



Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Université de Toulon



Bruna Gomes Rossin

Estudo das substâncias húmicas em pedo-paisagem podzolizada na bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil

Bruna Gomes Rossin

Estudo das substâncias húmicas em pedo-paisagem podzolizada na bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil

(Étude des substances humiques dans le paysage podzolisé dans le bassin du Alto Rio Negro - AM, Brésil)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geografia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e Université de Toulon como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em geografia.

Orientadores: Dra. Nádia Regina do Nascimento

Dr. Stéphane Mounier

Rio Claro

2017

551.41 Rossin, Bruna Gomes
R835e Estudo das substâncias húmicas em pedo-paisagem
 podzolizada na bacia do Alto Rio Negro- AM, Brasil / Bruna
 Gomes Rossin. - Rio Claro, 2018
 132 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

 Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Geociências e Ciências Exatas
 Orientadora: Nádia Regina do Nascimento
 Coorientadora: Stéphane Mounier

 1. Ciência do solo. 2. Podzolização dos solos amazônico.
 3. Amazônia. 4. Espectroscopia. 5. Matéria orgânica. 6.
 Pedo-paisagem. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP - Adriana Ap. Puerta Buzzá / CRB 8/7987

BRUNA GOMES ROSSIN

Estudo das substâncias húmicas em pedo-paisagem podzolizada na bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil

Relatório final, apresentado a Universidade Estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutorado em Geografia.

APROVADA em 08/11/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. STÉPHANE MOUNIER
Université de Toulon / La Garde - França

Prof. Dr. THOMAS VINCENT GLOAGUEN
CETEC / UFRB/Cruz das Almas (BA)

Prof. Dr. GUILHERME TAITSON BUENO
IESA / UFG/Goiânia (GO)

Profª. Dra. DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI
Embrapa / São Carlos (SP)

Prof. Dr. MARC FABIEN BENEDETTI
IPGP / Université Paris Diderot/Paris – França

Agradecimentos

Ao finalizar esta etapa de minha vida acadêmica, quero aqui agradecer todas as pessoas que fizeram parte dessa caminhada e contribuíram para a realização deste projeto.

Primeiramente, a minha mãe Adriana e meu padrasto João pelo incentivo e por serem estarem sempre por perto nunca me deixando desistir.

Aos meus orientadores a professora Nádia Regina do Nascimento e ao professor Stéphane Munier pela orientação, as conversas, amizade e todo o apoio oferecido no decorrer do desenvolvimento do trabalho.

À toda minha família, meus tios e primos pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Guilherme Taitson Bueno e Prof. Dr. Alisson Duarte Diniz, pelas ajudas nos trabalhos de campo e as conversas durante todo o decorrer do trabalho.

As técnicas dos laboratório Suely e Carol pela importante ajuda nas realizações das análises.

Às amigas Julimara, Larissa, Izide, Michele pela longa jornada juntas e por estarem em todos os momentos ao meu lado.

À todas minhas amigas de Piracicaba Carolina, Mariana, Keini, Tathiane, Jaqueline e Juliana, por tanto apoio sempre.

Aos mais legais da pós (Juliana, Rogério, Elaine, Sibebe, Marcelo, Felipe, Raiane, Fran Guerra, Patrícia) por estarem presentes tanto nos momentos de “foco na tese” como nos momentos de diversão. Vocês deixaram todo esse processo muito mais leve.

Aos muitos amigos que fiz tanto em Prudente como em Rio Claro.

Aos colegas de Belo Horizonte Bruna e Everton, por todo apoio e longas conversas sobre a pedologia.

À todos os funcionários da Unesp (Bira, Cássia, Rose, Gil, Arnaldo e Bete) por todos estes anos de convivência e por todo o carinho que vocês sempre me trataram.

À Dra. Débora Milori e Prof. Dra. Célia R. Montes, pela oportunidade de utilização de seus laboratórios sempre que necessário.

Ao toda a equipe do laboratório PROTEE pelo acolhimento e por proporcionar todas as condições necessárias para o desenvolvimento da tese.

As minhas amigas “brasileiras/francesas” Amanda, Indira, Nayrê e Luciana e ao Felipe, vocês foram fundamentais durante e após o período na França e ajudaram a tornar tudo mais fácil.

À todos os barqueiros, mateiros e ajudantes que contribuíram com os trabalhos de campos na Amazônia e todos os ensinamentos que me proporcionaram sobre a tão exuberante floresta e seus muitos segredos.

À FAPESP, CAPES e a CAPES-COFECUB pelo auxílio financeiro.

Enfim, como não se faz um trabalho deste sozinho muitas pessoas contribuíram para esta realização de forma direta ou indireta e o que tenho a dizer é o meu: MUITO OBRIGADA.

Apresentação

O trabalho a seguir dá continuidade à pesquisa “*Evolução pedo-morfológica de uma bacia de águas escuras e dinâmica das suas matérias orgânicas no decorrer desta evolução. Bacia do Alto Rio Negro-AM*”, realizada no curso de mestrado do programa de Pós Graduação em Geografia na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (Unesp), no campus de Rio Claro. Tal estudo mostrou que a evolução e a distribuição das matérias orgânicas dos solos de uma microbacia de águas pretas, localizada nas proximidades do município de São Gabriel da Cachoeira-AM, em interflúvio entre o Rio Negro com o rio Curicuriari, estão relacionadas ao desenvolvimento e à evolução da podzolização e à instalação da drenagem. O modelo de evolução elaborado permitiu inferir que a paisagem podzolizada é multitemporal e está em equilíbrio com as condições pedoclimáticas atuais, o que torna possível a manutenção das águas pretas das microbacias, caso este equilíbrio não seja interrompido.

Tais resultados representam um avanço no sentido de compreender a evolução e a manutenção das águas pretas nas microbacias da Amazônia, bem como acrescentar mais um dado ao conhecimento do ciclo do carbono, seu sequestro e liberação, na bacia do Alto Rio Negro. Para aprofundar o conhecimento sobre as matérias orgânicas dos solos podzolizados dessa microbacia teve-se como proposta o estudo das frações de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, para compreender o comportamento de cada uma nos pedo-ambientes podzolizados. A partir desse conhecimento contribuir com informações para se compreender o equilíbrio do ambiente podzolizado.

Neste presente trabalho apresenta-se: 1) um modelo de evolução pedo-geomorfológica da micro-bacia em estudo; 2) a investigação das substâncias húmicas dos solos podzolizados da bacia do Alto Rio Negro a partir da utilização dos métodos espectroscópicos com o intuito de identificar as características de condensação e aromaticidade dos AF e AH e identificar os grupos funcionais destas SH nas matérias orgânicas dos solos podzolizados da microbacia e 3) a investigação sobre a capacidade de complexação das SH, com Cu^{2+} e Al^{3+} , em amostras de solos podzolizados, através da análise do quenching de matriz de fluorescência de excitação e emissão e o tratamento com o modelo CP/PARAFAC.

Présentation

Le travail suivant fait suite au travail de master intitulé “Evolução pedo-morfológica de uma bacia de águas escuras e dinâmica das suas matérias orgânicas no decorrer desta evolução. Bacia do Alto Rio Negro-AM”, du cycle d'études supérieures en géographie de Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" (Unesp). Cette étude a montré que l'évolution et la répartition de la matière organique à partir des sols d'un micro bassin d'eau noire, situé près de la municipalité de São Gabriel da Cachoeira-AM, entre Rio Negro et Curicuriari, est liée au développement, à l'évolution de la podzolisation et à l'installation d'un drainage. Le modèle d'évolution élaboré a permis de déduire que le paysage podzoliques est multitemporel et est en équilibre avec les conditions pédo climatiques actuelles, ce qui permet le maintien des eaux noires des micro bassin, si cette équilibre n'est pas interrompue.

Ces résultats représentent un pas en avant dans la compréhension de l'évolution et du maintien des eaux noires dans les micro-bassins amazoniens, ainsi que l'apport d'une information supplémentaire sur le cycle du carbone, sa séquestration et sa libération, dans le bassin Alto Rio Negro. Afin d'approfondir la connaissance de la matière organique des sols podzoliques de ce micro bassin, l'étude des fractions acide fulvique et acide humique a été proposée afin de mieux comprendre leur comportement dans les environnements podzolisés. Ces connaissances fournissent des informations permettant de comprendre l'équilibre de ces environnements podzoliques.

Ainsi dans ce travail, est exposé dans le détail: 1) un modèle d'évolution pédo-géomorphologique du micro bassin étudié; 2) l'étude des substances humiques extraites de podzols du bassin du Haut Rio Negro à l'aide de méthodes spectroscopiques (UV-Vis, IR) afin d'identifier i) les caractéristiques de condensation et d'aromatisation des acide fulvique et humique, ii) identifier les groupes fonctionnels majoritaires de ces substances humiques. Enfin 3) l'étude de la capacité de complexation de ces substances humiques avec Cu^{+2} et Al^{+3} mesurés par quenching des matrices d'excitation et d'émission de fluorescence traitées au moyen de l'algorithme CP/PARAFAC.

Resumo: A Amazônia é a maior floresta tropical do mundo devido principalmente a sua biodiversidade, e contribui por exemplo, para a dinâmica do clima, sequestro de carbono e regulação do ciclo de nutrientes e água em escala global. Os solos presente neste ecossistema possuem significativa participação no balanço da água e transporte de carbono. Dessa maneira, o propósito deste estudo foi compreender a distribuição dos solos em uma micro-bacia de águas escuras, o comportamento das matérias orgânicas com o foco nas frações de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos em sistema de solos podzolizados levando em conta as características dos solos e investigar a capacidade de complexação das substâncias húmicas, com Cu^{2+} e Al^{3+} . Para tanto foram usados métodos convencionais da pedologia e métodos espectroscópicos, de espectroscopia de absorvância uv-visível infravermelho com transformada de Fourier e fluorescência quenching e o tratamento CP/PARAFAC, para se atingir os objetivos: (i) determinar as etapas de transformação da pedo-paisagem através do estudo dos solos e da distribuição espacial de solos podzolizados e gleisolos em micro-bacia de drenagem; (ii) caracterizar as substâncias húmicas e entender as regras de distribuição de ácidos fúlvicos e húmicos em sequência de espodossolos, ao longo de uma encosta, e nos horizontes ao longo dos perfis dos solos levando em consideração as características morfológicas, textura, pH, C total e variação do lençol freático; (iii) estudar a capacidade de complexação das substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e húmicos) de amostras de solos podzóis na Bacia do Alto Rio Negro, através da identificação dos componentes fluorescentes das substâncias húmicas, da avaliação das capacidades e constantes de complexação destas substâncias com os metais Cu^{2+} e Al^{3+} , e da comparação com os grupos funcionais obtidos com a fluorescência de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).O resultados indicam que os solos atuais da microbacia correspondem a uma segunda geração de espodossolos que estão superimpondo sobre gleisolos e que a distribuição das características dos ácidos fúlvicos e húmicos estão relacionadas a algumas das características dos solos, como a textura e a variação do lençol freático, conseqüentemente essa distribuição das substâncias húmicas nos solos provoca diferenças na dinâmica de complexação dos metais entre os ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. Portanto, embora a evolução da pedo-paisagem não tenha relação direta com as características das substâncias húmicas as diferenças geoquímicas entre os ácidos fúlvicos e ácidos húmicos acompanham as transformações dos solos presentes na micro-bacia e são importantes para a manutenção do equilíbrio da pedo-paisagem.

Palavras-Chave: Amazônia, Espectroscopia, Podzolização, Matéria Orgânica, Pedo-paisagem.

Resumé: L'Amazonie est la plus grande forêt tropicale du monde, principalement en raison de sa biodiversité et contribue par exemple, à la dynamique du climat, séquestration du carbone et la régulation du cycle des éléments nutritifs et de l'eau à l'échelle mondiale. Les sols présents dans cet écosystème ont une participation importante à l'équilibre de l'eau et au transport du carbone. Ainsi, le but de cette étude était de comprendre la répartition des sols dans un micro-bassin d'eau sombre, le comportement des matériaux organiques en mettant l'accent sur les fractions d'acide fulvique et des acides humiques dans système podzolisé de sol en tenant compte des caractéristiques du sol et d'étudier la capacité de complexation des substances humiques avec Cu^{2+} et Al^{3+} . Pour cela, conséquent, nous avons utilisé des méthodes classiques de pédologie et des méthodes spectroscopiques, Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), absorbance UV-visible et Fluorescence Quenching avec le traitement CP / PARAFAC pour atteindre les objectifs: (i) déterminer les étapes de traitement de pedo -paysage à travers l'étude des sols et la distribution spatiale des sols podzolisés et du gleysol dans un bassin versant (ii) caractériser substances humiques et comprendre les schémas de distribution des acides fulviens et humiques dans une séquence de sol podzols le long des profils et dans les horizons du sols en tenant compte des caractéristiques morphologiques, de la texture, du pH, carbone variation total et souterraine dans les horizons des sols d'une séquence de sols podzols; (iii) étudier la capacité de complexation des substances humiques (acides fulviques et humiques) des échantillons de sol de podzols dans le bassin du Alto Rio Negro, en identifiant les composants fluorescents des substances humiques, en évaluant les capacités et les constantes complexantes de ces substances avec les métaux Cu^{2+} et Al^{3+} et la comparaison avec les groupes fonctionnels avec la fluorescence infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les résultats indiquent que le courant de masse du micro correspondent à une deuxième génération podzols qui se superposent sur gleysols et caractéristiques de distribution des acides fulviques et humiques sont liées à une partie des caractéristiques du sol telles que la texture et la variation de la nappe phréatique, de ce fait la distribution de substances humiques dans les différences de provaca du sol dans la dynamique de complexation des métaux entre l'acide fulvique et d'acide humique. Ainsi, alors que l'évolution des pédo-paysage n'a pas de lien direct avec les caractéristiques des substances humiques différences géochimiques entre l'acide fulvique et l'acide humique accompagner les transformations des sols présents dans le micro-bassin et sont importantes pour maintenir l'équilibre de pédo- paysage.

Mots Clés: Amazonie, Spectroscopique, Podzolization, Matière Organique, Pedo-paysage.

Abstract: The Amazon is the largest rainforest in the world especially because of its biodiversity, and for instance, it contributes to the climate dynamic's, carbon sequestration and regulation of nutrients and water cycle in global scale. The soils present in this ecosystem have significant participation in water balance and carbon transport. Therefore, the purpose of this study is to understand the behavior of fulvic and humic acid fractions in a podzolized soils system, taking into account soils characteristics and to investigate the complexing capacity of Cu^{2+} and Al^{3+} . For this purpose, conventional pedology and spectroscopic methods, Uv- Visible absorbance Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR) and Quenching Fluorescence using the CP/PARAFAC treatment were used to achieve the objectives: (i) to determine the stages of transformation of the pedo-landscape through the study of soils and the spatial distribution of podzolized soils and gleysol in a drainage basin; (ii) to characterize SH and to understand the distribution patterns of fulvic and humic acids in a podzolized soil sequence along a slope and in the horizons along the soil profiles taking into account the morphological characteristics, texture, pH, carbon total and groundwater variation in the horizons of the soils of a sequence of podzols soils; (iii) to study the complexing capacity of humic substances (fulvic and humic acids) of podzol soils samples in the Alto Rio Negro Basin, by identifying the fluorescent components of humic substances, evaluating capacities and complexing constants of these substances with the Cu^{2+} and Al^{3+} metals, and the comparison with the functional groups obtained with FTIR. The results indicate that the current soils of the micro-basin correspond to a second generation of podzol soil that are superimposing gleysols, and that its distribution characteristics of fulvic and humic acids are related to some of the soils characteristics, such as texture and variation of the water table, consequently this distribution of the humic substances in the soils causes differences in the metals complexing dynamics among fulvic and humic acids. Therefore, although the evolution of the soilscape has no straight connection with the characteristics of the humic substances and the geochemical differences among fulvic and humic acids follow the soils transformations present in the micro-basin and are important to the maintenance of the soilscape balance.

Keywords: Amazon, Spectroscopic, Podzolization, Organic matter, Pedo-landscape

Listas de Figuras

Capítulo 1

Figura 1: Características morfológicas dos principais tipos de horizontes orgânicos das florestas segundo Duchaufour (1960). Mull, Moder e Mor, e as camadas Ao, A1 e L (resíduo) F (fermentação), H (camada superficial completamente humificada).....	28
Figura 2: Principais vias propostas para a formação de substâncias húmicas pela decomposição de resíduos animais e vegetais no solo.	30
Figura 3: Estrutura química do ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (1993)	31
Figura 4: Modelo estrutural proposto pela teoria macromolecular Schulten & Schnitzer (1997), em que as esferas azuis, vermelhas, brancas e pretas representam os átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das SH capazes de interagir com outros compostos	31
Figura 5: Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as unidades pretas os polissacarídeos, as unidades azuis os polipeptídios, as unidades verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.....	32
Figura 1.6: Representação dos grupos cromóforos presentes nas substâncias húmicas	35

Capítulo 2

Figure 2. 1: Location of the study area: a) Representation of the Brazilian Amazon basin; b) Soil distribution at the regional scale; c) Confluence of a small stream with blackish-brown waters and a river of clear colorless waters	42
Figure 2. 2: Map of soil distribution in relation to the topography and vegetation	47
Figure 2. 3: Soil distribution along two slopes	50
Figure 2. 4: Texture triangles for the soil profiles of the thick podzol (a), hydromorphic podzol (b), cryptopodzol (c), and gleysol (d)	51
Figure 2. 5: Hypothetical model for the evolution of the studied catchment.....	57

Capítulo 3

Figura 3. 1: Area of study (A) and slope study (B).....	63
Figura 3. 2: Soil distribution in relation to the topography and characteristics of horizons	67
Figura 3. 3: The United States dept of agriculture (USDA) soil texture triangle with the percent of sand, clay and silt in the samples	68
Figura 3. 4: Distribution of C in soil (bar left scale) and C in humic substances (line, right scale) ..	72
Figura 3. 5: The values obtained from the E2/E3 and E4/E6 ratios for the fulvic and humic acid extracts and their respective distribution among the soil horizons and the group 1 (red, plain) 2 (red, dashed), 3 (black dashed) and 4 (black plain) representing zone of similar UV-Visible absorbance properties.....	73
Figura 3. 6: Distribution to (E2/E3)/(E4/E6) ratio in soils profiles in Fulvic acid (A) and humic acid (B)	78
Figura 3. 7: The behavior of E2/E3 ratio, E4/E6 ratio and the Silt/ Cos in FA and HA different profiles and soils horizons.....	78
Figura 3. 8: FTIR spectrum of profile 1 humic acid samples and band of interest.....	82
Figura 3. 9: A, B, C, D, E and F: Distribution of wavelength intensity, selected in soil profiles and	

horizons.....	82
Figura 3. 10: Principal component analysis loadings for PC1 and PC2 of the functional groups characteristics distribution of E2/E3 and E4/E6 ratio and porosity characteristics (Silt/CoS ratio) (A) and the points projection on PCA axes (B).....	87

Capítulo 4

Figura 4. 1:Comportamento da intensidade de fluorescência das SH no decorrer do experimento de fluorescência quenching.....	101
Figura 4. 2:BIAS do modelo 1:1 e 1:2 para a componente 1 com metal Cu^{+2} (A), componente 2 com metal Cu^{+2} (B), componente 1 com metal Al^{+3} (C) e componente 2 com o metal Al^{+3} (D).....	103
Figura 4. 3:Espectros das 7 componentes obtidas após o tratamento PARAFAC. Componente A (A), componente B (B), componente C (C), componente D (D), componente E (E), componente F (F) e componente G (G).....	105
Figura 4. 4: Distribuição das componentes entre os horizontes dos solos com os metais.C1: componente PARAFAC 1 e C2: Componente PARAFAC 2	106
Figura 4. 5:Distribuição dos valores da constante K para as componentes 1 e 2 nos AF e AH com adição de Cu^{+2} e sua distribuição em grupos	107
Figura 4. 6:Distribuição dos valores da constante K para as componentes 1 e 2 nos AF e AH com adição de Al^{+3} com seus respectivos grupos	109
Figura 4. 7:Distribuição da capacidade de complexação (CC) nos AF e AH com os metais Cu^{+2} e Al^{+3}	111
Figura 4. 8:A, B, C, D, E and F, distribuição da intensidade do comprimento de onda dos grupos funcionais nos AF e AH dos horizontes dos três perfis de solo estudados.....	112
Figura 4. 9:Análise das componentes principais para pc1 e pc2 das constantes K, CC, distribuição dos grupos funcionais e das relações E2/E3 e E4/E6 . As letras A, B, C, D, E, F e G indicam as componentes CP-PARAFAC associadas aos pontos	114
Figura 4. 10:Análise das componentes principais para PC3 e PC2 das constantes logK , CL e da distribuição dos grupos funcionais e das relações E2/E3 e E4/E6.....	116

Lista de Tabela

Capítulo 2

Tabela 2 1: Texture triangles for the soil profiles of the thick podzol (a), hydromorphic podzol (b), cryptopodzol (c), and gleysol (d) 52

Capítulo 3

Tabela 3. 1: Textural Characteristics and pH of soil sequence 70

Capítulo 4

Tabela 4. 1:Tabela da grandeza de adição dos metais utilizado no estudo de fluorescência quenching, tal experimento foi realizado para Cu +2 e Al+3..... 100

Lista de Abreviatura e Siglas

AF	Ácido Fúlvico
AH	Ácido Húmico
Al	Alumínio
C	Carbon
Ca	Cálcio
C/N	Carbono/Nitrogênio
EEM	Excitation-Emission Matrix Spectroscopy
FA	Fulvic Acids
Fe	Ferro
FTIR	Espectroscopia de fluorescência com transformada de Fourier
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
HA	Humic Acids
Hu	Humin
HS	Humic substances
K	Potássio
Mg	Magnésio
MO	Matéria Orgânica
MOS	Matéria Orgânica do Solo
MOF	Matéria Orgânica Fluorescente
N	North
Na	Sódio
OM	Organic Matter
P1	Profile 1
P2	Profile 2
P3	Profile 3
PCA	Principal Component Analysis
S	South
Si	Silício
Silt/CoS	Silt/Coarse
SH	Substâncias húmicas
SOM	Soil Organic Matter
UV-Vis	UV-Visible absorption spectroscopy
W	West

Sumário

Introdução	17
Introduction.....	19
Capítulo 1. Solos da bacia Amazônica, substâncias húmicas e técnicas espectroscópicas	21
1.1. Solos da bacia Amazônica.....	21
1.1.1. Solos Podzolizados	21
1.1.2. Oxisolos	23
1.1.3. Acrissolos.....	24
1.1.4. Solos Hidromórficos: Gleissolos	25
1.2. Matéria orgânica do solo	25
1.2.1 Classificação da Matéria Orgânica do Solo	26
1.2.2. Mineralização e Humificação.....	26
1.2.3. Os tipos de Húmus	27
1.2.4. Substâncias Húmicas	29
1.3. Caracterização das substância húmicas e técnicas espectroscópicas.....	34
1.3.1 Espectroscopia de Absorbância de radiação no UltraVioleta-Visível.....	34
1.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Luz UV-Visível.....	36
1.3.3. Fluorescência quenching	38
1.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier	39
Capítulo 2. Distribution of soils in a small catchment in the upper Negro River basin - Brazilian Amazonia and the steps of transformation of a podzolized pedo-landscape	41
2.1. Introduction.....	41
2.3. Materials and methods	45
2.3.1. Site identification and selection, field work, soil study, and sampling.....	45
2.3.2. Pedo-topographic mapping	45
2.3.3. Laboratory procedures: particle size and carbon contents.....	46
2.4. Results	46
2.4.1. Soil coverage and groundwater levels.....	46
2.4.2. Soil distribution along the slope	48
2.4.3. Variation of texture classes and carbon in soil profiles	51
2.5.2. Modification steps of the pedo-landscape throughout the soil transformation.....	55
2.6. Conclusion.....	57
Capítulo 3. Characterization and distribution of humics substances of a podzolized soils system in Upper Rio Negro-AM	59
3.1. Introduction.....	59

3.2. <i>Materials and methods</i>	61
3.2.1. <i>Environmental setting</i>	61
3.2.2. <i>Soil study and soils samples</i>	63
3.2.3. <i>Extraction and fractionation of Humic Substances</i>	64
3.2.4. <i>Particle size analysis and pH</i>	64
3.2.5. <i>Carbon Analysis</i>	64
3.2.6. <i>Spectroscopic analyses</i>	65
3.3. <i>Results and discussion</i>	66
3.3.1. <i>Soils horizons characterization: morphology, texture; groundwater and pH</i>	66
3.3.1.1. <i>Morphology of soils</i>	66
3.3.2. <i>Carbon content of soils and humic substances</i>	71
3.3.3. <i>UV-visible spectroscopy: indices E_2/E_3 and E_4/E_6</i>	73
3.3.4. <i>Infrared Spectroscopy in humic substances</i>	81
3.3.5. <i>Statistical considerations</i>	86
Capítulo 4. Constante de Estabilidade condicional (K) e constante da capacidade de complexação (CC) para Cu^{2+} e Al^{3+} em amostras de ácidos fúlvicos e húmicos de solos podzolizados da bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil	94
4.1. <i>Introdução</i>	94
4.2. <i>Materiais e Métodos</i>	97
4.2.1. <i>Área de estudo e coleta de amostras</i>	97
4.2.2. <i>Extração das Substâncias húmicas</i>	98
4.2.3 <i>Análise do quenching de fluorescência e modelo PARAFAC</i>	98
4.3. <i>Resultados e Discussão</i>	104
3.1. <i>Componentes fluorescentes dos AF e AH extraídos dos solos</i>	104
4.3.2. <i>Estudo das constantes de complexação</i>	107
4. 3.3. <i>Espectroscopia de Fluorescências</i>	112
4. 3.4 <i>Relação das Constante de Estabilidade e Capacidade de Complexação dos AH e AF em relação com os metais e grupos funcionais.</i>	114
4. 4. <i>Conclusão</i>	118
Considerações Finais	119
Referências Bibliográficas	122
Anexos	129

Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) é o resultado de uma mistura complexa de resíduos orgânicos (animais e vegetais) de diferentes naturezas e em diferentes estágios de decomposição (STEVENSON, 1994). Dependendo do seu estágio de decomposição as MOS podem ser classificadas em: liteira, substâncias não-húmicas e substâncias húmicas (SH) (STEVENSON, 1994).

As SH são moléculas polidispersas formadas a partir de reações químicas e bioquímicas durante o processo de decaimento e de transformação das matérias orgânicas, pelo processo de humificação, originadas a partir das plantas e organismos que são adicionados aos solos (MUSCOLO; SIDARI; NARDI, 2013). De acordo com o seu grau de solubilidade podem ser divididas em: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina. Conhecer o comportamento das SH no ambiente pedológico, auxilia na compreensão da dinâmica da MOS, uma vez que desempenham papéis importantes no ambiente, atuando tanto nas propriedades químicas como físicas dos solos.

Em alguns tipos de solos, a matéria orgânica (MO) dissolvida é mobilizada e pode se precipitar em profundidade (BUURMAN; JONGMANS, 2005), como no caso dos podzóis. As principais características dos podzóis são a presença de um horizonte eluvial (E), com teores de cátions básicos, Al, Fe e material orgânico, em baixa quantidade, e com Si na forma de quartzo residual em grande quantidade, e logo abaixo deste E, um horizonte iluvial (B), enriquecido em Al, Fe e material orgânico (BUURMAN; JONGMANS, 2005; LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000).

Estima-se que existam cerca de 485 milhões de hectares de podzóis no mundo (LEGROS, 2012), que foram descritos principalmente em regiões boreais ou frias do globo (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). Todavia, a partir de 1950, este tipo de solo foi relatado em regiões tropicais (Costa do Marfim) (LENEUF; OCHS, 1956). No Estado do Amazonas Klinge (1965) foi o pioneiro na descrição dos podzóis. Posteriormente, diversos autores mostraram interesse na compreensão da superimposição dos solos podzolizados sobre os Oxisolos, a partir de diferentes perspectivas pedo-geoquímicas (BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; FRITSCH et al., 2002, 2011; LUCAS et al., 1988).

A superimposição dos solos podzolizados sobre os Oxisolos ocorre devido a fatores como a acumulação de espécies organo-metálicas em meio redutor e ácido (BARDY et al., 2011;

BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; FRITSCH et al., 2009; LUCAS et al., 1988), e envolve mudanças na dinâmica da MOS (BRAVARD; RIGHI, 1991). No entanto, compreender tal dinâmica pode contribuir no entendimento da podzolização em meio equatorial e também a dinâmica do carbono (C) no ambiente pedológico. Para atingir tal entendimento são necessárias a realização de estudos em diferentes perspectivas, entre elas, a análise das SH.

Dessa maneira, o presente trabalho objetiva a investigação das etapas de transformação da pedo-paisagem e da análise das substâncias húmicas dos solos podzolizados de uma micro-bacia localizada na bacia do Alto Rio Negro a partir da utilização dos métodos espectroscópicos com o intuito de compreender as funções das diferentes frações das matérias orgânicas.

No primeiro capítulo foi apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre os temas abordados no trabalho: os solos da bacia Amazônica, o processo de podzolização e as técnicas espectroscópicas.

O segundo capítulo intitulado “Distribution of soils in a small catchment in the upper Negro River basin - Brazilian Amazonia and the steps of transformation of a podzolized pedo-landscape” tem como objetivo examinar a distribuição espacial e as características de solos podzolizados e gleisolos, na escala da microbacia e apresentar as etapas de transformação da pedo-paisagem.

No terceiro capítulo, “Characterization and distribution of humics substance of a podzolized soils system in Upper Rio Negro-AM”, o objetivo é caracterizar a distribuição dos ácidos fúlvicos e húmicos através de análises espectroscópicas de UV-Visible e FTIR.

No quarto capítulo, “Constante de Estabilidade (K) condicional e constante da capacidade de complexação para Cu(II) e Al(III) em amostras de ácidos fúlvicos e húmicos de solos podzolizados da bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil”, o objetivo foi identificar as componentes fluorescentes presentes nas substâncias húmicas dos solos podzolizados da microbacia e avaliar as constantes de estabilidade condicional (K) e a capacidade de ligação (CC) das componentes, presentes nos ácidos fúlvicos e húmicos, com a adição dos metais Cu^{2+} e Al^{3+} , e comparar com os grupos funcionais obtidos com a FTIR.

Nos anexos os dados dos extratos de ácidos fúlvicos e ácidos húmicos dos solos estão acessíveis para consulta.

Introduction

La matière organique du sol (MOS) est le résultat d'un mélange complexe de résidus organiques (animaux et plantes) de natures différentes et à différents stades de décomposition (STEVENSON, 1994). En fonction de leur stade de décomposition, la MOS peut être classée comme: litière, substances non humiques et substances humiques (SH) (STEVENSON, 1994).

Les SH sont des molécules polydisperses formées à partir de réactions chimiques et biochimiques lors du processus de dégradation et de transformation de la matière organique par le procédé d'humification, provenant des plantes et des organismes ajoutés aux sols (MUSCOLO; SIDARI; NARDI, 2013). Selon leur degré de solubilité, on peut les diviser en: acides fulviques (AF), acides humiques (AH) et humine (HU). Connaître le comportement SH dans l'environnement pédologique contribue à comprendre la dynamique de la MOS, car elles jouent un rôle important dans l'environnement, agissant à la fois sur les propriétés chimiques et physiques des sols.

Dans certains types de sols, la matière organique dissoute (MO) est mobilisée et peut précipiter en profondeur (BUURMAN, JONGMANS, 2005), comme dans le cas des podzols. Les principales caractéristiques des podzols sont la présence d'un horizon éluvial (E), de couleur grise, avec des teneurs en cations basiques, Al, Fe et matières organiques, en faible quantité, et avec Si sous forme de quartz résiduel en grande quantité, et (B), enrichi en Al, Fe et matière organique (BUURMAN; JONGMANS, 2005; LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000).

On estime qu'il y a environ 485 millions d'hectares de podzols dans le monde (LEGROS, 2012), qui ont été décrits principalement dans les régions boréales ou froides du globe (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). Cependant, depuis 1950, ce type de sol a été également signalé dans les régions tropicales (Côte d'Ivoire) (LENEUF, OCHS, 1956). Dans la région amazonienne, Klinge (1965) a été le pionnier de la description des podzols. Par la suite, plusieurs auteurs se sont intéressés à la compréhension du chevauchement des sols podzols sur les ferralsols, à partir de différentes perspectives pédo-géochimiques (BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; FRITSCH et al., 2002, 2011; LUCAS et al. 1988).

Le chevauchement des sols podzols sur les ferralsols se produit en raison de facteurs tels que l'accumulation d'espèces organométalliques en milieu réducteur et acide (BARDY et al., 2011; BRAVARD et al., 2011; LUCAS et al., 1988), et implique des changements dans la dynamique de la MOS (BRAVARD; RIGHI, 1991). Ainsi, la compréhension de cette dynamique peut contribuer à la

compréhension de la podzolisation dans l'environnement équatorial et aussi de la dynamique du carbone (C) dans l'environnement pédologique. Afin de parvenir à cette compréhension, il est nécessaire de mener des études dans différentes perspectives, parmi lesquels l'analyse des SH.

De cette façon, le présent travail vise à étudier les étapes de transformation du paysage de grenouille et l'analyse des substances humiques des sols podzolisés d'un micro-bassin situé dans le bassin Alto Rio Negro de l'utilisation des méthodes spectroscopiques afin de comprendre les fonctions de différentes fractions de matière organique. Afin de faciliter les publications ultérieures dans les revues scientifiques, une partie de ce travail a été présentée sous la forme d'articles.

Dans le premier chapitre, une brève revue bibliographique a été présentée sur les sujets suivant: les sols du bassin amazonien, le processus de podzolisation et les techniques spectroscopiques. Par la suite, trois chapitres sont présentés sous la forme d'articles: deux rédigées en anglais et un en portugais.

Le deuxième chapitre intitulé “Distribution of soils in a small catchment in the upper Negro River basin - Brazilian Amazonia and the steps of transformation of a podzolized pedo-landscape” vise à examiner la répartition spatiale et les caractéristiques des sols et des gleysols podzols et de présenter les étapes de transformation pédo-paysage.

Dans le troisième chapitre, “Characterization and distribution of humics substance of a podzolized soils system in Upper Rio Negro-AM”, l'objectif est de caractériser la distribution d'acides fulviques et humiques par des analyses spectroscopiques de UV-Visible et FTIR.

Dans le quatrième chapitre, “Constante de Estabilidade (K) condicional e constante da capacidade de complexação para Cu(II) e Al(III) em amostras de ácidos fúlvicos e húmicos de solos podzolizados da bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil ”, l'objectif est d'identifier les composants de fluorescence présents dans les substances humiques des podzols du micro bassin et d'évaluer les constantes de stabilité conditionnelle (K) et la capacité de complexation (CC) des composants fluorescents présents dans les acides fulviques et humiques vis à vis du Cu (II) et de l'Al (III) puis comparer avec les groupes fonctionnels observés en FTIR

Les annexes, les données des extraits d'acides fulviques et d'acides humiques des sols sont accessibles pour consultation.

Capítulo 1. Solos da bacia Amazônica, substâncias húmicas e técnicas espectroscópicas

Neste capítulo, foi realizado o levantamento bibliográfico acerca dos temas tratados no trabalho. A fundamentação teórica trata sobre solos presentes nos baixos platôs da bacia do alto Rio Negro, os Oxisolos, os Podzóis, os Acrissolos (classificação da FAO) e os solos hidromórficos (DO NASCIMENTO et al., 2004; FRITSCH et al., 2011), das matérias orgânicas dos solo e das substâncias húmicas e, por fim, tratou das técnicas espectroscópicas.

1.1. Solos da bacia Amazônica

1.1.1. Solos Podzolizados

Os podzóis tem forte diferença entre horizontes. São, diagnosticados pela presença do horizonte espódico (Bh), no qual se acumulam matéria orgânica e compostos organo-metálicos e/ou compostos inorgânicos de Fe e de Al (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). Sobre os horizontes espódicos encontram-se horizontes A e AE e o horizonte oriundo de eluviação (E). O último, chamado de albico, é arenoso, e nos podzóis gigantes pode ultrapassar os 10 metros de espessura (KLINGE, 1965; LUCAS et al., 1986; DUBROEUCQ e VOLKOFF, 1998;).

Foram descritos principalmente em regiões boreais ou frias do globo associados, normalmente, à vegetação de taiga, ou em montanhas onde o clima é frio e úmido (FANNING; FANNING, 1989; LEGROS, 2012), os substratos arenosos em climas frios normalmente levam à formação dos podzóis. Tais solos podem ocorrer em regiões tropicais sob algumas condições locais específicas (MELFI; PEDRO, 1977). No Brasil é comum ocorrerem em sedimentos quaternários de restingas, em trechos de platôs litorâneos sobre sedimentos terciários da formação Barreiras e em expressiva área na bacia do Rio Negro – AM.

O termo “Podzol” é utilizado em grande parte dos sistemas de classificação de solos, como por exemplo, o sistema de classificação da FAO (*World Reference Base - WRB*). No sistema de classificação brasileiro de classificação de solos (SiBCS) são denominados de Espodossolos, em referência ao horizonte espódico.

A podzolização é o processo pedogenético que dá origem a este tipo de solo. O mecanismo principal na gênese dos podzóis é denominado ácido-complexólise e ocorre em ambientes ácidos (pH entre 3 - 5) sob a ação complexante dos ácidos orgânicos, o que favorece a mobilização de ferro (Fe), de alumínio (Al) e de matéria orgânica (MO). Os ácidos orgânicos formados pela decomposição da matéria orgânica acumulada na superfície do solo reduzem o pH em meio ácido, dando início ao processo de acidólise. A ação desses ácidos altera os constituintes primários dos solos, solubilizando Fe e Al por complexação e mobilizando-os (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). Seus produtos são, portanto, eluviados e precipitados no horizonte Bh. O resíduo desta alteração é o quartzo, constituinte quase que exclusivo do horizonte E, uma vez que o silício (Si) é o elemento menos solúvel neste ambiente (BUURMAN; JONGMANS, 2005; LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000).

Normalmente esses solos apresentam alta acidez, baixa fertilidade química e matéria orgânica do tipo Mor (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). A matéria orgânica geralmente tem baixa atividade biológica e mineralização menos intensa, o que reflete na acumulação de matéria orgânica pouco transformada. São pobres em argila, o que impede a formação de agregados argilo-húmicos. A cobertura vegetal presente é de porte arbóreo, constituída de árvores de troncos finos e curtos.

Os podzóis hidromórficos apresentam cores menos fortes e são dominados pela presença significativa de compostos orgânicos de cor marrom escura. O acúmulo de água superficial favorece o desenvolvimento de condições de redução, e, assim, a uma maior mobilidade de ferro nessas formações. Os horizontes espódicos são quase sempre do tipo Bh ou Bhs (BUENO, 2009).

Nos podzóis bem drenados, os contrastes de cor entre os horizontes são mais fortes. Há maior mineralização dos compostos orgânicos, o que limita sua acumulação nos horizontes espódicos mais profundos. Com o estabelecimento de melhores condições de drenagem, o que ocorre em determinadas épocas do ano, o ambiente torna-se propício para a precipitação de Fe, que dá coloração vermelho-acastanhada a vermelho brilhante para os horizontes espódicos desses solos (Bs) (BUENO, 2009).

Os podzóis amazônicos são encontrados sobre os baixos platôs e ligados ou não à rede de drenagem principal (BUENO, 2009). Na parte média da bacia do Rio Negro, estes solos são pouco desenvolvidos e ocupam, como os solos hidromórficos (Gleissolos), zonas deprimidas sobre esses platôs (região do Jaú) (DO NASCIMENTO et al., 2004). Na parte da montante mais chuvosa da bacia do Rio Negro (região de São Gabriel da Cachoeira), esses solos estão diretamente conectados aos eixos de drenagem principais da bacia do Rio Negro (BUENO, 2009). A coloração escura dos rios confirma que a expansão dos podzóis em áreas alagadas nos planaltos ainda está em curso (DO NASCIMENTO et al., 2004).

Na bacia do Rio Negro os podzóis que não se encontram associados à rede de drenagem são os podzóis hidromórficos e sua distribuição na paisagem é controlada pelo relevo. Sua distribuição é semelhante à dos gleissolos, porém sua origem é diferente, pois está associada ao empobrecimento das coberturas lateríticas (BUENO, 2009).

1.1.1.1. Criptopodzóis

Quando os solos podzolizados são menos desenvolvidos e apresentam horizonte E albeo difuso ou inexistente, sobreposto a horizonte espódico são conhecidos como Criptopodzóis (DO NASCIMENTO et al., 2004; DUCHAFOUR, 1997). São solos que possuem elevado teor de matéria orgânica acumulada em horizontes de superfície (DO NASCIMENTO et al., 2004; DUCHAFOUR, 1997; LEGROS, 2012).

Estão localizados principalmente em zonas deprimidas dos baixos platôs. Na região do médio/baixo Rio Negro, encontram-se normalmente presentes no centro dos interflúvios dos baixos platôs juntamente com os Gleissolos, ocupando zonas alagadas e ligeiramente deprimidas, geralmente na base das encostas (MENDES, 2014). Neles, o nível freático normalmente está acima do horizonte espódico; e ambos podem ser encontrados próximos à superfície, ou mesmo aflorantes (ROSSIN, 2013).

1.1.2. Oxisolos

Os Oxisolos, também conhecidos como Latossolos(classificação SiBCS) são formados a partir de processo de alteração chamado laterização, presente nas regiões intertropicais do globo (FANNING; FANNING, 1989). Esse processo é responsável pela perda de parte do Si e de

praticamente todos os cátions básicos (cálcio (Ca), potássio (K), magnésio (Mg) e sódio (Na)), e acumulação residual de Al e Fe e de minerais secundários do solo, principalmente caulinita e óxidos de Fe e Al) (MELFI; PEDRO, 1977; ROBINSON G.W., 1949). São solos profundos, moderadamente ácidos, que possuem elevada estabilidade estrutural, alto grau de floculação, boa permeabilidade, baixos teores de silte e menor capacidade de troca catiônica (KER, 1997). Sua coloração típica é vermelha e amarela e apresentam horizonte orgânico de tipo Mull.

São solos de maior ocorrência no Brasil. Na bacia do alto rio Negro, os Oxisolos são encontrados às margens dos platôs fortemente dissecados (BUENO, 2009) e, devido às fortes condições de intemperismo presentes na região (condições climáticas úmidas e pH moderadamente ácido) (MELFI; PEDRO, 1977), apresentam processos de empobrecimento em argila e são superimpostos pela podzolização (BRAVARD; RIGHI, 1990; DO NASCIMENTO et al., 2008; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; FRITSCH et al., 2009; LUCAS et al., 1988).

1.1.3. Acrissolos

O empobrecimento em materiais finos dos solos lateríticos através da transformação lateral pode favorecer o aparecimento de uma nova geração de solo, conhecidos como Acrissolos (FAO,1998) (DO NASCIMENTO et al., 2008) (Argissolo na classificação SiBCS).

Em regiões tropicais úmidas, o aparecimento deste tipo de solo ocorre devido a um processo inicial de empobrecimento em materiais finos e, então, aumento relativo da textura arenosa, atribuída à hidratação mais elevada dos solos e a mecanismos de auto desenvolvimento e amarelamento dos solos lateríticos (FRITSCH et al., 2009).

O processo de amarelecimento do solo leva a formação da goethita aluminosa, caracterizada por uma substituição mais forte de alumínio, anterior à formação da gibsitita que, portanto, marcam o início da mobilidade do alumínio nos perfis de oxisolos ou lateritas móveis (DO NASCIMENTO et al., 2004).

Esses solos mais amarelos e mais pobres em argila podem existir nos topos planos dos platôs (BUENO, 2009) e também ao longo de vertentes, nos segmentos que separam os espodossolos de jusante, dos oxisolos argilosos, de montante (LUCAS et al., 1988).

1.1.4. Solos Hidromórficos: Gleissolos

Os solos que estão conectados às redes de drenagem e possuem uma dinâmica controlada principalmente pela flutuação das águas subterrâneas são conhecidos como gleissolos.

O processo de formação destes é denominado gleização (FANNING; FANNING, 1989). A saturação de água prolongada nos ambientes favorece a ausência de oxigênio e a presença de microorganismos anaeróbicos, induzindo a redução de Fe^{3+} (presente nos minerais de goethita, hematita, ferridrita e lepidocrocita) para Fe^{2+} em partes do solo. O Fe^{2+} é solúvel favorecendo sua mobilidade no perfil. A redução é seguida pela oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} e pela precipitação na forma de óxidos de ferro no perfil (FANNING; FANNING, 1989).

Esse processo de redução provoca o empalidecimento, coloração gley (baixo chroma) nas partes do perfil onde ocorre saturação pela água e consequente perda de Fe, contudo, apresenta coloração mais forte (aumento do chroma) nos horizontes onde há acumulação dos óxidos pela oxidação (FANNING; FANNING, 1989). Apresentam, ainda, textura fina (maior presença da fração argila) e acumulação de matéria orgânica nas partes superiores do perfil.

Na bacia Amazônica são solos que normalmente ocupam as planícies e depressões do platô (BUENO, 2009; FRITSCH et al., 2011). A cobertura vegetal presente é de porte arbóreo, constituída de árvores de troncos finos e curtos.

1.2. Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (MOS) é o resultado de uma mistura complexa de resíduos orgânicos (animais e vegetais) de diversas naturezas e em diferentes estágios de decomposição, resultantes de degradação química, biológica e da atividade sintética dos microorganismos (STEVENSON, 1994). O teor de matéria orgânica (MO) presente no solo é resultado do balanço entre processos de adição de material orgânico (restos de plantas, animais, etc.) e perda (decomposição desses materiais pelos micro-organismos). Parte do carbono presente nos resíduos é liberada para a atmosfera na forma de CO_2 e o restante passa a fazer parte da matéria orgânica como componente do solo (BAYER et al., 2002; STEVENSON, 1994). Segundo, Primo *et al.* (2001), a MOS constitui um dos reservatórios de carbono da superfície terrestre, chamando a atenção para a necessidade de conservação dos solos e de suas MO.

A porcentagem de MO encontrada nos solos é pequena quando comparada com a fração mineral, em que sua quantidade varia de acordo com o clima, o tipo de vegetação ou cobertura,

textura, regime de saturação hídrica e, ainda, manejo e uso. Ela é composta principalmente por carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre (ROCHA; ROSA, 2003). Embora a quantidade seja pequena, a MO desempenha um importante papel como fonte de nitrogênio para as plantas e é fornecedora de elementos como fósforo, enxofre e diversos micronutrientes. Além disso, é constituída por diferentes compostos de carbono em vários graus de alteração e de interação com as outras fases do solo. Interfere também em várias propriedades do solo, tais como adsorção de cátions e ânions, complexação de metais, estabilização da estrutura do solo, retenção de água, influencia diretamente na cor, reduz a plasticidade e provoca sensível diminuição na compactação, por aumentar a porosidade do solo (STEVENSON, 1994).

1.2.1 Classificação da Matéria Orgânica do Solo

Stevenson (1994) classificou a composição e a estrutura da MOS de acordo com seu grau de decomposição: a) resíduos orgânicos ou liteira; b) substâncias não húmicas ou substâncias não humificadas e c) substâncias húmicas ou húmus estável.

a) Liteira: é a macro matéria presente na superfície do solo; é uma fração leve da MOS, a qual é composta por resíduos de plantas incorporados ao solo; sua função é fornecer energia para a superfície e protegê-la contra a degradação física (STEVENSON, 1994).

b) Substâncias não húmicas: são os compostos orgânicos da natureza e as propriedades físicas químicas conhecidas como, por exemplo, aminoácidos, lipídeos, carboidratos, gorduras, ácidos orgânicos de baixa massa molecular.

c) Substâncias húmicas: são compostos heterogêneos, produtos das transformações químicas e biológicas dos resíduos vegetais e animais e das atividades dos microorganismos do solo. Baseada no seu grau de solubilidade em soluções aquosas, são divididas em ácido húmico, ácido fúlvico e humina.

Antes de chegar ao estágio de húmus estável, a matéria orgânica fresca, que entrou em contato com o solo, passa por processos fundamentais de transformação, os quais são conhecidos como Mineralização e Humificação.

1.2.2. Mineralização e Humificação

A mineralização está associada na sua origem, a minerais solúveis ou gasosos (Duchaufour, 1960) e é definida, por Zech et al. (1997), como a transformação de elementos organicamente ligados

(C, N, S, P) em compostos inorgânicos (CO_2 , CH_4 , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}), ou seja, é o processo de liberação de minerais para os solos e de gases para a atmosfera. A velocidade de mineralização e a quantidade de nutrientes liberados varia entre as diferentes frações da matéria orgânica do solo.

O processo de humificação é a transformação de substâncias macro-morfológicas identificáveis em substâncias húmicas amorfas (ZECH et al., 1997). É o processo no qual se dá a formação de húmus. São produtos mais estáveis e resistentes à ação microbiana. As substâncias húmicas originam-se a partir da celulose, lignina, proteínas, lipídios e de outras substâncias pela degradação química e biológica, ou da ressíntese em um grupo amorfo de substâncias de coloração castanho-escuro com estruturas químicas complexas de maior estabilidade do que os materiais que as originaram, bem como com estrutura e natureza particulares (STEVENSON, 1994). As principais transformações que ocorrem durante o processo de humificação são a modificação das estruturas da lignina pela perda de compostos fenólicos e polissacarídeos e o enriquecimento em estruturas aromáticas não lignínicas recalcitrantes (ZECH et al., 1997). Não apenas microorganismos, mas também animais do solo participam do processo de humificação e, assim, pode-se dizer que ocorrem transformações físicas, químicas e biológicas ao invés de apenas microbiana e química (ZECH et al., 1997).

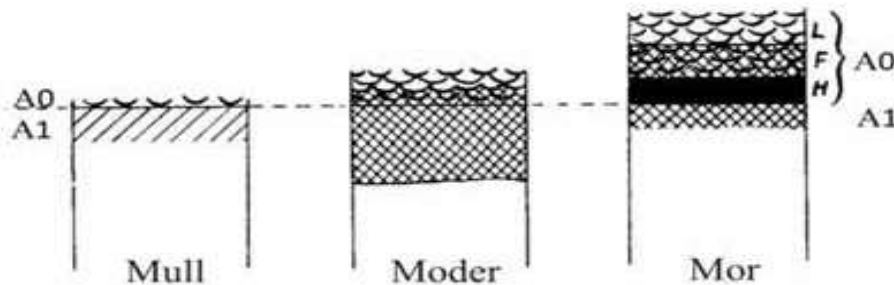
A velocidade dos processos de mineralização e humificação é variada e podem ser influenciados principalmente pelo clima e por fatores físico-químicos, como pH, relação carbono/nitrogênio(C/N), entre outros (ZECH et al., 1997).

1.2.3. Os tipos de Húmus

Os resíduos orgânicos, assim que adicionados aos solos, iniciam processos de decomposição, porém a velocidade destes processos não são os mesmos para todos os materiais e dependem de parâmetros como velocidade da mineralização, importância do fenômeno de biossíntese, natureza dos produtos formados e grau de ligação com o constituinte mineral. A partir destes parâmetros (DUCHAFOUR, 1997) realizou-se a classificação morfológica dos horizontes orgânicos. Tal classificação foi realizada em ecossistemas temperados, mas a classificação também é utilizada para os ecossistemas tropicais.

Para o autor é possível distinguir três tipos principais de horizontes orgânicos nos meios aeróbicos em solos não perturbados: Mull, Moder e Mor (Fig. 1):

Figura 1: Características morfológicas dos principais tipos de horizontes orgânicos das florestas segundo Duchaufour (1960). Mull, Moder e Mor, e as camadas A₀, A₁ e L (resíduo) F (fermentação), H (camada superficial completamente humificada)



Fonte: Duchaufour (1997)

Mull (húmus leve) são formados em boas condições de temperatura e umidade, em solos bem supridos de cálcio, mas não calcário. A rápida decomposição dos detritos forma serrapilheira fina sem a formação de um verdadeiro horizonte A₀ preto; o horizonte A₁ é bem desenvolvido com cor brunada; apresenta estrutura da matéria orgânica característica, que consiste em uma mistura íntima de argila e elementos húmicos parcialmente saturados com cálcio. O pH de formação é de 5 a 6,5 e a relação C/N é inferior a 20.

Moder é o tipo de húmus intermediário, entre o mor e o mull. A serrapilheira se decompõe um pouco menos rapidamente que o mull e dá origem a um horizonte A₀ de apenas 2 a 3 cm. O limite entre A₀ e A₁ é geralmente impreciso, o horizonte A₁ geralmente é espesso (10 cm), de coloração preta ou cinza. Ocorrem em ambientes com pH inferior a 5 e a relação C/N encontrada em A₁ varia entre 15 e 25.

Mor é conhecido também como húmus bruto. É um húmus de decomposição lenta; o horizonte A₀ é espesso e formado por elementos não decompostos e intermediários, o que causa a divisão desta em três outras camadas: camada L, formada por produtos ainda sem decomposição; camada F, de fermentação, e camada H, de humificação, compreendida por complexos húmicos em mistura com produtos intermediários. O horizonte A₁ é fino com a presença de produtos intermediários e

compostos húmicos muito ácidos. O pH de formação encontra-se na faixa inferior a 5 (na maioria das vezes na ordem de 4 a 4.5) e a relação C/N é superior a 20 em A₁.

1.2.4. Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas (SH) estão presentes no meio natural, ocorrendo em grandes quantidades nos solos, sedimentos e na água (MALCOLM, 1990; THACKER et al., 2005). Elas possuem massa molar variável, coloração variada de amarelada a preta, peso molecular relativamente alto e solubilidades diferentes em meio ácido e alcalino (PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011; STEVENSON, 1994). Por apresentarem alta complexidade química e forte interação com a fração coloidal inorgânica do solo, as SH decompõem-se lentamente e acumulam-se progressivamente nos solos (MUSCOLO; SIDARI; NARDI, 2013).

Em geral, as SH são compostas por uma grande variedade de anéis aromáticos (fenólico e quinona), os quais são ligados por grupos funcionais ou por cadeias alifáticas (PICCOLO, 2002; STEVENSON, 1994).

Com base na sua solubilidade em meio aquoso, as substâncias húmicas são divididas em:

- Ácidos Fúlvicos: fração que permanece em solução quando o extrato alcalino é acidificado e possui maior presença de grupamentos carboxílicos e de oxigênio;
- Ácidos Húmicos: fração escura solúvel em extrato alcalino, que precipita após a acidificação. Representam também a porção mais estável da matéria orgânica;
- Humina: fração insolúvel em qualquer intervalo de pH.

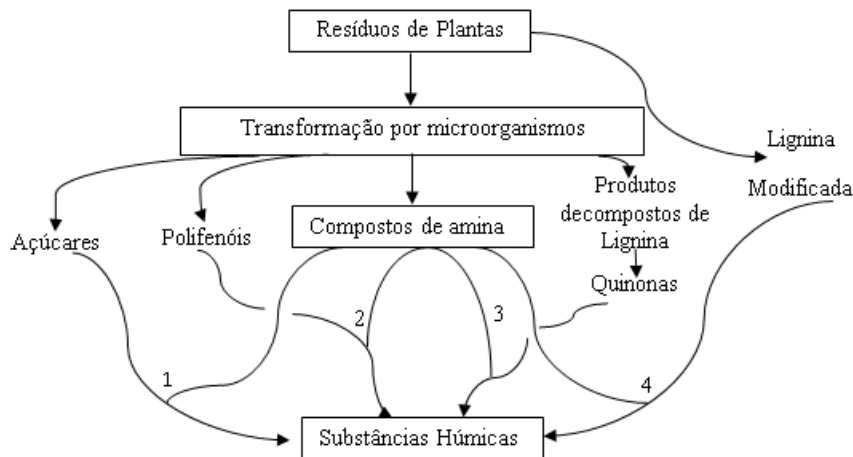
1.2.4. 1. Formação das substâncias húmicas e modelos

Existem diversas teorias sobre a formação das substâncias húmicas, porém a teoria clássica, popularizada por Waksman (STEVENSON, 1994), propõe que as substâncias húmicas são ligninas modificadas, porém esta hipótese foi considerada incompleta e alguns autores também consideram o envolvimento das quinonas, que são produtos derivados da lignina no processo de formação das substâncias húmicas (STEVENSON, 1994).

A Figura 2 esquematiza a proposta de Stevenson (1994) sobre a formação das substâncias húmicas. Este autor explana quatro vias principais: no mecanismo 1, propõe-se a formação de húmus a partir da polimerização não enzimática por condensação entre

aminoácidos e açúcares, formados como subprodutos da atividade microbiana; nos mecanismos 2 e 3 estão envolvidas a participação de polifenóis e quinonas, e no mecanismo 4 estão os produtos derivados das ligninas modificadas.

Figura 2: Principais vias propostas para a formação de substâncias húmicas pela decomposição de resíduos animais e vegetais no solo.

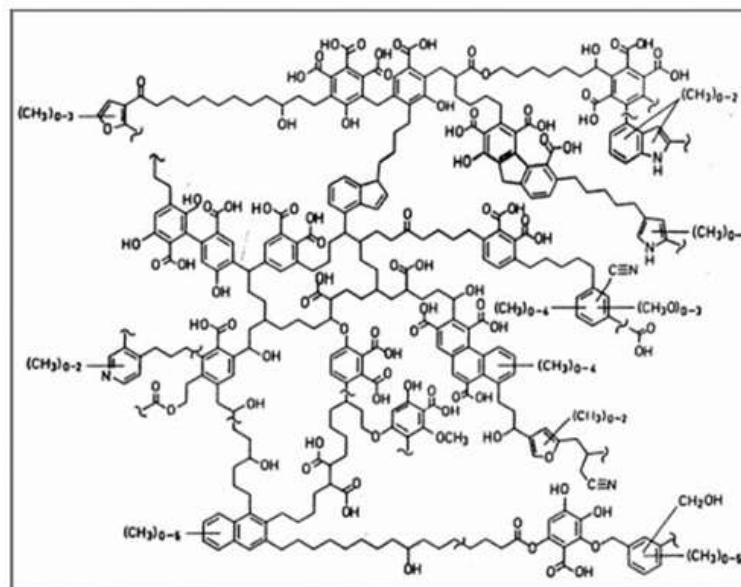


Fonte: Adaptado de Stevenson, 1994.

Uma segunda questão que envolve as substâncias húmicas é a estrutura química das mesmas. Desde a década de 1960, modelos para tal estrutura são propostos (KONONOVA, 1961; SCHNITZER, 1978), porém, segundo Stevenson (1994), nenhuma foi inteiramente satisfatória. Esta dificuldade ocorre devido a heterogeneidade e a complexidade das substâncias húmicas, bem como a ausência de sua identidade estrutural genética.

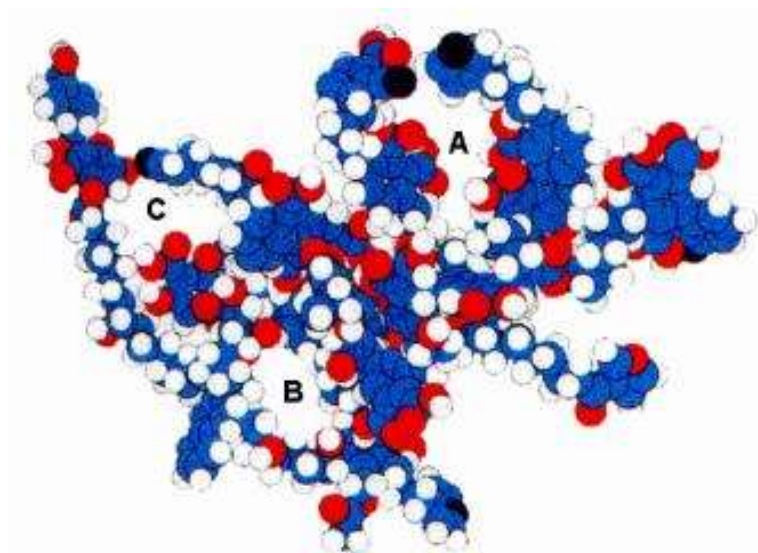
Schulten and Schnitzer, (1993), baseados em estudos espectroscópicos, pirólise, degradação oxidativa e microscopia eletrônica, apresentaram um modelo estrutural para o ácido húmico (Figura 3). No modelo proposto por Schulten and Schnitzer, (1993), as SH apresentam grandes porções de grupos funcionais alifáticos; as funções oxigenadas estão presentes nos grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos, fenólicos, éter e éster. A composição elementar da estrutura do ácido húmico é $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$ e tem tamanho molecular de 5540 Da (SCHULTEN; SCHNITZER, 1993). Em 1997 os mesmo autores propuseram um modelo tridimensional para o ácido húmico, que foi chamado de macromolecular (Figura 4).

Figura 3: Estrutura química do ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (1993)



Fonte: Schulten e Schnitzer (1993)

Figura 4: Modelo estrutural proposto pela teoria macromolecular Schulten & Schnitzer (1997), em que as esferas azuis, vermelhas, brancas e pretas representam os átomos de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das SH capazes de interagir com outros compostos



Fonte: Schulten & Schnitzer, 1997

Neste modelo, as variações conformacionais das SH são similares às aquelas observadas nas macromoléculas biológicas, como proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e ligninas (Fig.4)

(SWIFT, 1999), e dependem da concentração das moléculas húmicas, do pH (SENESI, 1990) e da concentração iônica (SCHULTEN; SCHNITZER, 1993). Além disso, o modelo tridimensional apresenta uma série de espaços vazios de diferentes tamanhos no interior da macromolécula, os quais poderiam alojar outros compostos orgânicos hidrofóbicos ou hidrofílicos, como proteínas, carboidratos, pesticidas, lipídios e agrotóxicos (SCHULTEN; SCHNITZER, 1993).

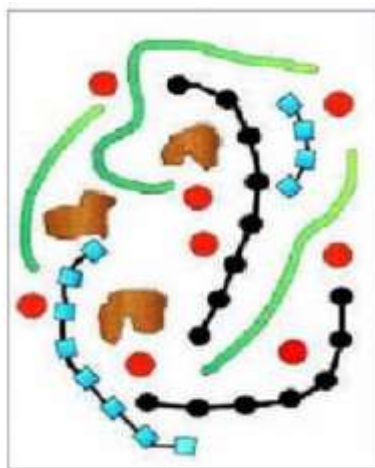
Piccolo (2002), baseado em uma nova combinação de métodos químicos e modelos matemáticos computacionais, sugeriu, um novo conceito a respeito das características estruturais das SH. Este modelo, chamado de supramolecular, propõe que as SH são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o grande tamanho molecular aparente das substâncias.

No modelo apresentado por Piccolo (2002), os ácidos fúlvicos são associações de pequenas moléculas hidrofílicas dispersas em solução devido à repulsão eletrostática das cargas negativas provenientes da dissociação dos grupos ácidos, como os carboxílicos, a qualquer valor de pH. O modelo descreve que os ácidos húmicos são constituídos por associações de estruturas predominantemente hidrofóbicas (cadeias polimetilênicas, ácidos graxos e esteróides), que são estabilizadas em pH neutro por forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals, p-p, e ligações CH-p) (PICCOLO, 2002).

Simpson et al. (2002) reforçam o modelo supramolecular proposto por Piccolo (2002), demonstrando que SH extraídas dos solos são uma mistura de substâncias de baixo peso molecular (em torno de 2000 Da) e propuseram um esquema de estrutura apresentado na figura 5.

Figura 5: Esquema de estrutura das substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as unidades pretas os polissacarídeos, as unidades azuis os polipeptídios, as unidades

verdes as cadeias alifáticas e as unidades marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina



Fonte: Simpson et al., 2002

Porém, um modelo aceito por toda a comunidade científica para a estrutura das SH ainda encontra-se indefinido, de modo que para tanto novos procedimentos analíticos encontram-se em desenvolvimento, visando a obtenção de resultados mais contundentes para suportar as hipóteses propostas. Enquanto isso, a compreensão sobre a dinâmica destas substâncias nos ecossistemas é realizada devido a sua participação na dinâmica geoquímica dos ambientes. Elas desempenham papel importante nos processos geoquímicos do ambiente por diferentes razões, como, por exemplo, atuando em propriedades químicas e físicas, influenciando na biodisponibilidade de metais do solo para plantas e/ou organismos e na toxicidade de alguns metais e no transporte, no acúmulo e na concentração de espécies metálicas; dependendo das condições do meio, possuem características óxido-redutoras e influenciam no mecanismo de sorção no solo de gases orgânicos e inorgânicos presentes na atmosfera, entre outras funções.

1.2.4.2. Interação das substâncias húmicas com metais

Uma das propriedades das SH é de interagir com os íons metálicos presentes nos solos, nas águas e nos sedimentos (Fe, Mn, Cu, Zn, Al, entre outros), formando complexos organometálicos e/ou quelatos de diferentes estabilidades e características estruturais (Senesi et al.,1996). Essa interação se dá com inúmeros grupos funcionais que possuem oxigênio, principalmente os grupos carboxílicos e fenólicos, que formam interações eletrostáticas na superfície das macromoléculas (BENEDETTI et al., 1996; MARINSKY; REDDY, 1984; TIPPING; HURLEY, 1992), o que lhes

confere a habilidade de formar complexos com os cátions metálicos (SENESI; SPOSITO; MARTIN, 1986; STEVENSON, 1994), cuja estabilidade das espécies é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que forma a ligação com o metal, a natureza e a concentração de íon metálico, a concentração das SH, o pH, o tempo de complexação, entre outros. O material húmico também possui a habilidade de aderir partículas minerais, produzindo agregados com aumento significativo em sua adsorção ou na capacidade de complexação (STEVENSON, 1994).

1.3. Caracterização das substância húmicas e técnicas espectroscópicas

Diferentes técnicas são indicadas na literatura para analisar e caracterizar as SH, dentre elas está a espectroscopia, que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação e a matéria podem interagir de várias formas, como, por exemplo, por processos de absorção, emissão, difusão, difração, entre outros, e podem emitir radiação na região do ultravioleta e do visível em estados moleculares de transição vibracional, na região do infravermelho e na região do micro-ondas e, ainda, em casos particulares, na região do infravermelho longínquo (GOODMAN, 1994).

As espectroscopias nas regiões do UV-Visível (UV-Vis), Infravermelho e Fluorescência, são técnicas espectroscópicas atualmente muito utilizadas na caracterização das matérias orgânicas porque podem fornecer informações sobre a fonte e a composição destas substâncias presentes nos sistemas naturais (BIRDWELL; ENGEL, 2010a; COBLE, 1996; HUDSON; BAKER; REYNOLDS, 2007).

A utilização de tais técnicas são vantajosas, pois são de fácil execução e necessitam de pequenas quantidades de amostras (STEVENSON, 1994). Por essa razão, são amplamente utilizadas nas pesquisas científicas para compreender a estrutura e o funcionamento químico das MO. Cada técnica oferece determinadas informações e seus resultados complementam-se entre si, evidenciando tendências e peculiaridades das amostras analisadas.

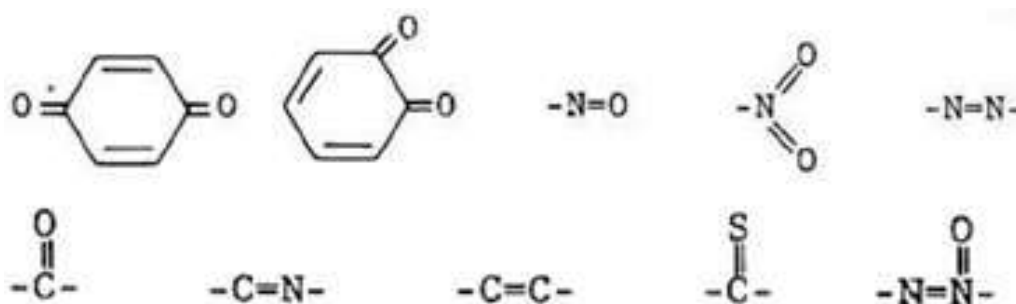
1.3.1 Espectroscopia de Absorbância de radiação no UltraVioleta-Visível

A Espectroscopia na região do Ultravioleta (200-400 nm) e do UltraVioleta-Visível (400-800 nm) permite a identificação de transições de elétrons dos orbitais moleculares σ -, π - e n- de seu estado energético fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Na Espectroscopia de absorvância no UltraVioleta-Visível (Uv-Visível), os elétrons de ligação são excitados e os resultados obtidos referem-se aos comprimentos de onda dos picos de absorção, que podem ser correlacionados com os tipos de ligações das espécies estudadas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A absorção de radiação UV-Visível de maior comprimento de onda está restrita a um número limitado de grupos funcionais (chamados cromóforos) que contêm elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas. Os elétrons que contribuem para a absorção em uma molécula orgânica são aqueles que participam diretamente na formação de ligação entre átomos e, portanto, estão associados a mais de um átomo e elétrons não-ligantes ou isolados externos que estão comumente localizados em átomos como oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Em função da grande quantidade e variabilidade de grupos cromóforos existentes nas macromoléculas húmicas, os espectros obtidos são geralmente formados pela sobreposição de várias bandas, sem picos definidos, apresentando absorção decrescente com o aumento do comprimento de onda. Os grupos responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas ainda não estão completamente estabelecidos, mas se suspeita de uma combinação de vários tipos de estruturas (Figura 6). Alguns dos grupos mais comuns Stevenson (1994) estão apresentados na figura 1.6.

Figura 1.6: Representação dos grupos cromóforos presentes nas substâncias húmicas



Fonte:Stevenson, 1994

De maneira geral, a técnica de absorção no UV- Vis apresenta um gráfico de diminuição exponencial com o aumento do comprimento de onda (BIRDWELL; ENGEL, 2010; STEVENSON, 1994) e sua interpretação tem sido documentada na literatura para caracterizar e

avaliar o grau de aromaticidade das SH através do uso das razões de absorvância (FUENTES; GONZÁLEZ-GAITANO; GARCÍA-MINA, 2006; MCDONALD et al., 2004; VIEYRA et al., 2009; ZARA et al., 2006)

Dentre estas, destacam-se as razões E_4/E_6 (465 e 665 nm) e E_2/E_3 (250 e 365 nm). A primeira razão é utilizada para avaliar o grau de condensação das estruturas aromáticas presentes nas matérias orgânicas (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997; STEVENSON, 1994). A razão E_2/E_3 , por sua vez, permite avaliar a aromaticidade e o tamanho molecular (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997).

1.3.2. Espectroscopia de Fluorescência de Luz UV-Vísivel

A fluorescência é um fenômeno conhecido como fotoluminescência, em que as moléculas são excitadas, por uma radiação eletromagnética, a um estado excitado singlete, e ao retornarem ao estado fundamental, ocorre a emissão de um fóton (LAKOWICZ, 2006). Dessa maneira, na fluorescência, os elétrons da molécula de interesse são excitados e transferidos de orbitais moleculares do estado fundamental para orbitais moleculares ligantes e antiligantes no estado excitado.

Normalmente a fluorescência é encontrada em compostos que contém grupos funcionais aromáticos com níveis de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de baixa energia e compostos que contém estruturas funcionais mais alifáticas, carboxílicas, como, por exemplo, as SH (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A intensidade, o deslocamento e a posição dos picos de fluorescência podem estar relacionados com a presença de elétrons doadores e/ou receptores de grupos, a policondensação, a aromaticidade, a heterogeneidade e a propriedades químicas (CHEN et al., 2008; PEURAVUORI; KOIVIKKO; PIHLAJA, 2002).

Aplicada aos estudos de SH, a Espectroscopia de Fluorescência pode fornecer informações tais como: diferenciar e classificar as SH baseadas nas características estruturais típicas responsáveis pela fluorescência (BAYER et al., 2002; MILORI et al., 2002) e identificar aspectos qualitativos no nível molecular das interações das substâncias húmicas com íons metálicos (BAYER et al., 2002). Alguns procedimentos metodológicos, descritos na literatura, sugerem aplicar a fluorescência para avaliar o grau de humificação das SH (KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999; MILORI et al., 2002; ZSOLNAY et al., 1999).

Os espectros bidimensionais de Fluorescência podem ser obtidos em três modos: emissão, excitação e sincronizado (SENESI, 1992). Os espectros de emissão são obtidos medindo a intensidade relativa da radiação emitida em função do comprimento de onda. Os espectros de

excitação são obtidos medindo a intensidade de luminescência em um comprimento de onda de excitação variado. O espectro de varredura sincronizado de excitação é obtido pela medida da intensidade de fluorescência durante uma varredura simultaneamente de ambos os comprimentos de onda, excitação e emissão, e mantendo constante, entre eles, uma diferença de comprimento de onda otimizada $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$.

O avanço dos sistemas operacionais permitiu que os Espectros de Fluorescência pudessem ser obtidos também no modo tridimensional, conhecido como *Excitation-Emission Matrix Spectroscopy* (EEM) (Coble, 1996). Esta técnica vem sendo utilizada desde a década de 1990, com o objetivo de analisar a matéria orgânica dissolvida, apresentando resultados satisfatórios (CHEN et al., 2008; COBLE, 2007a; MCKNIGHT et al., 2001; MOUNIER et al., 1999).

Com a utilização da fluorescência EEM é possível obter espectros de emissão de múltiplas faixas de excitação que são conectados à matriz, o que permite a classificação da fonte do material orgânico com base nos fluoróforos presentes (COBLE, 2007a). Uma das principais vantagens desta técnica é apresentar resultados sobre a composição da MOS e das SH. As características de fluorescência são adquiridas através da mudança do comprimento de onda de excitação e emissão simultaneamente (MURPHY et al., 2010). A EEM, a partir da interpretação dos picos presentes nos espectros, fornece informações sobre as mudanças da matéria orgânica resultantes da mistura de compostos, da degradação biológica e da produção biológica que ocorrem no ambiente (COBLE, 2007a).

Além disso, o espectro de EEM pode ser utilizado para a caracterização quantitativa da matéria orgânica fluorescente (MOF) quando combinado com técnicas estatísticas de decomposição de dados multivariados, tais como Análise de Fator Paralelo (CP/PARAFAC), que facilita a identificação e a quantificação de sinais subjacentes, denominados componentes (MURPHY et al., 2010).

A EEM-CP/PARAFAC é uma técnica potencialmente útil na avaliação das amostras complexas, tais como são as substâncias húmicas. Esta técnica permite a avaliação da decomposição dos componentes fluorescentes, independente do complexo formado na EEM, que representam grupos que são denominados de componentes fluorescentes (GUO et al., 2015; LUCIANI et al., 2008; SIERRA et al., 2005)

Para a matéria orgânica do solo, o CP/PARAFAC permite identificar compostos, desde os mais gerais, como proteínas e ácidos húmicos, até compostos específicos, como triptófano, tirosina e quinonas (MURPHY et al., 2010), fornecendo uma decomposição espectral facilmente interpretável. A combinação EEM e CP/PARAFAC é considerada uma ferramenta importante na interpretação de dados multidimensionais e em estudos de caracterização da matéria orgânica porque permite identificar com detalhes as características naturais das matérias orgânicas e das substâncias húmicas (GUO et al., 2015).

1.3.3. Fluorescência quenching

A espectroscopia de fluorescência é uma importante ferramenta para o estudo da reatividade dos sistemas químicos e biológicos, uma vez que permite medições não-intrusivas de substâncias em baixas concentrações. A fluorescência quenching ou supressão de fluorescência é uma derivação da Espectroscopia de Fluorescência, a qual utiliza o princípio de que a intensidade de fluorescência pode ser diminuída devido a uma variedade de processos (LAKOWICZ, 2006). Tal diminuição da intensidade é conhecida como quenching.

A variedade de interações moleculares pode resultar na supressão, como, por exemplo, reações de estado excitado, rearranjos moleculares, transferência de energia, formação de complexo de estado fundamental e supressão colisional (LAKOWICZ, 2006). A supressão na amostra pode ser ocasionada também por dois mecanismos, supressão dinâmica (quenching dinâmico) e/ou supressão estática (quenching estático).

O quenching dinâmico ocorre no estado fundamental da molécula e não depende de difusão molecular ou colisão. O quenching estático é quando ocorre uma atenuação da luz incidente através da própria fluorescência ou de outras espécies de absorção, neste caso, são formados os complexos menos ou não fluorescentes (complexação de equilíbrio) (LAKOWICZ, 2006).

As SH possuem uma estrutura complexa formada por anéis aromáticos e grupos funcionais reativos que são responsáveis pela elevada capacidade de ligação com os metais, como cobre e alumínio. Assim, a sensibilidade e a simplicidade da Fluorescência de Quenching a torna viável, a fim de analisar as interações SH-metais (ESTEVEZ DA SILVA et al., 1998). Ryan e Weber (1982) propuseram a aplicação da fluorescência de quenching para medir propriedades complexantes da

matéria orgânica natural e para definir a constante de instabilidade condicional e a capacidade de ligação dos íons metálicos.

Luster et al. (1996), avaliando os diferentes comportamentos de análise da fluorescência de quenching, concluíram que há diferentes tipos de ligação do metal cobre com a MO, os quais são denominados de ligações fracas, ligações fortes e ligações de complexos muito fortes. Smith e Kramer (2000) propuseram um método multi-resposta para explicar todos os sítios de fluorescência disponíveis da ligação cobre-matéria orgânica. Segundo esses autores, foram identificados cinco diferentes componentes fluorescentes da matéria orgânica usando a técnica de resolução espectral. Estudos realizados por Yamashita e Jaffe (2008), empregando análise de fator paralelo, apresentaram a contribuição de oito componentes que são responsáveis pela ligação entre cobre-matéria orgânica. Desta forma, a análise de Fluorescência de Quenching tem sido estudada como uma fonte de informação sobre o que está acontecendo no nível molecular destes compostos (metal-matéria orgânica).

1.3.4. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia de fluorescência com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite a análise na região do infravermelho do espectro eletromagnético, sendo que os comprimentos de onda normalmente mais utilizados é o da região do infravermelho médio (4000 e 400 cm^{-1}) (STEVENSON, 1994).

Na região do infravermelho a absorção é causada por movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e por ligações químicas de uma molécula. A absorção de radiação infravermelha provoca, portanto, aumento da amplitude das vibrações moleculares (LOPES & FACIO, 2004).

Existem duas vibrações fundamentais: estiramento, onde os átomos permanecem no mesmo eixo da ligação, porém, a distância entre os átomos aumenta e diminui, e, deformação, onde as posições dos átomos mudam em relação ao eixo de ligação original. Quando a luz infravermelha de mesma frequência de vibração de estiramento ou de deformação incide na amostra, a energia é absorvida e a amplitude de vibração é aumentada. Ocorrendo a absorção na frequência de ressonância, o detector do espectrômetro de infravermelho grava um pico de absorção naquele comprimento de onda (STEVENSON, 1994).

As vibrações de estiramento são mais energéticas e são absorvidas, portanto, em frequências superiores às das vibrações de deformação. Estiramentos de ligações envolvendo próton (OH, C-H e N-H) ocorrem em maiores frequências (3700 a 2650 cm^{-1}) do que estiramentos de ligações do tipo C-C, C-O, e C-N (1300 a 800 cm^{-1}) (STEVENSON, 1994).

Análises de FTIR fornecem informações úteis, pois permitem identificar possíveis processos de oxidação e alteração de grupos funcionais, associados aos efeitos de manejos, da mudança no pH, de complexação com micronutrientes provenientes de fertilizantes ou naturalmente ocorrendo no solo.

Nos estudos que envolvem a MOS e as SH, a Espectroscopia de Infravermelho apresenta-se útil, pois fornece o entendimento sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais contendo átomos de oxigênio, proteínas e carboidratos (BARDY et al., 2008; DAVIS et al., 1999; MONAKHOVA et al., 2015; STEVENSON; GOH, 1971). Os resultados dos espectros infravermelhos contém uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nas misturas complexas (STEVENSON, 1994).

Capítulo 2. **Distribution of soils in a small catchment in the upper Negro River basin - Brazilian Amazonia and the steps of transformation of a podzolized pedo-landscape**

Abstract: On the tablelands of the lower Negro River basin, clayey soils commonly occupy the highest topographic positions and podzols occupy the lowest ones. Studies showed that the more clayey soils are superimposed by podzols, which develop from downslope to upslope. However, in the extensive podzolized areas of the upper Negro River basin, thick podzols occupy the top of tabular hills and more clayey hydromorphic soils are found in the middle and downslope areas. The aim of this work was to understand this distribution, to describe the soil main morphological characteristics and to propose a genetic explanation for this last soil setting. This studied site was chosen from satellite images. Field works included four soil trenches description and sampling for physical and carbon content analysis, as well as the local topography survey. The incision of the drainage network on the previously podzolized parts of the plateaus generates a relief of hills with tabular tops with deep podzols and exposes, on the new elaborated slopes, the spodic horizons and the bleached and clayey saprolitic material of the eroded podzols. The perched groundwater supported by the spodic horizons, outwelling along the slope, creates water-saturated conditions in the surface horizons. The waters, loaded with dissolved organic acids, create podzolizing conditions, allowing the development of a second generation of podzols. The evolution of the catchment is closely linked to the installation of the drainage network and to the pedogenic processes.

Keywords: landscape evolution; podzolization; drainage incision; Amazonia.

2.1. Introduction

In the central Amazon basin (Fig. 1a), soil studies have revealed that the most clayey soils occupy the edges of the basin and the less clayey soils are located in the center (Fig. 1b). They turn into sandy soils in the far NW (BUENO, 2009; COSTA et al., 1977; DO NASCIMENTO et al., 2004; FRITSCH et al., 2007; YAMAZAKI; COSTA; AZEVEDO, 1978) (Fig. 1b). At the slope scale, studies have reported that the lateritic soils present in this basin are gradually podzolized towards the upslope (BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; CHAUVEL; LUCAS; BOULET, 1987; DO NASCIMENTO et al., 2004; LUCAS et al., 1988). The spatial distribution of these soils, as shown in Fig. 1b, allows the interpretation that these soils are progressively superimposed by podzols, with repercussions on the configuration of the Amazon pedo-landscape (BRAVARD; RIGHI, 1990;

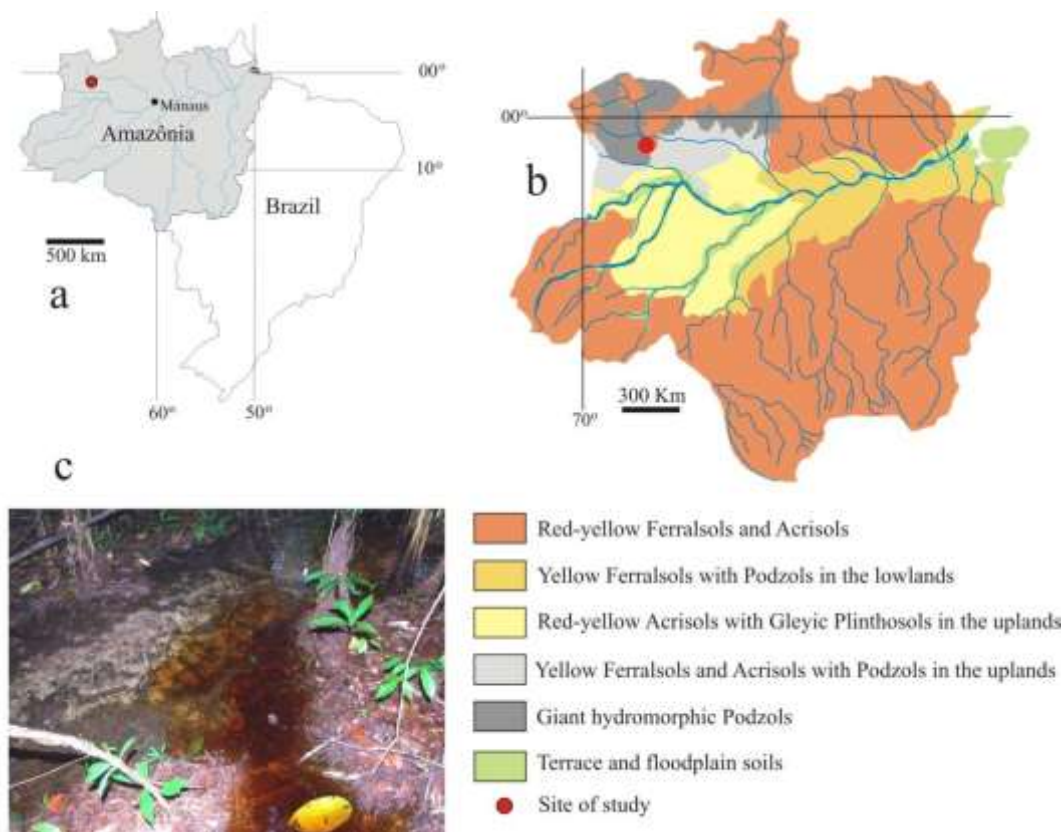
BUENO, 2009; CHAUVEL; LUCAS; BOULET, 1987; DO NASCIMENTO et al., 2004; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; LUCAS et al., 1987) .

This superimposition results from the establishment of a depletion front by hydromorphy, mainly in iron (BUENO, 2009; DO NASCIMENTO et al., 2004; FRITSCH et al., 2011) and then in clay (BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; DO NASCIMENTO et al., 2004; LUCAS et al., 1987) et al., 1988). The depletion of clay promotes the development of porosity in-between the quartz grains (FRITSCH et al., 1989) which in turn allows organic acids and soluble organic matter to leach through the soil horizons, accumulating in the deeper horizons or moving towards the rivers (BARDY et al., 2008; BRAVARD; RIGHI, 1990; DO NASCIMENTO et al., 2004; FRITSCH et al., 2009). Consequently, the podzols are formed.

Thus, the organic matter mobilizes complexed aluminum and iron that are derived from the dissolution of clays and iron oxides (DO NASCIMENTO et al., 2004; LUCAS et al., 1996; LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). Extensive podzolized areas then constitute the final state of evolution of the soils on the tablelands of equatorial landscapes (DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998).

Figure 2. 1: Location of the study area: a) Representation of the Brazilian Amazon basin; b) Soil distribution at the

regional scale; c) Confluence of a small stream with blackish-brown waters and a river of clear colorless waters



In the Negro River basin, the podzols are located on the low tablelands, connected or unconnected to the main drainage system. Podzols are distributed over depressed areas along the plateau interfluves, thus partially connected to the drainage system (for example at the Jaú River basin, at the middle to lower Negro River basin), (BUENO; DO NASCIMENTO, 2002; DO NASCIMENTO et al., 2004) or fully connected to the main drainage system, for example in the upper Negro River basin at the Curicuriari River basin, in the municipality of São Gabriel da Cachoeira (BUENO, 2009) or at the base of slopes in the Manaus region, at the lower Negro River basin (LUCAS et al., 1987), on the slopes located at the contact areas between clayey soils and the podzols, at the regional scale, the clayey soils typically occupy the highest sections, while the podzols occupy the low sections from where they progress in the upslope direction (BRAVARD; RIGHI, 1990; DO NASCIMENTO et al., 2004; LUCAS et al., 1987). However, in various areas of the upper Negro River basin, there is a different spatial distribution of the podzolized soils and the clayey soils at the slope scale. Thick podzols occupy the tops of tabular hills and more clayey soils (gleysols) are found in the middle and

lower portions of slopes (DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998). This configuration is explained by the incision of the drainage network on the podzolized edges of the plateau, generating a relief of tabular hilltops with deep podzols and exposing, on new slopes, the more clayey materials derived from the saprolites (BUENO; DO NASCIMENTO; FRITSCH, 2007, 2011). A new pedogenesis is then initiated on these materials.

This study, therefore, examines the spatial distribution and characteristics of the podzols and the more clayey soils (gleysols) at the small catchment scale and present the steps of the pedo-landscape transformation.

2.2. Regional setting

The study site (latitude 0° 14' S and longitude 66° 47' W) is located in the municipality of São Gabriel da Cachoeira, Amazonas state (AM), Brazil, approximately 850 km away from Manaus (Figure 1). It is a small catchment (1 ha) and the main stream is characterized by dark, blackish-brown waters that flow into another small stream with clear, colorless waters (Figure 1c). The dark waters mix with the clear water stream over a distance of 10 m. This configuration indicates pedo-landscape compartments with different soil systems.

The climate is hot and humid. According to the W. Köppen classification (1846-1940), the site is in the Af zone (tropical rainforest), with mean annual temperatures of approximately 25°C and mean annual rainfall totals of approximately 3 000 mm. Rainfall peaks during March, April, May, and June and less rain falls from September to November (COSTA et al., 1977).

Regionally, the study area lies at the contact between two types of vegetation covers: the Terra Firme Forest and the Forested Campinarana (white sand forest, with trees whose trunks are thinner in comparison with the trees of Terra Firme Forest). Forested Campinarana areas predominate to the W and SW of São Gabriel da Cachoeira on undulating or tabular reliefs, while Terra Firme Forest predominates to the N, E, and SE of this city on dissected or undulating reliefs. The study area is located in a Forest/Edaphic Formation contact area (Campinarana), with a prevalence of Submontane Dense Forest (Terra Firme Forest) on a dissected relief (SILVA; JESUS; RIBEIRO, 1977).

Under these vegetal covers, the Low Amazon Plateau is formed by low-altitude tableland reliefs that constitute broad interfluves and exhibit altimetric homogeneity (tabular interfluves and hills

between 80 and 100 m a.s.l) (FRANCO; MOREIRA; BARBOSA, 1977). The base of the relief consists of rocks from the crystalline basement. These rocks belong to the Guianian Complex, which comprises gneisses, migmatites, granites, granodiorites, and amphibolites of ages ranging between 1300 and 1400 million years (FERNANDES et al., 1977).

2.3. Materials and methods

2.3.1. Site identification and selection, field work, soil study, and sampling

Orbital image interpretations were used for the selection of a potential study area. The analysis of the image texture guided the delineation of areas with Dense Forest and Forested Campinarana. The first vegetation type is associated with lateritic soils and the latter with podzolized soils. Within this area, a small catchment was selected during the field work and four trenches were excavated for detailed soil analysis. The choice of sites for the trenches opening was based on the pedo-topographic mapping of the catchment (Figure 2.2). The trenches were opened heading downslope from the top of the slope to a small stream thalweg of blackish waters (Figure 2.2). The soils of the four trenches were characterized using procedures adapted from the Structural Analysis of Soil Cover (BOULET et al., 1982) and classified according to FAO (2006).

The profiles were described in terms of color, texture, structure, consistence and the transitions between horizons. Seventeen soil samples were collected during the low-water period (November 2010), air-dried, crushed, sieved through 2-mm, and quartered and subdivided into aliquots to be used in laboratory analyses.

2.3.2. Pedo-topographic mapping

A rectangular grid of 99 points was projected onto the study area. These points were spread over nine parallel tracks in the NE-SW direction and 11 parallel tracks in the NW-SE direction. The interval between the points was 15 m. The topographic survey was conducted with the use of a clinometer. The geographic coordinates were collected at by GPS the intersection points. The data from each point were entered into the ArcGis 9.3 *software* and interpolated by *kriging*. Allowing for the reconstitution of the topography. At each point of intersection of the tracks, soil auger borings were performed for the assessment and quick description of the soil horizons. Using the auger borings and the observations of the changes in relief and vegetation, the boundaries between the soil types were established.

2.3.3. Laboratory procedures: particle size and carbon contents

The texture analysis was conducted according to the modified pipette method by Camargo et al., (2009). This analysis aimed to verify the changes in texture among the profiles and the delineation of various particle-size-distribution centers. The following intervals were considered: coarse sand (2.00 – 0.20 mm); fine sand (0.20 – 0.05 mm); silt (0.05 – 0.002 mm), and clay (< 0.002 mm).

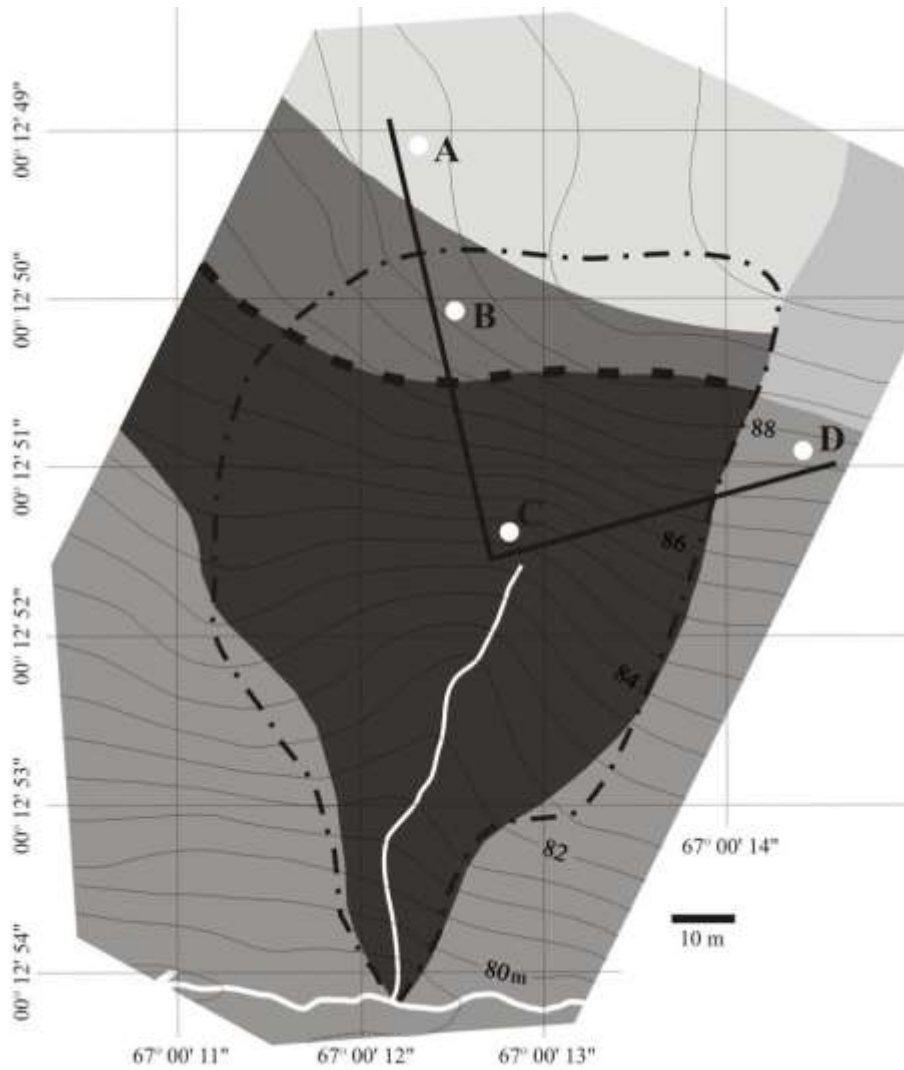
The determination of total C was performed using the dry combustion technique on 17 clay samples obtained from separation by density difference of particles, with no prior processing. The amount of C was quantified by gas chromatography after conversion into CO₂ and reported as a percentage in mass.

2.4. Results

2.4.1. Soil coverage and groundwater levels

The grid of described and sampled points allowed the preparation of the map presented in figure 2. The studied catchment that is located on the southern flank of a flat hilltop. This figure shows the soil distribution in relation to the topography and vegetation. The altitude ranges between 79 and 89 m and its declivity increases towards the center of the catchment. The northern portion of the mapped area corresponds to the nearly flat top of the hill. The southern slope presents, in sequence, convex, slightly straight, and concave segments and is drained by a stream of blackish-brown waters; at the southern end, outside of the catchment, this drainage flows into a stream of clear colorless water.

Figure 2. 2: Map of soil distribution in relation to the topography and vegetation



Sandy loam to sandy clay loam soils

- Yellow lateritic soil under terra firme forest.
- Gleysol over a pale caolinitic saprolite with less weathered primary minerals. Transitional cover (forested campinarana to forest). Watertable at the depth of 70 cm (06/24/2010).

Sandy soils

- Thick podzol under forested campinarana and thin litter layer; watertable below the depth of 140 cm (06/24/2010).
- Hydromorphic podzol under forested campinarana and thick litter layer; watertable at the depth of 100 cm (06/24/2010).
- Cryptopodzol under a transitional cover (forested campinarana to forest), thick litter layer, watertable at the depth of 40 cm (06/24/2010).

- Streams
- Trenches
- Limits of the studied catchment (blackish-brown water stream).
- Zone of the perched watertable spring.
- Soil topographic sections

To the north of the catchment, a podzol with a thick E horizon of white sand and hardened, spodic horizons below 150 cm in depth occupy the highest portion of the slope (Figure 2.2). These spodic horizons support a perched water table, with black waters. Moving down the slope, the E horizon of white sand (situated on top of the hard spodic horizons) decreases in thickness and, consequently, the level of the perched water table approaches the surface. For this reason, the soils there were characterized as hydromorphic podzols. Even further down the slope, the E horizon of white sand disappears and the spodic horizons are only a few centimeters deep and transition upwards directly into the A horizon. These spodic horizons are less hardened than those of the upslope soils. The perched water table springs on the surface. Below these spodic horizons, after an unsaturated layer, there is a second groundwater table. This groundwater level shows a lateral continuity with the only groundwater level found at depth in the gleysol, located at the margin and outside of the catchment area in the W and E portions of the map (Figure 2.2).

2.4.2. Soil distribution along the slope

The soil profiles of four trenches aligned in the NW-SE and NE-SW directions, represented on the pedo-topographic map as black circles (Figure 2.2), were described. On the map, the black solid line represents a cross-section on which the described soil profiles are schematically represented. This cross-section was divided into A-B-C and C-D sections (Figure 2.3) that together represent two soil systems: podzolized and hydromorphic.

The thick (150⁺ cm) podzol under the forested Campinarana vegetation has well-drained and sandy horizons (Figures 2 and 3a). A thin layer of litter is present on top of the 13-cm-thick A horizon, the color of which is a very dark gray (2.5Y 3/1) and the structure of which is weakly granular in association with the loose quartz grains and organic matter granules. This horizon gradually transitions into the horizon below, which has a thickness of 32 cm and is recognized as an AE horizon. The structure remains the same but the proportion of simple white sand grains increases and the proportion of organic matter granules decreases. The gray color (2.5Y 5/1) corresponds to the areas of higher organic content in the horizon. In the lower horizon (28 cm thick), organic granules are scarce and are distributed over somewhat vertically elongated zones, while the color is lighter (2.5Y 6/1) and juxtaposed to the white color of the less organic and more quartzitic domains. This horizon, known as E1, becomes the E2 horizon (80 cm) because of the generalization of the simple grain structure and the white color of the quartzitic sand. The higher organic content zones are scarce and

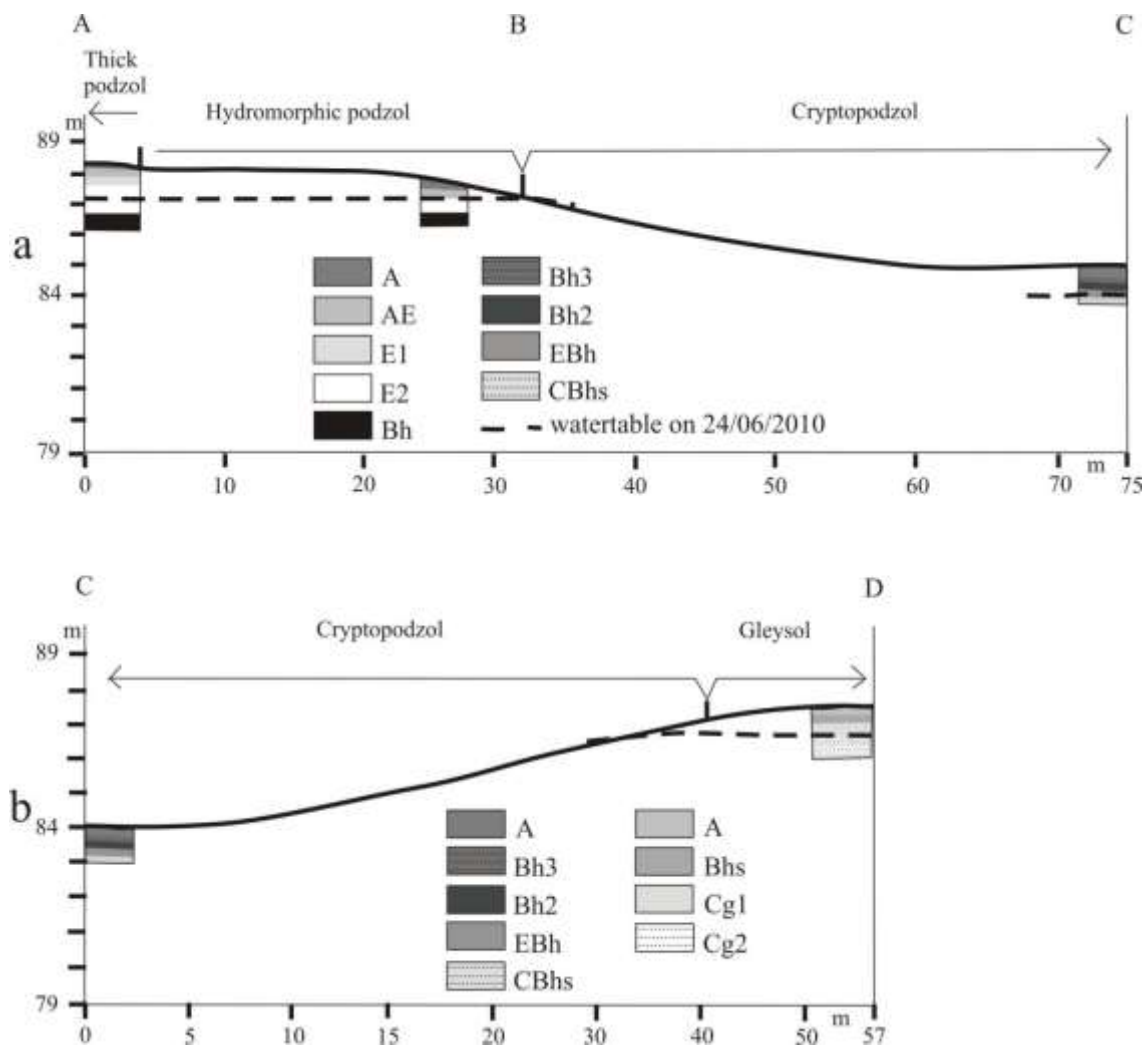
restricted to a few areas. This horizon sharply transitions into the next lower horizon. It is a Bh horizon that begins 153 cm below the surface but could not be prospected throughout its entire thickness because of the landslides at the trench walls associated with the presence of groundwater. The horizon structure is blocky; its black color (2.5Y 2.5/1) reveals that the organic matter is distributed more homogeneously over the quartz grains; however, the black color is permeated by white quartz sand grains that are observed in association with pores and roots.

The profile of the hydromorphic podzol that has developed under the forested campinarana vegetation (Figures 2 and 3a) has moderately thick litter layer on top. The A horizon (20 cm) has a granular structure and a very dark gray color (2.5Y 3/1) that is linked to the mor-humus organic matter (Duchaufour, 1960). This horizon gradually yields to an AE horizon (22 cm) with a lighter, more heterogeneous color, tending towards brown and light brownish gray (2.5Y 6/2). The structure of this horizon is composed of loose grains that are associated with organic matter granules. This AE horizon becomes gradually lighter until transitioning into the white (2.5Y 8/1) E1 horizon, which is 45 cm thick with a structure that is composed of loose grains and sparse organic matter granules. This horizon abruptly changes to the Bh horizon at a depth of 97 cm. The color of the Bh is black (2.5Y 2.5/1), and organic matter covers the grains; it has a weakly blocky structure. A perched water table is located above the Bh horizon (67 cm deep on 24/June/2010).

The cryptopodzol, (in the sense of Duchaufour, 1972) (Figures 2.2 and 2.3a, b) is located in a forested campinarana/terra firme forest transition area (Figure 2.2). The A horizon (22 cm thick) is preceded by a thick litter layer. The structure of the A horizon is granular and the color is black (2.5Y 2.5/1); the organic matter is mor humus. This horizon gradually transitions into a Bh3 horizon (12-cm thick) that is characterized by a loose grain structure and a dark gray color (5Y 4/1). The gray color gradually lightens (2.5Y 5/1) and there are white sand streaks at 19 cm. This horizon was called Bh2, and its structure is formed by loose grains. The lower horizon was named E/Bh; it is 19 cm thick, has a loose grain structure, and contains grayish spots (5Y 6/1). There is a sharp transition at 72 cm to the CBhs horizon, which is composed of a highly friable, massive structure. This CBhs horizon contains relics of slightly altered primary minerals (mainly muscovite micas) and is strongly impregnated with organic matter, which contributes to the very dark grayish brown color (5Y 3/2) of the horizon. Groundwater is found at 60 cm.

The gleysol, also located in the forested campinarana/terra firme forest transition range (Figure 2.3b), has a thick litter layer over the A horizon. This A horizon (11cm thick) is dark olive brown (2.5Y 3/3), sandy, and granular. The organic matter is of the moder humus type (duchaufour, 1960). This horizon gradually transitions into the lower Bhs horizon (23 cm), with a small granular structure, olive gray color (5Y 5/2), and sandy loam texture. The transition to the lower horizon (Cg1) is clear. This horizon (34-64 cm) has a light olive gray color (5Y 6/2) with some brown spots, a sandy loam texture, and a massive structure with remnants of minerals yet to be decomposed. Gradually, across a diffuse transition, the Cg1 becomes a Cg2 horizon that is 20+ cm thick. The texture of the Cg2 is sandy loam and primary minerals are more abundant. The structure is massive and the color is light gray (5Y 7/1). Groundwater was present at a depth of 80 cm on 06/24/2010.

Figure 2. 3: Soil distribution along two slopes



2.4.3. Variation of texture classes and carbon in soil profiles

The textures of the soil profiles are presented in figure 4. It is evident that the upslope soils are sandy and that the proportion of clay increases downslope. The thick podzol and the hydromorphic podzol consist of greater than 95% sand in all horizons, revealing profiles that are strongly depleted in clay (from 0 to 4.3%). The hydromorphic podzol is the least clayey soil, although its Bh horizon has the largest amount of clay of these two soil profiles (4.3%) (Figure 2.4). In the cryptopodzol, the surface horizons and the EBh horizon are characterized by sand percentages greater than 90%, while the clay percentage ranges from 0.35 to 5.5% in these same horizons (Figure 2.4). In contrast, the CBhs horizon has a clay content of 22.05%. The gleysol is the most clayey soil of the transect; the sand content is less than 85% (Figure 4), while the clay content ranges from 13.15% in the A horizon to 17.05% in the Cg1 horizon. The texture triangles of the four studied profiles, shown in figure 2.4, reveal 3 texture groups.

Figure 2. 4: Texture triangles for the soil profiles of the thick podzol , hydromorphic podzol, cryptopodzol, and gleysol.

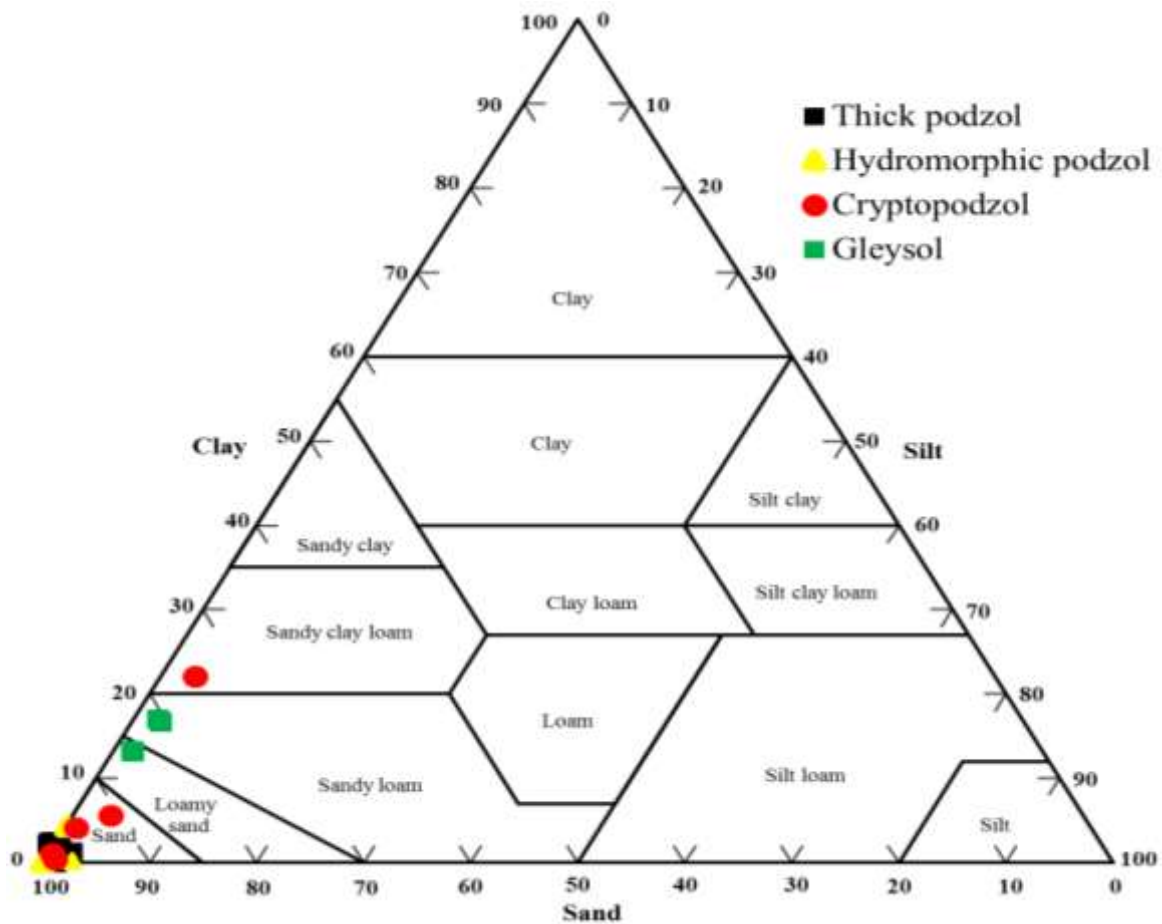


Table 1 provides the values obtained for the total C content in the clay fraction (≤ 0.002 mm) of the soil samples, with no pre-treatment.

Tabela 2 1: Texture triangles for the soil profiles of the thick podzol (a), hydromorphic podzol (b), cryptopodzol (c), and gleysol (d)

	Horizons	Depth. (cm)	C (%)
Deep podzol	A	0-13	50.46
	AE	13-45	48.84
	E2	73-153	10.06
	Bh	153+	38.4
Hydromorphic podzol	A	0-20	58.92
	AE	20-42	42.54
	E	42-97	16.31
	Bh	97+	29.14
Criptopodzol	A	0-22	52.28
	Bh3	22-34	44.48
	Bh2	34-53	46.69
	EBh	53-72	32.56
	CBhs	72+	10.49
Gleysol	A	0-11	14.04
	ABhs	11-34	9.56
	Cg1	34-64	4.78
	Cg2	64-84	3.38

The thick podzol and the hydromorphic podzol have high surface C contents (50.45 and 58.92%) that strongly decrease in the E horizon (10.06 and 16.31%) and then increase in the Bh horizon (38.4% and 29.14%). The C contents of the cryptopodzol are generally higher than those of the upslope podzols. For the cryptopodzol, the C content ranges from 52.28% in the A horizon to 10.49% in the CBhs horizon, revealing a decreasing trend in the C content towards the base of the profile. This trend therefore reveals that the process of podzolization is in its initial stage and highlights the difference between this profile and the preceding soil profiles. The gleysol contains less carbon than the all profiles. There is a decreasing trend with depth (14.04 to 3.38%). This trend suggests that the nature of organic matter in this profile is different from the other profiles because, in contrast to the podzols and cryptopodzol, there is no accumulation of organic matter in the deeper

soil horizons. On the other hand, this trend may reflect the inability of the organic matter to penetrate into the more clayey horizons because of the low porosity of the gleysol.

2.5. DISCUSSION

2.5.1. Drainage incision and new podzolization stage

The podzolization on clay-depleted soils (Acrisols) and the drainage incision that isolates the hilltop podzols and allows the spodic and saprolitic horizons to outcrop along the slope (BUENO; DO NASCIMENTO; FRITSCH, 2007, 2011) are the starting point for the evolution of the pedo-landscapes of the studied catchment.

The soil description, texture analysis, and carbon distribution of the soil profiles and the spatial distribution of the soils in relation to the topography and vegetation indicate that there are two soil systems (podzolized and hydromorphic) located in different topographic positions and morphological segments of the slope. In figure 2.3a, the slight convexity that begins at a knickpoint in the slope announces the appearance of the hydromorphic podzol. Further downslope, this convexity becomes stronger and gradually transitions into a concave segment, after a straight transition segment. The first knickpoint in the slope reveals the erosive truncation of the thick podzol, while the second knickpoint exposes the erosive unconformity between the upslope segments and the downslope section of the slope and announces the lateral difference between the upslope and downslope soil profiles (thick and hydromorphic podzols). The presence of the second erosive unconformity is confirmed by the fact that the E2 and Bh horizons of the thick and hydromorphic podzols are discordant with the concave segment of the slope, i.e., they outcrop on the slope (Figure 2.3a). Therefore, there is a clear difference in the evolution, over time, between the soils of the upslope and downslope sections.

In the downslope section of figure 2.3a, there is a global increase in the carbon content (Table 1) from the thick and hydromorphic podzols to the cryptopodzol, which is attributed to the Bh3 and Bh2 horizons of the cryptopodzol, and a decrease in carbon towards the base of the profile. This organic matter accumulation front also permeates the rock alteration horizons such as the CBhs horizon of the cryptopodzol. This distribution suggests a strong accumulation of organic matter throughout the downslope segment, preceded by the dissolution and mobilization of organic matter

in the E horizon, accumulating in the hydromorphic podzol Bh horizon and mobilizing and accumulating further downslope in the cryptopodzol. In the latter, however, dissolution and mobilization occur in a discrete manner, forming the E/Bh horizon.

All of the soil profile horizons of the concave segment are consistent with the topographic surface of this concave segment and are parallel to each other and to the surface, denoting the vertical differentiation of these horizons over the same source material, i.e., from the rock alteration horizon. This fact reveals the existence of a new podzolization phase that differs from the one that originated the thick podzol. Bueno (2009) also identified this new podzolization phase in a study in the Curicuriari River basin - AM.

Figure 2.3b shows that the slope opposite to the first slope contains slightly convex and rectilinear segments. In the rectilinear and convex segments, the gleysol profile is 1 m below the top level of the thick podzol, while the cryptopodzol is located 3.5 m below the top gleysol level. Although the difference in height between the thick podzol and the gleysol is small, it reflects the impact of the drainage incision that exposed the hydromorphized alteration horizons of the rock. The difference in height between the gleysol and cryptopodzol reveals the greater depth of the relief and reaffirms the resumption of podzolization on the hydromorphic alteration of the rock, that is, on the horizons of alteration materials of ancient lateritic formations. This type of development has also been suggested by Bueno (2009) and Bueno et al. (2011). The development of the gleysols that are located on the edge of the podzolized plateaus is possible because of the exposure of saprolite when there is a dissection of the plateau, the erosion of the podzols, and the outwelling of the groundwater and of the Bh horizon, according to Bueno (2009) and Bueno et al. (2011). Fritsch et al. (2007) have reported that such hydromorphic systems can occur in three locations in the Amazonian landscape: in floodplains, in the depressions of the plateaus, and at the edges of the more podzolized plateaus. In the podzolized zones, this hydromorphism is linked to the bleaching of old lateritic formations by the constant presence of water (FRITSCH et al., 2007).

Figure 2.4, reveal the difference between a more eluviated area (thick podzol and hydromorphic podzol) and a less eluviated area (cryptopodzol and gleysol), with greater accumulations of carbon in most of the cryptopodzol horizons and lower accumulations of carbon in the gleysol horizons (Table 1), an indication that hydromorphy is most severe in the cryptopodzol,

hindering the decomposition of organic matter that is incorporated into the soil. Except for the cryptopodzol CBhs horizon, in figures 4c and d, the two different textural areas are opposites and correspond to a clayey extreme upslope and a sandy extreme downslope in figure 3b. The clayey extreme (gleysol) gradually becomes sandy (cryptopodzol). This trend is opposite to the carbon accumulation trend in the cryptopodzol horizons, indicating that the superimposition of organic matter on the gleysol structures occurs after its depletion in clay. Turenne (1977) and Lucas et al., (1987) noted this depletion of clay in soils in the pre-podzolization phase and recognized that this process is an essential precondition for podzolization because it allows the percolation of organic matter through the profiles. This depletion of clay increases the development of macropores among the quartz grains (FRITSCH et al., 2007) which enables the percolation of organic matter through the profile.

The pedo-morphology of segments B-C and C-D of the slopes are complementary and juxtaposed. The two segments can be joined because they are connected through the low-depth suspended groundwater table to the drainage of the stream of blackish waters, while the thick and hydromorphic podzols are not connected to this stream through the perched groundwater table. Therefore, the thick and hydromorphic podzols are open to the main drainage and suspended in relation to the current incision. The current incision certainly influences the evolution of a new podzolization phase (in a more hydromorphic environment), in which the mineralization of organic matter is decelerated and C cycling slows.

2.5.2. Modification steps of the pedo-landscape throughout the soil transformation

The strong depletion of clay from lateritic soils by several processes during the development of podzolization has been extensively described for the Amazon (BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; BUENO; DO NASCIMENTO, 2002; DO NASCIMENTO et al., 2004, 2008; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; FRITSCH et al., 2009; LUCAS et al., 1987). In these cases, the podzolization of plateau centers always advances upwards along the slopes, either from depressed zones with hydromorphic podzols (BUENO, 2009; BUENO; DO NASCIMENTO, 2002; DO NASCIMENTO et al., 2004; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; FRITSCH et al., 2011) or from the bases of slopes that are already connected to a drainage network (BRAVARD; RIGHI, 1990; BUENO, 2009; FRITSCH et al., 2011; LUCAS et al., 1987)). In the study presented herein, the podzolization of the more clayey soils (gleysols), which originated from the pedogenesis of saprolite exposed after the

drainage incision, occurs from flows of solutions containing dissolved organic acids from the podzols located at the top of the slope. It is, therefore, a podzolization by superimposition, from upslope to downslope.

In the studied catchment, the evolution of the pedo-landscape was sufficient to cause the plateau shape to disappear, but left indicators of that previous form and establish the soil connections between the previous and the current reliefs of the hilltop and the slopes. This type of extreme evolution has been observed by Nascimento et al. (2004) in the Jaú River basin, AM and by Dubroeuq et al., 1998 in the upper Negro River basin. The geometric relationships between the studied soils are also evidence of the genetic relationships distributed over time and their repercussions for the development of the pedo-landscape. The evolution of this pedo-landscape also reflects the transition of clayey soils into soils of intermediate/sandy texture, which are gradually superimposed by podzolization. The spatial distribution of the soils presented in figures 2.2 and 2.3 reflects this textural change and the change in the pedo-landscape over time, aided by the presence and evolution of the drainage system. The descriptive model presented in figure 2.5, based on the spatial distribution of the soils (Figure 2.2) and the characterization of the soils on the slope (Figure 2.3), represents the synthesis of this evolution.

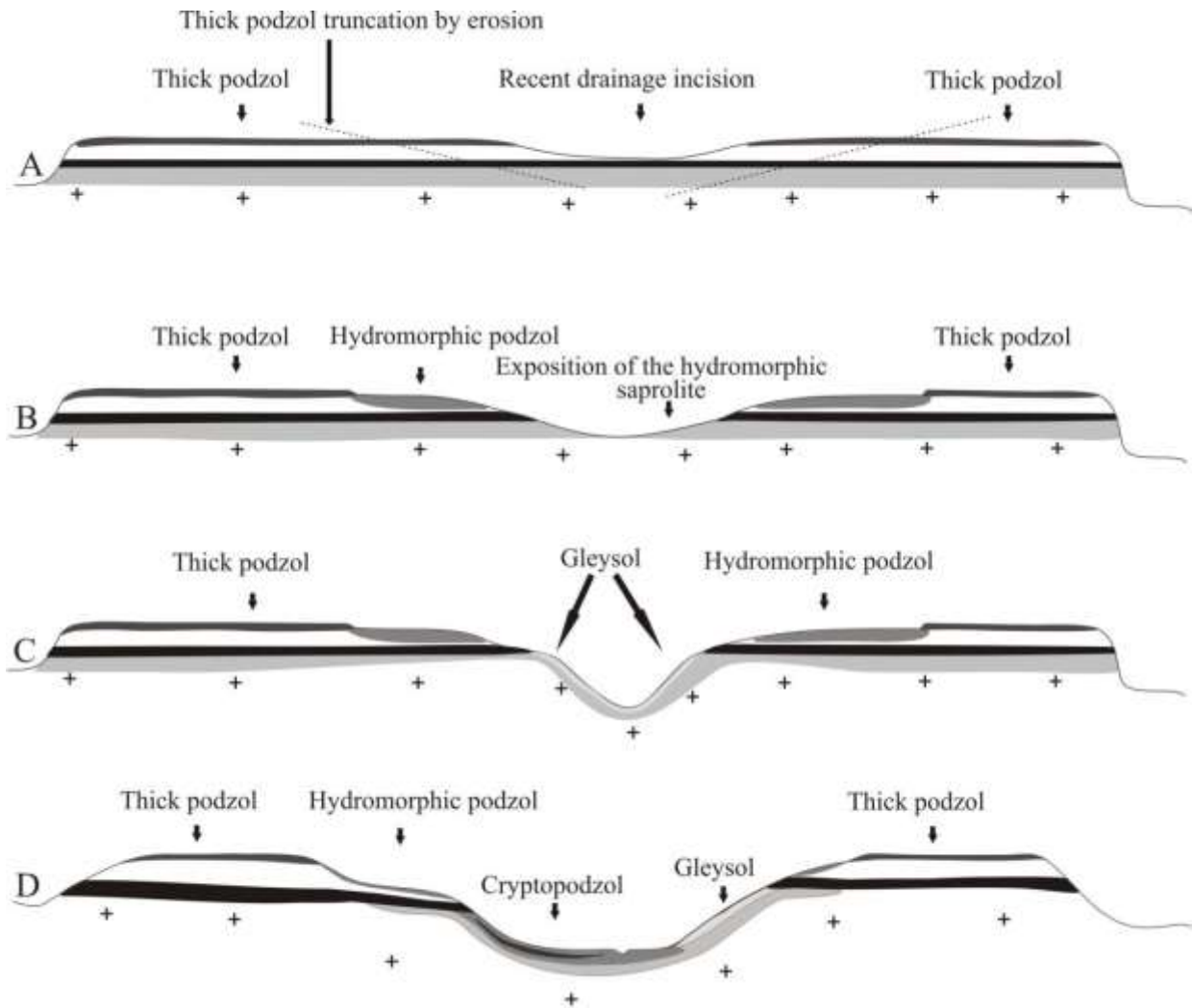
A) The low-altitude plateau with low gradient slopes is characterized by the thick podzol soil. This plateau is open to the main drainage and is beginning to be truncated by the erosion that results from the installation of incipient drainage in the center of the plateau.

B) The truncation of the podzol of the top from the edge of the incipient thalweg enables the occurrence of the perched water table near the soil surface, causing water supersaturation. Meanwhile, hydromorphic saprolite outcrops in the valley slopes.

C) The gleysol is formed from the differentiation of soil horizons on the hydromorphic saprolite.

D) The cryptopodzol is formed by the superimposition of dissolved acid organic matter on the gleysol, which is already depleted in clay.

Figure 2. 5: Hypothetical model for the evolution of the studied catchment



2.6. Conclusion

In the studied catchment, the drainage network incision on the previously podzolized surface of the plateau opened the system and truncated the horizontal organizations of the soils, causing the vertical sequence of the ancient podzol horizons and its alteration horizons to outcrop along the slope from upslope to downslope. The new pedogenesis, which begins on the materials exposed along the slope, is strongly conditioned by a particular hydrological feature of the slopes, a result of the truncation of the plateau podzols: the perched groundwater level, supported by the spodic horizons outwelling along the slope, creates water-saturated conditions in the surface horizons. These waters flow on the clayey and silty materials from the ancient alteration horizons, now exposed in the medium/low slope. Because the waters are loaded with dissolved organic acids, podzolizing

conditions are present, which culminate in the development of a second generation of podzols characterized by horizons consistent with the plane of the slopes of the drainage incisions.

Lateral transformations in the upslope direction of more clayey soils into podzols have been extensively described in the Brazilian Amazon. To these types of lateral podzolizing transformations, the type described herein is added: the formation of a second generation podzol that occurs by superimposition of podzols on gleysols that originated from hydromorphic saprolites outcropping along a slope. The superimposition of the podzols in this case is a consequence of the transport of organic acids from upslope to downslope through the gleysols, along the slope segment below the spring of the perched groundwater.

This study demonstrated that the evolution of the catchment is closely linked to the development and evolution of pedogenesis and the installation of the drainage network. The installation and incision processes of the drainage network on the surface of the plateau modify the reliefs and improve the drainage conditions of the soils. This process, combined with the historic and current action of weathering and pedogenesis, are important factors differentiating the landscapes of the central Amazon.

The combined action of pedological, hydrological, and geomorphological factors generates areas with complex configurations on plateaus and their slopes in the Upper Negro River basin. These configurations are still poorly understood and their complexity can only be revealed and mapped by detailed studies.

Acknowledgements

The studies have been supported by FAPESP (process 2012/07600-0), by CNPq and CAPES-COFECUB Programs.

Capítulo 3. **Characterization and distribution of humics substances of a podzolized soils system in Upper Rio Negro-AM**

Abstract: In the Upper Rio Negro basin, the soils on the low table land are primarily Oxisols, Pozols, Acrisoils and Gleysoils. Podzols are studied for their singularity and the importance of their formation process in the Rio Negro basin dynamic. This type of soil is known for its strong vertical differentiation, diagnosed by the presence of the spodic horizon (Bh), which accumulates organic matter at depth. Soil organic matter consists of fractions of different decomposition stages, including humic substances. The present study aims to characterize the fulvic acid and humic acid of a fully described basin presenting three states of podzolization to understand the behavior, distribution and role of these fractions along soil sequences and in the different soil horizons. The samples were collected in open trenches for the soil studies in São Gabriel da Cachoeira-AM city and sent to a laboratory where the organic matter was extracted using the protocol cited by the Humic Substance Society (IHSS). The UV-Vis and FTIR analyzes were able to categorize FA and HA: the first one more condensed and aromatic than the second one, at the same time as it predominates for the first, FA horizons with hydrophilic and aliphatic character. For the second it has predominated horizons with character guided by the presence of polysaccharide, ether-alcohol and aromatic functions, and other horizons with aliphatic and hydrophilic character. These results correlated with the soil characteristics were able to establish the rules of distribution of FA and HA in the sequence of soils on the slope and in the horizons of soil profiles. The variation of the condensation and aromaticity of FA in the soil sequence on the slope is conditioned by the drier pedoenvironments, while HA condensation and aromaticity occur in pedoenvironments temporarily water saturated. Within the profiles, condensation and aromaticity of FA depend on horizons porosity as well as sheet flotation, while for condensation and aromaticity of the HA, the greater porosity is, the temporary visit of the water in the horizons is fundamental.

Keywords: humic substances, podzolization, pedoenvironments, Amazonian.

3.1. Introduction

In the Amazon forest, the Upper Rio Negro basin is prominent due to its primary pedological formations consisting of podzols, oxisols and hydromorphic soils (DO NASCIMENTO et al., 2004; FRITSCH et al., 2011).

The pedogenic process involved in podzol soil formation is known as podzolization; the primary mechanism in the genesis of these soils is called acid complexolysis and occurs in acidic environments with a pH between 3 and 5 (BUURMAN; JONGMANS, 2005; LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). Organic acids, formed by the decomposition of organic matter (OM) accumulated in the soil surface. Podzolization indicates the presence of OM that favors the formation of organo-metallic complexes composed of Fe and Al and the translocation and accumulation of part of this organic matter in the deep horizons (Bh) (BUURMAN; JONGMANS, 2005; LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000). In regions with high precipitation, such as the Rio Negro basin, the acidic OM is mobilized through the clay-depleted soils (Acrisols) due to their high porosity which transforms them into podzols (BRAVARD; RIGHI, 1990, 1991, DO NASCIMENTO et al., 2004, 2008; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; KLINGE, 1965; LUCAS et al., 1988). This OM is transferred to the drainage nets and causes dark water coloration (BARDY et al., 2011).

The soil organic matter (SOM) is the result of a complex mixture of organic residues (animals and plants) of different natures and in different stages of decomposition due to chemical and biological degradation via microorganisms (PLAZA; D'ORAZIO; SENESI, 2005). Based on its degree of decomposition, the organic matter can be classified as follows: a) litter b) non-humic substances, and c) humic substances (STEVENSON, 1994).

Humic substances (HS) are complex and heterogeneous mixtures of polydisperse materials formed by chemical and biochemical reactions during the decay of plants and microbial moieties (MUSCOLO; SIDARI; NARDI, 2013). The humic substances have different chemical and physical characteristics according to their solubility: the humic acids (HA), fulvic acids (FA) and humine (Hu) (STEVENSON, 1994). HS are important soil components because they affect the physical and chemical soil properties (STEVENSON, 1994), improve soil fertility, and contribute to metal bioavailability and transport (STEVENSON, 1994). HS may influence the soil sorption mechanism of organic and inorganic gases present in the atmosphere in addition to contributing to the soil genesis mechanisms (AZEVEDO; RODRIGUES DE; NOZAKI, 2008). Knowledge of the HS dynamics is of scientific interest and may contribute to the understanding of soil development as well as the soil cycle and carbon storage.

Several studies focus on understanding the dynamics of the transformation of Amazonian Oxisols into Podzols (BRAVARD; RIGHI, 1990, 1991, DO NASCIMENTO et al., 2004, 2008; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; KLINGE, 1965; LUCAS et al., 1988) Among them, the work

done by Bravard and Righi (1990; 1991) on the FA and HA organic horizon fractions of an oxisol-podzol system is particularly significant. They found biochemical differences in the HS between the podzols and oxisols. The oxisol FA and HA are more aliphatic in the A1 horizons and have higher percentages of nitrogen (BARDY et al., 2008) analyzed the SOM of a clay-depleted-laterite(oxisol)-podzol system in the lower Negro River basin (Jaú-AM) using micromorphological and spectroscopic measurements of the organic matter in the soil clay fraction. These results showed that the primary functional groups of SOM are the aliphatic, aromatic and oxygenated groups, and they highlighted the differences between the organic horizons of the soil systems.

The spectroscopic techniques most often used are UV-Visible absorption spectroscopy (UV-Vis) and Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR). UV-Vis identifies the π electron transitions of conjugated double bonds, such as those present in humic substances, and it is a useful technique for determining absorbance ratios that are related to the humification degree of aromatic and aliphatic structures (CHEN; SENESI; SCHNITZER, 1977). FTIR is often used for OM and HS characterization, wavenumber analysis between 4000 cm^{-1} and 400 cm^{-1} (STEVENSON, 1994) and for the identification of functional groups occurring in the organic components.

Thus, the present study aims to characterize FA and HA extracted using UV-Vis and FTIR spectroscopy from three podzolized soil profiles in the Upper Rio Negro basin under different states of podzolization in the, trying to understand the FA and HA distribution rules in sequencing soil throughout a hillside as well as horizons along with soil profiling. For such it will be conducted an analysis of the results obtained from spectroscopic methods relating them with soil morphology, texture, porosity, soil pH, total C, and groundwater dynamics among soil horizons.

3.2. Materials and methods

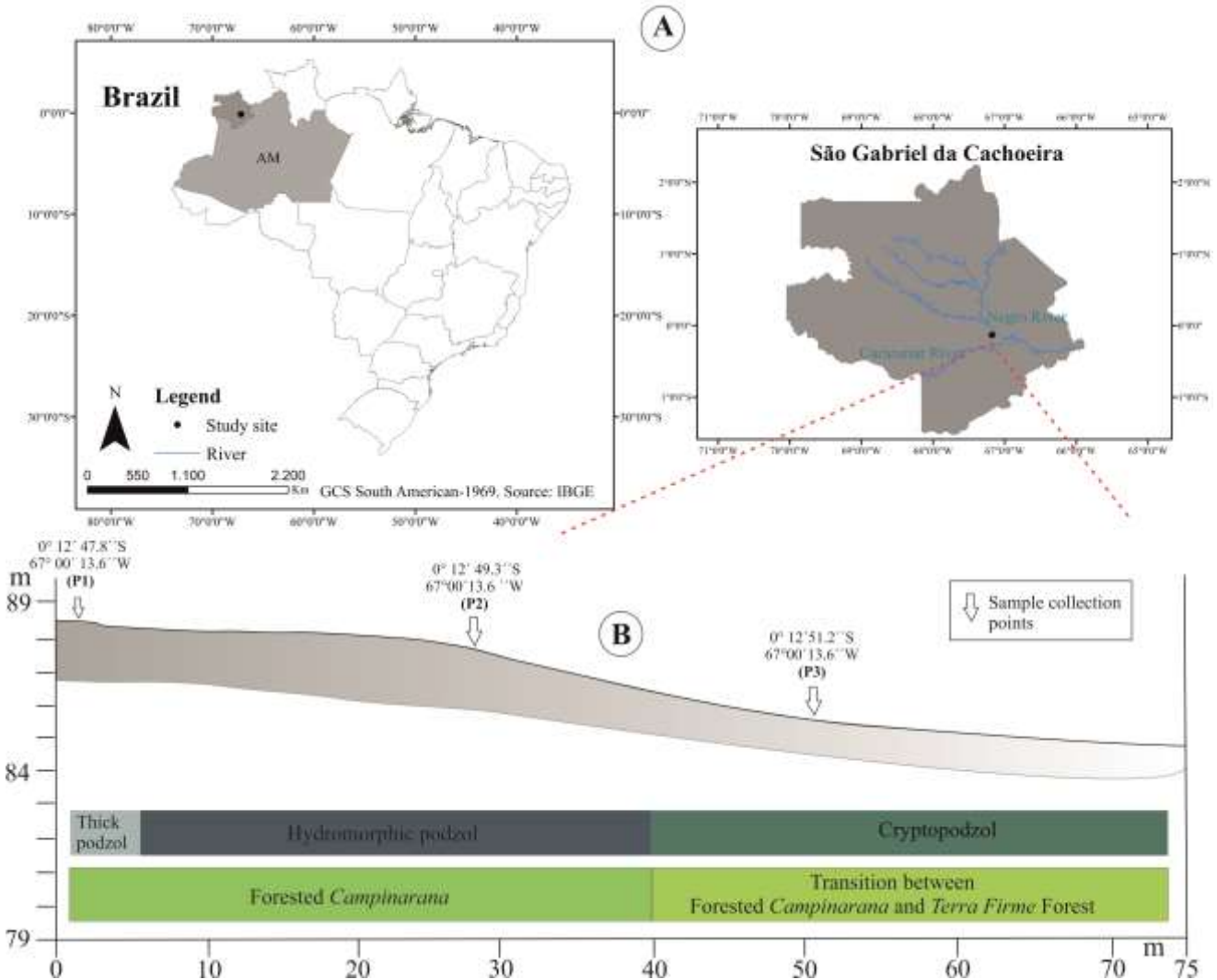
3.2.1. Environmental setting

The investigated site is located in the Upper Rio Negro basin at latitude $0^{\circ} 14' \text{ S}$ and longitude $67^{\circ} 47' \text{ W}$ in the municipality of São Gabriel da Cachoeira - AM (Figure 3.1A). The climate is typically equatorial with an average temperature of 26° C and an annual average rainfall of 3000 mm without a well-defined dry season (COSTA et al., 1977).

Even if difference in rainfall is relative small between dry and humid periods, this type of

change interferes specially within the fluctuation dynamics of the groundwater throughout the year (Figure 3.2) The geological substrate is composed of crystalline rocks with compositions varying between monzogranite, syenogranite and monzonitic quartz (AGNOL; MACAMBIRA, 1992). A selected soil sequence has profiles that belong to the podzolization system. This sequence is approximately 75 m in length and located in a micro-basin with a primary stream containing colored water. A detailed description of the basin was reported in the Chapter 2. Three soil profiles were studied in this micro basin on a rectilinear-convex-concave hillslope from the high slope to the low slope. Located on the high slope, a thick podzol named profile 1 (P1) (Figure 3.1B) has more than 150 cm thickness. It is followed by a hydromorphic podzol named profile 2 (P2) (Figure 3.1B) with more than 97 cm thickness in the middle slope. Finally, a cryptopodzol, in the sense of Duchaufour (1997), located on the lower slope is named profile 3 (P3) (Figure 3.1B). A forest called Campinarana covers the thick podzol and the hydromorphic podzol. The cryptopodzol is covered by a transition between forested Campinarana and Terra Firme (SENA et al., 2017).

Figura 3. 1: Area of study (A) and slope study (B).



3.2.2. Soil study and soils samples

The soils were studied based on a structural analysis approach (BOULET et al., 1982) and classified according to FAO (2006). In the field, soil samples were collected from three pits, one by each profile, in November/December 2013. The samples were air dried in the laboratory, smashed, sieved at 2 mm, milled to 150 mesh and subdivided into aliquots for HS extraction and elemental analysis. In total, 18 soil samples were collected. The three profiles present the following successive pedogenic horizons: A11, A12, E12, E1, E2, EBh and Bh for P1; A, AE, E1, E2 and Bh for P2 and A11, A12, A/E, Bhs, Cg1, Cg2 and Cg3 for P3 (Figure 3.2). These soil horizon successions are typical of podzol soils (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000).

3.2.3. Extraction and fractionation of Humic Substances

The procedure of extraction and fractionation of the humic substances was performed using the principle of solubility difference established by the International Society of Humic Substances (PERDUE; PERDUE, 2012). Air dried soil samples were weighed (4 g) and mixed with 40 mL of 1 mol/L⁻¹ HCl; the solution was stirred for one hour and then centrifuged at 1,500 rpm ($g = 433 \text{ m.s}^{-2}$). The supernatant was discarded and 40 mL of 1 mol/L⁻¹ NaOH was added to the solid, stirred for 4 hours and rested for 12 h. After the resting period, the solid was retired and the supernatant was acidified with 6 mol/L⁻¹ HCl until a pH = 1.0 was achieved (<1 mL), and an additional 12 h rest period was applied. Subsequently, the solution was centrifuged at 10,000 rpm ($g = 11,180 \text{ m.s}^{-2}$) to separate the supernatant that contains FA and the precipitant that contains HA. The solid HA fraction was dissolved with 0.1 mol/L⁻¹ NaOH and filtered using a polyethersulfone filter (Merck-Hydrophilic Nylon Membrane Filter with 0.2 μm pore size) to remove the silica and clay remaining in the solution. After filtration, the HA was transferred into a dialysis membrane (Sigma Aldrich avg. diam. 27 mm, avg. flat width 43 mm, capacity ~ 175 mL / ft and weight cut-off = 14,000 D). Dialysis was performed using deionized water until the water achieved a negative test for chloride ions (Cl⁻). The supernatant (FA) was first purified using a DAX-8 resin in sequence with an exchanging ion resin saturated with H⁺ ions (Amberlite). Finally, the HA and FA samples were sent to lyophilization (Thermo electron Heto PowerDry LL 1500) and stored in glass flasks for analysis. At the end of the extraction and purification procedure, 36 powder samples were obtained.

3.2.4. Particle size analysis and pH

Granulometric analysis was performed according to the pipette method modified by (CAMARGO et al., 2009). The analysis determines the percentages of the coarse sand (2.00-0.20 mm), fine sand (0.020-0.05 mm), silt (0.05-0.002 mm) and clay (<0.002 mm) particles in the soil. The pH of the soil samples were measured following the protocol proposed by EMBRAPA (EMBRAPA, 1997): 10 mg of soil was added in a plastic beaker with 25 mL of deionized H₂O, and the pH_{H₂O} was recorded after 1 hour of standing.

3.2.5. Carbon Analysis

The determination of total soil organic carbon (TC) was performed using the dry combustion technique because carbonate is absent in Upper Rio Negro soils. The measurement was taken directly from the 18 dried and sieved soil samples and from the 36 extracted organic matter solid powder

samples. The amount of TC was determined using gas chromatography after transformation into CO₂ (Shimadzu TOC-5000A Analyzer) and reported in mass percent (%C).

3.2.6. Spectroscopic analyses

Absorbance measurements of the 36 HS samples were performed in a 1 cm quartz cuvette. The FA and HA were dissolved in a 0.05 mol/L⁻¹ NaHCO₃ solution at a 20 ppm matter concentration and adjusted to a pH = 8.0. The UV-Vis absorbance was measured between 200 and 800 nm using a Shimadzu UV-1800. Natural organic matter UV-Vis measurements exhibit spectra that decay exponentially with wavelength (BIRDWELL; ENGEL, 2010a). The determined parameters are the absorbance ratios E₂/E₃ (ratio absorbance at 250 and 365 nm) and E₄/E₆ (ratio absorbance at 465 and 665 nm). E₂/E₃ ratio evaluates the aromaticity and molecular size of the humic substances (CHEN et al., 2008; MCDONALD et al., 2004; PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997). A low E₂/E₃ ratio reflects a high average molecular weight, while E₄/E₆ is inversely related to the degree of condensation (STEVENSON, 1994).

The FTIR spectra of the extracted SH were acquired in absorbance mode for only 32 samples (2 FA and 2 HA samples were not measurable) using the Diamond Point Thermo Scientific IS50-FT-IR equipment. The results were determined in the range of 4,000 cm⁻¹ to 400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. A baseline correction was performed, and the spectra area was normalized before the relative peak intensity extraction. The functional group contribution to the spectra was taken as the normalized intensity at the selected wavenumber.

According to the infrared correlation table, the broad peak 3,400 cm⁻¹ is assigned to the -OH vibration of the alcoholic or phenolic groups. The band between 2,940 cm⁻¹ and 2,900 cm⁻¹ represents the signature of the aliphatic -CH stretch of the methyl groups, which are related to single bonds involving protons (STEVENSON, 1994). The wavenumber between 1,720 cm⁻¹ and 1,660 cm⁻¹ are associated with the C=O bonds of carboxylic groups (-COOH stretch), usually long chain and oxygen rich groups (BARDY et al., 2008; STEVENSON, 1994), that are present in fine humus in a weakly acidified environment (4.3 < pH < 5.5). The peaks in the spectral range of 1,590 cm⁻¹ are due to the aromatic vibrations of C=C_{Ar}, which are more stable chains that indicate the presence of humic and fulvic acids in soil fractions (Stevenson, 1994); in podzols this band is associated with 3 < pH < 4.3 and organic matter that accumulates Fe³⁺ (Bardy et al., 2008; Oik et al., 2000; Stevenson and Goh, 1971). Peaks between 1,260 and 1,050 cm⁻¹ result from C-O stretch vibrations (ether and/or alcohol).

Finally, the peak at $1,050\text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of C-O in the polysaccharide forms (BARDY et al., 2008; OLK; BRUNETTI; SENESI, 2000; STEVENSON; GOH, 1971).

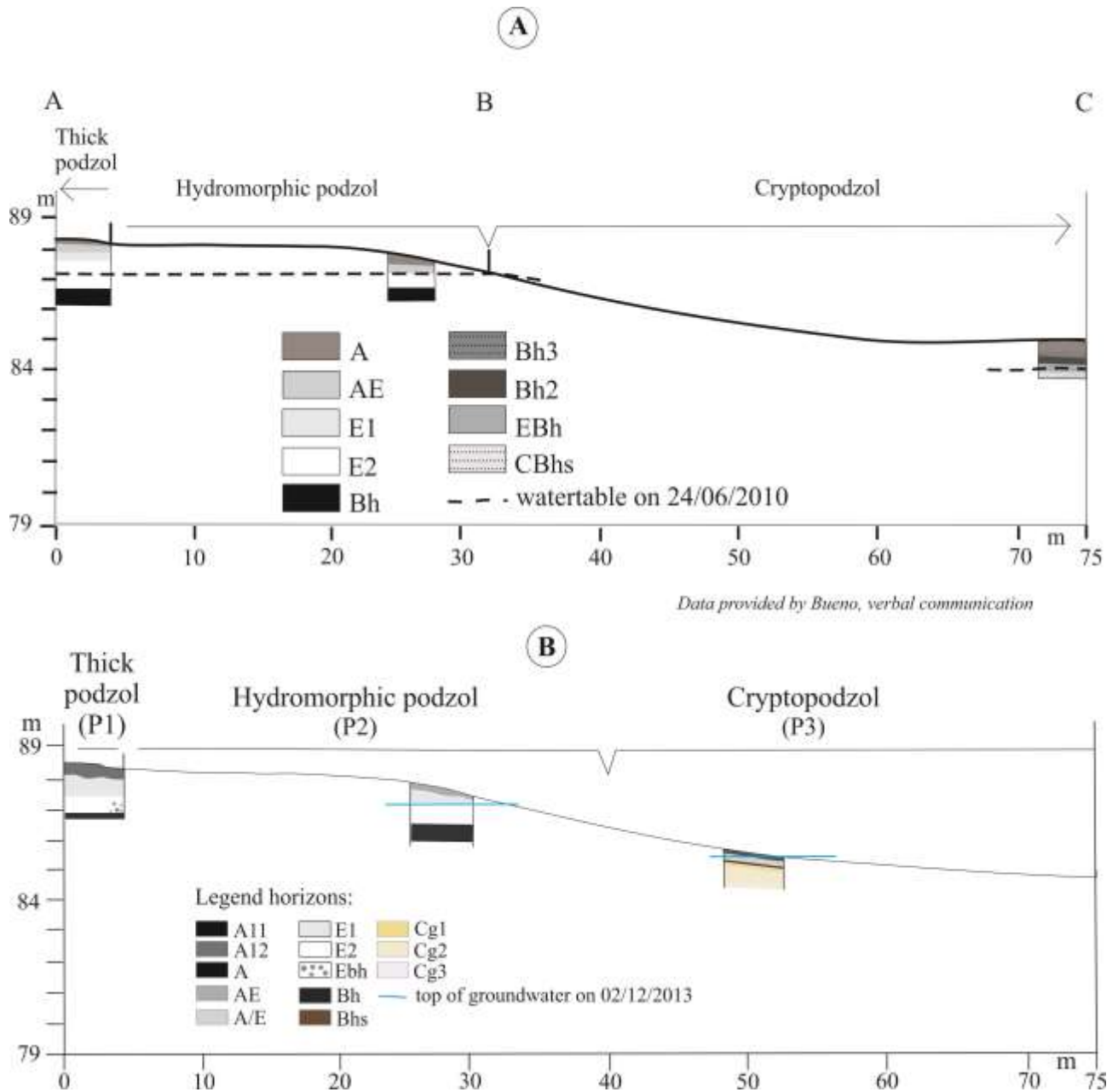
3.3. Results and discussion

3.3.1. Soils horizons characterization: morphology, texture; groundwater and pH

3.3.1.1. Morphology of soils

The morphology of the P1, P2 and P3 profiles is presented in Figure 2B. There are many morphological similarities between the P1 and P2 profiles. The primary differences between them are the horizon thicknesses, the presence of the AE horizon and the permanent groundwater at P2. In both the thick podzol and the hydromorphic podzol, the Munsell color is 5YR with color values ranging from dark gray to white for horizons A to E2. The color of EBh is black and Bh is dark reddish brown. The organic matter corresponds to organic residues with recognizable structure in A11_{P1} and A_{P2}. In horizons A11_{P1} and A12_{P1} and A_{P2} and AE_{P2}, this organic matter forms pellets between the granules and sand grains or covers the grains. Organic matter films on the sand grains disappear and the pellets tend to disappear in the leaching horizons E1 and E2. Visually, in the horizons EBh_{P1} and Bh_{P1}, the organic matter is distributed homogeneously in the form of film coating the sand grains or occupying the porosity. The color value gradient and the organic matter distribution in the soil profiles reveal a system of accumulation-dissolution-accumulation of organic matter. Two sets of horizons were studied in the P3 profile: the solum and the granite alteration horizons. The color of the first horizon is 5YR, and the second horizon is 2.5Y. The color value varies from very dark gray to gray in the solum (A11_{P3} until A/E_{P3}). The color of the Bh_{S_{P3}} horizons is black. Organic matter residues with recognizable pellet structures are predominately between the minerals in all the horizons, and they decrease in A/E_{P3} and tend to disappear in Bh_{S_{P3}}. In contrast, organic matter is dispersed throughout the Bh_{S_{P3}} horizon; it covers the sand grains and occupies the porosity, which suggests dissolution and mobility from the upper horizons and accumulation in this horizon. In comparison with the profiles P1 and P2, the P3 has a larger accumulation of organic matter, which suggests that water remains in the profile for a longer duration. The weathering horizons have a matrix 2.5Y and their color varies from light yellowish (Cg1_{P3}) to white (Cg3_{P3}) and without organic matter accumulation.

Figura 3. 2: Soil distribution in relation to the topography and characteristics of horizons

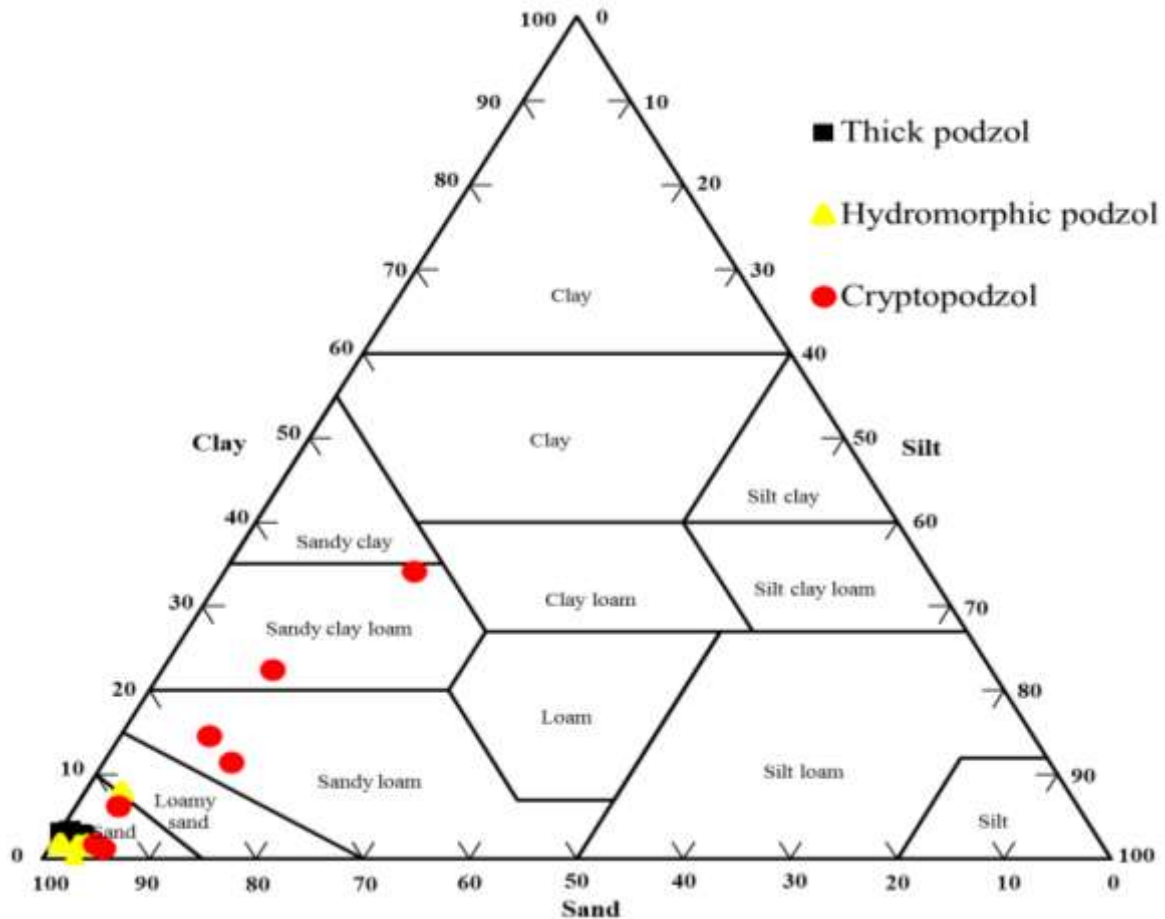


3.3.1.2. Textural characterization of horizons

Texture distribution of soil profile horizons inside the texture triangle (Figure 3.3), as well as the data collected from granulometric analysis (Table 1), reveal that there is a very sandy pole (sandy

and loamy sand) at the top and middle of the slope (P1 and P2) and a less sandy pole (sandy loam to sandy clay) at the lower slope (P3).

Figura 3. 3: The United States dept of agriculture (USDA) soil texture triangle with the percent of sand, clay and silt in the samples



In the Bh and Bhs horizons, the total sand ranges from 77.1 % (Bh_{SP3}) to 88.6 % (Bh_{P2}). For all the profiles, the coarse sand value is over 40.8 %, and the cryptopodzol has lower values. The silt content is very low in all horizons except for Bh_{SP3}, Cg_{1P3}, Cg_{2P3} and Cg_{3P3} (Table 1). This amount of coarse sand can cause these layers to have high porosity. The sum of fine sand and silt varies from 17.6 to 32.5 % in profiles P1 and P2 (Table 1). The highest percentage of clay in both profiles is approximately 8.0 %, including the Bh horizons. The clay content increases from the surface to the base of the P1 and P2 profiles. In the cryptopodzol (P3), the fine sand and silt sum varies from 8.4 to 30.2 % (Table 1), except for the A_{12P3} and A_{EP3} horizons. Additionally, the clay content has a low value of 1.6 % for A_{12P3} and A_{EP2}, and in the other horizons the clay content varies from 6.25 %

(A11_{P3}) to 34.1 % (Cg3_{P3}). There is an increase in clay content from the surface to the base in P3. In comparison to the P1 and P2 profiles, the P3 profile is loamier (Figure 3.3, red points) based on the percentages of fine sand + silt + clay (Table 1). Due to their size and properties, the silt can be an impediment to the percolation of water through the horizons of the soils (CHANEY; SWIFT, 1984; HARRIS; CHESTERS; ALLEN, 1966; HILLEL, 1980). The silt/coarse sand ratio (Silt/CoS) can provide an approximate measure of porosity (Table 1). For P1 and P2, the Silt/CoS is variable, which creates alternating permeable and less permeable horizons along the profile. For P3, from the surface to the base, Silt/CoS and thus soil waterproofing increases. There is a decrease in the soil porosity from the high and middle slope to the low slope.

3.3.1.3. Groundwater variation

The figure 3.2B shows the soil sequences with horizons and the groundwater top level in December 2013. At that time, the soils are emerging from the driest period. The waters are therefore beginning to rise. Consequently, the groundwater top varies between the profiles. For this reason, groundwater was only observed in P2 and P3. In the former, the groundwater top is 55 cm deep (top of the E2) and can oscillate to near surface (AE horizon) at the peak of the rainy season (November to July). In P3, the groundwater was assessed at 33 cm deep, but it can outcrop at the soil surface.

The figure 3.2A shows the groundwater level in June 2010 on profiles located in the soil sequences close and slightly parallel to the first one. During this period, the soils are exiting the wet season, and the water level begins to decrease. At that time, the groundwater top is approximately at 100 cm in E2_{P1} and at the top of horizon E2_{P2} approximately at 67 cm, which indicates that the groundwater retreat is faster in profile P1 compared to groundwater at December 2013, while P2 and P3 are always flooded.

Field prospecting showed that on December 2013, the horizons Bh, Bhs, and Cg1 of the P2 and P3 profiles were slightly humid and that the Cg3 horizon was completely dry. Thus, the groundwater begins to decrease in June from the top of the E1_{P1} and AE_{P2} horizons, disappearing completely at the peak of the dry season at P1 and remaining at the E2_{P2} base. Concurrently, in P3, the groundwater decreases from the top of A12_{P3} to the top of the A/E_{P3} horizon. In November, the groundwater begins to rise to the top of the E1 horizon in the P1 and P2 profiles, and it reaches the soil surface of P3 at the peak of the rainy season.

This groundwater dynamic reaffirms the difference between the three profiles: the horizons in P1 remain dry part of the year, while the groundwater is permanent in P2 and P3. Although the groundwater is permanent in P2 and P3, all the P3 horizons above Bhs remain wet during most of the year, which does not occur in P2.

3.3.1.4. Soils pH

Soil pH measurements refer to H⁺ ions present in an aqueous soil extract. The soil samples pH_{H2O} ranged from 5.18 to 3.02 (Table 3.1).

Tabela 3. 1: Textural Characteristics and pH of soil sequence

Horizon Name	Deep	Water or not in the horizon	%Co S	%Th S	% Silt	% Clay	%Silt/ CoS	% Silt + Clay	%Clay+ Silt+ThS	pH _{H₂O}
Thick Podzol (P1)										
A11	0-3	D	79.1	16.2	2.1	2.55	0.03	4.65	20.85	3.02
A12	3-30	EW	78.7	18.0	0.1	3.2	0.001	3.3	21.3	3.72
E1	30-63	EW/OW	70.0	26.6	1.1	2.2	0.02	3.3	29.9	4.14
E2	63-150	EW/OW	68.1	28.7	1.6	1.6	0.02	3.2	31.9	4.66
EBh	120-150	EW/OW	73.0	23.7	0.8	3.5	0.01	4.43	28.13	4.20
Bh	151+	EW	70.1	15.8	6.4	7.55	0.09	13.95	29.75	3.19
Hydromorphic podzol (P2)										
A	0-3	D	71.4	23.4	3.4	1.75	0.05	5.15	28.55	3.18
AE	3-19	WT/OW	79.7	17.7	0.7	1.8	0.009	2.5	20.2	3.98
E1	19-55	WT/OW	71.7	25.7	2.9	0.2	0.04	3.1	28.8	4.61
E2	55-97	P	79.8	15.9	2.5	1.65	0.03	4.15	20.1	5.00
Bh	97+	EW	61.0	27.6	3.4	7.95	0.06	11.35	38.9	4.23
Cryptopodzol (P3)										
A11	0-3	WT	65.1	24.6	4.0	6.25	0.06	10.25	34.85	3.96
A12	3-14	WT/OW	68.9	25.3	4.1	1.67	0.06	5.77	31.07	3.36

A/E	14-33	P	66.6	27.1	5.1	1.2	0.08	6.3	33.4	4.26
Bhs	33-42	EW	56.9	20.2	8.4	14.5	0.2	22.9	43.1	3.60
Cg1	42-52	EW	61.2	15.3	12.0	11.45	0.2	23.45	38.2	4.23
Cg2	52-100	EW	59.0	8.2	10.3	22.4	0.2	32.7	40.9	4.94
Cg3	100+	D	40.8	7.3	17.8	34.1	0.4	51.9	59.2	5.18

EW: Eventually there is water on the horizon; OW: oscillation of groundwater on the horizon; WT: water temporarily on the horizon; D: horizons dry; P: permanent water on the horizon; CoS: Coarse Sand; ThS: Thin Sand.

For all the profiles, the measured pH_{H_2O} shows very high acidity and varies according to the horizon sets: the pH does not exceed 4.00 in the A11, A12 and A surface organic horizons or the Bh and Bhs spodic horizons in the P1 and P3 profiles. The pH is 4.23 in the hydromorphic podzol Bh_{P2}. In the leached horizons AE, E1, E2 and EBh, the pH_{H_2O} ranges from 4.14 to 5.00 as well as in the Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3} weathering horizons (Table 3.1). This distribution shows a positive relationship between high acidity and the presence of organic matter in the organic surface horizons and in the spodic horizons.

3.3.2. Carbon content of soils and humic substances

3.3.2.1. Soils organic carbon distribution along the profiles and MO structures.

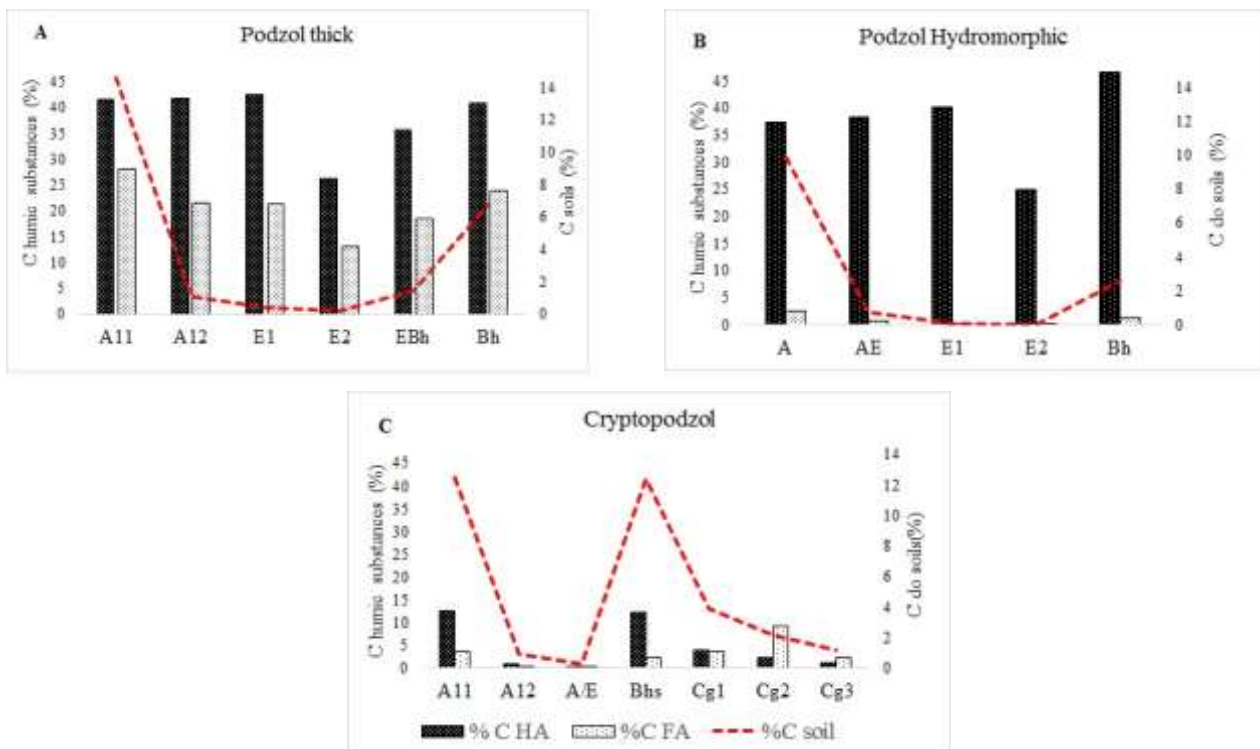
The organic carbon percentages (%C) in the soil are shown in Figure 4 (dotted lines). The carbon content in the profiles does not exceed 15 %, and the largest quantities are primarily in the surface organic horizons A11 and A for all three profiles. From the A11 and A horizons, the carbon content drastically decreases in all profiles, reaching 0.02 % in the E2_{P2}, increasing again in the spodic horizons (Bh and Bhs) of P1, P2 and P3, and reaching a maximum of 12.4 % in Bhs. In the weathering horizons, the carbon percentage varies from 3.94 to 1.15 % and decreases from Cg1_{P3} to Cg3_{P3}.

In the surface horizons A11, A12 and A, of the three profiles, the pellet structures are possibly associated with the production of primary carbon due, to rapid organic matter, which tends to decrease in the albic horizons with the solubilization of the organic carbon that is mobilized and later accumulated in the deeper horizons Bh and Bhs. In these accumulation structures, illuvial organic

matter is found occupying the porosity and the surface of the grain surfaces. On the other hand, the accumulation of carbon corresponds to higher clay percentages in horizons the Bh and Bhs. In P3, the %C is globally greater than in the P1 and P2 profiles; however, the decrease in Bhs_{P3} is accompanied by an increase in the clay quantities and a decrease in the porosity, which can prevent OM penetration. These horizons possibly function as a sieve assembly leading to the fractionation of the OM and allowing only the smallest molecules to pass through.

Thus the carbon distribution associated to the way MO is distributed through the three profiles (pellet, OM layers above the grains, OM filling the pores) reaffirms the existence of the accumulation-dissolution-accumulation organic matter dynamic observed in the field.

Figura 3. 4: Distribution of C in soil (bar left scale) and C in humic substances (line, right scale)



3.3.2.2. Organic carbon of extracted FA and HA.

The extracted HS carbon contents are presented in Figure 4. For the three profiles, unexpected values under 30 % carbon mass were determined for FA. The discrepancy between the carbon content of FA and HA is likely due to a non-organic contamination during the extraction process because the FA carbon content unexpectedly follows the same trend as the organic carbon in the horizons (Figure

3.4). Except for the P1 profile, no quantitative information was extracted from these data. However, a higher FA carbon content is observed for the A11_{P1} horizon (28.0 %C), decreasing until the E2_{P1} horizon (13.1 %C) and finally reaching 23.8 %C at the Bh_{P1} horizon (Figure 3.4A).

On the contrary, the HA carbon content in P1 and P2 does not depend on the soil carbon content (Figures 3.4A and 3.4B). For HA, %C remains constant from A11_{P1} (41.4 %) to E1_{P1} (42.3 %), decreases to 26.1 % at E2_{P1}, and finally increases again for EBh_{P1} (35.0 %) and Bh_{P1} (40.9 %). The same pattern was observed for the P2 profile, with higher values at Bh_{P2} (45.0 %) and E1_{P2} (40.0 %) and lower values at E2_{P2} (25.0 %). In the P3 profile, the carbon content values are low ranging from 12.5 % for A11_{P3} to 0.2 % for A/E_{P3}. Once again, these low values are likely due to mineral contamination, and only qualitative information should be used. However, the horizons below the Bh_{SP3} horizon followed a trend of decreasing percentages up to the base of the profile (Cg1_{P3} 3.9 %, Cg2_{P3} 1.1 %, and Cg3_{P3} 1.0 %).

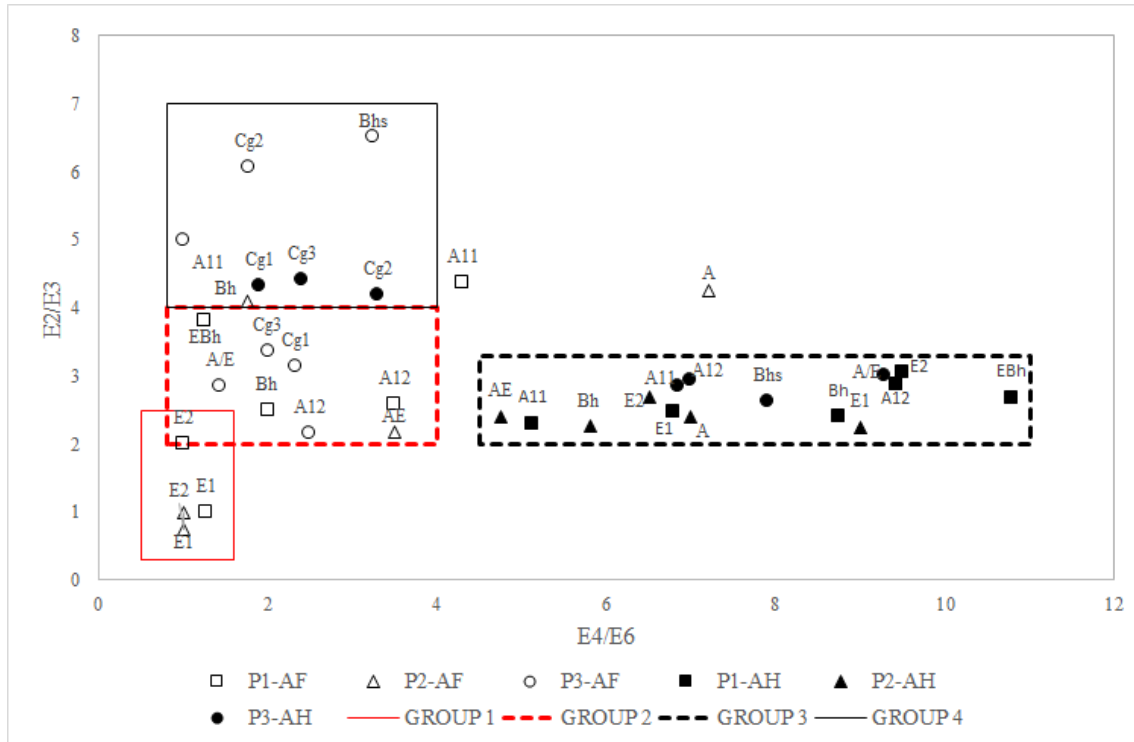
These results are at the lower limit of the range variation expected for humic substances extracted from soil (LEGROS, 2012). The average %C found in humic substances from podzols, according to Legros, 2012, is 56 % for HA and 46 % for FA while Bravard and Righi (1990), indicated that the %C of the humic substances in the podzols Amazonia soils range from 50 %C for HA and 43 %C for FA.

3.3.3. UV-visible spectroscopy: indices E_2/E_3 and E_4/E_6

The E_2/E_3 and E_4/E_6 ratios for FA and HA are presented in figure 5. In this figure, the relationship between the E_2/E_3 and E_4/E_6 ratios initially defines 2 data sets that clearly separate HA from FA. The first, to the right of the graph (group 3), represents HA for most of the samples in the three profiles except for the horizons A11_{P1} and A_{P2}. The second set (groups 1, 2 and 4), to the left of the graph, represents primarily FA for most of the samples in the three profiles except for the Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3} samples.

Figura 3. 5: E_2/E_3 and E_4/E_6 ratios for the fulvic and humic acid extracts and their respective distribution among the soil horizons and the group 1 (red, plain) 2 (red, dashed), 3 (black dashed) and 4 (black plain) representing zone of

similar UV-Visible absorbance properties.



The lower left corner corresponds to highly aromatic and condensed organic compounds with a large molecular size (E_2/E_3). The right upper corner corresponds to low aromatic and low condensed organic matter with a smaller molecular size (E_2/E_3).

Group 1, containing only FA (Figure 3.5, red line, plain style), is defined by highly aromatic and highly condensed samples. This group contains the E horizons for the P1 and P2 profiles. These horizons contain sandy texture, pH between 4.2 to 5.0, very low carbon content (0.005 to 0.4 % of C) and they are eventually affected by groundwater fluctuation.

Group 2 (Figure 3.5, red line, dashed style) contains only FA samples from all the profiles. These horizons have a sandy texture, except for Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3}, variable pH (3.19 to 5.18), low to medium carbon content (0.29 % C to 6.17 % C) and they are temporally affected by groundwater fluctuation. It is defined as aromatic ($E_2/E_3 < 5$) for group 1 with intermediary condensing characteristics ($E_4/E_6 < 4$).

Conversely, group 4 represents FA and HA (Figure 3.5, black line, plain style). In this group, FA occurs only in the Cg2_{P3}, Bh_S_{P3} and Bh_{P2} horizons. In the Cg2_{P3} and Bh_S_{P3} horizons, FA is less aromatic compared to the FA of Bh_{P2}, which has aromaticity values similar to the group 2 sample.

FA in all these horizons are as condensed as the FA in group 2. The texture, pH and carbon content do not have positive relationships with the aromaticity and condensation. The common characteristic of the group is the eventual presence or absence of water in the horizons.

The A11_{P1}, A11_{P3} and A_{P2} horizons, have FA values with larger condensation variations in relation to E₄/E₆, and they are out of groups. The A_{P2} horizon is less condensed and less aromatic, while A11_{P3} is highly condensed and less aromatic. Thus, A11_{P1} contains FA with intermediate characteristics between A_{P2} and A11_{P3}. They are sandy horizons with a pH value of approximately 3 and a medium to high total soil carbon content. Except for the temporary water saturation of A11_{P3}, A11_{P1} and A_{P2} are dry for most of the year.

In general, FA has a high molecular weight structure with a range of aromaticity values (groups 1 and 2). The FA from horizon E seems to be located in the high aromaticity zone (E₂/E₃ < 2). All present a homogeneity concerning the molecular condensation from the E₄/E₆ index. This behavior in the analyzed soils may be due to larger chain structures being more resistant to the environment since most of these layers are eventually to frequently water saturated. The leaching mechanism could be responsible.

FA are more soluble than HA and so transported inside the soil profile when water reach their layer. The only FA moieties that remain in the solid phase are the highly condensed, i.e., more hydrophobic, moieties that are not transported by free water. This can explain why the remaining FA present a low E₄/E₆ index compared to HA. Canellas et al., 2001 found that FA tend to form intra- and inter-molecular hydrogen bonds, and this behavior may be responsible for low E₄/E₆ ratio values by increasing the chemical bond condensation. The HA extracted from the studied soils show a large variation of E₄/E₆ index, i.e. condensation, and a fine band of aromaticity index. Only the superficial horizons such as A_{P2} escaped this tendency with a lower degree of condensation, because this pedo-environment of surface receives fresh organic matter permanently. In these horizons, including A11_{P1} and A11_{P3}, this behavior is determined based on the low aromaticity.

In group 3, from right to left (Figure 3.5), the horizons of the 3 profiles form groups of HA that have condensation indexes (E₂/E₃) very close to each other. Except for the A/E_{P3} and E1_{P2} horizons, the horizons in the P1 profile have an E₄/E₆ index above 8 and those of P2 and P3 are between 5.8 and 8. The A11_{P1} and AE_{P2} horizons have an E₄/E₆ index of less than 5 and 4.5. Mostly independent on the texture, carbon content or pH, group 3 seems to depend on water table oscillation

as well as the water presence, either permanent or not, along the 3 profiles horizons. Thus, the P1 profile has higher indexes and therefore has less condensed HA with medium aromaticity compared to P2. The podzolized horizons of P3 have indexes similar to P1, which are therefore situated in extremes with respect to the presence of water in the profile. For P2, the HA condensation is low, and the aromaticity is also low. The related horizons are under temporary to permanent water action (Figure 2). The horizons Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3} (group 4) have high condensation with aromaticity slightly similar to P1, and these horizons are may or may not be water saturated during the year. However, these horizons have the highest clay content of the 3 profiles. The presence of clay possibly protects HA from humification through the formation of clay-organic complexes, which may explain the higher condensation and poor aromaticity. Stevenson (1994), states that humus can resist soil decomposition due to physical protection through clay-mineral interactions that form clay-metal-organic or clay-organic complexes; the latter is formed via hydrogen bonds.

In previous studies near Manaus Bravard and Righi (1991), the E₄/E₆ ratio was measured for surface and Bh horizons with HA values of 5.5 and 5.0 and FA values of 7.0 and 6.5, respectively. In Chen et al., (1977), the measured E₄/E₆ ratio for podzol extracted humic and fulvic acids was approximately 7.0 and 8.0, respectively. For extracted HA from Orthic Podzol in Germany, the value ranged from 5.1 to 10.2 similar to Mafra et al. (2007). This study determined FA values in the thick podzol of 4.0 to 2.0 for the A11 and Bh horizons, respectively, and 5.0 and 8.0 for humic acid. If the HA values are consistent with previous studies, we observed a discrepancy for the extracted FA. The E₂/E₃ ratio was used principally on aquatic organic matter studies. Peuravuori and Pihlaja (1997) found for HS in natural waters values between 3.9 to 4.3 for HA and 3.7 to 3.1. Guo and Jon Chorover (2003), measured the dissolved organic matter of EUA soils with higher values between 6.1 and 10.3. Considering that these studies were performed for aquatic HS, the average HS value of the soils studied was approximately the same (0.75-11) without considering the differences between the fractions.

In general, terms, the UV-Vis results showed that, in this study, the extracted FA have a high condensation degree and higher aromaticity index and that HA have a lower condensation degree and a variable aromaticity index.

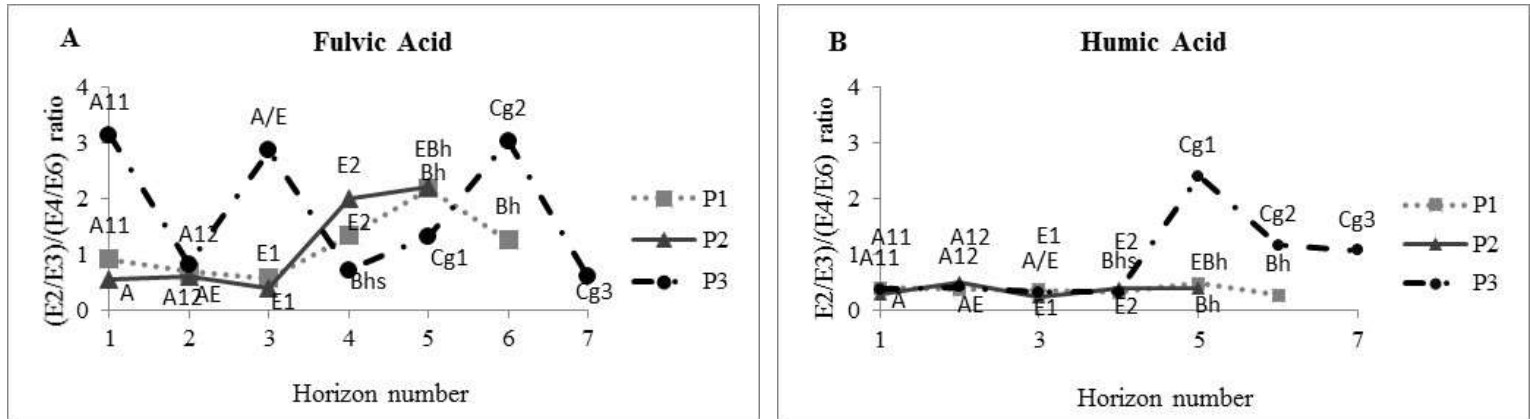
3.3.3.1. Distribution of condensation and aromaticity characteristics along the profiles

The clear difference between FA and HA for aromaticity and condensation, discussed in the

previous item, readily visualized according to their distributions of the groups in the figure 5. On one hand it shows clearly the difference between the two fraction (FA and HA), but on another hand it is less clear to understand evolution of condensation and aromaticity along the profiles. For this, the figure 3.6, shows the trend variation along the profiles. For the FA the condensation and aromaticity tend in decreasing from thick podzol to cryptopodzol (considering only the podzolized horizons of P3). In the Cg layers the condensation is greater than aromaticity in all the profile. The tendency of HA is the increase of condensation and aromaticity from P1 to P2, and a decrease from P2 to P3 (considering only the podzolized horizons of P3), the horizons Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3} have the highest condensation and the lowest aromaticity of all the profiles. The main difference between the three profiles are the transition from thick podzol, of sandy texture, to cryptopodzol moderately clayey, and, at the same time the passage from pedoenvironments drier to constantly wet during the most part of the year, in the same direction, except for Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3}.

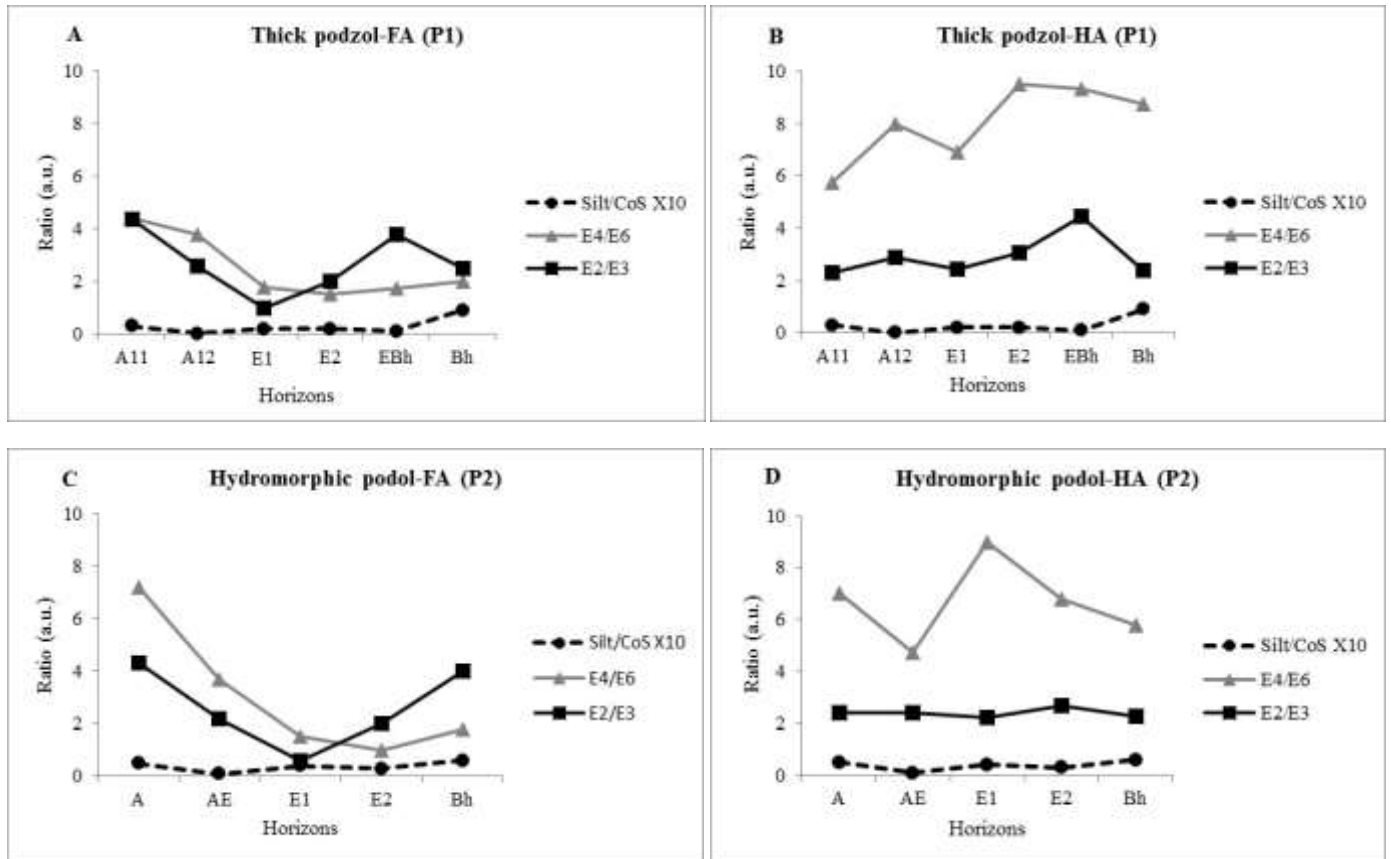
For the FA the condensation and aromaticity seems to be dissociated from the texture in the profiles P1, P2 and in the podzolized horizons of P3. In the Cg layers the clayey texture and the drier environment are determinant for the increase condensation degree both FA to HA, because it protects the molecules to the humification (STEVENSON, 1994), also explaining why the lower aromaticity of FA and HA of the Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3}. For the FA in the podzolization environment with more sandy texture the absence or eventual either temporary presence of water, has an important role to play for condensation and aromaticity degree. The HA, with the characteristics less condensed and more aromatic, it is separated from the texture in P1, P2 and in the podzolized horizons of P3, but it is associated to temporary presence of water related to the oscillation groundwater level. Thus, in the scale of the soil sequence, the condensation and aromaticity of the FA develops more intensely in the dry environments of the podzolization horizons. While for HA, in the scale of the soil sequence, condensation and aromaticity is more intense in a temporarily humid environment, the podzolization pedoenvironments (Figure 3.6).

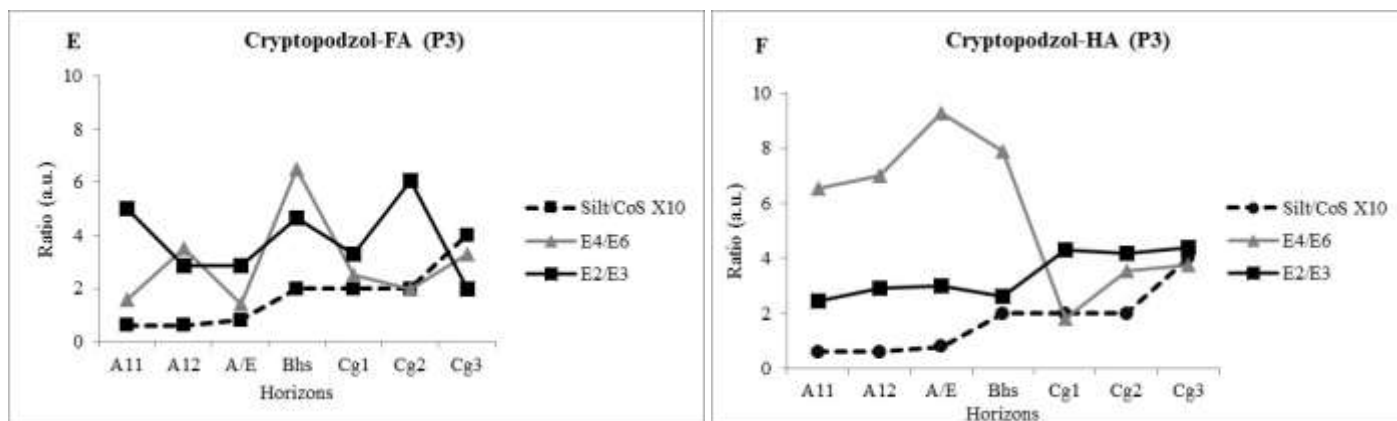
Figure 3. 6: Distribution to $(E_2/E_3)/(E_4/E_6)$ ratio in soils profiles in Fulvic acid (A) and humic acid (B)



The FA and HA condensation and aromaticity distribution between the soil horizons is more complex vertically, as shown in figure 3.6. The relationship between the E_2/E_3 ratio, E_4/E_6 ratio and the Silt/ Cos ratio (texture) are presented in figure 3.7.

Figure 3. 7: The behavior of E_2/E_3 ratio, E_4/E_6 ratio and the Silt/ Cos in FA and HA different profiles and soils horizons





Dry environments are decisive for the lower E_2/E_3 and E_4/E_6 ratios of FA in podzolization environments on the sequence soil scale. The P1 profile is generally more condensed and aromatic than the other profiles; it has dry horizons for most of the year (July to November). In June, the groundwater in P1 begins to lower and November begins to ascend. This zone of oscillating groundwater level for $E1_{P1}$, $E2_{P1}$ and EBh_{P1} provides singular characteristics to the horizons: more leached relatively with high pH values and porosity, and the last characteristic is variable between the horizons (Table 1- Silt/CoS ratio). Figures 3.6 and 3.7 show that the $E1_{P1}$, $E2_{P1}$ and EBh_{P1} horizons have more condensed and aromatic FA, except EBh_{P1} , which is less aromatic than the first two horizons. This indicates that the molecular size may be higher in $E1_{P1}$ and $E2_{P1}$ and slightly lower in EBh_{P1} . The $A11_{P1}$ and $A12_{P1}$ horizons receive fresh organic matter from litter and has an average condensation and aromaticity degree, while Bh_{P1} has slightly higher condensation and aromaticity compared to the last two (Figures 3.5 and 3.6); this indicates that the molecular size in $E1_{P1}$ and $E2_{P1}$. $A11_{P1}$ and $A12_{P1}$ have medium to high porosity while Bh is more impermeable due to higher Silt/CoS (Table 3.1). The condensation and aromaticity of FA begins to rise in the zone of oscillating groundwater. In the dry and low porosity environment, the Bh_{P1} aromaticity and condensation degree decrease. The horizons that receive a fresh OM supply tend to have lower condensation and aromaticity relative to the others.

Profile 2 is less porous overall (Table 3.1), and it is more humid than P1 most of the year because the water is temporarily in the above Bh_{P2} horizons. Thus, the AE_{P2} and $E2_{P2}$ horizons have more aromatic and condensed FA in the profile, while the Bh_{P2} horizons are slightly more humid and less porous than in profile 1. Additionally, FA is slightly less condensed compared to $E2_{P2}$ and less

aromatic than the A_{P2} horizon. The surface horizon is an exception; it is more aromatic than condensed, and it is the drier profile. As observed in the P1 profile, there is a relationship between condensation and aromaticity with lower porosity ($E1_{P2}$ and $E2_{P2}$), indicating that the condensation depends on the groundwater fluctuation, and the aromaticity depends only on the porosity and dryness of the environment (Figure 3.7).

For groups 2 and 4 in figure 3.5, the horizons that belong to profile 3 are individualized relative to their behavior. This profile has less condensed and less aromatic HS, and it is more humid and less porous when compared to the other profiles, except for the Bh_{SP3} , $Cg1_{P3}$, $Cg2_{P3}$ and $Cg3_{P3}$ horizons. Additionally, the Clay/Silt content in P3 is high in the Bh_{SP3} and Cg_{P3} layers, and the lower porosity is confirmed by the high Silt/CoS ratio (Table 1). The Silt/CoS ratio shows that the porosity in Bh_{SP3} and $Cg2_{P3}$ is similar while for $Cg3_{P3}$ it decreases drastically, making these horizons dry most of the time or permanently dry in the case of $Cg3_{P3}$ (Figure 3.7). This porosity decrease is also observed from A/E_{P3} to Bh_{SP3} , but these horizons are water flooded all the time. Between the surface horizons and A/E_{P3} , the porosity increases constantly (Figure 3.7). Hence, it is believed that both the $Cg1_{P3}$ and $Cg3_{P3}$ horizons and to a lesser extent the Bh_{SP3} horizon, constitute texture obstacles. The $A11_{P3}$ surface horizon has lower aromaticity and higher condensation, possibly due to the contribution of fresh MO. In $A12_{P3}$, the behavior is the opposite; the condensation is lower and the aromaticity is higher due to the lower porosity. In the zone of groundwater oscillation for A/E_{P3} , the porosity is smaller which causes the high aromatization and condensation of the FA via solubility selection. In the Bh_{SP3} , although the horizon is less porous, it retains moisture because it is above $Cg1_{P3}$ (12 % silt and 11.45 % clay), which leads to less aromatization and condensation of FA. This distribution of FA aromaticity and condensation depicted in figure 7 indicates that the lower porosity in the groundwater oscillation zone positively influences the higher condensation and aromaticity of the FA in the P3 profile. However, it is a secondary role in the aromatization and condensation of FA in high humid environments. In dry environments, their role is important, leading to a high aromatic degree for FA.

The HA distribution along the profiles is different compared to FA (Figure 3.6). Due to the high aromaticity, the HA in all the horizons of the P1 profile has a homogeneous distribution, but there are few differences according to the porosity in the profile. In the horizons with higher porosity ($A12_{P1}$ and EBh_{P1}), the aromaticity is slightly lower than in the other horizons, and both horizons remain dry or eventually have water (Figure 3.7). Although the aromaticity in P2 is generally higher,

the aromaticity distribution of HA is similar to P1. In all the horizons of the three profiles, except in the Cg1_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3} horizons, HA is more aromatic and less aromatic in the low porosity horizons independent of water saturation, indicating that low porosity retains larger aromatic particles, while the smaller particles that are slightly less aromatic can migrate through the smaller pores and are distributed to the subsequent horizons according to size.

In the horizons with the Cg layer, the aromaticity is approximately the same. The small increase in humidity for Cg2_{P3} due to the textural obstacle in Cg3_{P3} does not significantly influence the aromaticity variation. The Cg1_{P3} and Cg3_{P3} horizons are drier and have lower porosity compared to Cg2_{P3}, and the aromaticity decreases relative to horizons above Bh_{P3}. This indicates that the molecules that can pass through the Bh_{P3} are very small HA molecules, which were fractionated by porosity.

The condensation degree of HA is lower in all the profiles and appears to not only depend on porosity. In P1, P2 and the podzolization horizons of P3, one can note that the high condensation in HA depends more on the humid pedoenvironment and is independent of the porosity, although in the profiles there are small porosity variations: in the P1 and P2 profiles, HA is more condensed in the environment with less porosity, both in the dry pedoenvironment (A11_{P1}) and intermittent water such as E2_{P1}, Bh_{P2} and A11_{P3}. More condensation occurs in environments with higher porosity and intermittent water (AE_{P2}) or permanent water E2_{P2} (Figure 3.7). Except for the horizons A11_{P1} and A11_{P3} and Bh_{P2}, the other horizons have groundwater oscillation levels that may explain the high condensation degree. Due to the upper leaching in this zone, the particles that are less condensed and smaller can be mobilized when the groundwater declines and accumulates in the subsequent horizons that have lower porosity.

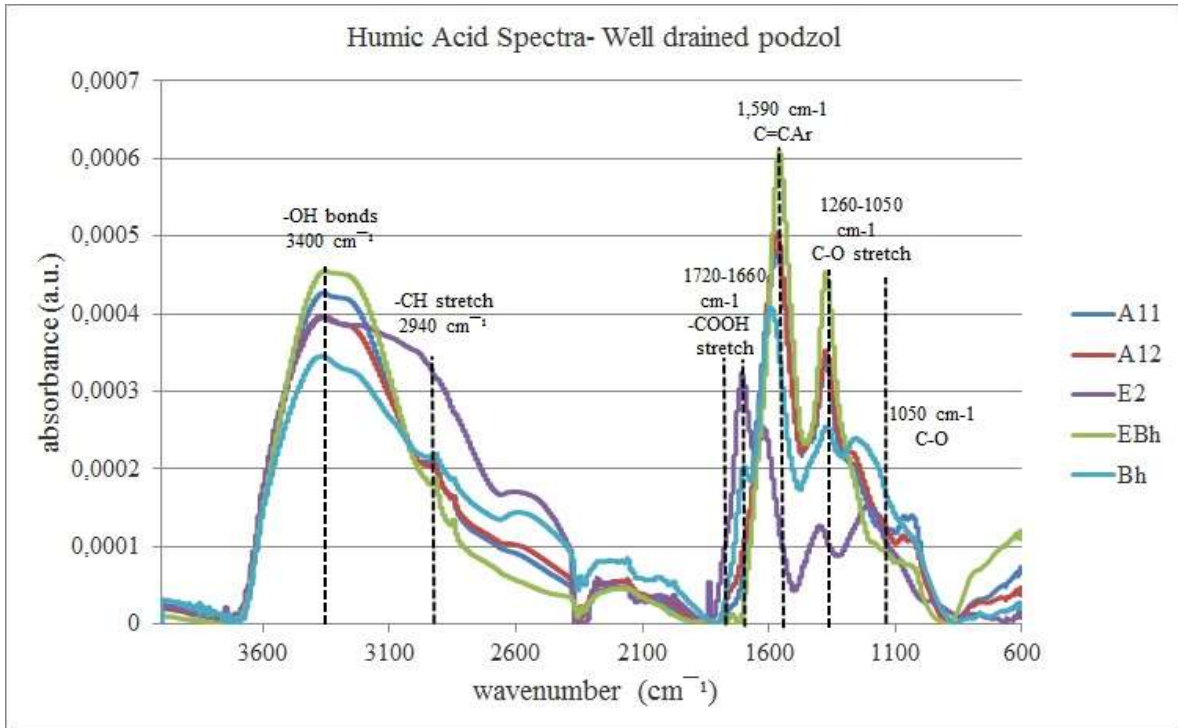
Concurrently with the aromaticity decreases in the Cg horizon layers, the HA condensation degree in the same layers increased significantly in Cg1_{P3}, and they sharply decreased in Cg2_{P3} and Cg3_{P3} accompanying the reduction of humidity and porosity. In this way, HA particles are mobilized from Bh_{P3} that are more condensed and larger than those accumulating in Cg1_{P3}; the smaller particles are fractionated between Cg2_{P3} and Cg3_{P3}. The values of the condensation indexes are very close in the last two horizons and have greater resistance to humification.

3.3.4. Infrared Spectroscopy in humic substances

The analyzed spectra acquired for the HS were typical of those found for soil organic matter

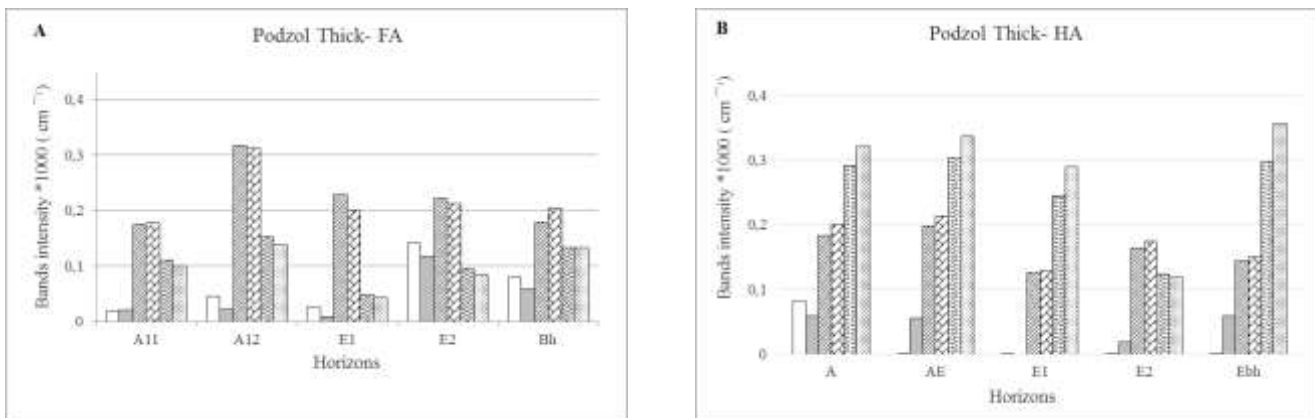
(BARDY et al., 2008; OLK; BRUNETTI; SENESI, 2000; STEVENSON; GOH, 1971) (Figure 3.8).

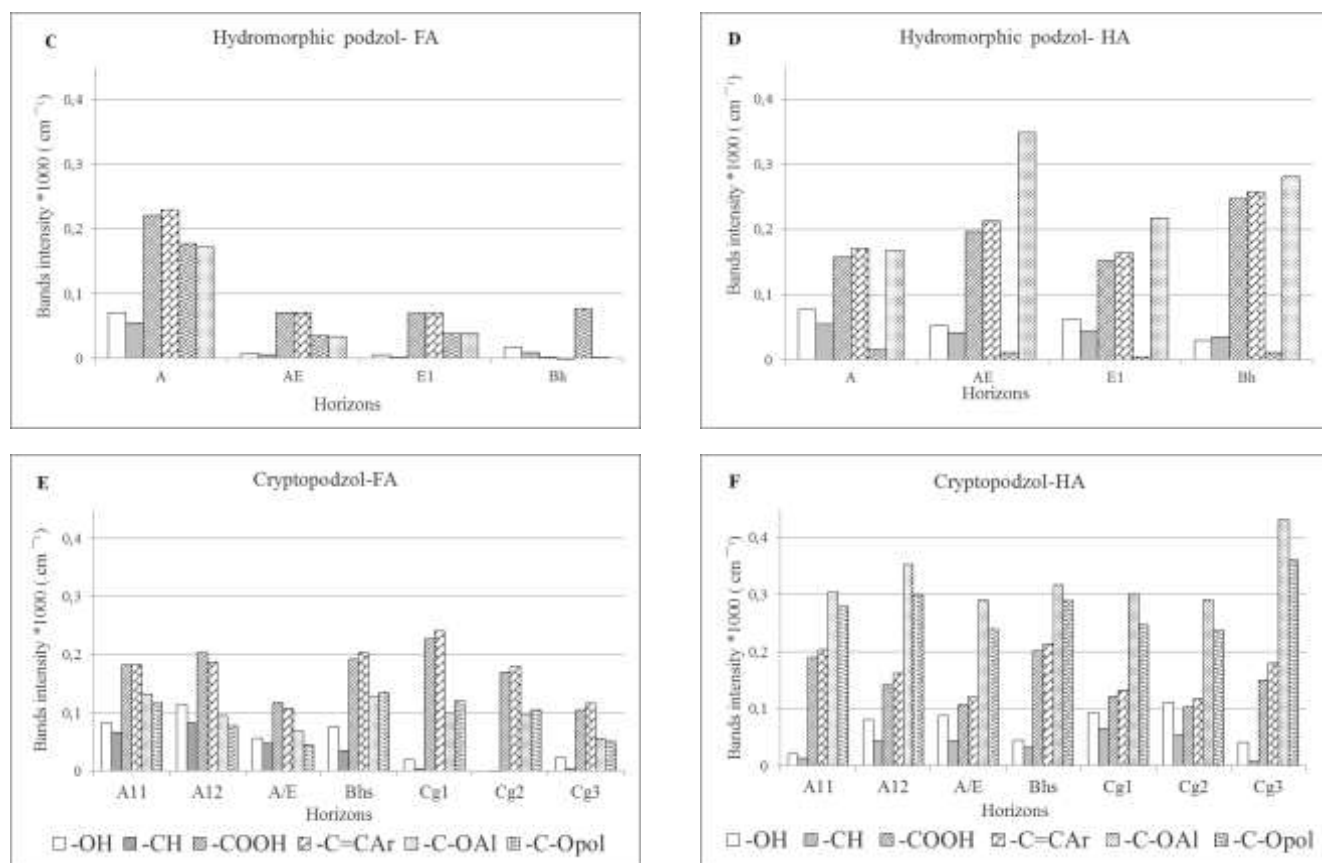
Figura 3. 8: FTIR spectrum of profile 1 humic acid samples and band of interest



Figures 9A, 9B, 9C, 9D, 9E and 9F show the normalised intensity contribution of the selected functional groups among the soil horizons, for the 3 profiles P1; P2 and P3 for HA and FA (Figure 3.9).

Figure 3. 9: A, B, C, D, E and F: Distribution of wavelength intensity, selected in soil profiles and horizons





The highest normalized absorbance for HA corresponds to the polysaccharide group ($1,050\text{ cm}^{-1}$) in all horizons of all the profiles, except for the $E2_{P1}$ horizon. Figure 3.9 shows the inverse distribution of the polysaccharide function intensities in the two humic fractions, and that this functional group is present in all horizons of the three soils. Hergert and Kurth (1953) and Zech et al. (1997) showed a loss of polysaccharides and phenolic components during the humification process, and the modification of lignin structures with an enrichment in recalcitrant non-ligninic aromatic structures. However, the lignin FTIR spectra do have high contributions to the ($C=C_{Ar}$) and (ether/alcohol) bands (HERGERT; KURTH, 1953; ZECH et al., 1997). Although the intensity of the 1250 cm^{-1} band is as high as that of the polysaccharide group, the band at $1,590\text{ cm}^{-1}$ is relatively lower for HA, whereas the FA bands at $1,050\text{ cm}^{-1}$ and $1,250\text{ cm}^{-1}$ are lower and the band at $1,590\text{ cm}^{-1}$ ($C=C_{Ar}$) is higher. This inverse configuration between FA and HA confirms the different behaviors of the two humic fractions and shows the transformative dynamic, in accordance with the apparent weak condensation measured for HA using the UV-Vis index, whereas for FA this configuration reveals the consistency with the condensation measured using the UV-Vis index.

The $1,250\text{ cm}^{-1}$ (stretch C-O, ether/alcohol) HA wavenumber has the second highest value of all the profile patterns. In profile 2, this band has the lowest intensity ($ABS < 0.1$) in all horizons. For FA, normalized absorbance are lower than for HA in this functional group. Among all the profiles, the highest value ($ABS = 0.19$) of this function for FA is in the horizon A_{P2} , while the lowest intensity is approximately $ABS = 0.05$ and occurs in the $E1_{P1}$, $E1_{P2}$ and $Cg3_{P3}$ horizons. For groundwater presence in the profiles, the hydromorphic podzol remains drier than P3, indicating that the constant presence of water in the profiles does not interfere with the distribution of the functional group ether/alcohol. However, considering that FA and HA have different behaviors, P2 has the lowest intensities for both FA and HA, except for FA in the A_{P2} horizon. Concurrently, P1 and P2 have the lowest Silt/Cos of the three profiles, except for the horizons $E2_{P1}$, Bh_{P1} , A_{P2} and Bh_{P2} . The Silt/CoS ratio is also low in A/E_{P3} . However, the dynamic of groundwater variation in the dry and humid period showed that the horizons up to Bh_{P1} in profile 1 remain wetter during the year. According to these singularities, the distribution of the ether/alcohol function in the profiles is directly related to the water level variation in the periods of elevation and lowering of the water table level, juxtaposed to the efficiency of water percolation (Silt/CoS) in all three profiles. As a consequence, HS containing such a functional group can be solubilized and mobilized from the most porous and permeable horizons in the groundwater zone and are immobilized in the less porous horizons, slightly richer in fine matter, silt and clay, which are supplying metals to be complexed. In fact, ether/alcohols, esters, diketones and aldehydes are recognized to be very soluble, have high mobility and are able to form organometallic complexes with Fe(II) or Al(III) (HOLM; O'CONNOR, 1971).

The third highest absorbance is represented by wavenumber $1,590\text{ cm}^{-1}$ ($C=C_{Ar}$) in all the profile horizons with the HA extract. The horizons Bh_{P1} ($ABS = 0.27$) and Bh_{P2} ($ABS = 0.26$) have a higher intensity and it is possibly associated with the organic matter resulting from the illuvial accumulation as shown by the thin layer of organic matter coating the quartz grains and occupying the porosity. The A/E_{P3} horizon has a lower intensity ($ABS = 0.1$), the most leached horizon of the profile, and $Cg1_{P3}$ and $Cg2_{P3}$ are less permeable. Conversely, the absorbance values of ($C=C_{Ar}$) for FA are higher compared to HA. The highest absorbance ($ABS = 0.31$) occurs in the $A12_{P1}$ horizon, where organic matter forms pellets. The lower intensity is in Bh_{P2} . These data and the analysis of the histograms (Fig. 9) compared to the textural data and the groundwater dynamics indicate that the larger intensities of this functional group are not necessarily associated with the horizons that have higher silt + clay content and to the permanence or not of the water in the horizons. The greatest sand content, and

especially the coarse sand and the lower Silt/CoS ratio (Table 3.1), is associated with high porosity in the soil horizons. It is observed that there is a positive relationship between the porosity and the values of the intensities obtained for the aromatic functional group, both FA and HA, except for FA in profile 2. Comparing this tendency with the E_2/E_3 ratio results (Figure 3.5), the more porous horizons retain the larger particles of both FA and HA. Thus, it is possible to suggest that HS containing aromatic groups can be distributed in the profiles according to the higher or lower porosity of the horizons, promoting fractionation of the two HS fractions, which is in agreement with results obtained by Bardy et al. (2008). In this study of Amazonian Podzols (BARDY et al., 2008), determined that this function may be in OM as coarse granules (polymorphic-pellets) filling the pores, or it may be in the Bh horizon as a result of either in situ humification in this horizon or by illuvial accumulation since low molecular weight OM can migrate and accumulate in less porous horizons, such as Bh.

The peak intensity represented by the carboxylic group (C=O) (1720 cm^{-1} - 1660 cm^{-1}) has an absorbance of 0.26 in Bh_{P1} , followed by 0.25 in Bh_{P2} . P1 and P2 profiles have greater intensities whereas the P3 absorbance is lower. In the latter, the highest absorbance is 0.2 in Bh_{SP3} followed by $A11_{P3}$ (ABS = 0.19), while A/E_{P3} and $Cg2_{P3}$ have the lowest values (ABS = 0.1). FA in profile P1 has the highest intensities, and $A12_{P1}$ has the higher absorbance (ABS = 0.31). The lowest intensities are in the P2 profile, with the smallest in the Bh_{P2} horizon. Therefore, FA has the highest intensities of carboxylic group compared to HA. The distribution of this functional group along the profile is approximately the same as the aromatic group, and seems to have a positive relationship with porosity. However, such a relationship is not very clear since OM, rich in carboxylic function, may be more soluble than the aliphatic and aromatic groups. Additionally, it is likely mobilized more easily to lower horizons in the profiles, in which the hydrogen of the OH group can be substituted by a metal ion available in the fine matter to form carboxylate. The latter can accumulate in the horizons due to chelation forming complexes with aluminum (Bardy et al., 2008) due to the great affinity of this functional group with this cation (Elkins and Nelson, 2002).

The intensities of aliphatic group ($2,940\text{ cm}^{-1}$ – $2,900\text{ cm}^{-1}$) are low for both HA and FA. For HA, the highest absorbance of the aliphatic group is approximately 0.05 in the horizons $A11_{P1}$, $A12_{P1}$, EBh_{P1} , A_{P2} , AE_{P2} , $E1_{P2}$, $A12_{P2}$, A/E_{P3} , $Cg1_{P3}$, and $Cg2_{P3}$, while the smallest (ABS = 0.01) is in $A2_{P3}$ and $Cg3_{P3}$. For FA, the greater intensities are in P1 with ABS = 0.11 for $E2_{P1}$, while the smaller are in $E1_{P2}$, $Cg1_{P3}$, $Cg2_{P3}$ and $Cg3_{P3}$. According to Bardy et al. (2008) in the studies of Amazonian

Podzols, the OM has a polymorphic structure, containing residues and dominantly OM with aliphatic functions juxtaposed to the quartz grains. Bardy's study indicates that this OM with aliphatic functions derives from accumulated residues and poorly palatable roots and leaf constituents. Moreover, the aliphatic functional group seems independent of the presence of water. Bravard & Righi, (1991), argue that the low clay content of podzol profiles increases the ability of compounds with low molecular weight to be removed from the surface horizons. Additionally, large molecules and plant debris can be retained in the surface horizon of the podocytes. Thus, it is proposed that the organic matter with aliphatic functions can migrate more easily in the studied profiles due to the higher porosity of the coarse sand. Migration stops at the clay horizons where they remain, which leads to an increase of the aliphatic FTIR band contribution.

The configuration of the normalized intensity distribution of the functional groups, shown in figure 9, revealed few differences in the distribution of the functional groups for either HA or for FA. However, the profile 2, for both SH, is the most different, possibly related to the low amount of C extracted for FA, which may affect the FTIR response. Comparing the figures 3.9 and 7, it can be seen that the lower E_2/E_3 index does not necessarily correspond to the higher intensity, for example, for the band at $1,590\text{ cm}^{-1}$, in the same way, as higher condensation (E_4/E_6 low) does not correspond to the lowest intensity of the band $3,440\text{-}3,100\text{ cm}^{-1}$.

The analysis performed by profile, was able to interpret that the little difference in the intensities distribution of the functional groups for HA and FA, expressed in figure 3.9. Which could possibly arises from the fact that the intensities for each functional group refers to the quantity, and less to the singularity expressed due to the higher solubility of FA in comparison to HA. That is, the differences in the horizons distribution of functional groups possibly follows the greater or less solubility of SH, together with the characteristics of the functional groups compared to the pedoenvironments of soils horizons.

3.3.5. Statistical considerations

The figure 3.10 present the results from the Principal Component Analysis (PCA) to the profile soil horizons, according to the distribution of HA and FA with the FTIR normalized intensity, UV-Vis ratio and Silt/CoS ratio. The most representative PCA axes CP1 and CP2 explained the variance of 54.4% as shown in the figure 3.10A.

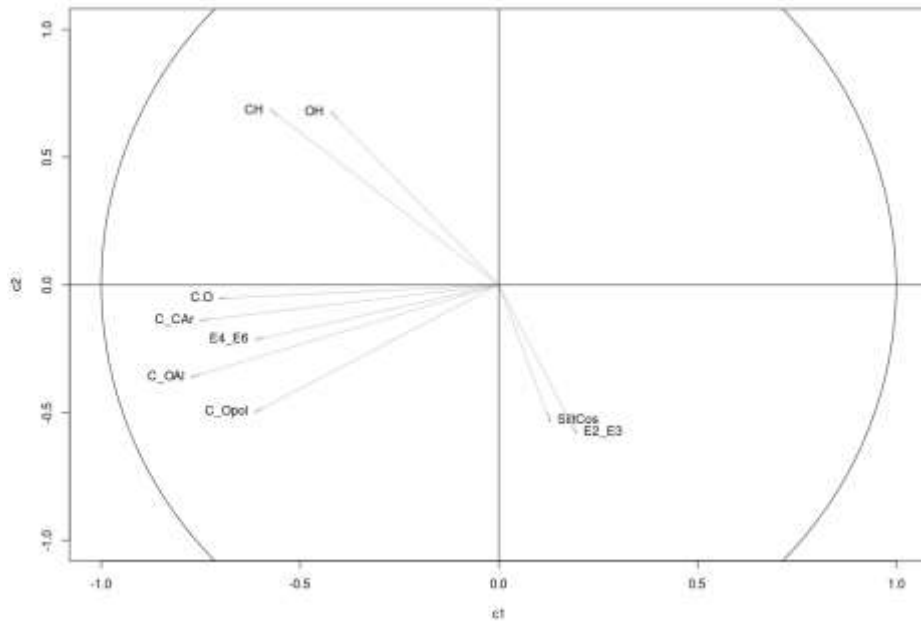
The first quadrant (left quadrant north (N)) has functional groups with wavenumber ranges of 2,940 – 2,900 cm^{-1} (-CH aliphatic) and 3,440–3,100 cm^{-1} (-OH), and these vectors distance themselves from the central axis of the two dimensions. The left quadrant south (S) has the functional groups with wavenumbers of 1,590 cm^{-1} (C=C aromatic); 1,250 cm^{-1} (C-O ether/alcohol); 1,050 cm^{-1} (C-O polysaccharide) and 1720 - 1660 cm^{-1} (C=O carboxylic) associated with the E_4/E_6 ratio, the last distances from the central axis. In the left quadrant S are the functional groups in the bands 1590 cm^{-1} (C = C - aromatic); 1,250 cm^{-1} (C-O-ether / alcohol); 1,050 cm^{-1} (C-O-polysaccharide) and 1720-1660 cm^{-1} (C = O-carboxylic) and E_4/E_6 , in which vectors also distance themselves from the central axis. The S right quadrant group is composed of the high E_2/E_3 and Silt/CoS ratios.

The functional groups (-CH aliphatic) and (-OH) have no direct relationship with the aromaticity (E_2/E_3) and horizon porosities, while they have an inverse relationship with the functional groups formed by (C=C aromatic), (C-O ether/alcohol), (C-O polysaccharide), (C=O carboxylic) and the condensation index, in the left quadrant S. In turn, the latter functional groups maintains a positive relationship with the aromaticity (E_2/E_3) and porosity of the horizons.

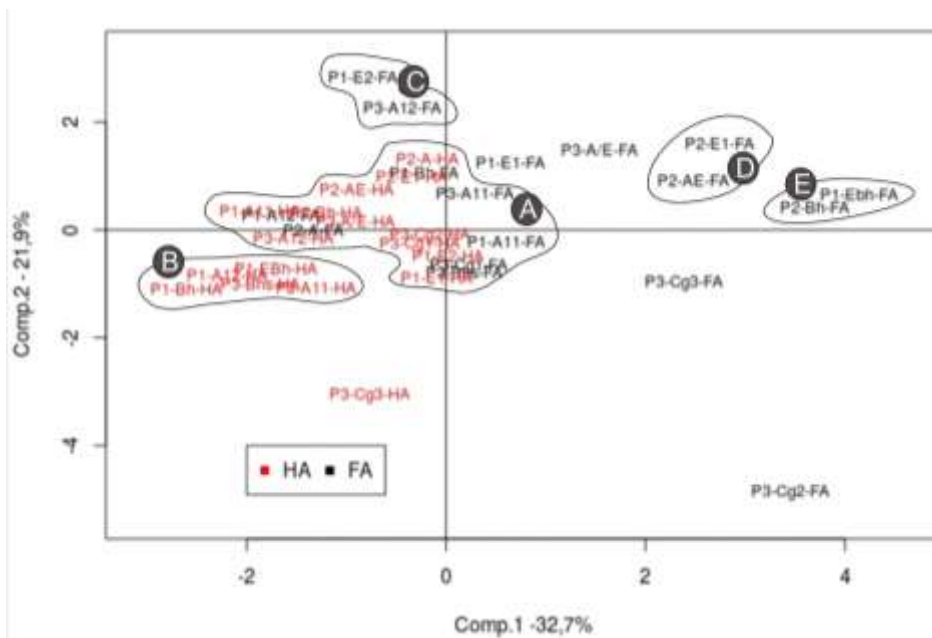
Figura 3. 10: Principal component analysis loadings for PC1 and PC2 of the functional groups characteristics distribution of E_2/E_3 and E_4/E_6 ratio and porosity characteristics (Silt/CoS ratio) (A) and the points projection on PCA

axes (B).

A



B



On the data projection, five groups have a good delimitation according to their similarities (Figure 10B). Out of these groups, 5 soil horizons remain; four are FA (E1_{P1}, A/E_{P3}, Cg2_{P3} and Cg3_{P3}) and one is HA (Cg3_{P3}). Two horizons are close to the groups: E1_{P1}-FA close to group A and A/E_{P3}-FA, close to group D. Cg3_{P3}-AF is not too far from groups D and E. Cg2_{P3}-AF is in the extreme SE

of the right south (S) quadrant, while Cg3_{P3}-HA is in the left quadrant S, not too far from groups A and B.

Group A contains FA and HA. Most samples are HA, and these samples are located around the center of the two-dimensional projection extending from the left quadrant South (S) and the left quadrant North to the West direction (W). The horizons with FA are diffuse inside group A. Group B has only HA and is located in the S of the left quadrant near group A and extends to the left quadrant. Group C is situated at the North left quadrant and contains only FA. The groups D and E are the furthest from the central axis and extend in the eastern direction of the quadrant. Similarities seem to exist between some horizons that occupy the same group and between some AF-horizons with HA horizons that cluster in group A.

The figure 3.10B reflects the original variable influences of the main components on the group's delimitation. The greatest influence on groups A, B and C, for both HA and FA, is exerted by the functional groups and by the condensation (E₄/E₆) and aromaticity (E₂/E₃) indication.

The HA of group A can be divided in three subgroups with the following behavior: one upper subgroup (N left) gathering A11_{P1}, A_{P2}, E1_{P2}, and A/E_{P3}, which is directly related to an intensity of functional groups (-CH) and (-OH) and negatively correlated to the variables from left quadrant S. The second subgroup (left S) has only one horizon (A12_{P3}). It is influenced by the functional group and E₄/E₆ index from left quadrant S and secondarily by the E₂/E₃ index and porosity (SiltCos). The third subgroup is located in the left S near the axis origin. It is formed by Cg1_{P3}, Cg2_{P3}, E1_{P1} and E2_{P1} and they are under E₄/E₆ index, intensity of functional groups (C=C aromatic, C-O ether/alcohol, C-O polysaccharide and C=O carboxylic), E₂/E₃ index and porosity influence. In this subgroup are the horizons whose HA has greater condensation and aromaticity; this ACP analysis refers to interpretations made from UV-Vis results.

In group B (A12_{P1}, EBh_{P1}, Bh_{P1} and A11_{P3}), left S, only HA is present with a large influence of E₄/E₆ ratio and intensity of the functional groups (C=C aromatic), (C-O ether/alcohol), (C-O polysaccharide) and (C=O carboxylic) and secondarily by the variable from right quadrant S.

FA present in group A has different behavior, according to their positions in the quadrant. Horizons A12_{P1} and A_{P2} form a subgroup that is slightly influenced by the variables (-CH - aliphatic); (-OH) and the functional groups and E₄/E₆ index of the left quadrant S; in fact they are horizons with low condensation (high E₄/E₆ index) and with high intensity (-OH) and (-CH), slightly high. The

horizons Bh_{P3} and $Cg1_{P3}$ are close to the origin axis and, unlike the two previous horizons, have high condensation (low E_4/E_6 index) and high aromaticity (low E_2/E_3 index), having low (-OH) and low aliphatic intensities, as well as high intensities of the functional groups (C = C - aromatic); (C-O-ether/alcohol); (C-O-polysaccharide); (C = O-carboxylic acid). The horizons $A1_{P1}$, close to the origin axis, are in the right quadrant S, and correlate directly with the aromatization index (E_2/E_3) as well as with the porosity (Silt/Cos), and less strongly with the variables of the left quadrant S. In fact, this horizon presents high porosity and the FA is condensed and aromatic.

For FA the absorbance of (-OH) and (-CH) have a positive relationship with the horizons present in group C ($E2_{P1}$; $A12_{P3}$). The Bh_{P1} and $A11_{P3}$ horizons, although present in group A, are close to group C. All the samples have a high condensation degree (lower E_4/E_6) and intensity moderate intensity of (-OH) and (-CH aliphatic) thus constituting an apparent contradiction.

The groups D and E, and the horizons distributed sparingly in the right quadrant N and S all representing FA, have aromaticity (E_2/E_3) and porosity as the major influence on them. In fact, the horizons of group D and the ones in $E1_{P1}$, A_{P3} , $Cg3_{P3}$ closer to the vectors E_2/E_3 and Silt/Cos, are very aromatic, but have small or large porosity, this fact proves for $E1_{P1}$ and A_{P3} , and for the horizons of the group D that porosity plays a secondary role in flavoring in occasional or temporarily water-soaked environments, and for $Cg3_{P3}$, which is very close to the two vectors, that poorly porous pedoenviroments lead to an increased aromatization in dry environments as seen by UV-Vis results. The horizons of group E, and the horizon $Cg2_{P3}$, further away from the two vectors E_2/E_3 and Silt/Cos and the vectors for the variables of the left quadrant N and S, are in possibly humid pedoenviroments, are little aromatic and have both large and small porosity, being influenced by the variables considered in the PCA.

The analysis on the main components highlighted the importance of functional group intensities on the delineation of the groups described above, as well as emphasized the direct relationship between the E_4/E_6 index and the left quadrant functional groups. The horizon distributions in two dimensions indicate that FA and HA are different and it emphasizes the UV-Vis results. In fact, the HA are agglomerate within the groups, and the horizons are close to each other due to the large similarity between the HA fractions. This behavior does not occur for FA, which are widespread, showing FA fraction variability.

The horizon distributions in two dimensions indicate that FA and HA are different and it emphasizes the UV-Vis results. In fact, the HA are agglomerate within the groups, and os horizontes are close to each other due to the large similarity between as frações de HA.

This behavior does not occur for FA which are widespread, showing the FA fractions variability. By UV-Vis analyzes FA is more condensed and aromatic than HA. The ACP, however, points out that the FA of most horizons (10 horizons) is aliphatic and hydrophilic in character and it has a negative correlation with the E_4/E_6 and E_2/E_3 indices. Six (6) horizons have FA that shows a positive correlation with the E_4/E_6 and E_2/E_3 indexes and with the porosity, as they present predominantly aromatic and carboxylic character and secondarily character determined by ether-alcohol and polysaccharide functions. From this, and in addition to the interpretations obtained with UV-Vis and FTIR, it is possible to evaluate that regarding distribution of the most aromatic and carboxylic FA in the horizons of the soil profiles, the greater porosity is fundamental in order that these FA fractions migrate and are immobilized to subsequent horizons, less porous, and with availability of metals such as Al.

The PCA shows that HA is primarily determined by the polysaccharide, ether-alcohol and aromatic functions (11 horizons), and secondarily by the aliphatic and OH functions (5 horizons), as well as the 11 horizons have a positive correlation with E_4/E_6 , indexes such as E_2/E_3 and with porosity. Due to that, along with interpretations obtained from the UV-Vis and FTIR data, the porosity and sheet flotation in the horizons is determinant for the distribution of the HAs containing polysaccharide, ether-alcohol and aromatic functions. Possibly the sheet level fluctuation as well as the availability of metals, such as Fe, in the horizons, is determinant, and more important, for HA distribution with predominance of ether and alcohol functions.

3.4. Conclusions

The methods used proved to be efficient in reaching work objectives as well as the statistical treatment allowed to refine interpretations. In this way, it was possible to characterize the two humic fractions, and to show the difference in behavior between the both, also to identify soil characteristics that determine distribution rules of the FA and HA, either in the soil sequence on the slope or in the horizons of the soil profiles.

For both HA and FA the average % C for the humic substances is lower than the limit of the expected soil. The FA is more condensed and aromatic than HA. The first one has 10 horizons containing FA with hydrophilic and aliphatic character, and 6 horizons with character defined by the aromatic and carboxylic functions. The second one has 11 horizons with character defined by the polysaccharide, and ether-alcohol functions and 5 horizons with aliphatic and hydrophilic character. These characteristics reveal a strong difference between FA and HA, and define, along with the characteristics of the pedo-environments, the behavioral difference of both HS. Soil morphology, texture, porosity (Silt/Cos), the presence or not of water in the horizons of soil profiles, and the fluctuation of the soil bed in the soil are the main characteristics of the soils that interfere in the behavior of the two humic fractions throughout the year.

Such pedological characteristics also define the FA and HA distribution rules in the sequence of soils on the slope, and in the horizons of soil profiles. The morphology, texture, and the presence or absence of water in these profiles react to the distribution of both humic slope fractions, while the porosity and the flotation of the sheet in the horizons interfere in the distribution of FA and HA in the horizons of the soil profiles.

In order to the FA the condensation and aromaticity to decrease from thick Podzol to the cryptopodzol of the slope base, following the increase of water presence in the profiles during the year, without considering Cg horizons that have high condensation and aromaticity, due to the lower humidity of the horizons due to low porosity. The aromaticity and condensation of AH increases from Thick Podzol to Hydromorphic Podzol, and then decreases to Cryptopodzol. This configuration depends on the temporary presence of water in the Hydromorphic Podzol. Cg horizons that have high condensation and low aromaticity, coupled with the greater presence of clay that inhibits the humification of HA are excluded to this rule.

In the profiles the distribution rules of FA are: 1) Low porosity leads to greater condensation in the leaf beating zone, or in dry environment possibly saturated by water, 2) while low porous and dry pedoenvironments lead to a decrease in condensation, so this process depends on the increase of sheet flotation; 3) Low porosity in the horizons of the sheet oscillation zone positively influences the aromaticity in the pedoenvironments, often humid or dry with eventual visit of the water; 4) Porosity plays a secondary role in flavoring and condensation in very water-soaked environments.

As for the HA, the horizon aromaticity of the soil profiles is related to the most porous environments and it is independent of the sheet water oscillation. However in the temporarily more humid environments, the aromaticity of the HA is higher, and in the dry and clayey environments it is lower. The higher HA condensation is independent of the porosity, regarding oscillation sheet zone; but it depends on greater porosity in horizons with permanent water.

Acknowledgements:

This work was partly supported by the *Professor Visitante Especial, Ciência sem Fronteira* on Fluorescence Response on Heterogeneous Surfaces [processo N°313576/2013-0], CAPES/COFECUB (BEX-8033/14-5) and FAPESP (process 2012/07600-0) and by the International Humic Substance Society Grant 2017.

Capítulo 4. Constante de Estabilidade condicional (K) e constante da capacidade de complexação (CC) para Cu²⁺ e Al³⁺ em amostras de ácidos fúlvicos e húmicos de solos podzolizados da bacia do Alto Rio Negro-AM, Brasil

Resumo: As substâncias húmicas (SH) possuem a habilidade de formar complexos estáveis com os íons metálicos nos meios naturais devido a presença dos grupos funcionais, principalmente os carboxílicos e fenólicos. Daí a importância das SH nos solos podzolizados. Por outro lado as SH tem propriedades fluorescentes quando excitadas por radiação eletromagnética; alguns metais têm a propriedade de diminuir ou de aumentar a fluorescência. Neste estudo o objetivo é identificar as componentes fluorescentes, presentes nas substâncias húmicas de amostras dos solos podzóis na Bacia do Alto Rio Negro-AM, avaliar as capacidades e constantes de complexação destes componentes com os metais Cu²⁺ e Al³⁺ e comparar com os grupos funcionais obtidos com a FTIR os resultados de complexação. A medida da fluorescência das SH sem complexação e com complexação pelos metais em diferentes concentrações (0 a 105.9 mg/L), foi realizada utilizando um fluorímetro modelo Hitachi. A determinação das constantes de estabilidade condicional (K) e capacidade de complexação (CC) foi realizada de acordo com o modelo proposto por Ryan and Weber (1982) e os espectros 3D (EEM) das amostras foram tratados com o modelo estatístico do CP/PARAFAC. Com os resultados dos espectros de fluorescência aliados à análise CP/PARAFAC determinou-se a presença de dois componentes presentes para cada amostra de ácido fúlvico e ácido húmico. A K variou de $\log K = 3.66$ a 5.00 e a CC variou de $3,83 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1}$ a $1,06 \cdot 10^{-06} \text{ mol} \cdot \text{mg}^{-1}$. A comparação dos resultados demonstrou diferença da força de ligação para os metais e diferença da capacidade de complexação para AF e AH e que alguns grupos funcionais podem ser envolvidos nas propriedades de complexação das SH dos solos podzolizados.

Palavras-chave: ácido húmico, ácido fúlvico, podzóis, fluorescência quenching, Amazônia.

4.1. Introdução

Os solos podzolizados estão presentes em aproximadamente 485 milhões de hectares no mundo e foram descritos tanto em regiões boreais ou frias do globo (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000) como em regiões tropicais (BRAVARD; RIGHI, 1990; CHAUVEL; LUCAS; BOULET, 1987b; DO NASCIMENTO et al., 2004; DUBROEUCQ; VOLKOFF, 1998; LUCAS et al., 1988). Com morfologia singular tais solos refletem a ação dos processos da podzolização no qual as substâncias húmicas (SH) dissolvidas e ácidas são agentes principais do

intemperismo mineral; da complexação e mobilização de complexos organo-metálicos, predominantemente com Fe e Al, e da precipitação de matéria inorgânica pouco cristalina (fases de Fe, Al e Si) (LUNDSTRÖM; VAN BREEMEN; BAIN, 2000).

As SH contém uma variedade de grupos funcionais orgânicos tais como: carboxílicos (COOH), fenólicos (OH), thiols (SH), aminas (NH₂), entre outros. A presença destes grupos funcionais garante as SH as propriedades de interagir com íons metálicos (COBLE, 2007; GUO et al., 2015; SENESI, 1990), esta interação pode afetar diretamente diversas funções nos solos como por exemplo, a forma, distribuição, biotoxicidade, migração e transformação dos materiais orgânicos e minerais (YAMASHITA; JAFFÉ, 2008).

A presença dos grupos funcionais imprime nas SH propriedades fluorescentes, que refere-se a capacidade óptica de emitir luz quando exposta a radiações (COBLE, 2007). O fenômeno de fluorescência é provável em sistemas moleculares que contêm átomos com pares solitários de elétrons, tais como: C = O, aromáticos, fenólicos, quinonas e, sistemas alifáticos conjugados insaturados rígidos, presentes nas SH (PLAZA; D'ORAZIO; SENESI, 2005; SENESI, 1990).

Devido a tais características a fluorescência tornou-se uma técnica comumente utilizada nos estudos que envolvem o interesse nas propriedades estruturais e nas funções químicas das SH (PLAZA; D'ORAZIO; SENESI, 2005; SENESI, 1990). Durante a fluorescência as moléculas são excitadas por uma radiação eletromagnética em um determinado comprimento de onda, e ao retornarem ao estado fundamental ocorre a emissão de um fóton (Lakowicz, 1999). Estas diferenças vibracionais entre excitação e emissão fornece informações sobre as SH.

A fluorescência pode ser obtida utilizando o modelo que envolve a coleta de múltiplos espectros de emissão em uma gama de excitação que estão ligados a uma matriz (COBLE, 2007; SENESI, 1990); este tipo de fluorescência é conhecido como fluorescência de emissão e excitação (EEM).

A fluorescência EEM é uma ferramenta que favorece a identificação dos aspectos qualitativos no nível molecular e quanto às interações das SH com íons metálicos (BAYER et al., 2002), esta última baseada nas análises de fluorescência quenching (MOUNIER et al., 2011; SMITH; BELL; KRAMER, 2002).

Normalmente, a fluorescência quenching é aplicada para definir as constantes de estabilidade condicional (K) e a capacidade de ligação utilizando o modelo matemático de Ryan e Weber. O modelo assume uma relação linear entre a concentração de metal complexado com a MO e a mudança na intensidade de fluorescência (CABANISS; SHUMAN, 1990). Dessa maneira, permite o cálculo dos parâmetros para um sítio padrão, individual no modelo de fluorescência quenching (CABANISS; SHUMAN, 1990; ESTEVES DA SILVA; TAVARES; TAULER, 2006). Sítios de ligação causadores da fluorescência quenching ou sítios de ligação fluorescentes são creditados como formadores de complexos 1:1 entre a matéria orgânica e os cátions metálicos, como por exemplo do tipo Cu^{+2} (GUO et al., 2015).

Porém, após a aplicação da fluorescência EEM uma grande quantidade de resultados é obtida o que dificulta a identificação dos picos e as quantificações podem ser imprecisas e subjetivas (COBLE, 2007), técnicas de análise multivariadas são aplicadas, como a CP/PARAFAC são aplicadas para melhorar a informação.

O uso da modelagem CP/PARAFAC permite a decomposição dos componentes fluorescentes da fluorescência EEM, que representam grupos funcionais que fluorescem na MO (LUCIANI et al., 2008; MOUNIER et al., 2011). Portanto a combinação EEM CP/PARAFAC pode ser utilizada para a caracterização quantitativa da matéria orgânica fluorescente (MOF) o que facilita a identificação e quantificação de sinais subjacentes, denominados componentes (MURPHY et al., 2010), e também pode oferecer resultados quantitativos para caracterizar as propriedades de ligação da MO com os íons metálicos (GUO et al., 2015; MOUNIER et al., 2011; PLAZA; D'ORAZIO; SENESI, 2005).

Estudos vêm utilizando a técnica de fluorescência EEM tanto para a caracterização das componentes fluorescentes das SH (ácidos fúlvicos e húmicos) (HUNT; OHNO, 2007; SIERRA et al., 2005), como voltados para a associação com metais através da determinação das constantes de complexação baseados em Ryan e Weber (1982) (ELKINS; NELSON, 2001; LU; ALLEN, 2002; MERDY et al., 2009; MOUNIER et al., 2011; SMITH; BELL; KRAMER, 2002).

Elkins and Nelson (2001), desenvolveram estudo em ácidos fúlvicos (AF) fluviais o qual permitiu associar a mudança do comportamento da fluorescência com a adição de Al^{3+} , tal estudo associou a afinidade dos grupos funcionais fenólicos e -OH stretch com a complexação do metal Al^{3+} . Lu and Allen (2002) em estudos com matérias orgânicas dissolvidas sugeriram que o

Cu^{2+} é preferencialmente ligado aos grupos funcionais carboxílicos, principalmente em altas concentrações do metal. No entanto poucos trabalhos associando a interação das SH com os metais foram realizados em amostras de solos de ambientes tropicais. Mounier et al. (2010), apresentou um estudo de complexação na matéria orgânica dissolvida (MOD) nas águas de um igarapé na região do Alto Rio Negro-AM, e do comportamento da fluorescência quenching frente a adição de Cu^{2+} e identificou as constantes de fluorescência para a matéria orgânica dissolvida (MOD).

Este trabalho tem como objetivo o estudo da capacidade de complexação das substâncias húmicas (ácidos fúlvicos e húmicos) de amostras de solos podzóis na Bacia do Alto Rio Negro, através da identificação das componentes fluorescentes das SHs, da avaliação das capacidades e constantes de complexação destas substâncias com os metais Cu^{2+} e Al^{3+} , e da comparação com os grupos funcionais obtidos com a fluorescência de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) que foi o objeto de estudo do capítulo 3. O Cu^{2+} foi escolhido devido aos modelos apresentados em muitos estudos de fluorescência e o Al^{3+} devido a sua participação geoquímica nos ambientes de solos ácidos.

4.2. Materiais e Métodos

4.2.1. Área de estudo e coleta de amostras

O sítio de estudo encontra-se localizado no município de São Gabriel da Cachoeira, Alto Rio Negro, Amazonas (latitude $0^{\circ} 14' \text{ S}$ e longitude $66^{\circ} 47' \text{ W}$). O clima da região é tipicamente quente e úmido classificado como tipo Af (tropical chuvoso de floresta), com temperatura média anual de 25° C e precipitação em torno de 3000 mm (W. Köppen – Geiger, 1846-1940). O relevo é constituído por planaltos de baixa altitude que exibem homogeneidade altimétrica (interflúvios tabulares e colinas de altura entre 80 e 100 m) (FRANCO; MOREIRA; BARBOSA, 1977).

A transecção de solos possui três perfis e encontra-se em uma vertente retilíneo-convexo-côncava de aproximadamente 75 m de comprimento, em uma microbacia cujo principal igarapé possui águas pretas. A descrição precisa do sítio de estudo pode ser encontrada no capítulo 3.

Os solos foram caracterizados em trincheiras abertas e classificados de acordo com a FAO (2006). No total foram coletadas 18 amostras de solos que se distribuem: no perfil 1 (P1) classificado como Podzol bem drenado, com a presença dos horizontes: A11, A12, E1, E2, EBh e Bh. O perfil 2 (P2), Podzol hidromórfico, com os horizontes: A, A/E, E1, E2 e Bh e o terceiro perfil (P3) denominado de Criptopodzol (no sentido de DUCHAUFOR, 1997), com sequência de sete

horizontes: A11, A12, A/E, Bhs, Cg1, Cg2 e Cg3. O perfil 1 está localizado na alta vertente enquanto o perfil 2 e o 3 estão localizados na média e baixa vertente. Os perfis de solo possuem diferentes características texturais. Nos perfis P1 e P2 todos os horizontes possuem textura arenosa com o mineral de quartzo prevalecendo de maneira residual, no P3 a textura varia de arenosa nos horizontes A11, A12 e A/E, areia franca nos horizontes Bhs e Cg1 e franco arenosa nos horizontes Cg2 e Cg. As condições de variação do nível do lençol freático não são as mesmas durante o ano na região, por essa razão durante o período de coleta das amostras de solo (novembro/dezembro 2013) o topo do lençol freático não foi prospectado no P1; no P2 estava a 55 cm e no perfil 3 foi encontrado a 33 cm (descrição completa da dinâmica do lençol no capítulo 3).

4.2.2. *Extração das Substâncias húmicas*

Após a coleta, as amostras de solo foram secas ao ar, passadas na peneira de 2 mm, moídas e seguiram para o procedimento de fracionamento e purificação das substâncias húmicas realizado a partir do princípio de diferença de solubilidade recomendado pela Sociedade Internacional de Substância Húmicas (PERDUE; PERDUE, 2012).

Quatro gramas (4 g) de solos foram misturadas a 1 mol L⁻¹ HCl com uma relação líquido/sólido (L/S) = 10 e centrifugada a 433 ms⁻² para separar o sobrenadante do precipitado. Na sequência, o sobrenadante foi neutralizado utilizando NaOH 1 mol.L⁻¹; logo após o resíduo foi removido do sobrenadante por centrifugação (11180 ms⁻²). O sobrenadante foi redissolvido com HCl 6 mol L⁻¹ e encaminhado novamente para a centrifugação (11180 ms⁻²), o sobrenadante é o ácido fúlvico (FA) e o precipitado o ácido húmico (HA). O HA foi redissolvido com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e seguiu para purificação em filtro de polietersulfona, com o objetivo de remover a sílica e a argila ainda presentes na solução. Após a filtração, o HA foi transferido para a membrana de celulose para diálise. A diálise foi realizada com água deionizada até que a água apresentasse teste negativo para íons cloreto (Cl⁻). O FA foi purificado em resina de adsorção, primeiro na resina DAX-8 e na sequência, com a resina saturada com íons H⁺. Todas as extrações foram encaminhadas para a liofilização e na sequência para a análise de fluorescência.

Ao final do processo de extração 36 amostras de SH foram obtidas (18 de AF e 18 de AH).

4.2.3 *Análise do quenching de fluorescência e modelo PARAFAC*

Quando a fluorescência espectroscópica é aplicada torna-se importante compreender que a intensidade de fluorescência é proporcional à concentração do fluoróforo em soluções muito diluídas (absorbância muito baixa) em relação a lei de Beer Lambert. Para concentrações suficientemente baixas (absorbância a 250 nm < 0.1) a luz incidente é ligeiramente e linearmente atenuada ao longo do caminho ótico. Já em concentrações altas, uma parte significativa da luz incidente é absorvida antes de chegar ao ponto onde a fluorescência é observada, assim a luz absorvida não é linear com quantidade de cromóforo, este efeito é conhecido como efeito de filtro interno (Inner Filter Effect) (LUCIANI; REDON; MOUNIER, 2013). Com o objetivo de diminuir tal efeito 5 diluições (50; 25; 12,5; 6,25 e 3,13 mg.L⁻¹) foram preparadas com água Milli-Q e aplicadas às amostras antes do experimento de quenching de fluorescências (MILORI et al., 2002; MOUNIER; BRAUCHER; BENAÏM, 1999). Ao final do teste, a faixa de diluição de 10 mg.L⁻¹ foi determinada por corresponder à zona de linearidade da resposta de fluorescência que foi utilizada no estudo.

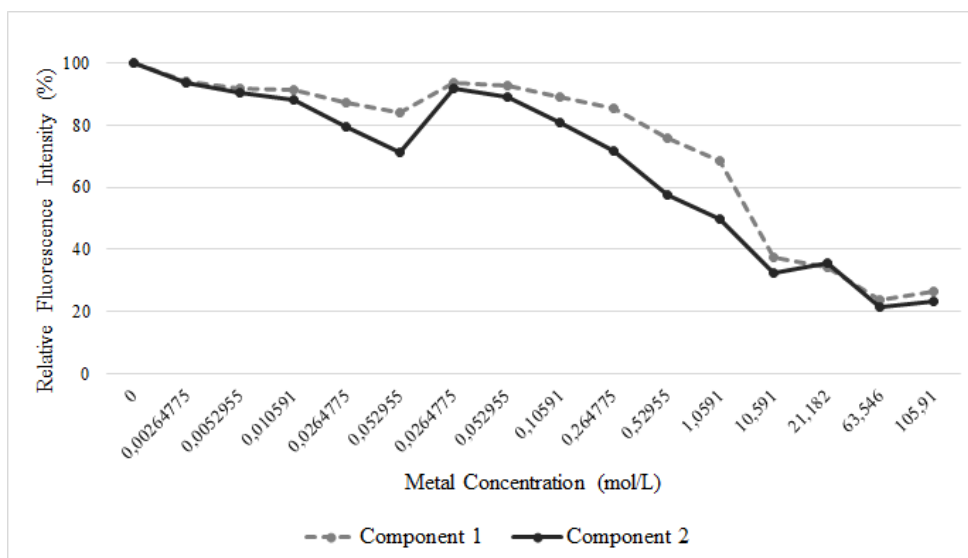
O estudo da capacidade de complexação dos AF e AH com os íons metálicos de Cu²⁺ e Al³⁺ foi realizado utilizando um esquema de diferentes concentrações (0 até 105,9 mg.L⁻¹) em 16 cubetas de quartzo de 1 cm (Tabela 4.1 e Figura 4.1); os extratos de AF e AH foram dissolvidos na concentração de 10,0 mg/L com uma solução tampão de acetato de sódio (0,001 mol.L⁻¹), o pH variou entre 5,0 e 6,0 depois das adições dos metais. As soluções de metais utilizadas foram CuSO₄.5H₂O (0,01 mol.L⁻¹) e Al₂(SO₃).18H₂O (0,01 mol.L⁻¹).

Tabela 4. 1: Tabela da grandeza de adição dos metais utilizado no estudo de fluorescência quenching, tal experimento foi realizado para Cu^{2+} e Al^{3+} .

CUBETAS	Volume amostra (μL)	Volume Tampão (μL)	Volume Solução Metal 1 (μL)*	Volume Solução Metal 2 (μL **)	Volume Solução Metal 3 (μL ***)	Volume água (μL)	Concentração final da solução (mg L^{-1})
Branco	480	1000	0	0	0	1520	-
Amostra 1	480	1000	25	0	0	1495	0,00026
Amostra 2	480	1000	50	0	0	1470	0,00053
Amostra 3	480	1000	100	0	0	1420	0,00106
Amostra 4	480	1000	250	0	0	1270	0,00265
Amostra 5	480	1000	500	0	0	1020	0,00530
Amostra 6	480	1000	0	25	0	1495	0,02648
Amostra 7	480	1000	0	50	0	1470	0,05296
Amostra 8	480	1000	0	100	0	1420	0,10591
Amostra 9	480	1000	0	250	0	1270	0,26478
Amostra 10	480	1000	0	500	0	1020	0,52955
Amostra 11	480	1000	0	1000	0	520	1,05910
Amostra 12	480	1000	0	0	100	1420	10,59100
Amostra 13	480	1000	0	0	200	1320	21,18200
Amostra 14	480	1000	0	0	600	920	63,54600
Amostra 15	480	1000	0	0	1000	520	105,91000

*Solução Metal 1 (Concentração de 5×10^{-6} mol/L); **Solução Metal 2 (Concentração de 5×10^{-5}); ***Solução Metal 3 (Concentração de 5×10^{-3} mol/L)

Figura 4. 1: Comportamento da intensidade de fluorescência das SH no decorrer do experimento de fluorescência quenching

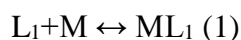


Todas as medidas de EEM no experimento de quenching de fluorescência foram obtidas com um Hitachi F4500 *spectrofluoremeter*, com faixa de aquisição de excitação entre 200-510 nm, e emissão 240-700 nm, velocidade de 2.400 nm.min⁻¹ e 10 nm de abertura de excitação tanto como de emissão. A difusão de luz física Rayleigh e Raman foi numericamente removida pelo método proposto por (ZEPP; SHELDON; MORAN, 2004).

A análise estatística das EEM CP/PARAFAC foi realizada por meio do Software MATLAB R2013a, através da extensão “progmeef”, desenvolvida por R. Redon do laboratório PROTEE. O algoritmo do software é baseado no trabalho de Bro (1997). O número de componentes foi escolhido usando a Análise da Consistência do tenso Núcleo – CORCONDIA - (do inglês, CORE, CONSistency, DIAgnostic-). A CORCONDIA consiste na estimativa da qualidade do modelo em capturar informações trilineares; caso a consistência seja baixa (<60%) a utilização do modelo é inválida. (Bro, Kiers, 2003). Segundo Bro (1997) o número de componentes que melhor se ajustam ao modelo deverá resultar em CORCONDIA superior a 60%.

4.2.3.1 Determinação da Constante de Estabilidade Condicional e Capacidade de Complexação

A determinação dos parâmetros de complexação (constante de estabilidade condicional e Capacidade de Complexação) foi realizada através da aplicação de dois modelos simples e independentes de interação entre o sítio de complexação e o metal, baseado no princípio de Ryan and Weber (1982), um modelo de ligação um metal/um ligante (1:1) e um modelo com um metal/dois ligantes (1:2). Estes modelos são regidos pelas seguintes equações químicas:



Onde L_1 é o sítio de complexação livre, ML_1 o complexo metálico e M o metal livre $M=Cu$ ou Al . Estas equações são controladas pelas constantes termodinâmicas de equilíbrio:

Modelo 1:1:

$$K_1 = [ML_1] / [L_1] [M] \quad (2)$$

$$CL_1 = [ML_1] + [L_1] \quad (3)$$

$$M_0 = [ML_1] + [M] \quad (4)$$

O modelo 1:2 também foi testado, ele considera dois sítios de complexação independentes:



Onde L_1 e L_2 são os sítios de complexação livre; ML_1 e ML_2 os complexos metálicos com os sítios L_1 e L_2 , respectivamente e $M=Cu$ ou Al . O equilíbrio termodinâmico entre os dois sítios é controlado pelas seguintes equações:

$$K_1 = [ML_1] / [L_1] [M] \text{ e } K_2 = [ML_2] / [L_2] [M] \quad (6)$$

$$CL_1 = [ML_1] + [L_1] \text{ e } CL_2 = [ML_2] + [L_2] \quad (7)$$

$$M_0 = [ML_1] + [ML_2] + [M] \quad (8)$$

Onde CL_1 e CL_2 são os números totais de sítios disponíveis para complexação da amostra. Considerando que L_1 , L_2 , ML_1 e ML_2 tem rendimento quântico de fluorescência individual Φ_{L_1} , Φ_{L_2} , Φ_{ML_1} and Φ_{ML_2} respectivamente. Com estes parâmetros é possível calcular teoricamente a resposta

de fluorescência $IF_{1:1}=f(L_1, K_1, M_0)$ and $IF_{1:2}=f(L_1, L_2, K_1, K_2, M_0)$ e o BIAS para otimizar as funções seguintes :

$$BIAS_{1:1}=\sum[(IF_i-IF_{1:1}(CL_1,K_1,M_{0i})/IF_i]^2 \quad (9)$$

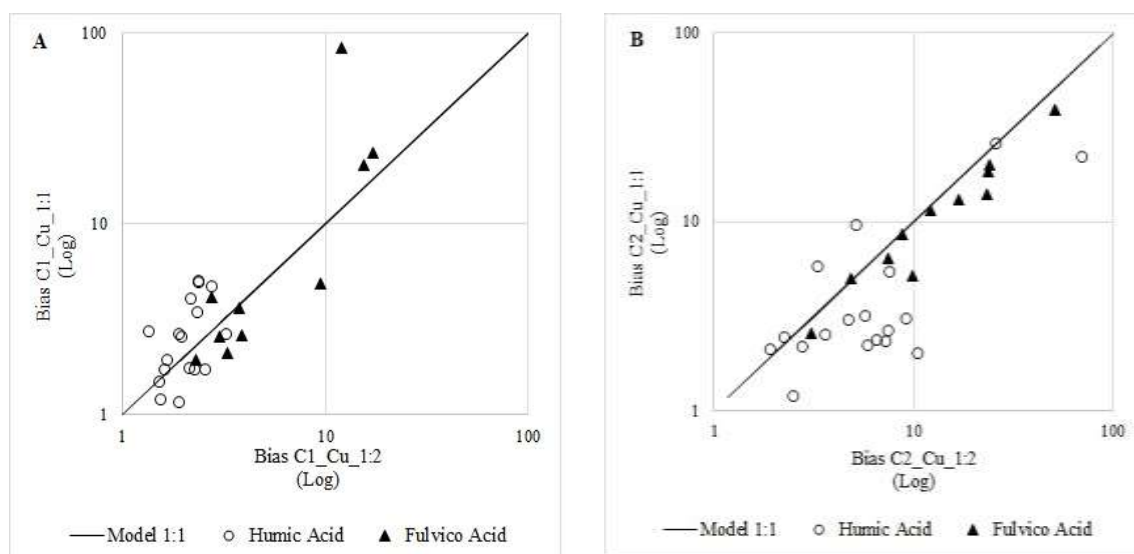
$$BIAS_{1:2}=\sum[(IF_i-IF_{1:2}(CL_1,CL_2,K_1,K_2,M_{0i})/IF_i]^2 \quad (10)$$

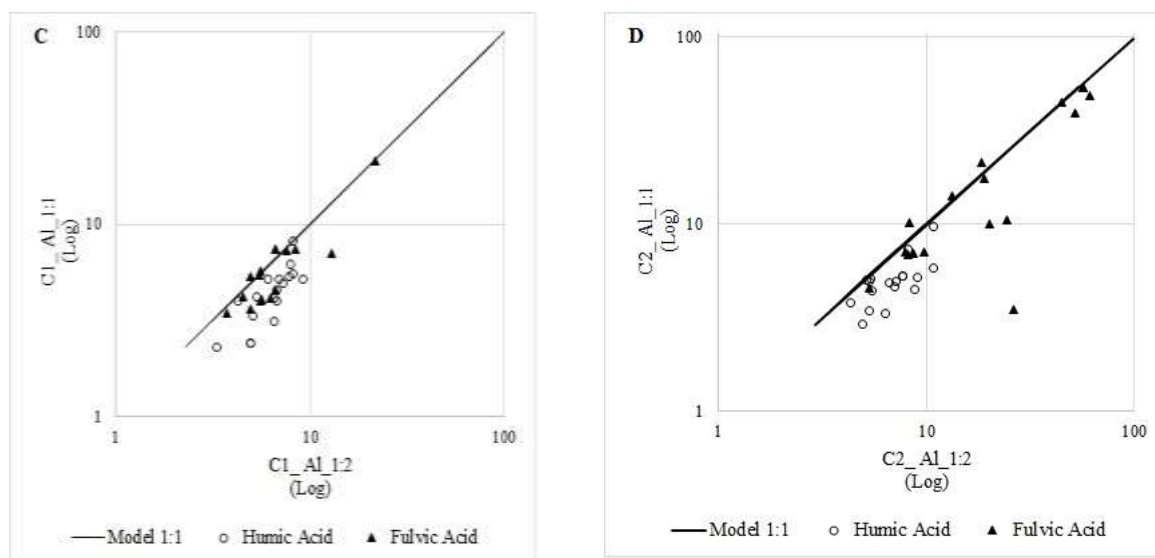
Onde IF_i e M_{0i} são as contribuições do componente e a concentração total de metal adicionado “i” no experimento de quenching. O ajuste de cada experimento de quenching foi realizado utilizando um algoritmo de *simplex* com constrintas positivas pelos parâmetros, com a função modificada “fminsearch” de Matlab. Os dois modelos foram escolhidos porque são simples e rápidos para investigar as propriedades de complexação da matéria orgânica. Para isso, foi comparado os BIAS dos dois modelos para todos os experimentos de quenching dos AH e AF, para as componentes C1 e C2.

4.2.3.2. Determinação do modelo de análise

Para cada um dos modelos de complexação citados foi determinado os parâmetros de complexação com o valor do *BIAS*, definido como a soma das distâncias entre o valor experimental e o valor do modelo de cada experimento de fluorescência quenching. Os valores obtidos para o *BIAS do modelo 1:1 e do modelo 1:2* são apresentadas na figura 4.2.

Figura 4. 2: BIAS do modelo 1:1 e 1:2 para a componente 1 com metal Cu^{2+} (A), componente 2 com metal Cu^{2+} (B), componente 1 com metal Al^{3+} (C) e componente 2 com o metal Al^{3+} (D)





Para as otimizações realizadas com o metal Cu^{2+} os resultados do *BIAS* se distribuem tanto abaixo como acima da linha de controle (definida pelo modelo 1:1), pelo componente 1 (C1), e abaixo pela componente 2 (C2). No caso dos resultados com o Al^{3+} a maioria das amostras encontram-se abaixo desta linha, tanto por C1 como para C2. Dessa maneira, para fins de interpretação dos resultados foi selecionado o emprego apenas do modelo 1:1.

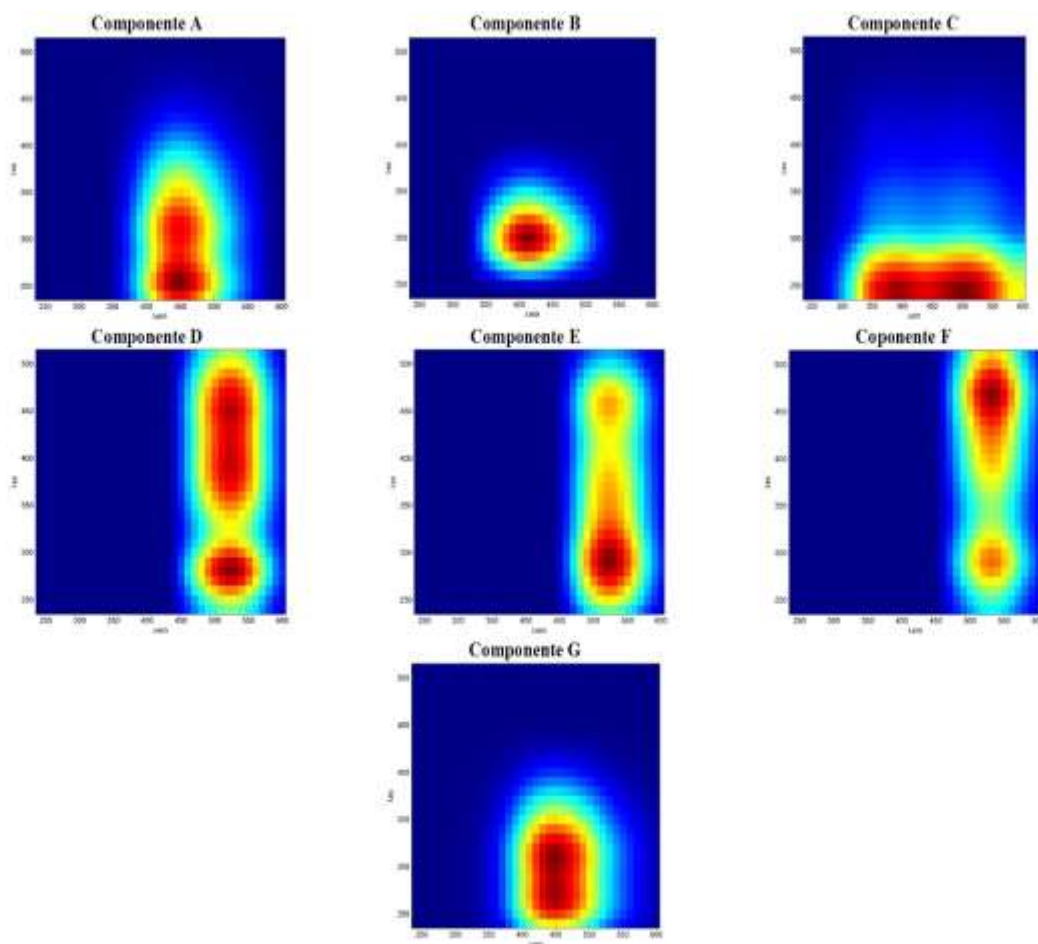
4.3. Resultados e Discussão

3.1. Componentes fluorescentes dos AF e AH extraídos dos solos

A aplicação do modelo EEM-CP/PARAFAC nas amostras de AF e AH permitiu identificar 2 componentes fluorescentes para cada amostra de SH em cada um dos testes com metais (Cu^{2+} e Al^{3+}), totalizando 144 componentes (72 para o metal Cu^{2+} e 72 para Al^{3+}). No conjunto total das componentes sete fluoróforos são comuns tanto aos AF como aos AH e estão sintetizado na figura 4.3.

Os valores CORCONDIA dos modelos dos experimentos de quenching variaram entre 99.9901 até 63.1926.

Figura 4. 3: Espectros das 7 componentes obtidas após o tratamento PARAFAC.



Estutando a fluorescência da MO dissolvida Ohno et al. (2007), encontraram três espectros de emissão e excitação através do tratamento EEM/CP-PARAFAC entre eles um com picos máximos em $ex/em = 339/470$ nm e outro com picos máximo em $ex/em = <240/465$ nm, ambos são muito semelhantes as componentes F e C, respectivamente encontradas neste estudo. Sierra et al. (2005), descreveu fluoróforos com excitação e emissão máximas em $ex/em = 260/460$ nm e $ex/em = 310/440$ nm nos AF, semelhantes as componentes A e B, respectivamente, e nos AH intensidade máxima de excitação e emissão em $ex/em = 265/400$ nm que se assemelha as máximas encontradas para a componente E, deste trabalho.

A figura 4.4 apresenta a distribuição das 7 componentes nos perfis de solos e nos horizontes.

Figura 4. 4: Distribuição das componentes entre os horizontes dos solos e os metais. C1: componente PARAFAC 1 e C2: Componente PARAFAC 2

Profile	P1						P2					P3							
Horizon	A11	A12	E1	E2	EBh	Bh	A	AE	E1	E2	Bh	A/E	A11	A12	Bhs	Cg1	Cg2	Cg3	
C1-Cu	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	B	C	C	C	A	A	B	C	AF
C2-Cu	C	B	B	C	C	C	C	B	B	B	C	B	B	B	C	C	C	B	
C1-Al	C	B	C	C	A	B	A	B	C	B	C	B	B	B	A	A	A	B	
C2-Al	B	A	B	B	C	C	C	C	B	C	B	C	E	F	C	C	C	C	
C1-Cu	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	AH
C2-Cu	D	E	E	E	E	D	E	D	E	D	D	E	D	D	E	E	D	D	
C1-Al	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	A	G	G	G	G	G	G	G	
C2-Al	F	D	F	F	D	F	F	F	D	D	D	E	D	E	F	E	D	D	

A distribuição das componentes para AF revela predomínio dos fluoróforos com comprimentos de onda de excitação e/ou emissão mais baixos (componentes A, B e C), exceto para os horizontes A11_{P3} e A12_{P3}, que apresentaram os fluoróforos das componentes E e F, que possuem comprimento de onda excitação e emissão mais altos. Os AH apresentaram fluoróforos com comprimentos de excitação e/ou emissão mais longos (componentes D, E, F e G), exceto no Bh_{P2}, que possui a componente A. Segundo Senesi et al. (1991) este comportamento pode estar associado com SH de alto peso molecular e maior presença de sistemas com anéis aromáticos, mais típicos dos AH, devido a esta estrutura. A diferença dos comprimentos de onda de excitação-emissão denota a clara diferença entre o comportamento dos fluoróforos de AF e AH quanto à complexação.

A distribuição das componentes entre os horizontes dos solos mostra que nos AF a componente A prevalece no P1 em todos os horizontes, e está relacionada ao metal Cu²⁺ na componente 1 (C1). Esta componente prevalece, também, no Bhs, Cg1 e Cg2 do P3 tanto com o metal Cu²⁺ como com o Al³⁺ em C1; as componentes B e C distribuem-se em todos os horizontes dos três perfis para AF, e podem estar tanto em C1 como em C2. Nos AH a componente G prevalece em todos os horizontes dos solos tanto para o metal Cu²⁺ como para o metal Al³⁺ em C1, exceto no horizonte Bh_{P2}. As componentes D, E e F predominam nos horizontes de todos os perfis, para AH em C2, tanto para Cu²⁺ como para Al³⁺ (Figura 4.4).

Aparentemente não parece haver uma regra para a distribuição dos fluoróforos nos horizontes dos perfis de solo. A nítida diferença entre os AF e AH está ressaltada. Algumas diferenças podem ser apontadas pelo aparecimento de diferentes fluoróforos em relação ao metal Cu²⁺ ou Al³⁺; isso

pode ocorrer devido as diferentes ligações entre os grupos funcionais presentes nas SH e os íons metálicos (ELKINS; NELSON, 2001), que evidenciam assim, tipos de fluorescência diferentes.

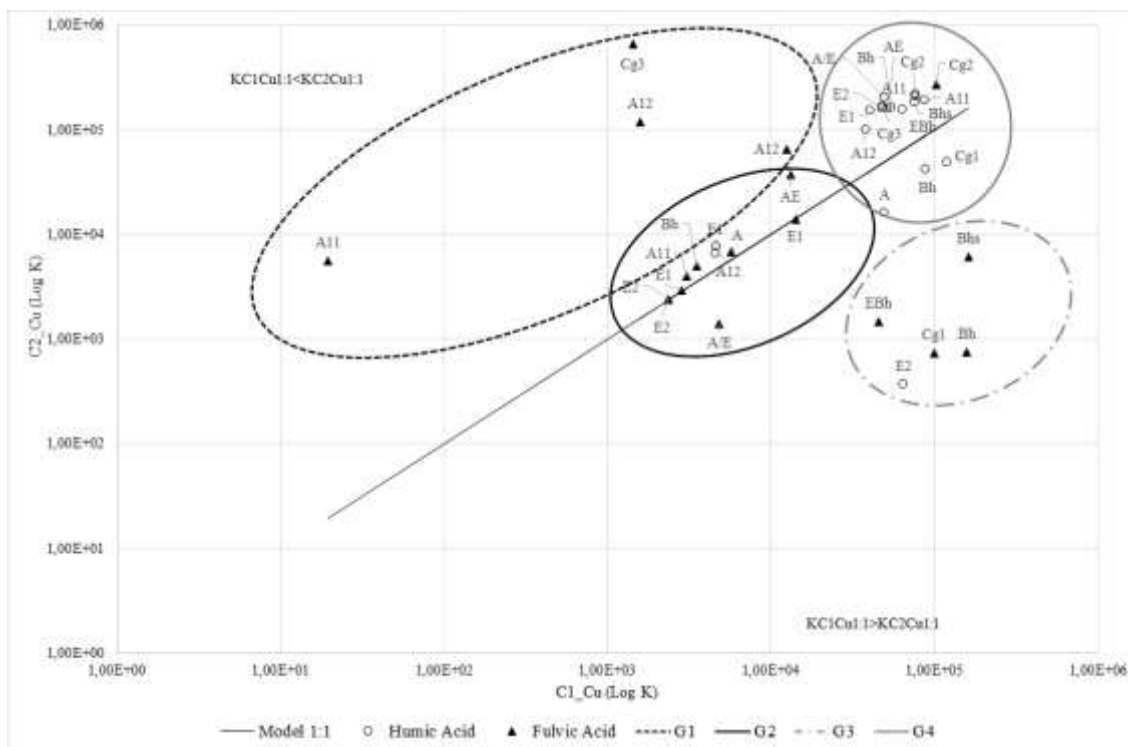
4.3.2. Estudo das constantes de complexação

4.3.2.1. Estudo da constante de estabilidade condicional (K) para Cu^{2+} e Al^{3+}

O parâmetro de ligação K significa a constante de estabilidade condicional (CHEN et al., 2003; SMITH; BELL; KRAMER, 2002), e é relacionada com a força de ligação dos sítios complexantes disponíveis no sistema; para cada ligante existe uma constante de estabilidade (SMITH; BELL; KRAMER, 2002).

Os valores de $\log K_{Cu}$ no metal Cu^{2+} obtidos para a C1 da EEM/CP-PARAFAC dos AF variaram de 1,29 a 5,19 e de 2,8 até 5,82 para a C2. Para os AH a C1 variou de 3,66 a 4,95 e a C2 variou de 2,56 a 5,33 (Figura 4.5).

Figura 4. 5: Distribuição dos valores da constante K para as componentes 1 e 2 nos AF e AH com adição de Cu^{2+} e sua distribuição em grupos



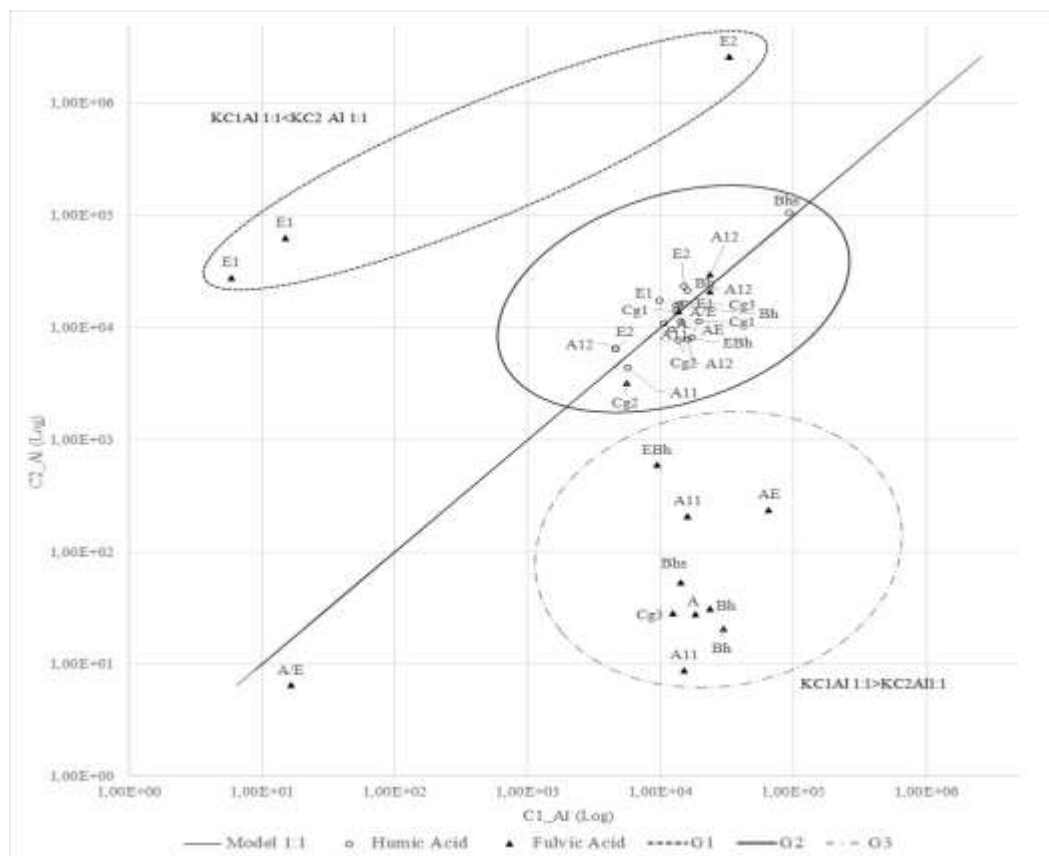
A distribuição dos $\log K_{Cu}$ nos AF e AH apresentaram variações entre os perfis e os horizontes dos solos, tal distribuição permitiu uma divisão em quatro grupos (Figura 4.5): primeiro grupo (G1) apresentou amostras de AF que estão acima da linha de relação 1:1, ou seja, possuem para a C2 altos valores de $\log K_{Cu}$, é um grupo formado principalmente por horizontes de superfície dos três perfis (A11_{P1}, A12_{P1} e A12_{P3}) exceto devido a presença do horizonte Cg3_{P3}, o segundo grupo (G2) apresenta os valores próximos à linha de relação 1:1, ou seja os valores da C1 e da C2 próximos, é formado principalmente por amostras de AF tanto de horizontes de superfície como de horizontes de profundidade, neste grupo encontram-se apenas duas amostras de AH (E1_{P2}, A12_{P3}); o terceiro grupo (G3) apresentou valores abaixo da linha da relação 1:1, os valores da C1 são maiores que os valores da C2, é composto por amostras AF de subsuperfície (EBh_{P1}, Bh_{P1}, Bhs_{P3}, Cg1_{P3} e Cg3_{P3}) e a amostra de AH E2_{P1}. O quarto grupo (G4), também apresentou valores próximos a linha 1:1, a diferença para o grupo dois e que os valores de C1 e C2 são maiores, além disso no grupo estão presentes o maior número de amostras de AH de horizontes variados, exceto pela presença do horizonte Cg2_{P3} de AF.

Observando a distribuição dos valores da constante $\log K_{Cu}$ dos horizontes dos solos nota-se que o AH apresentou maior homogeneização; a maior parte das amostras são encontradas no grupo 4, para o AF a variação dos valores de $\log K_{Cu}$ foi maior, e as amostras estão distribuídas entre os quatro grupos. A diferença dos valores obtidos entre os AF e AH demonstra que as moléculas de AF apresentam uma variedade maior de sítios de complexação que os AH. Possivelmente os AF não possuem os mesmos sítios de complexação de Cu^{+2} que para os AH e possuem ainda, sítios disponíveis para complexação, já com os AH o comportamento foi diferente e mais homogêneo, o que pode significar que os sítios de complexação disponíveis para ligação com Cu^{2+} foram preenchidos, isso explica a maior parte das amostras estarem próxima a linha de modelagem.

Estudo anteriormente realizado para a determinação da fluorescência quenching da MO de solos franceses com textura arenosa, Merdy et al. (2009), encontrou valores de $\log K_{Cu}$ que variaram entre 2.2 a 3.0 com a adição do metal Cu^{2+} e Mounier et al. (2011), nas MOD da microbacia deste estudo, encontrou valores de $\log K_{Cu}$ entre 2.8 e 3.9. Os valores da constante de $\log K_{Cu}$ são em média semelhantes aos dos solos podzolizados estudados, demonstrando que a força de ligação das matéria orgânicas possuem valores médios.

A figura 6 apresenta o estudo da constante $\log K_{Al}$ com a adição do Al^{3+} . As constantes variaram no AF de 0.77 a 4.81 na C1 e de 0.81 a 6.41 na C2, para os AH os valores variaram de 3.66 a 4.96 na C1 e na C2 de 4.00 até 5.00 (Figura 4.6).

Figura 4. 6: Distribuição dos valores da constante K para as componentes 1 e 2 nos AF e AH com adição de Al^{3+} com seus respectivos grupos



Os AF e AH com o metal Al^{3+} também apresentaram uma subdivisão em grupos, o primeiro (G1) com os valores que estão acima da linha do modelo 1:1, a C2 apresentou valores maiores que a C1, formado por amostras de AF dos horizontes eluviais (E1_{P1}, E2_{P1} e E1_{P2}), o grupo 2 (G2) com os valores próximos à linha do modelo 1:1, com valores da C1 e da C2, próximos, composto por todas as amostras de AH analisadas e pela amostras de AF dos horizontes A12_{P3}, Cg1_{P3} e Cg2_{P3}, e o terceiro grupo (G3) com os valores abaixo da linha, ou seja valores da C1 maiores que os valores da C2, que é formado por AF de horizontes tanto de superfície como de subsuperfície (EBh_{P1}, AE_{P1}, Bh_{P1}, Bh_{P2}, Bhs_{P3}, A11_{P3}, A_{P2} e Cg3_{P3}).

A tendência dos valores de $\log K_{Al}$ permitiu identificar uma clara divisão com relação a força de ligação dos AF dos horizontes eluviais dos perfis P1 e P2 (G1) dos demais AF que estão presentes no G2 e G3. Os AH mais uma vez apresentaram valores homogêneos, para todas as amostras presentes no G2, significando que os sítios de complexação dos AH são semelhantes entre os perfis e os horizontes dos solos estudados para o metal Al^{3+} ; já para os AF existem diferenças nas força de ligação entre os sítios disponíveis nos horizontes dos solos e os metais.

Estudos da fluorescência quenching com o metal Al^{3+} , Ryan et al, 1996 (apud KELLY M. ELKINS; NELSON, 2002) dos podzóis apresentou valores de $\log K_{Al}$ em torno de 5.79, em pH 4, os valores de padrões oferecidos pela IHSS enumerou que $\log K_{Al}$ de amostras com pH entre 4 e 5 variam de 4.67 a 6.45. As amostras de AH analisadas neste trabalho apresentaram resultados que estão dentro da faixa daqueles encontrados na bibliografia; no caso dos AF algumas amostras apresentaram valores fracos de $\log K_{Al}$. Mais uma vez, os AF apresentaram uma grande variabilidade de tipo de força de ligação do que para AH.

Entre os metais a tendência de $\log K$ não foi a mesma entre os AF e AH e entre os metais. De maneira geral, os valores obtidos para o Cu^{2+} são levemente maiores que os de Al^{3+} , possivelmente porque os sítios de complexação das amostras disponíveis para a ligação com o metal Al^{3+} já foram ocupados do que os sítios disponíveis para o Cu^{2+} , tal comportamento pode ocorrer devido às diferenças de ligação entre os metais e os grupos funcionais das SH que são responsáveis pela complexação destes metais; o Cu^{2+} possui uma tendência de realizar ligações com os grupos funcionais carboxílicos (LU; ALLEN, 2002) e o Al^{3+} tem uma tendência de complexação com grupos fenólicos (ELKINS; NELSON, 2001), apesar da afinidade com o grupo funcional carboxílico, no entanto esta diferença de comportamento responde pelos diferentes valores de $\log K$ entre os metais e também entre as SH, já que para os AF os valores foram mais heterogêneos do que para os AH para ambos os metais, demonstrando uma variedade de comportamento dos sítios de ligação dos AF.

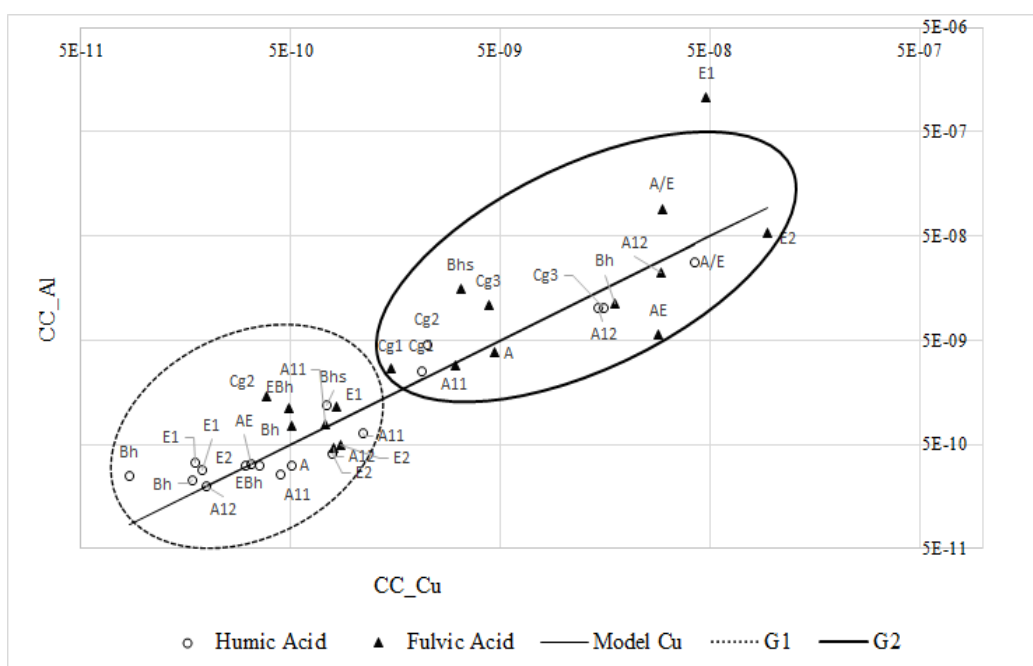
4.3.2.2. Estudo da Capacidade de Complexação para Cu^{2+} e Al^{3+}

A capacidade de complexação (CC) indica a capacidade do sistema em formar complexo em relação à quantidade de carbono (C) das SH (RYAN ; WEBER, 1982; YAMASHITA; JAFFÉ, 2008). Neste estudo a determinação da CC foi realizada com relação a massa de carbono obtida para as substâncias húmicas:

$$CC_i = (CL_{1,C1} + CL_{1,C2}) / (mHS_i * \%C_i)$$

Onde CC_i é a capacidade de complexação da amostra “i” em mol of M per mg of C (M = Cu ou Al), $CL_{1,C1}$ e $CL_{1,C2}$ os números de sítios de complexação da amostra calculado respectivamente pela componente CP/PARAFAC, C_1 e C_2 ; mHS é a massa de substância húmica (AF ou AH) na amostra (10 mg.L⁻¹ neste trabalho) e $\%C_i$ a percentagem de carbono em massa na substância húmica analisada. Os valores obtidos para a constante tanto para o Cu⁺² como para o Al⁺³ podem ser observados na figura 4.7.

Figura 4. 7: Distribuição da capacidade de complexação (CC) nos AF e AH com os metais Cu²⁺ e Al³⁺



Os valores das constantes CC_{Cu} dos AF variaram de $3.83.10^{-10}$ a $9.43.10^{-08}$ mol_{Cu}. MgC⁻¹ e para Al³⁺ de $4.63.10^{-10}$ a $1.06.10^{-06}$ mol_{Cu}. MgC⁻¹ e nos AH os valores variaram de $1.71.10^{-10}$ mol_{Cu}. MgC⁻¹ até $4.2.10^{-08}$ mol_{Cu}. MgC⁻¹ para Cu⁺² e de $9.97.10^{-10}$ mol_{Cu}. MgC⁻¹ até $2.78.10^{-08}$ mol_{Cu}. MgC⁻¹ para Al⁺³.

A distribuição dos valores ocorre em dois grupos bem definidos: o grupo 1 (G1) composto principalmente por amostras de AH e algumas amostras de AF (A11_{P1}, E1_{P1}, E2_{P1}, Bh_{P1}, E2_{P2} e Cg2_{P3}) com valores de capacidade de complexação baixos tanto para o metal Cu²⁺ como para o Al³⁺. O grupo

2 (G2) possui valores da constante de médio a alto e é composto principalmente pelos AF e algumas amostras de AH do perfil 3 (A11_{P3}, A/E_{P3}, Bh_{SP3}, Cg1_{P3}, Cg2_{P3} e Cg3_{P3}).

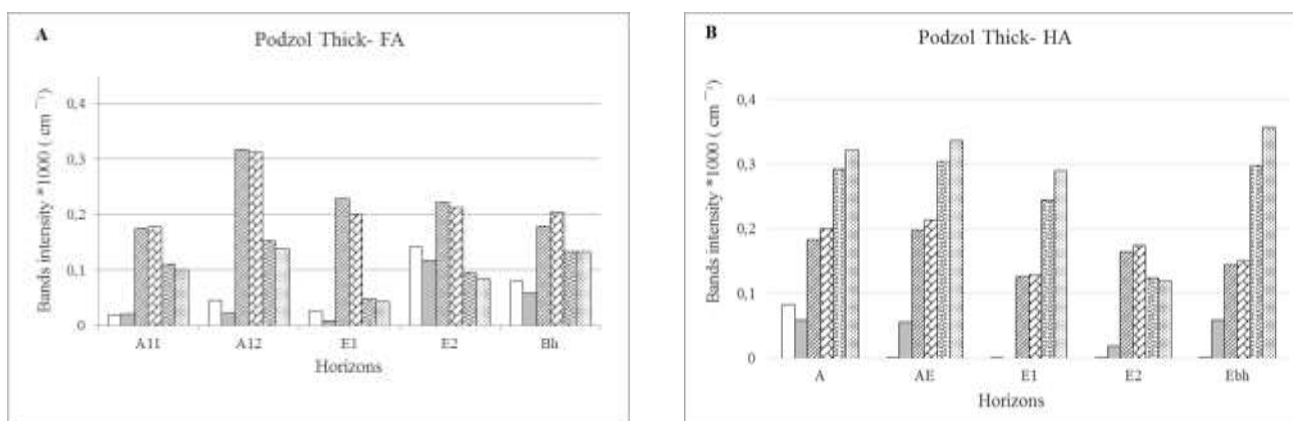
Os valores de CC para Cu²⁺, normalizados (considerando 50% de C), em áreas fluviais é de 1.74.10⁻⁹ mol_{Cu}.mg_C⁻¹ (GRIMM et al., 1991) e para Al³⁺ é 4,83.10⁻⁸ mol_{Al} .mg_C⁻¹ (ELKINS; NELSON, 2001) em SH de áreas fluviais. Nos solos a média dos valores são entre e 2.57.10⁻⁹ e 1.75.10⁻⁹ mol_{Cu} .mg_C⁻¹ (MERDY et al., 2009) e 5,60.10⁻⁶ mol_{Cu} .mg_C⁻¹ (PLAZA; D'ORAZIO; SENESI, 2005), exceto para estes últimos os valores encontrados no estudo estão na mesma faixa dos valores encontrados na literatura.

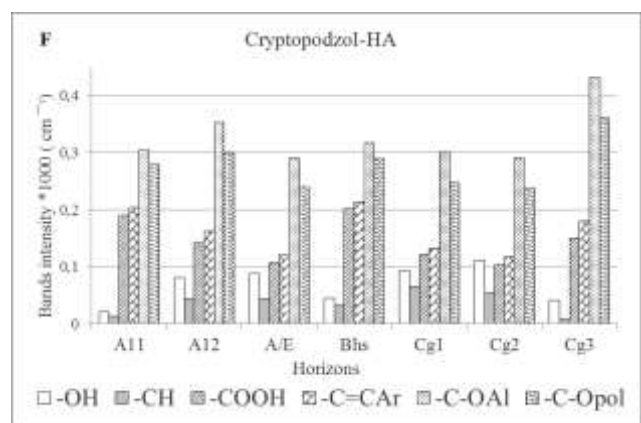
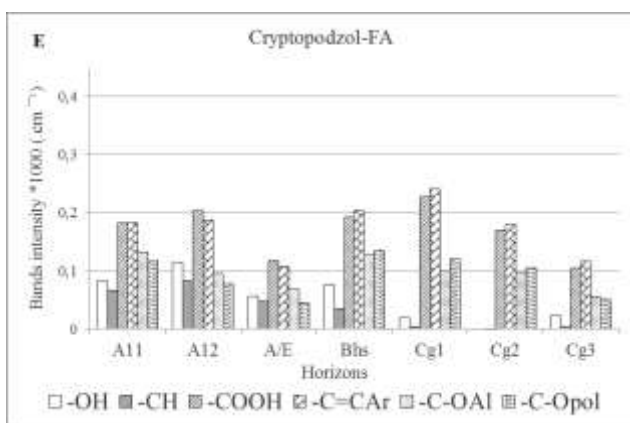
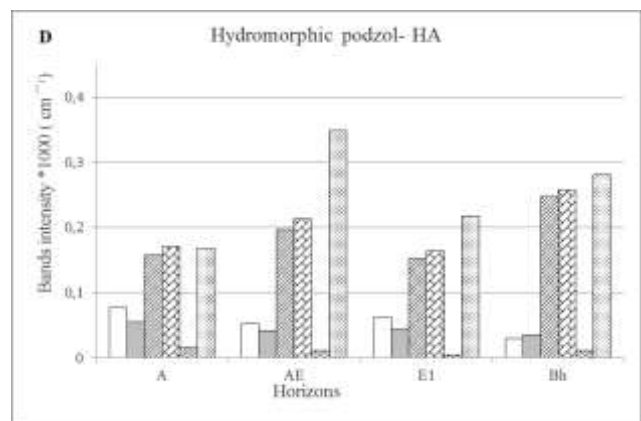
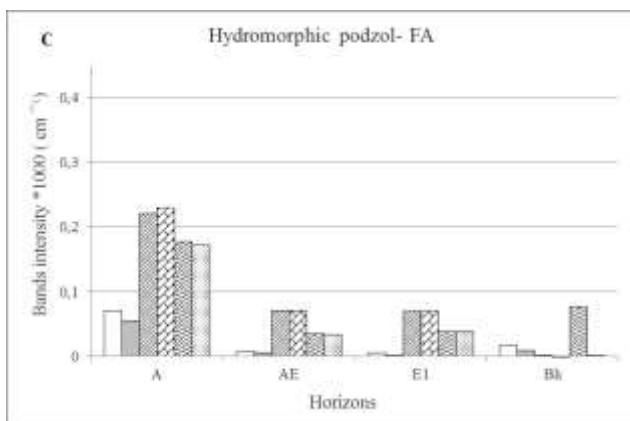
No entanto, não é possível afirmar a existência de diferenças entre os sítios de complexação do Cu²⁺ e do Al³⁺ porque os valores de CC são próximos e correlacionados, porém os valores indicam uma clara divisão das amostras presentes nos grupos. Possivelmente as amostras presentes no G2 possuem maior eficiência com relação a capacidade de complexação do que as amostras do G1. O grupo G2 é composto principalmente por AF, indicando que com relação a capacidade de complexação os AF possuem maior capacidade, isso pode ocorrer devido a sua superfície específica maior quando comparada à dos AH, o que lhes confere a maior capacidade de realizar trocas catiônicas.

4. 3.3. Espectroscopia de Fluorescências

A figura 4.8 apresenta a distribuição das intensidade dos grupos funcionais, estiramento -OH (3,440 - 3,100 cm⁻¹) -CH alifático (2,940 - 2,900 cm⁻¹) C=O carboxílicos (1,720 - 1,660 cm⁻¹), C=C aromáticos (1,590 cm⁻¹); grupos fenólicos (C-O) (1,250 cm⁻¹) e C-O polissacarídeos (1,050 cm⁻¹).

Figura 4. 8: A, B, C, D, E and F, distribuição da intensidade do comprimento de onda dos grupos funcionais nos AF e AH dos horizontes dos três perfis de solo estudados





Existem semelhanças e diferenças com relação a distribuição dos grupos funcionais nos perfis e nos horizontes dos solo (descrição completa no capítulo 3), porém é possível verificar uma distribuição em ordem de importância entre os AF e os AH.

Nos AF os grupos funcionais que possuem maior intensidade são os grupos funcionais carboxílicos, seguidos dos grupos aromáticos e na sequência pelo grupo fenólico. Nos AH a ordem de importância é dos grupos funcionais polissacarídeos, seguidos pelos grupos fenólicos e grupos aromáticos.

Com essa ordem de importância é possível confirmar diferença na distribuição de grupos funcionais para AH e AF. Esta diferença possivelmente vai refletir na força de ligação entre a SH e o metal ($\log K$) e na sua capacidade de complexação (CC), que estão correlacionadas, portanto, com a distribuição dos grupos funcionais.

4.3.4 Relação das Constante de Estabilidade e Capacidade de Complexação dos AH e AF em relação com os metais e grupos funcionais.

Para compreender como as propriedades espectroscópicas das SH estão correlacionadas com as propriedades de complexação, foram realizadas análises estatística das componentes principais (ACP) utilizando os dados de espectroscopia UV-Vis (E_2/E_3 e E_4/E_6), e os grupos funcionais do FTIR (capítulo 3) com as constantes $\log K$ e CC.

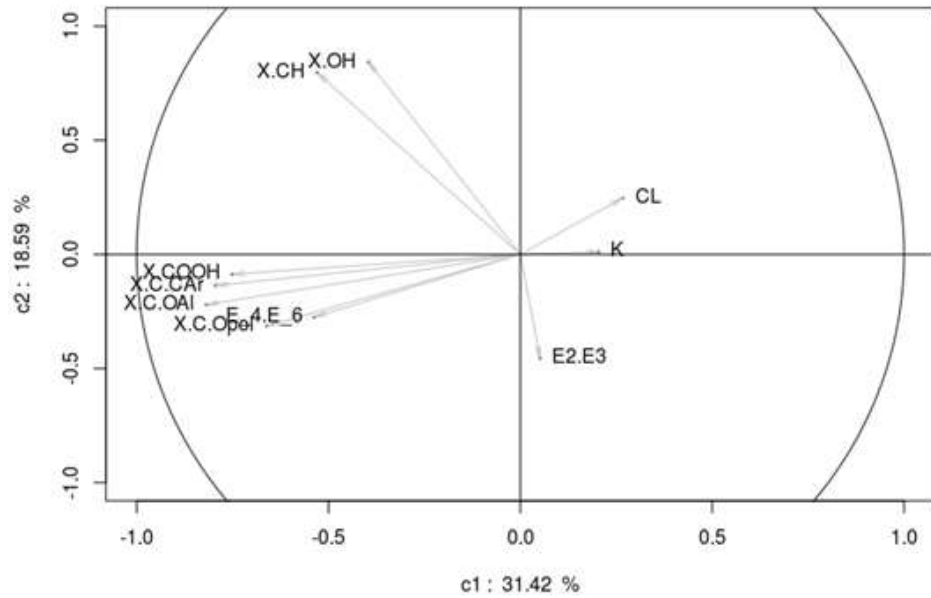
As Figuras 9 e 10 apresentam a análise ACP projetada nos primeiro (pc1) e segundo (pc2) eixos (Figura 9), e a ACP projetada no segundo (pc2) e terceiro (pc3) eixos, respectivamente (Figura 10). O gráfico A representa os vetores que estão abaixo da projeção dos pontos de acordo com a distribuição dos valores das constantes K e CC (tanto por Cu (II) como para Al (III)) em relação com a intensidade do FTIR e as relações obtidas no UV-Visível.

A ACP mais representativa dos eixos pc1 e pc2 explica a variância de 49,01% (Figura 9A). Existem quatro quadrantes de distribuição das componentes CC e K. A distribuição das componentes CC e K indicam correlação fraca entre elas (quadrante superior direito) e correlação oposta com as percentagens dos grupos funcionais C=O carboxílico (COOH), C=C aromático ($C=C_{ar}$), C-O éter/álcool ($C-O_{al}$) e polissacarídeos ($C-O_{pol}$) (quadrante inferior esquerdo) e com o valor de E_4/E_6 . A outra correlação oposta é entre os grupos funcionais -CH alifático (CH) e -OH (superior esquerdo) com a relação E_2/E_3 . As constantes possuem uma correlação oposta com os grupos funcionais.

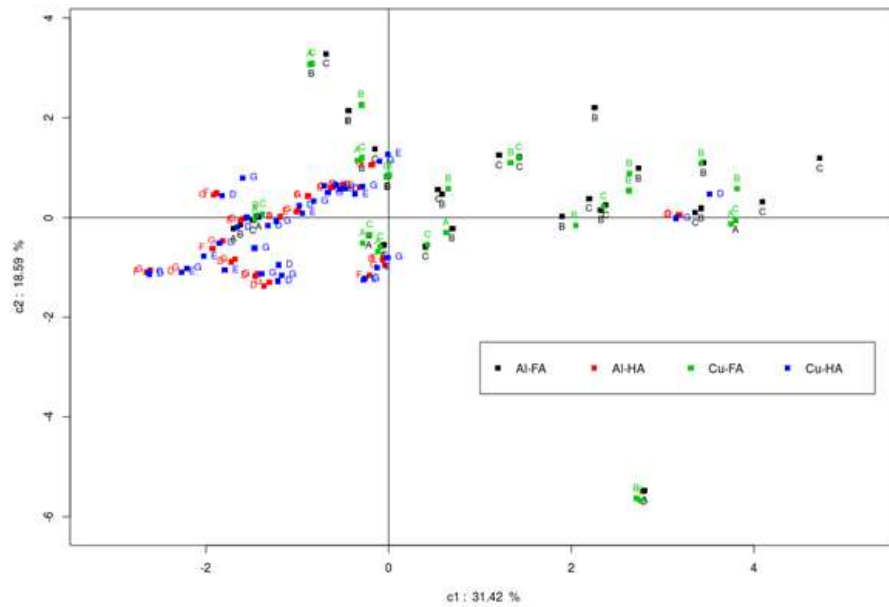
Figura 4. 9: Análise das componentes principais para pc1 e pc2 das constantes K, CC, distribuição dos grupos funcionais e das relações E_2/E_3 e E_4/E_6 . As letras A, B, C, D, E, F e G indicam as componentes CP-PARAFAC

associadas aos pontos

A



B

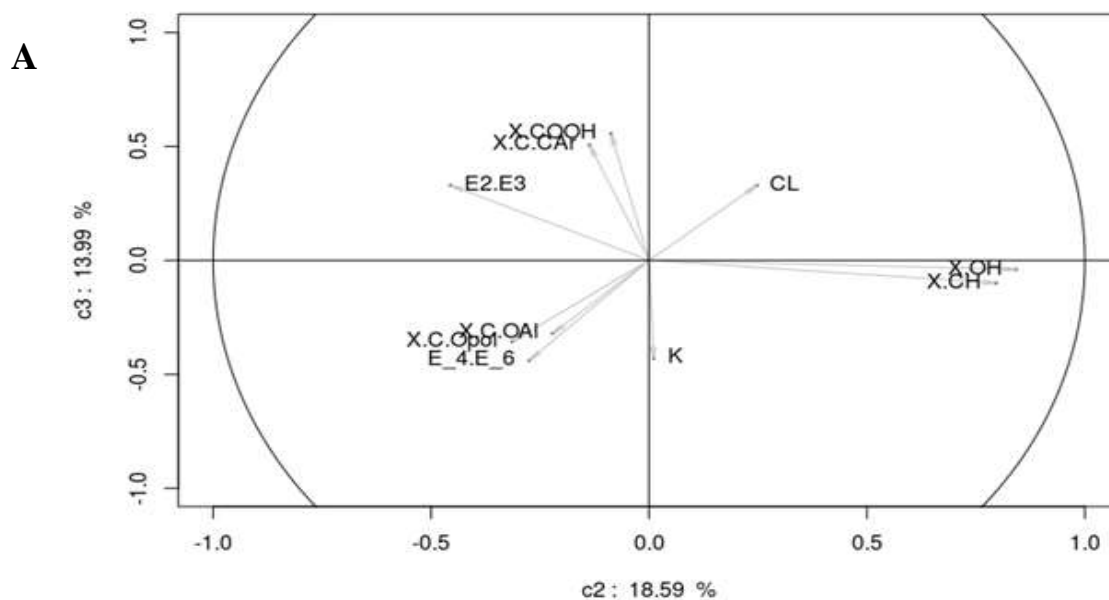


Os AF na APC (Figura 4.9B) apresenta distribuição que estende-se do meio para a direita, no sentido dos quadrantes que indicam o aumento das constantes K e CC (pontos verde e preto), tanto para o metal Cu^{2+} como para o metal Al^{3+} , poucos AH encontram-se neste sentido. Oposto a este primeiro conjunto de amostras, no sentido da esquerda, estão os AH (em vermelho e azul), também para ambos os metais. Algumas amostras de AF estão presentes no eixo central e outras encontram-se distantes deste eixo no sentido da esquerda.

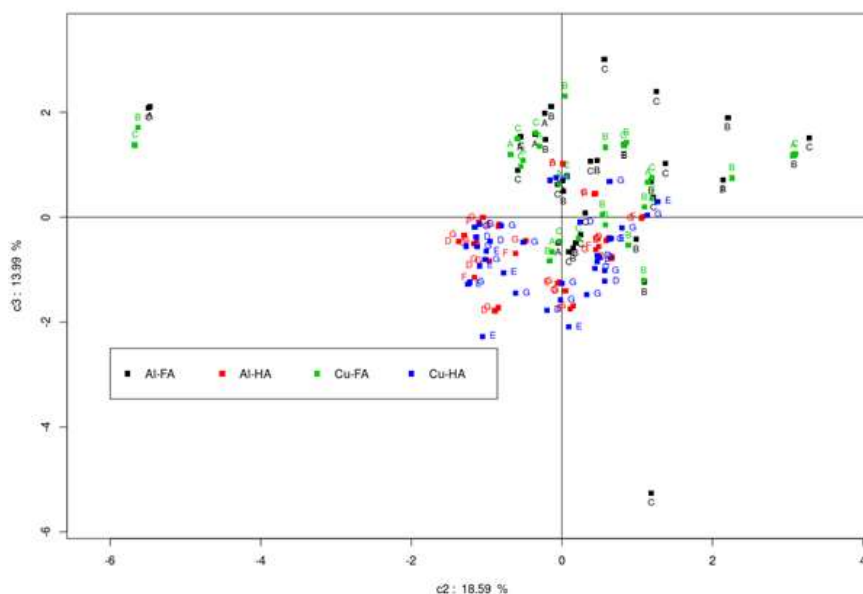
A projeção (Figura 4.9B) indicou que os AH possuem maior importância com relação aos grupos funcionais, por isso as amostras seguiram esta tendência. Para os AF a maior importância foi com relação às constantes logK e CC, indicando que estas constantes aumentam nos AF.

A segunda projeção (figura 4.10A) representa a variância de 33,58% dos eixos pc2 e pc3. Observa-se que os grupos funcionais (C-C_{Ar}) e (COOH) (superior esquerdo) com o logK (inferior direito) não são correlacionáveis. O mesmo acontece com grupos funcionais C-O_{Al} C-C_{pol} e o índice E₄/E₆ (inferior esquerdo) com a constante CC. Nesta projeção é possível observar que as constantes logK e CC são em parte, não correlacionadas com os grupos funcionais. Entretanto, observa-se correlação positiva entre CC e COOH, C-C_{Ar} e o índice E₂/E₃, e correlação negativa com CH; OH e logK. Por outro lado, existe correlação positiva entre CH; OH e logK e CO_{Al}, C-C_{pol} e E₄/E₆. Estes últimos correlacionam negativamente com COOH, C-C_{Ar} e o índice E₂/E₃.

Figura 4. 10:Análise das componentes principais para PC3 e PC2 das constantes logK , CL e da distribuição dos grupos funcionais e das relações E2/E3 e E4/E6



B



Na distribuição da ACP é possível verificar que as componentes dos dois metais pouco se diferenciam em ambas as projeções (Figuras 4.9 e 4.10).

A partir das análises estatísticas e dos experimentos espectroscópicos foi possível verificar que os AH apresentaram melhor correlação com os grupos funcionais, uma vez que a análise ACP indicou distribuição de AH que acompanha a dos grupos funcionais, mostrando afinidade tanto de Cu^{2+} como Al^{3+} com os grupos CH; OH; CO_{Al} , C-C_{pol}, com logK e com E_4/E_6 . Disto decorre que a força de complexação é maior dos grupos CH; OH; CO_{Al} , C-C_{pol}, com os metais. Entretanto, para parte das amostra a CC tem papel secundário, denotando maior disponibilidade de sítios para complexação. Os AF, tanto para Cu^{2+} como para Al^{3+} , seguiram a distribuição de CC e COOH, C-C_{Ar} e o índice E_2/E_3 , e CH; OH e logK. A distribuição mostra que a força da ligação para parte dos grupos funcionais (COOH, C-C_{Ar}) é menor, mas que a CC desempenha papel importante, revelando menor disponibilidade de sítios para complexação.

Os AH possuem maior peso molecular, por isso a maior disponibilidade de sítios para complexação. Significando que a quantidade de metais usada no experimento não foi suficiente para saturar todos os sítios para complexação. Nos AF o comportamento não é o mesmo uma vez que estes possuem um peso molecular menor, significando que a quantidade de metais usada no experimento foi suficiente para saturar os sítios disponíveis para complexação.

4. 4. Conclusão

Os experimentos de quenching de fluorescência, por meio da análise das constantes de estabilidade condicional e da capacidade de complexação, das substâncias húmicas extraídas de solos podzolizados da bacia do Rio Negro, podem contribuir para o entendimento do papel da matéria orgânica nos pedo-ambientes. O estudo ressaltou a diferença dos fluoróforos existentes nos AF e AH, e revelou valores das constantes logK variando de 3,66 a 5,00, e CC variaram de $3,83 \cdot 10^{-10} \text{ mol.mgC}^{-1}$ a $1,06 \cdot 10^{-06} \text{ mol.mgC}^{-1}$. Os resultados refletem, também, significativa correlação entre a complexação e os grupos funcionais.

Dois comportamentos podem ser indicados com base nas constantes analisadas:

A constante logK indicou diferenças entre a força de ligação das SH com os metais Cu^{2+} e Al^{3+} , para o primeiro as constantes foram em média maiores, indicando que como o maior número de grupos funcionais das MO tem maior força de ligação com o Al^{3+} , onde a força de ligação foi menor. Isso pode ocorrer porque os sítios disponíveis para tais ligações já foram ocupados com o metal. Para o Cu^{2+} comportamento da constante foi mais variável no caso das amostras analisadas, isso significa que ainda existam sítios de ligação disponíveis em alguns horizontes dos solos. As diferenças entre os AF e AH neste caso, foi que os AF possuem valores muito mais variados da constante que os AH, para ambos os metais.

A Capacidade de Complexação (CC) possui uma diferença clara entre os AF e AH. Os AF possuem valores levemente maiores que os AH, o que indica maior capacidade de complexação para a primeira fração. Os metais analisados (Cu^{2+} e Al^{3+}) não indicaram grandes diferenças.

As análises permitiram identificar diferentes participações dos AF e AH com relação a complexação dos metais no sistema podzolizado analisado, os AF são possivelmente as frações mais ativas ou reativas e estão contribuindo mais para as reações que ocorrem neste sistema ambiental.

Considerações Finais

Os solos estudados na micro-bacia correspondem a uma segunda geração de podzóis que está superimpondo sobre gleisolos. Tal processo de superimposição e a subsequente instalação da rede de drenagem atual é fortemente responsável pela evolução da pedo-paisagem da micro-bacia. A instalação e incisão da rede de drenagem na superfície do baixo plateau amazônico modifica os relevos e melhora as condições de drenagem dos solos mais profundos (Thick Podzol) localizados nas zonas de topo de colinas ou em remanescentes do plateau, e expõe nas encostas os saprolitos hidromórficos que são superimpostos pela podzolização dando origem aos podzóis hidromórficos e criptopodzóis, como os encontrados na micro-bacia estudada.

Embora a evolução da pedo-paisagem não tenha relação direta com as SH presentes nos solos da micro-bacia, a sequência e as características dos solos, que se configuraram a partir desta evolução respondem pelo tipo de distribuição das SH na sequência de solos estudados. A diferença textural dos solos de montante à jusante da encosta, as características de porosidade e variação do lençol durante o ano, nos solos, estabeleceram a regra de distribuição de AF e AH tanto na sequência dos perfis na encosta, quanto nos horizontes, para cada perfil de solo.

Assim é que a condensação e aromaticidade do AF tende a decrescer no sentido da jusante da encosta, partindo de um polo mais arenoso para um polo menos arenoso e de um ambiente mais seco para um ambiente constantemente encharcado de água. Foge a esta distribuição os horizontes pouco porosos e menos úmidos a secos, da base do perfil P3 (Cg1; Cg2 e Cg3), que localizam-se na jusante da encosta, e que apresentaram altas condensação e aromaticidade. Depreende-se disto que o AF torna-se mais condensado e mais aromático em pedo-ambientes menos úmidos. Para o AH a condensação e aromaticidade aumentam do topo para a parte mediana da encosta, decrescendo, posteriormente no sentido da base da encosta. Os AH nos horizontes Cg1; Cg2 e Cg3 fogem a esta distribuição; são mais condensados e menos aromáticos. Disto decorre que para o AH altos índices de condensação e aromaticidade são fortemente influenciados por pedo-ambientes temporariamente úmidos como os do P2 localizado na meia encosta. As análises UV-Vis dão conta que nestes pedo-ambientes, representados pelos três perfis o AF é mais condensado e mais aromático do que o AH.

Às características que determinam a distribuição das duas frações húmicas na encosta, acrescenta-se a porosidade, a presença ou não de água nos horizontes dos perfis de solos e a flutuação

do nível do lençol nos horizontes para explicar a distribuição de FA e HA nos horizontes de cada perfil de solo. Desta maneira, para o AF acredita-se que:

- 1) porosidade baixa leva à maior condensação na zona de batimento do lençol ou em ambiente seco eventualmente visitado pela água;
- 2) pedoambientes pouco porosos e secos levam à diminuição da condensação, portanto esta depende da flutuação do lençol para aumentar;
- 3) orosidade baixa nos horizontes da zona de oscilação do lençol influi positivamente a aromaticidade nos pedo-ambientes frequentemente úmidos ou secos com visita eventual da água;
- 4) porosidade desempenha papel secundário para a aromatização e condensação nos ambientes muito encharcados de água.

Para o HA os resultados e interpretações revelaram que:

1. A aromaticidade nos horizontes dos perfis dos solos relaciona-se aos meios mais porosos e independe da oscilação da água do lençol;
2. Nos meios temporariamente mais úmidos a aromaticidade é maior;
3. Nos ambientes secos e argilosos aromaticidade é menor
4. Maior condensação independe da porosidade, na zona de oscilação do lençol, mas depende de maior porosidade em horizontes com água permanente.

Os AF estudados são mais condensados e aromáticos do que os HA. Entretanto os AF têm, principalmente, caráter hidrofílico e alifático, e secundariamente o caráter é dado pela presença das funções aromática e carboxílica. O AH por sua vez é possui caráter definido pelas funções polisacárido e ether-alcool, mas, secundariamente, seu caráter é também alifático e hidrofílico.

O caráter imposto pelos grupos funcionais ajudam a entender a capacidade de complexação dos AF e AH com os metais Cu^{+2} e Al^{+3} , obtidas com o experimento realizado. Os AH apesar de serem melhor co- relacionados com os grupos funcionais que complexam os metais possuem maior disponibilidade de ligações, esta disponibilidade provoca sua menor participação no carácter da complexação, ao contrário, os AF, que são moléculas de menor peso molecular e mais solúveis, apresentaram maior tendência a complexação.

Acredita-se que embora a evolução da pedo-paisagem não tenha relação direta com as características das substâncias húmicas e sim com a matéria orgânica total, nos horizontes dos solos foi verificada diferenças geoquímicas entre os ácidos fúlvicos e ácidos húmicos e estas diferenças acompanham os processos de alteração dos solos podzolizados e contribuem para o transporte da matéria orgânica em profundidade. Acredita-se que os ácidos húmicos possuem tanto cadeias de carbono aromáticas como com cadeias de carbono alifáticas na sua composição e ambas permanecem por mais tempo nos solos e precipitam-se em profundidade, nos ácidos fúlvicos as cadeias de carbono permanecem nos solos estão relacionados mais a aromaticidade, uma vez que esta substâncias são mais solúveis em meio ácido e possuem maior contribuição na alimentação das águas de drenagem.

Consequentemente a existências de cadeias de carbono influenciam na complexação dos metais o que permite levantar a hipótese de que os ácidos fúlvicos, principalmente, dos solos hidromórficos, que possuem um papel fundamental no desenvolvimento do meio ácido, e permitem assim, no avanço da podzolização e também o acúmulo do C em profundidade.

Portanto, é possível verificar que existe um equilíbrio no sistema ambiental apresentado e que as matérias orgânicas, bem como os outros elementos do sistema, possuem participação nas transformações pedo-ambientais e estas transformações só continuarão ocorrendo através da preservação ambiental deste ambiente.

Referências Bibliográficas

- AGNOL, R. D.; MACAMBIRA, M. J. B. Titanita-Biotita Granitos Do Baixo Rio Uaupés , Província Rio Negro , Amazonas . Parte I : Geologia , Petrografia E Geocronologia. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 22, n. 1, p. 3–14, 1992.
- AZEVEDO, J. C. R. DE; RODRIGUES DE; NOZAKI, J. Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos- MS. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1324–1329, 2008.
- BARDY, M. et al. Micromorphology and spectroscopic characteristics of organic matter in waterlogged podzols of the upper Amazon basin. **Geoderma**, v. 145, n. 3–4, p. 222–230, 2008.
- BARDY, M. et al. Podzolisation and exportation of organic matter in black waters of the Rio Negro (upper Amazon basin, Brazil). **Biogeochemistry**, v. 106, n. 1, p. 71–88, 2011.
- BAYER, C. et al. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma**, v. 105, p. 81–92, 2002.
- BENEDETTI, M. F. et al. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 14, p. 2503–2513, 1996.
- BIRDWELL, J. E.; ENGEL, A. S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. **Organic Geochemistry**, 2010a.
- BIRDWELL, J. E.; ENGEL, A. S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV-Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 3, p. 270–280, 2010b.
- BOULET, R. et al. Analyse structurale et cartographie en pédologie 1 - Prise en compte de l'organisation bidimensionnelle de la couverture pédologique : les Etudes de toposéquences et leurs principaux apports A la connaissance des sols. **Cahiers-ORSTOM. Pédologie**, v. 19.4, p. 309–321, 1982.
- BRAVARD, S.; RIGHI, D. Podzols in Amazonia. **Catena**, v. 17, n. 4–5, p. 461–475, 1990.
- BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from an oxisol-spodosol toposéquence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, v. 48, n. 1–2, p. 151–162, 1991.
- BUENO, G. **Appauvrissement et podzolisation des latérites du bassin du Rio Negro et gèneses des Podzols dans le haut bassin amazonien**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2009.
- BUENO, G. T.; DO NASCIMENTO, N. R. Origem dos domínios de areia branca em interflúvios da Amazônia: uma história de desequilíbrios da cobertura pedológica. In: GERARDI, L. H. O.; MENDES, I. . (Eds.). . **Do natural, do social e de suas interações: visões geográficas**. AGETEO ed. Rio Claro: [s.n.]. p. 79–92.
- BUENO, G. T.; DO NASCIMENTO, N. R.; FRITSCH, E. **Distribuição espacial dos Podzóis e Lateritas no baixo curso do Rio Curicuriari (Amazônia) e interpretações sobre sua gèneses**. **Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo**. Gramado: [s.n.].

- BUENO, G. T.; DO NASCIMENTO, N. R.; FRITSCH, E. **Considerações acerca da evolução dos relevos nas paisagens podzolizadas da bacia do Rio Negro-AM.** (IX Encontro nacional da associação nacional de pós-graduação e pesquisa em Geografia, Ed.)Goiânia: Anais do IX Encontro Nacional da associação nacional de pós-graduação e pesquisa em Geografia, 2011
- BUURMAN, P.; JONGMANS, A. G. Podzolisation and soil organic matter dynamics. **Geoderma**, v. 125, n. 1–2, p. 71–83, 2005.
- CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. Comments on "fluorescence quenching measurements of copper-fulvic acid binding. **Analytical Chemistry**, v. 62, n. 14, p. 1526–1528, 1990.
- CAMARGO, O. A. et al. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas. **Boletim técnico**, v. 106, p. 77, 2009.
- CHANEY, K.; SWIFT, R. S. The influence of organic matter on aggregate stability in some British soils. **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 223–230, 1984.
- CHAUVEL, A.; LUCAS, Y.; BOULET, R. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. **Experientia**, 1987a.
- CHAUVEL, A.; LUCAS, Y.; BOULET, R. On the genesis of the soil mantle of the region of Manaus, Central Amazonia, Brazil. **Experientia**, v. 43, n. 3, p. 234–241, 1987b.
- CHEN, J. et al. Spectroscopic Characterization of Structural and Functional Properties of Natural Organic Matter Fractions Jie Chen. p. 1–4, 2008.
- CHEN, W. et al. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. **Environmental Science and Technology**, 2003.
- CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352, 1977.
- COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 325–346, jan. 1996.
- COBLE, P. G. **Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color****Chemical Reviews**, 2007a.
- COBLE, P. G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 2, p. 402–418, 2007b.
- COSTA, A. M. R. et al. Pedologia. In: RADAMBRASIL, D. (Ed.). . **Iça**. [s.l: s.n.]. p. 182–296.
- DAVIS, W. M. et al. QUANTITATIVE FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF HUMIC SUBSTANCE FUNCTIONAL GROUP COMPOSITION. **Chemosphere**, v. 38, n. 12, p. 2913–2928, 1999.
- DO NASCIMENTO, N. R. et al. Podzolization as a deferralitization process: A study of an Acrisol-Podzol sequence derived from Palaeozoic sandstones in the northern upper Amazon Basin. **European Journal of Soil Science**, v. 55, n. 3, p. 523–538, 2004.
- DO NASCIMENTO, N. R. et al. Podzolization as a deferralitization process: Dynamics and chemistry of ground and surface waters in an Acrisol - Podzol sequence of the upper Amazon

- Basin. **European Journal of Soil Science**, v. 59, p. 911–924, 2008.
- DUBROEUCQ, D.; VOLKOFF, B. From Oxisols to Spodosols and Histosols: evolution of the soil mantles in the Rio Negro basin (Amazonia). **Catena**, v. 32, n. 3–4, p. 245–280, 1998.
- DUCHAFOUR, P. **Abrégé de Pédologie; Sol, Végétation, Environnement**. Elsevier M ed. Paris: [s.n.].
- ELKINS, K. M.; NELSON, D. J. **Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium**. Journal of Inorganic Biochemistry. **Anais...**2001
- EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: [s.n.]. v. 2
- ESTEVEZ DA SILVA, J. C. G. et al. Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO₂²⁺. **Talanta**, v. 45, n. 6, p. 1155–1165, 1998.
- ESTEVEZ DA SILVA, J. C. G.; TAVARES, M. J. C. G.; TAULER, R. Multivariate curve resolution of multidimensional excitation-emission quenching matrices of a Laurentian soil fulvic acid. **Chemosphere**, 2006.
- FANNING, D. S.; FANNING, M. C. **Soil morphology, genesis and classification**. John Wiley ed. New York: [s.n.].
- FERNANDES, P. E. C. A. et al. Geologia. In: RADAMBRASIL, D. (Ed.). . **Iça**. DNPM/Proje ed. [s.l: s.n.]. v. 14p. 19–123.
- FRANCO, E. M. S.; MOREIRA, M. M. A.; BARBOSA, G. . Geomorfologia. In: RADAMBRASIL (Ed.). . **Iça**. Projeto Ra ed. [s.l: s.n.]. p. 127–180.
- FRITSCH, E. et al. Lateritic and redoximorphic features in a faulted landscape near Manaus, Brazil. **European Journal of Soil Science**, 2002.
- FRITSCH, E. et al. From Plinthic Acrisols to Plinthosols and Gleysols: Iron and groundwater dynamics in the tertiary sediments of the upper Amazon basin. **European Journal of Soil Science**, v. 58, n. 5, p. 989–1006, 2007.
- FRITSCH, E. et al. Organic complexation and translocation of ferric iron in podzols of the Negro River watershed. Separation of secondary Fe species from Al species. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 2009.
- FRITSCH, E. et al. Deciphering the weathering processes using environmental mineralogy and geochemistry: Towards an integrated model of laterite and podzol genesis in the Upper Amazon Basin Crystal chemistry of Al and Fe Kaolinite Fe-oxides Organo-metallic complexes Laterit. **Petrology, geochemistry (Mineralogy) C. R. Geoscience**, v. 343, p. 188–198, 2011.
- FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; GARCÍA-MINA, J. M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**, v. 37, n. 12, p. 1949–1959, 2006.
- GOODMAN, B. . Molecular spectroscopy: Introduction and general principles. In: WILSON, M. J. (Ed.). . **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. Chapman & ed. London: Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods, 1994. p. 1–10.

GRIMM, D. M. et al. Continuous multiligand distribution model used to predict the stability constant of Cu(II) metal complexation with humic material from fluorescence quenching data. **Environ. Sci. Technol**, v. 1431, n. 38, p. 1427–1431, 1991.

GUO, X. et al. Characterizing the fluorescent properties and copper complexation of dissolved organic matter in saline-alkali soils using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, n. 7, p. 1473–1482, 2015.

HARRIS, R. F.; CHESTERS, G.; ALLEN, O. N. Dynamics of Soil Aggregation. In: [s.l: s.n.]. p. 107–169.

HERGERT, H. L.; KURTH, E. F. The Infrared Spectra of Lignin and Related Compounds. I. Characteristic Carbonyl and Hydroxyl Frequencies of Some Flavanones, Flavones, Chalcones and Acetophenones. **Journal of the American Chemical Society**, v. 75.7, p. 1622–1625, 1953.

HILLEL, D. Fundamentals of soil physics. In: PRESS, A. (Ed.). . 1. ed. New York: [s.n.]. p. 413.

HOLM, R. H.; O'CONNOR, M. J. The Stereochemistry of Bis-Chelate Metal(II) Complexes. In: LIPPARD, S. J. (Ed.). . **Progress in Inorganic Chemistry**. 1. ed. New York: [s.n.]. v. 14p. 241–401.

HUDSON, N.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. **Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters - A review** *River Research and Applications*, 2007.

HUNT, J. F.; OHNO, T. Characterization of fresh and decomposed dissolved organic matter using excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy and multiway analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2007.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances—a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, n. 2, p. 219–238, 1999.

KER, J. C. LATOSSOLOS DO BRASIL: UMA REVISÃO HISTÓRICO E CONCEITUAÇÃO. **GEONOMOS**, v. 5, n. 1, p. 17–40, 1997.

KLINGE, H. Podzol soils in the Amazon Basin. **Journal of Soil Science**, v. 16, n. 1, p. 95–103, 1965.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility**. Pergamon P ed. London: [s.n.].

LAKOWICZ, J. R. Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications. **Analytical biochemistry**, v. 298, n. 1, p. 1–24, 2001.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd Edition, Joseph R. Lakowicz, editor**. [s.l: s.n.].

LEGROS, J.-P. **Major Soil Groups of the World (FGGD)**. 1. ed. Montpellier: [s.n.].

LENEUF, N.; OCHS, R. **Les sols podzoliques du cordon littoral en basse Cote D'Ivoire**. Paris: 1956

LU, Y.; ALLEN, H. E. Characterization of copper complexation with natural dissolved organic matter (DOM)—link to acidic moieties of DOM and competition by Ca and Mg. **Water Research**

36, v. 36, p. 5083–5101, 2002.

LUCAS et al. SYSTEMES SOLS FERRALLITIQUES - PODZOLS EN REGION AMAZONIENNE. 1987.

LUCAS, Y. et al. Systemes sols ferrallitiques - podzols en region amazonienne. n. 2, p. 53–65, 1988.

LUCAS, Y. et al. Genèse et fonctionnement des sols en milieu équatorial. **Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes**, v. 322, p. 1–16, 1996.

LUCAS Y et al. Systèmes sols ferrallitiques – podzols en région amazonienne. In: RIGH, D.; CHAUVEL, A. (Eds.). **Podzols et Podzolisation**. AFES ed. [s.l: s.n.]. p. 55–65.

LUCIANI, X. et al. Tracing of dissolved organic matter from the SEPETIBA Bay (Brazil) by PARAFAC analysis of total luminescence matrices. **Marine Environmental Research**, v. 65, n. 2, p. 148–157, 2008.

LUCIANI, X.; REDON, R.; MOUNIER, S. How to correct inner filter effects altering 3D fluorescence spectra by using a mirrored cell. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 126, p. 91–99, 2013.

LUNDSTRÖM, U. S.; VAN BREEMEN, N.; BAIN, D. The podzolization process. A review. **Geoderma**, v. 94, n. 2–4, p. 91–107, 2000.

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

MARINSKY, J. A.; REDDY, M. M. Proton and metal ion binding to natural organic polyelectrolytes—I. Studies with synthetic model compounds. **Organic Geochemistry**, v. 7, n. 3–4, p. 207–214, jan. 1984.

MCDONALD, S. et al. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, n. 2, p. 105–124, 2004.

MCKNIGHT, D. M. et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. **Limnol. Oceanogr.**, v. 46, n. 1, p. 38–48, 2001.

MELFI, A. J.; PEDRO, G. Estudo GeoQuímico dos solos e dormações superficiais do Brasil: Parte 1- Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeológica. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 7, p. 271–286, 1977.

MENDES, D. DE S. O. AS CAMPINARANAS SOBRE ESPODOSSOLOS DO ALTO RIO NEGRO – AM: FITOSSOCIOLOGIA, SOLOS E CONSIDERAÇÕES SOBRE SUA GÊNESE. [s.l.] Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais, 2014.

MERDY, P. et al. A new method using laser induced fluorescence quenching for studying metal complexes in the solid state applied to CrIII, CuII and PbII in sandy soils. **Geoderma**, 2009.

MILORI, D. M. B. P. et al. HUMIFICATION DEGREE OF SOIL HUMIC ACIDS DETERMINED BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. **Soil Science**, v. 167, p. 1–11, 2002.

- MONAKHOVA, Y. B. et al. Independent component analysis and multivariate curve resolution to improve spectral interpretation of complex spectroscopic data sets: Application to infrared spectra of marine organic matter aggregates. **Microchemical Journal**, 2015.
- MOUNIER, S. et al. Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve amazone: (Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon river). **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1523–1533, 1999.
- MOUNIER, S. et al. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. **Biogeochemistry**, 2011.
- MOUNIER, S.; BRAUCHER, R.; BENAÏM, J. Y. Differentiation of organic matter's properties of the Rio Negro basin by crossflow ultra-filtration and UV-spectrofluorescence. **Water Research**, v. 33, n. 10, p. 2363–2373, 1999.
- MURPHY, K. R. et al. Measurement of dissolved organic matter fluorescence in aquatic environments: An interlaboratory comparison. **Environmental Science and Technology**, 2010.
- MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; NARDI, S. Humic substance: Relationship between structure and activity. deeper information suggests univocal findings. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 57–63, 2013.
- OLK, D. C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. Decrease in Humification of Organic Matter with Intensified Lowland Rice Cropping: A Wet Chemical and Spectroscopic Investigation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64.4, p. 1337–1347, 2000.
- PERDUE, E. M.; PERDUE, M. E. Standard and Reference Samples of Humic Acids, Fulvic Acids, and Natural Organic Matter from the Suwannee River, Georgia: Thirty Years of Isolation and Characterization. In: J., X.; J., W.; Y., H. (Eds.). **Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment**. Dordrecht: Springer, 2012. p. 85–88.
- PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: Synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, 2002.
- PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **ANALYTICA CHIMICA ACTA ELSEVIER Analytica Chimica Acta**, v. 337, n. 2, p. 133–149, 1997.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humic chemistry and implication in soils science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 57–134, 2002.
- PLAZA, C.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N. Copper(II) complexation of humic acids from the first generation of EUROSOLS by total luminescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 125, p. 177–186, 2005.
- PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. D. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p. 1–13, 2011.
- ROBINSON G.W. **Soils, their origin, constitution and classification** . London: Thomas Murby and Co., 573p. London: [s.n.].

ROCHA, J. C.; ROSA, A. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. Unesp ed. São Paulo: [s.n.].

ROSSIN, B. G. **EVOLUÇÃO PEDO-MORFOLÓGICA DE UMA BACIA DE ÁGUAS ESCURAS E DINÂMICA DAS SUAS MATÉRIAS ORGÂNICAS NO DECORRER DESTA EVOLUÇÃO. BACIA DO ALTO RIO NEGRO-AM**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2013.

RYAN, D. K.; WEBER, J. H. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. **Anal. Chem**, v. 54, p. 986–990, 1982.

SCHNITZER, M. HUMIC SUBSTANCES: CHEMISTRY AND REACTIONS. In: SCHNITZER, M.; KAHN, S. U. (Eds.). **Soil Organic Matter**. Elsevier ed. New York: [s.n.]. p. 1–64.

SCHULTEN, H. .; SCHNITZER, M. A State of the Art Structural Concept for Humic Substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29–30, 1993.

SENA, D. DE et al. Os solos e geoambientes das campinaranas Amazônicas: Relação Genética entre os geoambientes e a evolução da paisagem em um transecto na bacia do alto Rio Negro. **Revista Brasileira de Geomorfologia (Online)**, v. 3, p. 547–559, 2017.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part I. The electron spin resonance approach. **Analytica Chimica Acta**, 1990.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **The Science of the Total Environment Elsevier Science Publishers B.V**, v. 123124, p. 63–76, 1992.

SENESI, N.; SPOSITO, G.; MARTIN, J. P. Copper(II) and iron(III) complexation by soil humic acids: An IR and ESR study. **Science of the Total Environment, The**, 1986.

SIERRA, M. M. D. et al. **Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques** *Chemosphere*, 2005.

SILVA, F. C. F.; JESUS, R. M.; RIBEIRO, A. . Vegetação. In: RADAMBRASIL, D. (Ed.). **Iça**. Dnpm/Proje ed. [s.l.: s.n.]. p. 229–396.

SIMPSON, A. J. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. . **Princípios de análise instrumental**. Bookman ed. Porto Alegre: [s.n.].

SMITH, D. S.; BELL, R. A.; KRAMER, J. R. Metal speciation in natural waters with emphasis on reduced sulfur groups as strong metal binding sites. **Comparative Biochemistry and Physiology Part**, v. 133, p. 65–74, 2002.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 1994.

STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 35, n. 5, p. 471–483, maio 1971.

- SWIFT, R. S. MACROMOLECULAR PROPERTIES OF SOIL HUMIC SUBSTANCES: FACT, FICTION, AND OPINION. **Soil Science**, v. 174, p. 790–802, 1999.
- THACKER, S. A. et al. Development and application of functional assays for freshwater dissolved organic matter. **Water Research**, v. 39, n. 18, p. 4559–4573, 2005.
- TIPPING, E.; HURLEY, M. . A unifying model of cation binding by humic substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 56, n. 10, p. 3627–3641, out. 1992.
- VIEYRA, F. E. M. et al. Combined UV-Vis absorbance and fluorescence properties of extracted humic substances-like for characterization of composting evolution of domestic solid wastes. **Geoderma**, v. 151, n. 3–4, p. 61–67, 2009.
- YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R. Characterizing the interactions between trace metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis. **Environmental Science and Technology**, 2008.
- YAMAZAKI, D. .; COSTA, A. M. .; AZEVEDO, W. . Pedologia. In: RADAMBRASI, D. (Ed.). . **Manaus**. Dnmp/Proje ed. [s.l: s.n.]. p. 247–410.
- ZARA, L. F. et al. A structural conformation study of aquatic humic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2006.
- ZECH, W. et al. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v. 79, n. 1–4, p. 117–161, 1997.
- ZEPP, R. G.; SHELDON, W. M.; MORAN, M. A. Dissolved organic fluorophores in southeastern US coastal waters: correction method for eliminating Rayleigh and Raman scattering peaks in excitation–emission matrices. **Marine Chemistry**, v. 89, n. 1–4, p. 15–36, out. 2004.
- ZSOLNAY, A. et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, n. 1, p. 45–50, 1999.

Anexos

Perfil	Solo	Profundidade	Horizonte	Cor Munsell	Areia grossa (%)	Argila (%)	Silte (%)	Areia fina (%)	Areia grossa+ Areia Fina (%)	Textura	C (%) (fração total)
1	Podzol bem drenado	0-3	A	5YR4/1	79,9	2,5	2,1	15,5	95,3	Arenosa	14,58
	Podzol bem drenado	3-30	AE	5YR5/1	79,0	3,2	0,20	17,6	96,6	Arenosa	1,11
	Podzol bem drenado	30-63	E1	5YR7/1	72,5	2,2	1,2	24,1	96,7	Arenosa	0,40
	Podzol bem drenado	63-150	E2	5YR8/1	66,6	1,2	5,1	27,1	93,7	Arenosa	0,19
	Podzol bem drenado	120-150	EBh	10YR8/1	73,0	3,5	0,9	22,6	95,6	arenosa	1,4
	Podzol bem drenado	150+	Bh	5YR2.5/2	70,2	7,5	6,5	15,8	86,0	Areia- Franca	6,7
	Podzol Hidromórfico	0-3	A	5YR4/1	71,5	1,7	3,5	23,3	94,8	arenosa	9,87
	Podzol	3-19	AE	5YR5/2	79,7	1,8	0,8	17,6	97,4	Arenosa	0,77

2	Hidromórfico											
	Podzol Hidromórfico	19-55	E1	5YR6/1	71,2	0,2	2,9	25,7	96,9	Arenosa	0,05	
	Podzol Hidromórfico	55-97	E2	White page N 8.5/	65,7	1,65	2,6	30,1	95,8	Arenosa	0,02	
	Podzol Hidromórfico	97+	Bh	5YR3/2	61,1	7,9	3,5	27,5	88,6	Arenosa	2,6	
3	Criptopodzol	0-3	A	5YR3/1	65,1	6,3	4,0	24,6	89,7	Arenosa	12,51	
	Criptopodzol	3-14	Bh3	5YR5/1	69,0	4,1	1,7	25,2	94,2	Arenosa	0,97	
	Criptopodzol	14-33	Bh2	5YR6/1	68,1	1,6	1,7	28,6	96,7	Arenosa	0,29	
	Criptopodzol	33-43	Bhs	5YR2.5/1	56,9	14,6	8,4	20,1	77,0	Areia franca	12,40	
	Criptopodzol	43-52	Cg1	2.5YR6//4 4	61,3	11,5	12,0	15,2	76,5	Areia franca	3,94	
	Criptopodzol	52-80	Cg2	2.5y7/4	59,0	22,4	10,4	8,2	67,2	Franco arenosa	2,19	
	Criptopodzol	100+	Cg3	2.5y8/2	40,8	34,1	17,9	7,2	48,0	Franco argilo arenosa	1,15	

