

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal
Rafaella Loryane Alves Cardoso Landim

**ANÁLISES QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS DE
SOLOS ORGÂNICOS EM AMBIENTES DE TURFEIRA E VEREDA**

Unai-MG
2022

Rafaella Loryane Alves Cardoso Landim

**ANÁLISES QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS DE
SOLOS ORGÂNICOS EM AMBIENTES DE TURFEIRA E VEREDA**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação Stricto Sensu da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª Ingrid Horák-Terra

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo Barros Dobbss

**Unai-MG
2022**

Catálogo na fonte - Sisbi/UFVJM

L257a Landim, Rafaella Loryane Alves Cardoso
2022 Análises químicas e espectroscópicas dos ácidos húmicos de solos orgânicos em ambientes de Turfeira e Vereda [manuscrito] / Rafaella Loryane Alves Cardoso Landim. -- Unai, 2022.
77 p. : il.

Orientador: Prof. Ingrid Horák-Terra.
Coorientador: Prof. Leonardo Barros Dobbss.

Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) -- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, Unai, 2022.

1. substâncias húmicas. 2. matéria orgânica. 3. Organossolos. 4. wetlands. 5. espectroscopia. I. Horák-Terra, Ingrid. II. Dobbss, Leonardo Barros . III. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. IV. Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI

RAFAELLA LORYANE ALVES CARDOSO LANDIM

**ANÁLISES QUÍMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS ÁCIDOS HÚMICOS DE SOLOS ORGÂNICOS EM
AMBIENTES DE TURFEIRA E VEREDA**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, **nível de Mestrado**, como requisito parcial para obtenção do título de **Mestra em Produção Vegetal**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ingrid Horák Terra

Data de aprovação 30/09/2022.

Prof. Dr. Alexandre Christófaros Silva - (UFVJM)

Prof^a. Dr^a. Ingrid Horák Terra - (UFVJM)

Prof. Dr. Jefferson Luiz Antunes Santos - (UFVJM - Campus Unaí)



Documento assinado eletronicamente por **Ingrid Horak Terra, Servidor (a)**, em 30/09/2022, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Alexandre Christofaro Silva, Servidor (a)**, em 30/09/2022, às 11:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luiz Antunes Santos, Servidor (a)**, em 30/09/2022, às 11:21, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0858504** e o código CRC **092BEB11**.

Referência: Processo nº 23086.014182/2022-12

SEI nº 0858504

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me fortalecer em meio aos inúmeros desafios que passei durante esta etapa. E por todas as bênçãos concedidas em minha vida.

À minha mãe Cida, que como educadora, sempre me incentivou aos estudos. Obrigada por ser meu alicerce em todos os momentos, pelas orações e apoio diário.

Ao meu marido, por todas as vezes que saiu de casa com as crianças, para que eu conseguisse estudar. E por muitas vezes acreditar mais em mim do que eu mesma.

Aos meus filhos, Joaquim e Cecília, os quais me deu minha maior função, a de ser mãe.

À Fatinha, pelo breve tempo que esteve conosco, cuidando tão bem da nossa casa, principalmente da Cecília.

À colega Vitória, que durante estes dois anos de estudo, se tornou uma grande amiga.

À orientadora Prof^a. Dr^a. Ingrid Horák Terra pela oportunidade, orientação e confiança. Obrigada por toda compreensão.

Ao coorientador Prof. Dr. Leonardo Barros Dobbss, pelo exemplo de simplicidade e pelo enriquecimento deste trabalho.

Ao Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade – ICMBio e ao Parque Nacional de Brasília por permitir a utilização da área para este estudo.

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), e ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal.

À Universidade de Brasília (UnB), Laboratório de Química do solo e Central Analítica da Universidade de Brasília (CAIQ), pelas contribuições nas análises.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Universal 14/2011–482815/2001-6; Universal 28/2018–408393/2018-1).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) (Demanda Universal Edital 001/2018 Processo CRA-APQ-00597-18 e Demanda Universal Edital 001/2022 Processo CRA-APQ-00458-22).

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (FAPESP 2010/51637-0 e BEPE/FAPESP 2012/00676-1).

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

LANDIM, Rafaella Loryane Alves Cardoso. **Análises químicas e espectroscópicas dos ácidos húmicos de solos orgânicos em ambientes de Turfeira e Vereda.** (Dissertação - Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Unaí, 2022.

As veredas e turfeiras são ecossistemas especiais para estudos relacionados com a dinâmica da matéria orgânica. Esses ecossistemas se enquadram no conceito de áreas úmidas, internacionalmente conhecidas pelo termo inglês *wetlands*, e são de alta relevância ambiental para o Cerrado brasileiro. Como são originadas da lenta decomposição de restos vegetais em ambientes saturados (hidromórficos), formam sequências de solos orgânicos (Organossolos), estocando tanto carbono orgânico quanto água. Além da importância hídrica, servem como arquivos cronológicos de mudanças paleoclimáticas e da evolução das paisagens, bem como contribuem para o sequestro de carbono e constituem uma grande biodiversidade. O principal constituinte da matéria orgânica desses solos são as substâncias húmicas (SH), constituídas por ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU). O AH é considerado uma das frações mais estáveis e responsável pela fixação de carbono orgânico no solo e, portanto, sua caracterização é essencial para entender a sustentação dos diferentes ecossistemas. Apesar de existir estudos sobre diferenças estruturais das frações húmicas em diferentes ambientes, o conhecimento deste importante compartimento da matéria orgânica, bem como o estudo de técnicas espectroscópicas e químicas dos AH extraídos dos solos de veredas e turfeiras é praticamente inexistente. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a funcionalidade química dos AH através da caracterização química e espectroscópica de solos orgânicos de uma turfeira e de uma vereda, respectivamente, da turfeira São João da Chapada (SJC), localizada em Diamantina-MG, e da vereda Parque Nacional de Brasília (PNB), localizada em Brasília-DF, bem como estabelecer relações das características determinadas. Foram estudados testemunhos, ou seja, perfis de solos profundos, coletados com o auxílio de um vibrotestemunhador. A extração e purificação dos AH das amostras de solo e o fracionamento químico foram realizadas de acordo com o método recomendado pela Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas com algumas modificações, e posteriormente realizado as caracterizações químicas e espectroscópicas: acidez total, carboxílica e fenólica; espectroscopia na região do ultravioleta-visível (relação E4/E6 e índice de fluorescência) e de infravermelho. Como as áreas de estudos se situam em regiões que se diferenciam principalmente quanto aos aspectos de clima, vegetação e altitude, existem diferenças com relação às características avaliadas. Os resultados obtidos demonstraram que AH extraídos dos Organossolos da vereda e turfeira apresentam diferenças em relação à sua composição química e às análises espectroscópicas. A fração humina predomina nos dois perfis estudados, que é a fração das SH mais resistente à decomposição, seguidos da fração de ácido húmico e ácido fúlvico. Em relação ao grau de humificação, os dois ambientes apresentam alto grau de humificação, e de modo geral, as amostras superficiais são menos humificadas, enquanto que as mais profundas apresentam maior grau de humificação, por apresentarem idades bastante avançadas. Apresentam também altos valores de acidez total e fenólica, e baixa estabilidade estrutural. Tanto a turfeira como a vereda começaram a se formar durante o Pleistoceno Tardio, portanto, ambos os ambientes sofreram inúmeras mudanças ao longo da evolução do solo e da paisagem.

Palavras-chave: substâncias húmicas, matéria orgânica, Organossolos, *wetlands*, espectroscopia.

ABSTRACT

LANDIM, Rafaella Loryane Alves Cardoso. (Dissertation - Masters in Plant Production) – **Chemical and spectroscopic analyzes of humic acids in organic soils in Peatlands and Vereda environments.** Federal University of the Jequitinhonha and Mucuri Valleys, Unaí, 2022.

The palm swamp (*veredas*) and peatlands are special ecosystems for studies related to the dynamics of organic matter. These ecosystems fit into the concept of wetlands, internationally known by the english term wetlands, and are of high environmental relevance for the Brazilian Cerrado. As they originate from the slow decomposition of plant remains in saturated (hydromorphic) environments, they form sequences of organic soils (Histosols), storing both organic carbon and water. In addition to their water importance, they serve as chronological archives of paleoclimatic changes and the evolution of landscapes, as well as contribute to carbon sequestration and constitute a great biodiversity. The main constituent of organic matter in these soils are humic substances (SH), made up of humic acids (AH), fulvic acids (AF) and humin (HU). HA is considered one of the most stable fractions and is responsible for fixing organic carbon in the soil and, therefore, its characterization is essential to understand the sustainability of different ecosystems. Although there are studies on structural differences of humic fractions in different environments, knowledge of this important compartment of organic matter, as well as the study of spectroscopic and chemical techniques of HA extracted from soils of *veredas* and peatlands is practically non-existent. Therefore, the objective of this work was to evaluate the chemical functionality of HA through the chemical and spectroscopic characterization of organic soils from a peatland and a *vereda*, respectively, from the São João da Chapada (SJC), located in Diamantina-MG, and from the Brasilia National Park (PNB), located in Brasília-DF, as well as establishing relations of the determined characteristics. Cores were studied, that is, profiles of deep soils, collected with the aid of a vibrocore. The extraction and purification of HA from the soil samples and the chemical fractionation were carried out according to the method recommended by the International Society of Humic Substances with some modifications, and afterwards the chemical and spectroscopic characterizations were carried out: total, carboxylic and phenolic acidity; ultraviolet-visible (E4/E6 ratio and fluorescence index) and infrared spectroscopy. As the study areas are located in regions that differ mainly in terms of climate, vegetation and altitude, there are differences in terms of the characteristics evaluated. The results obtained showed that HA extracted from the Histosols of the *vereda* and peatland present differences in relation to their chemical composition and spectroscopic analyses. The humin fraction predominates in the two profiles studied, which is the fraction of HS most resistant to decomposition, followed by the fraction of humic acid and fulvic acid. Regarding the degree of humification, the two environments present a high degree of humification, and in general, the superficial samples are less humidified, while the deeper samples have a higher degree of humification, due to their very advanced ages. They also present high values of total and phenolic acidity and low structural stability. Both the peatland and the *vereda* began to form during the late Pleistocene, so both environments underwent numerous changes over the course of soil and landscape evolution.

Key words: humic substances, organic matter, Histosols, wetlands, spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Localização das áreas de estudo: turfeira na Serra do Espinhaço Meridional e vereda no Parque Nacional de Brasília, com suas respectivas altitudes28
- Figura 2.** A e B. Turfeira São João da Chapada. B. Coleta do testemunho SJC com uso do vibrotestemunhador. C e D. Vereda Parque Nacional de Brasília. D. Coleta do testemunho PNB também com uso do vibrotestemunhador31
- Figura 3.** Testemunhos da vereda do Parque Nacional de Brasília (PNB) e da turfeira de São João da Chapada (SJC) após a abertura dos tubos de alumínio e expostos para a realização da descrição estratigráfica. A e B. Testemunhos PNB. B. Parte superior do testemunho PNB. C, D e E. Testemunhos SJC. D. Parte superior do testemunho SJC. E. Intervalo 20 a 40 cm de SJC32
- Figura 4.** Descrição dos horizontes e conteúdo dos testemunhos do solo da turfeira SJC e da vereda PNB33
- Figura 5.** Índice de condensação dos solos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de tukey ($p < 0,05$)42
- Figura 6.** Estabilidade estrutural da matéria orgânica dos solos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de tukey ($p < 0,05$)43
- Figura 7.** Grau de humificação da matéria orgânica dos solos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de tukey ($p < 0,05$)45

Figura 8. Acidez total, acidez carboxílica e acidez fenólica dos AH extraídos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de tukey ($p < 0,05$)	47
Figura 9. Índice de fluorescência em unidades arbitrárias (u.a.) da solução de AH da turfeira SJC obtida pelo espectro de emissão com excitação fixa em 465 nm	49
Figura 10. Índice de fluorescência em unidades arbitrárias (u.a.) da solução de AH da vereda PNB obtida pelo espectro de emissão com excitação fixa em 465 nm	50
Figura 11. Relação E_4/E_6 da solução de AH da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Médias seguidas de letras diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste de tukey ($p < 0,05$)	52
Figura 12. Espectros da região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier (IV-FTIR) dos ácidos húmicos (AH) extraídos da vereda PNB	54
Figura 13. Espectros da região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier (IV-FTIR) dos ácidos húmicos (AH) extraídos da turfeira SJC	55
Figura 14. Integração das inferências obtidas com relação à atuação e a intensidade dos processos relacionados a caracterização química e espectroscópica dos ácidos húmicos dos solos dos ambientes de turfeira (SJC) e vereda (PNB) em estudo	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Atribuições das bandas de absorção de IV.....	27
Tabela 2. Indicadores de qualidade baseados nos teores de carbono das frações húmicas dos solos de acordo com Labrador Moreno (1996)	35
Tabela 3. Teor de carbono nas frações húmicas dos solos da turfeira SJC e vereda PNB. Os valores descritos na tabela representam a média dos tratamentos mais ou menos os desvios padrão. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de tukey ($p < 0,05$)	39

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1. Veredas: ambientes de formação, seus solos e potencialidades	15
2.2. Turfeiras: ambientes de formação, seus solos e potencialidades	18
2.3. Substâncias húmicas.....	20
2.4. Caracterização química e espectroscópica nos estudos das substâncias húmicas	22
2.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (E_4/E_6).....	23
2.4.2. Espectroscopia de fluorescência.....	24
2.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. Caracterização das áreas de estudo	27
3.2. Amostragem dos testemunhos.....	30
3.3. Descrição e conteúdo dos testemunhos	32
3.4. Fracionamento da matéria orgânica	34
3.5. Extração e purificação dos Ácidos Húmicos das amostras de solo.....	36
3.6. Análises químicas e espectroscópicas para a caracterização dos ácidos húmicos (AH)	36
3.6.1. Acidez total	36
3.6.2. Acidez carboxílica e fenólica	37
3.6.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho	37
3.6.4. Espectroscopias de absorção no ultravioleta visível: relação E_4/E_6 e índice de fluorescência	37
3.7. Análise estatística.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1. Distribuição do carbono nas frações das substâncias húmicas.....	38
4.2. Indicadores de qualidade da matéria orgânica	41
4.3. Análise de acidez total, acidez carboxílica e acidez fenólica.....	47
4.4. Índices de Fluorescência	49
4.5. Relação E_4/E_6	52
4.6. Espectroscopia na região do infravermelho e a caracterização dos grupos funcionais	53
4.7. Integração das inferências obtidas no estudo da matéria orgânica de turfeiras e veredas	58
CONSIDERAÇÕES FINAIS	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1. INTRODUÇÃO

Áreas úmidas são ecossistemas encontrados na interface entre ambientes terrestres e aquáticos, permanente ou periodicamente inundados (CUNHA *et al.*, 2015). Possuem uma ampla gama de tipologias em função da sua diversidade em termos de gênese, dinâmica hidrológica e contextos físicos e bióticos (GOMES, 2017; GOMES e MAGALHÃES, 2017). São internacionalmente conhecidas como *wetlands* (GOMES; MAGALHÃES JÚNIOR, 2018), e cobrem 20% do território brasileiro (JUNK *et al.*, 2015).

Veredas e turfeiras são as principais áreas úmidas inseridas no bioma Cerrado. As veredas são definidas por Augustin *et al.* (2009) como ecossistemas caracterizados pela presença da palmeira buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) que emerge em meio a um estrato herbáceo ou herbáceo-arbustivo contínuo em condições de drenagem pobre (RIBEIRO; WALTER, 2008). Estão localizadas principalmente em vales rasos sobre as chapadas e chapadões (altitude entre 500 e 1000 m) no Brasil Central (AUGUSTIN *et al.*, 2009; CARVALHO, 2015). Apesar de serem ecossistemas do Bioma Cerrado, as veredas não ocorrem em todo o bioma (MELO e ESPINDOLA, 2006).

As turfeiras, também áreas úmidas, são compostas principalmente por plantas higrófilas e hidrófitas que, ao crescerem e se sucederem no tempo e espaço, acumulam grande quantidade de restos vegetais em diferentes estágios de decomposição (PONTEVEDRA-POMBAL e MARTÍNEZ-CORTIZAS, 2004; REZANEZHAD *et al.*, 2016; HORÁK-TERRA *et al.*, 2014). Apesar de raras nas regiões tropicais, ocorrem com grande frequência em locais de elevada altitude (HORÁK-TERRA *et al.*, 2014). As turfeiras tropicais no Brasil são encontradas principalmente na Serra do Espinhaço Meridional (SdEM - altitude entre 1200 e 2000 m), principal arcabouço de turfeiras de montanha (BARRAL, 2019). Diversos estudos têm sido realizados nessas turfeiras, entre eles estudos de caracterização de solos orgânicos, de matéria orgânica do solo, de dinâmica da paisagem e reconstituição paleoclimática e paleoambiental, e ainda de contaminação atmosférica (SILVA *et al.*, 2009a; SILVA *et al.*, 2009b; SCHELLEKENS *et al.*, 2014; HORÁK-TERRA *et al.*, 2014; HORÁK-TERRA *et al.*, 2015; PÉREZ-RODRÍGUEZ, *et al.*, 2015; 2016; SILVA *et al.*, 2019; HORÁK-TERRA *et al.*, 2020; MARTÍNEZ-CORTIZAS *et al.*, 2021).

Parece haver uma sobreposição quanto aos aspectos de funcionalidade e de potencialidade para os ambientes de veredas e turfeiras. Ambos possuem papel fundamental no

que se refere aos recursos hídricos do Cerrado, protegendo nascentes e fornecendo água (MELO, 1992; RAMOS *et al.*, 2006), portanto, são responsáveis por manter os regimes fluviais e a qualidade das águas dos rios (RAMOS *et al.*, 2006). Apresentam diversas espécies vegetais e animais, além de regular as mudanças climáticas devido ao sequestro de carbono (BRIDON *et al.*, 2006; HAIGH e KILMARTIN, 2006; MELO, 2008). As turfeiras estocam aproximadamente 28% do carbono encontrado nos solos do planeta (GORHAM, 1991; CAMPOS *et al.*, 2010) e possuem funções ecológicas e biogeoquímicas essenciais (KRÜGER *et al.*, 2015).

Veredas e turfeiras são ecossistemas que contêm solo turfoso, contendo turfa propriamente dita (ou terra preta), e classificado como Organossolo, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos/SiBCS (SANTOS *et al.*, 2018; HORÁK-TERRA *et al.*, 2014; HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b). No entanto, seus solos podem apresentar diferenças em sua composição ao longo do perfil, dependendo do ambiente geológico e das condições climáticas existentes na época da formação e evolução, além do tipo de vegetação (CARVALHO; SHIMADA, 1980; HÓRAK, 2009; HORÁK-TERRA *et al.*, 2015; HORÁK-TERRA *et al.*, 2020; HORÁK-TERRA *et al.*, 2022a).

As substâncias húmicas (SH) são os principais constituintes da matéria orgânica dos solos (STEVENSON, 1985), e são constituídas por ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU), originados a partir de transformações bioquímicas e classificados com base na solubilidade em meio ácido ou alcalino (ROSA *et al.*, 2009). O AH é considerado uma das frações da matéria orgânica mais estável e responsável pela fixação de carbono orgânico no solo (BRUNETTI *et al.*, 2016).

A caracterização das SH e suas proporções na matéria orgânica do solo são essenciais para entender a sustentação dos diferentes ecossistemas (BAYER *et al.*, 2002). O incremento e qualidade da matéria orgânica dependem da entrada de material orgânico e sua origem, da taxa de mineralização, fatores edáficos, entre outras variáveis (COSTA *et al.*, 2013). Técnicas espectroscópicas e químicas vêm sendo empregadas para identificar e caracterizar os diferentes compostos húmicos, avaliar as alterações qualitativas e o grau de humificação (RODRIGUES *et al.*, 2017).

De acordo com Dobbss *et al.* (2009) a caracterização das SH pode ser realizada de maneira eficaz por meio do uso de espectroscopias no ultravioleta-visível (UV-Vis), fluorescência e infravermelho (IV). A espectroscopia de UV-Vis pode ser considerada

precursora na identificação do grau de humificação das SH. Entretanto, a aplicação desse tipo de espectroscopia é somente utilizada quando em paralelo com outros, sendo a espectroscopia de fluorescência um deles. Por meio de ambas as espectroscopias a avaliação de características como, capacidade de complexação e constantes de dissociação, das SH, torna-se viável.

Muitos trabalhos têm destacado o uso de técnicas de espectroscopia no UV-Vis que é empregada principalmente para medidas da razão E_4/E_6 (absorbância a 465 nm/absorbância a 665 nm) (KONONOVA, 1982), que decresce com o aumento da condensação dos anéis aromáticos (STEVENSON, 1994), e está diretamente relacionada à condensação estrutural, podendo ser indicativo do grau de humificação, aromaticidade, massa molar e conteúdo ácido das SH (SANCHES *et al.*, 2007). O espectro de infravermelho (IV) tem sido utilizado para fornecer informações estruturais e funcionais das moléculas (DU *et al.*, 2013), e pode ser considerado bastante eficaz quando se trata de analisar grupamentos funcionais oxigenados (CANELLAS; SANTOS, 2005). A espectroscopia de fluorescência está diretamente relacionada com o grau de humificação da matéria orgânica (MILORI *et al.*, 2002).

Ebeling (2010) caracterizou oito perfis de Organossolos, de vários ambientes (Rio de Janeiro, Maranhão e Paraná), e intensidades de uso agrícola, onde avaliou alterações nas frações humificadas da matéria orgânica (MO) através de técnicas de análise da composição elementar, espectroscópicas, termodegradativas e de RMN (Ressonância Magnética Nuclear). Essas técnicas permitiram caracterizar compostos e grupamento nos AH, demonstrando o potencial dessas ferramentas nos estudos de SHs provenientes de Organossolos. Os métodos de análise multivariada permitiram uma avaliação conjunta das técnicas utilizadas, mostrando um grupo de amostras lábeis e recalcitrantes nos solos. Os resultados encontrados, em geral, indicam a fragilidade das áreas de Organossolos, em função do manejo para agricultura e do seu ambiente de formação.

Mendonça (1999) estudando Organossolos do Rio de Janeiro observou que o carbono orgânico não humificado constitui a maior parte do carbono orgânico total (COT) na maioria das amostras analisadas, representando de 25,5% a 74,7%. Segundo o autor esta fração pode ser constituída por biopolímeros e moléculas orgânicas de constituição definida, como por exemplo, aminoácidos, ceras ou graxas, que não são solubilizadas pelo extrator utilizado (NaOH 0,1 mol L⁻¹). Observou ainda que a maior humificação do carbono ocorreu nas áreas de melhor drenagem.

Soares (2015) caracterizou e classificou quatro perfis de Organossolos em dois ambientes da Floresta Atlântica do Rio de Janeiro, onde analisou as propriedades físicas e químicas da matéria orgânica e relacionou com as alterações na vegetação e evolução dos solos. Um dos perfis estudados destacou-se dos demais por apresentar melhor drenagem e maior grau de humificação da MO, mostrando variação do valor de ^{13}C , indicando alteração na composição florística local, com o aumento de vegetação do ciclo fotossintético C3, o que é apontado como indício de alterações climáticas.

O processo de evolução do AH está diretamente influenciado pelo ambiente em que a matéria orgânica foi formada (AYE *et al.*, 2016). O uso de técnicas espectroscópicas viabiliza a caracterização da matéria orgânica do solo, possibilitando correlacionar sua qualidade com as características do ambiente (SILVA, 2017). Apesar das veredas e turfeiras serem tratadas como áreas úmidas, conter solos orgânicos, e ainda apresentarem similaridades quanto às suas potencialidades, podem apresentar diferenças quanto ao acúmulo das SH, e, portanto, são de interesse para os estudos que tratam da dinâmica da matéria orgânica. Na literatura, há poucos trabalhos que tratam da caracterização dos AH em perfis profundos de Organossolos, e não há trabalhos que relacionam esses dois ambientes. Assim, a elevada importância ambiental e científica das veredas e turfeiras, ora já contextualizadas, reforça a necessidade do estudo dos AH desses ecossistemas.

Deste modo, a hipótese avaliada neste trabalho é de que haverá diferenças entre a funcionalidade química dos AH que variarão de acordo com o ecossistema em estudo (turfeira e vereda) principalmente, devido ao tipo de vegetação e quanto aos aspectos de clima e altitude. Para testar essa hipótese, objetivou-se realizar a caracterização química e espectroscópica dos AH extraídos de solos orgânicos, de dois testemunhos, ou seja, perfis de solos profundos, sendo um da turfeira São João da Chapada, localizada na Serra Espinhaço Meridional (Diamantina-MG), e outro de uma vereda do Parque Nacional de Brasília, Brasília-DF.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Veredas: ambientes de formação, seus solos e potencialidades

Veredas são ecossistemas facilmente reconhecidos pela presença da palmeira buriti (*Mauritia flexuosa* L.f.) (AUGUSTIN *et al.*, 2009) que emergem em meio a um estrato herbáceo ou herbáceo-arbustivo contínuo em condições de má drenagem (RIBEIRO; WALTER, 2008).

Estes ambientes frequentemente são encontrados ao longo de vales pouco profundos, com baixa energia hidráulica e que alcançam dezenas de quilômetros sobre as chapadas e chapadões do Brasil Central (RAMOS *et al.*, 2006; HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b). Apesar de serem ecossistemas do Cerrado, as veredas não ocorrem em todo o bioma (MELO; ESPINDOLA, 2006).

A sucessão ecológica nestes ambientes é evidente e ocorre à medida em que a paisagem é alterada. Nos estágios iniciais predominam os estratos arbustivos e graminoso-herbáceo, e, posteriormente, a cobertura vegetal tende a se espessar, transformando-se, de maneira lenta e crescente, em uma mata de galeria (CARVALHO, 1991).

Apesar das veredas aparecem em diversas condições litoestratigráficas, pedológicas, de relevo e em diferentes níveis altimétricos (MELO, 1992; LIMA, 1996; RAMOS, 2000), os fatores preferenciais e que condicionam a sua ocorrência, bem como o fluxo lento das águas (condição essencial para a manutenção das mesmas), são: presença de litologias sedimentares, superfícies planas que permitam o armazenamento das águas pluviais. (BOAVENTURA, 1981; MELO, 2008).

Segundo Graeff (2015), existem fatores geológicos, pedológicos e geomorfológicos primordiais que desencadeiam a formação de ambientes denominados veredas. Segundo o autor, esses fatores estão relacionados à natureza dos seus solos misturada à natureza quaternária dos cursos d' água do Brasil Central. Lima (1996) concluiu que elas são formadas por perdas geoquímicas que se acentuam ao longo de fraturas no substrato, o que faz com que assumam a configuração de fundo chato e vertentes suavemente convexas.

Boaventura (1981) classificou as veredas em função da sua localização no quadro geomorfológico regional como: (i) veredas de superfície tabular - que se desenvolvem em áreas de planaltos; (ii) veredas que se desenvolvem em depressões - que se desenvolvem em áreas aplainadas onde há afloramento do lençol freático; (iii) veredas de sopé - que se desenvolvem no sopé de escarpas onde ocorrem lençóis profundos; e (iv) veredas de patamar - provenientes de mais de um afloramento do lençol freático.

Os solos das veredas são formados sob condições de drenagem deficiente, ocasionada devido à proximidade do lençol freático à superfície do solo, e com isso a formação de solos hidromórficos (CORRÊA, 1989; RAMOS, 2000; HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b). A saturação por água nesses ambientes associada à atividade microbiana leva à diminuição da taxa de

oxigênio dissolvido (SOUSA, 2013), acarretando no desequilíbrio entre acúmulo versus decomposição/mineralização da matéria orgânica (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b).

O maior acúmulo de matéria orgânica nas veredas é oriundo principalmente de resíduos vegetais, em especial de restos de folhas, frutas, caules e raízes da palmeira buriti, e que levam a formação de solos com horizonte H hístico, em geral de coloração preta característico dos Organossolos (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b).

Ramos *et al.* (2014) estudando as veredas da Chapada no Triângulo Mineiro observaram que em razão da influência do lençol freático, as veredas possuem solos hidromórficos em toda a sua extensão transversal (toposequência). No terço inferior das veredas ocorrem predominantemente Organossolos, no terço médio Gleissolo Melânico e no terço superior Gleissolo Háptico (SANTOS *et al.*, 2018).

As veredas têm um papel fundamental no equilíbrio hidrológico, protegendo nascentes e fornecendo água para os principais cursos d'água. Elas retêm e represam as águas das chuvas, contribuindo principalmente para a manutenção de córregos e rios (MELO, 1992; RAMOS *et al.*, 2006). Esses ambientes são responsáveis por manter os regimes fluviais e a qualidade das águas dos rios, e regular as mudanças climáticas por meio do sequestro de carbono (BRIDON *et al.*, 2006; HAIGH e KILMARTIN, 2006; MELO, 2008). As veredas também são importantes arquivos das mudanças do paleoambiente e do paleoclima durante o Quaternário (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022a).

São também ambientes responsáveis pela manutenção da fauna do Cerrado, atuando como local de pouso para a avifauna, e também como local de refúgio, abrigo, fonte de alimento e de reprodução tanto para a fauna terrestre quanto para a aquática (RAMOS *et al.*, 2014). Além disso, esse ambiente é fonte de renda para as comunidades que vivem próximas a elas. Utilizam o fruto, madeira, óleo, fibras e a palha da palmeira buriti para cobertura de casas e confecção de artesanatos (SILVA *et al.*, 2010). A polpa dos frutos pode ser empregada nas indústrias alimentícias, farmacêuticas e de cosméticos (ALMEIDA *et al.*, 2008).

Apesar da elevada importância, os ambientes de veredas são frágeis quando submetidos a qualquer tipo de interferência antrópica, como as que vem ocorrendo no norte e noroeste de Minas Gerais com aberturas de canais de drenagem, abertura de estradas, desmatamento, incêndios e pisoteio do gado. Exemplo disso é o visto na vereda Primavera, localizada no município de Bonfinópolis de Minas, onde desmatamento e abertura de um canal de drenagem foi realizado há mais de 20 anos. Processos tais como subsidência do solo, rebaixamento do

lençol freático e redução do estoque de carbono ocorreram ao longo destes anos pelo efeito da degradação (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b). Mesmo com o Código Florestal Brasileiro desde 1934 (o atual é o de 2012), bem como a lei estadual 9682/88 do estado de Minas Gerais, que consideram as veredas como áreas de preservação permanente (APP), o que se vê na prática são veredas em processo de extinção, em diversos estágios de degradação.

2.2. Turfeiras: ambientes de formação, seus solos e potencialidades

Turfeiras são ecossistemas formados a partir do acúmulo sucessivo de matéria orgânica vegetal parcialmente decomposta, em ambientes com condições anaeróbicas (COSTA *et al.*, 2003; EBELING *et al.*, 2011; SILVA *et al.*, 2013; HORÁK-TERRA *et al.*, 2014; COSTA, 2018). São ambientes de transição entre os ecossistemas terrestres e aquáticos, e podem ser definidas também como ecossistemas úmidos, compostos principalmente por plantas higrófilas que, ao crescerem e se sucederem no tempo e espaço, acumulam grande quantidade de matéria vegetal (PONTEVEDRA-POMBAL e MARTÍNEZ-CORTIZAS, 2004; REZANEZHAD *et al.*, 2016).

O ecossistema de turfeira representa um ambiente dinâmico e altamente especializado, formado pelo crescimento contínuo da vegetação que coloniza a área e seus restos são acumulados sob a forma de turfa (PONTEVEDRA-POMBAL, 2002). As turfás podem ser diferenciadas quanto a critérios botânicos, hidrológicos, topográficos, grau de decomposição da matéria orgânica, conteúdo e natureza de cinzas, cor e conteúdo de água (HORÁK, 2009).

Geralmente as turfeiras são formadas em locais onde as condições de clima e a drenagem favorecem a preservação da matéria orgânica, dessa forma, são mais comuns em regiões de clima temperado (MARTINEZ-CORTIZAS *et al.*, 2002; HORÁK, 2009). Dos 4 milhões km² de turfeiras que cobrem a superfície terrestre, o que representa cerca de 4% dos solos do planeta, mais de 60% encontra-se na Rússia, Canadá e nos Estados Unidos (JOOSTEN, 2009).

Apesar de raras nas regiões tropicais, devido às temperaturas elevadas e, ou ausência de umidade durante todo ano, as turfeiras ainda podem ocorrer em locais de elevada altitude, planícies de rios e zonas úmidas (PONTEVEDRA-POMBAL e MARTÍNEZ-CORTIZAS, 2004; JOOSTEN, 2009; CAMPOS *et al.*, 2016). No Brasil, cerca de 55 mil km² são ocupados por turfeiras, o que equivale a 0,6% do território nacional (JOOSTEN, 2009).

As turfeiras tropicais são encontradas principalmente na Serra do Espinhaço Meridional (SdEM), onde situa-se o principal arcabouço de turfeiras de montanha do Brasil. Nesta região as turfeiras ocorrem em depressões de superfícies de aplainamento, confinadas entre maciços quartzíticos, anteriormente preenchidas por rochas mais susceptíveis ao intemperismo (filitos, rochas metabásicas), devido à facilidade para o acúmulo do material orgânico (SILVA *et al.*, 2013; CAMPOS *et al.*, 2016, 2017; SILVA; SILVA, 2017; FONSECA *et al.*, 2018).

Quanto às classificações de turfeiras, as mineralotróficas estão condicionadas, em grande parte, por um contato maior com o substrato basal inorgânico. As ombrotróficas surgem a partir da acumulação de matéria orgânica que, ao se elevar verticalmente, diminui a influência da rocha basal, recebendo todo o aporte hídrico e mineral da atmosfera. Quando se desenvolvem diretamente sobre o substrato rochoso, são denominadas turfeiras de cobertor. Em posição intermediária existem as mesotróficas ou transicionais, que apresentam características das mineralotróficas e ombrotróficas (MITSCH e GOSELINK, 1993; PONTEVEDRA-POMBAL, 2002).

Os solos predominantes nas turfeiras são os Organossolos (SANTOS *et al.*, 2018), e podem apresentar diferenças em sua composição ao longo do perfil, dependendo do ambiente geológico e das condições climáticas existentes na época da formação e evolução (CARVALHO; SHIMADA, 1980; HORÁK-TERRA *et al.*, 2014; 2015; 2020).

Um dos papéis mais importantes que se tem reservado para os Organossolos das turfeiras é a sua utilização como arquivo ambiental e cronológico da evolução das paisagens, já que são utilizadas em estudos palinológicos, pedológicos e geoquímicos com a finalidade de oferecer subsídios para avaliar as mudanças climáticas (HÓRAK, 2009; HORÁK-TERRA *et al.*, 2015; 2020).

Mesmo com sua pequena ocorrência, as turfeiras estocam, aproximadamente, 28% do carbono encontrado nos solos do planeta (GORHAM, 1991; CAMPOS *et al.*, 2010). Portanto, estes ecossistemas são de fundamental importância para a compreensão dos processos de captura de carbono na Terra, e na mitigação dos danos causados pelo efeito estufa (LLOYD *et al.*, 1998; MACDONALD *et al.*, 2006).

As turfeiras também possuem funções hidrológicas, ecológicas e biogeoquímicas essenciais (KRÜGER *et al.*, 2015). E, além da capacidade de estocar carbono, acumulam grandes volumes de água. (CAMPOS *et al.*, 2012; SCHELLEKENS *et al.*, 2014; HORÁK-TERRA *et al.*, 2015; BISPO *et al.*, 2016; CAMPOS *et al.*, 2017). São responsáveis por

armazenar aproximadamente 142 milhões de m³ de água na SdEM (SILVA *et al.*, 2013), onde cada grama de turfa chega a armazenar 17g de água (CAMPOS *et al.*, 2011). Entretanto, são ecossistemas frágeis, assim como as veredas, muito sensíveis às alterações climáticas e vulneráveis a perturbações antrópicas, dependendo do regime hídrico, das condições climáticas e ambientais (BARRAL, 2019).

2.3. Substâncias húmicas

As substâncias húmicas (SH) são consideradas o principal componente da matéria orgânica e representam aproximadamente 90% da reserva total de carbono no solo, desempenhando papel fundamental no ciclo do carbono (STEVENSON, 1994). Portanto, compõem o compartimento da matéria orgânica de maior reatividade e estão envolvidas na maior parte das reações químicas que ocorrem no solo (ROSA *et al.*, 2017). Essas substâncias são originadas a partir da oxidação e polimerização da matéria orgânica, sendo constituída por estruturas moleculares não definidas (DANTAS, 2010).

A definição da natureza das SH é bastante subjetiva, pois essas substâncias não possuem uma classe de compostos definida e sim um grupo dinâmico de compostos heterogêneos que sofre alterações tanto pela influência do tempo quanto de mudanças provocadas no ambiente. A falta de um controle biológico no processo de síntese definiu-as como macromoléculas de natureza polimérica altamente polidispersa (NARIMOTO, 2006). Dessa forma, a natureza polimérica e sem monômeros das SH faz com que este material não apresente um arranjo estrutural específico (DOBBSS, 2011).

De acordo com Canellas e Santos (2005) por muitos anos foram discutidos pela comunidade científica modelos para explicar a estrutura química das SH com estudos de inúmeros pesquisadores. E, apesar do passar dos anos, ainda não há um modelo estrutural definitivo para explicar totalmente as substâncias húmicas em sua composição química, estrutural, forma e tamanho. Porém, foram apresentados três modelos: o modelo de estrutura macromolecular, que considera as SH um polieletrólito de ácido fraco, defendida por vários autores como Kononova (1982) e Stevenson (1994); o modelo micelar, que considera as SH uma macroestrutura aparente onde as propriedades macromoleculares são derivadas de associações de pequenas espécies moleculares em estruturas micelares, proposto por Wershaw (1993); e por último, o modelo de associação supramolecular de pequenos agregados húmicos, proposto por Piccolo (2002), que redefiniu as SH como uma associação supramolecular de

pequenas moléculas heterogêneas estabilizadas por ligações fracas, que podem ser rompidas por pequenas quantidades de ácidos orgânicos.

Quanto à sua caracterização, as SH são constituídas por ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU), originados a partir de transformações bioquímicas e classificados com base na solubilidade em meio ácido ou alcalino (ROSA *et al.*, 2009). Estas frações fazem parte de um sistema supramolecular extremamente heterogêneo, sendo diferenciadas de acordo com as variações na sua composição química, acidez, grau de hidrofobicidade, e associações de moléculas (JULIO *et al.*, 2013). O fracionamento das frações tem como finalidade aprimorar o entendimento de seu comportamento, viabilizando a quantificação e classificação do material estudado (STEVENSON, 1994; CUNHA *et al.*, 2015; LAFAY, 2016).

O ácido húmico é a fração das SH com massa molecular aparente e relativa mais elevada, sendo formado por uma mistura de ácidos orgânicos alifáticos fracos e aromáticos, o que os torna solúveis em água somente quando em condições alcalinas (CANELLAS; SANTOS, 2005). São menos estáveis em relação a humina, possuem coloração escura, desenvolvido por meio de reações de síntese secundárias de resíduos orgânicos de plantas, animais e microrganismos (FONTANA, 2009; PRIMO *et al.*, 2011; BESEN *et al.*, 2018; SÁ, 2020). Possuem compostos formados por associações, predominando compostos hidrofóbicos estabilizados em pH neutro por forças hidrofóbicas dispersivas (ROCHA, 2014).

Os ácidos fúlvicos também são menos estáveis em relação à humina, pela sua maior solubilidade e mobilidade no solo. São constituídos basicamente por polissacarídeos, aminoácidos e compostos fenólicos, e possui maior reatividade que os AF e AH (SOARES, 2021). Representam a fração das SH que é solúvel em qualquer pH (ácido, neutro e alcalino), possuem moléculas com massa molecular aparente baixa quando comparadas as moléculas dos ácidos húmicos (CANELLAS; SANTOS, 2005). São mais hidrofílicos e possuem maior conteúdo de grupos funcionais (MOTA *et al.*, 2015).

A humina é a fração mais estável, insolúvel em meio alcalino e ácido, possui insensibilidade em meio aquoso, elevada hidrofobicidade e intensa interação com os componentes inorgânicos. Contém compostos lipídicos, estruturas de carboidratos e aromáticos em diferentes proporções (EBELING *et al.*, 2011). É composta em maior quantidade por lignina e é quimicamente mais recalcitrante (TOMASI, 2011). É altamente ligada à fração mineral do solo, sendo a fração mais resistente a decomposição (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; PETTIT, 2004).

A respeito do fracionamento químico, Novotny (2002) afirma que a solubilização das substâncias húmicas em meio alcalino pode estar relacionada à conversão dos grupos ácidos (principalmente carboxílicos e fenólicos) em íons, com subsequente formação de uma dispersão. Porém, é provável que outros mecanismos contribuam com a solubilidade das substâncias húmicas e colóides do solo, e também com a repulsão intramolecular que leva a uma conformação mais “aberta”, facilitando a sua hidratação.

Diferentes métodos e extratores têm sido utilizados para a extração, fracionamento e purificação das substâncias húmicas, porém, alguns métodos têm-se tornados cada vez mais específicos (SCHNITZER, 1991). A Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) considera o NaOH (Hidróxido de sódio), que foi utilizado pela primeira vez em 1919 por Oden, como sendo o reagente mais efetivo na extração dos ácidos húmicos e também das substâncias húmicas, além do também muito utilizado $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (Pirofosfato de sódio).

Das três frações que compõem a matéria orgânica do solo, os ácidos húmicos vem sendo objeto de estudos mais detalhados nos últimos anos, devido a sua facilidade de obtenção por precipitação e também pela maior relação com a identidade do solo, visando conhecer melhor a natureza química, reatividade, arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados presentes, grau de humificação e tamanho da partícula ou peso molecular (FONTANA, 2006).

2.4. Caracterização química e espectroscópica nos estudos das substâncias húmicas

A caracterização das SH pode ser realizada por meio de técnicas espectroscópicas e químicas na identificação dos diferentes compostos húmicos empregados na avaliação das alterações qualitativas e no grau de humificação (CARDOSO, 2013). O estudo espectroscópico da matéria orgânica pode fornecer informações importantes a respeito da caracterização do carbono orgânico do solo (CHRISTENSEN, 2000).

Dentre os métodos disponíveis pode-se destacar: espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis), do infravermelho (IV), e fluorescência de luz visível (STEVENSON, 1982). São utilizadas diferentes regiões do espectro eletromagnético, para obter, a partir da interação da energia com a matéria, informações úteis sobre a estrutura das substâncias e compostos orgânicos, pela interação da energia quantizada (energia eletromagnética) com a matéria. Um espectro é um gráfico de absorção ou emissão de energia

(radiação) contra o comprimento de onda ou a frequência desta radiação (SILVERSTEIN *et al.*, 1987).

2.4.1. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (E_4/E_6)

A técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) se baseia no fato de muitas moléculas absorverem luz ultravioleta ou visível, e a absorbância de uma solução é diretamente proporcional ao comprimento do caminho ótico e à concentração das espécies que absorvem (SKOOG, 2002). Essa técnica atualmente é utilizada principalmente para inferir a razão E_4/E_6 dos materiais húmicos, já que o seu uso para a análise estrutural desses materiais pode ser considerado limitado ante a complexidade das SH, que são pouco definidas e, conseqüentemente, fornecem pouca informação estrutural (CANELLAS; SANTOS, 2005; PRIMO *et al.*, 2011; SILVA, 2017).

A razão E_4/E_6 se refere às absorbâncias em 465 e 665 nm, e utilizada como um indicativo do grau de humificação, maturação e evolução química das SH, e tem correlação direta com a concentração do pH da solução. Além disso, está relacionada com o grau de condensação dos constituintes aromáticos (CANELLAS; SANTOS, 2005; PRIMO *et al.*, 2011; SILVA, 2017).

Kononova (1966) ao encontrar diferentes valores em diferentes solos minerais, postulou que a magnitude do valor da relação E_4/E_6 está relacionada com o grau de condensação dos constituintes aromáticos no processo de humificação, indicando uma relação inversa, onde um baixo valor da razão E_4/E_6 apresenta um alto grau de condensação estrutural e maior número de unidades aromáticas presentes, enquanto um alto valor de E_4/E_6 resultaria em baixa condensação estrutural e maiores proporções de componentes alifáticos (CANELLAS; SANTOS, 2005). Os valores de E_4/E_6 podem vir a apresentar uma forte relação com o conteúdo de C e de O, de acidez total e de grupos COOH (PRIMO *et al.*, 2011).

Entretanto, Chen *et al.* (1977) demonstraram que a relação E_4/E_6 está mais relacionada ao tamanho da partícula ou peso molecular, do que ao grau de condensação das moléculas húmicas. Correlacionaram a relação E_4/E_6 com o conteúdo de C, O, radicais livres, COOH e acidez total. Estes mesmos autores sugerem que a espectroscopia UV-Vis pode ser usada também para estimativa de peso molecular e para cálculos de sua geometria.

2.4.2. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros na região do UV-Vis associados à espectroscopia de fluorescência permitem a caracterização das SH em relação não só ao grau de humificação, mas também a capacidade de complexação e as constantes de dissociação desses materiais (CANELLAS; SANTOS, 2005; PRIMO *et al.*, 2011; SILVA, 2017).

A espectroscopia de fluorescência é um dos principais métodos empregados na caracterização das SH, sendo utilizado como um critério para diferenciá-las com base na natureza química e origem do material analisado (CANELLAS; SANTOS, 2005). Uma intensidade de fluorescência baixa e comprimentos de onda longos, característica típica de AH naturais com independência da origem, podem ser associados a compostos de alto peso molecular que possuem um sistema grande de elétrons π conjugados e anéis aromáticos condensados, substituídos por grupos que atraem os elétrons tais como carbonila e carboxila (SENESI *et al.*, 1991).

O uso da técnica de fluorescência nos estudos sobre SH está apoiado pela presença estável de várias estruturas fluorescentes intrínsecas a molécula húmica e seus precursores, particularmente anéis aromáticos, fenóis e grupos quinona (SENESI *et al.*, 1991). Propriedades óticas advindas da matéria orgânica podem ser analisadas uma vez que este material esteja solubilizado, permitindo que parte da amostra estudada absorva radiação luminosa e, em seguida, reemita parte do que foi absorvido como fluorescência (BUSATO, 2008).

Este fenômeno de fluorescência ocorre em um comprimento de onda de excitação (λ_{ex}) proporcional as transições eletrônicas da estrutura molecular onde elétrons que forem excitados a um estado superior de energia permanecem neste estado por um determinado tempo que permite distinguir as diferentes frações humificadas (SCHARDOSIN, 2018).

A intensidade de fluorescência (IF) aplicada às SH tem como finalidade principal inferir o grau de humificação dessas substâncias, podendo ser obtidas a partir de diferentes tipos de espectros. A espectroscopia de fluorescência é utilizada na diferenciação das frações humificadas do solo, o que se deve às propriedades óticas do material húmico, que consegue absorver a radiação luminosa e reemitir parte dela sob a forma de fluorescência (MILORI *et al.*, 2002). Existem três principais tipos de espectros de fluorescência que podem ser obtidos, sendo: espectros de emissão, excitação e os espectros sincronizados. Consistem na varredura simultânea da faixa espectral nos comprimentos de onda de excitação e emissão (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Segundo Canellas e Santos (2005) para o registro de um espectro de excitação deve-se variar o comprimento de onda da excitação, enquanto o comprimento de onda de observação ideal se mantém constante. Os espectros de excitação das SH apresentam maior resolução que os de emissão e são caracterizados por números de picos e ombros e absorção localizados em três regiões: longo (480-400 nm), intermediário (400-380 nm) e curto (360-300 nm). Os valores da intensidade de fluorescência podem ser correlacionados com os valores da relação E_4/E_6 e acidez total (CANELLAS; FAÇANHA, 2004).

Algumas metodologias têm sido sugeridas na literatura no sentido de aplicar esta técnica para avaliação da humificação das SH. Milori *et al.* (2002) ao excitarem as substâncias a 465 nm, observaram que esta absorção é mais ressonante com estruturas cuja concentração aumenta com o grau de humificação de ácidos húmicos. Logo, os resultados obtidos a partir da área da integração dos espectros de fluorescência resultantes da excitação na região do azul são considerados proporcionais ao grau de humificação. Seus estudos foram realizados com amostras de ácidos húmicos extraídos de diferentes solos brasileiros, sobre condições climáticas distintas e com diferenças texturais e mineralógicas.

Zsolnay *et al.* (1999) estabeleceram que as moléculas ao se tornarem mais condensadas e humificadas exibem uma resposta à fluorescência específica, a qual pode ser associada a sistemas insaturados conjugados e/ou a núcleos aromáticos. Assim, o método proposto por Zsolnay *et al.* (1999) é obtido por um espectro de emissão na faixa de 350 a 650 nm com excitação fixa em 240 nm, onde um maior grau de humificação decorre à aumento do conteúdo de grupamentos fluoróforos e a intensidade do espectro tende a aumentar para regiões de maior comprimento de onda.

E, por fim, na metodologia proposta por Kalbitz *et al.* (1999), os espectros típicos de SH em geral apresentam duas bandas com a intensidade máxima em torno de 360 nm e 470 nm. A partir dessas informações, os autores sugeriram a relação entre as intensidades nesses comprimentos de onda para avaliar o grau de humificação, sendo altos valores do índice relacionados com núcleos aromáticos.

2.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia na região do infravermelho tem sido amplamente utilizada por diversos autores para caracterizar os grupamentos orgânicos presentes na estrutura das

substâncias húmicas e tem fornecido considerável entendimento sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais (BRAVARD; RIGHI, 1991; PICCOLO *et al.*, 1996; STEVENSON, 1982; OLIVEIRA, 2007).

A importância da espectroscopia de IV se dá pelo fato de ser possível obter informações sobre a natureza e a reatividade dos grupos funcionais presentes no material analisado; avaliar os efeitos provocados por modificações químicas, tais como metilação e acetilação; estabelecer a presença ou ausência de impurezas; assim como caracterizar as interações entre os grupos funcionais presentes no material de análise com os metais e/ou pesticidas (STEVENSON, 1994).

Os princípios da espectroscopia de absorção na região do infravermelho são semelhantes aos da espectroscopia na região do ultravioleta-visível, diferenciando-se apenas na região do infravermelho (IV) onde a quantidade de energia é suficiente para provocar somente movimentos vibracionais nas ligações entre os átomos, oferecendo maior quantidade de bandas de absorção e mais definidas (PRIMO *et al.*, 2011).

Espectros no infravermelho de SH resultam da absorção da radiação infravermelha por uma mistura complexa de molécula que são por si próprias multifuncionais. O resultado do espectro de infravermelho contém uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nesta mistura complexa (STEVENSON, 1994).

As posições das bandas num espectro de IV são dadas em número de onda, cuja unidade é o centímetro recíproco (cm^{-1}) e o espectro do infravermelho consiste na representação gráfica da correlação entre a intensidade de absorbância (A) ou transmitância (T) e a energia da radiação de IV (CANELLAS; SANTOS, 2005). A radiação de infravermelho é a parte do espectro eletromagnético entre a região visível e as micro-ondas, e a região de maior interesse para a espectroscopia é de 4000 a 400 cm^{-1} (STEVENSON, 1994).

Com a espectroscopia de infravermelho (IV) pode-se observar as oscilações do eixo (estiramentos) e do ângulo (deformações) das ligações entre os átomos de um grupamento funcional que apresente momento dipolo (diferença de polaridade entre os átomos de uma molécula), fundamentais na caracterização de grupamentos funcionais oxigenados da matéria orgânica (CANELLAS *et al.*, 2001). As atribuições das principais bandas de absorção usualmente observadas nos espectros de IV da matéria orgânica estão demonstradas na Tabela 1 (SCHNITZER; KHAN, 1972; RICE; MACCARTHY, 1991; STEVENSON, 1994).

Tabela 1. Atribuições das bandas de absorção de IV adaptado de Stevenson, 1994

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3400 – 3300	Estiramento axial de O–H de álcoois e/ou de fenóis e/ou de ácidos carboxílicos e N–H em ligação de hidrogênio intermolecular.
2940 – 2840	Estiramento axial simétrico e assimétrico de C–H alifáticos.
1725 – 1720	Estiramento axial de C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas.
1660 – 1630	Estiramento axial de C=O de amidas (banda de amida I), C=O de quinonas e/ou C=O ligados ao hidrogênio de cetonas conjugadas.
1630 – 1600	Estiramento axial de C=C do anel aromático, estiramento axial de C=O ligados ao H de cetonas fortemente conjugadas.
1600 – 1580	Estiramento axial simétrico de COO.
1590 – 1520	Deformação angular de N–H de amidas (banda de amida II) e estiramento axial de C=N.
1500 – 1400	Estiramento axial de C=C do anel aromático.
1400 – 1380	Estiramento axial de C–O de OH fenólico e deformação angular de O–H de fenóis, deformação angular simétrica e assimétrica de C–H, estiramento assimétrico de COO.
1280 – 1220	Estiramento axial de C–O e deformação angular de O–H de ácidos, estiramento C–O de aril-éteres, ésteres e fenóis
1170 – 950	Estiramento axial de C–O de estruturas do tipo polissacarídeo, estiramento axial de Si–O (impurezas do tipo silicato).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Caracterização das áreas de estudo

A turfeira São João da Chapada (SJC) está situada na Serra do Espinhaço Meridional no distrito de São João da Chapada, município de Diamantina-MG, nas coordenadas 18°5'40.47"S 43°47'16.27"O, e a 1.342 m de altitude, enquanto que a vereda está situada dentro do Parque Nacional de Brasília (PNB), no Distrito Federal, nas coordenadas 15°41'23.75"S 48°1'27.28"O, e a 1.082 m de altitude. A figura 1 demonstra a localização das áreas de estudos e a diferença das altitudes.

A turfeira está inserida na Serra do Espinhaço Meridional (SdEM), a qual foi reconhecida pela UNESCO em 2005 como “Reserva da Biosfera Terrestre” (SILVA *et al.*, 2005). A SdEM é um conjunto de elevações, desde os limites dos estados do Piauí/Bahia/Pernambuco ao norte, até a região central de Minas Gerais, estendendo-se por cerca

de 1.200 km (ALMEIDA-ABREU, 1995). Em Minas Gerais se caracteriza por apresentar áreas dissecadas entre superfícies de aplainamento (SILVA *et al.*, 2009a), onde as cabeceiras de drenagem estão preenchidas por turfeiras e constituem nascentes de inúmeros cursos de água de coloração escura (SILVA *et al.*, 2009b).

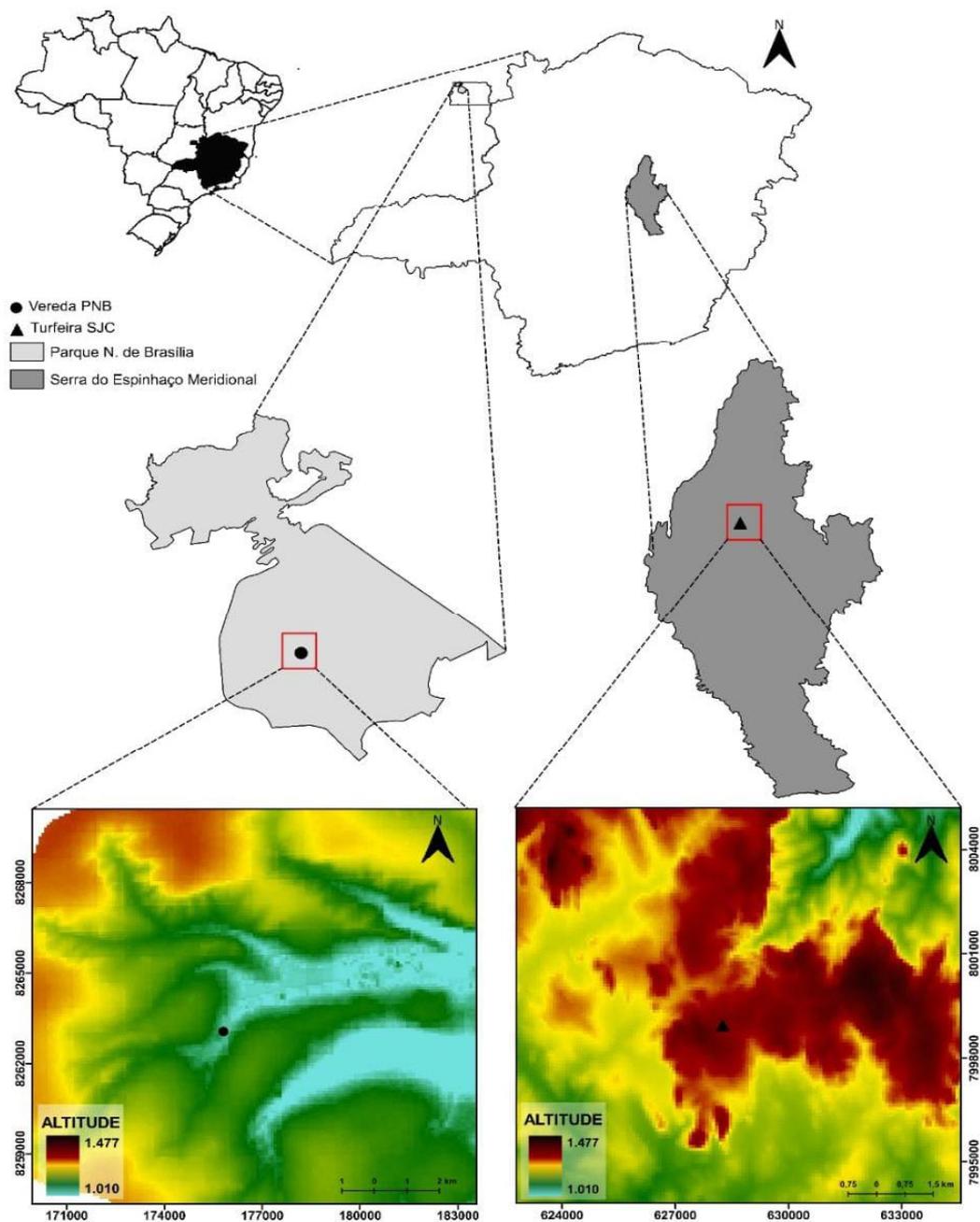


Figura 1. Localização das áreas de estudo: turfeira na Serra do Espinhaço Meridional e vereda no Parque Nacional de Brasília, com suas respectivas altitudes.

Sobre o Parque Nacional de Brasília, onde está localizada a vereda, é uma Unidade de Conservação de Proteção Integral, conforme dispõe a Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000. Sua criação tem o intuito de conservar os mananciais hídricos, bem como manter parte da vegetação em estado de preservação (ALMEIDA *et al.*, 2017). Possui várias espécies representativas da fauna e flora, e mais de 37 nascentes, que são importantes para o abastecimento de água da cidade de Brasília (FERREIRA, 2003).

O clima presente onde se situa a turfeira SJC tem sido caracterizada como tropical de montanha (Cwb), de acordo com a classificação de Köppen, enquanto que o clima atual para o Distrito Federal, onde situa-se a vereda PNB, é caracterizada como clima savânico (Aw), seguindo também a classificação de Köppen. A precipitação média anual onde situa-se SJC é de 1.500 mm (SILVA *et al.*, 2005), enquanto para PNB é de 1.600 mm (ICMBio, 1998).

A litologia basal da turfeira SJC é a Formação São João da Chapada, correspondendo ao Grupo Guinda, composta em sua maioria por quartzitos, mas também xistos verdes e filitos hematíticos (KNAUER, 2007). O Parque Nacional de Brasília pertence ao Grupo Paranoá, que representa uma sequência deposicional, com espessura da ordem de 1.600 m, limitada por superfícies de discordância que o separam do Grupo Araí, na base, e do Grupo Bambuí, no topo (FARIA, 1995). Dentro dos limites do parque, Freitas-Silva e Campos (1993) o dividiram em grandes litofácies constituídas, principalmente, por Ardósia na base e Metarritmito no topo, com intercalações de materiais argilosos, siltosos e arenosos.

Os solos orgânicos preenchem os extensos depósitos de turfeiras localizados nas depressões da Serra do Espinhaço Meridional; no entanto, os Neossolos são a classe de solo predominante nas bacias hidrográficas que circundam as turfeiras (HÓRAK-TERRA, 2014). De acordo com Silva (2005), Neossolo Litólico Distrófico típico, Neossolo Quartzarênico Hidromórfico típico e Neossolo Quartzarênico Órtico típico são os mais frequentes na região. Já em PNB, as principais classes de solos verificadas são: Latossolos Vermelho e Vermelho-Amarelo (cerca de 38%), Cambissolos (cerca de 22%) e Solos Hidromórficos (RAMOS, 1995). Estes últimos, provavelmente Organossolos e Gleissolos, estendem-se por 7% do Parque e relacionam-se às áreas com lençol freático raso, sobretudo, ao longo dos fundos dos vales (HOROWITZ, 2003).

As turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional (MG) são colonizadas principalmente pelas fitofisionomias do Bioma Cerrado denominadas Campo Limpo Úmido (CLU) e Floresta Estacional Semidecidual (FES) (SILVA *et al.*, 2005). O CLU é formado predominantemente

por espécies herbáceas, adaptadas às condições de drenagem deficiente (MUNHOZ; FELFILI, 2008). As FES formam ilhas que são popularmente chamadas de “Capões de Mata”, constituídas por espécies de hábito arbóreo-arbustivo e ocorrem espaçadamente na turfeira (HORÁK *et al.*, 2011).

A flora do PNB é também típica do Bioma Cerrado, e possui várias fitofisionomias deste bioma tais como Mata de Galeria, Mata Seca, Cerrado *Sensu Stricto*, Campo Sujo e Campo Limpo. No entanto, há também áreas com reflorestamento, solo exposto e área com invasão de *Trembleya parviflora* (Don) Cogn. (Melastomataceae) (FERREIRA, 2003). O Cerrado *Sensu Stricto* é a fitofisionomia predominante, ocupando cerca de 39% da área do Parque (ROVERATTI, 2008).

3.2. Amostragem dos testemunhos

Os testemunhos SJC e PNB foram amostrados com auxílio de um vibrotestemunhador construído segundo os trabalhos de Martin *et al.* (1995) até a profundidade de 250 cm. Este vibrotestemunhador consiste de um tripé, um motor de 3,4 HP e 3.600 RPM com cerca de 1.000 vibrações por minuto, um mangote e uma abraçadeira. Para coleta de cada testemunho, um tubo de alumínio (3” de diâmetro e 1/8” de espessura) foi acoplado ao vibrotestemunhador, posicionado verticalmente no solo e, por meio das vibrações, penetrou no solo sem causar grandes perturbações.

O tubo de alumínio contendo o material de SJC foi levado ao Laboratório de Pesquisa Multiusuário dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - LIPEMVALE/UFVJM/Campus Diamantina, e o tubo contendo o material de PNB foi levado ao Laboratório de Solos do Instituto de Ciências Agrárias - ICA/UFVJM/Campus Unaí para posterior abertura com uma serra circular, descrição e seccionamento das amostras de solo.

O testemunho da turfeira SJC foi coletado em uma área de Campo Úmido (vegetação mais aberta). E o testemunho da vereda PNB foi coletado em uma Mata de Galeria (vegetação mais fechada), onde o estrato arbóreo é bem desenvolvido e apresenta uma estrutura florestal bem definida.



Figura 2. A e B. Turfeira São João da Chapada. B. Coleta do testemunho SJC com uso do vibrotestemunhador. C e D. Vereda Parque Nacional de Brasília. D. Coleta do testemunho PNB também com uso do vibrotestemunhador.

Para a turfeira SJC, seguem as seguintes amostras seccionadas: SJC1 (0-40 cm), SJC2 (40-80 cm), SJC3 (80-120 cm), SJC4 (120-160 cm), SJC5 (160-190 cm) e SJC6 (190-220 cm). Para a vereda PNB, seguem as seguintes amostras seccionadas: PNB1 (0-40 cm), PNB2 (40-80 cm), PNB3 (80-120 cm), PNB4 (120-160 cm), PNB5 (160-200 cm) e PNB6 (200-240 cm). A amostra PNB5 apresentou uma descontinuidade por conta da deposição um fragmento vegetal preservado (180-190 cm), conforme observado na Figura 4.



Figura 3. Testemunhos da vereda do Parque Nacional de Brasília (PNB) e da turfeira de São João da Chapada (SJC) após a abertura dos tubos de alumínio e expostos para a realização da descrição estratigráfica. A e B. Testemunhos PNB. B. Parte superior do testemunho PNB. C, D e E. Testemunhos SJC. D. Parte superior do testemunho SJC. E. Intervalo 20 a 40 cm de SJC.

3.3. Descrição e conteúdo dos testemunhos

O testemunho da turfeira SJC apresentou um total de 06 horizontes, do topo para a base: Ho (0-10 cm); Hdo (10-23 cm); Hdo2 (23-35 cm); Hd (35-148 cm); Hd2 (148-243 cm) e Hd3 (143-250 cm). E o testemunho da vereda do PNB apresentou 07 horizontes, do topo para a base: Ho (0 -16,5 cm); Hdo (16,5-70 cm); Hd (70-87 cm); Hd2 (87-117,5 cm); Hd3 (117,5-178 cm); 2Hd (190 -212,5 cm); e C (212,5-250 cm).

Para a definição dos horizontes foram utilizados o Manual técnico de pedologia do IBGE (IBGE, 2015) e o Manual de descrição e coleta de solo no campo (SANTOS *et al.*, 2015). O conteúdo foi descrito morfológicamente no que se refere aos estágios de decomposição da matéria orgânica (fíbrico, hêmico ou sáprico), a textura dos constituintes minerais e a presença de fragmentos preservados (raízes e fragmentos de madeira).

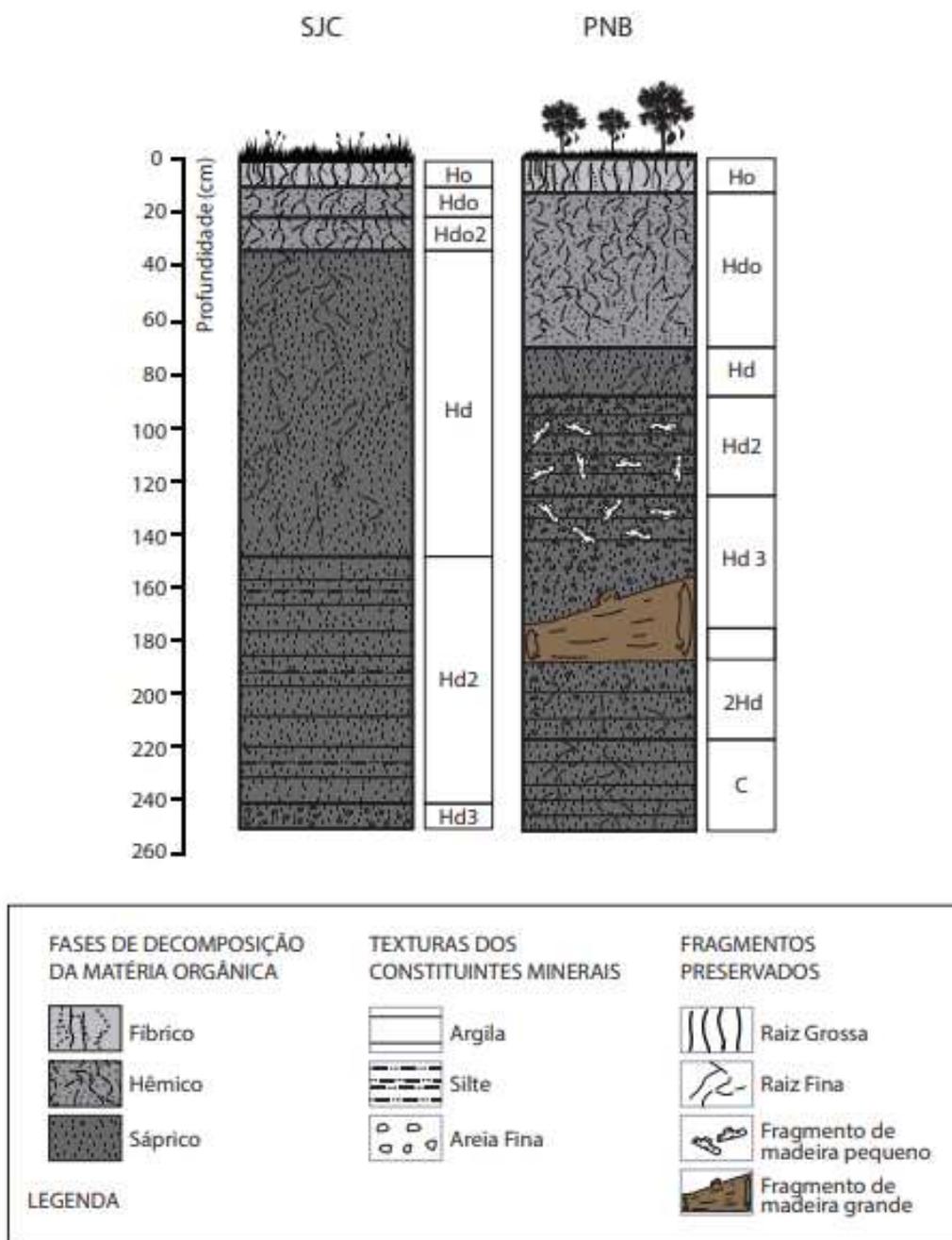


Figura 4. Descrição dos horizontes e conteúdo dos testemunhos do solo da turfeira SJC e da vereda PNB.

O perfil da turfeira SJC apresentou apenas horizontes orgânicos, enquanto a vereda PNB apresentou 1 horizonte mineral. A descrição dos horizontes e conteúdo estão representados na Figura 4. Em relação aos horizontes do perfil da turfeira SJC, o fibrício Ho (0-10 cm) é constituído por muitas raízes grossas e finas, facilmente identificadas e pouco decompostas. Os horizontes hêmicos, Hdo (10-23 cm) e Hdo2 (23-35 cm), apresentaram as mesmas

características de Ho, porém com a matéria orgânica já em estágio mais avançado de decomposição. Os horizontes sápricos, Hd (35-148 cm), Hd2 (148-243 cm) e Hd3 (243-250 cm), apesar de todos apresentarem uma matéria orgânica bem mais decomposta, nos estágios mais avançados, algumas características encontradas permitiram uma separação entre eles. O horizonte Hd (35-148 cm) diferencia-se dos demais principalmente por apresentar alto teor de raízes finas. O horizonte Hd2 (148-243 cm) tem presença de material argiloso e um pouco de silte. E em Hd3 (143-250 cm) também há incremento de material argiloso e siltoso, porém, se difere de Hd2 pela presença de areia fina.

Sobre os horizontes do perfil da vereda PNB, o fábriço Ho (0-16,5 cm) é constituído por uma matéria orgânica bastante consistente e apresenta raízes grossas e médias, facilmente identificadas e pouco decompostas. Apresenta apenas um horizonte hêmico, o Hdo (16,5-70 cm), com presença de raízes muito pequenas e finas, e também com a matéria orgânica já em estágio de decomposição. Os horizontes sápricos, Hd (70-87 cm), Hd2 (87-117,5 cm), Hd3 (117,5-178 cm) e 2Hd (190-212,5 cm), apesar de todos apresentarem uma matéria orgânica bem mais decomposta, apresentam algumas características peculiares que os diferem. O horizonte Hd (70-87 cm) tem presença de raízes pequenas e muito finas e matéria orgânica com consistência mais macia/pastosa em comparação com os horizontes anteriores. O horizonte Hd2 (87-117,5 cm) se difere do Hd pelo incremento de areia fina e argila e presença de fragmentos de madeira pequeno. O horizonte Hd3 (117,5-178 cm), é um horizonte irregular, pois apresenta um fragmento de madeira grande e preservado na base (em 180-190 cm). Este horizonte também apresenta pequenos fragmentos de madeira (principalmente na parte superior), e um maior incremento de argila e areia fina. O horizonte 2Hd (190-212,5 cm) apresenta incremento de argila, porém, bem menor que nos horizontes Hd3 e Hd2; além disso há um pequeno incremento também de areia fina e raízes pequenas e finas. Por fim, o horizonte mineral, C (212,5-250 cm) apresenta um incremento de raízes finas e muito finas.

3.4. Fracionamento da matéria orgânica

O fracionamento químico da matéria orgânica foi realizado de acordo com o método sugerido pela Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas (IHSS), com algumas modificações. Primeiramente as amostras de solos foram secas em estufa a 60°C, destorroadas e pulverizadas com auxílio de grau e pistilo. Logo após, pesou-se 1,0 g das amostras em tubos

de centrífuga de 15 mL e adicionou-se 10 mL de uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ [razão solo-solução 1:10 (m/v)]. Esses tubos foram agitados por 1 minuto em um agitador vórtex e para a separação das substâncias húmicas das huminas, centrifugados por 20 minutos a uma rotação de 2000 rpm. Esse processo foi repetido até a extração total de toda matéria orgânica solúvel. As huminas foram lavadas com água destilada por três vezes, e secas em estufa por 48 horas a 60°C.

Para a separação dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF), foi feita a acidificação das substâncias húmicas ajustando-se o valor de pH das soluções entre 1,0 e 2,0 com uma solução de HCl 6,0 mol L⁻¹ com o auxílio de uma pipeta pasteur e posterior centrifugação por 20 minutos a 2000 rpm. Após esse processo, separou-se o sobrenadante (AF) do precipitado (AH). Todas as frações húmicas foram encaminhadas para Universidade de Brasília para a obtenção de seus valores de carbono pela técnica de dicromatometria (YEOMANS; BREMNER, 1988), utilizando-se dicromato de potássio como oxidante e sulfato ferroso amoniacal para determinar o equivalente em carbono em cada fração. Logo após a obtenção dos valores de C, foram estabelecidos indicadores de qualidade calculados de acordo com a interpretação do fracionamento proposta por Labrador Moreno (1996) e descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Indicadores de qualidade baseados nos teores de carbono das frações húmicas dos solos de acordo com Labrador Moreno (1996).

Índice	Avaliação
C_{AH}/C_{AF}	É um indicador de condensação da matéria orgânica solúvel. Valores normais superiores a 1. Valores inferiores podem indicar evolução limitada da matéria orgânica devido a razões edáficas ou de manejo; aportes recentes de matéria orgânica.
$C_{HUM}/(C_{AH}+C_{AF})$	Indica a estabilidade estrutural da matéria orgânica. Quanto mais elevado o valor melhor. Esse índice deve ser avaliado mais pela sua evolução do que pelos valores absolutos em si.
$C_{AH}+C_{AF}+C_{HUM}/C_{TOTAL}$	Avalia o grau de humificação da matéria orgânica do solo. Valores normais entre 65 a 92% (solos minerais). Valores inferiores podem indicar: Resíduos orgânicos recém adicionados aos solos que ainda não tiveram tempo para evoluir. Valores superiores indicam solos empobrecidos sem aporte de matéria orgânica.

C_{TOTAL} : carbono total; C_{AF} : carbono na fração ácido fúlvico; C_{AH} : carbono na fração ácido húmico; e C_{HUM} : carbono na fração humina.

3.5. Extração e purificação dos Ácidos Húmicos das amostras de solo

Os ácidos húmicos foram extraídos das amostras de solos utilizando-se o mesmo procedimento descrito no tópico 3.4, porém, desta vez, eles tiveram seus valores de pH ajustados à 7,0 e foram imediatamente transferidos para sacolas feitas com papel celofane tipo PT 35 gr que foram acondicionadas em bandejas com 5L de água destilada para realização do processo de diálise. A água da diálise foi trocada duas vezes ao dia onde se mediu a condutividade da solução até quando se observou que a condutividade da água da diálise era a mesma da água destilada. Após o processo de diálise, os ácidos húmicos foram congelados, secos por liofilização e utilizados nas análises descritas posteriormente.

3.6. Análises químicas e espectroscópicas para a caracterização dos ácidos húmicos (AH)

As análises para caracterização dos AH foram realizadas nos laboratórios de Química e Fertilidade do Solo e na Central Analítica da Universidade de Brasília (CAIQ) da Universidade de Brasília (UnB). Foram realizadas as análises de acidez total, carboxílica e fenólica, além de determinações nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis) e infravermelho (IV).

3.6.1. Acidez total

A acidez total foi determinada pelo método do hidróxido de bário $[Ba(OH)_2]$, com titulação do excesso com HCl conforme Schinitzer & Gupta (1965), onde 50 mg de AH juntamente com 50 mL de solução de hidróxido de bário $(Ba(OH)_2)$ $0,125 \text{ mol L}^{-1}$ foram submetidos à agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel de filtro comum, o resíduo foi lavado com água e o filtrado titulado potenciométricamente com uma solução padrão de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. O ponto de equivalência foi determinado em pH 8,4.

A acidez total foi calculada pela equação:

$$(VA1-VA2) \times CB \times 1000/mAH \text{ (equação 1)}$$

Em que: VA1 = volume usado para titulação do Branco; VA2 = volume usado para titulação da amostra; CB = concentração da base (mol/L) (0,05) e mAH = massa de AH em mg (50).

3.6.2. Acidez carboxílica e fenólica

A acidez carboxílica foi determinada pelo método do acetato de cálcio $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, com titulação do excesso com NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ conforme Schinitzer & Gupta (1965), onde 50 mg de AH juntamente com 50 mL de solução $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de cálcio $[\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ foram submetidos à agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi filtrada em papel de filtro comum, e o filtrado foi titulado potenciométricamente com uma solução padrão de NaOH $0,100 \text{ mol L}^{-1}$. O ponto de equivalência foi determinado em pH 9,8.

A acidez carboxílica foi calculada pela equação 2:

$$(\text{VB1}-\text{VB2}) \times \text{CB} \times 1000/\text{mAH} \text{ (equação 2)}$$

Em que: VB1 = volume usado para titulação do Branco; VB2 = volume usado para titulação da amostra; CB = concentração da base (mol/L) (0,2) e mAH = massa de AH em mg (50).

A acidez fenólica foi determinada pela diferença da acidez total com a carboxílica.

3.6.3. Espectroscopia de absorção no infravermelho

Para a obtenção dos espectros de Infravermelho foi pesado cerca de 1,0 mg das amostras de AH e homogeneizadas com 150 mg de brometo de potássio (KBr) seco com auxílio de almofariz e pistilo. Com estas misturas foram feitas pastilhas utilizando aparelho de prensa hidráulica. Os espectros foram obtidos no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} utilizando o espectrofotômetro Varian 640-IR.

3.6.4. Espectroscopias de absorção no ultravioleta visível: relação E_4/E_6 e índice de fluorescência

Para a obtenção dos espectros na região ultravioleta-visível (UV-Vis), o preparado da amostra foi o mesmo para a relação E_4/E_6 e o índice de fluorescência, realizado conforme Chen (1977), por meio da solubilização de 2,0 mg de AH em 9,0 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com 1,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ajustadas para o pH 8.

A relação E_4/E_6 foi feito com um espectrofotômetro Varian modelo Cary 5000. Realizaram-se as leituras de absorvância nos comprimentos de onda de 465 nm (E_4) e de 665 nm (E_6), e com esses valores calculou-se a razão E_4/E_6 . Para a obtenção do índice de fluorescência utilizou-se um espectrofluorímetro Horiba modelo Fluorolog, através do método de espectroscopia de emissão com excitação na região do azul (465 nm) e com a faixa de varredura de 485 nm a 800 nm, sendo essas condições experimentais para excitação da fluorescência as mesmas indicadas por Milori *et al.* (2002) com pequenas modificações.

3.7. Análise estatística

Foi realizado análise de variância (ANOVA) para todas as variáveis estudadas. Para as análises de fracionamento da matéria orgânica e da caracterização dos materiais húmicos foram avaliados seis tratamentos com três repetições, utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC).

Todos os dados quantitativos (fracionamento, índices de qualidade, acidez e E_4/E_6) foram analisados com o emprego do programa estatístico SISVAR (FERREIRA, 2011) e as diferenças entre as médias dos tratamentos comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Distribuição do carbono nas frações das substâncias húmicas

Os resultados da análise do teor de carbono total (C_{TOTAL}) e das frações húmicas dos solos (C_{AF} , C_{AH} e C_{HUM}) dos dois perfis estudados estão apresentados na Tabela 3. Pode-se observar que em relação ao C_{TOTAL} , a vereda PNB apresentou média mais elevada (438,49 g kg⁻¹), quando comparada ao valor médio obtido para a turfeira SJC (367,12 g kg⁻¹). Todas as profundidades analisadas apresentaram diferenças significativas para cada perfil, e o maior valor determinado na turfeira é visto na profundidade 40-80 cm (SJC2) com média de 420,95 g kg⁻¹, enquanto que o maior valor na vereda é visto em 0-40cm (PNB1), com média de 500,79 g kg⁻¹.

Tabela 3. Teor de carbono total e nas frações húmicas dos solos da turfeira SJC e vereda PNB. Os valores descritos na tabela representam a média dos tratamentos mais ou menos os desvios padrão. Médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Amostras	Profundidade (cm)	g kg^{-1}			
		C _{TOTAL}	C _{AF}	C _{AH}	C _{HUM}
SJC1	0-40	366,52 ± 3,34 (C)	46,48 ± 0,83 (D)	93,56 ± 1,07 (B)	163,36 ± 0,65 (A)
SJC2	40-80	420,95 ± 3,84 (A)	52,76 ± 0,84 (C)	105,04 ± 1,08 (A)	166,55 ± 0,66 (A)
SJC3	80-120	326,60 ± 2,98 (F)	68,45 ± 2,54 (B)	107,73 ± 2,71 (A)	121,93 ± 3,11 (D)
SJC4	120-160	355,63 ± 3,24 (D)	78,63 ± 3,20 (A)	110,53 ± 8,32 (A)	128,10 ± 1,60 (C)
SJC5	160-190	384,66 ± 3,51 (B)	67,00 ± 2,51 (B)	105,40 ± 4,87 (A)	142,32 ± 1,64 (B)
SJC6	190-220	348,37 ± 3,18 (E)	67,85 ± 2,51 (B)	96,79 ± 2,69 (B)	106,37 ± 3,97 (E)
PNB1	0-40	500,79 ± 4,57 (A)	71,97 ± 0,99 (B)	113,69 ± 1,07 (B)	164,42 ± 0,65 (E)
PNB2	40-80	399,18 ± 3,64 (E)	78,58 ± 2,64 (A)	131,86 ± 4,74 (A)	147,82 ± 1,60 (F)
PNB3	80-120	391,92 ± 5,57 (F)	49,81 ± 1,84 (E)	73,30 ± 1,85 (D)	188,63 ± 5,05 (C)
PNB4	120-160	464,50 ± 4,23 (B)	51,73 ± 1,92 (DE)	81,41 ± 2,05 (C)	217,06 ± 5,84 (A)
PNB5	160-200	446,36 ± 4,07 (C)	66,16 ± 4,80 (C)	133,70 ± 4,81 (A)	201,49 ± 0,80 (B)
PNB6	200-240	428,21 ± 3,90 (D)	55,38 ± 0,88 (D)	110,14 ± 1,13 (B)	174,84 ± 0,69 (D)

C_{TOTAL}: carbono total; C_{AF}: carbono na fração ácido fúlvico; C_{AH}: carbono na fração ácido húmico; C_{HUM}: carbono na fração húmica.

Para a turfeira SJC, o conteúdo de carbono orgânico dos solos é mais elevado na fração húmica (C_{HUM}) e em todas as profundidades, com média de 138,10 g kg⁻¹. A fração ácido húmico (C_{AH}) dos solos de SJC apresentou teores de carbono orgânico maiores que os determinados na fração ácido fúlvico (C_{AF}), e em todas as profundidades, com médias de 103,17 g kg⁻¹ e 63,53 g kg⁻¹, respectivamente. Em PNB a fração ácido húmico (C_{AH}) também

apresentou conteúdos maiores que na fração de ácido fúlvico (C_{AF}) em todas as profundidades, com médias de $107,35 \text{ g kg}^{-1}$ e $62,27 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente.

Para a vereda PNB, também foi verificado os maiores teores de carbono orgânico na fração humina (C_{HUM}), com média de $182,38 \text{ g kg}^{-1}$, valor mais elevado que o da turfeira SJC, com $138,10 \text{ g kg}^{-1}$. Essa diferença deve-se principalmente às diferentes condições do ambiente de formação, relacionada principalmente ao clima. A temperatura média anual pode interferir na decomposição da matéria orgânica do solo (DAI *et al.*, 2002), onde ambientes sob climas mais quentes, como o verificado na vereda PNB (caracterizado como clima savânico, Aw), os maiores teores de carbono orgânico na fração humina resultam do aumento da temperatura favorecendo a oxidação e, portanto, a decomposição da matéria orgânica (SILVA *et al.*, 2019).

De maneira geral, a maior parte da matéria orgânica nesses solos orgânicos foi encontrada na forma de humina e de AH. Resultados semelhantes também foram encontrados por Ebeling (2010) em Organossolos do Rio de Janeiro, Maranhão e Paraná, onde o autor verificou que o C_{AF} correspondeu somente a 6% do C total determinado. Os maiores valores de C_{HUM} em PNB são vistos em 120-160 cm (PNB4) e 160-200 cm (PNB5), onde o material orgânico foi classificado como sáprico (Figura 4), o que corrobora com a inferência de um material mais decomposto. Os menores teores de carbono observados nas frações C_{AF} e C_{AH} estão relacionados com o fato de possuírem menor peso molecular e serem menos estáveis, podendo ser mais facilmente mineralizados, translocados para camadas subsuperficiais ou polimerizados, o que conseqüentemente diminui seus teores no solo (VALLADARES *et al.*, 2011).

O predomínio da humina em ambientes hidromórficos pode ser atribuído ao processo de humificação direta dos tecidos lignificados modificados por demetilação, uma vez que os mecanismos de insolubilização e de neossíntese microbiana são bastante reduzidos (KONONOVA, 1982; ORLOV, 1985; TAN, 2003). A presença de humina herdada, formada em períodos anteriores e preservada em ambientes desfavoráveis à atividade microbiana plena, como o das turfeiras e também veredas, pode também explicar o predomínio de C na fração humina (MILORI *et al.*, 2002; TAN, 2003). E os polifenóis (ceras, cutinas, etc) da matéria orgânica resiliente da vegetação que coloniza esses ambientes oligotróficos vão sendo humificados e se acumulando na forma de humina (BREEMEN & BUURMAN, 2002).

Ebeling (2010) ao estudar 8 perfis de Organossolos em locais com variação no clima (temperatura, umidade e precipitação), também verificou que a maior parte do carbono se

encontra na fração humina, com valor médio de 111,94 g kg⁻¹ de C_{HUM}. Em concordância, outros estudos de caracterização de Organossolos de diferentes regiões do Brasil (VALLADARES *et al.*, 2007; FONTANA *et al.*, 2010; EBELING *et al.*, 2013; SOARES, 2015; LOSS *et al.*, 2015) e em Organossolos da SdEM (SILVA *et al.*, 2009a) também observaram valores de C_{HUM} maiores que nas demais frações.

Entretanto, no estudo de Ebeling *et al.* (2013), onde avaliaram a distribuição das frações húmicas em 11 (onze) perfis de Organossolos de diferentes regiões altimontanhas e planaltos, e em ambientes de várzeas e de planícies litorâneas, o teor de C indicou predomínio na fração AH nos solos de regiões altimontanas e ambientes de planalto (C_{AH} de 22,1 g kg⁻¹ a 153,7 g kg⁻¹). Possivelmente, o clima mais frio das regiões altimontanas, aliado a uma melhor fertilidade, são os principais fatores que favoreceram a formação desta fração em detrimento das frações AF e HUM. No entanto, teores mais elevados de AH torna os Organossolos mais susceptíveis aos processos de subsidência. Já nos ambientes de várzeas e de planícies litorâneas, houve maior formação do C na fração humina (C_{HUM} de 79,2 a 267,2 g kg⁻¹), que é a fração das SH mais resistente à decomposição. Em comparação com os resultados deste estudo, tanto a vereda PNB (ambiente de várzea) quanto a turfeira (ambiente altimontano), o teor de C nas frações húmicas foi maior, seguida da fração de ácido húmico e ácido fúlvico.

4.2. Indicadores de qualidade da matéria orgânica

As Figuras 5, 6 e 7 apresentam os indicadores de qualidade segundo a interpretação proposta por Labrador Moreno (1996). O predomínio de C_{AH} em relação ao C_{AF} culminou em valores do índice de condensação (relação C_{AH}/C_{AF}) maiores que 1, com média de 1,67 para SJC e média de 1,72 para PNB (Figura 5).

Em solos minerais tropicais, normalmente esta razão é inferior a 1 devido à menor intensidade do processo de humificação, ou seja, condensação e síntese, que são atribuídas à intensa mineralização dos resíduos e ao baixo conteúdo de bases trocáveis, restringindo a atividade biológica nos solos mais intemperizados (CANELLAS *et al.*, 2002). Quanto mais alta essa relação, maior será o grau de polimerização e, portanto, apresentando uma matéria orgânica solúvel mais condensada (CANELLAS; SANTOS, 2005). No entanto, conforme pode-se perceber nos solos da turfeira SJC e da vereda PNB esses valores estão acima da unidade, representando que a matéria orgânica presente está em avançado grau de condensação.

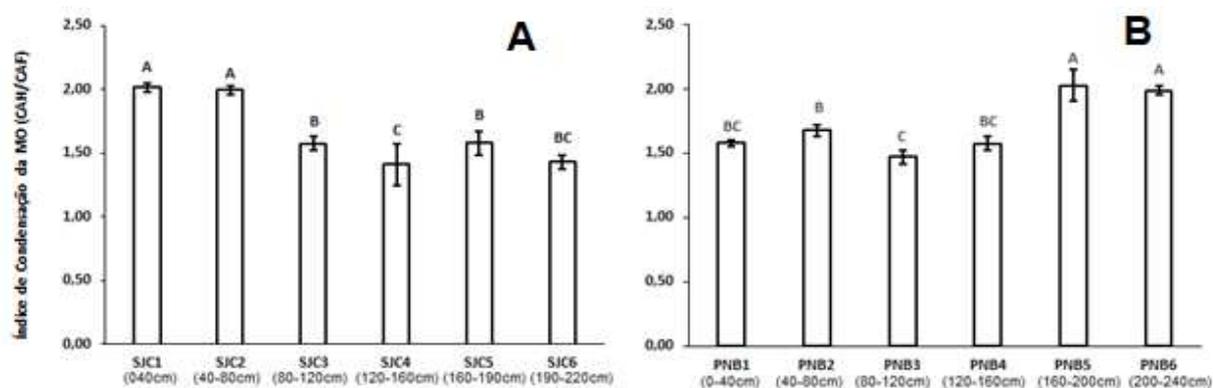


Figura 5. Índice de condensação (relação C_{AH}/C_{AF}) dos solos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$).

É possível observar que para a turfeira SJC, as profundidades que apresentaram os maiores índices de condensação foram as profundidades mais superficiais 0-40 cm (SJC1) e 40-80 cm (SJC2), com 2,01 e 1,99, respectivamente. Já para a vereda PNB as amostras mais profundas 160-200 cm (PNB5) e 200-240 cm (PNB6) se destacam em relação as demais profundidades, com valores superiores, com 2,02 e 1,99, respectivamente, demonstrando maior grau de condensação da matéria orgânica do solo. Os menores valores do índice de condensação nas camadas mais superficiais da vereda PNB podem ser devidos à maior intensidade do processo de oxidação (maior aeração), o que pode favorecer a formação de ácidos fúlvicos (VALLADARES *et al.*, 2008), e se o valor de C_{AF} aumenta, conseqüentemente a relação C_{AH}/C_{AF} diminui.

Conceição (1989), estudando solos hidromórficos com elevados teores de matéria orgânica (Organossolos e Gleissolos Distróficos), constatou que nos solos orgânicos a razão C_{AH}/C_{AF} variou de 2,1 em superfície até 1,6 em profundidade. Fontana (2006) verificou uma grande variação para a relação C_{AH}/C_{AF} em 11 perfis de Organossolos de diferentes regiões do Brasil (São Paulo, Minas Gerais, Distrito Federal, Alagoas, Rio de Janeiro, Mato Grosso do Sul, Rio Grande do Sul e Santa Catarina), com valores entre 1,91 a 16,94, e média de 6,14.

Horák-Terra *et al.* (2022b) estudando solos hidromórficos com altos teores de matéria orgânica da vereda Primavera no Noroeste de Minas, em Bonfinópolis de Minas (MG), encontraram médias do índice de condensação para dois perfis (PP - perfil preservado localizado à montante e classificado como Organossolo Háptico; AP - perfil antropizado à

jusante da vereda e classificado como Gleissolo Melânico) muito próximas, com $1,48 \pm 0,16$ para PP (variando entre 1,15 e 1,75) e $1,47 \pm 0,31$ para AP (variando entre 0,93 e 1,76).

No estudo de Araújo *et al.* (2022) sobre a qualidade da matéria orgânica de solos minerais de áreas do bioma Cerrado com diferentes níveis de preservação, os resultados encontrados para o índice de condensação, foi maior para a área preservada, com média de $1,63 \pm 0,175$ e a área degradada média de $1,25 \pm 0,26$.

Os valores obtidos através da razão $[C_{HUM}/(C_{AH}+C_{AF})]$ indicam estabilidade estrutural da matéria orgânica (Figura 6). Quanto maior o valor, maior será a estabilidade estrutural da matéria orgânica (LABRADOR MORENO, 1996). Para a turfeira SJC a profundidade que apresentou maior estabilidade estrutural foi 0-20 cm (SJC1), com razão de 1,17. E, a profundidade com menor estabilidade estrutural foi 190-220 cm (SJC6), com razão de 0,65.

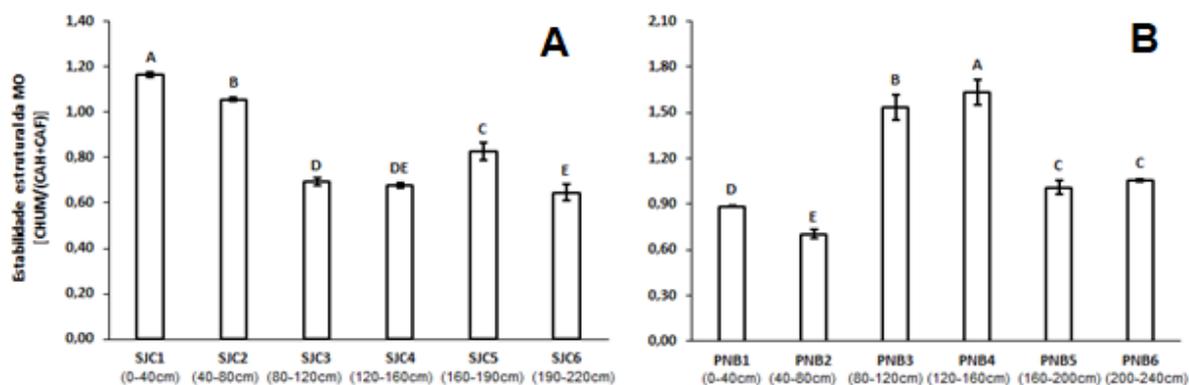


Figura 6. Estabilidade estrutural da matéria orgânica $[C_{HUM}/(C_{AH}+C_{AF})]$ dos solos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Para a vereda a profundidade 120-160 cm (PNB4) apresentou o maior grau de estabilidade estrutural, com razão de 1,63, e em 40-80 cm (PNB2), o menor grau, com razão de 0,70. Comparando os dois ambientes estudados, a vereda PNB apresentou uma maior estabilidade estrutural da matéria orgânica, pois a razão média foi de 1,14, enquanto que a turfeira SJC apresentou uma média de 0,85. A quantidade de carbono pode ter interferência neste resultado, pois o solo que apresentou maior quantidade de C_{TOTAL} foi a vereda PNB.

No estudo da vereda Primavera no noroeste de Minas (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b), os autores encontram valores muito superiores com referência a estabilidade estrutural da matéria orgânica quando comparado aos obtidos para SJC e PNB, com valores médios de $40,21 \pm 11,42$ para a vereda PP (variando entre 25,06 e 57,14) e $36,84 \pm 3,99$ para a vereda

AP (variando entre 28,92 e 42,13), indicando Organossolos com elevada estabilidade estrutural. Araújo *et al.* (2022) também encontraram uma alta estabilidade estrutural, a área preservada teve média de $38,74 \pm 1,85$ e a área degradada média de $29,65 \pm 4,38$.

É importante relacionar a contribuição da vegetação dos ambientes de estudo, principalmente nas camadas mais superficiais, pois ela pode interferir na qualidade da matéria orgânica. Embora turfeira SJC e vereda PNB estejam inseridas no mesmo bioma (Cerrado), a vegetação de ambas possui inúmeras peculiaridades que as diferem. O perfil da turfeira SJC foi coletado em um Campo Limpo Úmido, e, portanto, recebe a influência principalmente de plantas herbáceas com espécies adaptadas a condições de drenagem pobre (MENDONÇA FILHO, 2005; MUNHOZ E FELFILI, 2008), e influência dos aglomerados florestais tratados como “Capões” (HORÁK-TERRA *et al.*, 2014). Em contrapartida, o perfil da vereda PNB foi coletado dentro de uma mata de galeria, e com uma vegetação regional (no entorno) mais xérica, com mais característica de Cerrado *stricto sensu*. Farias *et al.* (2008) definiram 11 classes de fitofisionomia para a vegetação do Parque, onde duas delas foram enquadradas como formações florestais (Mata de Galeria e Cerradão). As Matas de Galeria estão localizadas ao longo dos córregos e ribeirões e podem ser inundáveis, onde estão os Gleissolos e Organossolos, com vegetações arbóreas e presença de buriti (*Mauritia flexuosa*) (VIANA, 2022).

Dessa forma, a cobertura vegetal de PNB (mata de galeria), pode ter contribuído para os resultados da estabilidade estrutural, onde as camadas mais superficiais são menos estáveis, por apresentar maior aporte de resíduos vegetais na superfície do solo. Uma elevada adição de resíduos nem sempre pode estar diretamente relacionada à incorporação a curto prazo do C na MOS, pois a presença de altas concentrações de hemicelulose e lignina e outros polifenóis, especialmente em plantas mais antigas, podem inibir a ação microbiana, retardando o processo de decomposição dos resíduos vegetais (RANGEL, 2006). O recente aporte de material orgânico e a formação das SH levam à maior proporção de compostos de menor estabilidade, apresentando assim maior facilidade de degradação do material e maior ciclagem de nutrientes, principalmente de N (COELHO, *et al.*, 2013).

Entretanto, os ambientes de estudo sofreram inúmeras mudanças ao longo da evolução, sendo submetidos a várias alterações na paisagem. Horák-Terra *et al.* (2014) estudaram 5 testemunhos coletados em turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional, onde um deles é da turfeira SJC, o qual refletiu uma maior frequência de alterações nas condições ambientais responsáveis pela preservação (de seco para úmido) ou (de úmido para seco) de restos vegetais.

Viana (2022) estudou os atributos morfológicos, físicos e químicos, a composição elementar e isotópica do mesmo testemunho da vereda PNB deste estudo. E o cenário ao redor da vereda PNB transitou de um ambiente com vegetação mais aberta sob condições mais secas passando a momentos com misturas de plantas de condições secas e úmidas (plantas C3+C4). Depois disso, retorno ao predomínio de plantas C4 com alta expressão do processo de decomposição até momentos com aumento expressivo de plantas C3 (VIANA, 2022).

O grau de humificação da matéria orgânica, obtido pela equação $[(C_{AH}+C_{AF}+C_{HUM})/C_{TOTAL}]*100$, pode ser visto na Figura 7. Os valores observados para SJC e PNB estão dentro dos valores encontrados para essa variável (entre 65 a 92%, de acordo com LABRADOR MORENO, 1996). Para a turfeira SJC, a profundidade que apresentou maior grau de humificação foi 80-120 cm (SJC3) com 91,29%, e a que apresentou o menor grau de humificação foi em 40-80 cm (SJC2) com 77,06%. Para PNB, 160-200 cm (PNB5) apresentou o maior grau de humificação com 89,91%, e 0-40 cm (PNB1) apresentou o menor grau de humificação com 69,91%. Em relação às médias do grau de humificação, os valores foram próximos, a média da turfeira SJC foi de 83,38% e para vereda PNB foi de 80,67%.

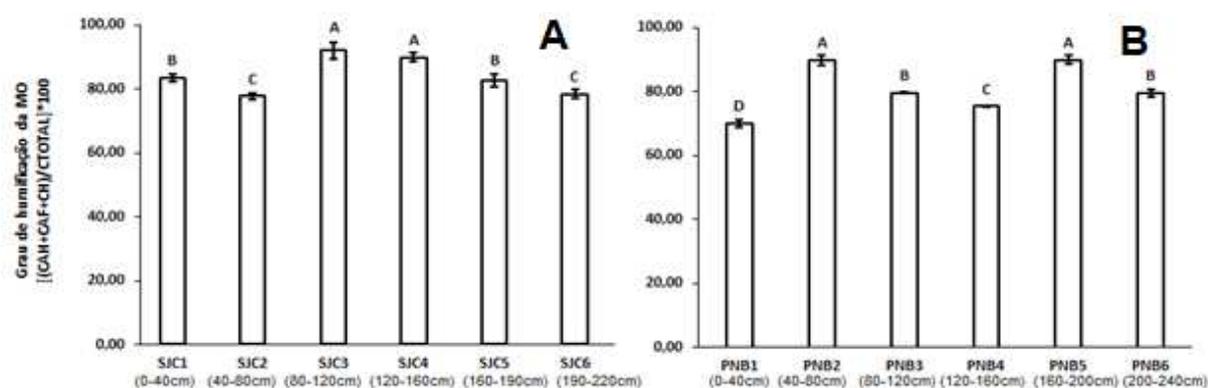


Figura 7. Grau de humificação da matéria orgânica $[(C_{AH}+C_{AF}+C_{HUM})/C_{TOTAL}]*100$ dos solos da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$).

As médias de grau de humificação no estudo da vereda Primavera (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b) são bastante diferentes para ambos os perfis, com $69,24 \pm 31,45$ % para AP (variando entre 25,54 e 118,12 %) e $10,46 \pm 3,66$ % para a vereda PP (variando entre 5,39 e 16,28 %). A vereda antropizada apresentou valores dentro da normalidade (maior que 65%), sugerindo que os processos de degradação estão acelerando a humificação. E a preservada apresentou valores inferiores a 65%, sugerindo um solo pouco evoluído e/ou com

recente adição de resíduos orgânicos. Araújo *et al.* (2022) encontraram o maior grau de humificação para o solo coletado na área preservada com média de $86,06 \pm 3,82$, e média de $59,65 \pm 9,91$ para o solo da área degradada. Neste estudo, a área degradada apresentou um valor inferior aos considerados dentro da faixa ideal recomendada por Laborador Moreno (1996).

De forma geral, percebe-se que as maiores profundidades apresentam maiores grau de humificação. Para a turfeira SJC os dados coincidem com os de Horák-Terra *et al.* (2014), onde os resultados relacionados com decomposição mostram tendências gerais de diminuição de uma certa profundidade até a superfície. O maior grau de humificação apresenta aumento no interior do testemunho, aos 90 cm, depois disso tende a diminuir a humificação. Isso está de acordo com a ideia de uma evolução unidirecional, com a turfa mais velha sendo submetida por mais tempo a processos de decomposição (HÓRAK-TERRA *et al.*, 2014). Estes resultados corroboram com os deste estudo, onde a profundidade de 80-120 cm (SJC3) apresenta alto grau de humificação, e depois desta profundidade tem um decréscimo na humificação.

Os resultados de Viana (2022) sobre o grau de decomposição indicam que possivelmente, no topo e na base, a matéria orgânica apresenta-se menos mineralizada e/ou menos humificada e com provável maior contribuição de algas e bactérias, e no centro do testemunho (80-220 cm) a matéria orgânica possivelmente é mais humificada com uma provável maior contribuição de plantas terrestres vasculares na sua formação (VIANA, 2022). Esses resultados também corroboram os deste estudo, onde a profundidade de 80-120 cm (PNB5) e 160-240 cm (PNB6) apresentam maiores grau de humificação.

É importante destacar que a turfeira SJC começou a se formar durante o pleistoceno tardio, conforme datação por radiocarbono (HORÁK-TERRA *et al.*, 2014), os autores deste estudo, ressaltam que as turfeiras tropicais montanhosas da Serra do Meridional além de muito antigas são também complexas, envolvendo inúmeras propriedades e processos (HORÁK-TERRA *et al.*, 2014). E os resultados de VIANA (2022) indicam que a vereda PNB também começou a se formar no pleistoceno tardio, sendo um ambiente muito complexo de evolução controlada por inúmeros atributos e processos de formação. Portanto, os dois ambientes de estudo (turfeira SJC e vereda PNB) sofreram inúmeras mudanças ao longo da evolução do solo desde o momento inicial de formação e estão há muito tempo sendo submetidos a vários processos de decomposição.

4.3. Análise de acidez total, acidez carboxílica e acidez fenólica

De acordo com a Figura 8, os ácidos húmicos extraídos dos solos da turfeira SJC apresentaram uma acidez total bem maior que os da vereda PNB, com média de 93,4 $\text{cmol}_c \text{cm}^{-3}$ e 7,6 $\text{cmol}_c \text{cm}^{-3}$, respectivamente. Segundo Miranda *et al.* (2007) valores de acidez total elevada estão relacionados a baixos teores de cátions trocáveis, que podem indicar uma baixa atividade biológica. Percebe-se que a acidez total da vereda PNB é bem menor, o que indica menor número de moles de H^+ e maior evolução química do material húmico (MIRANDA *et al.*, 2007; RODDA *et al.*, 2006).

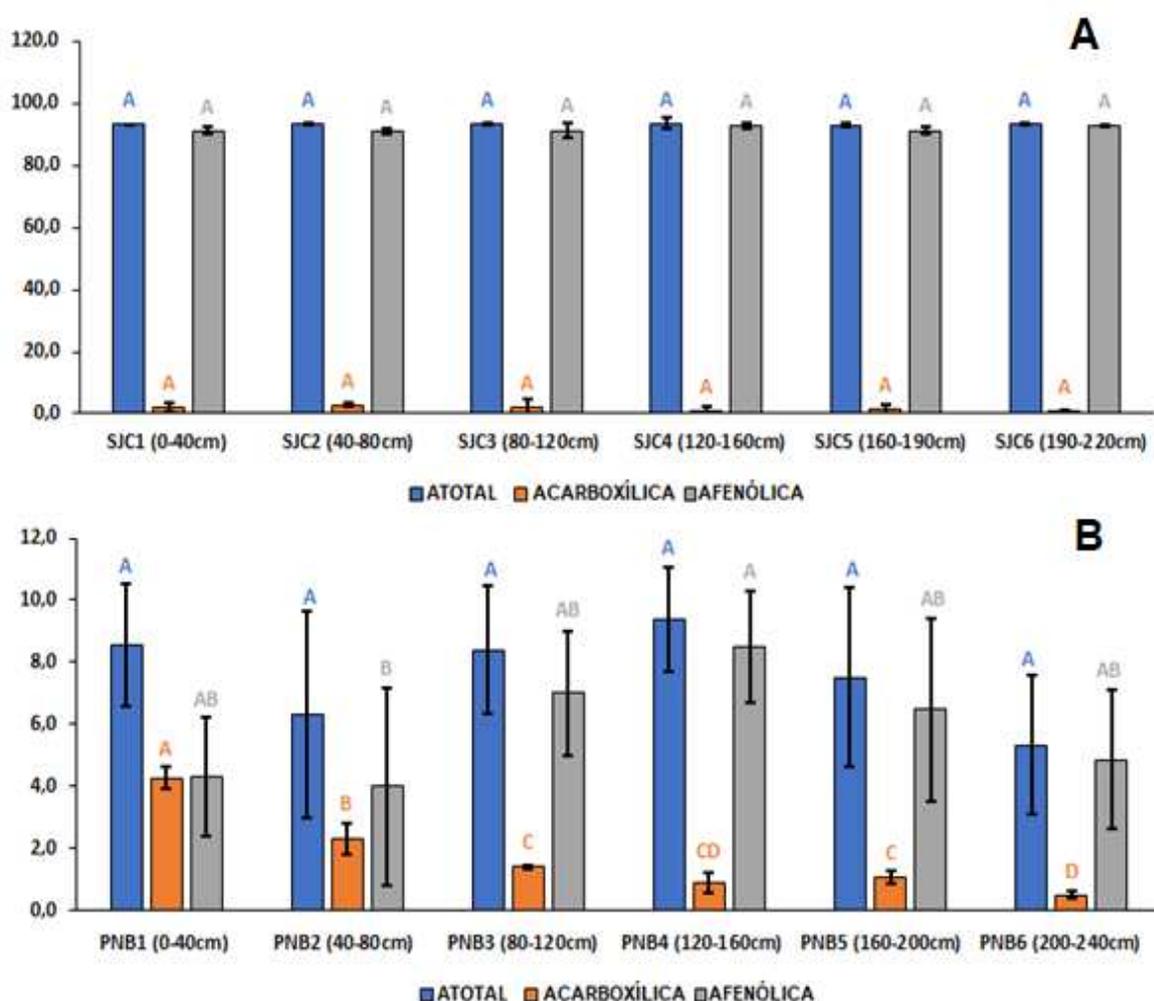


Figura 8. Acidez total (ATOTAL), acidez carboxílica (ACARBOXÍLICA) e acidez fenólica (AFENÓLICA) dos AH extraídos da turfeira SJC (A) e da vereda PNB (B). Os valores representam as médias dos tratamentos considerando seus respectivos desvios padrão. Médias que apresentam letras diferentes se diferem estatisticamente segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A determinação da acidez total caracteriza o grau de evolução química das SH. Materiais húmicos cujo as composições químicas levem a um número maior de mols de H^+ terão valores maiores de acidez total. A acidez das SH depende do conteúdo de grupamentos funcionais, onde as carboxilas e hidroxilas representam os grupamentos com presença de H^+ , que à medida que são oxidadas em CO_2 indicam um avanço no grau de humificação (DOBBSS *et al.*, 2009; RODDA *et al.*, 2006). Com base nessa premissa, pode-se dizer que o AH da turfeira apresenta uma menor evolução química.

Pode-se observar que para a acidez total, independentemente da profundidade, os valores obtidos apresentam-se semelhantes, não havendo diferença estatística entre si, tanto para turfeira SJC quanto para a vereda PNB. No estudo de Araújo *et al.* (2022) houve diferença significativa da acidez total para os AH oriundos dos solos da área degradada, com o maior valor médio ($17,38 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$) quando comparado com a média obtida para o solo de área preservada ($13,20 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$). Senesi *et al.* (2003) trabalhando com AHs isolados de cinco classes de solos, conhecidos como EUROSOLS, que representam as unidades de solo mais difundidas na União Europeia (UE) encontraram valores entre $5,3 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ a $9,3 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$.

Sobre a acidez carboxílica, a turfeira SJC apresentou média de $1,6 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$, e nenhuma profundidade difere estatisticamente. Já a vereda PNB apresentou média de $1,7 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ e com diferenças significativas entre as profundidades, onde a maior acidez carboxílica foi encontrada na profundidade 0-40 cm (PNB1) com média de $4,26 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$, e a menor com $0,49 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ na profundidade 200-240 cm (PNB6). Senesi *et al.* (2003) encontrou valores entre $3,31 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ a $4,28 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ para a acidez carboxílica.

A acidez fenólica vista em SJC também apresenta valores que não diferem estatisticamente com a profundidade, e com valores médios bem maiores que os verificados em PNB, com $91,7 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ e $5,9 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$, respectivamente. Senesi *et al.* (2003) encontrou valores entre $1,68 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ a $5,03 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$.

Cunha *et al.* (2007) caracterizaram AH de solos escuros da Amazônia brasileira (Terra Preta do Índio) em três grupos conforme o uso da terra: solos antropogênicos sob floresta (SAF), solos antropogênicos sob cultivo (SAC) e solos não antropogênicos sob floresta (SNAF). Os AH dos grupos SAF e SAC foram caracterizados por alta acidez total, com média de $6,12 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ e $7,12 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$, respectivamente. Enquanto que SNAF teve média de $5,75 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$. A acidez carboxílica apresentou média $4,35 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ para SAF, $4,54 \text{ cmol}_c \text{ cm}^3$ para SAC e $3,20$

$\text{cmol}_c \text{cm}^3$ para SNAF. E acidez fenólica de $1,66 \text{ cmol}_c \text{cm}^3$ para SAC, $2,59 \text{ cmol}_c \text{cm}^3$ para SAF e $2,56 \text{ cmol}_c \text{cm}^3$ para SNAF.

A determinação da acidez carboxílica é reprodutível e não exige maior cuidado. No entanto, a determinação da acidez total não é reprodutível, podendo resultar em valores muito altos. Como esta reação não é específica, outros grupos, além dos carboxílicos e fenólicos, podem interferir no cálculo (FERNANDES, 2003). Embora apresente algumas limitações, este método é muito simples, o que o torna o mais utilizado (CANELLAS *et al.*, 2005).

4.4. Índices de Fluorescência

De acordo com os resultados de índices de fluorescência (Figuras 9 e 10), observa-se que os espectros de emissão com excitação em 465 nm exibem um pico agudo centrado em 887 u.a para a turfeira SJC na profundidade 80-120 cm (SJC3), e um pico agudo centrado em 487 u.a para a vereda PNB na profundidade 160-200 cm (PNB5). Os menores índices estão nas camadas superficiais (0-40 cm) com picos centrados em 139 u.a (SJC1) para a turfeira e 64 u.a (PNB1) para a vereda.

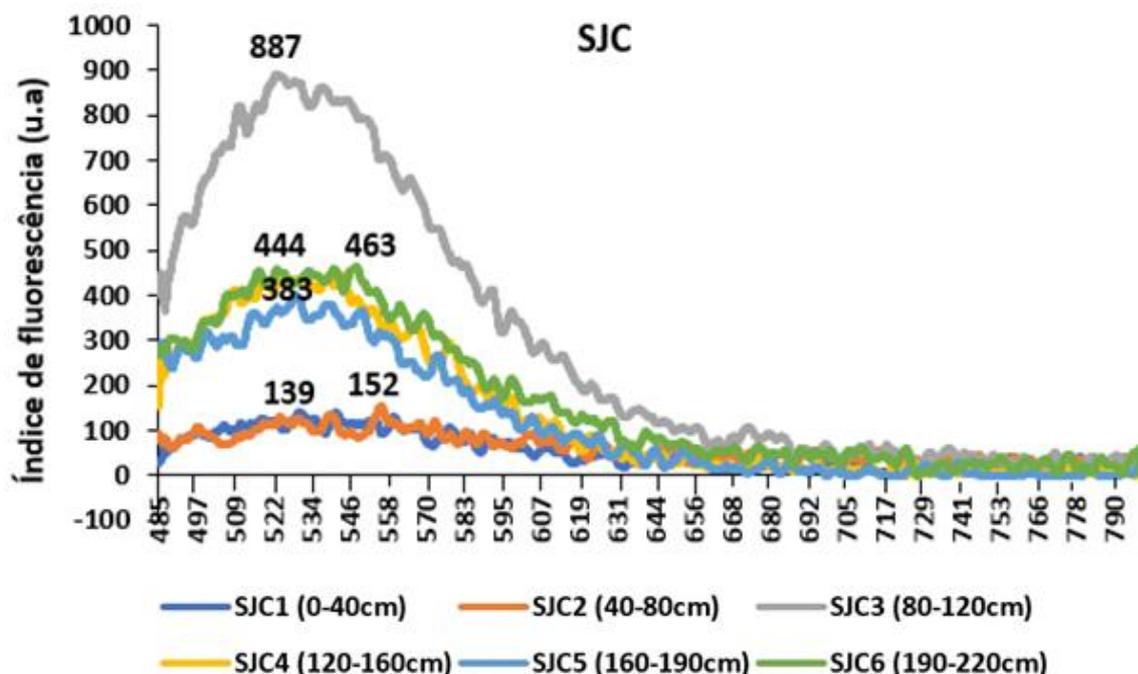


Figura 9. Índice de fluorescência em unidades arbitrárias (u.a.) da solução de AH da turfeira SJC obtida pelo espectro de emissão com excitação fixa em 465 nm e varredura na faixa de 485 a 800 nm.

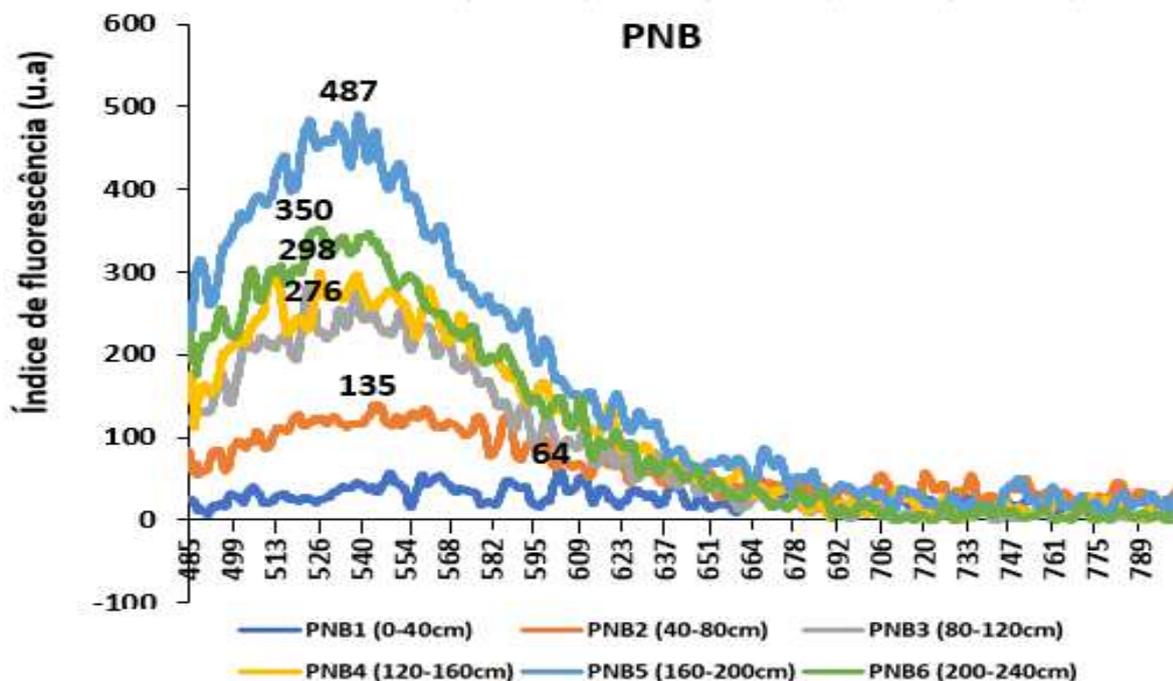


Figura10. Índice de fluorescência em unidades arbitrárias (u.a.) da solução de AH da vereda PNB obtida pelo espectro de emissão com excitação fixa em 465 nm e varredura na faixa de 485 a 800 nm.

No estudo de Araújo *et al.* (2022) a área preservada apresentou índice de fluorescência de 245,21 u.a e a área degradada 197 u.a. Dobbss *et al.* (2009) trabalhando com AH e AF extraídos do horizonte superficial de sete Latossolos de diferentes regiões do Brasil encontraram uma média de 115,2 u.a (81,7 a 149,6) para o índice de fluorescência dos AH.

Milori *et al.* (2002) relacionaram a intensidade do espectro de onda no azul fixo (465 nm) diretamente com o grau de humificação, já que a absorção na região do azul é mais ressonante com estruturas cujas concentrações aumentam de acordo com o grau de humificação da amostra. Portanto, o índice de fluorescência (IF) tem sido usado para obtenção do grau de humificação da matéria orgânica em solução. De acordo com Pérez *et al.* (2004) uma elevada intensidade de fluorescência está inteiramente relacionada com o aumento do grau de aromaticidade e da concentração de radicais livres do tipo semiquinonas, que por sua vez, indicam maior grau de humificação

Quando comparado aos dados obtidos pelo índice $[(C_{AH}+C_{AF}+C_{HUM})/C_{TOTAL}]*100$, referente ao grau de humificação (Figura 7), os resultados de IF são condizentes. Para a turfeira SJC, o maior grau de humificação é visto na profundidade 80-120 (SJC3) para ambos os métodos utilizados, enquanto que para vereda, o maior grau de humificação é visto em 160-200

cm (PNB5), também para os dois métodos aplicados. Portanto, pode-se afirmar que SJC3 e PNB5 são as amostras com os maiores graus de humificação. Em contrapartida, as que apresentaram menor grau de humificação são as amostras coletadas a 40-80 cm (SJC2), seguido de 0-40 cm (SJC1) no método de Labrador Moreno, e no índice de fluorescência é visto em 0-40 cm (SJC1), enquanto que para vereda PNB, o menor grau de humificação é visto em (0-40 cm) PNB1 para os dois métodos aplicados.

Bandas e picos de fluorescência em longos comprimentos de onda, como os vistos em 80-120 cm (SJC3) e em 160-200 cm (PNB5), são associados a compostos de elevado peso molecular, ricos em anéis aromáticos condensados, capazes de realizar um grande grau de conjugação com grupos substituintes doadores de elétrons, como grupos carboxílicos e carbonílicos (SENESI *et al.*, 1991). Por outro lado, bandas e picos, em curtos comprimentos de ondas, como os verificados em profundidades mais superficiais como em 0-40 cm (SJC1 e PNB1) e 40-80 cm (SJC2 e PNB2) para ambos os ambientes, estão associados a componentes estruturais simples de pequeno peso molecular, portadores de grupos substituintes doadores de elétrons como hidroxilas, metoxilas e amino, pequeno nível de policondensação aromática e cromóforos conjugados (SENESI, 2003).

Diante dos resultados demonstrados, infere-se que a matéria orgânica é mais humificada em maiores profundidades, e, portanto, mais recalcitrante quanto mais distante da superfície do solo. Além de considerar o tipo de vegetação fonte para a origem da matéria orgânica, provavelmente esse processo é mais intenso nestas posições (80-120 cm em SJC3, e 160-200 cm em PNB5) pelo fato de apresentarem idades bastante avançadas. Para a turfeira SJC, a idade do solo na profundidade 115 cm foi ~6.552 anos cal. AP (HORÁK-TERRA *et al.*, 2014), enquanto que para a vereda PNB na profundidade 209 cm a idade do solo foi de ~27.761 anos cal AP (VIANA, 2022; VIANA *et al.*, 202x); AP = Anos antes do Presente, considerando o presente o ano de 1950. Portanto, os solos nessas profundidades estão há milhares de anos sob atuação dos processos relacionados a humificação da matéria orgânica. Adicionalmente, o processo de humificação pode ter sido também, e de certa forma, acelerado pelas condições mais óxicas do ambiente, sob atuação de climas mais secos, durante a formação dos solos nas profundidades citadas (HORÁK-TERRA *et al.*, 2022b).

Nas camadas superficiais (SJC1 e PNB1), onde há presença de resíduos vegetais e raízes em estágio inicial de decomposição derivados de restos recém depositados e recente atuação de microrganismos, resultam em uma matéria orgânica mais lábil (BAYER *et al.*, 2002; SENESI

et al., 2016). Para estes materiais, verifica-se baixa atuação dos processos relacionados à humificação da matéria orgânica do solo, portanto, apresentando índices de humificação mais baixos.

4.5. Relação E_4/E_6

De acordo com os valores obtidos na relação E_4/E_6 apresentados na Figura 11, a média obtida para a turfeira SJC foi de 3,31, enquanto que para a vereda PNB foi de 3,49. Para a turfeira SJC, em relação as profundidades analisadas, a menor razão é verificada em 120-160 cm (SJC4) com média de 2,25, e a maior razão em 0-40 cm (SJC1) com média de 3,73. Para a vereda PNB, a menor razão é vista em 0-40 cm (PNB1) com média de 3,17, e a maior razão em 200-240 cm (PNB6) com média de 3,85. De acordo com Dobbss *et al.* (2009) valores menores de E_4/E_6 indicam maior número de estruturas aromáticas em comparação a estruturas alifáticas. Sendo assim, as profundidades 120-160 cm (SJC4) e 0-40 cm (PNB1) apresentam maiores números de estruturas aromáticas.

Do contrário, quanto maior esta razão, menor será o grau de humificação, consequência de uma presença maior de substâncias alifáticas (OUTMANE *et al.*, 2002; FIALHO, 2007). Portanto, as profundidades que apresentam maiores números de estruturas alifáticas são a 0-40 cm (SJC1) com média de 3,73, e 200-240 cm (PNB1) com média de 3,98.

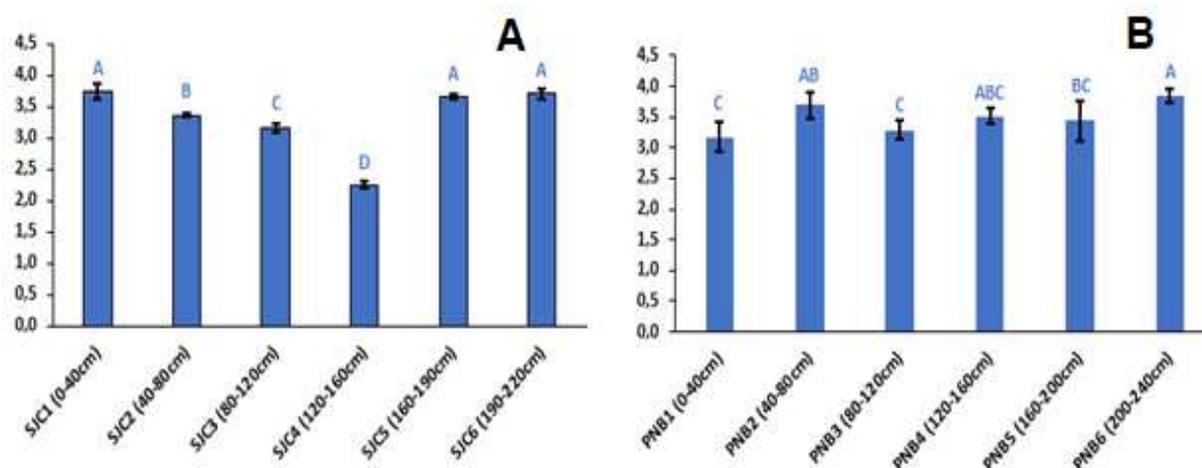


Figura 11. Relação E_4/E_6 da solução de AH da turfeira SJC (A) e vereda PNB (B). Médias seguidas de letras diferentes são estatisticamente diferentes pelo teste de tukey ($p < 0,05$).

De maneira geral, a relação E_4/E_6 obtidos com a espectroscopia na região do visível (UV-Vis) está relacionada à aromaticidade e ao grau de condensação da cadeia de carbonos

aromáticos dos materiais húmicos, comumente utilizados para as análises do grau de humificação (PRIMO *et al.*, 2011). A razão E_4/E_6 decresce com o aumento da condensação dos anéis aromáticos, sendo utilizada como indicador do grau de humificação (STEVENSON, 1994). Portanto, SJC4 e PNB1 apresentaram maiores números de estruturas aromáticas e, assim, são as que apresentam maior grau de humificação.

Couto e Resende (1985), trabalhando com Organossolos do sudoeste da Bahia, obtiveram valores entre 3,3 a 7,7. Já para os Organossolos de regiões rupestres da Serra da Mantiqueira e do Espinhaço, Benites (2002) observou em horizontes hísticos (O e H) valores em torno de 4,7. Pinos (2018) trabalhando com AH de Organossolos do estado do Rio de Janeiro, que desde os anos 1980 vem sendo explorados para fins agrícolas, encontrou razões E_4/E_6 de 2,72, valor que está abaixo das faixas reportadas por Ebeling *et al.* (2010) para vários Organossolos no Brasil, com valores que variam entre 3,1 e 13,34, com média de 5,52.

Baixos valores das razões E_4/E_6 têm sido relacionados por Guareschi (2013) com avançados estágios de degradação de solos do bioma Cerrado. Araújo *et al.* (2022) observou que houve diferenças significativas nas razões E_4/E_6 dos AH, AF e AH+AF, destacando que os materiais isolados de área degradada foram sempre maiores (6,11; 7,31; 5,20 respectivamente) em comparação com os de área preservada (5,60; 6,47; 4,53 respectivamente).

De maneira geral, pode-se inferir que os valores obtidos para SJC (3,31) e PNB (3,49) foram baixos, indicando alto grau de condensação dos constituintes aromáticos e consequentemente alto grau de humificação, tanto para a turfeira quanto para a vereda.

Normalmente, valores da relação E_4/E_6 podem se relacionar positivamente com os de acidez total (CANELLAS; SANTOS, 2005). No entanto, Miranda *et al.* (2007) ao caracterizarem a matéria orgânica de solos da Mata Atlântica e em plantios de eucalipto, constataram que não houve relação entre os valores obtidos da acidez total e a relação E_4/E_6 , corroborando com os resultados obtidos no presente estudo.

4.6. Espectroscopia na região do infravermelho e a caracterização dos grupos funcionais

A espectroscopia de infravermelho tem considerável valor na pesquisa de SH, pois fornece informação sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural de grupos funcionais contendo oxigênio (STEVENSON, 1994). Tem sido notadamente favorável principalmente para observar os grupamentos funcionais oxigenados. Nas Figuras 12 e 13 os espectros de

infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para os AH isolados dos diferentes ambientes estudados podem ser verificados.

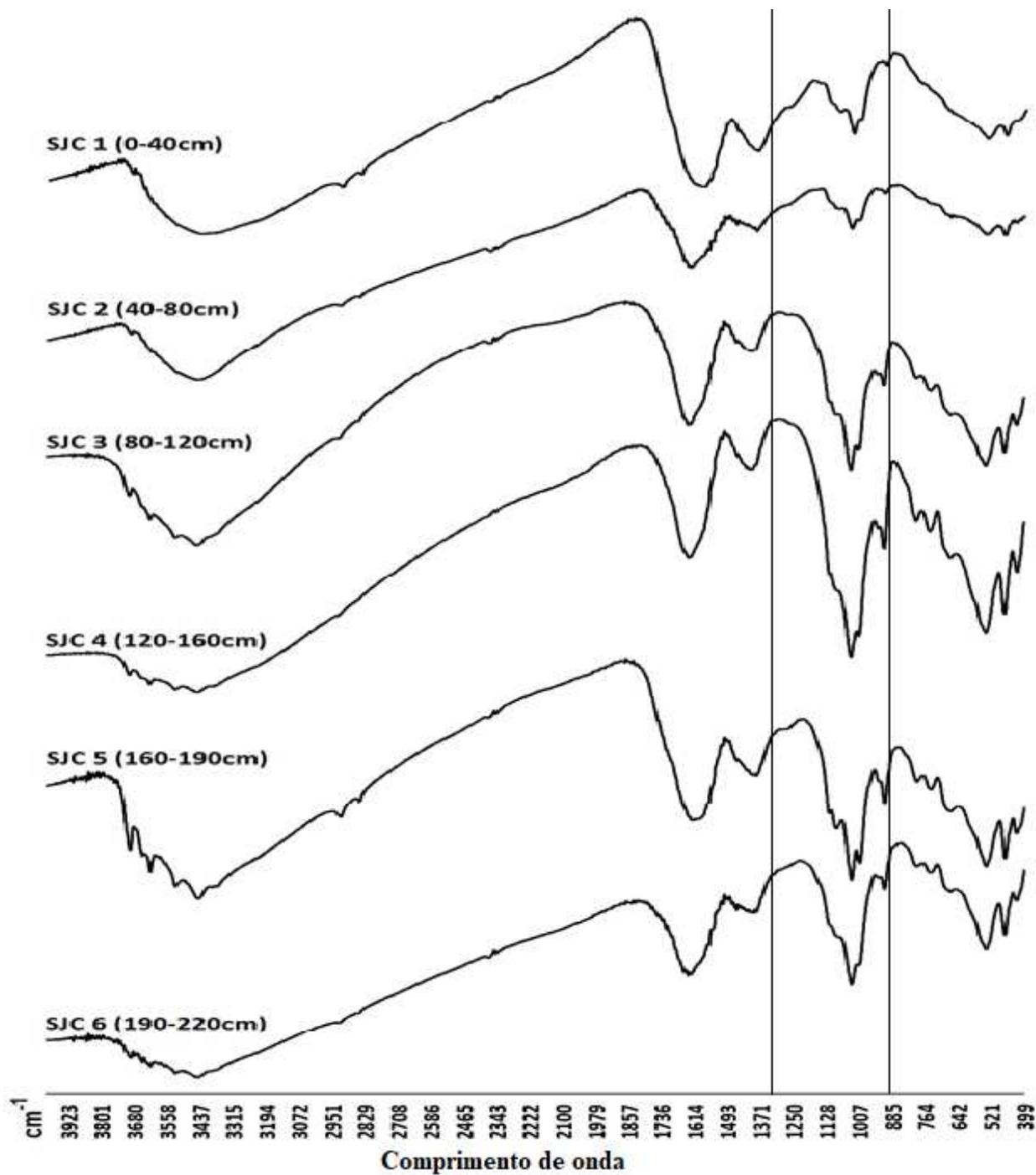


Figura 12. Espectros da região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier (FTIR) dos ácidos húmicos (AH) extraídos da turfeira SJC.

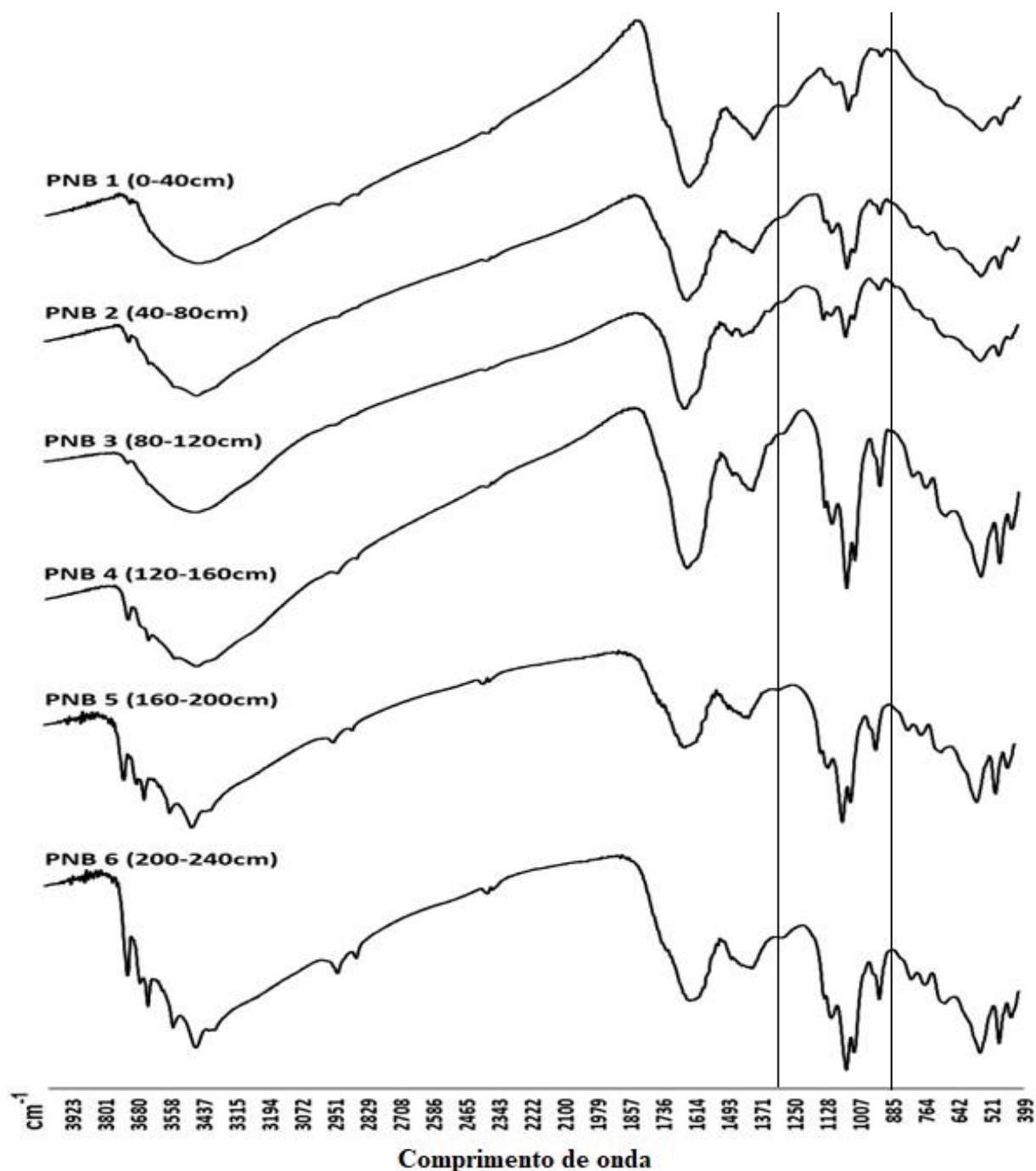


Figura 13. Espectros da região do infravermelho obtidos com transformada de Fourier (FTIR) dos ácidos húmicos (AH) extraídos da vereda PNB.

Todos os grupamentos funcionais que são sensíveis à radiação infravermelha, tais como hidroxilas, alcoólicas e fenólicas, carboxilas e carbonilas, estruturas alifáticas (alguns CH_3 e CH_2) e aromáticas, podem estar presentes nas estruturas das substâncias húmicas, independente da sua origem (EBELING, 2010). Os espectros das amostras da turfeira SJC e da vereda PNB apresentam bandas características, e com maior frequência em maiores profundidades. Para a

turfeira SJC, destacam-se as profundidades 80-120 cm (SJC3) e 160-190 cm (SJC5). Já para a vereda PNB, destacam-se as profundidades 160-200 cm (PNB5) e 200-240 cm (PNB6).

A região de $3.750-3.400\text{ cm}^{-1}$ é característica de estiramento e deformações de ligações O-H e Si-O, ou seja, caracterizada pela presença de impurezas minerais (RUSSEL, 1987; BERTONCINI, 2002). A profundidade em 80-120 cm (SJC3) e 160-190 cm (SJC5) apresentaram várias bandas com picos agudos nesta região, o que pode ser devido ao incremento silte e argila. O silício pode provavelmente refletir a quantidade de quartzo transportada dos solos, uma vez que o principal material geológico da turfeira SJC é o quartzito (HORÁK-TERRA *et al.*, 2014). As amostras coletadas a 160-200 cm (PNB5) e 200-240 cm (PNB6), também apresentaram várias bandas com picos agudos e diferenciados das demais, o que pode ser devido a uma maior quantidade de argila e areia, conforme descrito na Figura 4.

Pode-se perceber que bandas mais acentuadas em $2840-2940\text{ cm}^{-1}$, referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de C-H, respectivamente, podem ser observadas nas camadas mais superficiais (SJC1 e PNB1). O fato de os AH apresentarem essas bandas melhor definidas nestas profundidades, sugere maior alifaticidade (STEVENSON, 1994) ou menor grau de humificação.

Uma banda de absorção intensa, forte e larga com centro em aproximadamente 3400 cm^{-1} aparece em todos os materiais húmicos, independentemente de origem e profundidade, principalmente devido ao estiramento de ligações O-H de vários grupos hidroxilados, mas, principalmente, ácidos carboxílicos capazes de fazer ligações de hidrogênio que alteram a frequência de estiramento. Segundo Freixo (2000), as ligações entre o grupamento O-H são muito fortes (ligações de H^+), com menor vibração das moléculas, que resulta em uma banda larga, quando as amostras são analisadas no infravermelho.

Uma outra forma de quantificar os grupamentos carboxílicos (COOH) presente nas SH é através das análises de acidez. Cabaniss (1991) e Celi *et al.* (1997), observaram uma alta correlação ($r = 0,97$) entre a determinação de COOH pelo método do acetato de cálcio e infravermelho (IV). Relacionando os resultados da acidez descritos na Figura 8 com os resultados dos espectros de infravermelho, observa-se na faixa espectral de comprimentos de $3.440-3.300\text{ cm}^{-1}$, a presença de uma banda de absorção com menos intensidade para as amostras de AH dos dois ambientes de estudo, que se refere ao estiramento COOH em ponte de H. A força das ligações intramoleculares indica a extensão do alargamento; quanto mais

pontes, mais ácido é o material analisado e mais larga é a absorção nessa região (DIAS *et al.*, 2009), o que condiz com os valores mais baixos de acidez carboxílica (Figura 8).

As bandas de absorção atribuídas à presença de grupamentos fenólicos normalmente são encontradas na região entre 1.290 e 1.350 cm^{-1} (MIRANDA *et al.*, 2007), e em todos os espectros foram observadas absorções nesta região, isso confirma a elevada acidez fenólica observada nas análises dos grupamentos funcionais dos AHs.

Quando se estuda a espectroscopia de infravermelho de materiais húmicos é importante darmos destaque à região da “fingerprint” conhecida também como região de impressão digital, que está localizada entre 1300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} e corresponde a faixa de absorção dos grupamentos funcionais pouco afetados pelo restante da molécula, sendo considerada uma região com características particulares de cada espectro estudado (DOBBSS *et al.*, 2009; MIRANDA *et al.*, 2007). Ambos ambientes de estudo apresentaram importantes diferenças nessa região e na intensidade das bandas de absorção. As camadas superficiais 0-40 cm (SJC1), 40-80 cm (SJC2) e 0-40 cm (PNB1) apresentam espectros com menos intensidade e menos bandas, o que pode indicar efeito do tipo da vegetação de cobertura na assinatura química dos AHs. Pois as diferentes coberturas vegetais são determinantes da quantidade e qualidade dos resíduos orgânicos, influenciando diretamente na dinâmica da matéria orgânica, nos diferentes ecossistemas (BAYER *et al.*, 2000), principalmente nas camadas superficiais. Já as demais camadas, 80-120 cm (SJC3), 120-160 cm (SJC4), 160-190 cm (SJC5), 190-220 cm (SJC6), 40-80 cm (PNB2), 80-120 cm (PNB3), 120-160 cm (PNB4), 160-200 cm (PNB5) e 200-240 cm (PNB6) apresentaram mais intensidade na região de impressão digital, porém demonstrando AH com funcionalidade similar.

Em solos com horizontes hísticos da região sudoeste da Bahia, Couto e Resende (1985) observaram bandas em torno de 3400 e 2500 cm^{-1} em todos os AH, e variações nas bandas de 2940, 2850, 2500, 1710, 1615, 1550, 1389, 1300, 1216 cm^{-1} . As maiores intensidades de absorção para todas as bandas foram verificadas nos horizontes hísticos dos Organossolos, e menores nos horizontes hísticos dos Gleissolos, indicando a heterogeneidade da matéria orgânica nesses solos e da dinâmica da água.

Mafra *et al.* (2007) ao estudarem solos hidromórficos da região do Rio Negro (Amazônia), observaram que os horizontes B espódico apresentavam AH com maior grau de humificação, com bandas fortes em 3400, 2920, 1716, 1624 e 1226 cm^{-1} , enquanto nas camadas

superficiais foram identificadas mais bandas em 2850, 1510 e 1040 cm^{-1} , indicando a presença de maior quantidade de grupos alifáticos, de amidas e polissacarídeos, respectivamente.

Ebeling (2010) analisando de uma maneira conjunta perfis de Organossolos do Rio de Janeiro, Maranhão e Paraná não identificou padrões que diferenciasssem os ácidos húmicos com respeito as diferenças de clima e uso do solo, devido à homogeneidade dos espectros. Também, Fontana (2009) ao realizar a avaliação qualitativa dos espectros da região do visível e do infravermelho dos AH extraídos de 30 horizontes diagnósticos de Organossolos de várias regiões do Brasil, ressalta que os espectros não foram suficientes para evidenciar diferenças entre os tipos de horizontes diagnósticos, mostrando que independentemente da gênese dos solos, os AH apresentaram características semelhantes e ausência de padrão espectroscópico diferencial. O autor destacou que essa observação é um indicativo da heterogeneidade dos AH, relacionado principalmente as diferenças dos materiais orgânicos, umidade, teores de nutrientes e espessura dos solos (FONTANA, 2009). Para Schnitzer e Khan (1972) e Kononova (1982), os espectros das SH de diversas origens são similares, indicando a presença de grupos funcionais essenciais na estrutura química, os quais podem diferir na quantidade desses grupos.

4.7. Integração das inferências obtidas no estudo da matéria orgânica de turfeiras e veredas

A Figura 14 representa a integração das inferências obtidas no que tange à atuação e a intensidade dos processos relacionados a caracterização química e espectroscópica dos ácidos húmicos extraídos dos solos da turfeira e vereda em estudo. As inferências foram obtidas a partir da comparação dos resultados determinados pelas diferentes técnicas com a literatura (CONCEIÇÃO, 1989; COUTO RESENDE, 1989; BENITES, 2002; SENESI *et al.*, 2003; FONTANA, 2006; 2009; CUNHA *et al.*, 2007; DOBBSS *et al.*, 2009; EBELING *et al.* 2010; PINOS, 2018; ARAÚJO *et al.*, 2022; HORÁK-TERRA *et al.* 2022b;), representadas aqui nas colunas indicativas da técnica utilizada por cores.

A cor laranja representa resultados obtidos próximos aos encontrados na literatura, azul representa resultados obtidos mais baixos, enquanto o vermelho representa resultados obtidos mais elevados quando comparados aos verificados na literatura. A cor azul serve de indícios de uma matéria orgânica com baixa intensidade dos processos atuantes, enquanto cor vermelha indícios de uma matéria orgânica com alta intensidade dos processos atuantes.

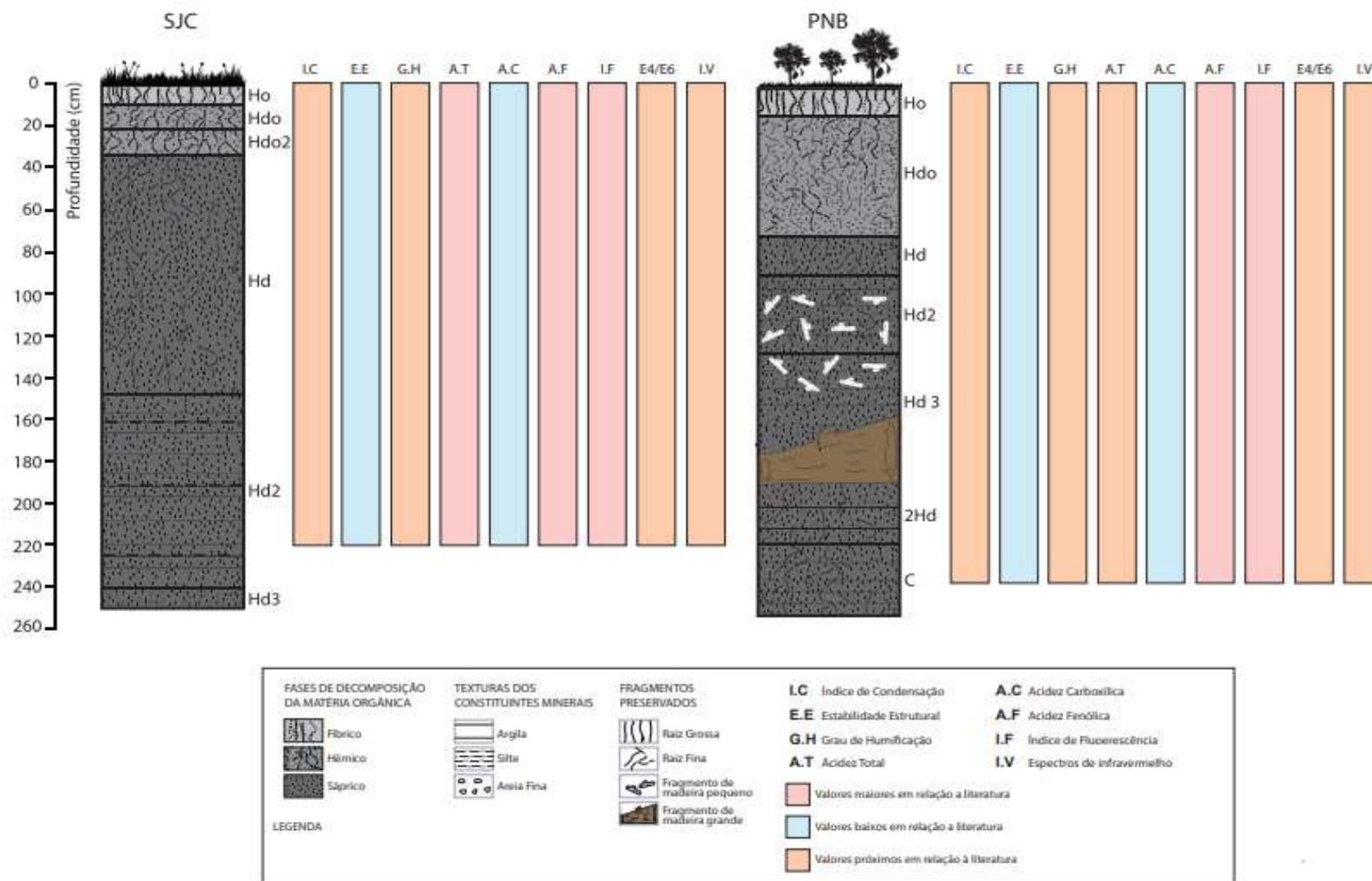


Figura 14. Integração das inferências obtidas com relação à atuação e a intensidade dos processos relacionados a caracterização química e espectroscópica dos ácidos húmicos dos solos dos ambientes de turfeira (SJC) e vereda (PNB) em estudo.

Para a turfeira SJC, observa-se que para as análises de índice de condensação (I.C), grau de humificação (G.H), relação E4/E6 e os espectros de infravermelho (I.V), os resultados aqui encontrados são próximos aos encontrados na literatura. Entretanto, a estabilidade estrutural (E.E), as análises de acidez e o índice de fluorescência (I.F) são diferentes as comparações feitas com a literatura. Os resultados da estabilidade estrutural (E.E) e a acidez carboxílica (A.C) apresentaram valores mais baixos aos encontrados na literatura, já a acidez total (A.T), a acidez fenólica (A.F) e o índice de fluorescência (I.F) apresentaram valores mais elevados aos encontrados na literatura.

Já para a vereda PNB, observa-se que os resultados de I.C, G.H, A.T, relação E4/E6 e I.V, são próximos aos verificados na literatura. Para E.E, A.C, A.F e o I.F os resultados são diferentes, onde os valores de E.E e a A.C são menores aos encontrados na literatura, enquanto que A.F e I.F apresentaram valores maiores aos encontrados na literatura.

É importante destacar que para as análises de acidez (A.T, A.C e A.F) e para o índice de fluorescência (I.F), as comparações foram feitas com estudos de solos minerais (ARAÚJO *et al.*, 2022; DOBBSS *et al.*, 2009; CUNHA *et al.*, 2007; SENESI *et al.*, 2003), e as demais análises foram comparadas com Organossolos. Percebe-se que de forma geral, as técnicas que apresentaram diferenças aos valores comparados com a literatura foram com solos minerais, em exceção a estabilidade estrutural (E.E).

A elevada intensidade de fluorescência está diretamente relacionada com o aumento do grau de aromaticidade, o que indicam maior grau de humificação (PÉREZ *et al.*, 2004). Portanto, os altos valores encontrados em I.F estão relacionados com alto grau de humificação para os solos da turfeira SJC e da vereda PNB. Já os altos valores da A.T e A.F podem estar relacionados também com o elevado grau de humificação. A presença de material humificado com acidez elevada tem aspecto importante nos ecossistemas tropicais (MIRANDA *et al.*, 2007), pois o processo de humificação produz os grupos funcionais aumentando o grau de oxidação da matéria orgânica, e por esse motivo, este parâmetro tem sido usado para avaliar a maturidade do composto orgânico (BERNAL *et al.*, 1998). Assim, a acidez total das SH é alta e está de acordo com o grau elevado de oxidação (DOBBSS *et al.*, 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises utilizadas neste estudo permitiram aceitar a hipótese delimitada, de que existem diferenças em relação as características químicas e espectroscópicas dos AH extraídos dos perfis dos Organossolos da turfeira e vereda. A partir dos resultados as principais considerações obtidas são:

1. A matéria orgânica de perfis de turfeira SJC e vereda PNB apresentaram marcantes diferenças em relação à sua composição química e as análises espectroscópicas.
2. A fração humina predomina nos dois perfis estudados, que é a fração das SH mais resistente à decomposição, seguidos da fração de ácido húmico e ácido fúlvico.
3. Tanto a turfeira SJC como a vereda PNB começaram a se formar durante o Pleistoceno tardio, portanto, ambos os ambientes sofreram inúmeras mudanças ao longo da evolução do solo desde o momento inicial de formação e estão há muito tempo sendo submetidos a vários processos de decomposição.
4. De modo geral, as amostras superficiais apresentaram o menor grau de humificação, onde há presença de resíduos vegetais e raízes em estágio inicial de decomposição derivados de restos recém depositados e recente atuação de microrganismos, resultando em uma matéria orgânica mais lábil, enquanto que as mais profundas, apresentam maior grau de humificação, por apresentarem idades bastante avançadas.
5. A integração das análises permite inferir que os solos da turfeira SJC e vereda PNB apresentam alto grau de humificação, alta acidez total e fenólica e baixa estabilidade estrutural.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA-ABREU, P. A. O Supergrupo Espinhaço da Serra do Espinhaço Meridional (Minas Gerais): o rifte, a bacia e o orógeno. **Geonomos**, v.3, n.1, p.1-18, 1995.

ALMEIDA, A. N.; VERSIANI, R. O.; SOARES, P. R. C.; ANGELO, H. Avaliação Ambiental do Parque Olhos D' Água: Aplicação do Método da Disposição a Pagar. **Floresta e Ambiente**, v. 24, 2017.

ALMEIDA, S. P.; COSTA, T. S. A.; SILVA, J. A. Frutas nativas do Cerrado caracterização físico-química e fonte potencial de nutrientes. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P.; RIBEIRO, J. F. (Eds.). **Cerrado: ecologia e flora**. Brasília: Embrapa Cerrados/Embrapa Informação Tecnológica, 2008. p.351-381.

AYE, N. S.; SALE, P. W. G.; TANG, C. The impact of long-term liming on soil organic carbon and aggregate stability in low-input acid soils. **Biology and Fertility of Soils**, v. 52, n. 5, p. 697-709, 2016.

ARAÚJO, K.V., PITTARELLO, M., CARLETTI, P. DOBBSS, L. B. Structural Characterization and Bioactivity of Humic and Fulvic Acids Extracted from Preserved and Degraded Brazilian Cerrado Biomes Soils. **Eurasian Soil**. 2022.

AUGUSTIN C. H.; DE MELO D. R.; ARANHA P. R. A. Aspectos geomorfológicos de veredas: um ecossistema do bioma do Cerrado, Brasil. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v.10, n. 1, 2009.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856–881, 2014.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L. Efeito de sistemas de preparo e de cultura na dinâmica da matéria orgânica e na mitigação das emissões de CO₂. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.24, p.599-607, 2000.

BAYER, B.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L.; ERNANI, P.R. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil. **Plant and Soil**, v.238, p.133–140, 2002.

BARRAL, U. M. Hidrologia e fluxo de carbono em turfeiras tropicais de montanha. 2019. 86 p. tese. (Doutorado em Produção Vegetal). Universidade Federal do Vale do Jequitinhonha e Mucuri.

BENITES, V. M. Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude. 2002. 83f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

BENITES, V. M.; KER, J. C.; MENDONÇA, E. S. Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região Sul do Brasil – VI RCC.

p.184-192, In: CURCIO, G. (Eds.). **Guia de excursão de estudos de solos nos estados do Rio Grande do Sul**, Santa Catarina e Paraná. EMBRAPA Florestas, Colombo, 2000.

BERNAL, M. P.; NAVARRO, A. F.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A; ROIG, A.; CEGARRA, J. Influence of Sludge Compost Stability and Maturity on Carbon and Nitrogen Mineralization in Soil. **Soil Biology Biochemistry**, v. 30, n. 3, p. 305-313, 1998.

BERTONCINI, E.I. Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em Latossolos sucessivamente tratados com biossólidos: Extração sequencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2002. 191p. (Tese de Doutorado)

BESEN, M.; RIBEIRO, R.; MONTEIRO, A. N. T.; IWASAKI, G.; PIVA, J. T. Práticas conservacionistas do solo e emissão de gases do efeito estufa no Brasil. **Scientia Agropecuaria**, v. 9, n. 3, p. 429-439, jul. 2018.

BISPO, D. F. A.; SILVA, A. C.; CHRISTOFARO, C.; SILVA, M. L. N.; BARBOSA, M. S.; SILVA, B. P. C.; BARRALFEIXO, U. M.; FABRIS, J. D. Hydrology and carbon dynamics of tropical peatlands from Southeast Brazil. **Catena**, v. 143, p. 18-25, 2016.

BOAVENTURA, R. S. Contribuição aos estudos sobre a evolução das veredas. In.: Características geomorfológicas. In.: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). Plano de Desenvolvimento Integrado do Noroeste Mineiro, Vol. 2: Recursos Naturais. Belo Horizonte. CETEC, 1981.

BRASIL, Lei nº 9.985, de 18 de julho de 2000. Diário Oficial da União, 2000. p. 1- 6, 19 de jul. de 2000. Seção I. Regulamenta o art. 225, § 1o, incisos I, II, III e VII da Constituição Federal, institui o Sistema Nacional de Unidades de Conservação da Natureza e dá outras providências.

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

BREEMEN, V.; BUURMAN, N. P. (2002) Soil Formation. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

BRIDON, J.; ROA-GARCIA, M. C.; BROWN, S.; SCHREIER, H. Integrating wetlands in to watershed management: effectiveness of constructed wetlands to reduce impacts from urban storm water. Environmental Role of Wetlands in Headwaters. **Marienbad**, Czech Republic, 2006, p. 143-154.

BRUNETTI, G.; MEZZAPESA, G. N.; TRAVESA, A.; BONIFACIO, E.; FARRAG, K.; SENESI, N.; D'ORAZIO, V. Characterization of Clay-and Silt-Sized Fractions and Corresponding Humic Acids Along a Terra Rossa Soil Profile. **CLEAN-Soil, Air, Water**, v. 44, n. 10, p. 1375-1384, 2016.

BUSATO, J. G. Química do húmus e fertilidade do solo após adição de adubos orgânicos. 2008. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

CABANISS, S.E. Carboxylic acid content of a fulvic acid determined by potentiometric and aqueous Fourier-Transform infrared spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 255, p.23-30. 1991.

CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília/DF, v. 39, n. 3, p. 233-240, 2004.

CANELLAS, P. L.; SANTOS, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

CANELLAS, L. P.; GURIDI, F.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; BRAZ-FILHO, R. Aumento da resolução de espectros de RMN ^{13}C de ácidos húmicos em solução através do tratamento prévio com KCl 0,03 mol L $^{-1}$. **Química Nova**, v. 24, p. 131-132, 2001.

CAMPOS, J. R. DA R.; SILVA, A. C.; VASCONCELLOS, L. L.; SILVA, D. V.; ROMÃO, R. V.; SILVA, E. B.; GRAZZIOTTI, P. H. Pedochronology and development of peat bog in the environmental protection area Pau-de-Fruta - Diamantina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1965-1975, 2010.

CAMPOS, J. R. DA R.; CAMPOS, J. R. da R.; SILVA, A. C.; CUNHA, J. S.; FERREIRA, F. M. M.; SILVA, D. V. Water retention in a peatland with organic matter in different decomposition stages. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 4, p. 1217–1227, ago. 2011.

CAMPOS, J. R. DA R.; SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Mapping, organic matter mass and water volume of a peatland in Serra do Espinhaço Meridional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 3, p. 723–732, jun. 2012.

CAMPOS, J. R. DA R.; JOSÉ, R.; SILVA, A. C.; SLATER, Lee; NANNI, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Stratigraphic control and chronology of peat bog deposition in the Serra do Espinhaço Meridional, Brazil. **Catena**, v. 143, p. 167–173, 1 ago. 2016.

CAMPOS, J. R. DA R.; JOSÉ, R.; SILVA, A. C.; SLATER, Lee; NANNI, M. R.; VIDAL-TORRADO, P. Influence of the structural framework on peat bog distribution in the tropical highlands of Minas Gerais, Brazil. **Catena**, v. 156, p. 228–236, 1 set. 2017.

CARVALHO, A. C. A. Análise ambiental de um subsistema de vereda em unidades de conservação: Estação Ecológica de Águas Emendadas e Reserva Ecológica do IBGE/DF. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geografia. Universidade de Brasília, 2015.

CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Chemical nature of soil humified fractions and their bioactivity. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília/DF, v. 39, n. 3, p. 233-240, 2004.

CANELLAS, P. L.; SANTOS, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, 2005.

CANELLAS, L. P.; GURIDI, F.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; BRAZ-FILHO, R. Aumento da resolução de espectros de RMN ^{13}C de ácidos húmicos em solução através do tratamento prévio com KCl $0,03\text{ mol L}^{-1}$. **Química Nova**, v. 24, p. 131-132, 2001.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; RUMJANEK, V. M.; GURIDI, F.; OLIVARES, F. L.; SANTOS, G. A.; BRAZ-FILHO, R. Distribution of the humified fractions and characteristics of the humic acids of an ultisol under cultivation of eucalyptus and sugar cane. **Terra**, Chapingo, v. 20, p. 371-381, 2002

CARDOSO, E. M. C. Caracterização espectroscópica de substâncias húmicas de solos condicionados com subprodutos do xisto. 2013. 103f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2013.

CARVALHO, P. G. da S. As veredas e sua importância no domínio dos cerrados. **Informação Agropecuária**, v. 15, n. 168, p. 47-54, 1991

CARVALHO, W. S.; SHIMADA, H. Perspectivas de utilização da turfa para fins energéticos no Estado de São Paulo. In: SEMINÁRIO: CONTRIBUIÇÃO DA GEOLOGIA NA BUSCA E APROVEITAMENTO DE FONTES ENERGÉTICAS CONVENCIONAIS OU NÃO, 1980, São Paulo, Boletim 1 - Comunicações, SBG, 1980. p.33-64.

CELI, L.; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-transform infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. **A comparative study. Soil Science**, Baltimore, v.162, n.3, p.189-196. 1997.

COELHO, M. S.; MENDONÇA, E. de SÁ.; LIMA, P. C de.; GUIMARAES, G. P. Qualidade da matéria orgânica de solos sob cultivo de café consórciado com adubos verdes. **R. Bras. Ci. Solo**, 37:1576-1586, 2013.

CONCEIÇÃO, M. Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí - Santa Cruz, RJ. 1989. 169f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí, 1989.

CORRÊA, G. F. Les microreliefs "Murundus" et leur environnement pedologique dans l'ouest du Minas Gerais, region du plateau central bresilien. l'Universite de NancyI, 1989.

COSTA, C. S. B.; IRGANG, B. E.; PEIXOTO, A. R.; MARANGONI, J. C. Composição florística das formações vegetais sobre uma turfeira topotrófica da planície costeira do Rio Grande do Sul, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 17, n. 2, p. 203-212, 2003.

COSTA, C. R. Reconstituição paleoambiental utilizando uma abordagem multi-proxy em um registro de turfeira tropical de montanha, Minas Gerais, Brasil. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal), Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina-MG, p. 133, 2018.

COSTA, E. M.; SILVA, H. F.; RIBEIRO, P. R. A. Matéria orgânica do solo e o seu papel na manutenção e produtividade dos sistemas agrícolas. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia/GO, v. 9, n. 17, p. 1843-1860, 2013.

COUTO, E.G. & RESENDE, M. Caracterização da matéria orgânica de alguns solos orgânicos e gleizados do sudoeste da Bahia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.9, p.185- 191, 1985.

CUNHA, C. N.; PIEDADE, M. T. F.; JUNK, W. J. Classificação e delineamento das áreas úmidas brasileiras e de seus macrohabitats. Cuiabá: EdUFMT, 2015. 165p

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. DE M.; Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2007.

DAI, X. Y.; PING, C. L.; MICHAELSON, G. J. Characterizing soil organic matter in Arctic tundra soils by different analytical approaches. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 407-419, 2002.

DANTAS, D. J. Promoção do crescimento radicular por frações moleculares de ácido húmico isolado de vermicomposto. 2010. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

DOBBSS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira do Solo**, v. 33, n. 1, p. 51–63, 2009.

DOBBSS, L. B. Características químicas e promoção do crescimento radicular de substâncias húmicas. Tese (Doutorado em Produção Vegetal). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes/RJ, 2011.

DU, C.; HE, Z.; ZHOU, J. Characterization of Soil Humic Substances Using Mid-infrared Photoacoustic Spectroscopy. In: Xu, J. et al. (Ed) Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment. **Springer**: New York, 2013.

EBELING, A. G. Características Estruturais da Matéria Orgânica em Organossolos Háplicos. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2010. 142p. Tese (Doutorado).

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; PINHEIRO, E. F. M.; VALLADARES, G. S. Substâncias húmicas e relação com atributos edáficos. **Bragantia**, Campinas/SP, v. 70, n. 1, p. 157-165, 2011

EBELING, A. G; ANJOS, C dos; PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; PÉREZ, D. V. Humic substances and their relationship to the degree of subsidence of histosols in different formation environments in Brazil. **Rev. Ciênc. Agron.**, v. 44, n. 2, p. 225-233, abr-jun, 2013

FARIA, A. Estratigrafia e sistemas deposicionais do grupo Paranoá nas áreas de Cristalina, Distrito Federal e São João d'Aliança – Alto Paraíso de Goiás. 1995, 235 f. Tese (Doutorado em Geologia) - Universidade de Brasília. Instituto de Geociências, Brasília, DF

FERNANDES, A. N. Determinação da acidez de substâncias húmicas de diferentes ambientes. Avaliação da metodologia empregada. 2003, 64 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina.

FERREIRA, D. F. Sisvar: A computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.35, n.6, p.1039-1042, 2011.

FERREIRA M. E. Análise do modelo linear de mistura espectral na discriminação de fitofisionomias do Parque Nacional de Brasília (bioma Cerrado). (Dissertação de Mestrado). Brasília (DF): Universidade de Brasília. 2003.

FIALHO, L. L. Caracterização da matéria orgânica em processo de decomposição por métodos convencionais e espectroscópicos. Tese (Doutorado em Ciências-Química) Instituto de Química São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FONSECA, S. F. DA; SILVA, A. C.; SENNA, J. A. DE. Técnicas de geoprocessamento aplicadas na identificação de usos da terra no entorno das turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional. **Raega - O Espaço Geográfico em Análise**, v. 43, n. 0, p. 124–139, 13 mar. 2018.

FONTANA, A. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica em solos do Brasil. 2006. 60f. Dissertação (Mestrado em Agronomia – Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, RJ, 2006.

FONTANA, A. Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solos. 2009. 81f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2009.

FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. & BENITES, V.M. Quantificação e utilização das frações húmicas como característica diferencial em horizontes diagnósticos de solos Brasileiros. **R. Brasileira Ciência do Solo**, 34:1241-1257, 2010

FREITAS-SILVA, F. H.; CAMPOS, J. E. G. Geologia do Parque Nacional de Brasília: escala 1:25.000. Brasília: IG-UNB, 1993. 57 p. Relatório Final.

FREIXO, A. A. Caracterização da matéria orgânica de Latossolo sob diferentes sistemas de cultivo através de fracionamento físico e espectroscopia de infravermelho. Seropédica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2000. 86p. (Tese de Mestrado)

GOMES, C. S. Bases teórico-conceituais e subsídios para a classificação hidrogeomorfológica das áreas úmidas em Minas Gerais. 2017. 212 f. Dissertação (mestrado) – Departamento de Geografia – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

GOMES, C. S. MAGALHÃES JR, A.P. Aparato conceitual sobre áreas úmidas (wetlands) no Brasil: desafios e opiniões de especialistas. **Bol. Goia. Geogr. (Online)**. Goiânia, v. 37, n. 3, p. 485-508, 2017.

GOMES, C. S.; MAGALHÃES JÚNIOR, A. P. Sistemas de Classificação de Áreas Úmidas no Brasil e no Mundo: Panorama Atual e Importância de Critérios Hidrogeomorfológicos. *Geo UERJ*. 2018.

GORHAM, E. Northern Peatlands: Role in the Carbon Cycle and Probable Responses to Climatic Warming. *Ecological Applications: A Publication of the Ecological Society of America*, v. 1, n. 2, p. 182–195, maio 1991.

GRAEFF, O. Fitogeografia do Brasil: uma atualização de bases e conceitos. 1. ed. Rio de Janeiro: Nau, 2015. p. 552.

GUARESCHI, R. F. Matéria orgânica e atributos químicos e físicos do solo em uma cronosequência de agricultura sob plantio direto no Cerrado goiano. 2013. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

HAIGH, M.; KILMARTIN, M. Hydrology of disturbed peat-land, heads of the Valleys, Wales. *Environmental Role of Wetlands in Headwaters*. Marienbad, **Czech Republic**, 2006, p. 95-106.

HORÁK, I. Relações pedológicas, isotópicas e palinológicas na reconstrução paleoambiental da turfeira da Área de Proteção Especial (APE) Pau-de-Fruta, Serra do Espinhaço Meridional-MG. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, p. 281, 2009.

HORÁK, I.; VIDAL-TORRADO, P.; SILVA, A. C.; PESSEDA, L. C. R. Pedological and isotopic relations of a highland tropical peatland, Mountain Range of the Espinhaço Meridional (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 41-52, 2011. 104.

HORÁK-TERRA, I. Late Pleistocene-Holocene environmental change in Serra do Espinhaço Meridional (Minas Gerais State, Brazil) reconstructed using a multi-proxy characterization of peat cores from mountain tropical mires. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, p. 136, 2014.

HORÁK-TERRA, I.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A. M.; CAMARGO, P. B.; SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Characterization of properties and main processes related to the genesis and evolution of tropical mountain mires from Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais, Brazil. **Geoderma**, v. 232, p. 183-197, 2014.

HORÁK-TERRA, I.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; LUZ, C.F.P; RIVAS-LÓPEZ, P.; SILVA, A.C.; VIDAL-TORRADO, P. Holocene climate change in central-eastern Brazil reconstructed using pollen and geochemical records of Pau de Fruta mire (Serra do Espinhaço Meridional, Minas Gerais). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 437, p. 117-131, 2015.

HORÁK-TERRA, I.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; LUZ, C.F.P.; SILVA, A.C.; MIGHALL, T.; DE CAMARGO, P. B.; MENDONÇA-FILHO, C. V.; DE OLIVEIRA, P.; CRUZ, F. W.; VIDAL-TORRADO, P. Late Quaternary vegetation and climate dynamics in central-eastern Brazil: insights from a ~35k cal a BP peat record in the Cerrado biome. **Journal of Quaternary Science**, v.35, p.664-676, 2020.

HORÁK-TERRA, I.; TRINDADE, R.N.R.; TERRA, F.S.; DE CAMARGO, P.B.; VIDAL-TORRADO, P. Soil processes and properties related to the genesis and evolution of a Pleistocene savanna palm swamp (vereda) in central Brazil. **Geoderma**, v.410, p. 115671, 2022a.

HORÁK-TERRA, I.; TERRA, F.S.; LOPES, A.K.A.; DOBBSS, L.B.; FONTANA, A.; SILVA, A.C.; VIDAL-TORRADO, P. Soil characterization and drainage effects in a savanna palm swamp (vereda) of an agricultural area from Central Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.46, p. e0210065, 2022b.

HOROWITZ, C. 2003. Sustentabilidade da Biodiversidade em Unidades de Conservação de Proteção Integral: Parque Nacional de Brasília. (Tese de Doutorado). Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília. Universidade de Brasília. 329p.

JOOSTEN, H. The Global Peatland CO₂ Picture: peatland status and drainage related emissions in all countries of the world. Wageningen. **Wetlands International**, p.35. 2009.

JULIO, M.; JULIO, T. S.; BERNARDO, L. D. Influence of the apparent molecular size of humic substances on the efficiency of coagulation using Fenton's reagent. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 85, n. 2, p. 833-847, 2013

JUNK, W. J.; PIEDADE, M. T. F.; LOURIVAL, R.; WITTMANN, F.; KANDUS, P.; LACERDA, L.D.; BOZELLI, R.L.; ESTEVES, F.A.; CUNHA, N.C.; MALTCHIK, L.; SCHÖNGART, J.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y.; AGOSTINHO, A. A.; NÓBREGA, R. L. B.; CAMARGO, E. Classificação e Delineamento das Áreas Úmidas Brasileiras e de seus Macrohabitats. Parte I: Definição e Classificação das Áreas Úmidas (AUs) Brasileiras: 105 Base Científica para uma Nova Política de Proteção e Manejo Sustentável. In: CUNHA, C. N.; PIEDADE, M.T.F; JUNK, W. J. Classificação e delineamento das áreas úmidas brasileiras e de seus macrohabitats. Cuiabá: EdUFMT, p.165, 2015.

LABRADOR MORENO, J. La matéria orgânica em los agrosistemas. Madri: **Ministeria Agricultura**, p. 176, 1996.

LAFAY, C. B. B. Caracterização quantitativa e qualitativa da matéria orgânica do solo em plantio direto. Tese (Doutorado em Agronomia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2016.

LIMA, S. do C. As veredas do Ribeirão Panga no Triângulo Mineiro e a evolução da paisagem. São Paulo: USP, 1996.

LLOYD, D.; THOMAS, K. L.; BENSTEAD, J.; DAVIES, K. L.; LLOYD, S. H.; ARAH, J. R.; STEPHEN, K. D. Methanogenesis and CO₂ exchange in an ombrotrophic peat bog. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 32, n. 19, p. 3229–3238, 1998.

LOSS, A.; PEREIRA, M.G., BERNINI, T.A, VALLADARES, G.S. Caracterização química e hidrofóbica de Organossolos e solos com horizonte hístico. **Comunicata Scientiae** 6(1): 113-122, 2015.

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

KONONOVA, M.M. Matéria orgânica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona, **Oikos-Tou**. p. 365, 1982.

KRÜGER, J. P. LEIFELD, J. GLATZEL, S. SZIDAT, S. ALEWELL, C. Biogeochemical indicators of peatland degradation – a case study of a temperate bog in northern Germany. **Biogeosciences**, v. 12, n. 10, p. 2861–2871, 19 maio 2015.

MACDONALD, G. M.; BEILMAN, D. W.; KREMENETSKI, K. V.; SHENG, Y.; SMITH, L. C.; VELICHKO, A. A. Rapid Early Development of Circumarctic Peatlands and Atmospheric CH₄ and CO₂ Variations. **Science**, Washington, v. 314, n. 5797, p. 285–288, 2006.

MAFRA, A.L.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MIKLÓS, A.A.W.; MELFI, A.J. Humic acids from hidromorphic soil of the upper Negro river basin, Amazonas: Chemical and spectroscopic characterisation. **Geoderma**, v.138, p.170-176, 2007.

MARTIN, L.; FLEXOR, J. M.; SUGUIO, K. Vibrotestemunhador leve: construção, utilização e possibilidades. Rev. IG, São Paulo, 16 (1/2), p.59-66, 1995.

MARTINEZ-CORTIZAS, A.; GARCIA-RODEJA, E.; POMBAL, X. P.; MUÑOZ, J. N.; WEISS, D.; CHEBURKIN, A. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. **Science of the Total Environment**, v. 292, n. 1, p. 33-44, 2002.

MARTÍNEZ-CORTIZAS, ANTONIO; HORÁK-TERRA, I.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, MARTA; BINDLER, R.; COOKE, C.; KYLANDER, M. Structural equation modeling of long-term controls on mercury and bromine accumulation in Pinheiro mire (Minas Gerais, Brazil). **Science of the total environment**, v. 757, p. 143940, 2021.

MELO, D. R. de. Evolução das veredas sob aspectos ambientais nos geossistemas planaltos de Buritizeiro/MG. (Tese, Doutorado em Geografia). Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008. 341p.

MELO, D.R. de. As Veredas nos planaltos do Noroeste Mineiro: caracterizações pedológicas e os aspectos morfológicos e evolutivos. Dissertação (Mestrado em Geografia) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 219 p, 1992.

MELO, D. R.; ESPINDOLA, C. R. As veredas nos planaltos de Buritizeiro/MG: Estágio atual dos conhecimentos. Anais VI simpósio de Geomorfologia, Goiânia, 2006.

MENDONÇA FILHO, C. V. Vegetação, em: Silva, AC; Pedreira, LCVSF, Abreu, P. AA (Eds.). Serra do Espinhaço Meridional: Paisagens e Ambientes, O Lutador, Belo Horizonte, pp.118–126, 2005

MENDONÇA, M. M. de. Diagnóstico de propriedades edáficas em áreas agrícolas e de floresta com elevado teor de matéria orgânica no município do Rio de Janeiro. 1999. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1999. 195f. (Dissertação Mestrado – CPGA/CS).

MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, n.11, p. 739-749, 2002.

MIRANDA, C. C.; CANELLAS, L. P.; NASCIMENTO, M. T. Caracterização da matéria orgânica do solo em fragmentos de mata atlântica e em plantios abandonados de eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 5, p. 905-916, 2007.

MITSCHE, W. J.; GOSSSELINK, J. G. **Wetlands**. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1993. 154 p.

MOTA, A. R., SILVA, R. J., SOUZA, P. B., OLIVEIRA, L. M., SANTOS, A. C. M. Efeito da substância húmica na germinação de sementes de *Myracrodruon urundeuva* Fr. All. **Revista Verde**, Pombal/PB, v. 10, n. 3, p. 26-30, 2015.

MUNHOZ, C.B.R. & FELFILI, J.M. Fitossociologia do estrato herbáceo-subarbustivo em Campo Limpo Úmido no Brasil Central. **Acta Bot. Bras.**, 22:905-913, 2008.

NARIMOTO, K. M. Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo, p. 112, 2006.

NOVOTNY, E. H. Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo. São Carlos: Universidade de São Paulo; p. 215, 2002.

OLIVEIRA, L. C. DE. Substâncias húmicas aquáticas do Rio Negro-AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de complexação por íons Hg (II) em função do tamanho molecular. [s.l.] UNESP, 2007.

ORLOV, R. Humic acids of soils. Washington: The National Science Foundation, 1985. 378 p.

OUTMANE, A.; D'ÓRAZIO, V.; HAFID, M.; SENESI, N. Chemical and physicochemical characterization of humic acid-like materials from composts. **Compost Science Land Utilization**, v. 10, p. 39-46, 2002

PÉREZ, M.G.; MARTÍN-NETO, L.; SAAB, S.C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic

acids from a Brazilian Oxisol under different tillage by EPR, ^{13}C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, MARTA; HORÁK-TERRA, I.; RODRÍGUEZ-LADO, LUIS; ABOAL, JESÚS R.; MARTÍNEZ CORTIZAS, ANTONIO. Long-Term (57 ka) Controls on Mercury Accumulation in the Southern Hemisphere Reconstructed Using a Peat Record from Pinheiro Mire (Minas Gerais, Brazil). **Environmental Science & Technology**, v. 49, p., 2015.

PÉREZ-RODRÍGUEZ, M.; HORÁK-TERRA, I.; RODRÍGUEZ-LADO, L.; MARTÍNEZ C., A. Modelling mercury accumulation in minerogenic peat combining FTIR-ATR spectroscopy and partial least squares (PLS). *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Print)*, v. 168, p. 65-72, 2016.

PETTIT, R. E. Organic matter, humus, humate, humic acid, fulvic acid and humin: their importance in soil fertility and plant health. **CTI Research**, n. 1, p. 1–17, 2004.

PICCOLO, A. & STEVENSON, F.J. Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. **Geoderma**, 27:195-208, 1982.

PICCOLO, A., The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications. **Soil Science Adv. Agronomy**, v.75, p.57-134, 2002.

PICCOLO, A., NARDI, S., CONCHERI, G. Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth-regulation in plant-systems. **Soil Biol. e Bioch.**, 24: 373-380. 1992,

PINOS, N. R. Q. Influência das substâncias húmicas de três origens diferentes nos parâmetros morfológicos e bioquímicos da cultura de milho e na colonização micorrízica. 2018. 117 f. Tese. (Doutorado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

PONTEVEDRA-POMBAL, X. Turberas de montañ de Galicia: genesis, propiedades y su aplicación como registros ambientales geoquímicos. 2002. 461p. Tese (Doutorado em Biología) - Universidade de Santiago de Compostela, Compostela, 2002.

PONTEVEDRA POMBAL, X.; MARTÍNEZ-CORTIZAS, A. Turberas de Galicia: procesos formativos, distribución y valor medioambiental. el caso particular de las “Serras Septentrionais”. **Chioglossa**, v. 2, n. Figura 1, p. 103–121, 2004.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p. 13, 2011.

RAMOS, M. V. V. Veredas do Triângulo Mineiro: solos, água e uso. Dissertação (Mestrado em Agronomia), Lavras: UFLA, p. 127, 2000.

RAMOS, M. V. V.; CURI, N.; MOTTA, P. E. F.; VITORINO, A. C. T.; FERREIRA, M. M.; SILVA, M. L. N. Veredas do Triângulo Mineiro: solos, água e uso. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, n. 2, p. 283-293, 2006.

RAMOS, M. V. V.; HARIDASAN, M.; DE ARAÚJO, G. M. Caracterização dos Solos e da Estrutura Fitossociológica da Vegetação de Veredas da Chapada no Triângulo Mineiro. *Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science*, v. 3, n. 2, p. 180-210, 2014.

RAMOS, P.C.M. 1995. Vegetation communities and soils in National Park of Brasília. Tese de Doutorado em Biologia, University of Edinburgh, Edinburgh.

RANGEL, O.J.P. Estoque e frações da matéria orgânica e suas relações com o histórico de uso e manejo de Latossolos. 2006. 186f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, MG.

REZANEZHAD, F.; PRICE, J. S.; QUINTON, W. L.; LENNARTZ, B.; MILOJEVIC, T.; VAN CAPPELLEN, P. Structure of peat soils and implications for water storage, flow and solute transport: A review update for geochemists. *Chemical Geology*, v. 429, p. 75–84, 2016.

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

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma Cerrado. In: SANO, S. M. (ed.); ALMEIDA, S. P. de. (ed.); RIBEIRO, J. F. (ed.). Cerrado: ecologia e flora. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2008. p. 153-212.

RODDA, M. R. C.; CANELLAS, L. P.; FAÇANHA, A. R. Estímulo no crescimento e na hidrólise de ATP em raízes de alface tratadas com humatos de vermicomposto: II - efeito da fonte de vermicomposto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 30, n. 4, p. 657-664, 2006.

ROCHA, L. D. Ácido húmico extraído do lodo de esgoto sanitário e seus efeitos em plantas. 2014. 71f. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal). Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória/ES, 2014.

RODRIGUES, L. A., ALVES, C. Z., REGO, C. H. Q., SILVA, T. R. B., SILVA, J. B. Ácido húmico na germinação e vigor de sementes de milho. *Revista Caatinga*, Mossoró, v. 30, n. 1, p. 149 – 154, 2017.

ROSA, C. M.; CASTILHOS, R. M. V.; VAHL, L. C.; CASTILHOS, D. D.; PINTO, L. F. S.; OLIVEIRA, E. S.; LEAL, O. A. Efeito de substâncias húmicas na cinética de absorção de potássio, crescimento de plantas e concentração de nutrientes em *Phaseolus vulgaris* L. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 33, p. 959-967, 2009.

ROSA, D. M.; NÓBREGA, L.H. P.; MAULI, M. M.; LIMA, G. P. DE; PACHECO, F. P. Substâncias húmicas do solo cultivado com plantas de cobertura em rotação com milho e soja. *Revista Ciência Agrônômica*, v. 48, n. 2, p. 221–230, 2017.

ROVERATTI, J. Flora vascular do cerrado sensu stricto do parque nacional de Brasília, distrito federal, Brasil e chave de identificação das espécies, 2008, 93f. Dissertação (Mestrado em Botânica) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

RUSSEL, J. D. Infrared methods. In: WILSON, M.J. (Ed). A handbook of determinative methods in clay mineralogy. London: **Blackie & Sons**, 1987. p.133-173.

SÁ, M. C. de. Qualidade e bioatividade das substâncias húmicas de solos cultivados com plantas de cobertura. 2020. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2020.

SANCHES, S. M.; CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E. M. Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Ecletica Química**., São Paulo/SP, v. 32, p. 49-56, 2007.

SANTOS, R. D. Dos; SANTOS, H. G. Dos; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. Dos; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 7ª edição. Viçosa, 2015.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. Dos; OLIVEIRA, V. A. De; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. De; ARAÚJO FILHO, J. C. De; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**, fifth ed. Embrapa Solos, Brasília. 2018.

SCHARDOSIN, J. Caracterização da matéria orgânica humificada (ácido húmico) de solo por técnicas espectroscópicas, análise térmica e microscopia eletrônica. 2018. 28f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa/PR, 2018.

SCHELLEKENS, J.; HORÁK-TERRA, I.; BUURMAN, P.; SILVA. A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Holocene vegetation and fire dynamics in central-eastern Brazil: Molecular records from the Pau de Fruta peatland. **Organic Geochemistry**, v. 77, p. 32–42, 1 dez. 2014.

SCHIAVO, J. A.; CANELLAS, L. P.; Revegetação de Cava de Extração de Argila com Acacia Mangium. I - Atributos Químicos do Solo, Ácidos Fúlvicos e Húmicos. **R. Bras. Ci. Solo**, 31:1153-1162, 2007.

SCHNITZER, M. Soil organic matter – the next 75 years. **Soil Science**, v.151, p.41-58, 1991.

SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York, p.2-3, 1972.

SENESI, N. RIZZI, F. R; DELLINO, P. E; ACQUAFREDDA, P. (1996). Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soil Sci. Am. J.**, v.60, p. 1773-1780.

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

SENESI, N.; D'ORAZIO, V. & RICCA, G. Humic acids in the first generation of EUROSOILS. **Geoderma**, 116:325-344, 2003.

SENESI, G.S.; MARTIN-NETO, L.; VILLAS-BOAS, P.R.; NICOLODELLI, G. MILORI, D.M.B.P. Laser-based spectroscopic methods to evaluate the humification degree of soil organic matter in whole soils: a review. **Journal of Soils and Sediments**, p. 1–11, 2016.

SILVA, A.C.; PEDREIRA, L.C.V.S.F. & ALMEIDA ABREU, P.A. Serra do Espinhaço Meridional: Paisagens e ambientes. Belo Horizonte, **O Lutador**, 2005. 272p.

SILVA, A. C.; HORÁK, I.; VIDAL-TORRADO, P.; MARTINEZ CORTIZAS, A.; RODRIGUES RACEDO, J.; CAMPOS, J. R. R. Turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional – MG. II - influência da drenagem na composição elementar e substâncias húmicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 5, 2009a.

SILVA, A. C.; HORÁK, I.; MARTÍNEZ CORTIZAS, A.; VIDAL-TORRADO, P.; RODRIGUEZ RACEDO, J.; GRAZZIOTTI, P.H.; SILVA, E.B.; FERREIRA, C.A. Turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional: I Caracterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 33, p. 1385-1398, 2009b.

SILVA, A. C. Solos. In: SILVA, A.C.; PEDREIRA, L.C.V.S.F. & ALMEIDA ABREU, P.A., Eds. Serra do Espinhaço Meridional: Paisagens e ambientes. Belo Horizonte, O Lutador, 2005. 271p.

SILVA, A. C.; BARBOSA, M. S.; BARRAL, U. M.; SILVA, B. P. C.; FERNANDES, J. S. C.; VIANA, A. J.S; FILHO, C. V. M.; BISPO, D. F. A.; RAGONEZIA, C.; GUILHERME, L. R. G. 2019. Organic matter composition and paleoclimatic changes in tropical mountain peatlands currently under grasslands and forest clusters. **Catena**, 180. 69–88.

SILVA, A. P. B. da. Influência do tipo de manejo (orgânico e convencional) na matéria orgânica de solos cultivados com citros. Dissertação (Mestre em Ciências) Universidade Federal de Alagoas. 2017.

SILVA, D. B.; MARTINS, R. C.; AGOSTINI-COSTA, T. S. Buriti. Série Frutas Nativas 2010. **Edição Comemorativa dos 40 anos da SBF**. Jaboticabal: Funep 2010. 52p; 21 cm (Série Frutas Nativas, 3).

SILVA, E.V.; SILVA, A.C.; PEREIRA, R.C.; CAMARGO, P.B.; SILVA, B.P.C.; BARRAL, U.M.; MENDONÇA FILHO, C.V. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical: I - composição florística, fitomassa e acúmulo de carbono. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, p. 121-133, 2013.

SILVA, M. L.; SILVA, A. C. Gênese e evolução de turfeiras nas superfícies geomórficas da Serra do Espinhaço Meridional – MG. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 18, n. 1, 31 mar. 2017.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. Spectrometric identification of organic compounds. 5th Edition, New York: John Wiley e Sons, 1991.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.; MORRIL, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1994. 387 p.

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

SOARES, P. F. C. Organossolos: morfologia, atributos físicos, químicos e abundância natural de isótopos de carbono e nitrogênio. 2015. 84 f. tese. (Dourado em Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

SOARES. Dinâmica da matéria orgânica e qualidade do solo em sistemas de produção agropecuários. 2021. 124 f. Tese de doutorado – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” - UNESP, Ilha Solteira, 2021.

SOUSA, R. F. Frações da matéria orgânica e atributos biológicos de solo em veredas conservadas e antropizadas no bioma Cerrado. 2013. 124p. Tese (Doutorado em Agronomia: Solo e Água), Escola de Agronomia - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.

STEVENSON, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. **John Wiley and Sons, Inc.**, New York, NY, 1982.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2. ed. **John Wiley & Sons**, New York, p. 443, 1994.

STEVENSON, F. J.; In: Humic Substances in soil, sediment and water; Aiken, G. R.; Mcknight, D. M.; Wershaw, R. L., Eds. **Wiley & Sons**; New York, 1985; p.13.

TAN, K. H. Humic Matter in Soil and the Environment Principles and Controversies. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. 398 p.

TOMASI, C.A. Atributos químicos e matéria orgânica em Latossolo Vermelho de altitude sob usos e manejos distintos. 2011. 79 p. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; BENITES, V. M.; EBELING, A. G.; MOUTA, R. O. Humic substance fractions and attributes of Histosols and related highorganic-matter soils from Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.38, p.763-777, 2007.

VALLADARES, G. S. PEREIRA, M. G. ANJOS, L. H. C. dos EBELING, A. G. Caracterização de solos brasileiros com elevado teor de matéria orgânica. **Magistra**, v. 20, n. 1, p. 95-104, 2008.

VALLADARES, G. S.; BATISTELLA, M.; PEREIRA, M. G. Alterações ocorridas pelo manejo em Latossolo, Rondônia, Amazônia Brasileira. **Bragantia**, v. 70, p. 631-637, 2011.

WERSHAW, R. L. Model for humus in soils and sediments. **Environmental Science Technology**, 27:814-816. 1993.

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