sedimentos, podem ser classificadas em ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e humina (Hu) (RICE; MACCARTHY et al., 1990). Já as Substâncias Húmicas Aquáticas (SHA) podem ser classificadas em AH e AF, sendo que geralmente sua maior constituição é de ácidos fúlvicos, em torno de 90% (ROCHA; ROSA, 2003). Mais detalhes sobre o fracionamento químico será amplamente abordado no tópico 2.2.

Por não possuir uma identidade genérica, o termo ‘Substâncias Húmicas’ é sempre utilizado no plural. As SH apresentam ampla complexidade e diversidade estrutural, devido a sua origem e formação serem altamente influenciadas pelo local, tipo de vegetação, condições climáticas, tipos de microrganismos presentes, dentre outros fatores. Como possuem uma definição operacional, a forma com que é extraída das suas matrizes originais (solos, sedimentos, águas) influencia nas suas características estruturais. Uma maneira de auxiliar na padronização da forma de obtenção foi a criação de uma Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (International Humic Substances Society - IHSS - <http://humic-substances.org>) que apresenta os principais métodos utilizados pelos pesquisadores da área. Assim, procedimentos de extração, bem como a comparação das frações obtidas, podem ser mais bem avaliadas pelos pesquisadores e profissionais interessados.

A IHSS foi fundada em 11 de setembro de 1981 em Denver, Colorado, e oficialmente aceita em 1º de janeiro de 1982. A IHSS contempla reunir cientistas de diversas áreas com interesse em Substâncias Húmicas, possuindo aproximadamente 900 cientistas membros e o lema ‘Avançar o conhecimento e a pesquisa da Matéria Orgânica Natural no solo e na água’. A presença de Cientistas Brasileiros na Presidência e como membros do Conselho do IHSS ao longo dos anos mostra a relevância da Pesquisa Brasileira nessa área do conhecimento (IHSS, 2020).

Importantes contribuições ocorreram ao longo da história para o entendimento da origem e formação da matéria orgânica natural, particularmente das SH, bem como suas características estruturais e químicas. Um breve histórico com apenas algumas citações será descrito nesse capítulo, mas é importante ressaltar que ocorreram várias outras contribuições relevantes e que ocorrem até os dias atuais conforme literatura específica (VAUGHAN; MALCOLM, 1985; MACCARTHY et al., 1990; SENESI et al., 1991; CONTE; PICCOLO, 1999; SUTTON; SPOSITO, 2005; SCHMIDT et al., 2011; WU et al., 2017).

Um breve histórico relata que o termo Húmus foi introduzido no livro “Agriculturae fundamenta chemica” por Johan Gottschalk Wallerius (1709 – 1785), médico Sueco e Professor de Química, Medicina e Farmácia na Universidade de Uppsala. Considerado o fundador da Química Agrícola, o termo Húmus é ainda aceito até os dias atuais com menores revisões (IHSS, 2011).

Franz Karl Achard (1753 – 1821), químico e biólogo alemão, publicou em 1786, um estudo que indica a realização de extração do material húmico utilizando solução de hidróxido de potássio em amostras de turfas. À solução escura obtida, ele adicionou ácido e obteve um precipitado escuro amorfo. A obtenção de mais precipitado era obtido quando ele extraía o material de camadas mais escuras (MACCARTHY et al., 1990).

Selman A. Waksman (1888 – 1973), geralmente reconhecido como bioquímico e microbiologista pela descoberta de vários antibióticos como a estreptomicina, muito eficaz no tratamento da tuberculose, também contribuiu significativamente com estudos sobre a microbiologia dos solos e do húmus. Evidências da sua importante contribuição podem ser comprovadas em seu livro, publicado inicialmente em 1936 e intitulado ‘Humus Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature’ (WAKSMAN, 1936). Vale a pena ressaltar que antes de Waksman a formação do húmus era principalmente considerada como processos químicos sem levar em consideração a contribuição microbiológica, fornecendo uma visão moderna sobre o conceito do húmus (FELLER et al., 2010).

Estudos com relação a formação, caracterização, classificação e utilização das SH não são recentes, estes vem sendo explorados desde 1957, quando foram localizadas em depósitos no mar de Bering (BORDOVSKY, 1957). Com relação a caracterização e aplicação das substâncias húmicas de solos (SHS) é possível encontrar pesquisas realizadas desde 1962 (Figura 1) (MEHTA; DUBACH; DEUEL, 1962).

Com o intuito de acompanhar a evolução das pesquisas desenvolvidas envolvendo as SH presentes tanto em solos quanto em ambientes aquáticos ao longo dos anos, foram realizadas buscas utilizando ‘soil humic substances’ e ‘aquatic humic substances’ como palavras-chave em diferentes bases de dados: ScienceDirect, Scopus e Web of Science. De modo que, os dados obtidos indicaram respectivamente 1126, 275 e 268 trabalhos relacionados as SH do solo (Figura 1) e 1302, 341 e 801 trabalhos respectivamente para as SH em ambientes aquáticos (Figura 2). Esses dados possibilitaram observar em sua totalidade os diferentes padrões distribuídos ao longo do período analisado. As bases de dados Scopus e Web of Science apresentaram um número menor de publicações com relação ao ScienceDirect. Um dos fatores para os resultados obtidos, é a maior abrangência de títulos de periódicos indexados pelo ScienceDirect com relação as outras bases de dados, o que contribui para o acompanhamento das pesquisas em âmbito global.

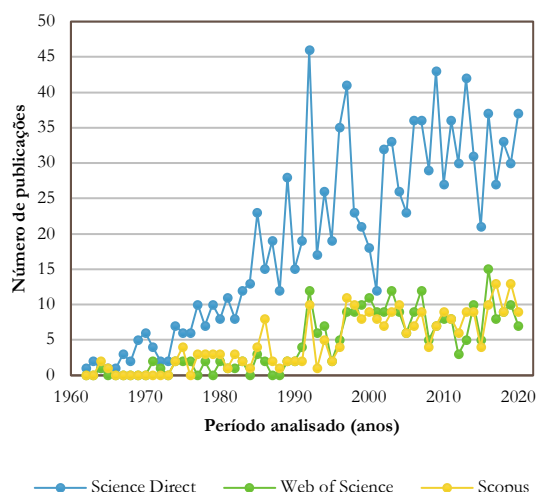


Figura 1. Evolução do número de publicações utilizando “soil humic substances” como palavra-chave, nas bases de dados: ScienceDirect, Scopus e Web of Science (Julho 2020).

FONTE: Elaboração própria a partir das bases de dados ScienceDirect, Scopus e Web of Science (Julho 2020).

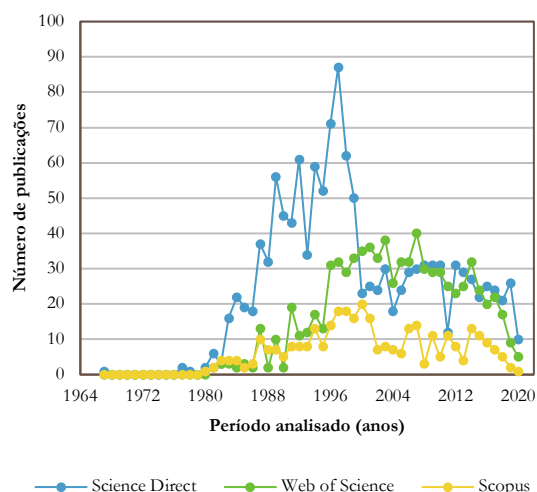


Figura 2. Evolução do número de publicações utilizando “aquatic humic substances” como palavra-chave, nas bases de dados: ScienceDirect, Scopus e Web of Science (Julho 2020).

FONTE: Elaboração própria a partir das bases de dados ScienceDirect, Scopus e Web of Science (Julho 2020).

Neste cenário, vários cientistas no âmbito mundial têm realizado relevantes contribuições sobre Substâncias Húmicas de Solos (BORDOVSKY, 1957; MEHTA; DUBACH; DEUEL, 1962; PICCOLO, 1988; STEVENSON, 1994; MARTINETO; ROSELL; SPOSITO, 1998; ROCHA; ROSA; FURLAN, 1998; ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000).

Embora as características e propriedades dessas substâncias tenham sido estudadas nos últimos 200 anos, o interesse pelas substâncias húmicas aquáticas se intensificou nos últimos 40-50 anos com a ampliação do desenvolvimento de novas metodologias e equipamentos (Figura 2). Isso ocorreu devido à necessidade de aprimorar a qualidade das águas destinadas ao consumo humano (ROCHA; ROSA, 2003).

Devido a complexidade das substâncias húmicas, há várias discussões na literatura sobre o seu tamanho molecular. Há definições que ressaltam que as substâncias húmicas são macromoléculas de origem complexa e há relatos e evidências que apontam que o seu aparente grande tamanho molecular é devido a um agregado de pequenas moléculas ou micelas de tamanhos moleculares inferiores a 1 KiloDalton (KDa) que interagem entre si por forças de Van Der Waals. Essa teoria é denominada como teoria da conformação supramolecular. O maior aspecto da conformação supramolecular húmica é que esta é predominantemente estabilizada por forças dispersivas fracas ao invés de ligações covalentes (PICCOLO, 2001). Ainda de acordo com Piccolo, ligações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio são responsáveis pelo grande tamanho molecular aparente das SH sendo essas interações influenciadas pelo pH.

As SH são constituídas por uma estrutura de carbono com caráter aromático apresentando diversos grupos funcionais presentes em sua estrutura, tais como, carboxila, hidroxila fenólica, hidroxila alcoólica e carbonila. Por possuir diferentes grupos funcionais em sua estrutura, podem reter diversos elementos e/ou compostos presentes no meio. Dentre essas importantes interações que podem ocorrer destacam-se a interação com metais, incluindo metais potencialmente tóxicos (MPT). Essa interação com os MPT diminuem a toxicidade desses elementos para o ambiente, uma vez que estarão retidos pelas SH. As SH possuem a capacidade de complexar diferentes elementos e/ou substâncias sendo essa definida pela capacidade complexante.

Há uma relação direta entre a presença de grupos funcionais em sua estrutura e a capacidade complexante das SH. Estudos relatam que a presença dos grupos funcionais carboxílicos e aromáticos nas substâncias húmicas estão diretamente relacionados a sua maior capacidade de complexação por íons mercúrio, por exemplo (OLIVEIRA et al., 2012). A capacidade complexante (CC) pode ser obtida plotando um gráfico da concentração do determinado elemento ou substância em sua forma livre em função da sua concentração total. Após plotagem do gráfico, a capacidade complexante pode ser obtida a partir do ponto de intersecção das duas seções lineares dos dois gráficos ocorrendo primeiramente a saturação dos sítios de maior interação com aquele determinado elemento e/ou substância e posteriormente as saturações dos sítios de interações mais fracas (ROCHA; ROSA, 2003).

Por que determinar a CC das SH por um determinado elemento e/ou substância?

2.2. Extração e Fracionamento das SH

As SH estão presentes no ambiente como os principais constituintes orgânicos de solos, águas e sedimentos, podendo ser formadas a partir de processos físicos, químicos e biológicos envolvendo a transformação de resíduos de plantas e animais no solo, mediados pela ação de microrganismos envolvidos na decomposição e síntese de novos compostos (SCHNITZER, 1978; STEVENSON, 1994; HAYES; MYLOTTE; SWIFT, 2017). Neste contexto, proporcionam propriedades que garantem ao solo e aos sistemas aquáticos a troca de nutrientes, energia e carbono entre a matéria orgânica do solo (Figura 4) (LEHMANN; KLEBER, 2015).

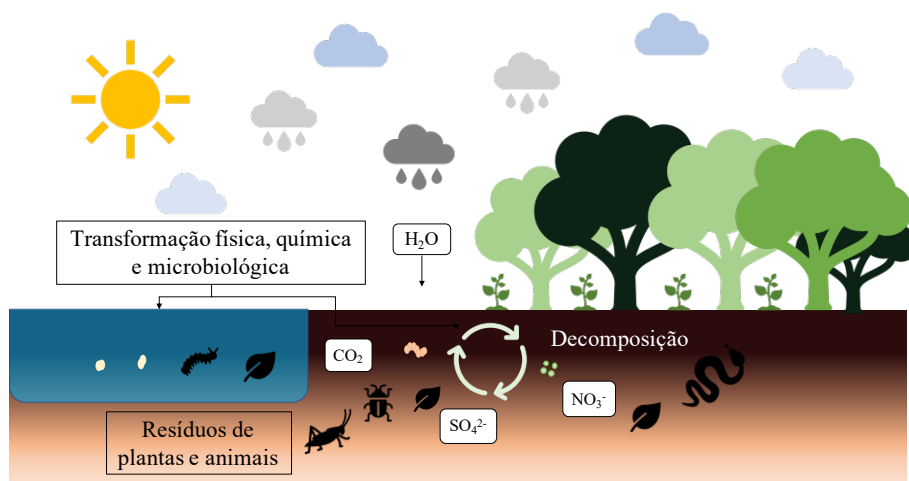


Figura 4. Dinâmica de formação das substâncias húmicas.

FONTE: Elaboração própria.

As SH, por possuírem uma definição operacional, são extraídas de diferentes matrizes e podem ser fracionadas de acordo com a sua solubilidade. Suas principais frações constituintes são designadas pelos ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e húmica (Hu), podendo ter suas propriedades e estruturas influenciadas dependendo da fonte e das condições específicas de extração e fracionamento (JOSEPHSON, 1982; RICE; MACCARTHY, 1991). De modo que é possível, por exemplo, obter uma maior concentração de SH em solos que apresentem elevados teores de matéria orgânica, enquanto em amostras de água, muitas vezes, é necessário o processamento de maiores volumes de água para serem obtidos miligramas de SHA (THURMAN; MALCOLM, 1981).

Um dos procedimentos mais adotados para a extração das SH presentes em solos se baseia na extração alcalina, utilizando bases fortes como hidróxido de sódio (NaOH) para a promoção da solubilização dos compostos orgânicos solúveis em solução aquosa.

A extração das SH de amostras de solo se baseia na acidificação inicial das amostras com ácido clorídrico (HCl) 1 mol L⁻¹, seguido da utilização de uma solução extratora alcalina de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em uma razão 1:10 (m/v) solo/extrator sob atmosfera inerte de N₂ submetidos a agitação mecânica por 4 horas (IHSS, 2020). Após a extração, a suspensão formada entre o solo e a solução extratora é mantida em repouso por um período de aproximadamente 24 horas para que ocorra a decantação do precipitado formado, tendo como materiais resultantes os AH e AF presentes no sobrenadante e a Hu contida no precipitado remanescente (SWIFT, 1996; IHSS, 2020), pois tendem a se concentrar nas frações contendo argila e silicatos do solo (SONG et al., 2011).

Já para a extração das SH presentes em amostras de águas, estas são coletadas em volumes que podem variar de 4,20 a 48 L, dependendo da concentração de SH na água. As amostras são filtradas e acidificadas com HCl até atingirem pH 2 e submetidas a extração em colunas de resina XAD-8 onde são eluídas com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para a concentração dos AH e AF no eluato obtido, separando o material húmico das substâncias inorgânicas presentes na água (THURMAN; MALCOLM, 1981; IHSS, 2020).

Em seguida, o fracionamento das frações constituintes das SH pode ser influenciado pela variação de pH do meio, no qual os AH podem se apresentar solúveis em meio alcalino e insolúveis em meio ácido, já os AF são solúveis tanto em meio ácido como básico enquanto a Hu apresenta pouca solubilidade em solução aquosa em todo intervalo de pH (STEVENSON, 1994; CANELLAS et al., 2001).

Neste contexto, diferentes metodologias têm sido adotadas para o fracionamento das SH, um dos procedimentos mais adotados para o isolamento de AH e AF do solo é apresentado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), no qual a partir das amostras solubilizadas em solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, o sobrenadante formado é acidificado com HCl e centrifugado para que ocorra a separação das frações de AH (material precipitado) e AF (sobrenadante formado)

que serão submetidas a etapas adicionais para remoção de sólidos suspensos (SWIFT, 1996; IHSS, 2020). Enquanto a fração Hu presente no precipitado remanescente da extração alcalina inicial, pode ser submetida a processos exaustivos e não exaustivos de obtenção, que podem envolver a utilização de soluções contendo dimetilsulfóxido (DMSO) em conjunto com ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou metil-isobutil cetona (MIBK) que irão contribuir para a remoção da matriz orgânica recalcitrante ligada aos constituintes inorgânicos do material (RICE; MACCARTHY, 1989; SIMPSON et al., 2007; SONG et al., 2008). Sendo possível também evidenciar a utilização de ácido fluorídrico (HF) em conjunto com ácido clorídrico (HCl) em algumas metodologias, pois estes possibilitam o rompimento das ligações entre a matéria orgânica e os minerais de argila e silicatos remanescentes, de modo a solubilizar os argilominerais presentes no material, sendo utilizado como uma etapa de purificação da fração Hu (SCHMIDT et al., 1997; TATZBER et al., 2007; SONG et al., 2011).

Para o fracionamento dos AH e AF presentes em SHA, o eluato obtido pela concentração dos AH e AF durante a extração das SHA, ao ser realizado o ajuste do pH para 1 a partir da adição de HCl, ocorre a precipitação do AH que ao ser submetido a centrifugação é separado dos AF (THURMAN; MALCOLM, 1981; IHSS, 2020).

Recentemente é possível observar, que os estudos realizados buscam desenvolver a utilização de metodologias menos exaustivas para o fracionamento das SH, tendo em vista, que determinadas metodologias presentes na literatura demandam o consumo excessivo de reagentes, soluções extratoras e etapas, que são empregadas durante todo o processo de fracionamento e que podem ocasionar alterações capazes de influenciar diretamente no material resultante, tanto na dinâmica de interação do material quanto sua aplicação no ambiente, tendo em vista a complexa estrutura das frações constituintes das SH (SONG et al., 2008; ZACCONE et al., 2009; HUEY; AHMED; MAJID, 2010; JESUS et al., 2011; CUNHA et al., 2012; CHANG et al., 2014).

Crescentes avanços vêm ocorrendo no campo das substâncias húmicas, de modo que as pesquisas em desenvolvimento têm contribuído cada vez mais para a ampliação do conhecimento dos materiais e das transformações ocorridas no solo e em ambientes aquáticos (HAYES; MYLOTTE; SWIFT, 2017).

2.3. Importância das substâncias húmicas para o solo e agricultura

Diversos usos podem ser atribuídos as SH, tanto no setor agrícola quanto na recuperação de áreas impactadas, de modo que a sua presença e aplicação no solo pode auxiliar na manutenção de propriedades físico-químicas e na fertilidade do solo, como por exemplo: aumento da retenção de água e o fornecimento nutrientes (MIKKELSEN, 2005; AHAMANDOU et al., 2013).

Neste contexto, a utilização das SH voltada para o aumento da produção agrícola tem influência significativa na produtividade do solo, visando garantir melhores formas de cultivo e qualidade. Estimativas realizadas pela Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura ressaltam que em 2050 haverá 9,5 bilhões de pessoas no mundo, aumentando a demanda por alimentos em aproximadamente 60%. Assim, os principais desafios em relação a essa demanda são a melhoria da produtividade dos solos e a busca por avanços científicos-tecnológicos capazes de abranger as três dimensões da sustentabilidade: econômica, social e ambiental (FAO, 2013).

Com a intensificação da prática agrícola no último século houve um crescente desenvolvimento de tecnologias voltadas para a melhoria da produtividade, dando enfoque para as práticas de correção de acidez do solo, utilização de fertilizantes, calibração de doses recomendáveis de nutrientes, desenvolvimento de espécies modificadas geneticamente, entre outras (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; DICK et al., 2017).

A utilização desses insumos para aprimorar a produtividade agrícola levou a uma melhoria significativa nos rendimentos das culturas (CANELLAS, 2015). No entanto, isso criou a necessidade da obtenção de novas áreas para a expansão agrícola, levando ao desmatamento de áreas florestadas. Como consequência, o desmatamento tem levado à perda de habitats, contribuindo com a redução da biodiversidade, a redução na ciclagem de água e contribuindo para a emissão de gases de efeito estufa, devido às queimadas e a diminuição no sequestro de carbono realizado pelas florestas (CANELLAS, 2015; ARRAES; MARIANO; SIMONASSI, 2012). Neste contexto, os teores de matéria orgânica do solo (MOS) se destacam pela sua importância na melhoria da qualidade, de modo que o manejo e conservação do solo podem ajudar a aumentar o conteúdo de carbono orgânico total e das frações húmicas no solo, tendo potencial de reduzir significativamente as taxas de emissão de CO₂ na atmosfera e demais efeitos ocasionados pela intensa utilização do solo (LAL, 2003; OPFERGELT et al., 2014; NOVOTNY et al., 2020).

Um dos processos capazes de levar a uma redução dos teores de carbono, acentuando a degradação da estrutura do solo, é a erosão. Os processos erosivos são capazes de remover elevados teores de solos por ano em regiões tropicais e temperadas, levando também a perda de nutrientes e assoreamento de corpos hídricos. Porém, podem ser evitados ou mitigados pela melhoria das propriedades físicas do solo com a adição de adubos orgânicos (HAYES; CLAPP, 2001; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; CANELLAS et al., 2015; XAVIER et al., 2019).

As propriedades dos solos são determinadas por materiais em interação e fatores como: tipo de solo, clima e práticas de cultivo e manejo (MACCARTHY et al., 1990). A unidade básica do solo (pedon) é constituída de materiais orgânicos e minerais, organizados em horizontes (Figura 5) (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

- No horizonte O, a matéria orgânica pode ser identificada como serapilheira ou liteira. Este material é constituído por uma camada de folhas, galhos, flores, frutos, dejetos de animais, exoesqueletos de insetos, entre outros, com espessura variável dependendo do clima e do tipo de vegetação;
- No horizonte A, ocorre a incorporação de matéria orgânica aos constituintes minerais do solo. A principal fonte de matéria orgânica neste horizonte é a decomposição de raízes das plantas, apresentando coloração marrom escura devido à presença de matéria orgânica mineralizada, ou seja, decomposta e transformada em húmus. Assim como no horizonte O, a espessura desse horizonte também varia com o clima e tipo de vegetação. Em muitas regiões do Brasil, o horizonte A já foi parcial ou totalmente removido pela erosão, causando diminuição da qualidade agrícola e ambiental do solo;
- No horizonte B, a atividade biológica e o teor de matéria orgânica são menores do que no horizonte A, apresentando colorações vermelha, amarela ou vermelho-amarela, devido principalmente aos óxidos de ferro presentes na fração argila do solo;
- No horizonte C, está presente a rocha intemperizada, ou seja, a rocha alterada;

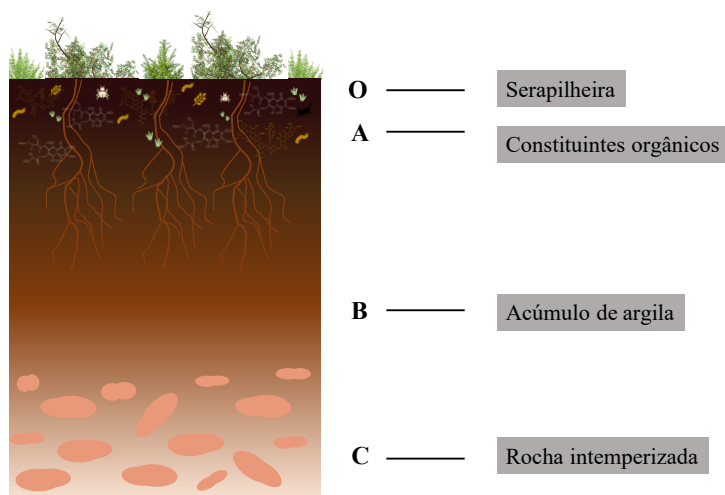


Figura 5. Horizontes do solo.

FONTE: Elaboração própria.

Conforme a deposição de materiais orgânicos ocorre no solo, os microrganismos presentes podem formar biofilmes e sintetizar um complexo enzimático para dar início a decomposição do novo substrato, nos horizontes O e A, por exemplo, as características predominantemente são adquiridas dos materiais originários da superfície, enquanto que nos horizontes B e C, predominam características genéticas e herdadas do material inicial. Um solo que apresente seus horizontes bem constituídos apresenta um equilíbrio entre características adquiridas, herdadas e genéticas (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

A produtividade do solo é frequentemente associada à cor escura, relacionada à MOS, derivada dos resíduos da decomposição de plantas e animais (VAUGHAN; MALCOM, 1985).

Os constituintes orgânicos do solo incluem: materiais orgânicos de alta massa molar, como: polissacarídeos e proteínas; substâncias mais simples como: açúcares, aminoácidos e as SH. Após a transformação da matéria orgânica, o resíduo se torna energeticamente desfavorável para o consumo microbiano e, então, se estabiliza biologicamente. O resíduo remanescente, no qual não ocorre a conversão total em CO₂, se estabiliza com a agregação das subunidades orgânicas na supramolécula, ocorrendo assim a humificação (MACCARTHY et al., 1990; BARROS; PAULA; REZENDE, 1994; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014).

As SH podem representar mais de 60% da constituição da MOS, suas propriedades são capazes de influenciar diretamente na disponibilidade de nutrientes no solo devido as interações que podem ocorrer entre seus constituintes estruturais. Nos fertilizantes orgânicos, por exemplo, as SH por estarem presentes em elevadas concentrações se caracterizam por atuarem na fertilidade e estrutura do solo (STEVENSON, 1994 STEHLICKOVA et al., 2009). A presença de grupos funcionais na estrutura das SH, incluindo fenóis, ácidos carboxílicos, quinonas, enólicos e éteres têm efeito sob os aspectos agrônômicos, que incidem na melhoria da estrutura do solo, na complexação de metais, no crescimento de plantas, supressão de doenças, na capacidade de retenção de água e nutrientes e no sequestro de carbono (PICCOLO, 1996; WONG et al., 1999; LAL, 2003; SANTOS et al., 2007; CAMPITELLI; CEPPI, 2008; LOFFREDO; SENESI, 2009).

A estrutura do solo está relacionada principalmente aos constituintes das SH, que desempenham uma função importante no ambiente, sendo capazes de promover a melhoria das propriedades do solo pela associação de minerais argilosos. Dessa forma, as SH proporcionam condições essenciais para a interação de partículas que garantem o desenvolvimento das plantas, reduzindo as taxas de aplicação de fertilizantes, tornando os sistemas de cultivo mais sustentáveis e melhorando a produtividade agrícola (ROCHA; ROSA, 2003; CANELLAS et al., 2015; GUO; LIU; WU, 2019).

Conjuntamente, as SH atuam como uma fonte de liberação lenta de macro e micronutrientes (N, P, K, Ca, Mg, Mn, Cu, Zn, entre outros) para a nutrição de plantas, e simultaneamente complexam metais potencialmente tóxicos que podem ser prejudiciais para o crescimento e desenvolvimento de culturas (MACCARTHY et al., 1990; WONG et al., 1999; BOTERO et al., 2010). No entanto, o aumento no crescimento das plantas em resposta à adição de SH não está apenas relacionado ao conteúdo de nutrientes, mas também às interações das SH com os transportadores da membrana celular da planta responsáveis pela captação de nutrientes (CANELLAS et al., 2015). Um estudo sobre os efeitos das SH como condicionadores de solo para aumentar a estabilidade dos agregados, realizado por Piccolo et al. (1996), mostrou que os solos em que foram aplicados AH derivados do carvão, tiveram aumento na estabilidade em relação aos que não foram corrigidos. Um estudo mais recente mostra que a utilização de SH obtidas a partir da reciclagem de rejeitos de carvão mineral podem ser utilizadas na recuperação de solos erodidos, já que a incorporação do substrato húmico resulta em maior estabilidade de partículas sólidas devido às estruturas insolúveis das SH que atuam como agentes de cimentação (MIRANDA et al., 2021). A melhoria na qualidade do solo aumenta a produtividade e, também, melhora a qualidade ambiental, mitigando parcialmente o efeito estufa com o aumento de sequestro de carbono nos solos (LAL, 2003). Demais pesquisas realizadas, demonstram que as diferentes aplicações das SH tanto na agricultura quanto em ambientes impactados auxiliaram diretamente na melhoria da qualidade do solo, pois sua alta capacidade de complexação permite a disponibilidade de nutrientes para as plantas e diminui a lixiviação de nutrientes que podem contaminar o ambiente (AHAMANDOU et al., 2013; BOTERO et al., 2013; BOTERO et al., 2014; KOBAYASHI et al., 2015; ZHANG et al., 2015). A capacidade de troca catiônica (CTC) contribui para o aumento do efeito tampão no solo, aumentando a retenção de elementos metálicos, moléculas de xenobióticos e formação de complexos húmus-argilominerais (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Assim, as SH contribuem nos processos ecológicos e ambientais por meio da adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos (KANGO; QUINN, 1992). A presença de grupamentos funcionais, principalmente carboxílicos e hidroxílicos, possibilitam a formação de complexos com nutrientes de plantas (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+}), tornando a espécie metálica biodisponível (PICCOLO, 1996; SANTOS et al., 2007).

Um estudo de Loffredo e Senesi (2009) mostrou que frações de AH constituintes das SH, foram isoladas de um composto e suas misturas com turfa e fibra de coco exibiram, em experimentos *in vitro*, uma atividade supressora contra patógenos vegetais e a substituição desse composto por substratos convencionais. Em experimentos *in vivo*, resultaram em benefícios para a saúde e vigor das plantas. Ainda se tratando de AH, Campitelli e Ceppi (2008) fizeram uma comparação, do ponto de vista físico-químico, de AH extraídos da matéria orgânica obtida pela compostagem, vermicompostagem e do solo nativo, mostrando que os AH derivados da compostagem e vermicompostagem apresentaram diferentes níveis de humificação, com presença alifática e teores de compostos nitrogenados, além de uma maior capacidade de troca catiônica, o que aumenta a capacidade de retenção de nutrientes. Neste contexto, os AH têm importante papel no sistema radicular das plantas, contribuindo para a absorção de água e nutrientes (NARDI, 2000; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; NUNES; REZENDE, 2016; NUNES et al., 2016).

As frações húmicas em solos agrícolas podem ser enriquecidas com a aplicação de resíduos com alto teor de carbono, como: leonardita, carvão, turfa, resíduos de animais e compostos orgânicos, torta de filtro, esterco bovino, cama de frango e lodo de esgoto (LAL, 2003; BUSATO et al., 2012; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014). Além da melhoria das frações húmicas em solos, a utilização desses resíduos na agricultura se torna uma solução econômica para o descarte e reduz o uso excessivo de fertilizantes sintéticos (GUO; LIU; WU, 2019).

As substâncias húmicas desempenham então um papel muito importante na agricultura, pois são capazes de atuar como reguladores funcionais dos processos químicos e biológicos do solo e das plantas, auxiliando na fertilidade e sustentabilidade dos sistemas de cultivo (HAYES; SWIFT, 2020; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; NOVOTNY et al., 2009).

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As pesquisas realizadas ao longo dos anos possibilitaram acompanhar os crescentes avanços no campo das SH, incluindo uma maior compreensão de seus processos de formação, composição e caracterização das suas frações constituintes, que se tornaram indispensáveis para o desenvolvimento de tecnologias e metodologias capazes de promover uma melhoria na qualidade da água e do solo no ambiente.

Nesse contexto, em um cenário de crescente desenvolvimento urbano, industrial e agrícola, a compreensão das propriedades e implicações das SH para o ambiente é de fundamental importância, devido sua ampla complexidade e diversidade estrutural que podem ser diretamente influenciadas pelas condições bióticas e abióticas do meio. De modo que é possível evidenciar o avanço de pesquisas voltadas para o tratamento, remoção, redução e sorção de compostos que possam apresentar potenciais efeitos tóxicos ao ambiente, em conjunto com o desenvolvimento de estudos voltados para aplicações em áreas agrícolas com enfoque na melhoria da qualidade do solo e crescimento vegetal.

A presença de determinados grupos funcionais na estrutura das SH e suas respectivas frações como os AH, AF e Hu, tornam possível o estabelecimento de diversas interações com íons metálicos, compostos minerais e orgânicos presentes nos solos, sedimentos e águas naturais, sendo estas interações essenciais no âmbito ambiental e agrícola. É muito importante que estudos nesse sentido continuem sendo desenvolvidos para uma melhor compreensão dos processos que ocorrem entre as SH e os diversos ambientes, visto que as SH são os principais complexantes orgânicos naturais presentes nos sistemas aquáticos e terrestres.

LITERATURA RECOMENDADA

- AHAMANDOU, B. et al. Composition and structure of humic substances in long-term fertilization experimental soils of southern China. **Journal of Soil Science and Environmental Management**, v. 4, n. 4, p. 77–86, 2013.
- ALMENDROS, G.; SANZ, J. Structural study on the soil humin fraction—boron trifluoride-methanol transesterification of soil humin preparations. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 23, n. 12, p. 1147–1154, 1991.
- ARRAES, R.A.; MARIANO, F.Z.; SIMONASSI, A.G. Causa do Desmatamento no Brasil e seu Ordenamento no Contexto Mundial. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, Piracicaba, v. 50, p. 119-140, 2012.
- BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 61, p. 856-881, 2014.
- BARROS, M. C. P.; PAULA, J. R.; REZENDE, M. O. O. Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da Ilha de Cananéia e de sua interação com Fe(III), Cu(II) e Cd(II). Instituto de Química de São Carlos – USP, São Carlos, **Química Nova**, v. 17, p. 376-380, 1994.
- BORDOVSKY, O. Humic Substances in the Deposits of the Western Part of the Bering Sea. **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 113, n. 1, p. 157–160, 1957. BOTERO, W. G. et al. Influence of the Extractant on the Complexing Capacity of Humic Substances from Peat for Macro and Micronutrients Using Continuous Flow: Agricultural Application and Environmental Impacts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 12, p. 2015-2020, 2013. BOTERO, W. G. et al. Influência das substâncias húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 943–949, 2014.
- BOTERO, W.G. et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 307-311, 2010.
- BUSATO, J. B. et al. Organic matter quality and dynamics in tropical soils amended with sugar industry residue. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 1179-1188, 2012.
- CAMPITELLI, P.; CEPPI, S. Effects of composting technologies on the chemical and physicochemical properties of humic acids. **Geoderma**, v. 144, p. 325-333, 2008.
- CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529–1538, 2001.
- CANELLAS, L. P. et al. Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**, v. 196, p. 15-27, 2015.
- CHANG, R. R. et al. A comparison of the compositional differences between humic fractions isolated by the IHSS and exhaustive extraction procedures. **Die Naturwissenschaften**, v. 101, n. 3, p. 197–209, 2014.
- CONTE, P.; PICCOLO, A. Conformational Arrangement of Dissolved Humic Substances. Influence of Solution Composition on Association of Humic Molecules. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 10, p. 1682–1690, 1999.
- CUNHA, G. C. et al. Adsorption of trihalomethanes by humin: Batch and fixed bed column studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 10, p. 3345–3354, 2010.
- CUNHA, G. C. et al. A green strategy for desorption of trihalomethanes adsorbed by humin and reuse of the fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 9–17, 2012.
- DICK, D. P. et al. Impact of HNO₃ Solution Treatment of South Brazil Coal Matrices on Their Chemical Composition and Humic Acids Yield. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 5, p. 790–799, 2017.
- FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). World Food and Agriculture. **FAO Statistical Yearbook**, Rome, p. 289, 2013.
- FELLER, C. et al. Selected pioneering works on humus in soils and sediments during the 20th century: A retrospective look from the International Humic Substances Society view. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 35, p. 903–912, 2010.
- GARCIA-MINA, J. M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 12, p. 1960–1972, 2006.
- GUO, X. X.; LIU, H. T.; WU, S. B. Humic substances developed during organic waste composting: Formation mechanisms, structural properties, and agronomic functions. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 501-510, 2019.
- HAYES, M. H. B. Extraction of humic substances from soil. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water. Geochemistry, Isolation, and Characterization, p. 329.
- HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic Substances: Considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. **Soil Science**, v. 166, p. 723-737, 2001.
- HAYES, M. H. B.; MYLOTTE, R.; SWIFT, R. S. Chapter Two - Humin: Its Composition and Importance in Soil Organic Matter. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. [s.l.] Academic Press, 2017. v. 143p. 47–138.

- HAYES, M.H.B.; SWIFT, R.S. Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. **Advances in Agronomy**, v. 163, p. 1-37, 2020.
- HUEY, L. J.; AHMED, O. H.; MAJID, N. M. A. Effects of Extractants on the Yields and Selected Chemical Characteristics of Humic Acids Isolated from Tropical Saprist Peat. **American Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 7, p. 933-936, 2010.
- INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. Isolation of IHSS Soil Fulvic and Humic Acids, n.d. IHSS. Disponível em: <http://humic-substances.org/isolation-of-ihss-soil-fulvic-and-humic-acids/>. Acesso em: 13 jul. 2020.
- INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY. 9th International Conference Humic Substances in Ecosystems. 30 years of IHSS, Karpacz, Karkonosze Mts. Poland, 2011. Disponível em: <http://humic-substances.org/wp-content/uploads/30-years-of-IHSS-1982-2012.pdf>. Acesso em: 13 jul. 2020.
- JACUNDINO, J. et al. Interactions between humin and potentially toxic metals: Prospects for its utilization as an environmental repair agent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 708-715, 2015.
- JESUS, A. M. D. et al. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. **Desalination**, v. 274, n. 1-3, p. 13-21, 2011.
- JOSEPHSON, J. Humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 16, n. 1, p. 20-24, 1982.
- KANGO, R. A.; QUINN, J. G. A combined reverse-phase and purge and trap chromatographic method to study the interaction of volatile organic compounds with dissolved humic acid in aqueous solutions. **Environmental Science and Technology**, v. 26, p. 163-165, 1992.
- KOBAYASHI, T. et al. The Adsorption Equilibrium of Pb and Cd on Several Soils in Various pH Solutions or in the Presence of Dissolved Humic Substances. In: SHERAMETI, I.; VARMA, A. (Eds.). **Heavy Metal Contamination of Soils**. Soil Biology. [s.l.] Springer International Publishing, 2015. p. 105-111.
- KONONOVA, M. M. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility. **Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility**. 1961.
- LAL, R. Soil erosion and the global carbon budget. **Environmental International**, v. 29, p. 437-450, 2003.
- LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, v. 528, n. 7580, p. 60-68, 2015.
- LOFFREDO, E.; SENESI, N. In vitro and in vivo assessment of the potential of compost and its humic acid fraction to protect ornamental plants from soil-borne pathogenic fungi. **Scientia Horticulturae**, v. 122, p. 432-439, 2009.
- MACCARTHY, P. et al. An Introduction to Soil Humic Substances. In: Humic Substances in Soil and Crop Sciences: Select Readings. **American Society of Agronomy and Soil Science Society of America**, v. 667, p. 1-12, 1990.
- MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, v. 81, n. 3, p. 305-311, 1998.
- MEHTA, N. C.; DUBACH, P.; DEUEL, H. Carbohydrates in the Soil. In: WOLFROM, M. L. (Ed.). **Advances in Carbohydrate Chemistry**. [s.l.] Academic Press, 1962. v. 16p. 335-355.
- MIKKELSEN, R. L. Humic materials for agriculture. **Better crops**, v. 89, n. 3, p. 6-10, 2005.
- MIRANDA, G.A.P. et al. Humic substances reduce the erodibility of soils in mining areas. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, n. 123700, 2021.
- MOREIRA, F.M.S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2ª ed. Lavras: Editora UFLA, 2006. 729p.
- NARDI, S. et al. A low molecular weight humic fraction on nitrate uptake and protein synthesis in maize seedlings. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 32, p. 415-419, 2000.
- NOVOTNY, E. H. et al. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon region for the utilization of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.
- NOVOTNY, E. H. et al. The quality of soil organic matter, accessed by ¹³C solid state nuclear magnetic resonance, is just as important as its content concerning pesticide sorption. **Environmental Pollution**, v. 266, p. 115298, 2020.
- NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. Influence of land use on the chemical and physical characteristics of sediments from the Brazilian Savannah. **Cogent Environmental Science**, v. 2, n. 1, p. 1218994, 2016.
- NUNES, R. R. et al. Vermicomposted tannery wastes in the organic cultivation of sweet pepper: growth, nutritive value and production. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v. 7, n. 4, p. 313-324, 2018.
- OPFERGELT, S. et al. Magnesium retention on the soil exchange complex controlling Mg isotope variations in soils, soil solutions and vegetation in volcanic soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 125, p. 110-130, 2014.
- OLIVEIRA, L. C. et al. Influence of seasonality on the interaction of mercury with aquatic humic substances extracted from the Middle Negro River Basin (Amazon). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 9, p. 1711-1718, set. 2012.
- PICCOLO, A. Characteristics of soil humic extracts obtained by some organic and inorganic solvents and purified by hcl-hf treatment. **Soil Science**, v. 146, n. 6, p. 418-426, 1988.
- PICCOLO, A. Humus and soil conservation. In: Piccolo, A. **Humic Substances in Terrestrial Ecosystems**, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p. 225-264, 1996.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810-832, 2001.
- RICE, J.; MACCARTHY, P. Isolation of Humin by liquid-liquid partitioning. **The Science of the Total Environment**, v.81/82, p. 61-69, 1989.
- RICE, J. A.; MACCARTHY, P. A model of humin. **Environmental Science & Technology**, v. 24, n. 12, p. 1875-1877, 1990.

- RICE, J. A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 635–648, 1991.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: Interações com espécies metálicas**. [s.l.] São Paulo: Editora UNESP, 2003.
- ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; FURLAN, M. An Alternative Methodology for the Extraction of Humic Substances from Organic Soils. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 51–56, 1998.
- ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Humic substances of peat: study of the parameters that influence on the process of alkaline e extraction. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472–476, 2000.
- ROSA, A. H. et al. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v. 127, n. 1, p. 1–10, 2005.
- SANTOS, A. et al. Interaction between Humic Substances and Metallic Ions: a Selectivity Study of Humic Substances and their Possible Therapeutic Application. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 824-830, 2007.
- SCHMIDT, M. W. I. et al. Improvement of ¹³C and ¹⁵N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal of Soil Science**, v. 48, n. 2, p. 319–328, 1997.
- SCHMIDT, M. W. I. et al. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, v. 478, n. 7367, p. 49–56, 2011.
- SCHNITZER, M. Chapter 1 Humic Substances: Chemistry and Reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Eds.). **Developments in Soil Science**. Soil Organic Matter. [s.l.] Elsevier, 1978. v. 8p. 1–64.
- SENESI, N. et al. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, n. 4, p. 259–271, 1991.
- SIMPSON, A. J. et al. Unraveling the Structural Components of Soil Humin by Use of Solution-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 3, p. 876-883, 2007.
- SONG, G. et al. Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. 3, p. 505–516, 2008.
- SONG, G. et al. Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid. **Naturwissenschaften**, v. 98, p. 7-13, 2011.
- SOUZA, S. O. et al. Cyanogenic Residues: Environmental Impacts, Complexation with Humic Substances, and Possible Application as Biofertilizer. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 225, n. 12, p. 2223, 2014.
- SOUZA, S. O. et al. Evaluation of different fractions of the organic matter of peat on tetracycline retention in environmental conditions: in vitro studies. **Journal of Soils and Sediments**, v. 16, n. 6, p. 1764–1775, 2016.
- STEHLICKOVA, J. et al. Intensification of phenol biodegradation by humic substances. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, p. 923-927, 2009.
- STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. **Humus chemistry**. New York: Wiley & Sons, 1982. p. 26-53.
- STEVENSON, F. J. Extraction, fractionation, and general chemical composition of soil organic matter. In: STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. p. 24-56.
- SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, p. 9009–9015, 2005.
- SWIFT, R. S. et al. **Organic matter characterization**. Methods of soil analysis. Part 3-chemical methods, p. 1011–1069, 1996.
- TATZBER, M. et al. FTIR-spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH, Na₄P₂O₇, and Na₂CO₃ extraction procedures. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 170, n. 4, p. 522–529, 2007.
- THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 15, n. 4, p. 463–466, 1981.
- VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. Influence of Humic Substances on Growth and Physiological Processes. In: VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. (Eds.). **Soil Organic Matter and Biological Activity**. Developments in Plant and Soil Sciences. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. p. 37–75.
- XAVIER, A. A. P. et al. Evaluation of carbon content and humification index of soils under the application of by-products from sugarcane processing. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 104041, 2019.
- WAKSMAN, S. A. Humus Origin, Chemical Composition, and Importance in Nature. **Soil Science**, v. 41, n. 5, p. 395, 1936.
- WONG, J. W. C. et al. Utilization of a manure compost for organic farming in Hong Kong. **Bioresource Technology**, v. 67, p. 43-46, 1999.
- WU, J. et al. Effect of precursors combined with bacteria communities on the formation of humic substances during different materials composting. **Bioresource Technology**, v. 226, p. 191–199, 2017.
- ZACCONE, C. et al. Variability in As, Ca, Cr, K, Mn, Sr, and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH, Na₄P₂O₇ and NaOH + Na₄P₂O₇ solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1–3, p. 987–994, 2009.
- ZHANG, W. et al. The roles of humic substances in the interactions of phenanthrene and heavy metals on the bentonite surface. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, p. 1463–1472, 2015.

Matéria Orgânica Natural: Estratégia tecnológica para confecção de materiais avançados

Graziele da Costa Cunha

Luciane Pimenta Cruz Romão

A matéria orgânica natural (MON) existente em solos, turfas, sedimentos e águas naturais apresentam-se como um sistema complexo de várias substâncias, as quais apresentam alta concentração de grupos funcionais distintos, tais como, carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, que conferem a esses compostos excelente capacidade de adsorção e complexação.

Dentre as classes de MO destaca-se a matéria orgânica natural aquática, que possui alta funcionalidade e excepcional capacidade complexante, capaz de ancorar diversas espécies metálicas e aumentar sua individualidade.

São onipresentes na natureza e notavelmente uniformes, independentemente da fonte, da origem e do ambiente.

Exemplo disso é o ambiente natural da água da Cachoeira do Cipó no Parque Nacional Serra de Itabaiana (Figura 1), Sergipe, com água de elevada acidez ($\text{pH}=3,8$), alto teor de carbono orgânico dissolvido ($22,5 \text{ mg C L}^{-1}$), bem como valores de absorvância em 254 nm de $0,954$, absorvância específica de $4,24 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$, além da coloração escura, indicativos de alta humificação da matéria orgânica da amostra in natura.



Figura 1. Cachoeira da Gruta – Parque Nacional Serra de Itabaiana, 2009.

FONTE: Autoria própria.

Segundo Cunha et al. (2014) a MON presente nos corpos d'água apresenta-se como uma estratégia eco-amigável e tecnologicamente viável na síntese de diversos materiais, inclusive, nanoestruturados em substituição as rotas tradicionais, que empregam reagentes tóxicos e de elevado custo. Ademais, a inserção da MON na estrutura dos materiais pode potencializar suas propriedades.

Porém a utilização da MON como estratégia tecnológica para síntese de materiais é recente, a grande maioria dos trabalhos sobre MON são focados no estudo de suas propriedades, características e impactos dessas substâncias no solo e na água. Assim, o presente texto irá apresentar alguns trabalhos que destacam o potencial da água rica em MON na síntese de materiais de interesse tecnológicos.

Cunha et al. (2018) sintetizaram membrana híbrida magnética utilizando água rica em MON, como solvente, na síntese da ferrita de cobalto, a qual compõe a fase inorgânica da membrana e é responsável pelas propriedades magnéticas dela. Eles aplicaram as membranas na remediação de mancha de petróleo em ambientes aquosos, devido ser mais perigoso, quando comparado ao derramamento em terra, uma vez que o petróleo flutua sobre a superfície aquosa e pode ser deslocado por vários quilômetros por ação do vento e das ondas, aumentando consideravelmente a área contaminada. Assim, a forma de contenção do petróleo em superfície aquosa é um processo complexo e envolve alto custo. Segundo os autores a utilização das membranas trata-se de uma tecnologia de baixo custo, devido a elevada capacidade de regeneração do material, facilidade de

recuperação do petróleo e simples processo de operação (Su, 2017, Zhang et al. 2016, Mirshahghassemi et al., 2015). Os resultados apresentados por Cunha et al. (2018) evidenciaram uma excelente capacidade de adsorção pela membrana, removendo 35 vezes a sua massa com um tempo de contato de 2 min, com uma capacidade adsorptiva de 35 g g⁻¹.

Cruz et al. (2017) sintetizaram materiais híbridos magnéticos utilizando água com elevado teor de MON como solvente para compor a fase orgânica dos híbridos. Segundo os autores os adsorventes apresentaram excelentes capacidades de remoção de cromo (70-87%), em apenas 20 min, do efluente da indústria de curtume e, também, na redução catalítica de 99,9% do 4-nitrofenol, utilizando como matrizes os adsorventes saturados dos processos de remoção.

Cunha et al. (2014), (2016) e (2017) destacaram a eficiência do uso de água com elevado teor da matéria orgânica natural na síntese de diferentes pigmentos cerâmicos nanoestruturados a base de alumina, empregando como agentes cromóforos íons de cromo de

elevada pureza e os obtidos dos resíduos da indústria de curtume.

Caetano et al., (2019) mostraram a eficiência da utilização de água com elevado teor de matéria orgânica natural (MON) na síntese de híbridos magnéticos aplicáveis como suporte híbrido magnético para extração em fase sólida magnética assistida por ultrassom de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos da água produzida, os resultados mostraram um método analítico linear, com limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), coeficiente de correlação (r) e desvio padrão relativo (RSD) de 0,500–100 µg L⁻¹, 0,010–0,020 µg L⁻¹ (baseado em n=3), 0,03–0,060 (baseado em n=3), 0,9943, e 67% (50 µg L⁻¹), respectivamente. Sendo evidenciado que a presença da MON aumenta a capacidade adsorptiva do híbrido.

Assim, a aplicação da MON na confecção e obtenção de materiais avançados necessita ser mais bem explorada por se tratar de alternativa eco amigável, eficiente e de baixo custo para atender as demandas da sociedade.

LITERATURA RECOMENDADA

- Su, C. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. **Journal of Hazardous Materials**, v. 322, p. 48-84, 2017.
- Zhang, J., Shao, Y., Hsieh, C.-T., Chen, Y.-F., Juang, R-S. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles onto fluorinated carbon fabrics for contaminant removal and oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 174, p. 312-319, 2017
- Mirshahghassemi, S., Ebner, A.D., Cai, B., Lead, J.R. Application of high gradient magnetic separation for oil remediation using polymer-coated magnetic nanoparticles. **Separation and Purification Technology**, v. 179, p. 328-334, 2017.
- Cunha, G.C.; Romão, L.P.C.; Macedo, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Powder Technology**, v. 254, p. 344–351, 2014.
- Cunha, G. da C.; Peixoto, J. A.; Romão, L. P. C.; Requião, D.S; Macedo, Z. S. Recycling of chromium wastes from the tanning industry to produce ceramic nanopigments. **Green Chemistry**, v. 18, p. 5342-5356, 2016.
- Da Cunha, G. C.; Abreu, C. M.; Peixoto, J. A.; Romão, L.P. C.; Macedo, Z. S. A Novel Method for Fabricating Cr-Doped Alpha-Al₂O₃ Nanoparticles: Green Approach To Nanotechnology. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials** (Print), v. 27, p. 1-11, 2017.
- Cunha, G. C.; Dos Santos, B. T.; Alves, J. R.; Silva, I. A. A.; Cruz, D. R. S.; Romão, L. P.C. Applications of magnetic hybrid adsorbent derived from waste biomass for the removal of metal ions and reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Environmental Management**, v.213, p.236 - 246, 2018.
- Caetano, V. C. L. B.; Cunha, G. C., Oliveira, R. V. M.; Alexandre, M. R. Romão, L.P. C. Magnetic hybrid support for ultrasound-assisted magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from produced water. **Microchemical Journal**, v. 146, p. 1195-1203, 2019.
- Cruz, D. R.S.; Santos, B. T.J.; Cunha, G. C.; Romão, L. P.C.Green synthesis of a magnetic hybrid adsorbent (CoFe 2 O 4 /NOM): removal of chromium from industrial effluent and evaluation of the catalytic potential of recovered chromium ions. **Journal of Hazardous Materials**, v.334, p.76 - 85, 2017.

Caracterização da matéria orgânica do solo

Etelvino Henrique Novotny

Luciano Pasqualoto Canellas

Luiz Alberto Colnago

A matéria orgânica ambiental é o elo entre a biosfera, geosfera, hidrosfera e atmosfera sendo, portanto, fundamental para a sustentabilidade do ecossistema. Estimativas da massa total de carbono orgânico do solo variam de $1,22 \times 10^{18}$ g de carbono a $2,46 \times 10^{18}$ g de carbono, esse reservatório, que excede a quantidade em todos os demais reservatórios superficiais, interage com a atmosfera e afeta seu conteúdo em CO_2 .

O conteúdo de carbono estocado no solo corresponde a 3 ou 4 vezes a quantidade de carbono na biomassa assim sendo, ações que visem aumentar o estoque de carbono no solo são mais efetivas e factíveis que alterações no conteúdo de biomassa. Adicionalmente, como será visto a seguir, um aumento do conteúdo de carbono no solo aumenta sua fertilidade, especialmente em condições tropicais, e com isso o conteúdo de biomassa vegetal que esse solo é capaz de suportar em um ciclo virtuoso.

Tendo em vista a magnitude dos diferentes estoques e fluxos, fica claro a importância da matéria orgânica do solo no ciclo global do carbono e no planejamento de estratégias que visem mitigar as emissões antrópicas.

Dentre os diversos componentes do solo a matéria orgânica desempenha papel primordial na qualidade deste. Isso decorre da influência que a quantidade e qualidade da matéria orgânica exercem sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos. Dentre essas propriedades destacam-se efeitos na melhoria e estabilidade de agregados, diminuição da plasticidade, aumento da capacidade de retenção de água, aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) e participação essencial na respiração microbiana de determinadas espécies. Adicionalmente a matéria orgânica é, geralmente, o principal sítio de sorção para agrotóxicos e metais traços no solo, tanto micronutrientes como tóxicos. Esses efeitos são particularmente importantes nos solos tropicais, naturalmente ácidos e cuja fração mineral é composta principalmente de argilas de atividade baixa.

E para um melhor entendimento dessas importantes propriedades, quer seja sua estabilidade no ambiente, como sua reatividade e serviços ecossistêmicos que a matéria orgânica do solo presta, é necessário caracterizá-la e conhecer sua composição e funcionalidades.

Porém, é importante entender a dinâmica da matéria orgânica do solo como um equilíbrio dinâmico em um sistema aberto. Desta forma, a característica química da matéria orgânica do solo é apenas uma imagem momentânea de um estado estacionário para este sistema e um importante indicador das propriedades ambientais. Por se tratar de uma mistura complexa de todos os compostos encontrados nos organismos vivos (seus precursores) em diferentes estágios de transformação, obviamente não há uma estrutura química única da matéria orgânica do solo, nem das suas frações húmicas, como não há, por exemplo, uma estrutura, ou molécula de petróleo, isso pode ser um pouco frustrante para alguns dos nossos colegas Químicos, que se sentem mais confortáveis com um modelo molecular dos seus objetos de estudo, mas por outro lado é estimulante e desafiador entender e interpretar sua composição tendo sempre em mente todo o processo que a originou.

Assim, se um sistema apresenta uma entrada contínua de matéria orgânica fresca (biomassa), a microbiota do solo irá consumir preferencialmente as frações mais lábeis (por exemplo: carboidratos, proteínas etc.), e as frações "menos palatáveis" (os compostos recalcitrantes e aqueles hidrofóbicos, por exemplo: estruturas aromáticas policondensadas e ácidos graxos de cadeia longa) tendem a ser preservados. No entanto, se o equilíbrio do solo for perturbado, por exemplo, pelo corte

da floresta e mudança no uso da terra, e resultar em uma diminuição na entrada de matéria orgânica fresca, a comunidade microbiana primeiro esgotará a fração lábil e, então, será sucedida por uma comunidade adaptada para consumir materiais mais recalcitrantes. Da mesma forma, o tempo de residência de um material que antes era de longo, poderá ser reduzido. Por causa desse papel central da matéria orgânica do solo na qualidade do solo e de toda essa complexidade, essa necessidade de se compreender o processo e não apenas o objeto, que é tão apaixonante o estudo da matéria orgânica do solo e as ferramentas aqui apresentadas são algumas das mais poderosas neste intuito.

A. TÉCNICAS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA APLICADAS NO ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Etelvino Henrique Novotny

Luiz Alberto Colnago

1. CONCEITOS BÁSICOS

1.1. O momento magnético das partículas atômicas e o fenômeno de ressonância magnética

A fundamentação física da ressonância magnética, tanto nuclear quanto eletrônica, baseia-se nas propriedades magnéticas das partículas atômicas, os elétrons e os núcleons (prótons e nêutrons). Essas propriedades magnéticas, numa visão clássica, advêm do fato que partículas carregadas eletricamente em rotação ao redor do próprio eixo ("spin") geram um campo magnético. Com isso essas partículas se comportam como pequenos magnetos (dipolos). Embora os nêutrons possuam carga elétrica nula eles também apresentam um momento magnético. Isso pode ser justificado ao imaginá-los como partículas com carga total nula, porém com distribuição de cargas não uniforme (Freitas e Bonagamba, 1999).

Esse momento magnético é quantizado, ou seja, só pode existir em certos valores discretos, definidos pelo número quântico de spin (m_s)⁵ que indica a projeção (componente) desse momento magnético, S_z , em um eixo arbitrário. Na ausência de um campo magnético esses dipolos magnéticos estarão alinhados aleatoriamente e os diferentes estados de spin ($m_s = \pm 1/2$) serão equivalentes em energia, ou seja, degenerados. Porém, na presença de um campo magnético externo, cuja direção é definida como sendo a direção do eixo z de coordenadas cartesianas, eles assumirão diferentes orientações distinguidas pelo número quântico m_s , sendo uma delas, de menor energia, paralela ao campo magnético e outra, de maior energia, antiparalela. Os estados de spin de menor energia são $m_s = +1/2$ para os núcleons e $m_s = -1/2$ para o elétron. A diferença dos sinais para os estados de menor energia é devida à carga negativa do elétron.

A interação do momento magnético da partícula com o campo magnético levará, segundo as regras da mecânica quântica, a um diagrama energético cuja energia da partícula será restrita a certos valores discretos definidos pelos seus respectivos números quânticos. Esses níveis energéticos são dados pela relação:

$$E = \pm g \mu B m_s \quad (\text{Equação 1})$$

sendo o sinal positivo para o elétron e negativo para os núcleons; g é uma constante de proporcionalidade conhecida como fator de Zeeman, fator-g ou valor-g e é característica de cada partícula sendo igual a 2,0023193 para o elétron livre (Weil et al., 1994), isso é, um único elétron no vácuo. Para o próton e o nêutron os valores de g são 5,5856912 e -3,8260837, respectivamente (Freitas e Bonagamba, 1999); μ_B é o magnéton de Bohr (μ_B) para o elétron ($9,2740154 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$) e magnéton nuclear (μ_n) para os núcleons ($5,0507866 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1}$); B (em T) é a densidade de fluxo magnético que por simplicidade é denominada apenas de campo magnético. Devido à diferença de massa entre as partículas o magnéton de Bohr é 1836 vezes maior que o magnéton nuclear e assim o momento magnético do elétron é cerca de 2000 vezes maior que o dos núcleons. O diagrama energético para uma partícula com spin 1/2 submetido a um campo magnético é dado na (Figura 1).

⁵ Optou-se por indicar o número quântico de spin como m_s tanto para o elétron como para os núcleons, porém é comum encontrar-se a notação m_e para o elétron e m_n para os núcleons.

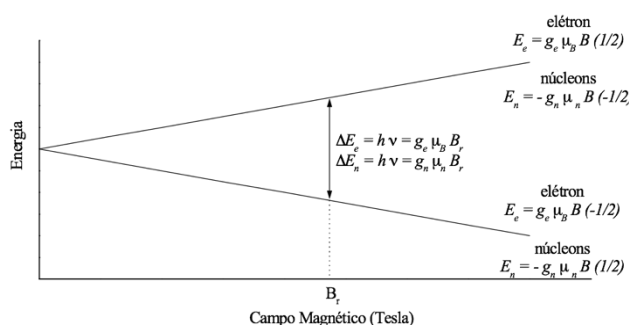


Figura 1. Remoção da degenerescência dos estados de spins por um campo magnético (efeito Zeeman). Os índices “e” e “n” referem-se ao elétron e aos núcleons, respectivamente.

Substituindo-se os números quânticos de spin na Eq. (1), têm-se os valores de energia para cada estado ($\pm 1/2 g \mu B$) e a separação de energia entre os dois estados, chamada de separação Zeeman, será de:

$$\Delta E = g \mu B \quad (\text{Equação 2})$$

Essa separação aumenta linearmente com o aumento de B (Figura 1). Transições de dipolo magnético entre os dois estados de spins ocorrem quando se faz incidir, perpendicularmente ao B , radiação eletromagnética cujos fótons possuem energia $h\nu$ igual a ΔE , onde h é a constante de Planck ($6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J s) e ν é a frequência da radiação incidente, como mostrado a seguir:

$$h\nu = \Delta E = g \mu B_r \quad (\text{Equação 3})$$

Essa equação representa a condição de ressonância num experimento de ressonância magnética e B_r é o campo magnético em que ocorre esse fenômeno (Figura 1). Assim pode-se atingir a condição de ressonância variando-se a frequência da radiação incidente ou o campo magnético externo.

Tanto as transições para o nível de maior energia quanto para o de menor são igualmente prováveis, porém somente ocorrerá absorção líquida de energia pela amostra quando a população de spins do nível de menor energia for superior à população de spins de maior energia (Carrington e McLachlan, 1967). Quando as populações de spins desses níveis se igualarem o sistema estará num estado de saturação (Poole, 1983). Em um conjunto macroscópico de spins, submetido a um campo magnético externo em equilíbrio térmico e sem a aplicação de radiação eletromagnética que promova as transições de spins, a razão entre as populações de spins dos níveis energéticos pode ser satisfatoriamente descrita pela distribuição de Boltzmann:

$$n^+/n^- = \exp(-h\nu/kT) \cong 1 - g \mu B/kT \quad (\text{Equação 4})$$

onde n^+ e n^- são as populações dos níveis de maior e de menor energia respectivamente, k é a constante de Boltzmann ($1,380658 \cdot 10^{-27}$ J K⁻¹) e T a temperatura (K) da amostra em estudo (Goodman e Hall, 1994). Assim a diminuição da temperatura da amostra ou o aumento do campo magnético leva a um aumento da população de spins de menor energia e consequentemente a um aumento da intensidade do sinal.

1.2. Tempos de relaxação

Se a partícula promovida ao nível de maior energia retornasse ao seu estado fundamental emitindo radiação não seria possível detectar a absorção líquida de energia, pois cada fóton absorvido seria reemitido. Existem, porém, acoplamentos entre os spins e o meio atômico circundante que possibilitam a transferência de energia sem a emissão de um fóton durante a transição do spin de volta para o nível inferior. Esse processo é denominado de relaxação spin-rede, e possui um decaimento exponencial com uma constante de tempo característico (T_1) dependente dos acoplamentos existentes (Coelho-Neto, 1992). A rede refere-se a outros átomos na molécula e outras moléculas, incluindo o solvente quando for o caso. A taxa de transição do nível de menor energia para o de maior energia não pode exceder a taxa de relaxação de volta para o estado fundamental, pois, nesse caso, haverá a saturação do sistema (Senesi, 1990). Pode haver relaxação também pela transferência de energia de um spin para outro, que é conhecida como relaxação spin-spin. Nesse caso, a relaxação spin-spin também tem um decaimento exponencial com uma constante de tempo característico T_2 e a largura de uma linha espectral é inversamente relacionada a T_2 . Na ausência de saturação, quanto maior a taxa de relaxação ou seja menor T_2 , mais larga será a linha espectral (Weil et al., 1994), perdendo-se resolução e até mesmo impossibilitando o registro do espectro pois pelo Princípio da Incerteza, $\Delta E \Delta t = h/2\pi$, se o tempo de relaxação for muito pequeno ($\Delta t \rightarrow 0$), as linhas de ressonância ficarão muito largas ($\Delta E \rightarrow \infty$), e não sairão da linha base (não serão percebidas). Isso frequentemente ocorre com os compostos de coordenação inorgânicos. Nesse caso também a diminuição da temperatura da amostra pode ser efetiva pois isso acarretaria um aumento dos tempos de relaxação. Em certos casos, com íons de metais de transição, opta-se por adquirir o espectro em temperaturas de N₂ ou mesmo He líquidos (77 K e 4,2 K, respectivamente).

1.3. Regras de seleção

As condições para que a matéria absorva radiação eletromagnética estão sumariadas nas regras de seleção. As transições que são possíveis, de acordo com essas regras, são chamadas de permitidas, enquanto as transições que não obedecem a essas regras são chamadas de proibidas. É importante ressaltar que o termo proibido se refere a regras estabelecidas para um modelo simples, de modo que transições proibidas podem se tornar permitidas por mecanismos não incluídos nesse modelo simples. Porém, a intensidade de absorção ou emissão que ocorre com uma transição está relacionada à probabilidade desse evento (transição) ocorrer. Quanto mais provável for o evento, mais intensa será a absorção, assim, transições proibidas são de baixa probabilidade e logo dão absorções de baixa intensidade (Drago, 1992).

As regras de seleção para RPE são: Δm_s nuclear igual a 0 e Δm_s eletrônico igual a ± 1 , ou seja, as transições nucleares e de mais de um spin eletrônico são pouco prováveis. Já para RMN temos como transições proibidas as de spin eletrônico e as de mais de um spin nuclear.

1.4. O spin total resultante

Em sistemas atômicos e moleculares não mais do que dois elétrons podem ocupar um dado orbital espacial e quando dois elétrons ocupam um mesmo orbital seus números quânticos de spin (m_s) sempre terão sinais opostos, ou seja, esses elétrons estarão emparelhados tendo seus spins antiparalelos, o que é expresso pelo *Princípio de Exclusão de Pauli*. Nesse caso o momento magnético de cada elétron cancela o outro, resultando que orbitais completos não são efetivos quanto ao spin-magnetismo e logo apenas quando, no mínimo um orbital da espécie química possuir um elétron desemparelhado, essa espécie química poderá servir de sonda de RPE. Em se tratando de elétrons e núcleons, a soma dos spins desemparelhados de dada espécie é o spin total resultante sendo representado por S no caso de spin eletrônico e I no nuclear.

Na presença de um campo magnético externo cada spin desemparelhado poderá assumir duas diferentes orientações (paralelo e antiparalelo em relação ao campo magnético externo), com isso a projeção do momento magnético resultante no eixo de coordenadas cartesianas z adota $2S + 1$ ou $2I + 1$ (multiplicidade) diferentes orientações (Figura 2).

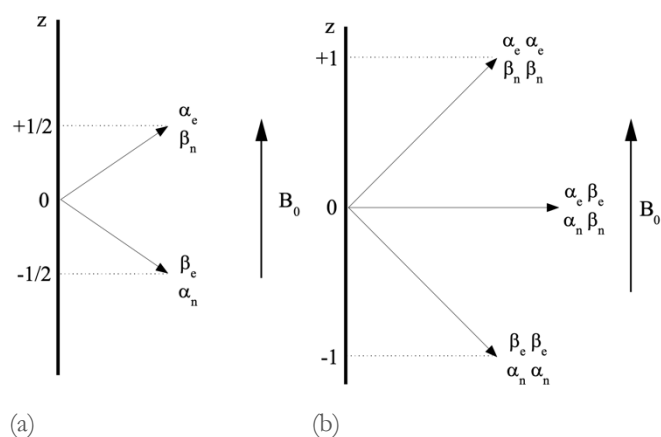


Figura 2. Orientação quantizada do spin; α e β são os estados de spin $+1/2$ e $-1/2$ respectivamente, o eixo z tem como unidade \hbar . (a) $S = 1/2$ e (b) $S = 1$. Os sub índices “e” e “n” referem-se ao elétron e aos núcleons, respectivamente.

1.5. Interações magnéticas

A condição de ressonância dada pela Eq. (3) depende de constantes próprias da partícula em questão (g e μ) e do B , porém o campo magnético efetivo (B_{efet}) a que determinada partícula é submetida não é necessariamente apenas o B aplicado. Adicionalmente a esse podem existir campos magnéticos locais (B_{local}), decorrentes de outras interações magnéticas, que se somam vetorialmente ao B para produzir o B_{efet} que age sobre a partícula. Devido a isso, a condição de ressonância dada pela Eq. (3) ocorrerá em um valor de B diferente daquele para a partícula livre ou haverá o desdobramento da linha de ressonância em multipletos. Exemplos de B_{local} são os decorrentes do movimento orbital dos elétrons e do momento magnético das demais partículas. De fato, se não houvesse essas interações os espectros de RPE e RMN limitar-se-iam apenas a uma linha simples com g igual ao valor da partícula livre não fornecendo quaisquer informações a respeito do átomo ou molécula ao qual essa partícula dotada de momento magnético pertence. Na prática essas interações produzem uma multiplicidade de fascinantes e úteis fenômenos observáveis pela RMN e RPE (Weil et al., 1994).

1.5.1. A energia Zeeman

Um campo magnético externo induz os elétrons de um átomo ou molécula a fazerem um movimento de precessão ao redor da direção desse campo e esse movimento circular gera uma componente de campo magnético contrária ao B (*Lei de Lenz*), e em se tratando de núcleons (RMN) esse B_{local} é um importante componente para o B_{efet} de tal sorte que a Eq. (3) pode ser modificada para:

$$h\nu = \Delta E = g_n \mu_n (1-\sigma) B \quad (\text{Equação 4})$$

onde σ é chamada de constante de blindagem cujo valor é da ordem de 10^{-6} . O grau de blindagem depende da densidade de elétrons ao redor do núcleon em questão. Com isso o núcleon serve como uma sonda para o ambiente químico (densidade eletrônica) em que está inserido. É importante ressaltar que mesmo elétrons emparelhados geram esse B_{local} , embora a magnitude desse seja muito menor do que daquele gerado por elétrons desemparelhados (Silverstein et al., 1991).

Para o caso eletrônico, elétrons emparelhados ou em orbitais esféricos (orbital s) não contribuem significativamente para alterar o B_{efet} . Apesar disso a energia de ressonância do elétron pode diferir muito do valor teórico $h\nu = \Delta E = 2,0023193 \mu_B B$, do elétron livre. Em RMN é usual considerar-se que o g_n é uma propriedade inerente dos núcleons e qualquer correção na energia Zeeman são interpretadas como efeitos de blindagem — Equação (5). Já os espectroscopistas de RPE preferem descrever as mudanças na energia Zeeman como alterações do momento magnético efetivo do elétron, ou seja, o valor- g não é uma constante e pode ser diferente em diferentes situações, com isso o valor- g medido experimentalmente pode diferir muito do g_n .

O momento angular intrínseco de spin do elétron desemparelhado é associado com um valor- g igual ao g_n , porém o movimento orbital desse elétron pode dotá-lo de um pequeno momento angular orbital que altera o momento magnético efetivo e, conseqüentemente, o seu valor- g (Carrington e McLachlan, 1967). Assim o valor de g em espectroscopia de RPE é utilizado na caracterização de grupos de átomos das estruturas moleculares, como os números de onda (λ^{-1}) de uma determinada banda de absorção em espectroscopia no infravermelho, ou o comprimento de onda do máximo de absorção (λ_m) em espectroscopia eletrônica (ultravioleta - visível).

1.5.2. O acoplamento hiperfino e super-hiperfino

Os momentos magnéticos dos elétrons e dos núcleons podem ser acoplados via interação de contato (contato de Fermi) sendo a constante de acoplamento a , com dimensão de energia proporcional à densidade do elétron desemparelhado no núcleo. Assim sendo a interação de contato só pode ocorrer quando o elétron desemparelhado possuir uma probabilidade finita de densidade no núcleo. Logo, elétrons em orbitais p , d , f e superiores, que têm funções de onda com nós no núcleo (densidade eletrônica nula) precisam ter algum caráter de orbital s para que possa ocorrer a interação via interação de contato (Carrington e McLachlan, 1967).

Entretanto, no estado líquido, outro mecanismo pode viabilizar o acoplamento dos momentos magnéticos dos elétrons e dos núcleons e quanto mais eficiente for esses mecanismos maior será a constante de acoplamento. O primeiro mecanismo é a interação de troca na qual ocorre a polarização dos spins eletrônicos de orbitais s cheios pelo elétron desemparelhado de orbitais cuja densidade eletrônica no núcleo seja zero (orbitais p , d , f ,...). Como esses elétrons “internos” sofrem a influência tanto do momento magnético eletrônico quanto do nuclear, eles efetivamente acoplam esses dois sistemas. O segundo mecanismo é a interação dipolar que, como já visto na seção anterior, depende da distância e da orientação relativa das partículas em interação, sendo que, a orientação do spin nuclear é governada pelo campo magnético aplicado enquanto a do elétron desemparelhado depende de qual orbital ele está e da orientação da molécula ou átomo em relação ao campo magnético aplicado.

Quando um elétron desemparelhado, que possa interagir com um núcleo com spin diferente de 0, for submetido a um campo magnético externo esse elétron estará submetido também a um campo magnético inerente do núcleo que pode ser somado ou subtraído ao campo externo, ou seja, o B_{efet} experimentado pelo elétron desemparelhado será a soma do B com o B_{local} gerado pelo spin nuclear.

O acoplamento é chamado de hiperfino para o caso em que o elétron desemparelhado interage com seu próprio núcleo e super-hiperfino quando a interação ocorre com o spin nuclear de núcleos adjacentes. Para o caso de $I = 1/2$ a linha de RPE será dividida em duas (Figura 3) e a separação dessas linhas corresponde ao valor da constante de interação hiperfina ou super-hiperfina (a). O número de linhas dessas interações é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear ($2I + 1$). Experimentalmente mede-se a separação entre as linhas dos multipletos ($A = a g^I \mu_B^I$) em unidades de campo magnético (T). Esse valor pode ser positivo ou negativo sendo que, para os objetivos desse trabalho, será considerado apenas seu valor absoluto. É comum, também, encontrar a constante de acoplamento hiperfino ou super-hiperfino em unidades de cm^{-1} ou MHz. A relação entre essas unidades é: $A \text{ (mT)} / a \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 2141,9497 / g$ e $a \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3,33546 \cdot 10^{-5} A \text{ (MHz)}$. O valor da constante de acoplamento hiperfino ou super-hiperfino depende do grau de interação que ocorre entre o(s) elétron(s) desemparelhado(s) e o núcleo em questão.

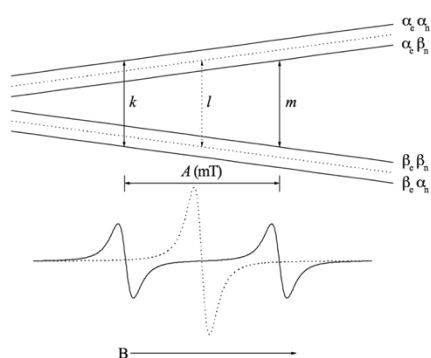


Figura 3. Níveis de energia e o respectivo espectro de RPE para um sistema com $S = 1/2$ e $I = 1/2$ (linhas cheias) e $S = 1/2$ e $I = 0$ (linhas pontilhadas). As setas denominadas k , l e m representam as transições permitidas.

Em alguns casos o elétron desemparelhado pode estar deslocalizado sobre diversos átomos idênticos, por exemplo complexos metálicos polinucleares e radicais livres orgânicos. Nesses casos o número de linhas será dado por: $(2nI + 1)$, onde n é o número de núcleos equivalentes com quem o elétron desemparelhado interage.

1.6. Área sob a linha de ressonância

A área sob a linha de ressonância será proporcional à concentração da espécie responsável por essa linha desde que o espectro tenha sido adquirido em condições quantitativas, ou seja, quando não houver, por exemplo: saturação do sistema; supressão de sinais decorrentes de características da própria amostra; ajuste inadequado de parâmetros. Porém, a quantificação absoluta utilizando técnicas de ressonância magnética, em substâncias húmicas raramente é efetuada. O que se faz frequentemente é uma quantificação relativa dos diferentes grupos químicos (RMN), ou da espécie paramagnética em relação a um padrão (RPE).

2. A ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

2.1. Introdução

A RPE é um ramo da espectroscopia na qual a radiação eletromagnética, normalmente na frequência de micro-ondas, é absorvida por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins desemparelhados, que são chamados de centros paramagnéticos (Drago, 1992), quando esses são submetidos a um campo magnético. A técnica de RPE baseia-se na existência de um momento magnético líquido, ou resultante, de spin associado ao elétron (Parish, 1990). Essa técnica concerne à detecção de elétrons desemparelhados e à caracterização de seu ambiente químico. Substâncias diamagnéticas, ou seja, aquelas que não possuem elétrons desemparelhados, não podem ser detectadas por RPE e, portanto, não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas.

Com a RPE é possível analisar-se não destrutivamente amostras sólidas, líquidas e gasosas. É uma técnica extremamente sensível e sob condições favoráveis o limite de detecção para centros paramagnéticos encontra-se no intervalo de 10^{11} a 10^{12} spins g^{-1} , o que equivale à parte por bilhão. A resolução, porém, é perdida quando os centros paramagnéticos estão próximos o suficiente para que ocorra significativa interação dipolar entre eles. Portanto essa técnica aplica-se, primariamente, na caracterização de espécies magneticamente diluídas (Goodman e Hall, 1994) porém, diferentemente da espectroscopia no infravermelho, em RPE a diluição de amostras sólidas não é obtida pela simples mistura com um pó “silencioso” (diamagnético) mas sim há a necessidade da diluição dos centros paramagnéticos em nível molecular. No caso de soluções, solventes com alta constante dielétrica (por exemplo água) não são recomendados pois ocorrem perdas de potência da energia aplicada na forma de micro-ondas pela interação do solvente com a componente elétrica dessa, assim como aquecimento e outros problemas (Parisch, 1990). Porém é possível a aquisição de espectros nessas condições utilizando as celas planas (“flat cells”) ou tubos capilares especiais.

A maioria dos experimentos em RPE é efetuada em uma frequência ao redor de 9 GHz, que é conhecida como banda-X de frequência, ou de 35 GHz (banda-Q). Com essas frequências o B_r de um elétron livre será de 321,1 mT e 1248,9 mT, respectivamente. Essas frequências foram escolhidas pois já havia equipamentos que as utilizavam tais como radares marinhos (9 GHz) e de aeroportos (35 GHz) (Parisch, 1990). Há, no entanto, experimentos executados em outras frequências de micro-ondas tais como de 1 a 2 GHz (banda-L, $B_r = 35,7$ e $71,4$ mT), 3 a 4 GHz (banda-S, $B_r = 107$ e $142,7$ mT), 24 GHz (banda-K, $B_r = 856,4$ mT), 50 GHz (banda-V, $B_r = 1784,1$ mT) e 95 GHz (banda-W, $B_r = 3389,8$ mT). Normalmente os experimentos de RPE são efetuados à temperatura ambiente, porém, sobre certas circunstâncias, torna-se interessante efetua-los a baixa temperatura utilizando N_2 ou mesmo He líquido (77 K e 4,2 K, respectivamente) para o resfriamento.

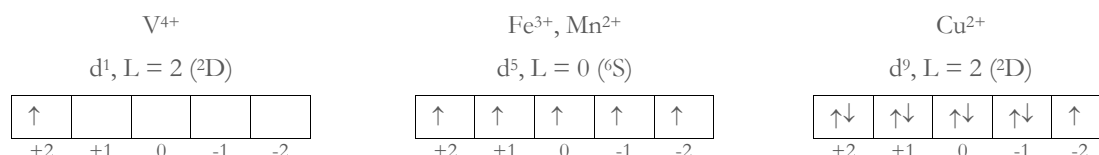
As espécies paramagnéticas frequentemente observadas incluem radicais livres orgânicos, complexos metálicos paramagnéticos e estados tripleto excitados de moléculas diamagnéticas (Bunce, 1987). Para a aquisição de um espectro de

RPE a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante cujas dimensões são ajustadas à frequência de micro-ondas utilizada e, logo, é impossível variar essa frequência sem variar as dimensões da cavidade. Assim, por questões práticas, é mais conveniente submeter a amostra à radiação de micro-ondas com frequência fixa e conhecida e variar B (Parisch, 1990). Isso provoca a variação de ΔE até que a condição de ressonância, dada pela Equação (3), seja atingida e ocorra a transição de spin com a absorção de energia que é detectada pelo equipamento.

Geralmente os espectros de RPE são adquiridos na forma de primeira derivada do espectro de absorção (Figura 3b). A resolução pode ser melhorada pela aquisição do espectro em segunda derivada (Parisch, 1990), entretanto a relação sinal-ruído em espectroscopia diminui geometricamente com sucessivas derivações (Starsinic et al., 1984).

2.2. O fator-g

O momento angular orbital do elétron é caracterizado pelo número quântico secundário (representado por l), que especifica o seu módulo, e pelo número quântico magnético (m_l), que especifica a sua orientação com respeito a um dado eixo z . Os valores de l variam de 0 a $n-1$ (s, p, d, f, g, \dots), sendo n o número quântico principal, e m_l varia de $-l$ a $+l$. A soma dos m_l de todos os elétrons em orbitais incompletos fornece o momento angular orbital total que é representado por L (S, P, D, F, G, \dots) e o estado desse átomo pode ser representado por $(^{2S+1})L$, onde o subscrito à esquerda é a multiplicidade de spin (seção 1.4). A seguir são dados alguns exemplos de configurações:



O acoplamento spin-órbita fornece um mecanismo com o qual o momento angular orbital pode ser adicionado, ou misturado, ao momento angular de spin (Goodman e Hall, 1994). Quando há significativa contribuição desse momento angular orbital ao momento magnético total do elétron desemparelhado o valor de g pode desviar significativamente do g_e .

Desvios do valor- g do g_e ($g - g_e = \Delta g$) podem ser explicados com a seguinte analogia: campos cristalinos removem a degenerescência dos orbitais d dos metais de transição⁶, ou seja, quando esses átomos estão formando complexos os ligantes provocam distorções dos orbitais alterando a energia desses. Com essa remoção da degenerescência o elétron desemparelhado não terá acesso indiscriminado a esses orbitais, tendo uma maior densidade no orbital de menor energia. Entretanto, a mistura do estado fundamental com estados excitados é possível e essa transição pode ser pictoricamente compreendida como um movimento do elétron desemparelhado entre orbitais “vizinhos”. Por exemplo, transições $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$ e $d_{xz} \leftrightarrow d_{yz}$ gerando um B_{local} paralelo e outro perpendicular ao B , respectivamente (regra da mão direita), o que alteraria o valor- g desse elétron. A magnitude de Δg é inversamente proporcional à separação energética entre esses orbitais, pois grandes diferenças energéticas entre os orbitais dificultam o movimento eletrônico hipotético.

A forma geral para o valor- g obtido é dada por:

$$g = g_e - n \lambda \Delta E^{-1} \tag{Equação 6}$$

onde n é o coeficiente de mistura entre os orbitais envolvidos, e é obtido do chamado “pentágono mágico” (Figura 4), λ é a constante de acoplamento spin-órbita para o átomo livre e que será positiva para átomos com menos de cinco elétrons d e negativa para mais de cinco elétrons d . O valor absoluto de λ depende do estado de oxidação do átomo, mas aumenta rapidamente com o aumento do número atômico, e ΔE é a separação em energia desses orbitais que pode ser obtida de espectros eletrônicos (Parisch, 1990).

⁶ Esses orbitais são designados d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} sendo o orbital d_{z^2} coincidente com o eixo z , $d_{x^2-y^2}$ coincidente com os eixos x, y e d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} coincidentes com a bissetriz dos eixos indicados pelos subscritos.

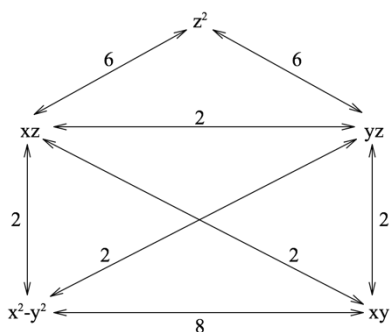


Figura 4. “Pentágono mágico” utilizado para a obtenção do coeficiente de mistura (número nas setas) dos pares de orbitais d.

Devido ao fato de λ aumentar e ΔE diminuir com o aumento do número atômico observa-se que radicais livres orgânicos apresentam valores de g próximos ao g_e , enquanto metais de transição podem apresentar grandes deslocamentos do valor- g em relação ao g_e .

Utilizando a constante de acoplamento spin-órbita e a ΔE obtida de espectros eletrônicos dificilmente se consegue reproduzir os valores de g experimentais obtidos dos espectros de RPE. Para ajustar esses valores experimentais modifica-se a Equações (6) para:

$$g = g_e - k n \lambda \Delta E^{-1} \quad (\text{Equação 7})$$

onde o fator k é sempre menor do que um e inversamente relacionado ao caráter covalente das ligações do complexo. Esse caráter covalente deslocaliza o elétron desemparelhado na direção dos ligantes reduzindo assim sua contribuição orbital ao momento magnético total com consequente redução de Δg .

2.3. Anisotropia do fator- g e sistemas rígidos não orientados

Em sistemas químicos o elétron desemparelhado ocupa um orbital que pode ser mais ou menos localizado em um átomo simples ou pode ser grandemente deslocalizado na molécula ou radical. O fator- g reflete a natureza desse orbital inclusive sua simetria. Caso o radical em questão possua uma simetria esférica ou cúbica apenas um valor de g será obtido, independente da orientação desse radical em relação ao campo magnético externo (isotropia). Porém para radicais de menor simetria o fator- g pode variar de acordo com a orientação do orbital contendo o elétron desemparelhado em relação ao campo magnético externo (anisotropia).

Ao analisar-se um monocristal, com anisotropia em g , o valor medido desse parâmetro será dependente da orientação dos eixos desse monocristal em relação ao B , portanto, três valores característicos, g_x , g_y e g_z , podem ser obtidos e esses valores fornecem informações a respeito dos eixos principais de simetria do orbital contendo o elétron desemparelhado. No caso de simetria axial, $g_x = g_y$ e ambos são designados por g_{\perp} , e g_z é designado g_{\parallel} (Goodman e Hall, 1994).

Por outro lado, quando o movimento de rotação aleatório dos átomos ou moléculas atinge taxas consideravelmente maiores do que a frequência de operação do espectrômetro, qualquer anisotropia se anula durante o tempo requerido para excitar-se o sistema. Sendo assim, em qualquer instante o conjunto de átomos ou moléculas terá todas as possíveis orientações em relação ao campo magnético externo e o espectro resultante será “aparentemente” isotrópico e terá apenas um fator- g . É interessante ressaltar que a frequência de operação dos espectrômetros de RPE é na faixa das micro-ondas (GHz) de tal sorte que para a anisotropia ser nula a taxa desse movimento rotacional, dada pelo inverso do tempo de correlação, deve ser muito elevada. Com isso macromoléculas, ou mesmo íons em meios viscosos, podem apresentar espectros de RPE com anisotropia em sistemas líquidos. Essa característica pode ser utilizada em estudos dinâmicos nos quais se avalia o tempo de correlação da amostra ou de grupamentos químicos.

Em sistemas rígidos não orientados, tais como amostras sólidas na forma de pó e soluções congeladas, todas as possíveis orientações ocorrerão aleatoriamente, mantendo-se, contudo, as posições moleculares. Cada molécula com uma orientação particular tem seu próprio fator- g e o espectro resultante é a soma dos espectros individuais de cada molécula. Para um sistema isotrópico apenas um valor de g será obtido (Figura 5a).

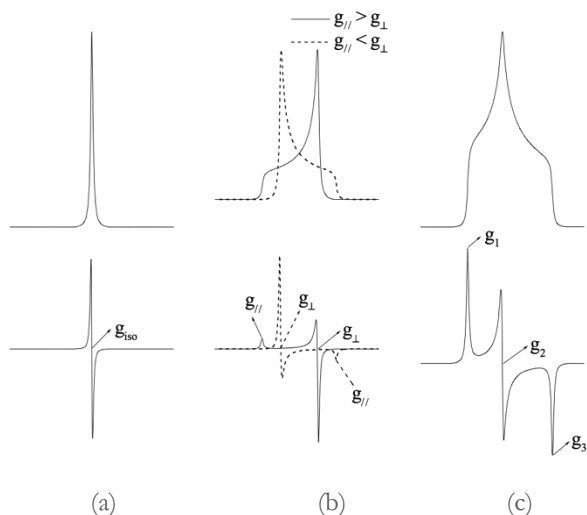


Figura 5. Espectros de RPE de amostras não orientadas (pó ou solução congelada); absorção (superior) e primeira derivada (inferior) sendo: (a) sistema isotrópico; (b) com simetria axial e (c) com simetria rômbrica.

Para o caso da simetria axial, em base puramente estatística, haverá poucas moléculas com o eixo principal de simetria paralelo ao campo magnético externo e muitas moléculas com o eixo principal de simetria perpendicular a ele de modo que a intensidade de absorção do sinal correspondente ao g_{\perp} será máxima (Parisch, 1990). Assim, em primeira derivada, mede-se o g_{\perp} na posição onde a linha de ressonância passa por zero e o g_{\parallel} em um máximo ou mínimo, dependendo se ele for maior ou menor que o g_{\perp} , respectivamente (Figura 5b). Já para um centro paramagnético com simetria rômbrica três valores de g serão observados no espectro (Figura 5c).

Frequentemente, a determinação dos valores- g diretamente dos espectros é difícil e há a necessidade de simular esses espectros com o auxílio de métodos computacionais.

2.4. A separação de campo zero (interação fina)

No caso em que íons ou moléculas possuam mais de um elétron desemparelhado próximos ($S > 1/2$) haverá uma interação entre os momentos magnéticos desses elétrons. O campo magnético efetivo experimentado pelos elétrons desemparelhados será a soma do campo magnético aplicado com o campo magnético local gerado pelo(s) spin(s) eletrônico(s) do(s) outro(s) elétron(s) desemparelhado(s). Essa interação magnética, que ocorre via acoplamento spin-órbita, pode remover a degenerescência (provocar a separação de energia entre os estados de spin) mesmo na ausência de campo magnético externo e essa quebra de degenerescência é chamada de separação de campo zero (D). A princípio ela é zero para simetria estritamente cúbica, porém a separação de campo zero ocorre na vasta maioria dos casos (Parish, 1990). Quando D for igual a zero as diferentes transições permitidas ocorrerão em um mesmo valor de campo magnético externo e apenas uma linha de ressonância será obtida (Figura 6a).

Porém, quando D for diferente de zero, os níveis energéticos não mais serão degenerados na ausência do campo magnético externo (Figura 6b) e essa separação em energia será dada por $D.S^2$. Devido a essa separação de campo zero as diversas transições de ressonância magnética não mais coincidirão e uma série de linhas será obtida (estrutura fina do espectro). A intensidade relativa dessas linhas será dada por $(S + m_s + 1)(S - m_s)$ quando D for pequeno em relação à $h\nu$ visto que todos os níveis serão populados. Por outro lado, quando D for grande em relação à $h\nu$ (Figura 6c) as transições permitidas serão aquelas no mesmo dubleto de Kramer que, devido à mistura entre os diferentes estados de spins, possuem spin efetivo $1/2$ (Wickman et al., 1965).

A separação de campo zero pode ser anisotrópica, ou seja, depender da orientação, e é convencionalmente representada por duas constantes independentes, que são os parâmetros de campo cristalino E (distorção rômbrica) e D (distorção axial). É comum representar essas constantes como $\lambda = E/D$ cujos valores estão restritos a $\lambda \leq 1/3$, assim, no caso de máxima distorção rômbrica o parâmetro λ será igual a $1/3$, para simetria axial $E = 0$ e $D \neq 0$, e para simetria cúbica $D = E = 0$ (Drago, 1992).

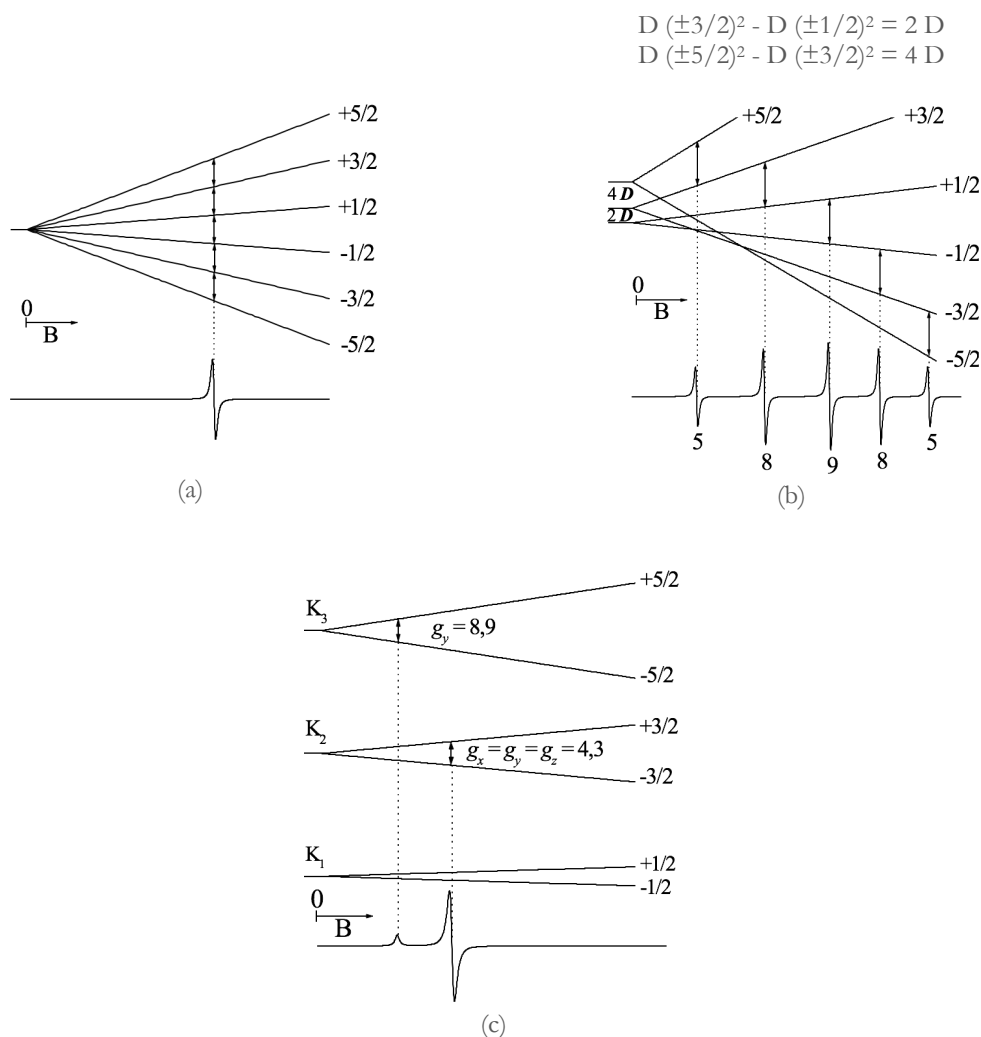


Figura 6. Diagramas de energia e respectivos espectros de RPE para sistemas $S = 5/2$. (a) Em simetria cúbica $D = 0$; (b) em simetria menor que a cúbica com $D \ll h \nu$ e (c) com $D \gg h \nu$ e $E/D = 1/3$, p. ex.: Fe^{3+} em sítio rômboico. D é a separação de campo zero, os números sob as linhas de ressonância em (b) são as suas intensidades relativas. Cada par de níveis energéticos formado por $\pm m$, é chamado de dubleto de Kramer (spin efetivo de $1/2$) sendo indicados em (c) por K_1 , K_2 e K_3 .

2.5. Espectros de RPE de materiais magneticamente ordenados

A interação entre os momentos magnéticos de íons paramagnéticos muito próximos resulta em um forte acoplamento dipolar. Isso usualmente produz espectros com linhas muito largas, especialmente se houver qualquer não homogeneidade no arranjo espacial desses íons. Esse tipo de sinal não fornece muitas informações a respeito das características físicas e químicas da amostra (Goodman e Hall, 1994).

Em substâncias húmicas a interação dipolar entre íons Fe^{3+} , principalmente como contaminantes inorgânicos tais como na forma de óxidos ou hidróxidos, é a principal responsável pelas linhas largas centradas em $g \cong 2$ frequentemente observadas em seus espectros, o que dificulta ou mesmo impossibilita a análise desse tipo de material por RPE.

2.6. Sondas de RPE frequentemente detectadas em substâncias húmicas

As espécies paramagnéticas frequentemente detectadas por RPE em substâncias húmicas são: Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , VO^{2+} e radicais livres orgânicos. E ao comparar os parâmetros obtidos dos espectros de RPE com os da literatura é possível inferir sobre o estado de oxidação, a simetria e os ligantes desses íons paramagnéticos dentre outras informações. Essas informações podem ser relacionadas com a estabilidade desses complexos e sua conseqüente disponibilidade para as plantas e potencialidade de liberação no ambiente, assim como avaliar o potencial oxi-redutor das substâncias húmicas. Porém, é

também possível, em trabalhos mais elaborados, obter mais informações acerca das ligações entre os átomos, sobre a distribuição do elétron desemparelhado nas moléculas e a respeito do ordenamento dos níveis de energia nos compostos paramagnéticos (Mangrich e Vugman, 1988).

2.6.1. Fe³⁺

Na crosta terrestre o ferro é o quarto mais abundante de todos os elementos e o primeiro entre os metais de transição. Em consequência disso é encontrado em diversos constituintes do ambiente como argilas, matéria orgânica ambiental e em sedimentos orgânicos e inorgânicos em geral, além de seres vivos. O íon Fe³⁺, cujo isótopo mais abundante (⁵⁶Fe, 91,72% de abundância natural) possui $I = 0$, tem uma configuração 3d⁵ e dependendo do campo ligante ao qual está submetido, poderá ser $S = 5/2$, $S = 3/2$ e $S = 1/2$. O Fe²⁺ (3d⁶, $S = 2$), embora paramagnético, não é observado à temperatura ambiente devido ao T_2 extremamente curto produzindo linhas muito largas. Mesmo na temperatura do He líquido (aproximadamente 4 K) a largura da linha de ressonância dessa espécie é usualmente de 50 mT (Drago, 1992).

O estado $S = 5/2$ é o frequentemente detectado por RPE em substâncias húmicas e por se tratar de um estado J ($L = 0$) não há contribuição orbital para o momento angular total dos elétrons no estado fundamental, e enquanto a simetria for alta não ocorrerá mistura desse com estados excitados resultando que o valor- g esperado será aproximadamente o do elétron livre. Porém, devido a ser uma espécie com cinco elétrons desemparelhados a separação de campo zero pode tornar-se significativa, o que dependerá da simetria do complexo, e com isso temos que Fe³⁺ em simetria cúbica, por exemplo íons hidratados em complexos de esfera externa, apresentará um sinal isotrópico com $g \cong g_0$.

Já em simetria axial a separação de campo zero (D) pode ser muito maior do que a frequência de operação do espectrômetro ($D \gg h \nu$) resultando em um espectro anisotrópico com $g_{\parallel} \cong g_0$ e $g_{\perp} \cong 6$. Esse tipo de sinal, observado em alguns espectros de substâncias húmicas (Senesi, 1990), pode ser atribuído a íons de Fe³⁺ ligado a quatro átomos de nitrogênio no plano equatorial, como no caso de complexos Fe³⁺-porfirinas. Essa estrutura pode ter sua origem na clorofila residual incorporada às substâncias húmicas, onde o Fe³⁺ substituiu o íon central de Mg²⁺ (Filip et al., 1985), ou sintetizada por microrganismos do próprio solo (Mangrich et al., 1998).

Finalmente, com máxima distorção rômbrica, o espectro resultante apresentará um sinal em $g = 4,3$ e outro, de menor intensidade, em $g = 8,9$ (Figura 16c). O sinal da transição do dubleto K₁ normalmente não é observado à temperatura ambiente devido à baixa população de spins nesse dubleto. Linhas de ressonância com fator- g próximo a 4,3 são comuns em espectros de RPE de minerais e de complexos orgânicos de Fe³⁺. Porém, é importante ressaltar que isso não é devido a uma preferência do Fe³⁺ por ambientes com simetria rômbrica ou aproximadamente rômbrica ($\lambda = 1/3$), mas sim devido à alta isotropia da transição $m_s(-3/2) \rightarrow m_s(+3/2)$ nessa condição, visto que os três valores- g (g_x , g_y e g_z) são coincidentes (Figura 16c). Muitas outras transições do Fe³⁺ em sítios com separação de campo zero, porém de maior simetria, apresentam uma alta anisotropia dos seus valores- g e em sistemas não orientados produzem linhas largas, e consequentemente de baixa amplitude (Goodman e Hall, 1994).

Outro aspecto importante em relação a esse sinal, frequentemente observado em espectros de RPE de substâncias húmicas, é que devido à: sua similaridade com os mesmos sinais de Fe³⁺ observados em argilas; sua resistência a tratamentos de hidrólise ácida, formação de complexos e redução; e, como muitas vezes, o tratamento de amostras de substâncias húmicas com sais de Fe³⁺ não leva à formação desses centros (McBride, 1978) não se pode excluir a possibilidade dele ser devido aos contaminantes minerais invariavelmente encontrados em substâncias húmicas.

2.6.2. Mn²⁺

Assim como o Fe³⁺, o Mn²⁺ também apresenta uma configuração 3d⁵, porém em substâncias húmicas seus complexos normalmente são de alta simetria e, consequentemente, a separação de campo zero é pequena, sendo de pouca importância. Devido a isso os valores- g de seus complexos são próximos ao g_0 . Outra importante diferença é que o isótopo ⁵⁵Mn, cuja abundância natural é de 100%, possui $I = 5/2$ resultando em um sexteto cuja constante de interação hiperfina (\mathcal{A}) varia de 5 a 10 mT (Parisich, 1990). Em complexos com mesmo número de coordenação o valor de \mathcal{A} aumenta quase que linearmente com o aumento do caráter iônico das ligações. Por outro lado, em complexos com ligações cujo caráter iônico é similar, os valores de \mathcal{A} são 5 a 10% menores nos complexos tetraédricos em relação aos octaédricos (Title, 1963).

Os valores de \mathcal{A} , normalmente obtidos para os complexos de Mn²⁺ com substâncias húmicas, indicam coordenação a átomos de oxigênio em sítios octaédricos sendo que valores entre 9,3 e 9,6 mT ($87 \cdot 10^{-4}$ e $90 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) são consistentes com complexos de esfera externa (Lakatos et al., 1977) onde o Mn²⁺ mantém sua esfera interna de hidratação, ou seja, o Mn²⁺ solvatado - $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ - é adsorvido principalmente por atração eletrostática (Senesi, 1990). Já valores de \mathcal{A} entre 8,4 e 8,8 mT ($78 \cdot 10^{-4}$ e $82 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) indicam complexos em esfera interna sendo que os grupos funcionais possivelmente envolvidos seriam o carboxílico, as hidroxilas fenólica e alcoólica, a carbonila e a metoxila (Schnitzer e Khan, 1978). Caso o Mn²⁺ estivesse coordenado a quatro átomos de nitrogênio (Mn-porfirinas) os valores de \mathcal{A} seriam menores (7,4 mT ou $69 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) sendo que não se conhece relato desse tipo de complexo em substâncias húmicas.

Outro aspecto importante da interação hiperfina, pouco explorado na análise de substâncias húmicas por RPE, é a frequente ocorrência de algumas linhas adicionais entre as linhas do sexteto. Essas linhas adicionais são atribuídas às transições proibidas Δm_l , eletrônico e nuclear igual a ± 1 . A intensidade dessas linhas adicionais em relação à intensidade das linhas decorrentes das transições permitidas pode ser utilizada na estimativa da separação de campo zero (D) quando $D \ll b \nu$, o mesmo podendo ser feito utilizando a eventual divisão das linhas do sexteto permitido, principalmente em campo alto (Abragam e Bleaney, 1986).

A análise da largura das linhas do sexteto dos espectros de Mn^{2+} também pode fornecer informações interessantes a respeito da dinâmica dos seus complexos com substâncias húmicas, tais como a rápida troca entre os íons de Mn^{2+} em solução e adsorvidos e eventuais distorções da esfera de coordenação quando da sua adsorção (McBride, 1978).

Em relação a métodos de troca iônica a espectroscopia de RPE tem se mostrada mais sensível, conveniente e rápida para a determinação das constantes de equilíbrio dos complexos de Mn^{2+} com substâncias húmicas (Senesi, 1990).

2.6.3. VO^{2+}

Os números de oxidação do vanádio são, +2, +3, +4 e +5 sendo que o último é diamagnético e o estado +3, $3d^2$, embora paramagnético, usualmente não é detectado em estruturas octaédricas devido aos curtos tempos de vida produzindo linhas muito largas na temperatura ambiente. Esse estado normalmente é detectado a aproximadamente 4 K (He líquido) ou em estruturas tetraédricas. Tanto o estado +2 quanto o +4 são facilmente detectáveis sendo que o estado +2 é instável e é facilmente oxidado ao estado +4. Normalmente o V^{4+} está sob a forma do seu oxidação mais comum, o íon vanadilo (VO^{2+}), em complexos VO_4 axiais (pirâmide de base quadrada, sendo o ligante axial o O do íon vanadilo).

O VO^{2+} é um sistema d^1 com o elétron desemparelhado no orbital d_{xy} , assim as transições eletrônicas possíveis são $d_{xy} \leftrightarrow d_{x^2-y^2}$ e $d_{xy} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ e como esse íon possui menos de cinco elétrons d a constante de acoplamento spin-órbita é positiva (248 cm^{-1}), resultando em fatores-g menores que o g_e :

$$g_{//} = 2,0023 - 8 k \cdot 248 / \Delta E(d_{xy} - d_{x^2-y^2}); \quad g_{\perp} = 2,0023 - 2 k' \cdot 248 / \Delta E(d_{xy} - d_{xz}, d_{yz}) \quad (\text{Equação 8})$$

Valores típicos são $1,97 > g_{//} > 1,93$ e $2,00 > g_{\perp} > 1,96$ (Parish, 1990).

O ^{51}V (99,75% de abundância natural) possui $I = 7/2$ e a estrutura hiperfina, com oito linhas, é usualmente observada. A constante de interação hiperfina (A) pode ser anisotrópica com $A_{//}$ sendo sempre maior do que A_{\perp} e quando estão sob a forma de matéria condensada apresentam espectros com dezesseis linhas, oito correspondentes ao espectro paralelo e oito ao espectro perpendicular, em amostra sob a forma de pó, soluções congeladas, materiais mal cristalizados, ou vidros não se distinguem todas as dezesseis linhas porque algumas delas estão superpostas, principalmente na parte central do espectro.

Ambos os parâmetros g e A refletem a natureza dos ligantes do vanádio e há uma alta correlação negativa entre esses parâmetros. Com o aumento da covalência, a energia do estado excitado aumenta e esse aumento da separação entre os níveis energéticos dos orbitais d (ΔE) leva a um aumento do valor g aproximando-o do g_e , além disso, como visto no item 2.2, o aumento do caráter covalente também reduz Δg . Ao mesmo tempo, com a ligação mais covalente, a deslocalização do elétron desemparelhado reduz a constante de interação hiperfina. Os valores de $g_{//}$ e $A_{//}$, são utilizados para diagnóstico pela maior amplitude de variação em relação aos parâmetros perpendiculares e em solução, onde apenas os valores isotrópicos são obtidos. Nesse caso, os valores de g_{iso} apresentam maiores variações do que A_{iso} (Parish, 1990). É possível a comparação de dados obtidos em sistemas rígidos não orientados com aqueles obtidos em solução, para isso basta calcular as médias aritméticas dos parâmetros anisotrópicos, por exemplo: $g_{iso} = \langle g \rangle = 1/3 (2g_{\perp} + g_{//})$, porém, na prática, pode haver discrepâncias de 10 a 20% entre esse valor médio e o verdadeiro valor isotrópico (Parisch, 1990).

Complexos de VO^{2+} em substâncias húmicas normalmente possuem átomos de oxigênio como ligantes equatoriais e caso esse complexo seja de esfera externa obtêm-se valores de $A_{//}$ ligeiramente superiores a 20 mT ($182 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Para complexos em esfera interna esse valor diminui para valores próximos a 18 mT ($164 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), e em complexos cujos ligantes sejam átomos de nitrogênio, tais como VO-porfirinas, 17,4 mT ($158 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) (Lakatos et al., 1977; McBride, 1978). Valores intermediários entre aqueles atribuídos a complexos em esfera interna e externa são comuns em substâncias húmicas. Logo se pode inferir que o VO^{2+} é coordenado a átomos de oxigênio das substâncias húmicas permanecendo, entretanto, parcialmente hidratado. Visto que o valor de $A_{//}$ não varia em função do grau de hidratação da amostra conclui-se também que ele é fortemente imobilizado (McBride, 1978). Embora haja a predominância de relatos de VO^{2+} coordenado a átomos de oxigênio em substâncias húmicas a ocorrência de coordenação com átomos de nitrogênio também já foi relatada (Goodman e Cheshire, 1975; Cheshire et al., 1977).

2.6.4. Cu²⁺

O Cu²⁺ (d⁹) normalmente está coordenado a seis ligantes em sistemas distorcidos com duas ligações mais alongadas que as quatro restantes e com o elétron desemparelhado no orbital $d_{x^2-y^2}$. Assim as transições eletrônicas possíveis são $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xy}$ e $d_{x^2-y^2} \leftrightarrow d_{xz}, d_{yz}$ e como esse íon possui mais de cinco elétrons d a constante de acoplamento spin-órbita é negativa (-830 cm⁻¹), resultando em fatores-g maiores que o g :

$$g_{//} = 2,0023 + 8 k 830 / \Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xy}); \quad g_{\perp} = 2,0023 + 2 k' 830 / \Delta E(d_{x^2-y^2} - d_{xz}, d_{yz}) \quad (\text{Equação 9})$$

Valores típicos são $2,1 > g_{//} > 2,35$ e $2,02 > g_{\perp} > 2,07$ (Parish, 1990). Sendo que, analogamente ao caso do VO²⁺, o aumento do caráter covalente leva a um aumento de ΔE e diminuição de k e, conseqüentemente, redução de g .

O Cu possui dois isótopos com abundância natural significativa, ⁶³Cu (69,09%) e ⁶⁵Cu (30,91%) sendo que ambos possuem $I = 3/2$, assim espera-se um quarteto para ambos os isótopos e como os momentos magnéticos nucleares são similares, as linhas são próximas e nem sempre é possível distingui-las, principalmente quando elas são largas. Novamente a interação hiperfina pode ser anisotrópica sendo que $A_{//}$ é normalmente sete vezes maior do que A_{\perp} (Parisch, 1990).

O efeito dos ligantes na constante de acoplamento hiperfino (A) para o Cu²⁺ nem sempre é de fácil interpretação, visto que há diversos fatores envolvidos (Parisch, 1990) e esse efeito é diferente do discutido para o Mn²⁺ e VO²⁺. Isso é devido ao fato que no Cu²⁺ o elétron desemparelhado está localizado no orbital $d_{x^2-y^2}$, que faz ligação σ com os ligantes. Como os elétrons de ligações σ têm considerável caráter s , pois estão em orbitais moleculares ligantes híbridos, quanto maior a densidade eletrônica nesses orbitais moleculares maior será o valor de A . Logo, para o Cu²⁺, o aumento da covalência das ligações leva a um aumento do valor de A .

O valor- $g_{//}$ diminui com o aumento da intensidade do campo ligante equatorial, assim esse parâmetro fornece informações a respeito da força de interação e do tipo de átomo coordenado ao Cu²⁺ no plano equatorial. Em geral o valor- $g_{//}$ diminui na seguinte ordem: oxigênio > nitrogênio > enxofre. Assim, com o aumento do número de átomos de nitrogênio, ao invés de oxigênio, coordenados na posição equatorial, o valor- $g_{//}$ diminui e, embora menos regular, uma tendência oposta observa-se para o valor de $A_{//}$ (Figura 17). Para o complexo de Cu²⁺ hexahidratado obtêm-se $g_{//} = 2,422$ e $A_{//} = 11,9$ mT (Boyd et al., 1983).

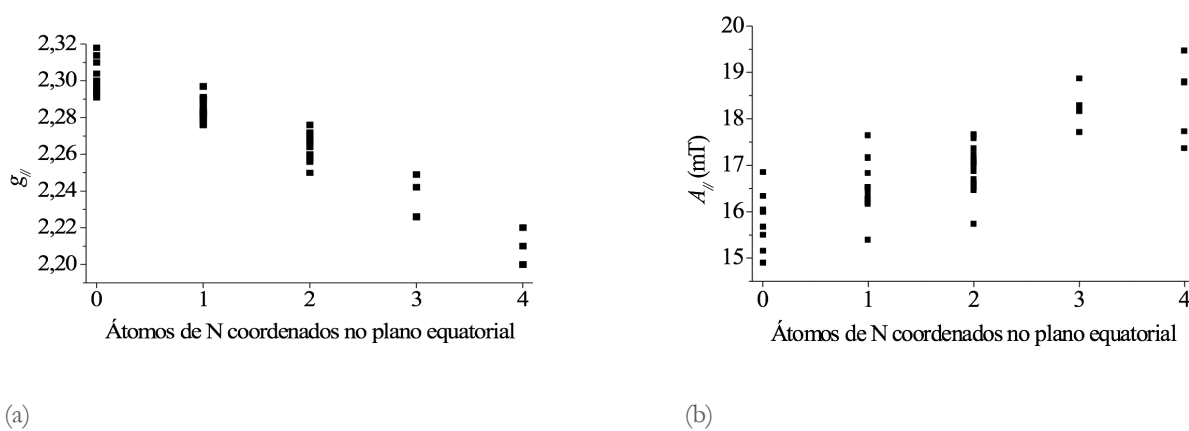


Figura 7. Variações dos parâmetros espectroscópicos $g_{//}$ (a) e $A_{//}$ (b) em função do número de átomos de nitrogênio coordenados ao íon Cu²⁺ no plano equatorial. Dados obtidos da literatura referentes a complexos com substâncias húmicas e compostos modelo: Boyd et al. (1983); Senesi et al. (1985); Senesi (1990).

Eventualmente em complexos de Cu²⁺ coordenado com átomo(s) de nitrogênio pode-se observar, no sinal perpendicular do Cu²⁺, um conjunto de linhas separadas por 1 a 3 mT (Senesi et al., 1985; Martín-Neto et al., 1991). Esse conjunto de linhas é devido à interação super-hiperfina proveniente da interação do elétron desemparelhado do Cu²⁺ com o núcleo do nitrogênio ligante. O número de linhas da interação super-hiperfina é dado por $2nI + 1$ (seção 1.5.2), então, por exemplo, para o caso de cinco linhas equidistantes n equivale a dois átomos de nitrogênio equivalentes.

2.6.5. Os radicais livres orgânicos

Os processos de transformação da matéria orgânica no ambiente são conectados com várias reações envolvendo radicais livres e esses podem ser estabilizados em estruturas “spins traps” tais como polifenóis, melaninas e melanoidinas

(Jeziński et al., 1998). Esses radicais livres podem ser detectados em substâncias húmicas pela espectroscopia de RPE como um sinal estreito e intenso com g entre 2,0030 e 2,0043. Esse sinal é atribuído a semiquinonas possivelmente conjugadas a anéis aromáticos ($g = 2,0041$ para radical 9,10-antraquinona), embora contribuições de radicais metoxibenzênicos, cujo valor g varia de 2,0035-2,004 (Blois et al., 1961) e radicais associados a nitrogênio não podem ser excluídas (Senesi e Steelink, 1989; Senesi, 1990). Estruturas aromáticas conjugadas às semiquinonas causam uma parcial deslocalização do elétron livre do oxigênio da semiquinona para os átomos de carbono reduzindo com isso o valor- g (Schnitzer e Skinner, 1969; Riffaldi e Schnitzer, 1972). Entretanto, Cheshire e McPhail (1996) afirmaram que os sinais observados em substâncias húmicas não se parecem com aqueles de monômeros de semiquinonas. Como não há uma atribuição consensual para esses radicais preferiu-se referir a eles apenas como radicais livres orgânicos.

Geralmente os espectros dos radicais livres orgânicos de substâncias húmicas não apresentam estrutura hiperfina, principalmente em amostras sólidas, o que torna impossível qualquer outra descrição da estrutura química desses radicais, porém alguns autores descreveram sinais com estrutura hiperfina resolvida (Senesi, 1990; Cheshire e McPhail, 1996).

Provavelmente o sinal dos radicais livres orgânicos observado em substâncias húmicas seja devido a mais de uma espécie paramagnética, sendo uma delas mais transitente e envolvida em reações de óxido-redução (Steelink e Tollin, 1962; Alberts et al., 1974; Senesi e Schnitzer, 1977). Oniki e Takahama (1994) reportaram a presença de três tipos de radicais livres orgânicos em amostras de ácidos húmicos e Cheshire e McPhail (1996) observaram pelo menos duas espécies sendo que uma delas apresentava um sinal alargado e sem estrutura e outra com estrutura bem resolvida. A proporção entre essas duas espécies variou de amostra para amostra.

A largura da linha, medida pico a pico no sinal de primeira derivada, dos radicais livres orgânicos detectados em substâncias húmicas geralmente é de 0,2 a 1 mT, sendo menores em solução do que no estado sólido (pó) e geralmente aumenta no sentido: huminas < ácidos húmicos < ácidos fúlvicos. Essa largura de linha, elevada em relação às de compostos orgânicos puros, pode ser devida à estrutura hiperfina e super-hiperfina não resolvida e à sua grande complexidade, onde um vasto conjunto de radicais livres orgânicos ligeiramente diferentes coexistiria apresentando sinais de ressonância próximos, dando como resultado um envelope de linhas de RPE sobrepostas.

Visto que a área sob a curva de absorção de um sinal de RPE é diretamente proporcional ao número de centros paramagnéticos que contribuem para a ressonância, é relativamente simples obter-se a concentração de spins de uma amostra comparando-se a área do seu sinal com a de um padrão cuja concentração de spins seja conhecida. Porém, medidas absolutas da concentração de spins requer o conhecimento de um grande número de fatores, todos os quais são fontes de erro ou ainda podem variar durante o experimento. Então, a concentração de spins é usualmente medida de forma relativa.

A concentração desses radicais livres orgânicos em substâncias húmicas é um importante parâmetro que pode ser obtido por RPE (Senesi, 1990). Tal parâmetro pode ser usado na estimativa do grau de humificação das substâncias húmicas (Riffaldi e Schnitzer, 1972; Schnitzer e Lévesque, 1979; Senesi, 1990; Martin-Neto et al., 1991; Barančíková et al., 1997; Jeziński et al., 1998; Jerzykiewicz et al., 1999; Olk et al., 1999); em estudos do impacto de diferentes sistemas de cultivo do solo (Martin-Neto et al., 1994b); para estimar a reatividade das substâncias húmicas no ambiente (Senesi, 1990; Martin-Neto et al., 1994a; Sposito et al., 1996); assim como no monitoramento ambiental (Drozd e Jeziński, 1994; Jeziński et al., 1998).

A concentração de radicais livres depende de numerosos fatores laboratoriais tais como: pH; irradiação; hidrólise ácida; metilação; temperatura (Senesi, 1990); adição de íons metálicos (Jeziński et al., 2000a,b; Novotny e Martin-Neto, 2000, 2002) e de fatores ambientais que atuam na sua produção e estabilização: material de origem; clima (Martin-Neto et al., 1998); poluição (óxidos de enxofre e nitrogênio, metais de transição) (Jeziński et al., 1998); pH; e condição redox (Senesi, 1990).

A presença de metais paramagnéticos adsorvidos nas substâncias húmicas pode levar à supressão dos sinais de RPE dos radicais livres orgânicos (Jeziński et al., 2000a,b; Novotny e Martin-Neto, 2000, 2002) e esse efeito possivelmente está associado a mecanismos de relaxação, no qual o metal paramagnético, na proximidade do radical livre orgânico, pode induzi-lo a relaxar rapidamente impossibilitando a sua detecção ou por uma interação antiferromagnética decorrente da formação de ligações químicas entre esses metais e os radicais livres orgânicos (Novotny e Martin-Neto, 2000, 2002).

2.7. Outras técnicas experimentais

Visto que a RPE é uma técnica que permite a detecção e análise semi-quantitativa de metais paramagnéticos assim como, em certas situações, inferir sobre os ligantes desse metal (Mangrich e Vugman, 1988; Senesi, 1990; Martin-Neto et al., 1991) pode-se utilizá-la com a finalidade de monitorar os conteúdos de metais paramagnéticos e sítios de ligação e correlacionar esses dados com os obtidos por outras técnicas, de maneira a inferir sobre o efeito desses metais nos resultados obtidos por essas técnicas assim como as possíveis estruturas envolvidas na formação de complexos desses íons.

Outras técnicas experimentais utilizando RPE envolvem o uso de substâncias “spin-trap” e “spin-labels”. As primeiras “capturam” e estabilizam elétrons desemparelhados formados em reações onde os radicais livres formados são tão efêmeros que não seriam detectados convencionalmente. As segundas são sondas de RPE que são adicionadas a substâncias que não possuem elétrons desemparelhados ou cujo próprio sinal não fornece a informação desejada. Essas sondas de RPE

são radicais livres facilmente detectáveis normalmente com estrutura hiperfina ou super-hiperfina sensível ao ambiente em que estão expostas. Ferreira et al. (2001) utilizaram essa técnica para o estudo de possíveis sítios hidrofóbicos em ácidos húmicos.

3. A ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

3.1. Introdução

Devido à existência de excelentes livros textos abordando os aspectos teóricos da RMN e de se considerar desnecessário um exaustivo tratamento teórico de aspectos normalmente pouco relevantes para a análise da matéria orgânica do solo por RMN, optou-se por um texto mais geral com ênfase a experimentos padrão de RMN ao invés de técnicas mais elaboradas e frequentemente de grande complexidade instrumental.

O experimento básico de RMN consiste expor uma amostra com núcleos magnéticos ($I \neq 0$) à um campo magnético estático (B) e à um campo magnético oscilante (B_1), com frequência de ressonância (ν) dada por: $\nu_L = \gamma B (2\pi)^{-1}$ onde γ é a razão magnetogírica dada por $\gamma = g_n \mu_n / 2\pi \hbar$. Assim, em um equipamento com magneto de 9,4 T os ^1H ($\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$) entrarão em ressonância a cerca de 400 MHz, que é a ν nesse campo magnético e o modo usual de descrever-se o equipamento (Silverstein et al., 1991), enquanto os ^{13}C entrarão em ressonância a cerca de 100 MHz pois seus g_n e γ são aproximadamente quatro vezes menores que os dos ^1H .

O carbono, que evidentemente é de grande importância para a química orgânica e conseqüentemente em estudos da matéria orgânica do solo, possui dois isótopos estáveis, o ^{12}C e o ^{13}C , cujas abundâncias naturais são 98,9 e 1,1%, respectivamente. Desses, somente o ^{13}C possui um momento magnético, assim a espectroscopia de RMN do carbono limita-se a esse isótopo, uma vez que o spin resultante do ^{12}C é nulo.

Como o momento magnético do ^{13}C é cerca de quatro vezes menor que o do ^1H sua sensibilidade em experimentos de RMN é menor. Adicionalmente a isso a sua baixa abundância natural torna a detecção do ^{13}C muito mais difícil, o que é expresso pela sua menor receptividade. Essas relações são dadas por:

$$\text{Sensitividade} = (I + 1) I^{-2} \mu_n^3 B^2 \quad (\text{Equação 10})$$

$$\text{Receptividade} = N \gamma^3 I (I + 1) \quad (\text{Equação 11})$$

onde N é a abundância natural do nuclídeo em questão. Como os ^1H apresentam a maior sensibilidade e conseqüentemente a maior receptividade em um mesmo B_0 , ele é freqüentemente usado como referência para os demais nuclídeos. Os valores da receptividade e da sensibilidade relativas do ^{13}C e de outros nuclídeos com $I = 1/2$ de interesse para a análise da matéria orgânica do solo por RMN são dados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades de alguns nuclídeos utilizados como sondas na análise da matéria orgânica do solo por RMN.

ISÓTOPO	ABUNDÂNCIA NATURAL (%)	SENSITIVIDADE RELATIVA (IGUAL NÚMERO DE NÚCLEOS)	RECEPTIVIDADE RELATIVA
^1H	99,9844	1	1
^{13}C	1,108	$1,5894 \cdot 10^{-2}$	$1,7613 \cdot 10^{-4}$
^{15}N	0,365	$1,0410 \cdot 10^{-3}$	$3,8004 \cdot 10^{-6}$
^{31}P	100	$6,6334 \cdot 10^{-2}$	$6,6345 \cdot 10^{-2}$

3.2. Ângulo dos pulsos de rf e intervalos de relaxação

A aplicação de um pulso de rf (B_1), na direção do eixo x , a um sistema de spins causa uma deflexão do vetor de magnetização resultante (M) do eixo z e induz uma magnetização no eixo y (Figura 18). O ângulo de deflexão em radianos (α) desse M em relação ao eixo z logo após o pulso é dado por: $\alpha = \gamma B_1 t_p$ onde B_1 é a intensidade da componente magnética desse pulso e t_p a duração do pulso. Assim, para uma dada duração de pulso, esse ângulo torna-se igual a 90° e propicia máxima magnetização no plano xy . Como a detecção é realizada no plano xy tem-se a máxima intensidade do sinal com o pulso de 90° .

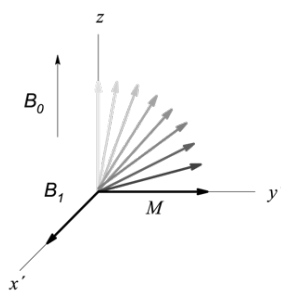


Figura 8. Deflexão do vetor magnetização líquida (M) por um pulso de rf (B_1) no sistema girante de coordenadas.

Para que não haja saturação do sistema de spins é necessário aguardar um certo período de tempo entre o término de um ciclo de uma sequência de pulsos e o início do próximo ciclo para que o M “retorne” ao eixo z (relaxação spin-rede – T_1). Esse tempo de espera é chamado de intervalo de relaxação e para pulsos de 90° ele deve ser no mínimo $5T_1$.

3.3. O deslocamento químico

Como já visto na seção 1.5, B induz um movimento orbital eletrônico que por sua vez gera um B_{local} que é uma importante contribuição ao $B_{efetivo}$ (ambos ao longo da direção z) ao qual o núcleo magnético de interesse está submetido. A habilidade do campo magnético aplicado em gerar essa corrente eletrônica na molécula, e a intensidade do B_{local} resultante experimentado pelo núcleo, depende de detalhes da estrutura eletrônica próxima a esse núcleo. Com isso núcleos do mesmo elemento, porém em diferentes ambientes químicos, poderão apresentar diferentes frequências de Larmor (Atkins, 1998) e essas diferenças são decorrentes da blindagem do B pelas nuvens eletrônicas dos orbitais moleculares, assim a condição de ressonância é dada por:

$$h\nu = \Delta E = g_n \mu_n (1-\sigma) B = h\nu_L \quad (\text{Equação 12})$$

sendo que a ν_L é a frequência com que os spins nucleares precessionam ao redor do eixo z quando expostos a um campo magnético e depende do $B_{efetivo}$ a que esses spins estão submetidos. Isso leva a uma frequência de precessão diferente para cada núcleo com diferente constante de blindagem. Quanto maior o $B_{efetivo}$ maior será a ν_L assim núcleos desblindados precessionam a frequências maiores do que núcleos blindados.

Visto que as diferenças nas razões giromagnéticas γ dos diferentes núclídeos são muito maiores do que os efeitos derivados de σ , assim sendo, exceto em campos baixos (menores que 1 T), não há problemas na distinção dos sinais de diferentes núclídeos, isso é, os sinais do ^{13}C e do ^{15}N por exemplo, nunca serão confundidos. Na prática as diferenças são tão grandes que se torna necessário diferentes arranjos instrumentais para estudar diferentes núclídeos (Drago, 1992).

É comum as frequências de ressonância serem expressas em termos de uma quantidade empírica, adimensional, chamada de deslocamento químico (δ) que é obtida pela diferença entre as frequências de ressonância do núcleo em questão (ν) e de um padrão usado como referência (ν_0) e dividido pela frequência de referência (ν_0):

$$\delta = (\nu - \nu_0) \nu_0^{-1} 10^6 \quad (\text{Equação 13})$$

O uso do termo “ppm”, em referência à 10^{-6} , após o valor de δ é desnecessário, porém frequente.

Exemplos de padrões utilizados são para o ^1H a frequência de ressonância do ^1H do tetrametilsilano – $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, para o ^{13}C é a frequência de ressonância do ^{13}C do mesmo composto e do ^{31}P a ressonância do ^{31}P em solução 85% de H_3PO_4 , a vantagem do uso do δ é que essa escala é independente do campo magnético aplicado (Atkins, 1998).

3.4. Desacoplamento

Os spins nucleares dos diferentes núcleos magnéticos em uma molécula podem interagir entre si via acoplamento escalar, que é mediado pela densidade eletrônica na molécula, ou via acoplamento dipolar através do espaço que não envolve a densidade eletrônica, mas depende da orientação relativa ao B do vetor que une os dois núcleos em interação e da distância entre eles.

O acoplamento escalar spin-spin nuclear leva ao desdobramento das linhas espectrais em multipletos, sendo que o número de linhas é dado pelo número de núcleos magnéticos com os quais ocorre o acoplamento ($2nI + 1$). A separação entre essas linhas é chamada de constante de acoplamento spin-spin (J). Assim, por exemplo, o sinal de ^{13}C -RMN de um grupo metila (CH_3) será um quarteto.

As constantes de acoplamento J e o acoplamento dipolar podem fornecer diversas informações a respeito da amostra em estudo, porém há situações em que o espectro obtido é extremamente complexo e de difícil interpretação, ou alargado, perdendo-se resolução. Nesses casos, torna-se conveniente o desacoplamento dos ^1H de modo que cada núcleo de ^{13}C quimicamente diferente dê origem a um sinal simples ao invés de multipletos.

O desacoplamento envolve a aplicação de um campo de rf adicional (B_2) na frequência de ressonância do spin cuja influência deseja-se remover. Esse B_2 faz com que a componente z desses spins oscile rapidamente comparado à interação spin-spin. Com isso, o tempo médio de permanência do núcleo que está sendo irradiado em cada estado de spin será tão curto que apenas o efeito médio dos estados de spin será efetivo e como resultado ocorrerá uma simplificação do espectro pela eliminação dos multipletos e estreitamento dos sinais (Gil e Gerald, 1987).

3.5. Anisotropia do deslocamento químico

Em solução um carbono (C) quimicamente distinto geralmente apresenta uma linha simples de ressonância quando os ^1H estão desacoplados. A frequência de ressonância, ou deslocamento químico, de uma linha simples é relacionada à distribuição eletrônica ao redor do núcleo responsável pelo sinal de RMN. Frequentemente essa distribuição (ou blindagem) eletrônica ao redor do núcleo não é simétrica, mas devido à rápida rotação molecular que ocorre em solução essa anisotropia é anulada. No estado sólido, por outro lado, geralmente não há essa alta mobilidade e o tensor deslocamento químico descreve a magnitude e direção da blindagem eletrônica. Logo, em sistemas com menor simetria, as diferentes orientações dos vetores, em relação às linhas de força do campo magnético aplicado, resultam em diferentes deslocamentos químicos observáveis. Quando se tem uma amostra na forma de pó todas as orientações possíveis coexistem resultando em um padrão de distribuição aleatória (“powder pattern”).

Para o deslocamento químico o termo $(3/2 \sin^2\theta)$ multiplica o tensor isotrópico enquanto $(3 \cos^2\theta - 1)$ multiplica as demais componentes desse tensor, sendo θ o ângulo formado entre as linhas de força do B e o eixo principal do tensor. Se θ for igual a $54,7^\circ$ (ângulo mágico) $\cos^2\theta = 1/3$ e $\sin^2\theta = 2/3$ e apenas a componente isotrópica será observada e o sólido se comportaria como se estivesse em solução. A rápida rotação macroscópica da amostra à volta de um eixo orienta, em média, qualquer vetor internuclear paralelamente a esse eixo de rotação, logo, girando-se a amostra rapidamente ao redor do ângulo mágico, obtém-se que a orientação média dos vetores internucleares fará um ângulo de $54,7^\circ$ com as linhas de força do B de forma que o termo anisotrópico da interação dipolar será nulo (Gil e Gerald, 1987). A taxa de rotação deve ser maior do que a anisotropia do deslocamento químico, caso contrário o sinal isotrópico irá desdobrar-se em bandas laterais espaçadas à frequência de rotação. Como a anisotropia do deslocamento químico depende da intensidade do B utilizado quanto maior for esse maior deverá ser a velocidade de rotação, por exemplo: em um campo magnético de 1,4 T (15,1 MHz para o ^{13}C) uma anisotropia do deslocamento químico de 170 ppm corresponde a um pouco mais do que 2500 Hz, assim uma taxa de rotação de 2,6 kHz seria suficiente para obter-se um espectro livre de bandas laterais; já em um magneto de 4,7 T (50,3 MHz para o ^{13}C) a taxa de rotação deveria ser de no mínimo 8,6 kHz.

Existem seqüências de pulsos que podem ser utilizadas para eliminar as bandas laterais tal como a TOSS (TOtal Suppression of Side-bands).

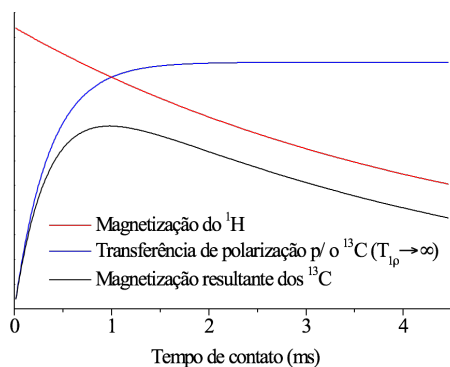
A rotação segundo o ângulo mágico também minimiza a interação dipolar, pois as interações dipolares também são proporcionais a $(1-3 \cos^2\theta)$, onde θ é o ângulo formado entre o vetor internuclear dos núcleos em interação e a direção das linhas de força do B , e da mesma forma que para a anisotropia do desvio químico, se $\cos^2\theta$ for igual a $1/3$ ($\theta = 54,7^\circ$), as interações dipolares serão igualadas a zero. Na prática, a taxa de rotação deveria ser superior à taxa de relaxação spin-spin ($1/T_2$), ou seja, para remover as interações ^1H - ^1H ou ^{13}C - ^1H a taxa de rotação deveria ser em torno de 60 kHz o que não é factível rotineiramente sendo então necessário o desacoplamento dos ^1H .

3.6. A transferência de polarização

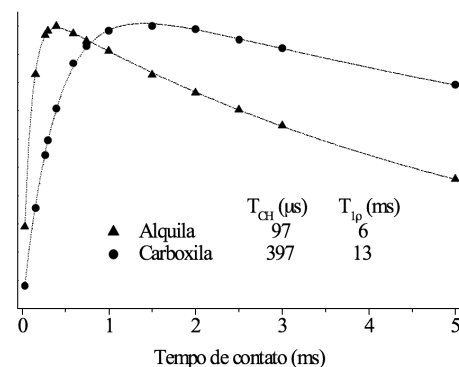
Como já visto no item 3.1, núcleos de ^1H e ^{13}C submetidos ao mesmo campo magnético precessionam a diferentes frequências (frequências de Larmor), porém, utilizando diferentes campos de rf (B_1) para cada núcleo, é possível atingir uma situação em que ambos precessionem à mesma frequência nos seus respectivos sistemas girantes de coordenadas. Essa situação é chamada de condição de Hartmann-Hahn onde os núcleos estarão em contato térmico podendo ocorrer transferência de energia entre eles, visto que eles se comportam como núcleos idênticos. Nos experimentos com polarização cruzada (CP-“cross polarization”) ajusta-se uma situação em que os núcleos abundantes (p. ex.: ^1H) estejam em uma situação de não equilíbrio com uma temperatura de spins da ordem de mK, necessitando transferir energia para os núcleos raros (p. ex.: ^{13}C) com os quais eles estão em contato. Com isso ganha-se intensidade do sinal do núcleo raro de até γ_a/γ_b , onde γ_a é a razão magnetogirica do núcleo abundante e γ_b a do raro. No caso do par $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ o ganho é de aproximadamente quatro. Adicionalmente, o tempo de repetição dos experimentos torna-se dependente do tempo de relaxação longitudinal (T_1) do núcleo abundante, que no caso do ^1H é frequentemente menor que do ^{13}C , e logo o tempo total de experimento é drasticamente reduzido.

O processo de transferência de polarização leva um certo tempo característico que depende de diversos fatores, tais como movimentos moleculares e distância entre os núcleos de ^{13}C e ^1H em interação, esse tempo é chamado de tempo de polarização cruzada (T_{CH}), e por outro lado, a magnetização dos ^1H , que será transferida para os ^{13}C , não é constante durante o tempo de contato, mas sim diminui exponencialmente a uma taxa dada pelo tempo de relaxação spin-rede dos ^1H no sistema de coordenadas girantes ($T_{1\rho}$). Logo, a magnetização resultante dos ^{13}C é resultado de uma combinação desses dois processos que ocorrem simultaneamente: a diminuição da magnetização dos ^1H devida à relaxação ($T_{1\rho}$) e a transferência de magnetização para os núcleos de ^{13}C (Figura 9a).

Para que ocorra uma polarização cruzada eficiente, T_{CH} precisa ser muito menor do que $T_{1\rho}$ e, para que os espectros sejam quantitativos, os diferentes grupos químicos devem possuir valores de T_{CH} e $T_{1\rho}$ semelhantes. Normalmente o processo de difusão de spin que ocorre entre os núcleos de ^1H homogeneiza os valores de $T_{1\rho}$, porém isso não ocorre para substâncias húmicas (Figura 19b). Valores típicos de tempo de contato para substâncias húmicas ficam ao redor de 1 ms (Hagaman et al., 1986; Wilson, 1987; Frund et al., 1994; Preston, 1996).



(a)



(b)

Figura 9. (a) Cinética da polarização cruzada. (b) Dados experimentais de uma amostra de ácidos húmicos. Alquila corresponde à região espectral de 0 - 45 ppm e carboxila de 158-186 ppm.

A presença de íons paramagnéticos afeta principalmente $T_{1\rho}$, reduzindo-o, e esse efeito é maior para os grupos químicos mais próximos ao íon paramagnético. Isso pode levar a uma subestimativa desses grupos, mas, por outro lado, possibilita a identificação dos grupos químicos envolvidos na formação dos complexos desses íons (Pfeffer et al., 1984; Preston et al., 1984, 1989b; Smernik e Oades, 1999, 2000).

Visando o aumento da sensibilidade e resolução dos espectros, utilizam-se campos magnéticos cada vez mais intensos e isso leva à necessidade de girar a amostra as maiores velocidades, porém, quando a velocidade do rotor é comparável à interação dipolar o acoplamento de Hartmann-Hahn é dividido em uma série de picos separados pela frequência de rotação. A intensidade do sinal obtida com a polarização cruzada no máximo desses picos é comparável àquela obtida sob condições estáticas, porém no intervalo entre os picos a intensidade obtida pode até ser nula. Logo, torna-se muito difícil ajustar corretamente as amplitudes dos B_1 para o perfeito acoplamento de Hartmann-Hahn. Como as interações dipolares variam entre os diferentes grupos químicos que se pretende quantificar, devido às diferenças no acoplamento ^{13}C - ^1H e de mobilidade molecular, o efeito da rotação acaba sendo seletivo para os grupos com menor interação dipolar tais como aqueles com maior mobilidade e/ou não protonados (Peersen et al., 1993).

Uma alternativa para minimizar isso é variar a amplitude do B_1 do ^1H ou do ^{13}C durante o tempo de contato da polarização cruzada (Figura 20). Dessa forma o B_1 apresenta um gradiente capaz de abranger as diferentes condições de Hartmann-Hahn existentes na amostra. Essa técnica é chamada de polarização cruzada com amplitude variável ou “Variable Amplitude Cross-Polarization” (VACP).

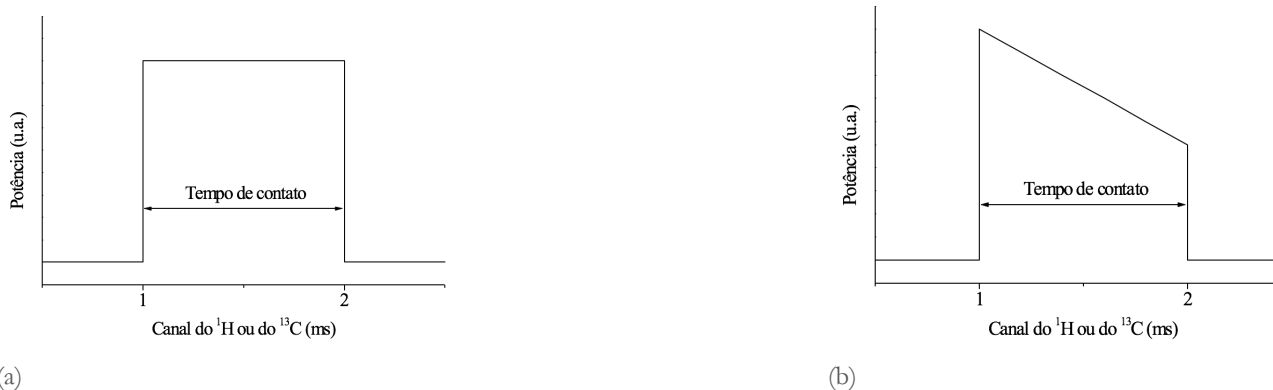


Figura 10. Esquema comparativo do B_1 para a seqüência de polarização cruzada (a) e da polarização cruzada com amplitude variável (b).

Na Figura 11 pode-se observar as diferenças entre os espectros obtidos com ^{13}C CP-MAS NMR e ^{13}C VACP-MAS NMR.

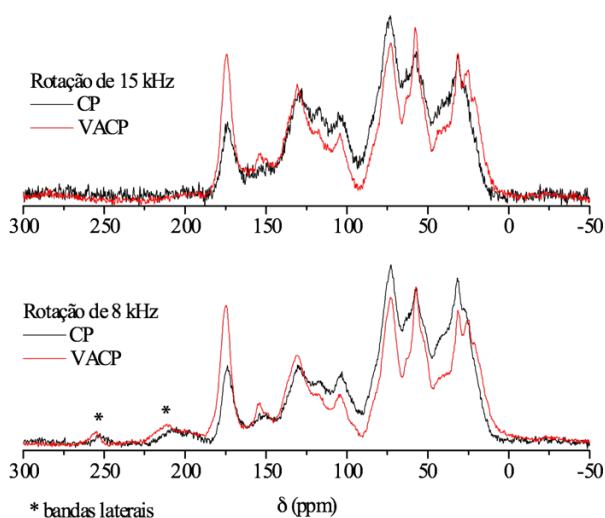


Figura 11. Espectros de ^{13}C -RMN no estado sólido adquiridos com as seqüências de pulsos ^{13}C CP-MAS NMR e ^{13}C VACP-MAS NMR a diferentes taxas de rotação (MAS). Amostra de ácidos húmicos extraídos de solo.

3.7. Aplicação da RMN para a análise da matéria orgânica do solo

A primeira observação do fenômeno de RMN ocorreu em 1945 (Gunther, 1995), desde então essa técnica tem mostrado um tremendo desenvolvimento. Após o primeiro experimento em que RMN mostrou-se capaz de ser sensível as estruturas químicas, ela tornou-se uma das principais técnicas nas determinações de estrutura de moléculas orgânicas, biológicas e de materiais. A RMN ainda não tem sido amplamente utilizada na ciência do solo provavelmente devido à complexa e heterogênea estrutura física e química desse, apesar disso, em virtude da habilidade da RMN em resolver a estrutura microscópica e macroscópica da matéria orgânica, inorgânica e biológica, é muito provável que também na ciência do solo a RMN possa trazer, e já vem trazendo, valiosas informações que levem à melhor compreensão da estrutura química do solo e dos processos que nele ocorrem (Veeman, 1997).

As primeiras tentativas de uso da espectroscopia de RMN para a caracterização estrutural das substâncias húmicas foram reportadas por Barton e Schnitzer (1963) e Neyroud e Schnitzer (1972). Gonzalez-Vila et al. (1976) usaram a espectroscopia de ^{13}C -RMN para estudar as características estruturais de ácidos húmicos extraídos de solos. Espectros de ^{13}C CP-MAS NMR de solo inteiro tem sido reportado por Wilson et al. (1981) e desde então a RMN no estado sólido tem sido a técnica mais utilizada para estudos estruturais da matéria orgânica ambiental (Newman et al., 1980; Newman e Tate, 1984; Wilson, 1987, 1990; Preston, 1996; Olk et al., 1995; Schmidt et al., 1997; Hu et al., 2000).

Quando disponível, a técnica de RMN tem virtualmente substituído a espectroscopia no infravermelho. Porém, cientistas do solo e espectroscopistas têm diferentes expectativas em relação à RMN. Após anos de investigação química, tem-se aceitado que a matéria orgânica ambiental pode apresentar quase todo arranjo químico possível, por isso alguns cientistas

do solo já estão satisfeitos se um espectro de RMN fornecer-lhes informações semi-quantitativas de grupos aromáticos, alifáticos e carboxílicos. Por outro lado, poucos espectroscopistas sentem-se atraídos por esses resultados e podem se desinteressar pelo estudo desses materiais. Para a obtenção de resultados mais interessantes para ambas as partes, um diálogo necessita ser estabelecido. Esse diálogo é essencial, pois até os ajustes padrões para a aquisição de espectros de RMN da matéria orgânica ambiental são controversos (Dudley e Fyfe, 1982; Preston e Blackwell, 1985; Frund e Ludemann, 1989; Kinchesh et al., 1995; Conte et al., 1997; Hemminga e Buurman, 1997; Smernik e Oades, 2000).

A técnica de ^{13}C CP-MAS só pode ser aplicada a amostras sólidas. Essa técnica apresenta a vantagem de poder ser utilizada para a análise da matéria orgânica sem a necessidade de extraí-la do solo, nesse caso é assumido que o espectro obtido representa a totalidade da matéria orgânica como ela ocorre no solo, porém espectros desse tipo são significativamente diferentes daqueles da matéria orgânica extraída, especialmente pelo alargamento das linhas e grande redução da relação sinal/ruído devido à presença de grandes quantidades de íons paramagnéticos (especialmente Fe^{3+} e Mn^{2+}) nas amostras intactas. Conseqüentemente, uma grande parte da matéria orgânica do solo pode ser “obscurecida” por íons paramagnéticos, e a fração obscurecida pode ser exatamente a matéria orgânica ligada aos íons paramagnéticos (Hemminga e Buurman, 1997), ou seja, ser exatamente a fração mais reativa dessa matéria orgânica.

Outro problema semelhante seria que em complexos organominerais parte da matéria orgânica pode não ser detectada por RMN e essa fração “invisível” pode ser a matéria orgânica mais humificada ligada à fração argila do solo (Hemminga e Buurman, 1997). Novamente essa fração não detectável tem uma grande importância agronômica e ambiental. Esses problemas podem ser minimizados pelo pré-tratamentos das amostras de solo com ditionito para remoção do Fe^{3+} por redução, o que nem sempre é eficiente (Preston et al., 1994). Mas uma combinação de redução por ditionito seguido por troca com SnCl_2 pode ser suficiente (Arshad et al., 1988) e no caso de complexos organominerais uma possível solução seria a remoção dos silicatos por ácido fluorídrico, o que tem se mostrado eficiente também para a remoção dos óxidos de ferro (Dai e Johnson, 1999). Porém, esses tratamentos devem ser efetuados com cautela, pois pode haver importantes alterações químicas da matéria orgânica do solo.

3.8. Interpretação dos espectros de ^{13}C -RMN das substâncias húmicas

Provavelmente não se elucide a “estrutura” das substâncias húmicas por RMN, mesmo porque atualmente não se acredite em uma estrutura única para esses compostos (Piccolo, 2000, 2001). Porém, a espectroscopia de ^{13}C -RMN pode ser utilizada para caracterizar a matéria orgânica do solo e acompanhar a sua decomposição visto que os diversos compostos que dela fazem parte possuem diferentes taxas de mineralização e alguns compostos sintetizados pelos microrganismos do solo também podem ser detectados por ^{13}C -RMN.

A caracterização das substâncias húmicas em termos da sua aromaticidade, definida como a porcentagem da área do espectro de ^{13}C -RMN na região dos grupos aromáticos (110-145 ou 110-160 ppm) em relação à área total do espectro, excetuando-se as áreas do C carboxílico e carbonílico, (Hatcher et al., 1981) e relacionando esse valor com o grau de humificação das substâncias húmicas, como é comum na literatura (Inbar et al., 1989; Barančíková et al., 1997), pode não ser adequado visto que materiais não decompostos, tais como lignina e tanino, apresentam grupos aromáticos. Além disso, durante os processos de transformação da matéria orgânica do solo a razão entre as áreas atribuídas aos grupos aromáticos oxigenados em relação aos aromáticos diminui (Guggenberger et al., 1994), e grupos recalcitrantes ou de síntese microbiana, que se acumulam durante a decomposição da matéria orgânica do solo, tais como C alquila, contribuem para a região alifática do espectro de ^{13}C -RMN. Logo, é possível ter um material pouco humificado, porém com alta aromaticidade.

Portanto, faz-se necessário conhecer as transformações ocorridas com a matéria orgânica do solo durante o processo de humificação antes da interpretação dos resultados analíticos. Ao saber-se quais as porções da matéria orgânica do solo que são mais lábeis e quais são mais resistentes ou acumulam-se durante a humificação, relações entre essas diferentes porções podem ser obtidas, tornando a interpretação dos resultados de ^{13}C -RMN mais compreensível. Nesse texto, humificação é entendida como a degradação de compostos lábeis e acúmulo de material quimicamente recalcitrante, logo, aquele material que é preservado no solo por proteção física não é considerado humificado. A seguir será apresentada uma breve revisão bibliográfica a respeito das alterações sofridas pela matéria orgânica durante o processo de humificação.

Durante o processo de degradação oxidativa da lignina observa-se uma diminuição na intensidade dos sinais atribuídos a grupos aromáticos oxigenados (145-160 ppm) e metoxílicos (50-62 ppm) (Guggenberger et al., 1994). A degradação dos anéis aromáticos da lignina leva à diminuição do conteúdo dos grupos aromáticos oxigenados e do pico atribuído a grupos aromáticos desse material (112-120 ppm), com a concomitante conversão dos picos aromáticos a um pico simples e largo em 132 ppm atribuídos a C aromáticos C-substituídos (Preston, 1996). Kögel-Knabner et al. (1991) afirmaram não ser conhecida uma via metabólica que leve à perda de oxigênio de grupos aromáticos, logo, o aumento de anéis aromáticos C-substituídos encontrados em estruturas aromáticas recalcitrantes devem ter uma origem diferente da lignina (Guggenberger et al., 1994).

Outra região do espectro de ^{13}C CP-MAS NMR que apresenta diminuição de intensidade durante o processo de humificação é aquela atribuída a grupos alifáticos oxigenados (50-110 ppm) (Senesi et al., 1996; Kögel-Knabner et al., 1991; Guggenberger et al., 1994; Preston, 1996) visto que nessa região ocorrem os sinais atribuídos a compostos de fácil degradação

microbiana, tais como aminoácidos (53 ppm), metoxila da lignina (58 ppm) (Catroux e Schnitzer, 1987) e carboidratos da celulose e hemicelulose (picos a 64, 74, 85 e 105 ppm) (Guggenberger et al., 1994).

A degradação microbiana da matéria orgânica do solo leva ao acúmulo de estruturas parafínicas (C alquila – 0-50 ppm), quer seja aquela de origem vegetal (cutina e suberina) que são resistentes à degradação microbiana (Baldock et al., 1992; Preston, 1996) ou aquela da neo-síntese microbiana (Baldock et al., 1990).

Quanto ao aspecto geral dos espectros de ^{13}C -RMN, em função do aumento da humificação, observa-se um alargamento dos picos de ressonância com perda de resolução devido à alta complexidade estrutural (Preston et al., 1994). O pico atribuído ao C alquila de cadeia longa (30 ppm), de origem vegetal e microbiana, diminui de intensidade e mostra-se alargado. Já a modificação dos anéis aromáticos da lignina se caracteriza por uma diminuição dos grupos aromáticos oxigenados e aromáticos (112-120 ppm), resultando que toda a região atribuída a grupos aromáticos passa a ter um pico simples e alargado em 132 ppm (Preston, 1996).

Logo, de maneira geral, a região alifática oxigenada (50-110 ppm) da matéria orgânica do solo é lábil pois nessa região do espectro de ^{13}C -RMN há contribuições importantes de carboidratos da celulose (O-alquila e di-O-alquila – 62-112 ppm), material proteico e lignina (metoxila e/ou C proteico – 50-62 ppm). Na região dos aromáticos, por sua vez, os sinais na região de 145-160 ppm (fenólico) e 112-124 ppm (aromático) podem ser considerados como grupos lábeis ou pouco decompostos pois ambos podem ser atribuídos à lignina. Por outro lado, os sinais atribuídos a CH alifático (0-50 ppm) e a região alargada entre 124 e 145 ppm, atribuída a C aromático alterado, podem ser consideradas como estruturas recalcitrantes ou de materiais decompostos.

3.9. A técnica de ^{13}C CP-MAS com desacoplamento defasado

Técnicas que simplifiquem os espectros de RMN são importantes na análise de moléculas complexas. Na técnica de desacoplamento defasado (DD) acrescenta-se na sequência de pulsos de CP-MAS convencional um período em que o desacoplador fica desligado de forma a provocar um alargamento seletivo, por interação dipolar, dos sinais de C que possuem forte acoplamento dipolar com o ^1H .

A interação dipolar é inversamente proporcional a r^3 , onde r é a distância internuclear. Assim, C ligados diretamente a ^1H ($r \cong 0,11$ nm) apresentam acoplamento muito maior do que C com H somente na vizinhança ($r > 0,2$ nm) e essa diferença pode ser utilizada para diferenciar esses C. Entretanto, movimentos moleculares podem reduzir a intensidade do acoplamento dipolar e grupos com rápida rotação intramolecular, tais como CH_3 , podem não ter seus sinais alargados (Opella et al., 1979). Assim, a técnica de DD suprime seletivamente sinais de C protonados em estruturas com menor mobilidade. Esse tempo de espera com o desacoplador desligado pode ser variado, normalmente entre 20 e 120 μs , visando otimizar os sinais de interesse.

Adicionalmente, a técnica de ^{13}C CP-MAS apresenta limitações na análise quantitativa dos espectros devido às variações na eficiência de polarização entre os C em diferentes ambientes químicos (Preston, 1996). Logo, o grau de aromaticidade medido por ^{13}C -RMN, da forma frequentemente utilizada na literatura, pode estar sendo subestimada por não detectar corretamente os C aromáticos em estruturas condensadas. A técnica de DD, por sua vez, privilegia C não protonados e móveis (Opella et al., 1979), assim os C com acoplamento dipolar fraco, tais como aqueles não protonados de estruturas aromáticas condensadas, são facilmente detectados por essa técnica (Colnago et al., 1997; Saab et al., 1999) e esses dados podem ser utilizados para estimar-se o grau de humificação das substâncias húmicas.

3.10. Ressonância Magnética Nuclear no Estado Líquido e Experimentos 2D

A dissolução da amostra no solvente tem como vantagem o menor alargamento de sinais devido ao movimento Browniano além do favorecimento dos processos de relaxação tornando possível a obtenção de sinais mais finos. Em misturas complexas, no entanto, a interação de sinais dificulta a obtenção de espectros de boa resolução e a integração das áreas. Para quantificação das espécies de C presentes na matéria orgânica as técnicas em estado sólido são, portanto, mais utilizadas com a vantagem da possibilidade de uso de amostras não alteradas de solo, isto é, sem necessidade de extração e, conseqüentemente, possíveis alterações químicas e análise de artefatos. Contudo, a RMN em solução pode ser útil no caso de estudos da interação da matéria orgânica com espécies químicas orgânicas e inorgânicas. Além disso, a partir da observação da relação direta entre a massa molecular e os coeficientes de difusão de distintas espécies orgânicas foi possível, com o experimento bidimensional DOSY (**D**iffusion **O**rdere**d** **S**pectroscop**Y** no qual observa-se num eixo os deslocamentos químicos e no outro os respectivos coeficientes de difusão), identificar a natureza complexa e supramolecular da matéria húmica em solução.

Após uma escolha prévia de moléculas orgânicas presentes na matéria orgânica natural e o estabelecimento de sua relação com características desejadas do ambiente é possível utilizar com sucesso a técnica em solução para monitorar esses indicadores. O aumento dos campos magnéticos e o desenvolvimento das técnicas bidimensionais abriram novas possibilidades de análise e ampliaram a perspectiva de uso. Especialmente considerando a possibilidade dos acoplamentos CLAE-RMN (cromatografia líquida de alta performance – ressonância magnética nuclear). São mostrados aqui exemplos de

usos das técnicas uni e bidimensionais de RMN em solução. Apesar de pouco explorada pela agronomia a RMN em solução tem um potencial enorme para o entendimento de processos importantes que ocorrem no solo.

O passo mais crítico para análise de matéria orgânica natural do solo em RMN no estado líquido é, de acordo com Simpson (2001), o preparo da amostra. A presença de íons paramagnéticos induz perda de resolução e alargamento de sinais o que pode ser particularmente importante nas técnicas bidimensionais. A remoção desses íons é, portanto, fundamental. Algumas técnicas empregadas são o uso de agentes complexantes (4,5dihidróxi-1, 3-benzeno), tratamento com resina trocadora de cátions com Amberlite IR120, adição de KCl 0,03 mol L⁻¹ (Fan et al., 2000, Canellas et al. 2001, Simpson, 2001). Outro passo crítico é a escolha do solvente. Os mais usados são DMSO-d₆(dimetilsulfóxido deuterado) e D₂O/NaOD (água deuterada/hidróxido de sódio deuterado), sendo este último o mais usado, porém apresenta uma desvantagem pois é praticamente impossível preparar uma amostra de matéria orgânica humificada sem alguma contaminação de água e que produz o efeito conhecido como t1-noise (não relacionado a relaxação T₁). Além disso, alguns compostos como amidas e hidroxilas podem não ser vistos na presença de solventes aquosos deuterados. Em alguns casos, portanto, pode ser mais apropriado usar DMSO-d₆. Uma análise detalhada do modo de solubilização de substâncias húmicas por DMSO pode ser encontrada na revisão de Hayes (1985). Por fim, a concentração de amostras considerada ótima por Simpson (2001) para obtenção de experimentos homo e heteronucleares é de 100 mg de substâncias húmicas por mL.

3.11. Aplicações

Modificações nos ácidos húmicos isolados de solos provocados pela adição de resíduos de origem urbana (lodo da estação de tratamento de esgoto e composto de lixo urbano) foram estudadas por RMN ¹³C em solução que permitiu verificar uma clara diminuição nas espécies alquílicas e aumento de carbono em polissacarídeos (Canellas et al., 2002a). Modificações nas substâncias húmicas decorrentes de mudanças de manejo ou de uso do solo também podem ser monitoradas relativamente por RMN ¹³C em solução. Por exemplo, Canellas et al. (2002b) verificaram alterações na funcionalidade de ácidos húmicos isolados de solos altamente intemperizados (Argissolos e Latossolos) com a mudança de uso, i.e., de cana-de-açúcar para eucalipto; incluindo, principalmente, aumento de aromaticidade.

Um dos principais problemas agroambientais está relacionado à dinâmica do fósforo que em solos altamente intemperizados pode estar adsorvido especificamente os óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro e alumínio e, portanto, apresentar concentrações limitantes na solução do solo e limitar a produção. Por outro lado, a eutrofização de solos especialmente em áreas de plantio direto e uso de resíduos animais pode aumentar muito a concentração desse elemento nos solos e mananciais. O estudo das espécies de fósforo associadas a matéria orgânica natural pode ser facilitado pelo uso da RMN ³¹P em solução. Por exemplo, Busato et al. (2005) verificaram aumento significativo nas espécies mais lábeis de fósforo na matéria orgânica de um solo cultivado por longo tempo com cana-de-açúcar sem a queima dos resíduos durante a colheita em comparação com a área queimada. Anteriormente, Canellas et al. (2004) As espécies de fósforos encontradas na matéria orgânica em solos cultivados com leguminosas foram mais parecidas com as encontradas numa Mata adjacente do que com as espécies encontradas no solo cultivado com gramíneas. Esses estudos empregariam técnicas extremamente laboriosas e tediosas de fracionamento caso a RMN em solução não estivesse disponível.

Apesar de menos explorada a ¹H RMN em solução pode ser também utilizada para monitorar as mudanças na matéria orgânica do solo. Por exemplo, Clemente et al (2013) monitoraram as mudanças decorrentes da adição de folhas, caules e raízes na matéria orgânica do solo e das substâncias húmicas por ¹³C RMN no estado sólido e ¹H RMN em solução, respectivamente. As substâncias húmicas no solo incubado com folhas apresentaram maior quantidade de carbono alquílico enquanto no solo incubado com raízes a presença de compostos derivados da atividade microbiana foi maior. Claras implicações sobre as consequências de manejo do solo puderem ser obtidas incluindo aquelas relacionadas a de como aumentar a recalcitrância e a hidrofobicidade da matéria orgânica. Os espectros de ¹H RMN obtidos por Clemente et al. (2013) são mostrados na Figura 12.

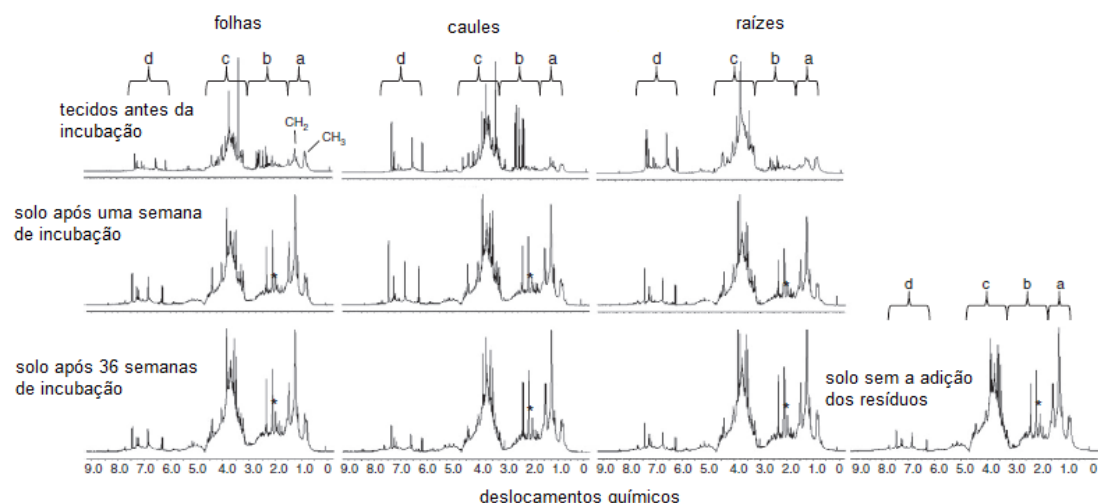


Figura 12. Espectros ^1H RMN em solução de diferentes tecidos de milho e das substâncias húmicas isoladas dos solos incubados por 1 e 36 semanas com os resíduos. Os espectros foram divididos nas seguintes regiões: (a) grupos metil e metilénos alifáticos de lipídios de alta e baixa massa molecular; (b) grupos metil e metilénicos alifáticos pertos de O e N, lipídios ou peptídeos; (c) O-álqulicos de açúcares ou ligninas; (d): sinais devidos a grupos aromáticos de ligninas ou proteínas. Os sinais de N-acetil que pode ser atribuído a peptidoglicanos ou quitinas também foram marcados (*) bem como os derivados de peptídeos (P1 e P2).

FONTE: Adaptada de Clemente et al. (2013)

Simpson (2002) foi capaz de demonstrar que as substâncias húmicas em solução são, na realidade, associações ou agregados de moléculas de massa molecular relativamente pequena. Essas associações podem ser facilmente rompidas pela adição de ácidos orgânicos (Figura 13).

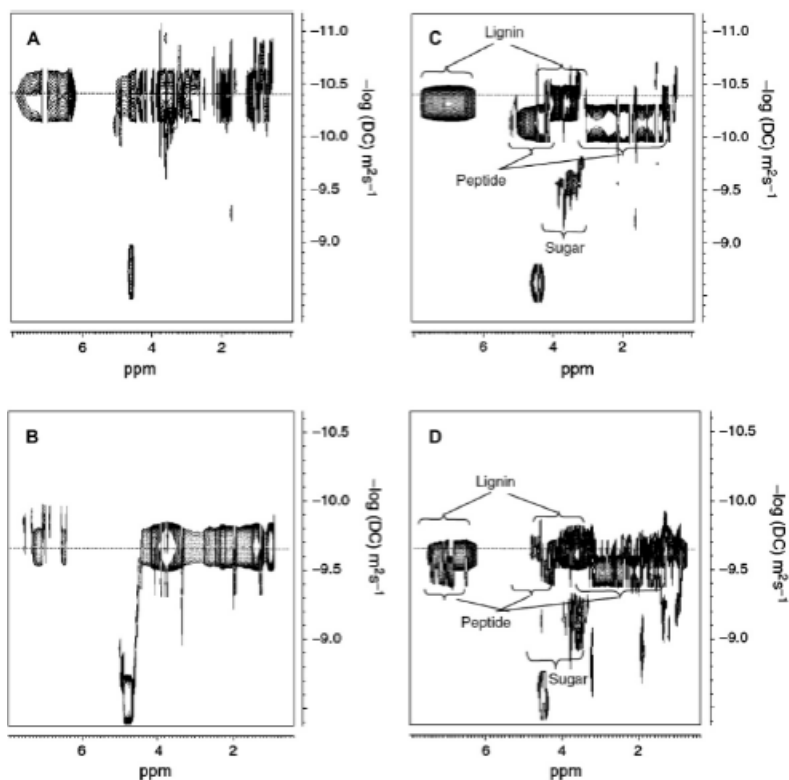


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H , DOSY, obtido a 500 MHz de uma amostra de ácido húmico (IHSS) preparada em D_2O a 133 mg/mL (A) e a 5 mg/mL (B) e após adição de 5 L de ácido acético (C e D). Antes da adição de ácido acético todos os componentes da MO difundem com aproximadamente o mesmo coeficiente de difusão indicando que as espécies estão agregadas. Depois da adição do ácido acético, os principais componentes da mistura (peptídeos, carboidratos e lignina) são separados de acordo com os seus coeficientes de difusão e estão na forma desagregada.

Para essa análise foi utilizado o experimento DOSY com duas concentrações diferentes de ácidos húmicos. Em ambas as concentrações, os coeficientes de difusão são semelhantes mostrando a associação de grupos funcionais tal qual como um polímero orgânico de uma macromolécula. Com a adição de ácido acético é promovido uma desagregação dos componentes da mistura resultando na formação de várias bandas discretas de difusão que estão correlacionadas com deslocamentos químicos consistentes as espécies mais abundantes nestas misturas tais como ligninas, ácidos graxos, carboidratos e peptídeos. Os tamanhos podem ser extrapolados a partir de comparações empíricas com coeficientes de difusão de compostos padrões e resultados estimaram massas moleculares na faixa de 200-600, 2000-2500 e 1000 Da para os diversos componentes das misturas. Muito abaixo dos milhões de Da das pseudo-macromoléculas húmicas estimadas por outras técnicas.

As técnicas bidimensionais permitiram (as mais usadas são apresentadas na Tabela a seguir) maior detalhamento sobre a estrutura da matéria orgânica em solução (Simpson, 2001) e tem sido utilizada também com sucesso para o monitoramento de ambientes pelo acompanhamento de moléculas traçadoras ou indicadoras (Simpson et al., 2011).

Tabela 2. Experimentos básicos em técnicas multidimensionais

EXPERIMENTOS HOMONUCLEARES: CORRELAÇÃO ENTRE ÁTOMOS IGUAIS ($^1\text{H}/^1\text{H}$)		
COSY	C orrelation S pectroscop Y	Acoplamento entre átomos de ^1H (até duas ou três ligações)
TOCSY	T otal C orrelation S pectroscop Y	Correlação entre todos os átomos de ^1H numa cadeia alquílica até que seja interrompida por um átomo de carbono quaternário
EXPERIMENTOS HETERONUCLEARES: CORRELAÇÃO ENTRE ÁTOMOS DIFERENTES ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$, $^1\text{H}/^{15}\text{N}$, $^1\text{H}/^{31}\text{P}$)		
HSQC	H eteronuclear S ingle Q uantum C oherence	Observa a correlação de pares de átomos diferentes ligados entre si
HMQC	H eteronuclear M ultiple Q uantum C oherence	Observa a correlação de pares de átomos diferentes ligados entre si
HECTOR	H eteronuclear C orrelation	Observa a correlação de pares de átomos diferentes ligados entre si
HMBC	H eteronuclear M ultiple B ond C orrelation	Acoplamentos multinucleares até duas ou três ligações
Experimentos de difusão: DOSY (D iffusion O rdered S pectroscop Y : observam-se deslocamentos químicos num eixo e os respectivos coeficientes de difusão no outro. Comparando com padrões é possível identificar diferentes compostos numa mistura		

Em nível molecular a RMN em solução é mais poderosa ferramenta de análise depois de escolhida a molécula alvo devido a sua versatilidade e possibilidade de acoplamento com técnicas de separação tais como os métodos cromatográficos (Simpson & Simpson, 2012). Por exemplo, Woods et al. (2011) aplicaram a cromatografia interação hidrofílica (HILIC) para separar a matéria orgânica dissolvido do rio Suwannee em 80 frações detectadas por RMN em solução. A técnica permitiu a identificação de componentes estruturais individualizados na matéria orgânica dissolvida (Figura 14). As técnicas convencionais de monitoramento de bioindicadores geralmente são muito trabalhosas e a simplificação decorrente de tratamento das amostras pode proporcionar perdas no entendimento das interações globais dessas moléculas indicadoras no ambiente estudado. A RMN permite uma visão holística do panorama físico-químico.

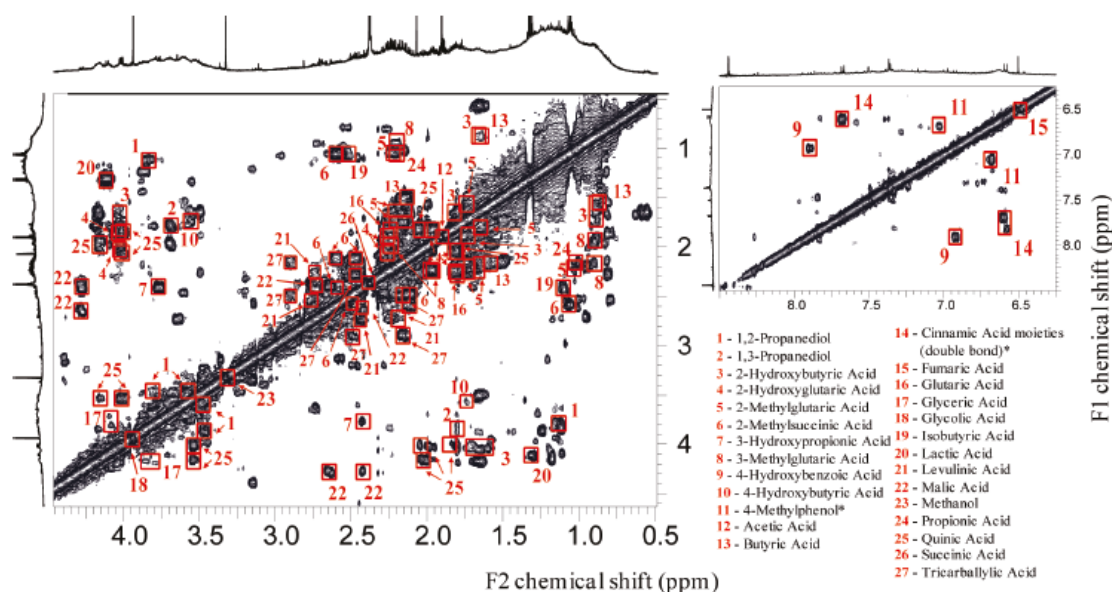


Figura 14. Espectros de RMN 2D COSY45 da fração simplificada HILIC (H09). Esquerda: Ampliação da região entre 0,5 até 4,5 ppm; direita: ampliação da região entre 6,3 até 8,5 ppm. Os assinalamentos foram a partir de base de dados.

A RMN em solução ainda tem muito a contribuir no entendimento dos principais processos que ocorrem no solo, pois ainda está no seu estágio inicial de desenvolvimento (Simpson et al., 2011). Porém será fundamental para o desenvolvimento das práticas que tornarão sustentáveis as atividades no solo.

LITERATURA RECOMENDADA

- Abragam, A., Bleaney, B. 1986. Electron paramagnetic resonance of transition ions. New York, Dover.
- Alberts, J.J., Schindler, J.E., Miller, R.W., Nutter, D.E. 1974. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. *Science*. 184, 895-897.
- Arshad, M.A., Ripmeester, J.A., Schnitzer, M. 1988. Attempts to improve solid-state carbon-13 NMR spectra of whole mineral soils. *Can. J. Soil Sci.* 68, 593-602.
- Atkins, P.W. 1998. Physical chemistry. 6th. ed. Oxford, Oxford University Press.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Vassalo, A.M., Wilson, M.A. 1990. Solid-state CP/MAS ¹³C NMR analysis of bacterial and fungal cultures isolated from a soil incubated with glucose. *Aust. J. Soil Res.* 28, 213-225.
- Baldock, J.A., Oades, J.M., Waters, A.G., Peng, X., Vassalo, A.M., Wilson, M.A. 1992. Aspect of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ¹³C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*. 16, 1-42
- Barančíková, G., Senesi, N., Brunetti, G. 1997. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids isolated from different Slovak soil types. *Geoderma*. 78, 251-266.
- Barton, D.H.R., Schnitzer, M. 1963. A new experimental approach to the humic acid problem. *Nature*, 198, 217-218.
- Blois, M.S.Jr., Brown, H.W., Mailing, J.E. 1961. Precision g-value measurements of free radicals of biological interest. In: Blois, M.S.Jr., Brown, H.W., Lemmon, R.M., Lindlom, R.O., Weissbluth, M. (Eds.) *Free radicals in biological systems*. New York, Academic. p. 117-131.
- Boyd, S.A., Sommers, L.E., Nelson, D.W., West, D.X. 1983. Copper(II) binding by humic acid extracted from sewage sludge: an electron spin resonance study. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47, 43-46.
- Bunce, N.J. 1987. Introduction to the interpretation of electron spin resonance spectra of organic radicals. *J. Chem. Educ.* 64, 907-914.
- Busato, JG, Velloso ACX, Canellas LP. Fósforo num Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo: II – análise de ácidos húmicos por RMN ³¹P. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 29: 945 - 953, 2005.
- Canellas LP, Espíndola JA, Guerra JGM, Teixeira MG, Velloso ACX, Rumjanek VM. Phosphorus analysis in soil under herbaceous perennial leguminous cover by nuclear magnetic spectroscopy. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*39: 589 - 596, 2004.
- Canellas LP, Santos GA, Guridi F, Rumjanek VM, Braz-Filho R. Aumento da resolução de espectros de RMN ¹³C de ácidos húmicos com uso de KCl 0,03 mol L⁻¹. *Química Nova*24: 131 - 132, 2001.
- Canellas LP, Santos GA, Rumjanek VM, Braz-Filho R, Guridi F. Structural features of humic acids from soils amended with urban organic residues: an elemental composition, NMR ¹³C and Py-GC/MS study. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 26: 333 - 341, 2002.
- Canellas LP, Velloso ACX, Rumjanek V, Guridi F, Olivares FL, Santos GA, Braz-Filho, R. Distribution of the humified fractions and characteristics of humic acids of an ultissol under cultivation of eucalyptus and sugar-cane. *Terra*20: 371 - 381, 2002.
- Carrington, A., McLachlan, A.D. 1967. Introduction to magnetic resonance. New York, Harper & Row.

- Catroux, G., Schnitzer, M. 1987. Chemical, spectroscopic, and biological characteristics of the organic matter in particle size fractions separated from an Aquoll. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51, 1200-1207.
- Cheshire, M.V., Berrow, M.L., Goodman, B.A., Mundie, C.M. 1977. Metal distribution and nature of some Cu, Mn and V complexes in humic and fulvic acid fractions of soil organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41, 1131-1138.
- Cheshire, M.V., McPhail, D.B. 1996. Hyperfine splitting in the electron spin resonance solution spectra of humic substances. *European J. Soil Sci.* 47, 205-213.
- Clemente JS, Simpson MJ, Simpson AJ, Yanni SF, Whalen JK. Comparison of soil organic matter composition after incubation with maize leaves, roots, and stems *Geoderma* 192: 86–96, 2013.
- Coelho Neto, J.A. 1992. Processamento de sinais de ressonância paramagnética eletrônica. Projeto de um sistema de varredura rápida para R.P.E. Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Colnago, L.A., Martin-Neto, L., Miyazawa, M., Vieira, E.M., Bonagamba, T.J., Panepucci, H. 1997. Estudo da razão E₄/E₆ e aromaticidade por RMN de C¹³ em estado sólido da AH de um Latossolo roxo. In: 2^a Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas (1997 : São Carlos). Anais... São Carlos, EMBRAPA-CNPDIA. p. 167.
- Conte, P., Piccolo, A., van Lagen, B., Buurman, P., de Jager, P.A. 1997. Quantitative aspects of solid-state ¹³C NMR spectra of humic substances from soils of volcanic systems. *Geoderma.* 80, 327-338.
- Dai, K.H., Johnson, C.E. 1999. Applicability of solid-state ¹³C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. *Geoderma.* 93, 289-310.
- Drago, R.S. 1992. Physical methods for chemists. 2nd ed. Orlando, Saunders.
- Drozd, J., Jezierski, A. 1994. Electron spin resonance studies on humus compounds isolated from soils contaminated by copper smelters. In: Senesi, N., Miano, T. (Ed.) *Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health.* Amsterdam, Elsevier. p. 1119-1124.
- Dudley, R.L., Fyfe, C.A. 1982. Evaluation of the quantitative reliability of the ¹³C CP/MAS technique for the analysis of coals and related materials. *Fuel.* 61, 651-657.
- Fan, T. W.-M., R. M. Higashi and A. N. Lanes. 2000. Chemical Characterization of a Chelator-Treated Soil Humate by Solution-State Multinuclear Two-Dimensional NMR with FTIR and Pyrolysis-GCMS, *Environ. Sci Technol.* 34, 1636-1646.
- Ferreira, J.A., Nascimento, O.R., Martin-Neto, L. 2001. Hydrophobic interactions between spin-label 5-SASL and humic acid as revealed by ESR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 35, 761-765.
- Filip, Z., Cheshire, M.V., Goodman, B.A., McPhail, D.B. 1985. The occurrence of copper, iron, zinc and others elements and the nature of some copper and iron complexes in humic substances from municipal refuse disposed in a landfill. *Sci. Total Environ.* 44, 1-16.
- Freitas, J.C.C., Bonagamba, T.J. 1999. Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear. Os Núcleo Atômicos e a RMN. Rio de Janeiro, AUREMN.
- Fründ, R., Haider, K., Lüdemann, H.-D. 1994. Impacts of soil management practices on the organic matter structure – investigation by CPMAS ¹³CNMR-spectroscopy. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157, 2935.
- Fründ, R., Haider, K., Lüdemann, H.-D. 1994. Impacts of soil management practices on the organic matter structure – investigation by CPMAS ¹³CNMR-spectroscopy. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 157, 2935.
- Gil, V.M.S., Geraldes, C.F.G.C. 1987. Ressonância Magnética Nuclear. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- Gonzalez-Vila, F.J., Lentz, H., Lüdemann, H.-D. 1976. FT-¹³C nuclear magnetic resonance spectra of natural humic substances. *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 72, 1063-1070.
- Goodman, B.A., Cheshire, M.V. 1975. The bonding of vanadium in complexes with humic acids: an electron paramagnetic study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39, 1711-1713.
- Goodman, B.A., Hall, P. L. 1994. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: Wilson, M.J. (Ed.) *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods.* London, Chapman e Hall. p. 173-225.
- Guggenberger, G., Christensen, B.T., Zech, W. 1994. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil: I. lignin and carbohydrate signature. *Eur. J. Soil Sci.* 45, 449-458.
- Günther, H. 1995. NMR spectroscopy - Basic principles, concepts, and applications in chemistry. 2nd ed. New York, Wiley.
- Hagaman, E.W., Chambers, R.R., Woody, M.C. 1986. Determination of the fraction of organic carbon observable in coals and coal derivatives measured by high-resolution solid state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. *Anal. Chem.* 58, 387-394.
- Hatcher, P.G., Schnitzer, M., Dennis, L.W., Maciel, G.E. 1981. Aromaticity of humic substances in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 1089-1094.
- Hemminga, M.A., Buurman, P. 1997. Editorial: NMR is soil science. *Geoderma.* 80, 221-224.
- Hu, W., Mao, J., Xing, B., Schmidt-Rohr, K. 2000. Poly(methylene) Crystallites in Humic Substances Detected by Nuclear Magnetic Resonance. *Environ. Sci. Technol.* 34, 530-534.
- Inbar, Y., Chen, Y., Hadar, Y. 1989. Solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy of composted organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1695-1701.
- Jezierski, A., Drozd, J., Jerzykiewicz, M., Chen, Y., Kaye, K.J. 1998. EPR in the environmental control: copper complexes and free radicals in soil and municipal solid waste compost. *Appl. Magn. Reson.* 14, 275-282.
- Jerzykiewicz, M., Drozd, J., Jezierski, A. 1999. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. *Chemosphere* 39, 253-268.
- Jezierski, A., Czechowski, F., Jerzykiewicz, M., Chen, Y., Drozd, J. 2000a. Electron paramagnetic resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal. *Spectrochim. Acta A* 56, 379-385.
- Jezierski, A., Czechowski, F., Jerzykiewicz, M., Drozd, J. 2000b. EPR investigation of structure of humic acids from compost, soil, peat and soft brown coal upon oxidation and metal uptake. *Appl. Magn. Reson.* 18, 127-136.
- Kinchesh, P., Powlson, D.S., Randall, E.W. 1995. ¹³C NMR studies of organic matter in whole soils: I. Quantitation possibilities. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 125-138.
- Kögel-Knabner, I., Zech, W., Hatcher, P.G. 1991. Chemical structural studies of forest soil humic acids: aromatic carbon fraction. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 241-247.
- Lakatos, B., Tibai, T., Meisel, J. 1977. EPR spectra of humic acids and their metal complexes. *Geoderma.* 19, 319-338.

- Mangrich, A.S., Vugman, N.V. 1988. Bonding parameters of vanadyl ion in humic acid from the Jucu river estuarine region, Brazil. *Sci. Total Environ.* 75, 235-241.
- Mangrich, A.S., Lermen, A. W., Santos, E. J., Gomes, R. C., Coelho, R. R. R., Linhares, L. F., Senesi, N. 1998. Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin presence in actinomycete melanins from soils. *Biol. Fertil. Soils.* 26, 341-345.
- Martin-Neto, L., Nascimento, O.R., Talamoni, J., Poppi, N.R. 1991. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. *Soil Sci.* 51, 369-376.
- Martin-Neto, L., Andriulo, A. E., Tragheta, D. G. 1994b. Effects of cultivation on ESR spectrum of organic matter from soil size fractions of a mollisol. *Soil Sci.* 157, 365-372.
- Martin-Neto, L., Vieira, E.M., Sposito, G. 1994a. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1867-1873.
- Martin-Neto, L., Rossel, R., Sposito, G. 1998. Correlation of spectroscopy indicators of humification with mean annual rainfall along a grassland climosequence. *Geoderma.* 81, 305-311.
- McBride, M.B. 1978. Transition metal bonding in humic acid: an ESR study. *Soil Sci.* 126, 200-209.
- Newman, R.H., Tate, K.R., Barron, P.F., Wilson, M.A. 1980. Towards a direct, non-destructive method of characterising soil humic substances using ^{13}C NMR. *J. Soil Sci.* 31, 623-631.
- Newman, R.H., Tate, K.R. 1984. Use of alkaline soil extracts for ^{13}C NMR characterization of humic substances. *J. Soil Sci.* 35, 47-54.
- Neyroud, J.A., Schnitzer, M. 1972. The chemistry of high molecular weight fulvic acid fractions. *Can. J. Chem.* 52, 4123-4132.
- Novotny, E.H., Martin-Neto, L. 2000. Factors affecting quantitative organic free radical analysis by EPR. In: 10th International Meeting of the International Humic Substances Society (2000 : Toulouse-França). *Anais... Toulouse, IHSS.* p. 85-90.
- Novotny, E.H., Martin-Neto, L. 2002. Effects from humidity and metal ions on the free radical analysis of peat humus. *Geoderma.* 106, 305-317.
- Olk, D.C., Cassman, K.G., Fan, T.W.M. 1995. Characterization of two humic acids fractions from a calcareous vermiculitic soil: implications for the humification process. *Geoderma.* 65, 195-208.
- Olk, D.C., Brunetti, G., Senesi, N. 1999. Organic matter in double-cropped lowland rice soils: Chemical and spectroscopic properties. *Soil Sci.* 164, 633-649.
- Oniki, T., Takahama, U. 1994. Effects of reaction time, chemical reduction, and oxidation, on ESR in aqueous solutions of humic acids. *Soil Sci.* 158, 204-210.
- Opella, S.J., Frey, M.H., Cross, T.A. 1979. Selection of nonprotonated carbon resonances in solid-state nuclear magnetic resonance. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 5854-5856.
- Parish, R.V. 1990. NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry. London, Ellis Horwood.
- Peersen, O. B., Wu, X., Kustanovich, I., Smith, S.O. 1993. Variable-amplitude cross-polarization MAS NMR. *J. Magn. Reson. A.* 104, 334-339.
- Piccolo, A. 2000. From humic supra-molecular self-associations to stable polymeric structures via enzymatic and biomimetic catalyses. In: 10th International Meeting of the International Humic Substances Society (2000 : Toulouse-França). *Anais... Toulouse, IHSS.* p. 295.
- Piccolo, A. 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166, 810-832.
- Pfeffer, P.E., Gerasimowicz, W.V., Piotrowski, E.G. 1984. Effect of paramagnetic iron on quantitation in carbon-13 cross polarization magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectrometry of heterogeneous environmental matrices. *Anal. Chem.* 56, 734-741.
- Poole, C.P. 1983. Electron spin resonance: A comprehensive treatise on experimental techniques. 2nd ed. New York, Wiley.
- Preston, C.M., Blackwell, B.A. 1985. Carbon-13 nuclear magnetic resonance for a humic and a fulvic acid: signal-to-noise optimization, quantitation, and spin echo techniques. *Soil Sci.* 139, 88-96.
- Preston, C.M., Dudley, R.L., Fyfe, C.A., Mathur, S.P. 1984. Effects of variations in contact times and copper contents in a ^{13}C CPMAS study of samples of four organic soils. *Geoderma.* 33, 245-253.
- Preston, C.M., Newman, R.H., Rother, P. 1994. Using CP-MAS NMR to assess effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil. *Soil Sci.* 157, 26-35.
- Preston, C.M. 1996. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. *Soil Sci.* 161, 144-166.
- Riffaldi, R., Schnitzer, M. 1972. Electron spin resonance spectrometry of humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 36, 301-305.
- Saab, S.C., Mello, N.C., Colnago, L.A., Conceição, M., Novotny, E.H., Martin-Neto, L. 1999. Anéis Aromáticos Condensados e Relação E_4/E_6 : Estudo de Ácidos Húmicos por ^{13}C NMR CPMAS Usando Desacoplamento Defasado. In: XXVII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (1999 : Brasília). *Anais... Brasília, EMBRAPA-Cerrados.* CD-ROM. Número: T044-7.
- Schmidt, M.W.I., Knicker, H., Hatcher, P.G., Kögel-Knabner, I. 1997. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with hydrofluoric acid (10 %). *Eur. J. Soil Sci.* 48, 319-328.
- Schnitzer, M., Skinner, S.L.M. 1969. Free radicals in soil humic compounds. *Soil Sci.* 108, 383-390.
- Schnitzer, M., Khan, S.U. 1978. *Soil Organic Matter.* Amsterdam, Elsevier.
- Schnitzer, M., Lévesque, M. 1979. Electron spin resonance as a guide to the degree of humification of peats. *Soil Sci.* 127, 140-145.
- Simpson, A.J. 2001. Multidimensional solution state NMR of humic substances: a practical guide and review. *Soil Sci.*, 166, 795-809.
- Simpson AJ, McNally DJ, Simpson MJ. NMR spectroscopy in environmental research: From molecular interactions to global processes. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 58 97-175, 2011.
- Simpson MJ, Simpson AJ. The Chemical Ecology of Soil Organic Matter: molecular constituents *J Chem Ecol* 38:768-784, 2012.
- Senesi, N. 1990. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. *Advances in soil science*, V.14. New York, Springer.
- Senesi, N., Bocian, D.F., Sposito, G. 1985. Electron spin resonance investigation of copper(II) complexation by soil fulvic acid. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49, 114-119.
- Senesi, N., Miano, T.M., Brunetti, G. 1996. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Piccolo, A. (Ed.) *Humic substances in terrestrial ecosystems.* Amsterdam, Elsevier. p. 531-593.
- Senesi, N., Steelink, C. 1989. Application of ESR spectroscopy to the study of humic substances. In: Hayes, M.H.B., MacCarthy, P., Malcolm, R.L., Swift, R.S. (Eds.) *Humic substances II. In search of structure.* Chichester, Wiley. p. 373-407.

- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C. 1991. Spectrometric identification of organic compounds. 5th ed. New York, Wiley.
- Smernik, R.J., Oades, J.M. 2000. The use of spin counting for determining quantitation in solid state ¹³C NMR spectra of natural organic matter. 1. Model systems and the effects of paramagnetic impurities. *Geoderma*. 96, 101-129.
- Sposito, G., Martin-Neto, L., Yang, A. 1996. Atrazine complexation by soil humic acids. *J. Environ. Qual.* 25, 1203-1209.
- Starsinic, M., Otake, Y., Walker Jr., P.L., Painter, P.C. 1984. Application of FTIR spectroscopy to the determination of COOH groups in coal. *Fuel*. 63, 1002-1007.
- Steelink, C., Tollin, 1962. Stable free radicals in soil humic acid. *Biochimica Biophysica Acta*, 59, 25-34.
- Title, R.S. 1963. Electron paramagnetic resonance spectra of Cr⁺, Mn²⁺ and Fe³⁺ in cubic ZnS. *Phys. Rev.* 131, 623-627.
- Veeman, W.S. 1997. Nuclear magnetic resonance, a simple introduction to the principles and applications. *Geoderma*. 80, 225-242.
- Weil, J.A., Bolton, J.R., Wertz, J.E. 1994. Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications. New York, Wiley.
- Wickman, H.H., Klein, M.P., Shirley, D.A. 1965. Paramagnetic resonance of Fe³⁺ in polycrystalline ferrichrome A. *J. Chem. Phys.* 42, 2113-2116.
- Wilson, M.A. 1987. NMR techniques and applications in geochemistry and soil chemistry. Oxford, Pergamon Press.
- Wilson, M.A. 1990. Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to organic matter whole soils. In: MacCarthy, P., Clapp, C.E., Malcolm, R.L., Bloom, P.R. (Ed.) *Humic substances in soil and Crop Sciences; Selected Readings*. Madison, American Society of Agronomy and Soil Science Society of America. p. 221-260.
- Woods GC, Simpson MJ, Koerner PJ, Napoli A, Simpson AJ. HILIC-NMR: Toward the Identification of Individual Molecular Components in Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 45: 3880–3886, 2011.

B. PIRÓLISE E REAÇÕES DE HIDRÓLISE E METILAÇÃO TERMICAMENTE ASSISTIDAS (TERMOQUEMÓLISE) PARA IDENTIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Luciano Pasqualoto Canellas

1. INTRODUÇÃO

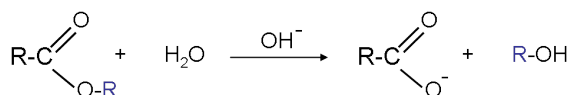
A pirólise consiste na degradação térmica da matéria em atmosfera inerte. É um método analítico termodegradativo muito útil na caracterização química de compostos e misturas complexas (Silvério et al., 2008). Com a transferência muito rápida de energia térmica para a amostra ocorre a perda de elétrons e a formação de radicais livres. A fragmentação do composto ocorre para estabilização do restante da estrutura e os fragmentos gerados podem ser úteis na identificação de estruturas químicas especialmente quando separadas por cromatografia gasosa e identificadas por espectrometria de massas (CG-MS). A técnica tem sido amplamente usada para a caracterização da matéria orgânica do solo (Sainz-Jimenez, 1996). O principal avanço no método na aplicação em matéria orgânica foi o uso de reações de hidrólise e metilação antes do aquecimento da amostra (Challinor, 1989, 1991). As reações de hidrólise e metilação termicamente assistidas (THM) ou termoquemólise (do inglês thermochemolysis) evitam as perdas de grupos COOH e OH durante a fase de transferência de energia térmica e diminuindo a produção de artefatos. Vários agentes alquilantes tem sido proposto para a termoquemólise das amostras. O mais usado continua sendo o hidróxido de tetrametil amônio (TMHA). Outro passo significativo na área foi desenvolvimento da termoquemólise off-line permitindo o uso de grande quantidade de amostras (gramas em vez de pouco miligramas) e aumentando a consistência da análise comparativa por métodos estatísticos. Por fim, apesar de rápido e capaz de identificar componentes moleculares presentes na matéria orgânica a tanto a pirólise como as reações de hidrólise e metilação termicamente assistidas necessitam da extração prévia da matéria orgânica e suas frações para obtenção de resultados confiáveis uma vez que a interação com a matriz mineral em amostras intactas de solo produz uma quantidade de artefatos indesejáveis especialmente reações de ciclização e formação de compostos aromáticos. Spaccini et al. (2013) propuseram o tratamento prévio de amostras com ácido fluorídrico antes das reações de hidrólise e metilação. A técnica é capaz de reduzir os problemas da interação com silicatos candidatando o método a avaliação direta da qualidade da matéria orgânica do solo.

2. FUNDAMENTOS

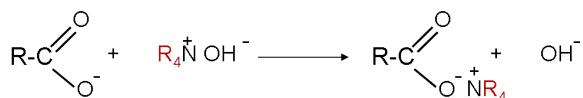
A pirólise é um método analítico térmico muito útil para estudo de amostras e misturas complexas tais como as que ocorrem na matéria orgânica no solo. A transferência de grande quantidade de energia térmica em frações de milissegundos sob atmosfera inerte retira elétrons da amostra produzindo radicais orgânicos. É gerada uma instabilidade pela perda de elétrons. As vibrações das ligações entre os átomos são afetadas e para estabilizar a estrutura ocorre a fragmentação e o rearranjo. Os fragmentos voláteis podem ser diretamente identificados por espectrometria de massas (Py-MS) ou ainda serem capturados e separados por cromatografia gasosa e, em seguida, identificados por espectrometria de massas (Py/GC-MS). A pirólise pode ser realizada em fornos ou em pirolizadores que transferem energia térmica por filamento aquecido por resistência ou por indução. Este processo é chamado de *flash* pirólise por indução térmica ou pirólise por *Curie-Point* na qual poucos microgramas (5 a 10 µg) de amostra são colocados no porta-amostra, a energia térmica (700°C) é rapidamente transferida sob alto vácuo e, dessa forma, os produtos analisados por espectrometria. É a chamada *flash* pirólise *on line*. O fundamento da técnica é, portanto, a produção de radicais livres e identificação dos produtos de reação térmica. Uma descrição detalhada do método e dos equipamentos pode ser encontrada em Bracewell et al. (1989).

A transferência rápida de grande quantidade de energia produz uma série de reações na amostra, especialmente a de descarboxilação e desidroxilação. Como os ácidos carboxílicos e as hidroxilas fenólicas e enólicas são os principais grupamentos funcionais responsáveis pela acidez da matéria orgânica, trata-se de uma questão pertinente. Challinor (2001) introduziu o pré-tratamento da amostra com um reagente capaz de hidrolisar ligações ésteres e éteres e, em seguida, metilar as posições geradas. A reação de hidrólise e metilação termicamente assistida (HMTA) ficou mais conhecida como *termoquemólise*. A amostra é, portanto, previamente tratada com o agente alquilante sendo o TMHA o mais utilizado (Figura 1) e, depois, submetida ao aquecimento.

Hidrólise Alcalina:



Formação de sais de amônio:



Dissociação térmica dos sais:

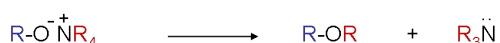
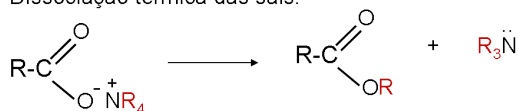


Figura 1. Mecanismo da hidrólise e metilação assistida termicamente com sais quaternários de amônio.

FONTE: Adaptado de Challinor (2001)

Além disso, foi desenvolvido o método *off-line*, no qual a reação entre a amostra e o agente alquilante ocorre em ampolas fechadas sob vácuo. Após o aquecimento a ampola é aberta e os produtos são capturados com solvente apropriado e analisados por métodos cromatográficos e espectrométricos (Hatcher et al., 1995). Quantidades maiores de amostras (20-30 mg) podem ser analisadas pois não são inseridas diretamente no probe pirolisador. Uma variação desse método de hidrólise e metilação termicamente assistida *off-line* foi popularizada por Grasset e Ambles (1998), que consiste na termoquemólise preparativa. Assim, grandes quantidades de amostras (1 a 2 g) são colocadas em barcos de quartzo e banhadas com 1 a 2 mL de TMAH 25% em metanol. Após a secagem, as amostras são transferidas para um reator tubular de vidro Pyrex que, por sua vez, é introduzido num forno com temperatura programada (Figura 2).



Figura 2. visão geral do dispositivo utilizado para reação preparativa de hidrólise e metilação termicamente assistida (termoquemólise preparativa *off-line*). As amostras são colocadas nos barcos de quartzo e inseridas no reator tubular. A temperatura do forno é controlada e o gás inerte de arraste conduz os compostos voláteis para os traps vidro contendo solvente orgânico e imersos em banho de gelo. Após a remoção do solvente os compostos são analisados.

A amostra é aquecida em atmosfera inerte proporcionada por um fluxo constante de gás inerte (normalmente hélio) que arrasta os produtos voláteis para fora do forno. Os produtos da termoquemólise são capturados em frascos contendo solventes (normalmente clorofórmio devido a facilidade de remoção) imersos em banho de gelo. O solvente é retirado sob baixa temperatura e os produtos então analisados com métodos apropriados.

Hatcher e Clifford (1994) verificaram que o TMAH é tão efetivo a 300°C tanto quanto a 700°C para a produção de produtos voláteis em amostras de ácidos húmicos (ésteres e diésteres metílicos de ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos carboxílicos aromáticos e metoxibenzenos), sugerindo que uma quantidade significativa de quebra de ligações acontece a temperaturas sub-pirolíticas. É mais apropriado denominar o processo como termoquemólise já que se usa temperaturas abaixo da pirólise convencional. Resultados de termoquemólise em baixas temperaturas (250, 300 e 400°C) são facilmente encontrados e de acordo com Spaccini et al (2009). Estas “baixas temperaturas” são suficientes para reduzir os rearranjos pirolíticos.

Embora o TMAH seja o agente derivatizante mais utilizados, outros reagentes têm sido estudados. Hidróxidos de tetraetil-, tetrapropil- ou tetrabutilamônio possibilitam a discriminação entre ácidos alquilados ou fenóis e grupamentos metílicos pré-existentes (Challinor, 1996; Guignard et al., 2000). Os acetatos de tetraalquilamônio (menos básicos que os hidróxidos) alquilam somente ácidos livres sem promover a hidrólise (Hardell & Nilvebrant, 1999; Grasset et al., 2002). O acetato de tetrametilamônio (TMAAc) pode substituir o TMAH devido a sua seletividade e condições mais suave de reação. O TMAAc foi usado pela primeira vez na termoquimólise por Hardell e Nilvebrant (1999). É seletivo para a metilação de ácidos livres sem alterar qualquer éster presente, uma vez que não reagem em condições de alcalinidade média diferente do TMAH, uma base muito forte, que hidrolisa os ésteres e metila os ácidos resultantes, bem como metila qualquer ácido livre presente. O estudo comparativo do tratamento da matéria orgânica natural aquática com sais de tetrametilamônio de diferente forças de basicidade foi realizado por Joll et al. (2004). Foram empregados além do TMAH e TMAAc, o carbonato de tetrametilamônio (TMACO₃) e brometo de tetrametilamônio (TMABr). Este último não foi efetivo como reagente termoquimolítico. O TMAAc em metanol produziu uma gama diferente de compostos em relação ao TMAH em metanol e TMACO₃ em água. Somente neste tratamento foi detectado a presença de compostos sulfurados e ésteres metílicos. Os autores propuseram um mecanismo para a formação destes metil-ésteres envolvendo a transesterificação com íon metóxido derivado do solvente (Figura 3) e concluíram que o uso do TMAAc em metanol na termoquimólise “*off-line*” preserva mais a informação estrutural da matéria orgânica que o uso do TMAH/MeOH ou TMACO₃/H₂O.

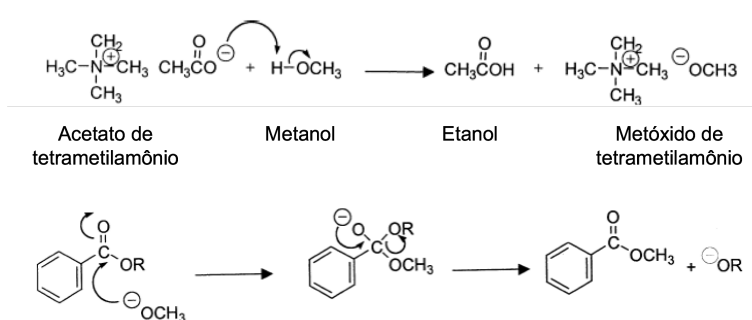


Figura 3. Mecanismos propostos por Joll et al., 2004 para a formação *in situ* de metóxido de tetrametilamônio e da transesterificação de ligações ésteres com o íon metóxido para produzir metil ésteres.

O isolamento de substâncias húmicas e a remoção de minerais são processos tediosos e muitas vezes alteram a natureza química dos compostos presentes. O uso de amostras intactas de solo sem a passagem por procedimentos de extração e a obtenção de resultados de forma rápida pela *flash* pirólise é tentador e vem sendo usado especialmente de forma relativa, comparando-se efeitos de uso e manejo na qualidade da matéria orgânica do solo (Hempling & Schulten, 1990). Uma limitação encontrada para determinação da natureza química das amostras intactas de solo por pirólise são as reações de ciclização e aromatização de compostos da matéria orgânica do solo induzidas pela presença das argilas. Faure et al. (2006) usaram compostos modelos e substâncias húmicas naturais e observaram a descarboxilação de ácidos alcanóicos durante a pirólise e produção de alcenos de cadeia mais curtas. Na presença de esmectita, foi observada uma intensa aromatização das amostras com geração de alquilbenzenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos durante a pirólise de alcanóis e, especialmente, de ácidos alcanóicos. A desidratação de álcoois catalisada por argilas do tipo 2:1 é uma reação já bem conhecida. O "embaralhamento" das estruturas dos alcenos produzidos e a ciclização e aromatização ocorrem na presença de esmectita. Os produtos são detectados, mas a descrição de como isso ocorre ainda não é muito claro. Foi demonstrado por Faure e colaboradores que a reação de hidrólise e metilação termicamente assistida reduz esse problema. Spaccini et al. (2013) demonstraram a eficiência do pré-tratamento de desmineralização de amostras solo com ácido fluorídrico para evitar a formação de artefatos antes das reações de hidrólise a metilação termicamente assistidas aumentando a capacidade de análise do método. Eles usaram solos de diferentes regiões da Itália (Turim ao norte, Piacenza na região Central e Nápoles no Sul da Itália) com composição mineralógica dominada por argilas do tipo 2:1 (clorita, vermiculita, esmectitas e minerais interstratificados) e 1:1 (caulinita). O ácido fluorídrico é eficiente para quebrar ligações Si-O e desmineralizar as amostras. Resta saber se em solos oxidicos a influência na pirólise é também acentuada.

A identificação dos produtos da pirólise em amostras complexas depende da eficiência da separação e da habilidade de interpretação dos espectros de massas. O mais comum, devido ao grande número produtos obtidos com as reações de hidrólise e metilação termicamente assistidas, é a comparação por semelhança com bibliotecas de espectros. Para tanto existe uma vasta literatura dos produtos de pirólise e termoquemólise dos principais biopolímeros presentes na matéria orgânica do solo e nas substâncias húmicas. A identificação de subprodutos de ligninas, ácidos graxos, carboidratos, derivados de proteínas e aminoácidos é a base para a interpretação e uso do método.

A lignina representa cerca de 20-35% da biomassa vegetal e são classificadas de acordo com a quantidade relativa dos monômeros guaiacila (G), siringila (S) e *p*-hidroxifenila (P), derivados dos álcoois coniferílico, sinapílico e *p*-cumarílico, respectivamente (Figura 4). As ligninas de gimnospermas são formadas quase exclusivamente de unidades de G, enquanto das angiospermas perenes estão constituídas por unidades de S e G e os três monômeros formam as ligninas das Poaceas, sendo o P o maior constituinte.

No procedimento termoquimiolítico de ligninas com TMAH, pela degradação química principalmente de ligações β -O-4 alquil-aril éter (Hatcher et al., 1995; Martin et al., 1995), são produzidos os monômeros metilados de unidades de *p*-hidroxifenol, guaiacila e siringila.

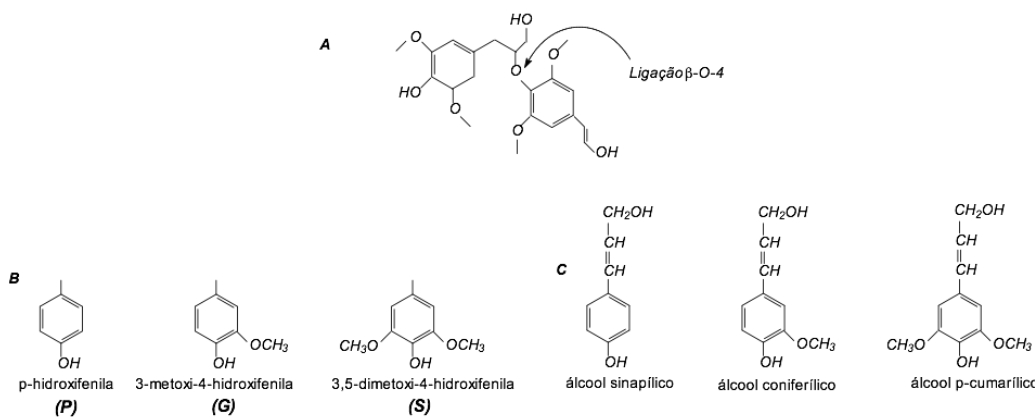


Figura 4. Ligação β -O-4 alquil-aril éter nas ligninas (A), monômeros de ligninas (B) e seus álcoois precusores (C).

FONTE: Adaptado de Abreu et al. (2009) e Canellas e Araújo (2005)

Baseando-se nos resultados obtidos com lignina natural e num dímero usado como modelo de lignina aliado a uma combinação de reagentes marcados com ^{13}C e deutério, para diferenciar as reações promovidas pelo TMAH e o solvente MeOH, Filley et al (1999) propôs um mecanismo de reação do TMAH apresentado na Figura 5. Os autores propõem um deslocamento intramolecular do grupamento β -fenóxi e a formação de dois intermediários epóxi-propano de guaiacila: o γ -hidroxi- α,β -epóxido e o α -hidroxi- β,γ -epóxido. O metóxido funciona com um nucleófilo para abrir o anel epóxido.

A termoquemólise “*off-line*” com TMAH de compostos usados como modelo de lignina que não contém grupamentos carboxilas, produzem quantidades significativas de produtos oxidados incluindo ácidos 4-metoxi e 3,4 dimetoxi benzóicos com seus ésteres metílicos. As reações de compostos aromáticos sem grupamentos carboxilas com TMAH podem produzir ácidos benzoicos (Hatcher & Minard, 1995).

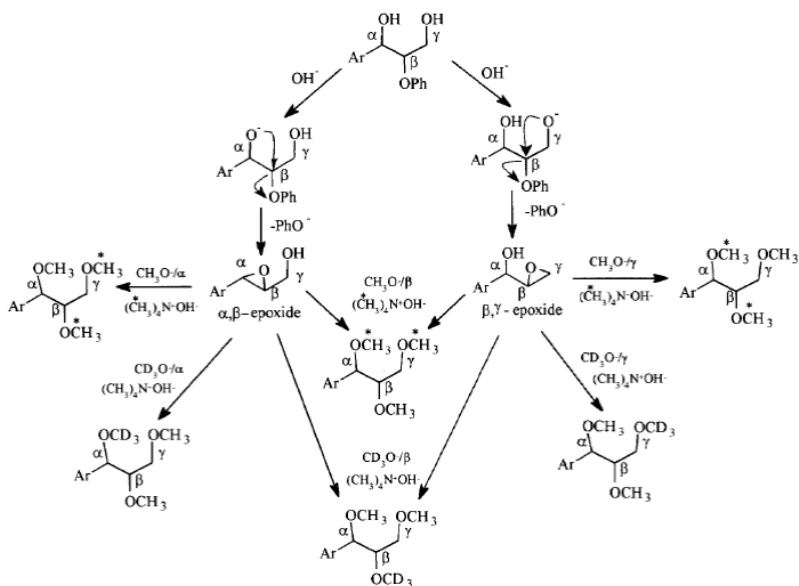


Figura 5. Mecanismo de reação de TMAH com dímero modelo de lignina.

FONTE: Filley et al. (1999)

Os lipídeos se encontram em todos os organismos vivos e são difíceis de definir estruturalmente. Eles são definidos operacionalmente como substâncias que, sendo insolúveis em água, podem ser extraídas com solventes orgânicos de baixa polaridade, como por exemplo: clorofórmio, éter, benzeno etc. Este fato faz com que dentro dos lipídeos se agrupem diferentes tipos de substâncias: graxas, esteróides, terpenos, ceras, entre outros. Os lipídeos podem ser compostos hidrofóbicos (não polares) ou anfipáticos (com substituintes não polares e apolares). Embora eles constituam uma classe bem definida de biomoléculas, em alguns casos podem ser encontrados em forma combinada com outras substâncias como os carboidratos e proteínas.

Os ácidos graxos se encontram em grandes quantidades nas células e tecidos de plantas e microrganismos. Eles são classificados de acordo com o número de átomos de carbono, o número e a posição das duplas ligações na cadeia de carbono e a presença de grupos funcionais. Os ácidos graxos podem ainda ser divididos em dois grupos: lineares ou ramificados. No estado livre só aparecem em traços, encontrando-se esterificados em estruturas lipídicas complexas. Na Tabela 1 são apresentados alguns dos ácidos graxos mais comuns no vegetal.

Nos ácidos graxos hidroxilados, as posições possíveis do grupamento hidroxila são α ou C_2 , β ou C_3 , ω ou carbono terminal da cadeia hidrocarbônica (oposto ao grupamento carboxila) e $(\omega-1)$ (Brondz, 2002). Goosens et al. (1986) atribuem os ácidos β -hidroxilados, que se encontram ligados por meio de ligações químicas lábeis por ataque ácido, às bactérias.

Segundo Brondz (2002), muitos dos ácidos graxos saturados de cadeia normal são amplamente distribuídos na natureza e com frequência encontrados nas bactérias. Existem três tipos de ácidos graxos saturados mono-ramificados, sendo eles: a série iso, com fórmula $(CH_3)_2CH(CH_2)_nCOOH$; a série anteiso, com fórmula $CH_3CH_2CHCH_3-(CH_2)_nCOOH$ e, a série anteiso que apresenta ramificação no meio da cadeia, com fórmula $CH_3(CH_2)_nCHCH_3(CH_2)_mCOOH$. Existe também os ácidos graxos mono-insaturados, sendo os de isomeria trans, preferencialmente de bactérias (Volkman et al., 1980). Os vários tipos de ácidos graxos encontrados em bactérias estão mostrados na Tabela 4 (Suzuki et al., 1993).

Tabela 1. Alguns dos ácidos graxos comuns (nas formas aniônicas) nos lipídeos.

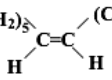
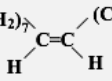
Nº de C	LIGAÇÃO DUPLA	NOME IUPAC (COMUM)	FÓRMULA MOLECULAR
12	0	Dodecanoato (Laurato)	$CH_3-(CH_2)_{10}-COO^-$
14	0	Tetradecanoato (Miristato)	$CH_3-(CH_2)_{12}-COO^-$
16	0	Hexadecanoato (Palmitato)	$CH_3-(CH_2)_{14}-COO^-$
18	0	Octadecanoato (Estearato)	$CH_3-(CH_2)_{16}-COO^-$
20	0	Eicosanoato (Araquidato)	$CH_3-(CH_2)_{18}-COO^-$
22	0	Docosanoato (Behenato)	$CH_3-(CH_2)_{20}-COO^-$
24	0	Tetracosanoato (Lignocerato)	$CH_3-(CH_2)_{22}-COO^-$
16	1	<i>cis</i> - Δ^9 -Hexadecenoato (Palmitoleato)	$CH_3-(CH_2)_5-\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}-(CH_2)_7-COO^-$ 
18	1	<i>cis</i> - Δ^9 -Octadecenoato (Oleato)	$CH_3-(CH_2)_7-\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}-(CH_2)_7-COO^-$ 
18	3	<i>cis</i> - $\Delta^{9,12,15}$ -Octadecatrienoato (Linolenato)	$CH_3CH_2(CH=CHCH_2)_3(CH)_6COO^-$
20	4	<i>cis</i> - $\Delta^{5,8,11,14}$ -Eicosatetraenoato (Araquidonato)	$CH_3(CH_2)_4(CH=CHCH_2)_4(CH)_2COO^-$

Tabela 2. Alguns dos diferentes ácidos graxos encontrados nas bactérias.

ÁCIDOS SATURADOS	
Cadeia linear	Ácido n-octadecanóico (n-18:0)
Iso-ramificado	Ácido 14-metil pentadecanóico (i-16:0)
Anteiso-ramificado	Ácido 14-metil hexadecanóico
Ácido ω -cíclico	Ácido ω -ciclohexilundecanóico
ÁCIDOS INSATURADOS E SEUS DERIVADOS	
Ácido monoenoico	ácido 11-octadecenóico (18:1)
Ácido polienoico	ácido 5,8,11,14,17-eicosapentaenoico
Ácido ciclopropano	ácido 11,12-metileno octadecanóico (ciclo-19:0)
Ácido 10-metil	ácido 10-metil octadecanóico (t-19:0)
HIDRÓXIÁCIDOS	
Ácido 3-hidróxi	ácido 3-hidróxidecanóico (3OH-10:0)
Ácido 2-hidróxi	ácido 2-hidróxihexadecanóico(2OH-16:0)

Lores et al. (2006) empregam o perfil de ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES, em inglês) na caracterização de diferentes esterco e, também, seus vermicompostos produzidos por diferentes espécies de minhocas (*Eisenia andrei*, *Eudrilus eugeniae* e *Lumbricus rubellus*). Os autores encontraram que os ácidos graxos 18:2 ω 6 e 20:4 ω 6 aumentam significativamente nos vermicompostos bovinos com as três espécies de minhocas. Os autores justificaram este fato pela ativação e proliferação de protozoários e de fungos, considerando que os ácidos graxos 18:2 ω 6 e 20:4 ω 6 são biomarcadores característicos de fungos e protozoários, respectivamente.

Ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) são liberados na termoquímica com TMAH da matéria orgânica e substâncias húmicas. Vecken et al. (1999) reportaram a contribuição significativa dos ácidos graxos C16, C18:1 e C18 em ácidos húmicos isolados de compostos de resíduos biológicos. Reveillé et al. (2003) mostraram que os ácidos graxos constituíam uma fração importante no cromatograma de íons totais de ácidos húmicos de lodos de esgoto apesar da extração exaustiva destes compostos nas amostras.

Os terpenos são hidrocarbonetos constituídos por unidades de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) e divididos em cinco grupos de acordo com o número de unidades de isopreno (C₅) em sua molécula. Assim, os monoterpênicos (C-10) com duas unidades; sesquiterpenos (C-15) com três; diterpenos (C-20) com quatro, triterpenos (C-30) com cinco, tetraterpenos com oito (C-40) e politerpenos (C-n) com n unidades de isopreno, respectivamente. As unidades de isopreno se unem formando estruturas lineares ou cíclicas. Na Figura 6 é mostrado a estrutura do isopreno e de alguns terpenoides. Nos vegetais são encontrados um grupo grande de terpenos, componentes de óleos essenciais das plantas, por exemplo, os monoterpênicos, geraniol, limoneno, mentol, principais componentes principais dos óleos do gerânio, limão e menta, respectivamente. O squaleno, precursor na biossíntese do colesterol, é um exemplo de triterpeno. Os carotenoides são estruturalmente hidrocarbonetos tetraterpênicos, e dos quais o mais importante é o β -caroteno, precursor da vitamina A.

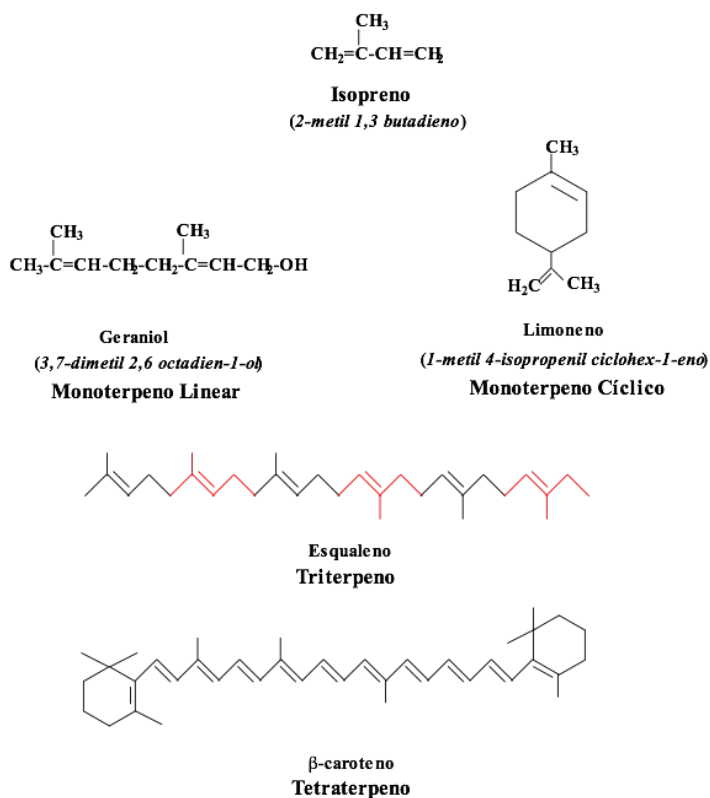


Figura 6. Estrutura da unidade de isopreno e alguns terpenoides.

Os esteroides são sintetizados a partir do isopreno; por isso podem ser incluídos dentro dos compostos terpenoides e são derivados do hidrocarboneto perhidrociclopentanofenantreno (Figura 7).

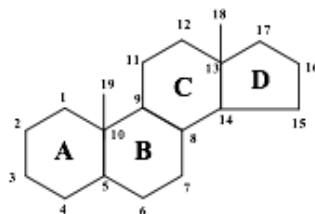


Figura 7. Estrutura do perhidrociclopentanofenantreno.

O colesterol é o esteroide mais abundante, sendo o maior componente nas membranas biológicas das células animais. O colesterol é membro de um subgrupo de esteroides que contém um grupamento hidroxila no C3 do anel A e uma cadeia ramificada de oito ou mais átomos de C no C17 (Figura 8). Nas plantas superiores, o colesterol aparece em raras ocasiões. Elas contêm outros tipos de esteróis chamados de fitoesteróis, entre os quais, o estigmasterol e o β-sitosterol (Figura 8).

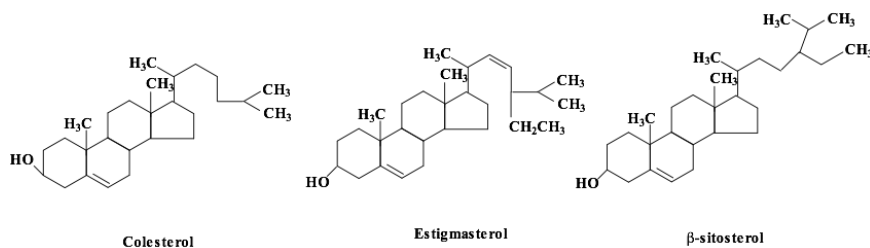


Figura 8. Estrutura química do esteroide: colesterol. (5-colesten-3β-ol) e os fitoesteroides: estigmasterol e β-sitosterol.

Os esteróis e triterpenos são os lipídeos mais abundantes nos tecidos das plantas (Bull et al., 2000; Nierop et al., 2003). Triterpenos tetracíclicos e pentacíclicos também são lipídios típicos nos tecidos de plantas (Otto & Simoneit, 2001). Os diterpenos tricíclicos, especialmente aqueles com esqueletos abietano, primarano e labdano, são os mais representativos dos diterpenoides naturais frequentemente encontrados nas resinas de várias plantas superiores das famílias *Coniferae* e *Leguminosae* (Pastorova et al., 1997; Cox et al., 2007).

Na termoquímica com TMAH de solos (Spaccini et al., 2009), compostos orgânicos (Spaccini et al., 2007) e ácidos húmicos (Spaccini & Piccolo, 2009) foram liberados os derivados éter ou éster metílicos dos diferentes compostos terpênicos, entre os quais os triterpenos tetracíclicos principalmente metil éter e éster de derivados metílico/etilico de colesteno-3-ol, os triterpenos pentacíclicos com estruturas básicas de ursano, lupeano e oleano e os diterpenos tricíclicos com esqueletos abietano e pimarano.

A cutina é um dos principais componentes da cutícula das plantas. São formadas basicamente por ω -hidroxiácidos e seus derivados interligados por meio de ligações éster, formando um poliéster polimérico de tamanho indeterminado. As duas famílias dos monômeros de cutina são compostas por C16 e C18. A família C16 consiste principalmente de ácido 16-hidroxi palmítico e os ácidos 9,16 ou 10,16 dihidroxipalmíticos. A família C18 consiste principalmente do ácido 18-hidroxioléico, ácido 9,10-epoxi-18-hidroxiesteárico e 9,10,18 trihidroxisteárico. (Holloway, 1982).

A suberina apresenta dois domínios, um poliaromático e um polialifático. Os domínios poliaromáticos estão localizados predominantemente na parede celular primária e os polialifáticos estão localizados entre a parede celular primária e na plasmalema. Presume-se que os dois domínios sejam interligados. A composição qualitativa e quantitativa exata de monômeros de suberina varia em diferentes espécies. Alguns monômeros alifáticos comuns incluem α -hidroxiácidos (principalmente o ácido 18-hidroxi-octadec-9-enóico) e α,ω -diácidos (principalmente o ácido octadec-9-ene-1,18-dióico). Os monômeros dos poliaromáticos são ácidos hidroxicinâmicos e derivados, como feruloiltiramina. Em adição aos componentes alifáticos e aromáticos, o glicerol tem sido relatado como um componente principal da suberina em algumas espécies. Propõe-se que a função do glicerol seja interligar monômeros alifáticos e, possivelmente, também ligar monômeros polialifáticos a poliaromáticos.

Del Rio & Hatcher (1998) empregaram a termoquímica com TMAH na análise de biopolíesteres alifáticos (cutinas, cutículas e suberina) isolados de diferentes plantas. Os principais compostos produzidos corresponderam a derivados metílicos de ácidos graxos de cadeia longa, ácidos graxos hidroxilados e ácidos α, ω alcenodíicos. Foi observado a isomerização de alguns ácidos graxos, evento que aumenta a complexidade de interpretação da mistura dos produtos obtidos (Hardell & Nilvebrant, 1999).

Polissacarídeos como celulose, hemicelulose e pectinas são constituintes da parede celular das células vegetais. A celulose é composta de unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4 e as hemiceluloses referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos. Já a pectina é um polímero do ácido galacturônico parcialmente esterificado com grupos metoxila. O amido é o polissacarídeo de reserva das plantas, e tal como a celulose, é constituída por unidades de glicose embora as ligações glicosídicas sejam do tipo α -1,4 e α -1,6.

Alguns autores têm reportado a ausência de picos derivados de carboidratos nos cromatogramas de íons totais de substâncias húmicas obtidos com TMAH, justificando este fato pela pouca sensibilidade desta técnica para estes compostos (Clifford et al., 1995; Chefetz et al., 2000). Não obstante, Fabbri e Helleur (1999) reportaram que a termoquímica com TMAH da celulose e amido produziu 1, 2, 4-trimetoxibenzeno enquanto Schwarzinger et al (2002) mostram que os parâmetros, como conteúdo de TMAH, temperatura e tempo de pirólise, devem ser otimizados a fim de revelar derivados de carboidratos nos cromatogramas de íons totais. Spaccini e Piccolo, (2007) avaliaram o conteúdo de C orgânico nas amostras de composto orgânico antes e depois da pirólise e verificaram que quase 50% do C orgânico permanece no resíduo sólido. Segundo eles a configuração atual dos parâmetros da termoquímica ($T= 400^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos) é altamente seletiva para ligninas e compostos alquílicos e reduz a identificação simultânea das unidades de carboidratos a partir de celulose.

As proteínas são polipeptídeos formados pela união sucessiva e covalente de aminoácidos através de ligações peptídicas. Tem sido isolado mais de duzentos aminoácidos de todas as fontes naturais, dos quais somente vinte são constituintes naturais das proteínas. Os vinte aminoácidos constituintes das proteínas têm o grupamento amino (NH_2) no $\text{C}\alpha$, ou seja, a unidade monomérica das proteínas são os ácidos α -amino carboxílicos.

Chiavari e Galletti (1992) sugeriram que os pirolisados de aminoácidos são resultados de reações de condensação intramolecular, homólises, formação de ligação peptídica e perda de dióxido de carbono. Hendricker e Voorhees (1998) realizaram a pirólise com TMAH de aminoácidos, peptídeos e oligopeptídeos e amostraram que a metilação ocorre nos grupamentos com unidades de hidrogênio acidícos (grupamentos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$). Os autores sugerem que, nessas condições, oligopeptídeos e aminoácidos formam dipeptídeos cíclicos com perda de água. A seguinte equação mostra o mecanismo de desidratação, o qual pode acontecer durante a pirólise de um dipeptídeo.

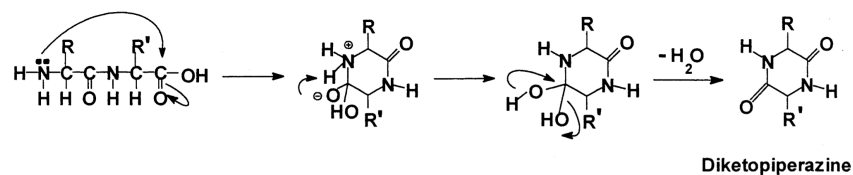


Figura 9. Mecanismo de desidratação do peptídeo durante a pirólise.

O primeiro passo envolve o ataque nucleofílico do grupamento amino terminal ao grupamento carbonila do seguinte resíduo. O intermediário formado perde água para formar dicetopiperazina. A sequência de aminoácidos no dipeptídeo determina a funcionalidade dos grupamentos R.

Na termoquimólise com TMAH de material húmico não se encontram resíduos de unidades de proteínas, peptídeos ou aminoácidos. Nos pirolisados, os compostos nitrogenados são encontrados em pequenas quantidades como compostos heterocíclicos e, geralmente, são reportados como miscelâneas (Peuravuori e Pihlaja, 2007). As principais estruturas heterocíclicas nitrogenadas apresentadas na termoquimólise de materiais húmicos reportadas na literatura são derivadas de pirrol, indol, imidazol e pirimidina (Figura 10).

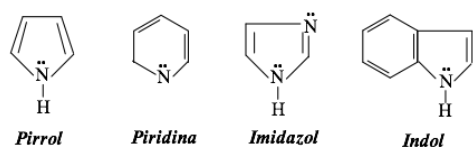


Figura 10. Compostos heterocíclicos de nitrogênio.

Numerosos trabalhos têm empregado esta técnica para melhorar o entendimento do processo de humificação, no solo ou na compostagem, perseguindo a biotransformação de entidades aromáticas a partir de derivados da lignina (Del Río et al., 1994; Chefetz et al., 2000; Spaccini e Piccolo, 2007; Spaccini et al., 2009), assim como também na caracterização do material húmico isolado de compostos com diferentes graus de maturação (Mikki et al., 1999; Amir et al, 2006; Spaccini e Piccolo, 2009).

Hatcher & Clifford, 1994 e Del Río et al. (1994) mostraram que a termoquimólise com TMAH de AH isolados do solo produz ésteres metílicos de ácidos metóxi, dimetóxi e trimetóxi benzeno carboxílicos e ésteres metílicos de ácidos graxos. Del Río et al. (1994) sugeriram a formação de unidades de ácido benzeno carboxílico durante o processo de coalificação. Mikki et al. (1999) observaram, com aumento do tempo de maturação no curso do compostagem, aumento na quantidade relativa de alquilbenzenos e diminuição na de alquilfenóis. Vecken et al. (1999) observaram que durante a compostagem aumenta, principalmente, a quantidade de compostos do tipo metoxifenóis com respeito aos outros compostos aromáticos sugerindo o aumento na solubilidade da lignina. Os autores também reportam a contribuição significativa dos ácidos graxos C16, C18:1 e C18 dos AH de composto de resíduos biológicos.

Amir et al (2006) sugerem mudanças estruturais nos AH nos diferentes estágios de compostagem, em comparação com a abundância relativa dos pirolisados obtidos em cada estágio. A abundância relativa (P_i), de cada um dos produtos da pirólise, pode ser calculada por meio da razão entre a área do pico correspondente e a somatória das áreas de todos os picos considerados no pirograma (Ayuso et al., 1996):

$$P_i = a_i \div S_a \quad \text{(Equação 1)}$$

onde, a_i é a área de cada pico no cromatograma.

Estes autores empregam também o índice de similitude (S_{ij}) para comparar os pirogramas de AH extraídos do lodo de esgoto em cada uma das etapas sucessivas de compostagem. O índice é calculado pela seguinte expressão:

$$S_{ij} = [\sum (P_i^k \div P_j^k)] \div n \quad P_i^k < P_j^k \quad \text{(Equação 2)}$$

onde: P^k é a bundância relativa de cada uma das unidades liberadas nos pirogramas i e j ; e n é o número de picos.

O índice de similitude (S_{ij}) compara dois pirogramas e fornece o grau de semelhança entre suas composições estruturais químicas (Ceccanti et al., 1986; Ayuso et al., 1996).

Dentro dos produtos mais abundantes liberados na termoquimiólise de material húmico (solo, composto ou vermicomposto e/ou AH isolados destas fontes) são encontrados os compostos aromáticos derivados de ligninas e compostos alquílicos derivados principalmente de lípideos: ácidos graxos, ω -hidroxi ácidos, hidroxiácidos de cadeia média, ácidos alcanodióicos, n-alcanos, diterpenóides e triterpenóides.

Os produtos clássicos liberados na termoquemólise de material húmico derivados de ligninas são geralmente os produtos oxidados das moléculas de di e tri metoxifenilpropano (Figura 11A) tais como: benzaldeído (P4, G4, S4); acetofenona (P5, G5, S5) e ácido benzóico (P6, G6, S6). Também são freqüentes os isômeros cis/trans de 1-(3,4-dimetoxifenila)-2-metoxietileno (G7, G8) e 1-(3,4,5-trimetoxifenila)-2-metoxietileno (S7, S8) apresentados na Figura 13 B, os enantiômeros de 1-(3,4-dimetoxifenila)-1,2,3-trimetoxipropano (G14, G15) e 1-(3,4,5-trimetoxifenila)-1,2,3 trimetoxipropano (S14, S15). O derivado P mais habitual e abundante é o 3-(4-metoxifenila) ácido 2-propenóico, que segundo Spaccini et al. (2009) pode resultar também da oxidação das unidades aromáticas de biopolímeros de suberina nos tecidos de plantas lenhosas.

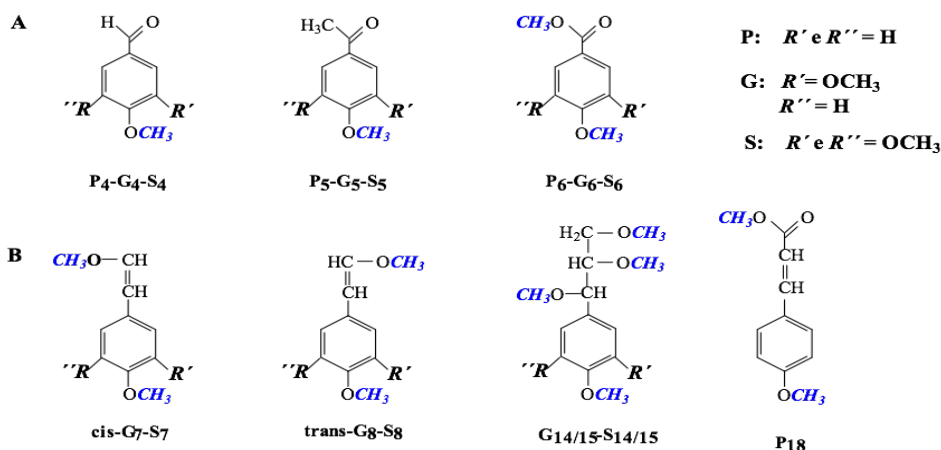


Figura 11. Produtos clássicos derivados de ligninas liberados na termoquemólise de material húmico, os grupamentos metila (em azul) derivam do TMAH.

FONTE: Adaptado de Spaccini et al. (2009)

Enquanto as formas ácidas e aldeídicas de G e S são o resultado da oxidação progressiva da lignina, os homólogos correspondentes com uma cadeia lateral metoxilada são indicativos de componentes de lignina não modificada, os quais mantêm a ligação intermolecular propiléter (Spaccini et al., 2009). A extensão da degradação da lignina pode ser estimada através de índices estruturais baseados nas quantidades relativas de produtos específicos derivados de G e S liberados na termoquimiólise (Hatcher et al., 1995). Chefetz et al. (2000) mostram que a razão dos compostos siringila/guaiacila (S/G) diminui sugerindo uma degradação preferencial das unidades S pelos microrganismos. Outros autores (Chefetz et al., 2002; Amir et al., 2006), não encontram mudanças significativas com este índice e utilizam outro índice para acessar ao estágio de degradação das ligninas: a razão ácido/aldeído (Ad/Al). Segundo Chefetz et al. (2002) um decrescimento no conteúdo de compostos de lignina e um aumento da razão Ad/Al decorrem do processo de humificação no solo. O índice Ad/Al é a razão da área do pico da estrutura ácida sobre a estrutura aldeídica correspondente, por exemplo: $G6/G4$ e $S6/S4$. Outro índice usado é Γ que corresponde à razão da área do pico da estrutura ácida sobre a soma das áreas dos picos dos isômeros treó/eritro ($\Gamma G = G6 \div [G14 + G15]$ e $\Gamma S = S6/[S14+S15]$, respectivamente. Ambos os índices são considerados como bons indicadores da transformação biooxidativa da lignina (Vane et al 2001b). A caracterização molecular durante diferentes estádios da compostagem foi realizada por Spaccini e Piccolo (2007) que aplicaram estes índices (Tabela 3) sugerindo, a partir dos dados da literatura (Vane et al., 2001b, Vane et al, 2003) para tecidos frescos e decompostos da madeira, uma decomposição avançada da lignina durante o primeiro período de compostagem. Neste trabalho o parâmetro ΓS não foi estimado pela coeluição cromatográfica de S15 com o pico intenso do hexadecanoato de metila. O conteúdo invariável de S e G e a presença de moléculas menos modificadas (G14/15 e S14/15) no composto final confirmam a estabilidade da lignina durante a compostagem. Spaccini et al (2009) também empregaram estes índices no seguimento de alterações moleculares da matéria orgânica de solos cultivados durante um ano com e sem adubação. Os autores sugeriram uma efetiva incorporação de moléculas de ligninas, sem degradar ou parcialmente modificada, na MOS a partir da diminuição observada nos índices estruturais do solo adubado.

Os principais e mais abundantes compostos alquílicos liberados na termoquemólise correspondem aos ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMEs) lineares ou ramificados, saturados ou não. Durante o processo de humificação o conteúdo destes compostos diminui embora persista uma vez estabilizado. A preservação seletiva destas moléculas hidrofóbicas tem

sido reconhecida entre os fatores principais que permitem a acumulação de compostos orgânicos recalcitrante no solo (Almendros & Sanz, 1991; Grasset e Amblés, 1998).

Tabela 3. Índices estruturais durante os estádios de compostagem (60, 90 e 150 dias)

ÍNDICES	60	90	150
Ad/Al G	3,8	4,1	4,3
Ad/Al S	5,0	4,9	5,1
Γ_G	2,9	2,8	3,0

FONTE: Adaptado de Spaccini e Piccolo (2007)

A natureza do ácido graxo permite conhecer a contribuição e origens deles na matéria orgânica. Desta forma, ácidos graxos de cadeias longas e de número par de átomos de C são a contribuição de biopoliésteres alifáticos e plantas superiores, respectivamente (Naafs et al., 2004). Autores como Amblés et al. (1994) e Naafs et al. (2004) sugerem que a presença marcada de FAME de número par sobre número ímpar de átomos de C indica a contribuição das plantas superiores nos compostos. No material humificado originado de composto é habitual a liberação de derivados dos ácidos palmíticos (C16), esteárico (C18) e oléico (C18:1), os quais são oriundos de organismos vivos ou deteriorados e de hidroxiácidos provenientes de cutina e/ou suberina e, também, de microrganismos. A participação direta da atividade microbiológica na incorporação de produtos ao material humificado é revelada pela detecção de FAMES de cadeia ramificada, destacando-se os ácidos iso-C15 e anteiso-C17. Outros compostos alquílicos que permanecem na matéria orgânica humificada e utilizados, às vezes, como biomarcadores do processo de humificação são os terpenos e esteróis.

Spaccini e Piccolo (2007) na caracterização de alterações moleculares de um composto a estágios crescentes de maturação (60, 90 e 150 dias) não encontraram mudanças significativas na quantidade e composição de diterpenos tricíclicos e triterpenos tetra e pentacíclicos. Nos pirolisados foram encontrados principalmente ácidos diterpênicos abiético, pimárico e isopimárico e seus produtos diagenéticos, tais como, derivados dos ácidos dehidroabiético e dehidroabietano e ácido labdano. Além disso, foram encontrados triterpenos tetracíclicos representados pelos éteres e ésteres de derivados metil/etil colesteno-3-ol e triterpenos pentacíclicos com estruturas ursano, lupeano e oleanano. No seguimento das alterações moleculares da matéria orgânica de solos cultivados durante um ano com e sem adubação, por meio da pirólise “*off-line*” com TMAH, Spaccini et al (2009) encontraram variações qualitativas e quantitativas significativas entre o solo adubado e o solo controle. Somente na matéria orgânica do solo adubado, eles encontraram pequenas, mas significativas quantidades de derivados di e triterpenóides cíclicos, sugerindo que a termoquimólise de amostras do solo pode ser útil na avaliação de mudanças na matéria orgânica. Derivados di e triterpenos são considerados como indicadores da entrada de plantas coníferas e angiospermas em ambientes marinhos e terrestres; portanto, começam a ser biomarcadores para traçar as fontes biológicas na matéria orgânica natural (Otto & Simoneit, 2002; Naafs et al., 2004).

Spaccini e Piccolo (2009) fizeram a caracterização dos ácidos húmicos isolados de composto de estádios crescentes de maturação (AH-60, AH-90 e AH-150 dias). Uma quantidade significativa de diterpenos tricíclicos e triterpenos tetra e pentacíclicos foram identificados entre os produtos da termoquimólise do AH-60. Nenhuma mudança quantitativa ou qualitativa foi encontrada na distribuição de lipídeos diterpenóides e triterpenóides liberados na termoquimólise do AH-90 e AH-150. Derivados de esteróis e triterpenóis tem elevada labilidade bioquímica e quando expostos à atividade microbiana são rapidamente degradados. A sua persistência no composto mais maduro sugere a incorporação estável dentro dos domínios hidrofóbicos protetores formados durante o processo de compostagem (Spaccini e Piccolo, 2009). Peuravuori e Pihlaja (2007) aplicam a termoquimólise com dois reagentes alquilantes, TMAH e TMAAc, no estudo das semelhanças e diferenças estruturais da matéria orgânica dissolvida e oito frações obtidas por HPSEC (cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão de tamanho). Os autores por meio da análise multivariada dos componentes principais (PCA) verificaram que todas as subfrações húmicas contém unidades estruturais similar sendo a quantidade relativa delas o fator de discriminação mais efetivo. Além de confirmar que as degradações pirolíticas dos materiais húmicos tratados com ambos os agentes derivatizantes são governadas, praticamente, pelo mesmo mecanismo.

As alterações na matéria orgânica durante o processo da vermicompostagem de dois resíduos (esterco de curral e torta de filtro) foi monitorada por Martinez-Balmori et al. (2013). Os autores verificaram a presença de derivados de ligninas especialmente os derivados do ácido fenilpropanóico, ácidos graxos de cadeia curta (identificados como ésteres metílicos) e alcanos, alcenos, terpenos e esteróides em menor quantidade (Figura 12). Foi identificado a presença de alcoóis de cadeia longa no vermicomposto de torta de filtro durante todo o processo, resultando em matéria orgânica de caráter mais hidrofóbico no final da vermicompostagem em relação ao vermicomposto de esterco de curral. No final da vermicompostagem de ambos os resíduos foi inoculado um microrganismo promotor do crescimento vegetal e após um ano

de armazenamento o vermicomposto da torta de filtro apresentou maior número de células viáveis desse microrganismo. O resultado foi atribuído a proteção de caráter hidrofóbico da matéria orgânica (Spaccini et al. 2000).

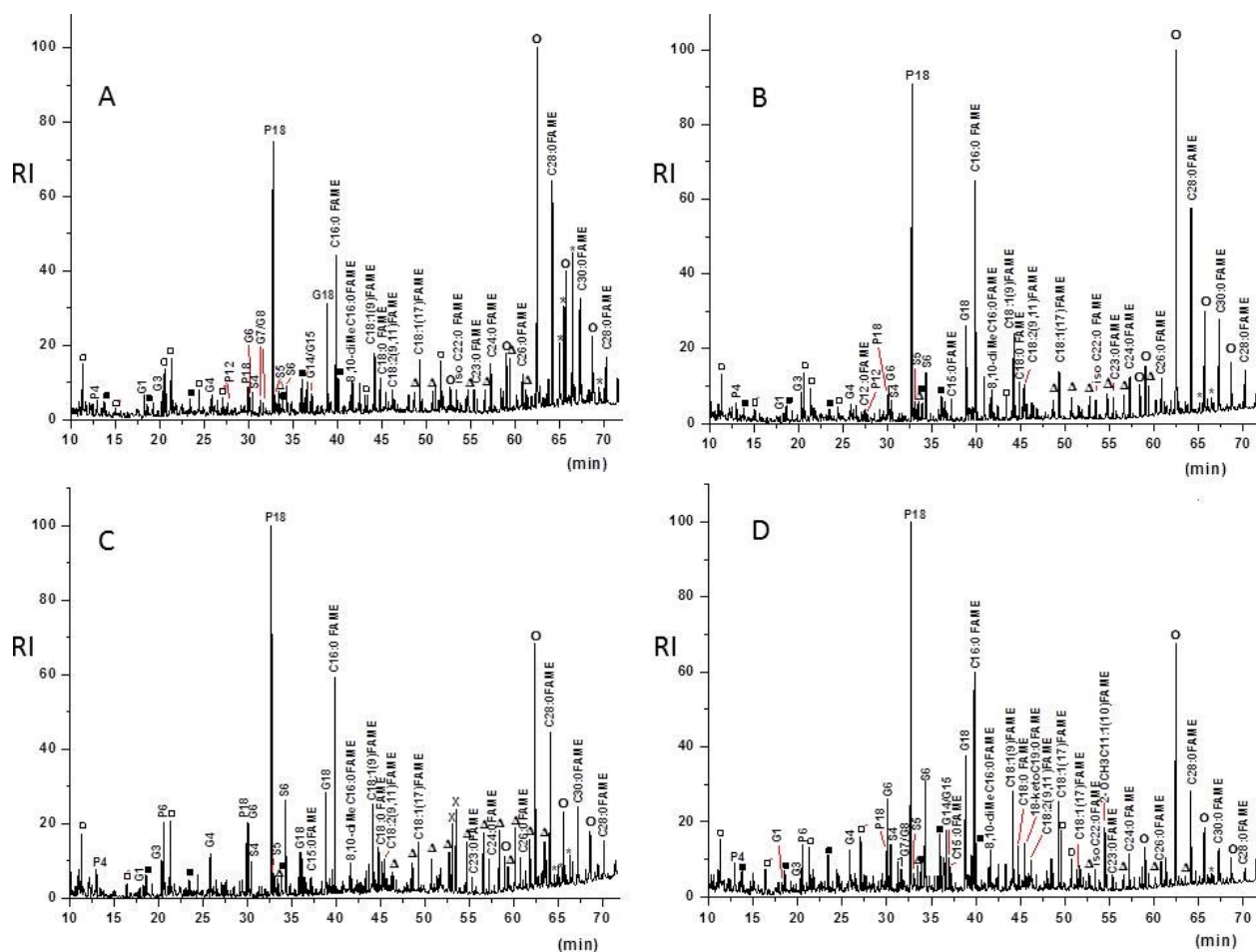


Figura 12. Cromatogramas de íons totais de vermicomposto da torta de filtro da indústria da cana aos 0 (A), 30 (B), 60 (C) e 90 (D) dias de maturação.

Uma série de trabalhos recentes apresentam dados da caracterização da matéria orgânica por pirólise em diferentes ambientes no Brasil (Buurman et al., 2013 e 2012; Buurman & Roscoe, 2011; Perobelli Ferreira et al., 2009 Ferreira et al., 2013). Um importante banco de dados sobre a natureza química da matéria orgânica de solos tropicais pode ser gerado com a aplicação da técnica.

LITERATURA RECOMENDADA

- Almendros G & Sanz J. Structural study on the soil humin fraction – boron trifluoride-methanol transesterification of soil humin preparations. *Soil Biology and Biochemistry* 23:1147-1154, 1991.
- Ambles A, Jambu P, Parlant E, Joffre J, Riffe C. Incorporation of natural monoacids from plant residues into a hydromorphic forest podzol. *European Journal Soil Science* 45: 175-182, 1994.
- Amir S, Hafidi M, Lemece L, Merlina G, Guisresse M, Pinelli E, Revel JC, Bailly JR, Ambles A Structural characterization of humic acids, extracted from sewage sludge during composting, by thermochemolysis–gas chromatography–mass spectrometry. *Process Biochemistry* 41: 410–422, 2006
- Ayuso M, Hernandez T, Garcia C, Pascual JA. Biochemical and chemical structural characterization of different organic materials used as manures. *Bioresource Technology* 57: 201–207, 1996.

- Brondz I. Development of Fatty Acid Analysis by High-Performance Liquid Chromatography, Gas Chromatography, and Related Techniques – Review. *Analytica Chimica Acta* 465: 1-37, 2002.
- Bull ID, Nott CJ, van Bergen PF, Poulton PR, Evershed RP. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments V. The fate of lipids in different long-term experiments. *Organic Geochemistry*, 31: 389-408, 2000.
- Buurman P, Vidal-Torrado P, Millani Lopes J. The podzol hydrosquence of Itaguare (São Paulo, Brazil). 2. Soil organic matter chemistry by Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Soil Science Society America Journal* 77:1307-1318, 2013.
- Buurman P, Vidal-Torrado P, Martin-Neto L. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry characterization of humic acids in coastal spodosols from Southeast Brazil. *Soil Science Society America Journal* 76:961-971, 2012.
- Buurman P & Roscoe R. Different chemical composition of free light, occluded light and extractable SOM fractions in soils of Cerrado and tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil A Pyrolysis GC/MS study. *European journal of Soil Science* 62:253-266, 2011.
- Canellas LP, Santos AG, Guridi F, Rumjanek V, Bastos R. Compostos heterocíclicos nitrogenados em ácidos húmicos extraído de composto de resíduo sólido urbano. *Floresta e Ambiente* 6 :1-7, 1999.
- Canellas LP, Moraes AA, Rumjanek VM, Garcia MR, Guridi F, Santos, G de A, Braz-Filho, R. Structural features of humic acids isolated from soils amended with urban organic residues: elemental composition, ¹³C NMR and Py-GC/MS analysis. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 26:333-341, 2002.
- Canellas LP & Santos G de A. Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes-RJ. (2005).
- Canellas LP, Santos GA, Rumjanek VM, Braz-Filho R, Guridi F. Structural features of humic acids from soils amended with urban organic residues: an elemental composition, NMR ¹³C and Py-GC/MS study. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 26: 333-341, 2002.
- Canellas LP, Santos GA, Moraes AA, Rumjanek VM. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos sólidos urbanos II. métodos termodegradativos (pirólise acoplada à cromatografia gasosa -espectrometria de massas). *Revista Brasileira de Ciência do Solo* 24: 751-757, 2000.
- Canellas LP, Olivares FL, Rumjanek VM, Santos GA. Métodos Complementares. In: *Fundamentos da Matéria orgânica do Solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*, 2008, p. 277-289.
- Challinor JM. Review: the development and application of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61: 3-34, 2001.
- Chefetz B, Chen Y, Clapp CE, Hatcher PG. Characterization of organic matter in soils by thermochemolysis using tetramethylammonium hydroxide (TMAH) *Soil Science Society America Journal* 64:583-589, 2000.
- Clifford DJ, Carson DM, McKinney DE, Bortiatynsky JM, Hatcher PG. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plant: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH), *Organic Geochemistry* 23:169-175, 1995.
- Challinor JM. A pyrolysis-derivatization-gas chromatography technique for the structural elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 16:323-333, 1989.
- Challinor JM. Structure determination of alkyd resins by simultaneous pyrolysis methylation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 18:233-244, 1991.
- Ceccanti B, Alcaniz-Baldellou JM, Gispert-Negrell M, Gassiot-Matas M. Characterization of organic matter from two different soils by pyrolysis-gas chromatography and isoelectric focusing. *Soil Science* 142:83-90, 1986.
- Challinor JM. A pyrolysis/derivatization-gas chromatograph technique for the elucidation of some synthetic polymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 16:323-333, 1989.
- Challinor JM. A rapid simple pyrolysis-derivatization-gas chromatography-mass spectrometry method for profiling of fatty acids in trace quantities of lipids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 37:185-197, 1996.
- Challinor JM. Review: the development and applications of thermally assisted hydrolysis and methylation reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 61: 3-34, 2001.
- Chefetz B, Chen Y, Clapp E, Hatcher PG. Characterization of organic matter in soils by thermochemolysis using tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Soil Science Society America Journal* 64: 583-589, 2000.
- Chefetz B, Tarchitzky J, Deshmukh AP, Hatcher PG, Chen Y. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of in agricultural soil. *Soil Science Society America Journal*, 66:129-141, 2002.
- Clifford DJ, Carson DM, McKinney DE, Bortiatynski JM, Hatcher PG. A new rapid technique for the characterization of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23:169-175, 1995.
- Chiavari G & Galletti GC. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 24:123-137, 1992.
- Cox RE, Yamamoto S, Otto A, Simoneit, BRT. Oxygenated di- and tricyclic diterpenoid of southern hemisphere conifers. *Biochemical Systematics and Ecology*, 35:342-362, 2007.
- Bracewell JM, Haider K, Larter SR, Shulten H-R. Thermal degradation relevant to structural studies of humic substances. In Hayes MHB, MacCarthy P, Malcolm RL, Swift RS (Eds). *Humic Substances II in search of structure*. John Wiley and Sons, 181-253, 1989.
- De Leeuw JW e Baas WJ. The behaviour of esters in the presence of tetramethylammonium salts at elevated temperatures; flash pyrolysis or flash chemolysis? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 26, 175-184, 1993.
- Del Rio JC, Gonzalez-Vila FJ, Martin F, Verdejo T. Characterization of humic acids from low-rank coals by ¹³C NMR and pyrolysis-methylation. Formation of benzenecarboxylic acid moieties during the coalification process. *Organic Geochemistry* 22:885-891, 1994.
- Del Rio JC & Hatcher PG. Analysis of aliphatic biopolymers using thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 29:1441-1451, 1998.
- Fabbri, D & Helleur R. Characterization of the tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis products of carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 49: 277-293, 1999.
- Faure P, Schlepp L, Mansuy-Huault, Elie M, Jardé E, Pletier M. Aromatization of organic matter induced by the presence of clays during flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) A major analytical artifact. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75:1-10, 2006
- Ferreira F, Vidal-Torrado P, Oter XL, Buurman P. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids. *Journal of Soils and Sediments* 13:253-264, 2013.
- Filley TR, Minard, RD, Hatcher, PG. Tetramethylammonium hydroxide (TMAH) thermochemolysis: proposed mechanisms based upon the application of ¹³C-labeled TMAH to synthetic model lignin dimer. *Organic Geochemistry* 30:607-621, 1999.

- Gonzalez-Vila FJ, Almendros G, Madrid F. Molecular alterations of organic fractions from urban waste in the course of composting and their further transformation in amended soil. *Science Total Environment*, 236:215–29, 1999.
- Grasset L, Guignard C, Amblès A. Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetramethylammonium acetate. *Organic Geochemistry* 33:181–188, 2002.
- Grasset L & Amblès A. Structural study of soil humic acids and humin using a new preparative thermochemolysis technique. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47:1–12, 1998.
- Guignard C, Lemee L, Amblès A. Structural characterization of humic substances from an acidic peat using thermochemolysis techniques. *Agronomie* 20: 465–475, 2000.
- Hardell HL, Nilvebrant NO. A rapid method to discriminate between free and esterified fatty acids by pyrolytic methylation using tetramethylammonium acetate and hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 52:1–14, 1999.
- Hempling R, Schulten H-R. Chemical characterization of the organic matter in forest soils by Curie Point pyrolysis-CG/MS and pyrolysis-field ionization mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 15:131-145, 1990.
- Hatcher PG & Clifford DJ. Flash pyrolysis and in situ methylation of humic acids from soil. *Organic Geochemistry* 21:1081–1092, 1994.
- Hatcher PG & Minard RD. Comment on the origin of benzenecarboxylic acids in pyrolysis methylation studies. *Organic Geochemistry*, 23:991–994, 1995.
- Hatcher PG, Nanny MA, Minard RD, Dible, SD, Carson DM. Comparison of two thermochemolytic methods for the analysis of lignin in decomposing gymnosperm wood: the CuO oxidation method and the method of thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH). *Organic Geochemistry* 23:881–888, 1995.
- Hendricker AD, Voorhees KJ. Amino acid and oligopeptides analysis using curie-point pyrolysis mass spectrometry with in situ thermal hydrolysis and methylation: mechanistic considerations. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 48:17–33, 1998.
- Joll CA, Huynh T, Heitz A. Off-line tetramethylammonium hydroxide thermochemolysis of model compound aliphatic and aromatic carboxylic acids: Decarboxylation of some ortho- and/or parasubstituted aromatic carboxylic acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70:151-167, 2003.
- Joll CA, Couton D, Kagi RI. Comparison of reagents for off-line thermochemolysis of natural organic matter. *Organic Geochemistry* 35:47–59, 2004.
- Lores M, Gómez-Brandón, Pérez-Díaz D, Domínguez, J. Using FAME profiles for the characterization of animal wastes and vermicomposts *Soil Biology and Biochemistry* 38 2993–2996, 2006.
- Martín F, González-Vila FJ, del Río JC, Verdejo T. Pyrolysis derivatization of humic substances, 1. Pyrolysis of fulvic acids in the presence of tetramethylammonium hydroxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 28:71-80, 1994.
- McKinney DE, Carson DM, Clifford DJ, Minard RD, Hatcher PG. Off-line thermochemolysis versus flash pyrolysis for the in situ methylation of lignin: is pyrolysis necessary? *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 34:41-46, 1995.
- Miikki V, Hänninen K, Knuutinen J, Hyötyläinen J. Pyrolysis of humic acids from digested and composted sewage sludge. *Chemosphere* 38:247–253, 1999.
- Naafs DFW, van Bergen PF, de Jong MA, Ooninx A, de Leeuw JW. Total lipid extracts from characteristic soil horizons in a podzol profile. *European Journal of Soil Science* 55: 657–669, 2004.
- Nierop KGJ, Naafs DFW, Verstraten JM. Occurrence and distribution of ester-bound lipids in Dutch coastal dune soils along a pH gradient. *Organic Geochemistry* 34: 719-729, 2003.
- Otto A & Simoneit BRT. Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 65:3505–3527, 2001.
- Pastorova I, van der Berg KJ, Boon JJ, Verhoeven JW. Analysis of oxidized diterpenoid acids using thermally assisted methylation with TMAH. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 43: 51–57, 1997.
- Perobelli Ferreira F, Buurman P, Macias F, Otero XL, Boluda R. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of soil organic matter extracted from a Brazilian mangrove and Spanish salt marshes. *Soil Science Society America Journal* 73:841-851, 2009.
- Peuravuori J & Pihlaja K. Advanced TMAH and TMAAc thermochemolysis–pyrolysis techniques for molecular characterization of size-separated fractions from aquatic dissolved organic matter. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 389:475–491, 2007.
- Réveillé V, Mancuy L, Jardé E, Garnier-Sillan E. Characterization of sewage sludge derived organic matter: lipids and humic acids. *Organic Geochemistry*, 34:615–627, 2003.
- Sainz-Jimenez C. Application of pyrolysis-Gas chromatography/mass spectrometry to soil chemistry. p.65-84. 15th world Congress of Soil Science Acapulco, Mexico, July 10-16, 1994. Volume 3a: Commission II: Symposia.
- Spaccini R, Piccolo A, Haberhauer G, Gerzabek MH. Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by ¹³C distribution and CPMAS-NMR spectra. *European Journal of Soil Science* 51: 583–594, 2000.
- Schwarzinger C, Tanczos I, Schmidt H. Levoglucosan, cellobiose and their acetates as model compounds for the thermally assisted hydrolysis and methylation of cellulose and cellulose acetate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62: 179–196, 2002.
- Silvério F, Barbosa LC, Pilo-Veloso D. A pirólise como técnica analítica. *Química Nova*, Vol. 31:1543-1552, 2008.
- Spaccini R & Piccolo A. Molecular characterization of compost at increasing stages of maturity. 2. Thermochemolysis-GC-MS and ¹³C-CPMAS-NMR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55:2303–2311, 2007.
- Spaccini R, Song XS, Cozzolino V, Piccolo A. Molecular evaluation of soil organic matter characteristics in three agricultural soils by improved off-line thermochemolysis: The effect of hydrofluoric acid demineralisation treatment. *Analytica Chimica Acta* 802:46-55, 2013.
- Spaccini R, Sannino D, Piccolo A, Fagnano M. Molecular changes in organic matter of a compost-amended soil. *European Journal of Soil Science*, 60: 287-296, 2009.
- Suzuki K, Goodfellow M, O'Donnell AG. Cell envelopes and classification. In *Handbook of new bacterial systematics*, Goodfellow M & O'Donnell AG (Eds). Academic Press, London:195-250, 1993.
- Vane CH, Drage TC, Snape CL. Biodegradation of oak (*Quercus alba*) wood during growth of the shiitake mushroom (*Lentinula edodes*): a molecular approach. *Journal Agriculture Food Chemistry* 51:947-956, 2003.
- Vane CH, Martin SC, Snape CE, Abbott GD. Degradation of lignin in wheat straw during growth of the oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*) using off-line thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxyde and solid state ¹³C NMR. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 49: 2709-2716, 2001.
- Volkman JK, Johns RB, Gillan FT, Perry GJ, Bavor Jr HI. Microbial Lipids of an Intertidal Sediment – I. Fatty Acids and Hydrocarbons. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44:1133-1143, 1980.

Substância Húmicas...

Estimado leitor, após a apresentação dessas poderosas, e complexas, ferramentas para o estudo da matéria orgânica do solo, penso ser apropriado, seguindo o preceito de Voltaire ("defina seus termos"), iniciar com um pouco de etimologia como epílogo e prelúdio dos próximos capítulos dessa empolgante história:

Homem – Humanos – Humanidade

Do latim *homo* (*Homo sapiens*, humanidade), cuja etimologia é **húmus**, solo, terra fértil!

Segundo alguns autores, derivou do hebraico: Adão, Adam, em hebraico, "criatura humana feita de terra", que provém de *adamá*, que quer dizer terra, Mãe-Terra, e que em latim, por sua vez, seria *homo* (solo, solo fértil). De acordo à Wikipedia: 'A palavra "humano" em si vem do latim *humanus*, um cognato adjetivo para *homo*, que se acredita ter sido derivada de uma palavra proto-indo-européia para "terra".

E vamos adiante: em latim *humilis* era o homem que se inclinava para a terra (*quasi acclinans humo*), daí humilde...

E assim húmus, húmicos etc. que remetem à terra fértil e à própria humanidade. Matéria orgânica do solo como indicadora de fertilidade. Terra fértil, rica em matéria orgânica; sendo a fração mais abundante desta as substâncias húmicas, por isso os termos húmus, húmicos, todos com a mesma origem de *Homo*, humanidade, humilde, terra fértil... Lindo não?

Mas vamos adiante, segundo me ensinou o Professor Mangrich, o próprio termo "Química" também se relaciona à matéria orgânica do solo e substâncias húmicas. Desde a Antiguidade o homem reconhecia a importância da matéria orgânica do solo e curiosamente, o próprio termo *química* pode ter surgido relacionado a ela. Nas margens do rio Nilo, depois das enchentes, as terras ribeirinhas ficavam cobertas por uma camada de material orgânico escuro trazido das florestas da África por onde o rio passava, material orgânico esse que garantia a fertilidade do solo. Os egípcios chamavam aquela terra preta de *Khem*, e segundo alguns autores, foi de onde se originou a palavra árabe *alquímia*, que depois transformou-se na palavra *química*.

E toda essa riqueza, esta beleza foi posta em xeque por polemistas profissionais em revistas conceituadas, isso sem qualquer evidência experimental, apenas questionando a nomenclatura e discorrendo obviedades como algo revolucionário. Com um discurso competente, figuras e boxes bem elaborados e com um inegável encanto (o que me remete ao mito das sereias), pois sendo humanos, somos tentados ao fantástico, presas fáceis para os mercadores de uma pretensa "abordagem holística", à uma pretensa visão integrada dos processos e principalmente, adoramos os gênios que revolucionam nossa *Weltanschauung*, mas quantas vezes isso de fato ocorreu? E quantos fracassaram neste intuito? Mesmo sabendo disso, temos o pendor para o diferente, o revolucionário.

Pois bem, estes polemistas, cientes disso, atacaram com platitudes a "existência" das substâncias húmicas, questionando a "terminologia", alegando que por não existir uma molécula bem definida de substâncias húmicas, elas não existiriam... Imbuído de achar graça nessa futilidade fico imaginando como estes polemistas pedem uma "cerveja", visto não ter uma estrutura química definida, não ser isolável dos precursores, ser uma denominação baseada no processo de preparo, enfim, todos os critérios empregados para negar sua existência. Eles chegariam num bar e pediriam: "por favor, me sirva um fermentado de mosto de cereais, malteados ou não, pré-germinados ou não, adicionados de lúpulo e outros ingredientes..." e daí ao infinito considerando os diferentes tipos de cervejas (não há nem mesmo um processo único para sua preparação). O mesmo vale para vinho, pães etc... Mas para qualquer um com o mínimo de bom senso, quando se menciona "cerveja" ou "substâncias húmicas" automaticamente vem em mente do que se trata. Mas o incauto pode alegar "sim, no cotidiano, no balcão de um bar tudo bem não ser tão rigoroso...", pertinente, porém, o que dizer do átomo? Gostaria de sugerir a estes polemistas que questionassem a Física Atômica e toda a Ciência, inclusive a Química, a própria existência do átomo alegando que todos os estudos e conhecimento que temos relacionado está "errado" pois o termo é inapropriado, visto que hoje sabemos que o átomo, do grego: *a*=não + *tomo*=divisão, portanto indivisível, é sim divisível! O mesmo vale para, por exemplo, vitamina (*vita* + *amine*, amina vital) pois se acreditava que seriam formadas por aminoácidos e tantos outros exemplos em que se mantém uma terminologia clássica por conveniência ou tradição.

Como alternativa (nada) revolucionária eles propõem um *Soil Continuum Model*, sendo que qualquer um com o mínimo conhecimento sobre a matéria orgânica do solo sabe que é um contínuo, que são produtos da decomposição parcial de todos os compostos existentes nos seres vivos, não há uma "molécula isolável de árvore", quem dirá dos seus produtos de decaimento. Todos sabemos que o fracionamento em ácidos fúlvicos, húmicos e humina é meramente operacional, que se faz necessário no método científico de extremo sucesso: análise para posterior síntese. Estudar as partes em detalhes para depois construirmos o modelo completo, fazermos a síntese das partes, por exemplo, para entendermos de fisiologia (estudo do

funcionamento), precisamos começar pelas partes, pela anatomia (*ana*=em partes + *tome*=corte). A propósito, gostaria que os polemistas trouxessem para o laboratório uma, conforme termo empregado por eles, "entidade física" analisável, ou que obtivessem espectros de ressonância magnética nuclear de qualidade de amostras intactas. Infelizmente muitas vezes precisamos fazer a abertura de amostras, purificá-las para podermos estudá-las em detalhes.

Enfim, em geral, as técnicas aqui apresentadas, para fornecer resultados de qualidade, prescindem da extração e purificação do material orgânico do solo, e como até os polemistas reconhecem, a extração clássica com solução alcalina é a mais eficiente.

Provavelmente na próxima edição desta obra esta polêmica já estará esquecida e a "boa Ciência" irá prevalecer, como dizia Mário Quintana "eles passarão...", mas achei pertinente comentá-la, até como ilustrativo de como a Ciência "funciona" e progride. Óbvio que devemos estar cientes que eventualmente o que sabemos hoje não está correto, isso já aconteceu inúmeras vezes nos próprios estudos das substâncias húmicas e assim que surgir modelos e propostas mais adequadas, abandona-se a vigente no belo e eficiente processo de "seleção natural" da Ciência, onde a teoria/modelo mais apto sobrevive. Afinal trabalhamos com verdades provisórias e quando ocorrer: *Le Roi est mort. Vive le Roi!*