

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

YORLENI CHANG CAMBRONERO

***CARACTERIZAÇÃO DOS FATORES QUE INTERFEREM NO PROCESSO DE
REPELÊNCIA À ÁGUA EM SOLOS SOB PLANTIO DE *Pinus taeda* L. NO SUL
DO BRASIL***

CURITIBA

2008

YORLENI CHANG CAMBRONERO

CARACTERIZAÇÃO DOS FATORES QUE INTERFEREM NO PROCESSO DE
REPELÊNCIA À ÁGUA EM SOLOS SOB PLANTIO DE *Pinus taeda* L. NO SUL DO
BRASIL

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciências do Solo, Área de
concentração em Pedologia e Física do Solo,
Departamento de Solos e Engenharia
Agrícola, Setor de Ciências Agrárias,
Universidade Federal do Paraná, como parte
das exigências para a obtenção do título de
Mestre em Ciências do Solo.

Orientador: Dr. Renato Antonio Dedeczek

CURITIBA
2008

*A Deus por ser sempre meu
refúgio e minha fortaleza.*

*A meus pais Carlos e Cristina,
pelo seu trabalho incansável e luta
constante em pro da educação de
suas seis filhas.*

AGRADECIMENTOS

À minha família: Marcelo por toda a paciência, amor, companheirismo e incentivo em todos os momentos; a Victoria por ser essa menina especial, compreensiva e carinhosa; minha sogra Eliana e minha comadre Maria pelo apoio.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Floresta (Embrapa Floresta), representada pelo Chefe Geral Dr. Moacir José Sales Medrado, pela colaboração técnica e administrativa na realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), por meio do Programa de Pós-Graduação em Ciências do Solo do Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, Setor de Ciências Agrárias, representado pela Dra. Nerilde Favaretto, por todo o apoio acadêmico.

À Iguaçu Celulose e Papel, pela concessão das amostras de solo.

A CAPES como agencia financiadora pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Dr. Renato Antonio Dedeczek, pelo seu trabalho de orientação, confiança, paciência e importantes aportes técnicos que culminaram na realização deste trabalho.

À Dra. Cláudia M.B.F. Maia, pela confiança, paciência e importantes aportes técnicos que culminaram na realização deste trabalho.

Ao Dr. Jéferson Dieckow pelos importantes aportes técnicos que culminaram no aprimoramento do trabalho.

Ao Dr. Antonio Higa pelo incentivo e apoio

À Dra. Cristiane R. B. Fukamachi pela sua paciência e disposição no ensinamento da química do solo.

Ao Dr. Antonio Sálvio Mangrich, diretor do LABPAM, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo apoio na realização das análises químicas.

À Cristiana Tabuti Aoki, Dr. Fabrício A. Hansel, Ing. Gelson, Patrícia que contribuíram de forma efetiva no desenvolvimento deste trabalho, fazendo no trabalho, além do que eles chamam de obrigação.

À Dr. Maria Luzia Simeoni, responsável pelo apoio administrativo referente aos laboratórios da Embrapa Florestas, sempre disposta a colaborar na pesquisa.

Ao Dr. Edílson Batista de Oliveira pela sua contribuição na análise estatística do trabalho.

À equipe do Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas da Embrapa Florestas.

À família Mochiutti por dar sentido a palavra amizade.

À família Cortázio, por ternos acolhido como parte de sua família, pela sua amizade, amor, orações e apoio incondicional durante esta fase de nossas vidas.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar a repelência à água em amostras de solos constituídos em laboratório com diferentes teores de matéria orgânica. Para caracterizar o grau de repelência do solo à água amostras de solo com diferentes texturas e teores de matéria orgânica constituídos em laboratório foram tratadas com 2 concentrações de extrato hidrofóbico e uma testemunha, para medir a repelência foi utilizado o método chamado de tempo de penetração de gotas de água (Water Drops Penetration Time ou WDPT) que baseia-se no tempo gasto para que duas gotas de água sobrepostas (40µL) levam para penetrar na amostra de terra. Os testes de repelência foram realizados a 4 temperaturas, temperatura ambiente, 40°C, 70°C e 105°C. Foi caracterizada a matéria orgânica de um neossolo litólico sob plantio de *Pinus taeda* com caráter hidrofóbico através da caracterização dos ácidos húmicos pelo método do IHSS e a extração de substâncias hidrofóbicas. Os compostos hidrofóbicos extraídos de um solo sob plantio de *Pinus taeda* induziram em algum grau a repelência à água em solos constituídos em laboratório; estes compostos hidrofóbicos possuíam características químicas similares às encontradas em compostos de acículas e raízes de outras espécies do gênero de *Pinus*. O maior caráter hidrofóbico em solos de *Pinus taeda* se encontra nos primeiros 10 cm do perfil, profundidade que se caracteriza pela presença de grupos alifáticos na fração dos ácidos húmicos que comumente tem sido associados com o caráter hidrofóbico dos solos. A incorporação do extrato hidrofóbico nos solos constituídos em laboratório provoca repelência à água em diferentes graus, conforme a textura das amostras, porém a repelência à água só foi apresentou diferença estatística significativa ($P < 0,05$) nas amostras com 100% de areia, sugerindo que os solos com textura arenosa são mais propensos a ser recobertos pelas substâncias hidrofóbicas. O teor de MO tem uma relação positiva com o grau de repelência.

Palavras-chave: hidrofobicidade, *Pinus taeda*, ácidos húmicos, extratos hidrofóbicos

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the water repellency in samples of soil formed in the laboratory with different levels of organic matter. To characterize the degree of water repellency of the soil samples of soil with different textures and levels of organic matter formed in the laboratory were treated with 2 concentrations of hydrophobic and extract a witness, to measure repellency was used method called the Water Drops Penetration Time (WDPT), which is based on time spent for two drops of water overlapping (40 μ L) lead to penetrate the sample of soil. The tests were conducted of repellence to 4 temperatures, room temperature, 40°C, 70°C and 105°C. It characterized the organic matter of a litholic dystrophic Neossolo (Brazilian Soil Classification System) or an Entisol under loblolly pine (*Pinus taeda*) with hydrophobic character through the characterization of humic acids by the method of IHSS and extraction of hydrophobic compounds. The hydrophobic compounds extracted from a soil under planting *Pinus taeda* induced in some degree the water repellency in soils formed in the laboratory; hydrophobic compounds have chemical characteristics similar to those found in compounds of needles and roots of other species of the genus *Pinus*. Spectroscopic characterization of humic acids revealed that with the increasing of soil depth these substances have a higher content of conjugated organic structures, aromatic groups, free organic radicals, leading to higher humification indexes. Aliphatic groups in these humic fractions are concentrated at the superficial sample which, in these tree plantations. The higher hydrophobic character of the superficial soil sample The incorporation of the extract in the hydrophobic soil made in the laboratory leads to water repellency to varying degrees, as the texture of the samples, but the water repellency was presented statistical difference ($P < 0.05$) in the samples with 100% of sand, suggesting that the texture with sandy soils are more likely to be covered by hydrophobic compounds. The content of organic matter has a positive relationship with the degree of repellency.

Index terms: hydrophobicity, *Pinus taeda*, humic acids, hydrophobic compounds

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	REPELÊNCIA À ÁGUA.....	18
FIGURA 2 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MOLÉCULA ANFIFÍLICA (I) E DAS MUDANÇAS NA ORIENTAÇÃO DE TAIS MOLÉCULAS (II) SOBRE A SUPERFÍCIE MINERAL DO SOLO QUANDO EM CONTATO COM UMA GOTA DE ÁGUA.....	20
FIGURA 3 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DAS MISTURAS UTILIZADAS PARA OS DOIS EXPERIMENTOS, (A) CLASSES TEXTURAIS APRESENTADAS NO QUADRO 6; (B) ENRIQUECIMENTO DE CADA CLASSE TEXTURAL COM DIFERENTES NÍVEIS DE MO; (C) TRATAMENTOS COM O EXTRATO HIDROFÓBICO (ITEM 3.2.6) E A TESTEMUNHA; (D) REPETIÇÕES.....	40
FIGURA 4 -	ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO A DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	46
FIGURA 5 -	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ÁCIDOS HÚMICOS A DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	46
FIGURA 6 -	ESPECTROS DE EPR DOS ÁCIDOS HÚMICOS A DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	47
FIGURA 7 -	DIAGRAMAS DE BARRAS REPRESENTATIVAS DOS ÍNDICES DE HUMIFICAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA FLUORESCÊNCIA PELA METODOLOGIAS: (A) MILORI, (B) ZSOLNAY E (C) KALBITZ.....	48
FIGURA 8 -	CORRELAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA PELA METODOLOGIA DE MILORI (2002) E EPR.....	49
FIGURA 9 -	PRINCIPAIS GRUPOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NOS EXTRATOS HIDROFÓBICOS.....	52

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 –	GRAU DE REPELÊNCIA DE UM NEOSSOLO LITÓLICO ANTES E DEPOIS DA EXTRAÇÃO COM CH Cl_3^* E IPA/ NH_3^{**} E MASSA EXTRAÍDA.....	51
TABELA 2 –	ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE TODAS AS VARIÁVEIS ESTUDADAS.	54
TABELA 3 –	MÉDIA DA REPELÊNCIA À ÁGUA (s) PARA OS TRATAMENTOS DO E1 A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A CEH1 E CEH2...	56
TABELA 4 –	ANÁLISE DE VARIÂNCIA DE TODAS AS VARIÁVEIS ESTUDADAS.....	61
TABELA 5 –	MÉDIAS DA REPELÊNCIA À ÁGUA (s) PARA OS TRATAMENTOS DO E2 A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A CEH1 E CEH2.....	64

LISTA DE QUADROS

QUADRO - 1	CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS E QUÍMICAS DE 5 AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM PLANTIO DE <i>Pinus taeda</i> , PIRAÍ DO SUL, PARANÁ.....	31
QUADRO 2 -	GRAU DE REPELÊNCIA DE 5 AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM PLANTIO DE <i>Pinus taeda</i> , PIRAÍ DO SUL, PARANÁ.....	32
QUADRO 3 -	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E GRANULOMÉTRICAS PARA AS FRAÇÕES DE ARGILA AREIA UTILIZADAS NO EXPERIMENTO.....	36
QUADRO 4 -	COMPOSIÇÃO DOS TRATAMENTOS CORRESPONDENTES AO E1.....	37
QUADRO 5 -	COMPOSIÇÃO DOS TRATAMENTOS CORRESPONDENTES AO E2.....	38
QUADRO 6 -	QUANTIDADE DE AREIA E ARGILA UTILIZADA PARA OS EXPERIMENTOS.....	39
QUADRO 7 -	QUANTIDADE DE MO UTILIZADA PARA OS EXPERIMENTOS.....	41
QUADRO 8 -	CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE REPELÊNCIA PELO MÉTODO WDPT.....	42
QUADRO 9 -	GRAU DE REPELÊNCIA DE UM NEOSSOLO LITÓLICO A DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	44
QUADRO 10 -	RAZÕES DAS ABSORBÂNCIAS EM UV-VIS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA 270 E 407 NM (E_2/E_4) E 465 E 665 NM (E_4/E_6) DE ÁCIDOS HÚMICOS DE SOLOS SOB PLANTIO DE PINUS A DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	45
QUADRO 11 -	VALORES DE SPIN/G E G (CORRIDO COM PADRÃO INTERNO DE STRONG PITCH) PARA AMOSTRAS DE AH A DIFERENTES PROFUNDIDADES.....	47
	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E GRANULOMÉTRICAS DO SOLO ONDE FORAM EXTRAIDAS AS SUBSTÂNCIAS HIDROFÓBICAS.....	50
	MÉDIA DA UMIDADE (%) PARA OS TRATAMENTOS DO E1 NA CEH1 E CEH2 NAS DIFERENTES TEMPERATURAS.....	55
-	MÉDIAS DA UMIDADE (%) PARA OS TRATAMENTOS DO E2 A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A CEH1 E CEH2.....	63

LISTA DE SIGLAS

EPR	- Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
FTIR	- Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier
IHSS	- IHSS International Humic Substances Society
RLO	- Radical livre orgânico
SP	- Padrão Bruker “strong pitch”
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
UV-Vis	- Espectroscopia no Ultravioleta Visível
WDPT	- Water Drops Penetration Time
(ω -Hac _{16:0})	- Ácido ω -Hydroxyhexadecanóico

LISTA DE ABREVIATURAS

AH	- Ácidos húmicos
AM	- Amplitude de modulação
CEH0	- Sem extrato hidrofóbico; testemunha
CEH1	- Concentração de extrato hidrofóbico 1
CEH2	- Concentração de extrato hidrofóbico 2
E1	- Experimento 1
E2	- Experimento 2
MO	- Matéria orgânica
SH	- Substâncias húmicas

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 PROBLEMA	15
1.2 JUSTIFICATIVA	16
1.3 HIPÓTESES	17
1.4 OBJETIVO GERAL	17
1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Repelência à água em solos	18
2.2 Substâncias responsáveis pela repelência à água em solos	19
2.3 Origem das substâncias hidrofóbicas	21
2.3.1 Vegetação	21
2.3.2 Fungos e microorganismos	22
2.3.3 Influência da matéria orgânica e húmus	23
2.4 Fatores abióticos que afetam à repelência à água	24
2.4.1 Temperatura do solo	24
2.4.2 Textura do solo e conteúdo de argila	24
2.4.3 Conteúdo de umidade	26
2.5 Substâncias húmicas e seus aspectos químicos relacionados à repelência à água em solos	27
2.5.1 Métodos Espectroscópicos	28
2.5.1.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	28
2.5.1.2 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.5.1.3 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Caracterização da variação nas estruturas químicas das substâncias húmicas no perfil de um solo repelente à água	31
3.1.1 Área de coleta e amostra de solo	31
3.1.2 Procedimentos de extração dos ácidos húmicos	32
3.1.3 Caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos	32
3.2 Caracterização e modelagem da repelência à água em solos constituídos em laboratório	33
3.2.1 Área de coleta e amostras de solo	34
3.2.2 Extração de substâncias hidrofóbicas	34
3.2.3 Cromatografia gasosa com espectrometria de massa	35
3.2.4 Composição dos tratamentos	35
3.2.5 Delineamento experimental e tratamentos para avaliar a repelência à água	37
3.2.6 Preparação das misturas de solo para os tratamentos	39
3.2.7 Aplicação do extrato hidrofóbico	41
3.2.8 Medida do grau de repelência	42
3.2.9 Umedecimento e ciclo de secagem	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 Caracterização da variação nas estruturas químicas das substâncias húmicas no perfil de um solo repelente à água	44
4.2 Caracterização e modelagem da repelência à água em solos constituídos	

em laboratório.....	49
4.2.1 Substâncias hidrofóbicas.....	49
4.2.2 Caracterização da repelência à água em solos constituídos em laboratório	53
4.2.2.1 Experimento 1 (E1) - Tratamentos com carvão representando a MO.....	53
4.2.2.2 Experimento 2 (E2) - Tratamentos com carvão e com diferentes doses de ácido húmico (AH) de carvão representando a MO.....	61
5 CONCLUSÕES	67
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	69
REFERÊNCIAS	70
ANEXOS	75

1 INTRODUÇÃO

A repelência à água ou hidrofobicidade num determinado solo tem sido reportada como um aspecto negativo quanto ao seu manejo e uso (KING, 1981; DEKKER; RITSEMA, 2003; DOERR *et al.*, 2000; BUCZKO; BENS; HÜTTTL, 2005). Baixo esta condição o solo se resiste a ser molhado pela água da chuva ou irrigação por períodos que vão de uns poucos segundos a horas, dias ou semanas.

O efeito primário é a diminuição da taxa de infiltração da água no solo, reduzindo a quantidade de água disponível e, conseqüentemente, prejudicando a germinação de sementes e o crescimento vegetal. Além disso, pela menor infiltração, pode ocorrer o aumento do escoamento superficial da água em áreas declivosas, aumentando a erosão.

A propriedade da repelência à água em solos vem sendo estudada desde 1917 em várias partes do mundo sob diversas condições climáticas e usos da terra, como exemplo: Nova Zelândia (ROBERTS; CARBON, 1971), Japão (NAKAYA *et al.*, 1977), Estados Unidos (JEX *et al.*, 1985), Itália (GIOVANNINI *et al.*, 1983), Austrália (CHANG, 1992), China (PENG *et al.*, 2003) entre outros. A hipótese descrevendo como surgia a repelência à água em solos foi desenvolvida durante a metade a metade da década de sessenta (DeBANO, 2003, p. 194), as pesquisas foram intensificadas, principalmente no estudo da influencia do fogo natural, caracterização física usando uma metodologia de ângulo de contato, estudos sobre a natureza química e técnicas de manejo. Na década de 80 foram realizados avanços significativos relacionados ao efeito da repelência à água no ambiente, assim como suas características e impactos hidro-geomorfológicos (DOERR *et al.*, 2000, p. 35; DeBANO, 2003, p. 4-21). Na década seguinte e atualmente um número considerável de pesquisadores tem publicado ao respeito, aprofundando nas implicações da repelência à água tanto em solos cultivados como ecossistemas naturais, visando encontrar estratégias para diminuir os efeitos adversos da repelência à água.

No Brasil existem registros de solos hidrofóbicos no Espírito Santo, Rio de Janeiro, Maranhão, Mato Grosso, Pará, Paraná (PEREZ *et al.*, 1998; JOHNSON *et al.*, 2005, MAIA *et al.*, 2006 e JANSEN *et al.*, 2006) em solos com espécies de palmeiras e gramíneas. Em solos florestais, a repelência é especialmente estudada

em regiões com clima semi-árido e subtropical, porém não foram encontrados registros na literatura abordando este assunto no sul do país.

Os poucos estudos encontrados no país abordando a repelência à água e dada sua importância no crescimento vegetal, sugere a necessidade de uma caracterização desta propriedade para as condições climáticas e edáficas brasileiras. A informação apresentada neste trabalho é uma base para o desenvolvimento de novas pesquisas e o entendimento do comportamento da repelência à água no solo.

Na primeira parte deste estudo estudou-se a variação da hidrofobicidade na fração húmica de um Neossolo extremamente repelente à água sob plantio de *Pinus taeda* ao longo do perfil do solo e foi caracterizada quimicamente a fração hidrofóbica (não húmica) da superfície deste mesmo solo.

A segunda parte da pesquisa foi dedicada a medir a repelência à água de solos constituídos em laboratório, com diferentes texturas e teores de matéria orgânica, tratados com extrato hidrofóbico do solo, caracterizado na primeira seção do estudo.

1.1 PROBLEMA

No Brasil, poucos estudos têm abordando a repelência à água em solos florestais, paralelamente Maia *et al*, 2006, p.1 encontraram repelência à água em amostras de solo coletadas em diferentes plantios florestais de *Pinus* do Paraná e São Paulo, onde os solos arenosos e com alto teor de matéria orgânica destacaram-se como extremamente repelentes.

Considerando-se que a repelência à água no solo é tratada como uma propriedade negativa em solos, com repercussões importantes para o crescimento vegetal, na hidrologia da superfície e do subsolo e pode favorecer a erosão quando combinada com outros eventos, tais como, por exemplo, o aumento na frequência e intensidade da chuva como consequência das alterações climáticas; e que espécies do gênero *Pinus*, de grande importância comercial para o país, induzem níveis altos de repelência à água em solos, surge um forte interesse por entender seu

comportamento, com a finalidade de avançar em técnicas que venham a minimizar os efeitos negativos sobre os cultivos de interesse.

1.2 JUSTIFICATIVA

O reflorestamento ou florestamento com essências florestais têm grande importância na agricultura moderna como alternativa viável desde o ponto de vista ecológico, econômico e social. A utilização de espécies do gênero *Pinus* na indústria madeireira tem sido crescente nas últimas décadas. Recentes estimativas indicam que cerca de 35% do volume de madeira serrada produzida é formada por madeira deste gênero (THEODORO, 2006, p.1), sendo fundamental no fornecimento de matéria prima, principalmente nas regiões sul e sudeste, com aproximadamente 1,8 milhões de hectares plantados (SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA, 2008).

O *Pinus taeda* é a espécie que tem se destacado nas regiões sul e sudeste pelo seu rápido crescimento, facilidade nos tratos culturais, maior produtividade, resistência à geada e melhoramento genético.

A repelência à água ou hidrofobicidade de um solo é freqüentemente observada sob diferentes condições climáticas e associada à vegetação existente no local, sendo que dois gêneros onde comumente tem se observado esta propriedade são *Pinus* e *Eucalyptus*, devido presença de grande quantidade de resinas, cera ou óleos aromáticos (DOERR, *et al*, 1996, p. 41-42; DOERR *et al*, 2000, p. 38); coincidentemente estes gêneros são de grande importância econômica no reflorestamento na região sul e sudeste do Brasil.

Tendo em conta que o caráter hidrofóbico em um determinado solo é, geralmente, abordado nos estudos como um aspecto negativo ao seu uso e manejo, pesquisas específicas que objetivem avançar no conhecimento das causas, conseqüências e do comportamento desta propriedade ao longo do tempo são de suma importância para prever a ocorrência deste problema em solos florestais e determinar o melhor regime de manejo a ser implementado.

Para dar garantias ao adequado desenvolvimento de pesquisas neste setor, necessita-se dar maior atenção a temas como: i) identificação das substâncias

hidrofóbicas que causam a repelência; ii) desenvolvimento de modelos que ajudem a prever esta propriedade; iii) comportamento temporal da repelência à água no campo; e iv) consequências (positivas ou negativas) da repelência em plantações florestais.

1.3 HIPÓTESES

- Solos com textura arenosa apresentam maior repelência à água de acordo com a intensidade dos teores de matéria orgânica.
- A repelência à água está diretamente relacionada aos compostos orgânicos húmicos presentes em solos arenosos hidrofóbicos.

1.4 OBJETIVO GERAL

- Avaliar a repelência à água em solos arenosos com diferentes teores de matéria orgânica.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as substâncias húmicas de um solo repelente à água sob plantio de *Pinus taeda* quanto à hidrofobicidade em diferentes profundidades
- Avaliar a influência da concentração de componentes hidrofóbicos na repelência à água de solos com diferentes texturas e teores de matéria orgânica.
- Quantificar e qualificar as características químicas dos componentes hidrofóbicos de um solo florestal sob plantio de *Pinus taeda*.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Repelência à água em solos

A maioria dos solos são hidrofílicos, o que significa que as gotas de água penetram rapidamente nos espaços porosos pela ação da gravidade, auxiliada pelas forças de sucção, quando os solos não estão saturados. Por outro lado, em solos hidrofóbicos, que são o objeto deste estudo, à água forma gotas na superfície que resistem à infiltração por um período de tempo que varia conforme o grau de repelência à água do solo (DOERR *et al.*, 1996, p 25; DOERR *et al.*, 2000, p. 34; BUCZKO *et al.*, 2005, p. 318), evento ilustrado na FIGURA 1.



FIGURA 1 - REPELÊNCIA À ÁGUA.
FONTE - MAIA (2006)

A repelência à água está associada a muitos fatores, tais como: i) a quantidade e qualidade da matéria orgânica; ii) a alternância de chuvas e estiagens; iii) a umidade relativa do ar; iv) a textura do solo; v) o conteúdo de água do solo; vi) o histórico de queimadas e, vii) o tipo de vegetação existente (DeBANO, 2003, p. 195; BUCZKO *et al.*, 2005, p. 318).

A dependência e a combinação destes fatores levam a uma variabilidade espacial e temporal desta propriedade que podem resultar em problemas nos processos de infiltração e percolação espacialmente localizados, resultando no

desenvolvimento de fluxos sub-superficiais desuniformes; efeitos sobre a distribuição tridimensional e dinâmica da umidade do solo; aumento da erosão em sulcos devido às enxurradas, etc. (FERREIRA *et al.*, 2003, p.167).

A afinidade ou repelência entre a água e uma superfície sólida se origina de forças de atração e repulsão entre as moléculas de água que atuam simultaneamente. A molécula da água tem um átomo de oxigênio com uma carga negativa e dois átomos de hidrogênio com carga positiva, com uma forte estrutura bipolar, onde os cátions ao mesmo tempo em que são atraídos pela superfície carregada negativamente tendem a se afastar dela (DOERR *et al.*, 2000, p. 35).

A atração destas terminações negativas e positivas induz as moléculas de água a formarem agregados, mantidos juntos por pontes de hidrogênio. À água se adere a outras superfícies naturais desde que estas tenham íons carregados negativa ou positivamente. Na parte interna de um líquido, a força de difusão sob uma molécula individual é zero ao mesmo tempo em que está rodeada por outras moléculas e suas forças. Na superfície de um líquido não existem moléculas similares que se oponham a força de atração provocada pelas moléculas no interior do líquido. Conseqüentemente, a superfície das moléculas experimenta uma força de difusão próxima a do interior, provocando a redução da área superficial da água. Como essas forças opostas são mínimas, o líquido pode assumir uma forma esférica (PARKER, 1987 mencionado por DOERR *et al.*, 2005, p. 35).

2.2 Substâncias responsáveis pela repelência à água em solos

É comumente aceito que a repelência à água do solo seja causada pelo recobrimento de suas partículas por compostos orgânicos hidrofóbicos derivados da atividade e da decomposição de plantas e microorganismos (FRANCO *et al.*, 2000, p. 57; BUCZKO *et al.*, 2005, p. 318; DOERR *et al.*, 2005 p. 235; MORLEY *et al.*, 2005, p. 239).

Os principais compostos identificados em solos com caráter hidrofóbico podem ser divididos em dois grupos: o primeiro é formado por hidrocarbonetos de cadeia longa com estrutura alifática. Estes compostos são apolares, ou seja, não possuem carga positiva ou negativa no final da cadeia e são quase insolúveis em

água, apresentando caráter hidrofóbico. O segundo grupo é formado por substâncias polares de estrutura anfifílica, com uma cadeia de hidrocarboneto (hidrofóbica) tendo como grupo funcional terminal de carga positiva ou negativa, com caráter hidrofílico (DOERR *et al.*, 2000 p. 36).

Apesar de serem geralmente solúveis em água, as moléculas anfifílicas podem ser muito efetivas na produção de um revestimento hidrofóbico, unindo sua terminação polar à superfície do solo e expondo seu terminal apolar (FIGURA 2). Tais moléculas são os principais constituintes da camada hidrofóbica em solos arenosos repelentes à água (MA'SHUM *et al.*, 1988, p. 102; FRANCO *et al.*, 2000, p. 48).

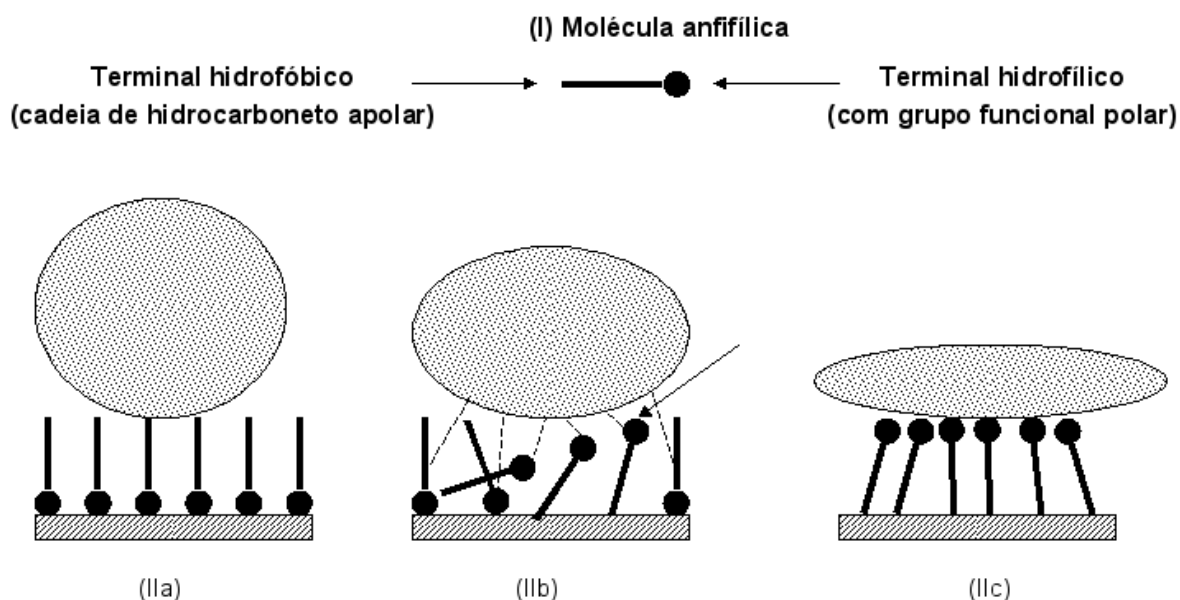


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA MOLÉCULA ANFIFÍLICA (I) E DAS MUDANÇAS NA ORIENTAÇÃO DE TAIS MOLÉCULAS (II) SOBRE A SUPERFÍCIE MINERAL DO SOLO QUANDO EM CONTATO COM UMA GOTA DE ÁGUA (ADAPTADO DE FIGURA MOSTRADA EM DOERR (2000), BASEADA EM TSCHAEPEK, 1984; MA'SHUM AND FARMER, 1985; VELMULAPALLI, 1993)

Segundo DOERR *et al.*, 2000, p. 40 faltam mais pesquisas para caracterizar quimicamente e de forma mais precisa os compostos que provocam a repelência à água. Entretanto, os estudos realizados caracterizando as substâncias hidrofóbicas confirmam que são moléculas orgânicas formadas por ácidos graxos de cadeia longa, alcanos, ésteres e alcoóis todos alifáticos (DOERR *et al.*, 2000, p. 40; MORLEY *et al.*, 2005, p. 247; PEREZ *et al.*, 1998, p. 202).

2.3 Origem das substâncias hidrofóbicas

Várias podem ser as origens das substâncias orgânicas responsáveis pela repelência. A vegetação local, em função de sua composição química, pode contribuir com compostos orgânicos hidrofóbicos que vão recobrando as partículas do solo, via deposição, ou liberados pelas raízes criando o caráter de repelência à água. Nesse sentido, os microorganismos também exercem um papel importante (DOERR *et al.*, 1996, p. 26; FRANCO *et al.*, 2000, p. 57-58), já que são os principais decompositores da matéria orgânica do solo.

O aquecimento do solo, provocado por incêndios, é outro fator importante na geração do caráter hidrofóbico, principalmente através do mecanismo de volatilização, com a migração e condensação de substâncias orgânicas hidrofóbicas no perfil do solo (GIOVANNINI; LUCCHESI, 1983, p. 235).

2.3.1 Vegetação

Em muitos estudos, a ocorrência de repelência à água está associada à vegetação que, em função de sua composição química, pode contribuir com compostos orgânicos hidrofóbicos, através da deposição e decomposição. Entretanto, os mecanismos de incorporação destes compostos no solo ainda não são claros (DOERR *et al.*, 2000, p. 38).

O material orgânico presente na superfície do solo, ou serapilheira, formado por tecidos de plantas e animais não decompostos e produtos de sua decomposição parcial, tem se mostrado, em vários estudos, uma fonte importante de substâncias hidrofóbicas (MEURER, 2006, p. 64). Outros estudos têm mostrado que a repelência à água está mais associada à atividade das raízes das plantas (DOERR *et al*, 2000, p. 58), responsáveis por depósitos de lipídeos.

As plantas mais comumente associadas com a repelência à água são as espécies de árvores sempre-verdes. Em particular, espécies com uma considerável quantidade de resinas, cera ou óleos aromáticos, tais como espécies dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, entre outros (DOERR, *et al*, 2000, p. 38, SCOTT, 2003, p. 89-90, DOERR, *et al*, 2005, 226). A repelência à água também tem sido encontrada em pastagens (JOHNSON, *et al*, 2005, 319 p.; DOERR, *et al*, 2005, 226 p.) e dunas arenosas (DOERR, *et al*, 2005, 226 p.; MORLEY, *et al*, 2005, p. 240) e está fortemente associada a alguns cultivos como, por exemplo, em plantações da leguminosa *Lupinus cosentinii*, de acordo com estudos na Austrália (DOERR, *et al*, 2000, p.39).

Scott, 1992; Moore e Blackwell, 1998, citados por Doerr *et al*, 2000, p. 39 sugerem que a produção de substâncias hidrofóbicas pode ser um propriedade semelhante à alelopatia, mecanismo usado pelas plantas para eliminar a germinação de outras espécies que venham a competir por nutrientes e, assim, garantem a conservação da água, canalizando-a no perfil do solo, segundo padrões de vazão preferencial, ao mesmo tempo em que a evapotranspiração da camada superficial do solo é reduzida.

2.3.2 Fungos e microorganismos

A repelência à água está relacionada também à atividade de fungos e microorganismos no solo, que por sua vez podem estar associados com alguns tipos de vegetação como, por exemplo, espécies do gênero *Basidiomycea*, comuns em pastagens e cultivos, onde participam da decomposição da liteira e principalmente da lignina em solos (DOERR *et al*, 2000, p. 39).

Em estudos realizados por Franco, *et al*, 2000, p. 57 concluiu que a contribuição direta dos microorganismos como componente das graxas polares, que originam a repelência à água aparentemente é pouca, entretanto, a atividade microbiana é essencial para o desenvolvimento destes materiais graxos, de forma mais específica durante o processo de degradação microbiana do material vegetativo, como ligninas e suberinas, novos materiais polares são formados, contribuindo com o aumento das graxas polares.

2.3.3 Influência da matéria orgânica e húmus

Como os compostos hidrofóbicos são de natureza orgânica, a relação entre a matéria orgânica e a hidrofobicidade tem sido motivo de vários estudos (BUCSKO, *et al*, 2005; HURRAB; SCHAUMANN, 2005; TÄUMER, *et al.*, 2005, entre outros). Porém os resultados não têm sido muito consistentes, principalmente quando se fazem estudos comparativos entre amostras de solos diferentes (MATAIX-SOLERA; DOERR, 2004, p. 84). Uma explicação simples para esta inconsistência pode ser que a pequena quantidade de compostos hidrofóbicos necessários para causar a repelência não é proporcional à quantidade de matéria orgânica presente no solo, particularmente nos diferentes horizontes do solo ou ainda quando diferentes solos são comparados (DOERR *et al.*, 2000, p.40).

Com respeito ao tipo de material, foram encontradas relações positivas entre a liteira e o tipo de húmus. Um solo com repelência mais severa é usualmente encontrado sob uma camada de liteira mais profunda (SCOTT & VAN WYK, 1990).

Embora isto não signifique que o grau de repelência esteja relacionado com o teor de matéria orgânica, Perez *et al*, 1998 citam trabalhos onde o maior grau de repelência à água foi observado em solos com menores teores de carbono orgânico, levando-se a conclusão que o caráter hidrofóbico está relacionado com a qualidade e composição e não com a quantidade das substâncias orgânicas (DOERR *et al*, 2005a, p. 234).

2.4 Fatores abióticos que afetam à repelência à água

Os fatores abióticos que tem sido associados com a repelência à água são: i) temperatura; ii) textura e iii) umidade.

2.4.1 Temperatura do solo

O efeito de altas temperaturas no solo com relação à repelência à água tem sido amplamente estudado em laboratório. Depois do fogo a repelência à água é encontrada tipicamente como uma discreta camada de grossura variável e contínua sobre a superfície do solo ou uns centímetros abaixo e paralela à superfície do solo. Algumas relações entre a repelência à água e a temperatura são mostradas por Giovannini; Lucchesi (1987, p. 235); DeBano *et al.* (2003, p. 195): i) a repelência à água sobre câmbios pequenos quando os solos são aquecidos a menos que 175°C, ii) em temperaturas entre 175-200°C a repelência à água geralmente se vê intensificada, iii). substâncias hidrofóbicas são fixadas às partículas do solo perto de 205°C e iv) a repelência é quebrada acima de 270-300°C.

O mecanismo de interferência do fogo na repelência à água mais aceito é que, à altas temperaturas, as substâncias orgânicas hidrofóbicas presentes na serapilheira e na superfície do solo começam a se volatilizar, mantendo uma relação móvel descendente, segundo o gradiente de temperatura na serapilheira e no solo, até se condensarem de forma concentrada (DeBANO, 2003, p. 196).

2.4.2 Textura do solo e conteúdo de argila

A textura do solo está representada pela proporção relativa das partículas de areia, silte e argila que compõem o solo. Importantes processos e reações químicas e físicas que ocorrem no solo estão relacionados a esta propriedade, uma vez que a textura determina a área de superfície específica onde às reações devem ocorrer e

influenciar outras propriedades do solo, como a capacidade de troca de cátions, e a capacidade de retenção de água (MEURER, 2006, p. 22).

A textura do solo e o teor de argila são fatores importantes na repelência e, de modo geral, as pesquisas apontam que os casos mais extremos de repelência à água foram constatados em solos com textura arenosa (DOERR *et al.*, 2000; p. 42; SCOTT, 2003, p. 78). Os mesmos autores explicam que isto acontece devido a maior facilidade de recobrimento das partículas grossas por substâncias hidrofóbicas, dada a menor superfície específica desses solos.

Entretanto, as pesquisas vêm demonstrando que apesar dos solos com textura arenosa apresentarem maior susceptibilidade para desenvolver a repelência à água, ocorreu muitos registros de hidrofobicidade em solos argilosos o com textura fina. Por exemplo, Chan (1992) encontrou amostras de solo com 25% a mais de 40% de argila, apresentando grau de repelência extremo. Bisdom *et al.*, 1993 explicam que isto pode ocorrer porque as partículas de argila formam agregados, reduzindo assim a superfície específica a qual pode vir a ser coberta com uma fina camada de substâncias hidrofóbicas; outros estudos apontam que em certos ambientes o aporte de material hidrofóbico pode ser tão elevado, que além de cobrir as partículas mais grosseiras, cobre também grande parte das partículas finas com um revestimento orgânico (DOERR *et al.*, 1996). Nesses casos, a partícula fina de solo poderia ser mais repelente à água que uma de maior textura devido a formar uma superfície hidrofóbica com área total maior dentro do solo.

DeBano (1991) concluiu que é mais provável que a hidrofobicidade se desenvolva em solos com menos de 10% de teor de argila, porém Täumer; Stoffregem; Wessolek (2005, p.110) não observaram mudanças texturais entre amostras com repelência à água e amostras hidrofílicas.

Scott (2003, p. 89-91) analisando amostras de solos florestais de diferentes gêneros de *Pinus*, *Eucalyptus grandis* e *Acácia mearnsii*, mostrou que a textura não foi um fator determinante e que esta variável tem uma pequena contribuição na repelência à água, sendo que solos de todas as classes texturais desenvolveram repelência à água.

Lichner *et al.* (2006, p. 245) estabeleceram que a adição de argila pudesse ser muito eficaz na redução da repelência à água no solo arenoso, sendo que, isto depende da mineralogia da argila e do histórico de umidade dos solos. Por exemplo, durante repetidas fases de umedecimento e secagem, as argilas dominadas por

caulinita, que é um argilomineral do tipo 1:1, com uma forte ligação entre camadas, com um espaço entre camadas muito reduzido para a penetração de água ou íons; foram muito mais eficazes em reduzir a repelência do que as são argilas do tipo 2:1, neste caso, montmorilonita e illita, que quando são umedecidas tendem a dilatar-se e formar agregados, em tanto que a caulinita quando umedecida não se dilata e permanece dispersa.

2.4.3 Conteúdo de umidade

O grau de repelência depende, principalmente, do conteúdo de água no solo (TÄUMER; STOFFREGEM; WESSOLEK, 2005, p.108). Até recentemente, a hidrofobicidade tinha sido considerada mais pronunciada em solos secos e sua gravidade diminui conforme aumenta o teor de umidade (DOERR *et al*, 2000, p. 40, SCOTT; 2003, p. 91).

Segundo Dekker e Ritsema (1994, p. 2008) existe uma zona de transição ou zona crítica de umidade do solo, definida por dois conteúdos de umidade. O primeiro, mais baixo, determina o conteúdo limite de água, abaixo do qual o solo é repelente à água, e o segundo, mais alto determina o conteúdo de água acima do qual o solo é molhável. Dentro desta zona, o solo pode ser hidrofóbico ou hidrofílico. Como exemplo, Doerr; Thomas (2003, p. 141) encontraram valores para esta zona de transição entre 0,14 – 0,22 g g⁻¹, e Täumer; Stoffregem; Wessolek (2005, p.110-112) mediram esta zona de transição em amostras de solo, ao longo de um corte transversal de 3 m comprimento por 1 m de profundidade. Considerando todas as amostras, o conteúdo de água de menor valor para uma amostra molhável foi de 0,03 g g⁻¹ até 0,18 g g⁻¹ para as amostras que apresentavam repelência. A maioria das amostras repelentes se encontraram geralmente na zona de transição entre 0,04 a 0,1 g g⁻¹ representando estes valores num mapa que mostre o grau de repelência, o autor comprovou que amostras com alto conteúdo de água representam áreas molháveis, e as amostras que apresentavam maior repelência à água foram aquelas com menor conteúdo de umidade.

2.5 Substâncias húmicas e seus aspectos químicos relacionados à repelência à água em solos

Substâncias húmicas (SH) são os principais componentes da matéria orgânica natural (MO) no solo. Presentes no processo de humificação, as SH são misturas complexas e heterogêneas de materiais polidispersos formados por reações bioquímicas e químicas que decompõem resíduos vegetais e microbianos como lignina vegetal e seus produtos de transformação, polissacarídeos, melaninas, cutinas, proteínas, lipídeos, ácidos nucleicos, partículas finas de carvão, etc. (IHSS, 2008). A influência das SH sobre as propriedades químicas e físicas do solo está relacionada com seu alto poder complexante de íons metálicos (complexos em solução e de superfície), o qual por sua vez, é governado principalmente pelo tipo e abundância de grupos funcionais oxigenados e nitrogenados (SPOSITO, 1984, p. 48).

Estudos recentes têm mostrado que a interação das SH com os compostos orgânicos antropogênicos pode ocorrer por meio do efeito hidrofóbico e de interações do tipo pontes de Van der Waals, cujas intensidades são influenciadas pela proporção entre a fração aromática e a fração alifática da SH (STUMM, 1992; MURPHY *et al.*, 1994; ALMENDROS, 1995).

As SH são derivadas da decomposição e da reorganização da biomassa vegetal (MEURER, 2006, p.67). A síntese e degradação das SH são processos dinâmicos, de equilíbrio influenciado por mudanças ambientais, tais como, variações de umidade e aeração.

Os graus de aromaticidade e alifaticidade são características químicas tradicionalmente usadas na caracterização das SH, por considerar que estruturas mais aromáticas são típicas de SH em estágio mais avançado de humificação (JERZYKIEWICZ *et al.*, 1999). A aromatização das estruturas das SH é consequência de atividade microbiana (PEREIRA NETO *et al.*, 1996) e, também, das estruturas químicas do material de partida.

De modo geral, as SH são boas dispersantes e podem agir como agentes oxidantes e redutores tendo inúmeras aplicações. A reatividade da matéria orgânica, particularmente das SH, é causada pela presença de grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas, carboxilas, cetonas, ésteres, aldeídos, etc. Estes grupos

aumentam em quantidade durante a humificação e diminuem com a massa molecular. Estruturas nitrogenadas porfirínicas são sintetizadas por actinomicetos no processo de humificação.

2.5.1 Métodos Espectroscópicos

Os métodos espectroscópicos comumente usados na caracterização química da MO e substâncias húmicas do solo, que foram utilizados neste trabalho são descritos a continuação.

2.5.1.1 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Uma das principais informações a respeito das SH é o grau de humificação, que está associado à estabilidade e à complexidade das moléculas das SH, formando cadeias com maior quantidade de grupos aromáticos.

A EPR é uma técnica bastante sensível, não destrutiva, que detecta elétrons desemparelhados de uma amostra, em fase líquida ou sólida, e caracteriza seu ambiente químico (NAKAGAKI, *et al.*, 1997).

Além de identificar o radical livre orgânico (RLO) e metais de transição, a espectroscopia de EPR fornece outros parâmetros espectroscópicos como determinar o fator g, determinar a largura da linha e a saturação de potência do sinal do radical livre (MARTIN-NETO *et al.*, 1991, 1994, 1998).

A concentração de RLO tem especial importância no estudo das SH porque estas espécies químicas podem influenciar muitas reações no solo nas quais as SH estão sabidamente envolvidas, tais como a formação de complexos metálicos, adsorção e alteração química de agroquímicos e atividade fisiológica radicular (STEVENSON, 1982).

Em compostos contendo átomos leves, como RLO, o valor de g é próximo ao g do elétron livre ($g_e = 2,0023$), na faixa de 2,0020 a 2,0060. Em espécies químicas constituídas por átomos paramagnéticos mais pesados, como os dos íons

dos metais de transição, esses acoplamentos são maiores e os valores de g sofrem uma variação maior (GUIMARÃES, 1997).

A presença de radicais livres orgânicos nas frações húmicas é usualmente explicada como originada de estruturas do tipo semiquinonas ou hidroquinonas, derivadas de metabólitos primários e secundários das plantas (STEVENSON, 1982).

2.5.1.2 Espectrofotometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As técnicas de FTIR têm sido usadas nos estudos de macromoléculas orgânicas complexas como as SH (SCHNITZER, 1971; STEVENSON, 1982; INBAR *et al.*, 1989) e para identificar grupos funcionais como, ácidos carboxílicos, aminas, amidas, grupos alifáticos e grupos hidroxilas (PAIN, 1990).

Esta técnica tem sido usada também para avaliar os efeitos dos extratores químicos e o grau de pureza alcançado através dos processos de purificação. Outras aplicações da técnica espectroscópica estão relacionadas à investigação de possíveis trocas nas estruturas químicas das SH e na indicação de interações com pesticidas, metais e argilas nos ambientes aquáticos, terrestres e na investigação de solos *in situ* (CHEN *et al.*, 1977, p. 354).

2.5.1.3 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Apesar de seus espectros aparentemente simples, a espectroscopia de UV-Vis é uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias. A espectroscopia na região do UV-Vis permite a identificação de transições de elétrons entre grupos adjacentes (transições eletrônicas). Por esta razão, a espectroscopia de UV-Vis é também chamada de espectroscopia eletrônica.

Como as suas transições eletrônicas ocorrem, muitas vezes, na faixa do visível, os físicos também costumam chamar-lá de espectroscopia óptica. Os elétrons de ligações químicas absorvem energia na faixa do ultravioleta - visível (190 - 800 nm), e os grupos que os contém são chamados cromóforos, grupos

insaturados covalentes, responsáveis pela absorção eletrônica, como, por exemplo, C=C, C=O ou NO₂ ligados aos cromóforos estão os auxócromos, grupos saturados, ou átomos, que alteram tanto o comprimento de onda como a intensidade da absorção como, por exemplo, OH, NH₂ e Cl (SILVERSTEIN *et al.*, 1979).

A espectroscopia de fluorescência por luz UV-Vis fornece informações que podem ser usadas para diferenciar e classificar a matéria orgânica natural de acordo com a sua origem, gênese e natureza, também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades, sendo sensível à presença de metais pesados e contaminantes orgânicos. As principais vantagens são a alta sensibilidade e a seletividade, e somente os grupos funcionais que fluorescem podem ser observados.

Os espectros de fluorescência das substâncias húmicas são constituídos pela soma dos espectros dos diferentes tipos de fluoróforos presentes, consequência da complexidade molecular e heterogeneidade, sendo possível propor a fluorescência como técnica para estudar os processos de humificação.

A técnica de UV-Vis é utilizada para medidas da chamada razão E_4/E_6 das SH (CHEN *et al.*, 1977) ou seja a razão das absorbâncias entre 465 nm (E_4) e 665nm (E_6). A razão E_4/E_6 tem sido utilizada como parâmetro para medida do grau de conjugação e/ou condensação dos anéis aromáticos das SH e logo do grau de humificação complementarmente aos dados obtidos por EPR e FTIR (GUIMARÃES, 1997).

A baixa razão E_4/E_6 está diretamente relacionada com o aumento da massa molecular e condensação de grupos aromáticos e inversamente relacionada com a quantidade de grupos alifáticos. Estudos evidenciaram que este dado independe da concentração de material húmico, mas varia para materiais obtidos de diferentes tipos de solos e sedimentos (SANTOS *et al.*, 1999).

A razão E_2/E_4 (razão entre as absorbâncias em 270 e 407 nm) determinada, então, por absorção no ultravioleta, tem sido usada para distinguir a origem da MO do ambiente. A maior razão E_2/E_4 implica maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (absorção em 270 nm), na formação do húmus.

Os difratogramas de raios-X para este tipo de amostra ajudam a evidenciar a aromaticidade como um importante indicador de origem, estabilidade e reatividade química de materiais húmicos em solos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Caracterização da variação nas estruturas químicas das substâncias húmicas no perfil de um solo repelente à água

Os procedimentos para caracterização das substâncias húmicas e as análises foram realizadas no LABPAM, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (UFPR) juntamente com a Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

3.1.1 Área de coleta e amostra de solo

A seleção da área de coleta foi em função do estudo de Maia et al., 2005 que encontraram amostras de solo com alto grau de repelência à água em amostras de solo sob plantio de *Pinus taeda* aos 16 anos, localizado no Município de Piraí do Sul, Paraná, em área de propriedade da Companhia Iguaçu de Papel e Celulose Ltda.

Observam-se no QUADRO 1 algumas características químicas e granulométricas para 5 amostras de solo coletadas nos primeiros 5 cm de profundidade, na área de estudo e no QUADRO 2 são apresentados os resultados de repelência à água obtida pelo método do tempo de penetração de gotas de água ou Water Drops Penetration Time (WDPT) (SYMPOSIUM ON WATER-REPELLENT SOILS, 1968, p. 43-47) procedimento descrito mais adiante no item 3.2.7.

Amostra	Areia	Silte	Argila	Carbono orgânico	pH CaCl ₂
	g kg ⁻¹			(g dm ⁻³)	
1	640	160	200	44,82	3,82
2	760	68	172	24,21	4,61
3	764	76	160	36,55	5,03
4	774	86	140	41,67	3,74
5	805	75	120	19,41	4,10

QUADRO 1 - CARACTERÍSTICAS GRANULOMÉTRICAS E QUÍMICAS DE 5 AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM PLANTIO DE *Pinus taeda*, PIRAÍ DO SUL, PARANÁ

Fonte: MAIA, et al. (2005)

Amostra	Seca ao ar		Seca a 110°C	
	WDPT (s)	Grau de repelência	WDPT (s)	Grau de repelência
1	>3600	Extremamente hidrofóbico	>3600	Extremamente hidrofóbico
2	01	Hidrofílico	01	Hidrofílico
3	295	Fortemente hidrofóbico	1057	Severamente hidrofóbico
4	430	Fortemente hidrofóbico	1513	Severamente hidrofóbico
5	01	Hidrofílico	01	Hidrofílico

QUADRO 2 - GRAU DE REPELÊNCIA DE 5 AMOSTRAS DE SOLO COLETADAS EM PLANTIO DE *Pinus taeda*, PIRAÍ DO SUL, PARANÁ

Fonte: MAIA, *et al.* (2005)

Para a caracterização das substâncias húmicas foi utilizada uma amostra de solo (amostra 4, QUADRO 1 e 2) coletada por Maia et al., 2005, à granel com pá em três profundidades, de 0 a 4,9 cm; de 5 a 9,9 cm e de 10 a 30 cm.

3.1.2 Procedimentos de extração dos ácidos húmicos

Para a extração dos ácidos húmicos foi utilizada para cada profundidade uma amostra pesando 200 gramas. Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos pelo método da International Humic Substances Society-IHSS (SWIFT, R.S., 2005) que consiste na extração por solubilização em álcali e precipitação em ácido. Após a extração, os AH foram secos em um liofilizador e macerados para a caracterização espectroscópica.

3.1.3 Caracterização espectroscópica dos ácidos húmicos

As análises de espectrometria de ultravioleta-visível (UV-Vis) das amostras sólidas foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC, equipado com esfera de integração 240-52454-01.

Os espectros de infravermelho foram obtidos em Espectrofotômetro Bomen FTIR MB 100 em pastilhas de KBr.

As análises de difração de raios-X das amostras de AH em pó foram realizadas por difratômetro Shimadzu XRD-6000 utilizando radiação Cu K α

($\alpha=1,5418 \text{ \AA}$) com parâmetros de 40 kV e 40 mA e ângulos de varredura variando de 10 a 60° (2 θ).

Os espectros de EPR foram registrados em espectrofotômetro Bruker ESP 300E, a temperatura ambiente (~300 K), operando em banda -X (frequência nominal de 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação de campo magnético e amplitude de modulação em função do material em análise. Cerca de 100 mg de amostra são colocados em tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno.

A quantificação do número de radicais livres orgânicos (RLO) (número de spins g^{-1} de AH) é obtida pela área dos sinais de radical livre através da integral dupla do espectro de RPE, usando o padrão Bruker “strong pitch” (SP). Para obtenção do número de spin g^{-1} das amostras registra-se o espectro em faixa de campo magnético de 50 Gauss ao redor do campo magnético do sinal do RLO (~3350G), com amplitude de modulação (AM) de 2 Gauss. Nesta AM, os sinais largos devidos aos centros de Fe^{3+} em domínios concentrados, que aparecem na mesma região do espectro, são minimizados. Tanto as amostras de AH quanto o padrão de SP são posicionados, da mesma forma (mesma altura) dentro da cavidade do espectrômetro de EPR, para permitir a comparação e análise quantitativa.

As análises de fluorescência foram realizados com soluções de $NaHCO_3$ 0,05 mol L^{-1} do AH em concentração de 20mg L^{-1} e pH=8, utilizando-se espectrômetro de luminescência Perkin Elmer LS-50B com abertura de fendas de entrada e saída de 10nm e a velocidade de aquisição de 500nm/min. O grau de humificação foi determinado através das metodologias propostas por Kalbitz *et al.*, 1999; Zsolnay *et al.*, 1999 e; Milori *et al.*, 2002.

3.2 Caracterização e modelagem da repelência à água em solos constituídos em laboratório

Os procedimentos para caracterização e modelagem da repelência à água em solos constituídos em laboratório foram realizados Embrapa Florestas, Colombo, PR.

3.2.1 Área de coleta e amostras de solo

Foram usados 10 kg de solo sob plantio de *Pinus taeda* com caráter severamente hidrofóbico em área de propriedade da Companhia Iguaçu de Papel e Celulose Ltda. localizado no Município de Piraí do Sul, Paraná. As amostras foram coletadas de uma profundidade de 5 cm, à granel com pá, na mesma área onde foi coletada a amostra para a extração dos ácidos húmicos.

3.2.2 Extração de substancias hidrofóbicas

As extrações das substâncias hidrofóbicas foram realizadas em aparelho Soxhlet de 500 ml. O solo utilizado para a extração (200 g cada vez) foi fracionado em peneira de 2 mm, pesado e colocado num funil de papel filtro. Uma solução de clorofórmio: acetona (9:1, v/v) foi utilizada primeiramente para extrair a fração graxa apolar, com tempo de refluxo de 12 horas, posterior a extração o solo ainda no funil de papel filtro foi retirado do aparelho Soxhlet e seco a temperatura ambiente em capela. Após a secagem uma parte da amostra de solo extraída foi colocada em uma placa de Petri para realizar o teste de repelência (WDPT). Na solução com o extrato os solventes foram removidos a vácuo em rotavapor, a uma temperatura de 45 °C. O extrato foi seco em estufa a uma temperatura de 45 °C.

Posteriormente, a amostra de solo no funil de papel filtro seco após a primeira extração foi colocada novamente em aparelho Soxhlet e aplicada uma solução de isopropanol:amônia 15.7M (7:3, v/v) com tempo de refluxo de 24 horas, para extrair a fração graxa polar. Nesta fase foi necessário pré-umedecer as amostras com o solvente por 15 minutos antes do iniciar o refluxo. Posterior a extração, o solo no funil de papel filtro foi retirado do aparelho Soxhlet e colocado para secar a temperatura ambiente em capela. Uma vez seca uma parte da amostra de solo extraída foi colocada em uma placa de Petri e submetida ao teste de repelência (WDPT), para verificar que foi retirado o caráter hidrofóbico das amostras. Na solução com o extrato hidrofóbico os solventes foram removidos à vácuo em

rotavapor, à temperatura de 80°C. O material extraído foi seco em liofilizador, por quatro dias em média.

3.2.3 Cromatografia gasosa com espectrometria de massa

Os extratos foram analisados cromatograficamente em equipamento Shimadzu GC-MS QP 2010, com coluna capilar Restek Rtx-5M (30 m x 0.25 mm, 0.25 mm de espessura da fase estacionária). Os extratos foram introduzidos via injetor split/splitless injector (1:100). O forno do cromatógrafo foi programado de 40 a 150 °C com incremento de 10 °C min⁻¹, em seguida de 150 a 310 °C com 4 °C min⁻¹ e então mantido a 310 °C por 20 min. O gás carreador usado foi hélio à pressão constante de 49.5 kPa. As temperaturas de interface e da fonte de íon foram de 300 °C e 200 °C, respectivamente. O espectrômetro de massa foi operado em modo de impacto eletrônico de 70 eV, com *scan* da faixa de 50 – 600 *m/z* em ciclo de 0.5 s. As substâncias componentes do extrato foram identificadas através de livreria de espectros de massa computadorizada (NIST 05); a interpretação dos fragmentos de massa e a sequência de eluição foi determinada com ajuda de padrão externo. Somente as substâncias com uma concentração maior que 0,5% em todas as repetições (3) foram incluídas na análise quantitativa. O ácido ω -Hydroxyhexadecanóico (ω -Hac_{16:0}) foi quantificado usando-se a área do pico (em corrente iônica total) e usando-se curva de calibração externa. A concentração dos demais componentes foi calculada como a quantidade relativa de ω -Hac_{16:0}.

3.2.4 Composição dos tratamentos

Para a montagem dos tratamentos foram utilizados em total 7,5 kg de areia fina comercial, que foi lavada e peneirada em malha de 53 μ m para eliminar o silte. Uma solução HCl 3M até pH 4 durante 24 horas foi aplicada para eliminar as cinzas. No segundo dia, à água foi retirada e neutralizada para descarte, a areia foi tratada com uma solução de NaOH 3M até pH 8, por 24 horas. No terceiro dia, à água foi

trocada e neutralizada com HCl 3M para descarte. Posteriormente a areia foi lavada por mais 3 vezes com água destilada e colocada para secar a temperatura ambiente. No QUADRO 3 são apresentadas as características químicas e granulométricas da areia utilizada no experimento após a lavagem.

O segundo componente utilizado para a preparação dos tratamentos foi argila comercial, seca e moída, do tipo 1:1, foram utilizados 4,0 kg em total, no QUADRO 3 são apresentadas às características químicas e granulométricas da argila utilizada no experimento, observa-se que a mesma não apresentava 100% de pureza, encontrando-se frações de areia e silte, o qual foi considerado na montagem dos tratamentos.

Amostra	Areia	Silte	Argila	Carbono orgânico	pH
	(%)			(g dm ⁻³)	CaCl ₂
Argila	12	8	80	0,00	3,83
Areia	100	0,00	0,00	0,00	5,24

QUADRO 3 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E GRANULOMÉTRICAS PARA AS FRAÇÕES DE ARGILA AREIA UTILIZADAS NO EXPERIMENTO

FONTE: Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Florestas (2007)

O terceiro componente dos tratamentos foi a MO; que foi representada por carvão comercial moído no Grupo 1 de tratamentos, e no Grupo 2 foi representada por carvão comercial moído enriquecido com ácido húmico obtido a partir do tratamento ácido de carvão de eucalipto, o que levou à oxidação parcial das unidades aromáticas periféricas produzindo grupos carboxílicos, este material foi extraído pela Embrapa Solos, Rio de Janeiro.

A seleção do carvão comercial e o ácido húmico de carvão para representar a MO neste experimento foi devido a que pesquisas têm mostrado que as características estruturais do carvão comercial são muito similares às encontradas em estruturas aromáticas de SH do solo. O carvão é derivado da carbonização (pirólise) parcial principalmente de materiais ligno-celulósicos e é composto de unidades poliaromáticas condensadas, eficientes em hidrogênio e com diferentes tamanhos e nível organizacional (KRAMER *et al.*, 2004). Esse material é altamente resistente à oxidação térmica, química e foto-oxidação (SKJEMSTAD *et al.*, 1996). O enriquecimento com ácido húmico é de particular relevância considerando que as

SH são os principais componentes da MO do solo e devido a suas propriedades físico-químicas (alta quantidade de estruturas aromáticas e hidrofobicidade) elas são relativamente estáveis no solo e responsáveis pela manutenção de elevados níveis de MO. Especificamente as SH derivadas do carvão são comumente encontradas em solos em quantidades significativas (aproximadamente 14% da MO do solo) (TROMPOWSKY *et al.*, 2005, p. 1480-1481).

3.2.5 Delineamento experimental e tratamentos para avaliar a repelência à água

Foram realizados dois experimentos. Os tratamentos do experimento 1 (E1) são apresentados no QUADRO 4, utilizou-se um arranjo fatorial 4X20X3 em um delineamento inteiramente ao acaso, onde o teste de repelência foi aplicado em quatro temperaturas em 20 tratamentos que representam a combinação de 5 níveis areia lavada, 5 níveis de argila comercial (tipo 1:1) e quatro níveis de MO aos quais foram aplicados dois níveis de extrato hidrofóbico e uma testemunha o experimento contava com três repetições.

Trat.	Composição textural		Composição da MO	Trat.	Composição textural		Composição da MO
	Areia	Argila	Carvão		Areia	Argila	Carvão
%				%			
1	12	80	0	11	12	80	6,5
2	70	30	0	12	70	30	6,5
3	80	20	0	13	80	20	6,5
4	90	10	0	14	90	10	6,5
5	100	0	0	15	100	0	6,5
6	12	80	3	16	12	80	10
7	70	30	3	17	70	30	10
8	80	20	3	18	80	20	10
9	90	10	3	19	90	10	10
10	100	0	3	20	100	0	10

QUADRO 4 - COMPOSIÇÃO DOS TRATAMENTOS CORRESPONDENTES AO E1

Os tratamentos 1, 6, 11 e 16 eram para estar representados por 100% de argila, mais a análise granulométrica mostrou (QUADRO 3), que o material utilizado

apresentava somente 80% de argila, encontrando-se 12% de areia e 8% de silte, sendo que não foi possível eliminar estas frações, a fração de areia contida na argila foi tomada em conta para a preparação dos tratamentos nos respectivos experimentos.

Os tratamentos do experimento 2 (E2) são apresentados no QUADRO 5, utilizou-se um arranjo fatorial 4X20X3 em um delineamento inteiramente ao acaso, onde o teste de repelência foi aplicado em quatro temperaturas em 20 tratamentos que representam a combinação de 5 níveis areia lavada, 5 níveis de argila comercial (tipo 1:1) e 1 nível de MO (6,5 %), a qual está representada por quatro níveis de carvão e quatro níveis de ácido húmico, aos quais foram aplicados dois níveis de extrato hidrofóbico e uma testemunha, o experimento contava com três repetições.

Trat.	Composição textural		Composição da MO		Trat.	Composição textural		Composição da MO	
	Areia	Argila	Carvão	Ácido húmico		Areia	Argila	Carvão	Ácido húmico
%					%				
1	12	80	100	0	11	12	80	70	30
2	70	30	100	0	12	70	30	70	30
3	80	20	100	0	13	80	20	70	30
4	90	10	100	0	14	90	10	70	30
5	100	0	100	0	15	100	0	70	30
6	12	80	90	10	16	12	80	50	50
7	70	30	90	10	17	70	30	50	50
8	80	20	90	10	18	80	20	50	50
9	90	10	90	10	19	90	10	50	50
10	100	0	90	10	20	100	0	50	50

QUADRO 5 - COMPOSIÇÃO DOS TRATAMENTOS CORRESPONDENTES AO E2

Os resultados foram submetidos à análise de variância. As variáveis cujas variâncias mostraram-se homogêneas tiveram as médias dos tratamentos testadas por meio do teste de F. Quando os resultados revelaram existir diferenças estatisticamente significativa entre médias de tratamentos, as médias foram comparadas pelo teste de Duncan ao nível 5% de probabilidade e análise de regressão, utilizando o programa Sistema de Análise Estatística (SANEST).

3.2.6 Preparação das misturas de solo para os tratamentos

As misturas de solo para os tratamentos de ambos os experimentos foram preparadas em laboratório e pesadas manualmente em Beckers plásticos. A quantidade de cada mistura foi calculada com base no volume das placas de Petri onde o material foi colocado para realizar o teste de repelência e tomando em conta as repetições do delineamento experimental. As placas de Petri utilizadas no experimento eram de 5 cm de diâmetro com um volume médio de 25,6 cm³.

Primeiramente foram preparadas as 5 misturas de areia e argila, no QUADRO 6 são apresentadas às quantidades requeridas de areia e de argila para as texturas selecionadas, calculadas inicialmente para uma placa de Petri, logo para cada nível de MO e para a totalidade do experimento tomando em conta os 7 níveis de MO, o número de repetições, os 2 níveis de extrato hidrofóbico e a testemunha. Para cada placa de Petri foi preparado 36 g de mistura, para o calculo foi necessário tomar em conta que a argila tinha 12% de areia.

Composição textural			Quantidade de material para uma placa de Petri		Quantidade de material para c/ nível de MO		Quantidade de material para os dois experimentos	
Classe	Areia	Argila	Areia	Argila	Areia	Argila	Areia	Argila
	%		----- g -----		----- g -----		----- g -----	
1	12	80	0,0	36,0	0,0	324,0	0,0	2.238,0
2	70	30	22,5	13,5	202,5	121,5	1.417,5	850,5
3	80	20	27,0	9,0	243,0	81,0	1.701,0	567,0
4	90	10	31,5	4,5	283,5	40,5	1.984,5	283,5
5	100	0	36,0	0	324,0	0	2.268,0	0,0
						Total	7.371,0	3.939,0

QUADRO 6 - QUANTIDADE DE AREIA E ARGILA UTILIZADA PARA OS EXPERIMENTOS

As misturas foram pesadas em Beckers plásticos de 5 L e homogeneizadas manualmente (FIGURA 3A). Cada classe textural foi separada em 7 partes, a quantidade de cada mistura contempla material suficiente para as três repetições e a aplicação de dois níveis de extrato hidrofóbico e a testemunha (324 g, QUADRO 6),

estas misturas foram armazenadas em recipientes plásticos (1 L) com tampa, devidamente identificadas. Posteriormente cada uma delas foi enriquecida com os diferentes níveis de MO, completando assim os tratamentos (FIGURA 3B). Posteriormente as misturas (areia + argila + MO) foram divididas em três partes (FIGURA 3C), duas reservadas para a aplicação do extrato hidrofóbico e a terceira como testemunha).

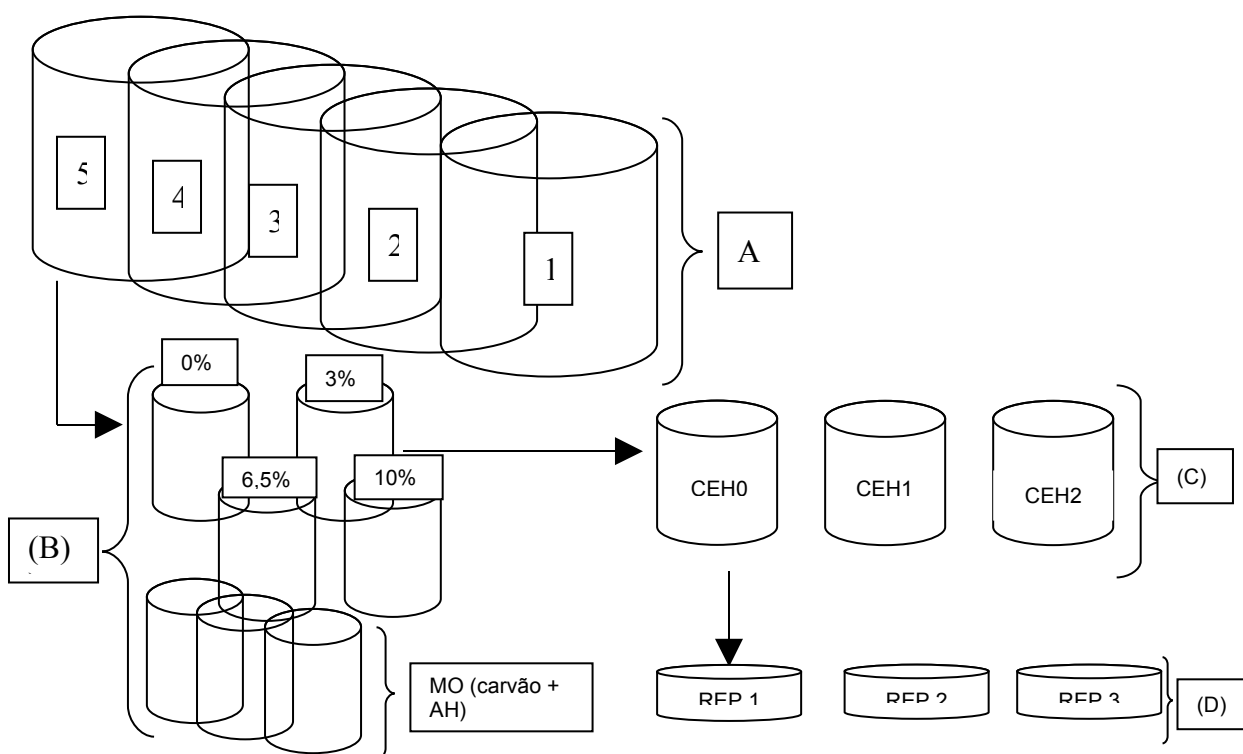


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PREPARAÇÃO DAS MISTURAS UTILIZADAS PARA OS DOIS EXPERIMENTOS, (A) CLASSES TEXTURAIS APRESENTADAS NO QUADRO 6; (B) ENRIQUECIMENTO DE CADA CLASSE TEXTURAL COM DIFERENTES NÍVEIS DE MO; (C) TRATAMENTOS COM O EXTRATO HIDROFÓBICO (ITEM 3.2.6) E A TESTEMUNHA; (D) REPETIÇÕES

A quantidade de carvão e ácido húmico para uma placa de Petri, para cada nível de MO e para a totalidade do experimento são apresentados no QUADRO 7

Os tratamentos que apresentaram 6,5% de MO estão presentes em ambos os experimentos, pelo que ele foi realizado só uma vez, resultando na totalidade 35 misturas e não 40 que é o número total de tratamentos para os dois experimentos.

		Componente da MO		Quantidade de MO para uma placa de Petri		Quantidade de MO para c/ mistura		Quantidade de MO para todo o experimento	
Experimento	Nível de MO	Carvão	Ácido húmico	Carvão	Ácido húmico	Carvão	Ácido húmico	Carvão	Ácido húmico
		----- % -----		----- g -----		----- g -----		----- g -----	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3	100	0	1,1	0	9,9	0	49,5	0
1	6,5	100	0	2,3	0	20,7	0	103,5	0
1	10	100	0	3,6	0	32,4	0	162,0	0
2	6,5	100	0	0	0	0	0	0	0
2	6,5	90	10	2,1	0,2	18,9	1,8	94,5	9,0
2	6,5	70	30	1,6	0,7	14,4	6,3	72,0	31,5
2	6,5	50	50	1,15	1,15	10,3	10,3	51,5	51,5
							Total	533,0	92,0

QUADRO 7 - QUANTIDADE DE MO UTILIZADA PARA OS EXPERIMENTOS

3.2.7 Aplicação do extrato hidrofóbico

O extrato hidrofóbico foi adicionado nos tratamentos em 2 concentrações: i) concentração de extrato hidrofóbico 1 (CEH1), metade do rendimento originalmente extraído do solo de *Pinus taeda*; ii) concentração de extrato hidrofóbico 2 (CEH2), proporção a ser calculada a partir do rendimento dos extratos, conforme a fração originalmente extraída do solo de *Pinus taeda*, tendo uma mostra sem extrato hidrofóbico; que representa o tratamento testemunha (CEH0) (FIGURA 3C). A primeira dose foi a metade do rendimento obtido de extrato hidrofóbico (g kg^{-1} de solo extraído) e a segunda corresponde ao rendimento de extrato hidrofóbico extraído (g kg^{-1} de solo).

Os extratos foram diluídos em metanol morno e adicionados às misturas de solo. Após a adição dos extratos, uma solução de metanol:clorofórmio (1:1 v/v) foi adicionada às misturas para umedecê-las completamente e assim poder misturar e uniformizar o solo mais facilmente com uma espátula. O frasco contendo a mistura foi lacrado com rolhas e papel *parafilm* e agitado por 2 h, posteriormente os frascos foram abertos e colocados para secar em estufa a 70°C para retirar os solventes.

3.2.8 Medida do grau de repelência

Para caracterizar o grau de repelência do solo à água, as amostras foram colocadas em placas de Petri de 5 cm de diâmetro e 25 cm³ de volume em média.

O método usado para determinar a repelência foi o do tempo de penetração de gotas de água (WDPT) (SYMPOSIUM ON WATER-REPELLENT SOILS, 1968, p. 43-47), que mede o tempo gasto para que duas gotas de água sobrepostas (40µL) penetrem na amostra de solo. Cada gota foi liberada de uma altura aproximada de 10 mm acima da superfície do solo, para minimizar o impacto com a superfície. A classificação do grau de repelência à água por este método se encontra no QUADRO 8.

Classificação	Grau de repelência (segundos)
Hidrofílico	< 5
Levemente Hidrofóbico	5 – 60
Fortemente Hidrofóbico	60 – 600
Severamente Hidrofóbico	600 – 3600
Extremamente Hidrofóbico	> 3600

QUADRO 8 - CLASSIFICAÇÃO DO GRAU DE REPELÊNCIA PELO MÉTODO WDPT

Fonte: Symposium on Water-Repellent Soils (1968, p. 43-47)

3.2.9 Umedecimento e ciclo de secagem

Em cada placa de Petri foram realizadas 4 leituras de repelência à água ou WDPT para a análise foi utilizada a media destas leituras. O WDPT foi repetido em 4 temperaturas: i) a temperatura ambiente, onde as amostras foram secas ao ar; ii) à 40°C: uma vez feito o teste de repelência a temperatura ambiente, as amostras foram saturadas com 10 ml de água destilada, durante 3 dias, posteriormente foram colocadas em estufa para secar durante 24 horas. Uma vez secas as amostras foram resfriadas em um dissecador durante 24 horas, pesadas e homogeneizadas com macerador e um novo teste de repelência foi realizado; iii) à 70°C: uma vez feito o teste de repelência a 40°C, as amostras foram colocadas em estufa durante 24 horas. Uma vez secas, as amostras foram resfriadas em dissecador durante 24 horas, pesadas e homogeneizadas com macerador e um novo teste de repelência foi realizado; iv) à 105°C: depois de fazer o teste de repelência a 70°C as amostras foram colocadas novamente em estufa durante 24 horas. As amostras secas foram resfriadas em dissecador durante 24 horas, pesadas e homogeneizadas com macerador e um novo teste de repelência foi realizado.

A homogeneização das amostras é um passo importante a ser realizado, já que as amostras perdem a repelência à água superficialmente quando são saturadas com água devido à mudança de orientação das moléculas anfifílicas (FIGURA 2).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização da variação nas estruturas químicas das substâncias húmicas no perfil de um solo repelente à água

O solo estudado foi classificado como um Neossolo litólico (SANTOS et al, 2006), no QUADRO 9 observa-se seu grau de repelência a diferentes profundidades. Os resultados mostram que o grau de hidrofobicidade diminui com o aumento da profundidade. Este resultado também foi observado por Dekker *et al.* (2003, p. 104 - 111) onde as amostras tomadas de 0-5 cm de profundidade em sítios com diferentes tipos de vegetação apresentaram caráter fortemente a severamente hidrofóbico, o autor cita que a diminuição do grau de repelência à água com a profundidade se deve a diminuição do teor de matéria orgânica conforme se avança no perfil do solo.

A quantidade de ácido húmico em g por kg de solo extraído pode ser observada no QUADRO 9, representando em média 12,6% da amostra de solo, o que é considerado um valor alto.

Profundidade (cm)	Tempo de penetração de gotas de água (s)	Grau de repelência*	Ácido húmico g kg ⁻¹
0-5	430	Fortemente hidrofóbico	26,30
5-10	66	Fortemente hidrofóbico	28,35
10-30	1	Hidrofílico	22,00

QUADRO 9 – GRAU DE REPELÊNCIA DE UM NEOSSOLO LITÓLICO A DIFERENTES PROFUNDIDADES

NOTA: * Symposium on Water-Repellent Soils (1968, p. 43-47)

A razão E_2/E_4 aumentou com a profundidade do solo obtendo valores máximos na amostra de 5 a 10 cm (QUADRO 10) o que indica um maior conteúdo lignina (absorção a 270 nm), com uma ligeira queda na amostra de 10-30 cm. A razão E_4/E_6 para os ácidos húmicos (AH) geralmente é menor que 5,0 e diminui com

o aumento da condensação ou estruturas orgânicas conjugadas (CHEN *et al.*, 1977; STEVENSON, 1994;), o que pode indicar um aumento do seu grau de aromaticidade.

Profundidade [cm]	E_2/E_4	E_4/E_6
0-5	0,71	1,11
5-10	0,86	1,10
10-30	0,83	1,08

QUADRO 10 – RAZÕES DAS ABSORBÂNCIAS EM UV-VIS NOS COMPRIMENTOS DE ONDA 270 E 407 NM (E_2/E_4) E 465 E 665 NM (E_4/E_6) DE ÁCIDOS HÚMICOS DE SOLOS SOB PLANTIO DE PINUS A DIFERENTES PROFUNDIDADES

O espectro infravermelho dos ácidos húmicos (FIGURA 4) é típico para este tipo de material. As amostras apresentam uma banda larga de grande intensidade na região de 3400 cm^{-1} , atribuída principalmente ao estiramento O-H de grupos fenólicos e álcoois. Bandas em 2918 e 2850 cm^{-1} correspondem ao estiramento de grupos C-H alifáticos ($-\text{CH}_2$ e CH_3) (MILKIL *et al.*, 1997), e apresentam baixa intensidade na amostra da maior profundidade (10-30 cm). A absorção de bandas em 1716 (C = estiramento de grupos carboxílicos e cetônicos) e em 1616 cm^{-1} (grupos aromáticos C = C e H-C = O). Na região de $1400 - 1370\text{ cm}^{-1}$ as bandas de absorção são devidas à: deformação O-H, deformação C-H ($-\text{CH}_2$; $-\text{CH}_3$) e estiramento simétrico de $\text{COO}-$; em 1238 e 1041 cm^{-1} observa-se absorções referentes a éteres aromáticos e vinílicos e entre $1170 - 950\text{ cm}^{-1}$ as bandas de absorção são devidas ao estiramento CO de álcoois, e/ou fenóis e/ou carboidratos e impurezas de silicatos (Si-O) (STEVENSON, 1994); finalmente, absorções em 541 cm^{-1} são comumente atribuídos a oscilação torcional de H-N.

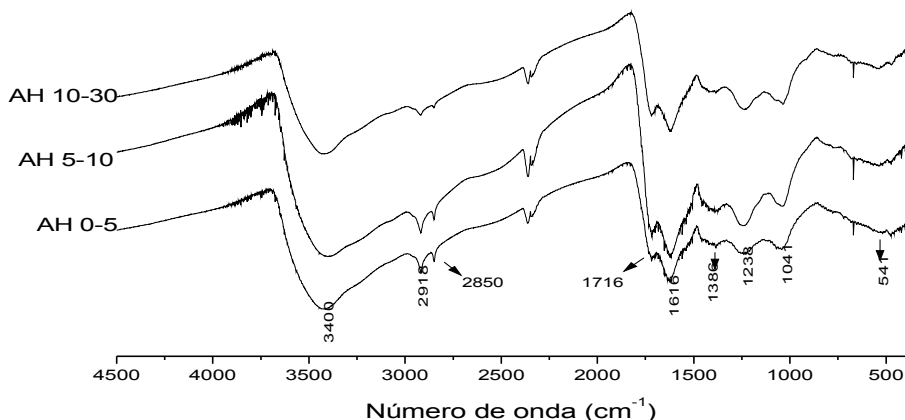


FIGURA 4 - ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS DE ÁCIDO HÚMICO A DIFERENTES PROFUNDIDADES

As análises de difração dos AH a diferentes profundidades são apresentadas na FIGURA 5. Os difratogramas de raios-X de pó para materiais húmicos podem indicar a aromaticidade como indicador de origem, a estabilidade e a reatividade química do solo. O difratograma pode ser dividido em duas áreas bandas G (aromáticos) em $\sim 25,5^\circ$ e bandas γ (alifáticos) em $\sim 20,5$ a 21° .

Observa-se nos difratogramas uma maior intensidade de aromáticos na amostra AH 10-30 do que para as amostras da camada superficial (FIGURA 5).

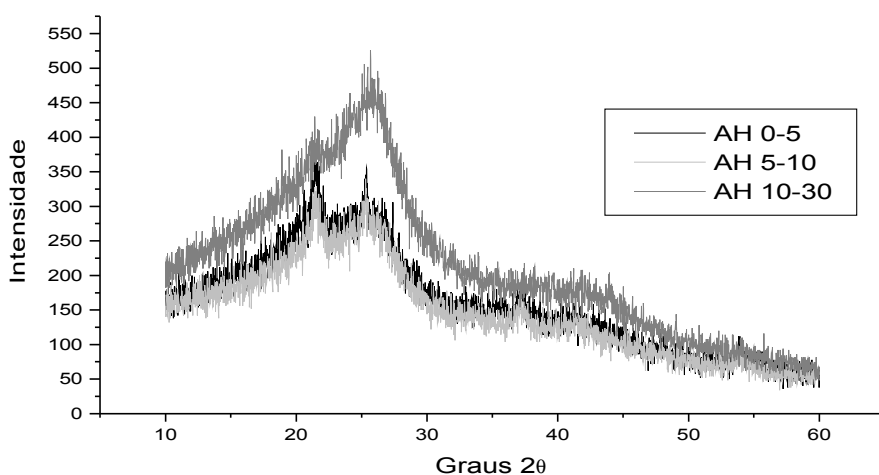


FIGURA 5 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS ÁCIDOS HÚMICOS A DIFERENTES PROFUNDIDADES

A quantificação dos radicais livres orgânicos (RLO) obtida pela área dos sinais de radical livre através da integral dupla do espectro de EPR, para as

amostras de AH, são apresentadas no QUADRO 11. Os valores de g para as amostras de AH variam entre 2,0025 para 2,0027, típicos de RLO de semiquinonas. A concentração de RLO por grama de AH aumentou com a profundidade, este resultado concorda com os de raios-X e UV-Vis.

Amostra	Spin.g ⁻¹	Factor g
0-5	2,96277E+16	2,0026
5-10	8,10632E+16	2,0025
10-30	8,57356E+16	2,0027

QUADRO 11 - VALORES DE SPIN/G E g (CORRIDO COM PADRÃO INTERNO DE STRONG PITCH) PARA AMOSTRAS DE AH A DIFERENTES PROFUNDIDADES

A amostra HA 10-30 revelou uma menor intensidade da linha $g = 4,3$ correspondente aos domínios diluídos de íons Fe^{3+} (FIGURA 6).

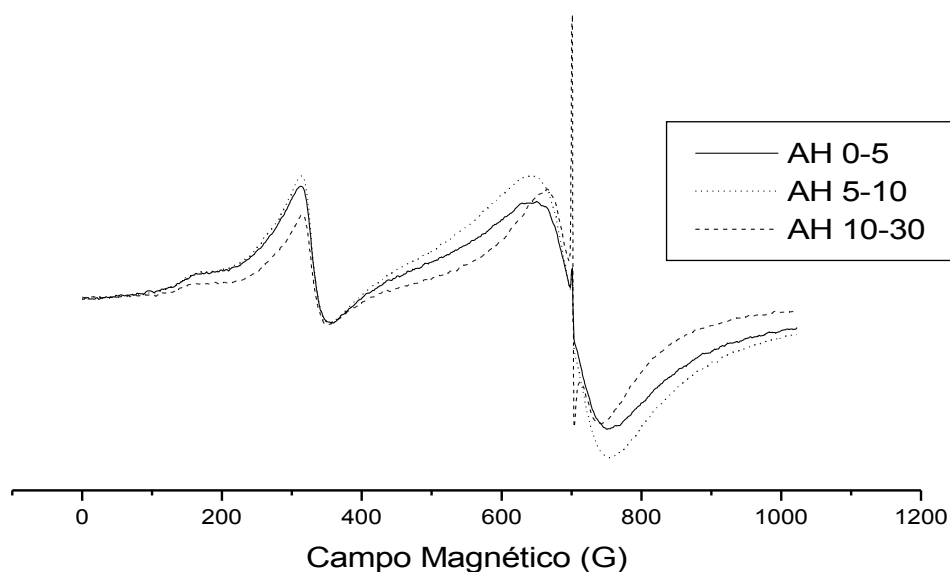
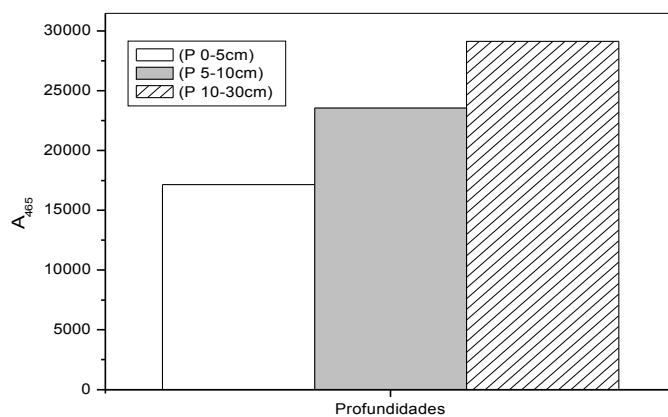
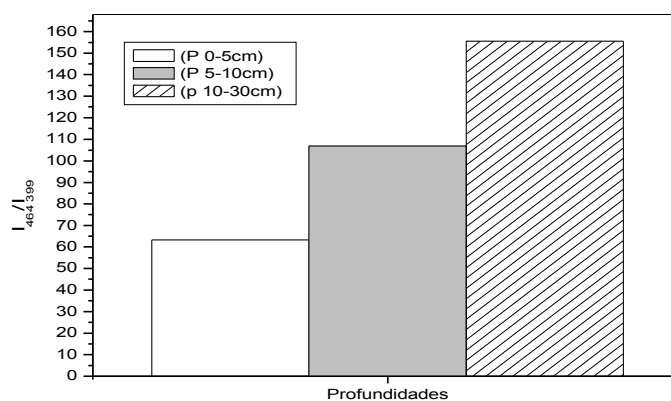


FIGURA 6 – ESPECTROS DE EPR DOS ÁCIDOS HÚMICOS A DIFERENTES PROFUNDIDADES

Os valores dos índices de humificação obtidos por fluorescência calculados através das metodologias de Milori *et al.*, 2002; Zlotnay, 1999 e Kalbitz *et al.*, 1999 são mostradas no FIGURA 7.



(A)



(B)

C)

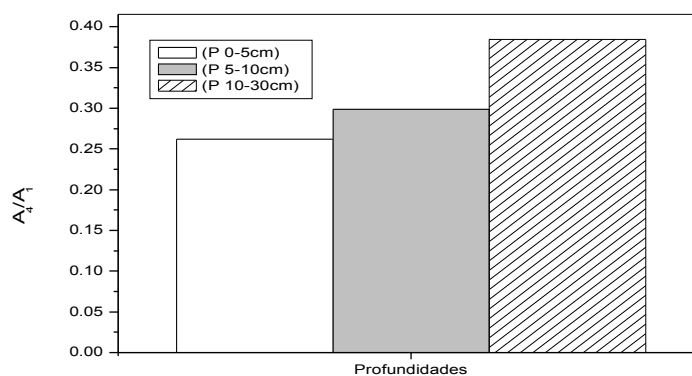


FIGURA 7 - DIAGRAMAS DE BARRAS REPRESENTATIVAS DOS ÍNDICES DE HUMIFICAÇÃO OBTIDOS ATRAVÉS DA FLUORESCÊNCIA PELA METODOLOGIAS: (A) MILORI, (B) ZSOLNAY E (C) KALBITZ

Os resultados de fluorescência e EPR (número spin por grama) foram comparados pela análise de regressão (FIGURA 8) e mostrou um elevado

coeficiente de correlação ($R = 0,92$). Ambas as técnicas mostraram um aumento do índice humificação com o aumento da profundidade do solo.

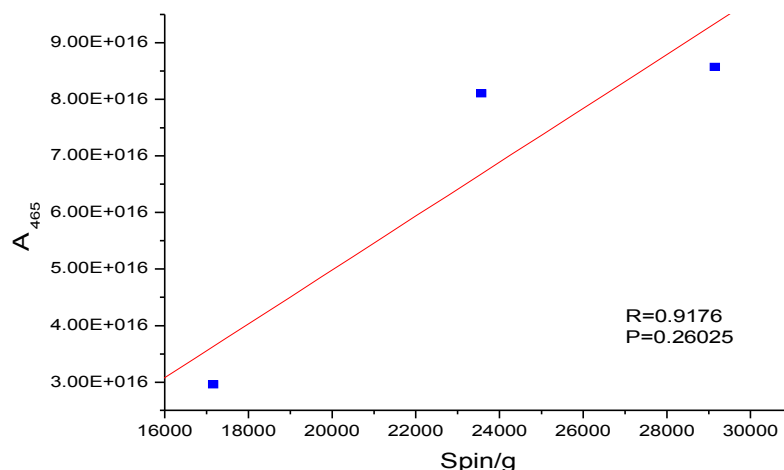


FIGURA 8 - CORRELAÇÃO DAS TÉCNICAS DE FLUORESCÊNCIA PELA METODOLOGIA DE MILORI (2002) E EPR

4.2 Caracterização e modelagem da repelência à água em solos constituídos em laboratório

4.2.1 Substâncias hidrofóbicas

No QUADRO 12 são apresentadas algumas características granulométricas e químicas do solo sob plantio de *Pinus taeda* antes e depois de serem realizadas as extrações de substâncias hidrofóbicas. O solo tinha uma textura arenosa, que segundo estudos publicados em diversos países são os que apresentam de forma geral a repelência à água (ROBERT; CARBON, 1972; HORNE; McINTOSH, 2003, p.26; FRANCO *et al*, 2000).

O teor de carbono orgânico encontrado na amostra de solo coletada foi baixo. A relação entre o teor de matéria orgânica e o grau de repelência à água em solos tem se mostrado inconsistente, por um lado diversos estudos têm correlacionado

positivamente estas duas variáveis, por exemplo: Maia *et al* (2005, p. 4) no mesmo local encontraram graus de repelência máximos para amostras com teores de carbono orgânico entre 30 e 45 g dm⁻³; Buczko (2005, p. 332) obteve correlação positiva em plantações de *Pinus sylvestris* e *Fagus sylvatica*, sendo que a correlação era mais elevada no outono; porém Perez *et al* (1998, p. 206) entre outros não encontraram relação entre os teores de carbono orgânico e os valores de repelência medidos em amostras de solos de diversas regiões brasileiras, Doerr *et al* (2000, p. 40) explica que isto pode acontecer devido que a pequena quantidade de compostos hidrofóbicos que são necessários para causar a repelência não seja proporcional à quantidade de material orgânico presente no solo, e que outros fatores devem ser tomados em conta para correlacionar a repelência com o teor de carbono orgânico o a matéria orgânica, como por exemplo: o tipo de material orgânico, a eficiência da decomposição do material de origem, vegetação e microorganismos presentes no solo.

Amostra	Areia	Silt	Argila	pH	K	Ca	Mg	Ca+Mg	Al	H*Al	Carbono orgânico	P	Na
	(%)			CaCl ₂	cmol _c dm ⁻³						g kg ⁻¹	mg dm ⁻³	
Solo antes da extração	64,0	16,0	20,0	3,26	0,06	0,59	0,51	1,1	2,92	14,1	12,71	5,66	7
Solo extraído com CHCl ₃ *	----	----	----	3,89	0,03	0,17	0,41	0,58	0,69	9,01	15,17	2,39	2
Solo extraído com IPA/NH ₃ **	----	----	----	5,15	0,06	0,35	0,18	0,53	0,16	5,55	20,08	5,68	8

QUADRO 12 – CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E GRANULOMÉTRICAS DO SOLO ONDE FORAM EXTRAÍDAS AS SUBSTÂNCIAS HIDROFÓBICAS

FONTE - Laboratório de Solos e Nutrição de Plantas, Embrapa Florestas (2007)

NOTA: * Extração com clorofórmio: acetona (9:1, v/v) e ** extração com isopropanol:amônia 15.7M (7:3, v/v)

Os resultados das extrações clorofórmio:acetona e extração com isopropanol:amônia com respeito ao grau de repelência e as quantidades extraídas para o solo utilizado em este experimento são mostrados na TABELA 1. O solo utilizado apresentou um caráter extremamente hidrofóbico e depois da extração com CHCl₃ da fração graxa apolar manteve esse caráter, porém o tempo de repelência foi muito superior ao da amostra original, isto confirma os resultados de outras

pesquisas que concluem que a repelência não está relacionada com a fração graxa polar do solo (DOERR *et al.*, 2005a, p. 233)

No procedimento seguinte, que foi a extração da fração graxa polar com IPA/NH₃, a repelência foi quebrada tornando a amostra hidrofílica. Esta última extração é a que quebrou a repelência à água do solo. Segundo Franco *et al.* (2000, p.38) análises físico-químicas da repelência à água em solos arenosos no sudeste da Austrália indicaram que o principal componente do solo que contribui com a hidrofobicidade é a fração graxa polar, que se origina durante a degradação microbiana de alguns componentes das plantas como a lignina e a suberina.

A quantidade extraída de substâncias hidrofóbicas com IPA/NH₃ foi de 5,76 g kg⁻¹ de solo extraído. Comparativamente com um estudo realizado por Doerr *et al.* (2005, p. 228) em florestas de Pinus que apresentava um solo de caráter levemente hidrofóbico obteve uma massa de 1,22 g kg⁻¹; o menor valor (0,23 g kg⁻¹) foi obtido numa duna hidrofílica com baixos teores de matéria orgânica e o maior valor (9,76 g kg⁻¹) foi encontrado na superfície de um solo arenoso com pastagem, caráter fortemente hidrofóbico e comparativamente mais rico em matéria orgânica.

O aumento do valor do carbono orgânico logo após as extrações foi atribuído a resíduos dos solventes utilizados.

TABELA 1 – GRAU DE REPELÊNCIA DE UM NEOSSOLO LITÓLICO ANTES E DEPOIS DA EXTRAÇÃO COM CHCl₃¹ E IPA/NH₃² E MASSA EXTRAÍDA

Tempo de penetração de gotas de água (s)						Massa extraída (g kg ⁻¹)	
Antes da extração	Grau de repelência ¹	² Depois da extração com CHCl ₃	Grau de repelência	³ Depois da extração com IPA/NH ₃	Grau de repelência	CHCl ₃	IPA/NH ₃
9718	Extremamente hidrofóbico	15 334	Extremamente hidrofóbico	< 5	Hidrofílico	10,34±2,98	5,76±0,93

FONTE: O autor (2007)

NOTA: ¹ * Segundo Symposium on Water-Repellent Soils (1968, p. 43-47), ² Clorofórmio: acetona (9:1, v/v) e ³ isopropanol:amônia 15.7M (7:3, v/v)

Com base no rendimento obtido de extrato hidrofóbico extraído por unidade de solo com a solução de IPA/NH₃ as concentrações que foram utilizadas para os experimentos são:

- I) Concentração de extrato hidrofóbico 0 (CEH0): sem extrato hidrofóbico (testemunha);
- ii) Concentração de extrato hidrofóbico 1 (CEH1): 2,88 g extrato hidrofóbico kg de solo preparado e
- iii) Concentração de extrato hidrofóbico 2 (CEH2): 5,76 g extrato hidrofóbico kg de solo preparado.

Cromatografia gasosa com espectrometria de massa

O cromatograma dos extratos hidrofóbicos revelou a presença dos seguintes grupos químicos: derivados do ácido hidroxicinâmico; ácidos α , ω -alcanedióicos; ácidos alcanóicos; ácidos ω -hidroxialcanóicos e alcanóis. A cutina e suberina são especialmente ricas em ácidos ω -hidroxialcanóicos, sendo que a primeira apresenta principalmente componentes C₁₆ e C₁₈, enquanto que na última predominam componentes de cadeia longa de C₁₆-C₂₄ (MORLEY et al., 2005, p. 242). Resultados semelhantes foram encontrados em espécies de *Pinus* por Matzke; Rieder, 1991 e Nierop et al., 2006, os quais identificaram ácidos ω -hidroxialcanóicos em raízes e acículas, com cadeia carbônica na faixa C₁₆-C₂₄ e C₁₂-C₁₆, respectivamente.

Outra fonte alternativa de ácidos ω -hidroxialcanóicos é a oxidação microbiana de ácidos alcanóicos, ainda que nos extratos estudados estes pareçam ter um papel pouco importante, uma vez que não foi encontrada uma clara relação quantitativa entre estes dois componentes.

A FIGURA 9 apresenta os principais grupos químicos encontrados nos extratos hidrofóbicos.

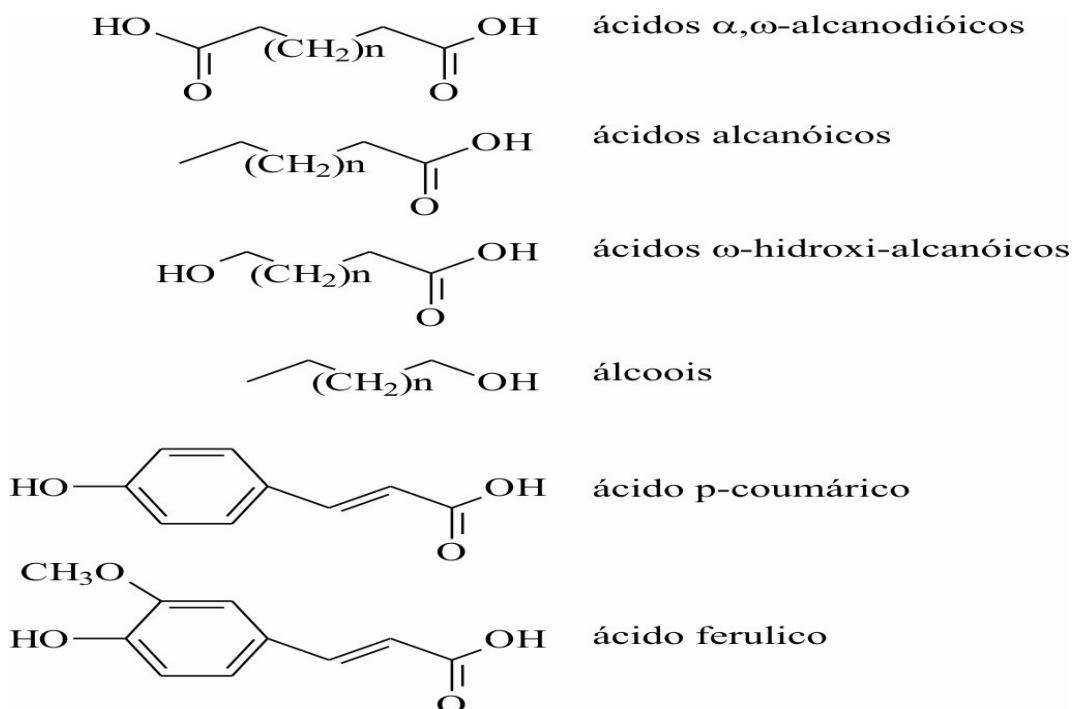


FIGURA 9 - PRINCIPAIS GRUPOS QUÍMICOS ENCONTRADOS NOS EXTRATOS HIDROFÓBICOS
 Fonte: Hansel *et al.*, 2008 (sem publicar)

4.2.2 Caracterização da repelência à água em solos constituídos em laboratório

4.2.2.1 Experimento 1 (E1) - Tratamentos com carvão representando a MO

Na TABELA 2 são apresentados os resultados da análise de variância onde foi determinada uma diferença altamente significativa entre as variáveis: temperatura, tratamentos, concentração de extrato hidrofóbico, a interação destes efeitos.

TABELA 2 – ANÁLISE DE VARIANCIA DE TODAS AS VARIÁVEIS ESTUDADAS

Causas da variação	Graus de Liberdade	Valor de F	PROB > F
Temperatura	3	60,62	0,00001*
Concentração de extrato hidrofóbico (CEH)	2	252,69	0,00001*
Tratamento	19	157,21	0,00001*
Temperatura x CEH	6	34,83	0,00001*
Temperatura x Tratamento	57	24,20	0,00001*
CEH x Tratamento	38	51,96	0,00001*
Temperatura x CEH x Tratamento	114	16,91	0,00001*
Resíduo	480		
TOTAL	719		

NOTA: * Significativo a 5% probabilidade, CV% = 92,3%

O coeficiente de variação calculado na análise de variância foi de 92,3 % e, tendo em conta o elevado número de graus de liberdade do experimento (TABELA 2) este valor não foi considerado alto.

Efeito das concentrações de extrato hidrofóbico

A média geral para a variável CEH1 foi de 86,3 s, para CEH2 foi de 47,8 s e para a CEH0 (testemunha) foi de 1,1 s. Estes resultados apresentaram diferença estatística entre si, sendo que a CEH1 é estatisticamente superior ao nível de 5% de probabilidade. Na CEH0 todos os tratamentos apresentaram um comportamento hidrofílico (Anexo 1), o seja o tempo de repelência em todos os tratamentos não foi superior a cinco segundos, mostrando que a testemunha não apresentava repelência à água e para os tratamentos com CEH1 e CEH2 que apresentaram um comportamento diferente os compostos orgânicos extraídos de um solo sob plantio de *Pinus taeda* com carácter extremamente hidrofóbico, foram os responsáveis pela repelência à água.

Esperava-se que os tempos de repelência à água fossem superiores na CEH2 por apresentar o dobro de substâncias hidrofóbicas que as encontradas na CEH1, porém isto não aconteceu, esta inconsistência foi atribuída a erro experimental, sendo este por um lado o tempo de secagem de 24 horas para cada temperatura, o qual se mostrou insuficiente para que os tratamentos chegassem a

um peso constante, conseqüentemente o teor de umidade não apresentou uniformidade conforme a temperatura para as diferentes CEH (QUADRO 13). Este erro afetou de forma mais significativa a CEH2 nas temperaturas de 70°C e 105°C, atribuído à maior concentração de compostos orgânicos; onde a formação de um filme hidrofóbico superficial poderia ajudar a aumentar a retenção de água no solo (DOERR; THOMAS, 2003, p. 138).

Composição dos tratamentos				Nível de concentração de extrato hidrofóbico							
				CEH1 ¹				CEH2 ²			
No.	Areia	Argila	MO	22°C	40°C	70°C	105°C	22°C	40°C	70°C	105°C
----- %-----				----- Umidade (s) -----							
1	12	80	0	1,6	18,4	0,0	0,0	1,0	4,0	2,3	1,0
2	70	30	0	0,7	14,2	0,0	0,0	0,8	1,4	0,1	0,0
3	80	20	0	0,5	9,9	0,0	0,0	1,2	1,3	0,0	0,0
4	90	10	0	0,4	11,5	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,0
5	100	0	0	0,2	9,6	0,0	0,0	0,2	1,3	1,6	1,5
6	12	80	3	2,3	18,5	0,0	0,0	2,8	2,2	0,0	0,0
7	70	30	3	0,9	13,9	0,0	0,0	0,7	2,0	0,3	0,0
8	80	20	3	0,8	11,8	0,0	0,0	0,6	1,6	0,5	0,3
9	90	10	3	0,6	11,8	0,0	0,0	0,3	0,6	0,0	0,0
10	100	0	3	0,5	11,7	0,0	0,0	0,4	3,6	1,1	1,0
11	12	80	6,5	2,0	14,5	0,0	0,0	2,5	1,6	0,0	0,0
12	70	30	6,5	1,0	8,9	0,0	0,0	0,6	5,5	0,3	0,2
13	80	20	6,5	0,9	9,9	0,0	0,0	0,7	3,8	0,4	0,2
14	90	10	6,5	0,7	12,1	0,0	0,0	0,6	1,3	0,2	0,1
15	100	0	6,5	0,7	10,7	0,0	0,0	0,5	6,3	0,8	0,7
16	12	80	10	2,0	16,9	0,0	0,0	0,9	4,5	0,5	0,4
17	70	30	10	2,4	14,0	0,0	0,0	0,7	4,9	1,7	1,6
18	80	20	10	1,1	10,9	0,0	0,0	0,7	4,5	0,8	0,7
19	90	10	10	1,0	8,4	0,0	0,0	0,5	4,4	1,6	1,3
20	100	0	10	0,9	9,9	0,0	0,0	0,5	7,5	1,4	1,3

QUADRO 13 - MÉDIA DA UMIDADE (%) PARA OS TRATAMENTOS DO E1 NA CEH1 E CEH2 NAS DIFERENTES TEMPERATURAS

FONTE: O autor (2007)

NOTA: ¹ CEH1 = 2,88 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado

² CEH2 = 5,76 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado

Outra possível fonte de erro foi o tempo de estabilização entre a incorporação do extrato hidrofóbico e as leituras da repelência especialmente a temperatura ambiente; para a CEH1, primeiro grupo de tratamentos a ser preparado este tempo foi de uma semana, para a CEH2 3 dias, e no caso das outras temperaturas em ambas CEH o tempo foi de 24 horas, estes tempos se mostraram insuficientes, para a perfeita reorientação das moléculas anfífilas. Em testes de repelência à água realizados em solo coletado para a extração das substâncias hidrofóbicas, algumas

amostras não apresentaram hidrofobicidade, porém elas foram armazenadas a temperatura ambiente, alguns meses depois um novo teste de repelência foi aplicado, apresentando um caráter severamente hidrofóbico (dados não publicados), comprovando a importância de um tempo de estabilização maior, porém o experimento já tinha sido realizado.

Efeito da temperatura na repelência

Observa-se na TABELA 3 a influência da temperatura nas CEH1 e CEH2, os dados referentes à CEH0 não são apresentados em esta seção devido a que os tratamentos não apresentaram diferença estatística significativa como foi discutido anteriormente (Anexo 2).

TABELA 3 – MÉDIA DA REPELÊNCIA À ÁGUA (s) PARA OS TRATAMENTOS DO E1 A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A CEH1 E CEH2

Composição dos tratamentos				Nível de concentração de extrato hidrofóbico							
No.	Areia	Argila	MO	CEH1 ¹				CEH2 ²			
----- %-----				22°C	40°C	70°C	105°C	22°C	40°C	70°C	105°C
				----- Repelência (s) -----							
1	12	80	0	8e	10cd	6d	6d	25c	40bc	35c	31d
6	12	80	3	15e	14cd	12d	9d	16c	28c	26c	25d
11	12	80	6,5	13e	20cd	12d	4d	18c	30c	27c	22d
16	12	80	10	25e	15cd	12d	10d	27c	49bc	39c	29d
2	70	30	0	4e	6d	3d	2d	3c	6c	6c	5d
7	70	30	3	7e	6d	6d	2d	3c	6c	5c	7c
12	70	30	6,5	5e	12cd	4d	2d	4c	12c	9c	6d
17	70	30	10	13e	16cd	6d	4d	6c	14c	9c	7d
3	80	20	0	2e	4d	2d	1d	1c	2c	1c	1d
8	80	20	3	3e	3d	2d	1d	1c	3c	3c	3d
13	80	20	6,5	1e	5d	3d	1d	3c	7c	8c	3d
18	80	20	10	3e	14cd	3d	1d	4c	10c	5c	4d
4	90	10	0	0e	1d	0d	0d	5c	1c	2c	4c
9	90	10	3	1e	1d	0d	0d	8c	4c	6c	8d
14	90	10	6,5	2e	2d	1d	2d	50c	27c	23c	27d
19	90	10	10	2e	5d	2d	1d	35c	26c	28c	18d
5	100	0	0	278d	100ab	230ab	1433a	34c	105ab	69bc	254c
10	100	0	3	750b	46bcd	141c	533b	120b	155a	170a	411a
15	100	0	6,5	632c	155a	279a	364c	202a	135a	117ab	352ab
20	100	0	10	894a	85bc	204bc	395c	261a	130a	109ab	294bc

FONTE: O autor (2007)

NOTA: Médias seguidas por letras minúsculas distintas nas colunas diferem entre si pelo teste t ($P < 0,05$); ¹ CEH1 = 2,88 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado e ² CEH2 = 5,76 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado

A temperatura ambiente na CEH1 os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) foram aqueles com 100% de areia. Pesquisas relacionadas com este tema têm mostrado que a repelência à água foi encontrada em diversos tipos de solos, com diversos graus de hidrofobicidade, porém os casos mais extremos de repelência à água foram constatados em solos com textura arenosa devido à maior facilidade de recobrimento das partículas grossas por substâncias hidrofóbicas, dada a menor superfície específica desses solos (DOERR *et al.*, 2000; WALLIS & HORNE, 1992). DeBano (1991) concluiu que é mais provável que a hidrofobicidade se desenvolva em solos com menos de 10% de teor de argila.

Neste grupo os tratamentos que foram enriquecidos com MO tiveram um grau de repelência classificado como severamente hidrofóbico sendo que, o tratamento com o maior nível de MO (10%) foi superior ($P < 0,05\%$) com um WDPT de 894 s, seguido pelo nível de 3% (WDPT = 750 s) e 6,5% (WDPT = 633 s), o tratamento sem MO apresentou um comportamento fortemente hidrofóbico. É amplamente aceito que a MO presente no solo pode induzir a hidrofobicidade, neste sentido, os estudos tem mostrado tanto correlações positivas, como a falta de correlações entre estas variáveis; como exemplos: Moral *et al.* (2005, p. 294) medindo a repelência em 46 amostras de solo sob plantio de *Pinus pinea* encontrou que as amostras com <6% de MO apresentavam graus de repelência de levemente hidrofóbicos a severamente hidrofóbicos, e todas as amostras com teores de MO mais elevados exibiram graus que variavam de severamente hidrofóbicos a extremamente hidrofóbicos. Em sentido oposto, Dekker e Ritsema (1994, p. 2011) medindo repelência à água em dunas da Holanda não encontraram correlações entre o teor de MO e a persistência da repelência; Steenhuis *et al.*, (2001, p. 622) estudando mais de 3000 amostras de solo coletadas em New York, determinaram graus extremamente hidrofóbicos em amostras de solo com 3 a 7% de MO, nas amostras hidrofílicas o teor de MO variou de 0 a 50%, pelo que Doerr *et al.*, 2005a, p. 234 conclui que o caráter hidrofóbico de um solo está relacionado com a qualidade e composição da MO e não só com sua quantidade.

Outra relação positiva observada nesta temperatura para a CEH1, sempre no grupo de tratamentos com 100% de areia, foi o teor de umidade (QUADRO 10),

Täumer; Stoffregem; Wessolek (2005, p. 114) encontrou correlação significativa entre o teor de umidade, o teor de MO e a repelência a água em amostras de solo. Porém como já foi discutido existe uma zona de transição ou zona crítica de umidade do solo, definida por dois teores de umidade. O primeiro, mais baixo, determina o conteúdo limite de água, abaixo do qual o solo é repelente à água, e o segundo, mais alto determina o conteúdo de água acima do qual o solo é molhável (DEKKER e RITSEMA, 1994, p. 2008), pelo que os estes tratamentos se encontram no primeiro teor de umidade.

Apesar das outras classes texturais avaliadas no experimento não terem apresentado diferença estatística significativa, alguns comportamentos são interessantes de serem discutidos. Nos tratamentos com 12% de areia e 80% de argila na CEH1, as médias de repelência indicam que os tratamentos apresentaram um grau de repelência classificado como levemente hidrofóbico; Bisdom *et al.*, 1993 explicam que isto pode ocorrer porque as partículas de argila formam agregados, reduzindo assim a superfície específica a qual pode vir a ser coberta com uma fina camada de substâncias hidrofóbicas; outros estudos apontam que em certos ambientes o aporte de material hidrofóbico pode ser tão elevado, que além de cobrir as partículas mais grosseiras, cobre também grande parte das partículas finas com um revestimento orgânico (DOERR *et al.*, 2000, p. 43). Nesses casos, a partícula fina de solo poderia ser mais repelente à água que uma de maior textura devido a que se forma uma superfície hidrofóbica com área total maior dentro do solo.

Para a CEH2 a temperatura ambiente os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) foram também aqueles com 100% de areia onde de forma geral os tempos de repelência foram inferiores a CEH1. Os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água foram aqueles com MO no nível de 10% (WDPT = 261 s), 6,5% (WDPT = 202 s) e 3% (WDPT = 120 s) classificando-se como fortemente hidrofóbico. Com relação à umidade (QUADRO 10) estes tratamentos apresentaram uma relação positiva, porém a variação entre tratamentos foi pouca.

As outras classes texturais avaliadas no experimento na CEH2 não apresentaram diferença estatística significativa. Desde o ponto de vista da repelência à água alguns comportamentos são interessantes de serem discutidos. Nos tratamentos com 12% de areia e 80% de argila, as médias de repelência indicam que os tratamentos apresentaram um grau de repelência classificado como

levemente hidrofóbico; os tratamentos com 90% de areia e 10% de argila com MO também mostraram um comportamento levemente hidrofóbico.

No processo de saturação com água a repelência desaparecia em todos os tratamentos para as duas concentrações de extrato hidrofóbico, indicando que foram alcançados índices superiores ao nível crítico de teor de água onde os solos apresentam repelência.

Após a secagem à 40°C a repelência para os tratamentos da CEH1 é restabelecida. Os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) novamente foram aqueles com 100% de areia, porém o WDPT é menor, mantendo algum grau de hidrofobicidade, mostrando que nesta temperatura o nível crítico de conteúdo de água onde os solos apresentam repelência já tinha sido alcançado. O tratamento com 6,5% de MO foi superior ($P < 0,05\%$) com um WDPT de 155 s, classificando-se como fortemente hidrofóbico, os tratamentos com 0% (WDPT = 100 s) e 10% (WDPT = 85 s) também foram classificados como fortemente hidrofóbicos. Com exceção dos tratamentos de números 3, 4, 9 e 14 (TABELA 3) a aplicação do extrato hidrofóbico confere um caráter levemente hidrofóbico nos outros tratamentos.

Para a CEH2 após a secagem à 40°C os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) foram aqueles com 100% de areia, porém o WDPT é menor, mantendo algum grau de hidrofobicidade. Dentro deste grupo os tratamentos com 3% (WDPT de 155 s), 6,5% (WDPT de 135 s) e 10% (WDPT de 130 s) mostraram um comportamento classificado como fortemente hidrofóbico e não apresentaram diferença significativa com relação ao tratamento que apresentou os maiores tempos de repelência na CEH1; o tratamento com 0% de MO (WDPT = 100 s) classificou-se como levemente hidrofóbico. Com exceção dos tratamentos de números 3, 4, 8 e 9 (TABELA 3) a aplicação do extrato hidrofóbico confere um caráter levemente hidrofóbico nos demais tratamentos.

Após secar as misturas à 70°C durante 24 horas, observa-se (TABELA 3) que para a CEH1 os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) novamente foram aqueles com 100% de areia apresentando um grau de repelência de fortemente hidrofóbico, o tratamento com 6,5% de MO foi superior ($P < 0,05\%$) com um WDPT de 279 s, seguido pelos tratamentos com 0% de MO (WDPT = 230 s), 10% de MO (WDPT =

204 s) e 3% de MO (WDPT = 141 s). Em todos os tratamentos com 12% de areia e 80% de argila, as médias de repelência indicam um grau de repelência classificado como levemente hidrofóbico; os tratamentos de números 7 e 17 (TABELA 3) também mostraram um comportamento levemente hidrofóbico. Para a CEH2 os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) foram aqueles com 100% de areia, o tratamento com 3% de MO foi superior ($P < 0,05\%$) com um WDPT de 170 s, seguido pelos tratamentos com 6,5% de MO (WDPT = 117 s), 10% de MO (WDPT = 109 s) e 0% de MO (WDPT = 69 s) apresentando um grau de repelência classificado como fortemente hidrofóbico. Com exceção dos tratamentos de números 3, 4 e 8 (TABELA 3) a aplicação do extrato hidrofóbico confere um caráter levemente hidrofóbico nos outros tratamentos.

Na temperatura de secagem de 105°C, para a CEH1 os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) foram aqueles com 100% de areia, sendo que o tratamento com 0% de MO foi superior e apresentou diferença estatística significativa ao nível de 5% de probabilidade, mostrando um comportamento severamente hidrofóbico, este resultado foi atribuído a menor umidade no solo. Fortes aumentos da repelência à água a 105°C foram observados por Doerr (2005a, p. 232) evidenciando que a simples ausência ou presença de compostos orgânicos não é suficiente para influenciar a repelência, outros fatores como o efeito da hidratação e o arranjo intramolecular do material deve ser tomado em consideração. É amplamente aceito que a repelência à água é mais pronunciada em solos secos do que em solos molhados (DOERR *et al.*, 2000, p. 44; DOERR; THOMAS, 2003, p. 138). Os demais tratamentos com 100% nos diferentes níveis de MO apresentaram grau de repelência classificado como fortemente hidrofóbicos sendo estes valores os seguintes: 3% de MO (WDPT = 553 s), 10% de MO (WDPT = 396 s) e 6,5% (WDPT = 364 s). Em todos os tratamentos com 12% de areia e 80% de argila, as médias de repelência indicam um grau de repelência classificado como levemente hidrofóbico.

Na temperatura de secagem de 105°C para a CEH2 os tratamentos que apresentaram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ($P < 0,05\%$) foram aqueles com 100% de areia, o tempo de repelência aumenta para todos os tratamentos com esta textura com respeito às temperaturas avaliadas anteriormente, sendo que o tratamento com 3% de MO (WDPT = 411) foi

superior e apresentou diferença estatística ao nível de 5% de probabilidade mostrando um comportamento fortemente hidrofóbico. Os tratamentos com 100% de areia nos níveis de 6,5% de MO, 10% de MO e 0% de MO também apresentaram um comportamento fortemente hidrofóbico. Em todos os tratamentos com 12% de areia e 80% de argila, as médias de repelência indicam um grau de repelência classificado como levemente hidrofóbico.

4.2.2.2 Experimento 2 (E2) - Tratamentos com carvão e com diferentes doses de ácido húmico (AH) de carvão representando a MO

Na TABELA 4 são apresentados os resultados da análise de variância dos tratamentos onde o conteúdo de MO de 6,5% foi enriquecida com 4 níveis de ácido húmico de carvão. Foi determinada uma diferença altamente significativa entre as variáveis: temperatura, concentração de extrato hidrofóbico, textura e MO e a interação destes efeitos.

O coeficiente de variação calculado na análise de variância foi de 117,384 % tendo em conta o elevado número de graus de liberdade do experimento (TABELA 6) este valor não foi considerado alto.

TABELA 4 – ANÁLISE DE VARIANCIA DE TODAS AS VARIÁVEIS ESTUDADAS

Causas da variação	Graus de Liberdade	Valor de F	P
Temperatura	3	17,8	0,00001*
Concentração de extrato hidrofóbico (CEH)	2	137,2	0,00001*
Textura e MO	19	81,5	0,00001*
Temperatura x CEH	6	15,9	0,00001*
Temperatura x textura e MO	57	4,6	0,00001*
CEH x Textura e MO	38	25,1	0,00001*
Temperatura x CEH x Textura e MO	114	4,0	0,00001*
Resíduo	480		
TOTAL	719		

NOTA: * Significativo a 5% probabilidade, CV% = 117,384

Fonte: O Autor

Efeito das concentrações de extrato hidrofóbico

A média geral para a variável CEH1 foi de 92 s, para CEH2 foi de 64 s e para a CEH0 (testemunha) foi de 1,1 s. Estes resultados apresentaram diferença estatística entre si, sendo que a CEH1 é estatisticamente superior ao nível de 5% de probabilidade. Na CEH0 todos os tratamentos apresentaram um comportamento hidrofílico (Anexo 2) o seja o tempo de repelência não foi superior a cinco segundos, mostrando que a testemunha não apresentava repelência à água, já para os tratamentos com CEH1 e CEH2 que apresentaram um comportamento diferente os compostos orgânicos extraídos de um solo sob plantio de *Pinus taeda* com caráter extremamente hidrofóbico foram os responsáveis pela repelência à água.

As médias de repelência à água da CEH1 e CEH2 apresentam valores superiores às médias do E1, isto foi atribuído ao caráter hidrofóbico do ácido húmico utilizado, o qual foi extraído de carvão de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*, espécies reconhecidas pela alta produção de resinas que poderiam ser a fonte para os compostos causadores da repelência. Em geral, o AH de carvão destas espécies apresentou alto grau de aromaticidade o que indica a presença de grupos carboxílicos (TROMPOWSKY *et al.*, p. 1488).

Da mesma forma que no E1, os tempos de repelência à água foram superiores na CEH1, quando se esperavam valores maiores para a CEH2 por apresentar o dobro de compostos orgânicos responsáveis pela repelência, esta inconsistência foi explicada na análise dos resultados do E1, os mesmos erros experimentais são aplicados para o E2. O QUADRO 14 apresenta as médias da umidade (%) para os tratamentos do E2 a diferentes temperaturas para a CEH1 e CEH2 mostrando que o teor de umidade não apresentou homogeneidade conforme a temperatura para as diferentes CEH, particularmente nas temperaturas de 70°C e 105°C, onde o tempo de secagem deveria ter sido superior a 24 horas, já que à maior concentração de compostos orgânicos; pode ajudar na formação de um filme hidrofóbico superficial aumentando a retenção de água no solo (DOERR; THOMAS, 2003, p. 138).

Composição dos tratamentos				Nível de concentração de extrato hidrofóbico							
				CEH1 ¹				CEH2 ²			
No.	Areia	Argila	AH	22°C	40°C	70°C	105°C	22°C	40°C	70°C	105°C
----- %-----				----- Umidade (%) -----							
1	12	80	0	2,0	14,5	0,0	0,0	2,5	1,6	0,0	0,0
2	70	30	0	1,0	8,9	0,0	0,0	0,6	5,5	0,3	0,2
3	80	20	0	0,9	9,9	0,0	0,0	0,7	3,8	0,4	0,2
4	90	10	0	0,7	12,1	0,0	0,0	0,6	1,3	0,2	0,1
5	100	0	0	0,7	10,7	0,0	0,0	0,5	6,3	0,8	0,7
6	12	80	10	1,8	20,5	0,0	0,0	1,4	5,0	0,9	0,8
7	70	30	10	1,0	15,2	0,0	0,0	0,4	7,1	1,1	1,0
8	80	20	10	0,8	13,6	0,0	0,0	0,6	10,0	1,8	1,8
9	90	10	10	0,7	14,2	0,0	0,0	0,4	3,5	1,2	1,2
10	100	0	10	0,6	12,2	0,0	0,0	0,3	4,0	2,0	1,2
11	12	80	30	2,3	16,9	0,0	0,0	1,6	5,4	0,8	0,6
12	70	30	30	1,1	13,3	0,0	0,0	0,7	5,9	1,2	1,1
13	80	20	30	0,8	12,6	0,0	0,0	0,5	5,3	0,6	0,5
14	90	10	30	0,6	10,5	0,0	0,0	0,8	13,7	2,6	1,7
15	100	0	30	0,6	9,7	0,0	0,0	0,5	9,6	1,4	1,3
16	12	80	50	2,6	6,0	0,0	0,0	0,6	6,3	2,1	1,2
17	70	30	50	1,1	12,8	0,0	0,0	0,4	3,7	1,5	1,5
18	80	20	50	0,9	12,6	0,0	0,0	0,5	6,8	2,0	1,5
19	90	10	50	0,8	11,2	0,0	0,0	0,4	4,4	0,7	0,6
20	100	0	50	0,8	13,6	0,0	0,0	0,5	6,3	2,7	2,6

QUADRO 14 – MÉDIAS DA UMIDADE (%) PARA OS TRATAMENTOS DO E2 A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A CEH1 E CEH2

FONTE: O autor (2007)

NOTA: ¹ CEH1 = 2,88 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado

² CEH2 = 5,76 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado

Efeito da temperatura na repelência à água

Observa-se na TABELA 5 a influência da temperatura nas CEH1 e CEH2, para os tratamentos enriquecidos na sua fração orgânica (6,5%) por 4 níveis de carvão e de AH de carvão. Na CEH0, os tratamentos apresentaram caráter hidrofílico nas 4 temperaturas em que foi avaliada a repelência à água e não apresentaram diferença estatística significativa (Anexo 2).

Quando aplicado o extrato hidrofóbico em diferentes concentrações, o comportamento dos tratamentos particularmente para aqueles com 100% de areia muda de forma significativa e em todas as temperaturas os tratamentos apresentaram algum grau de hidrofobicidade indicando que os compostos orgânicos extraídos do *Pinus taeda* são os que causam realmente a repelência à água no solo.

TABELA 5 – MÉDIAS DA REPELÊNCIA À ÁGUA (s) PARA OS TRATAMENTOS DO E2 A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA A CEH1 E CEH2

Composição dos tratamentos				Nível de concentração de extrato hidrofóbico							
No.	Areia	Argila	MO	CEH1 ¹				CEH2 ²			
				22°C	40°C	70°C	105°C	22°C	40°C	70°C	105°C
----- %-----				----- Repelência (s) -----							
1	12	80	0	13d	20b	12c	5d	18b	30bc	30de	22d
6	12	80	10	19d	22b	13c	10d	18b	33bc	26de	24d
11	12	80	30	17d	19b	14c	10d	18b	35bc	25de	21d
16	12	80	50	14d	19b	22c	16d	17b	28bc	28de	25d
2	70	30	0	5d	12b	4c	2d	4b	12c	10e	6d
7	70	30	10	8d	18b	7c	2d	4b	8c	6e	6d
12	70	30	30	8d	20b	5c	3d	7b	15c	6e	6d
17	70	30	50	9d	10b	6c	3d	6b	8c	7e	6d
3	80	20	0	2d	5b	3c	1d	3b	7c	4e	3d
8	80	20	10	3d	7b	3c	1d	5b	8c	4e	4
13	80	20	30	4d	6b	3c	2d	3b	5c	4e	3d
18	80	20	50	4d	9b	3c	1d	3b	7c	4e	5d
4	90	10	0	3d	2b	1c	2d	50b	27bc	20de	27d
9	90	10	10	4d	5b	1c	4d	29b	19c	26de	20d
14	90	10	30	1d	4b	1c	1d	18b	19c	13e	11d
19	90	10	50	1d	2b	1c	1d	27b	27bc	20de	16d
5	100	0	0	633c	155a	279b	364c	202a	135ab	126cd	352c
10	100	0	10	771b	185a	287b	472ab	194a	209a	212bc	531a
15	100	0	30	705bc	158a	247b	533a	250a	132ab	275ab	379bc
20	100	0	50	1024a	184a	455a	418bc	208a	177a	322a	454ab

FONTE: O autor (2007)

NOTA: Médias seguidas por letras minúsculas distintas nas colunas diferem entre si pelo teste t ($P < 0,05$); ¹ CEH1 = 2,88 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado e ² CEH2 = 5,76 g extrato hidrofóbico por kg de solo preparado

A temperatura ambiente na CEH1 os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água, sendo classificados como severamente hidrofóbicos e neste grupo o tratamento com o máximo teor de AH (50%) foi superior a um nível de significância de 5%, com um WDPT de 1024 s. Os tratamentos com 12% e 70% de areia apresentaram um comportamento levemente hidrofóbico, os todos os tratamentos com 12% de areia, e os de 70% de areia que foram enriquecidos com AH apresentaram um comportamento levemente hidrofóbico. Para a CEH2 os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água mostrando um caráter fortemente hidrofóbico, neste grupo o tratamento que apresentou o maior tempo de repelência com diferença estatística significativa ao nível de 5% foi aquele com 50% de AH.

Após a saturação com água a repelência dos tratamentos foi quebrada, e uma vez iniciado o processo de secagem foi restabelecida com tempos e grau de repelência diferentes.

Posterior a secagem à 40°C durante 24 horas na CEH1, o tempo de repelência diminuiu, e o grau de repelência tornou-se fortemente hidrofóbico, os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água com diferença estatística significativa ao nível de 5%, os tratamentos com 12%, 70% e 80% de areia apresentaram um comportamento levemente hidrofóbico. Para a CEH2 os tratamentos com 100% de areia obtiveram os níveis mais altos de hidrofobicidade classificando-se como fortemente hidrofóbicos, os tratamentos com 10% e 50% de AH mostraram diferença estatística significativa ($P < 0,05$). Os tratamentos correspondentes às outras texturas não apresentaram diferença estatística significativa, porém apresentaram um comportamento levemente hidrofóbico.

Na temperatura de 70°C com a CEH1, os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água, aumentando com relação à temperatura anterior, porém mantiveram o caráter fortemente hidrofóbico, o tratamento com o máximo teor de AH (50%) foi superior a um nível de significância de 5%, com um WDPT de 455 s, os tratamentos com 12% de areia mantiveram o caráter levemente hidrofóbico. Na CEH2 os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água, aumentando com relação à temperatura anterior, porém mantiveram o caráter fortemente hidrofóbico, o tratamento com o máximo teor de AH (50%) foi superior a um nível de significância de 5%, com um WDPT de 322 s, os tratamentos com 12%, 70% e 90% de areia tiveram um caráter levemente hidrofóbico.

Após a secagem a uma temperatura de 105°C durante 24 horas nos tratamentos com a CEH1, os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água, sendo classificados como fortemente hidrofóbicos e neste grupo o tratamento que foi enriquecido com 30% de AH apresentou os maiores tempos e apresentou diferença estatística significativa ao nível de 5% de probabilidade. O tempo de repelência à água apresentado por este grupo de tratamentos aumentou com relação à temperatura de 40°C e 70°C, porém não foram alcançados os tempos de repelência iniciais. Os tratamentos correspondentes às outras texturas não apresentaram diferença estatística

significativa, porém os tratamentos com 12% de areia se mantiveram como levemente hidrofóbicos.

Após a secagem a uma temperatura de 105°C durante 24 horas para a CEH2, os tratamentos com 100% areia foram os que mostraram os maiores tempos de repelência à água, sendo classificados como fortemente hidrofóbicos e neste grupo o tratamento que foi enriquecido com 10% de AH (WDPT = 531 s) apresentou os maiores tempos com diferença estatística significativa ao nível de 5% de probabilidade. Para os tratamentos deste grupo o tempo de repelência aumentou com relação às outras temperaturas avaliadas, porém e o grau de repelência foi mantido como fortemente hidrofóbico para todos os tratamentos. Os tratamentos correspondentes às outras texturas não apresentaram diferença estatística significativa, porém os tratamentos com 12%, 70% e 90% de areia tiveram um caráter classificado como levemente hidrofóbicos.

5 CONCLUSÕES

- Os compostos hidrofóbicos extraídos de um solo sob plantio de *Pinus taeda* induziram à repelência à água em solos constituídos em laboratório, em diferentes graus de intensidade.
- Os compostos hidrofóbicos extraídos de um solo sob plantio de *Pinus taeda* possuem características químicas similares às encontradas em compostos de acículas e raízes de outras espécies do gênero de *Pinus*, podendo-se afirmar que neste caso a vegetação local contribui de forma significativa com o caráter hidrofóbico do solo estudado.
- O maior caráter hidrofóbico em solos de *Pinus taeda* se encontra nos primeiros 5 cm do perfil. Profundidade na qual se caracterizou pela presença de grupos alifáticos na fração dos ácidos húmicos que comumente tem sido associados com o caráter hidrofóbico dos solos.
- O grau de repelência induzido nas amostras de solo, preparadas em laboratório, pelos compostos hidrofóbicos extraídos do solo, sob plantio de *Pinus taeda*, foi inferior ao encontrado no solo coletado no campo, indicando que os estes extratos continham somente alguns dos compostos responsáveis pela repelência à água.
- A incorporação do extrato hidrofóbico nos solos constituídos em laboratório provoca repelência à água em diferentes graus, conforme a textura das amostras, porém a repelência à água só apresentou diferença estatística significativa ($P < 0,05$) nas amostras com 100% de areia, sugerindo que os solos com textura arenosa são recobertos pelas substâncias hidrofóbicas de forma mais intensa.
- A CEH1, que representava a metade do rendimento de extrato hidrofóbico encontrado no solo (g kg^{-1}), apresentou diferença estatística significativa ($P < 0,05$) com respeito à CEH0 e CEH2, tanto para o grupo de tratamentos cuja MO foi representada só pelo carvão, como para o grupo de tratamentos onde o carvão foi enriquecido com diferentes teores de AH. Embora se esperasse que a CEH2 apresentasse os melhores tempos de repelência por

ter sido aplicada em maior quantidade, isto não ocorreu atribuído a erros experimentais.

- Nos solos com 100% areia, tanto para o grupo de tratamentos que cuja MO foi representada só por teores crescentes de carvão, como para o grupo de tratamentos onde o carvão foi enriquecido com diferentes teores de AH, os compostos hidrofóbicos, em ambas as concentrações (CEH1 e CEH2), induziram um caráter fortemente hidrofóbico e o que variou nestes tratamentos foi o tempo de penetração de gotas de água.
- O método de extração utilizado quebrou a repelência à água do solo utilizado, mostrando-se eficiente na retirada das substâncias orgânicas responsáveis por esta propriedade.

6. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Em muitas partes do mundo a presença de repelência à água tem sido negligenciada, inclusive no Brasil, este estudo iniciou o processo de conhecimento de como esta propriedade se comporta em condições de laboratório e quais são as principais substâncias presentes nos compostos orgânicos hidrofóbicos. Porém novas pesquisas são necessários, orientadas principalmente a determinar o comportamento temporal da repelência à água no campo e suas conseqüências (positivas ou negativas) na produtividade das plantações florestais, especialmente de *Pinus* e *Eucaliytus* ou outros cultivos e no ciclo hidrológico.
- Deve ser observado um tempo de estabilização maior das amostras durante o processo de secagem de aproximadamente 4 dias entre uma temperatura e outra, para ser realizado o teste de repelência.

REFERÊNCIAS

ADHIKARI, M.; CHAKRABARTI, G. Contribution of natural and microbial humic acids to water repellency in soil. **Journal of Internatinal Society of Soil Science**. Madison,. v. 24, 217-219, 1976.

BISDOM, E.B.A., L.W. DEKKER, AND J.F.TH. SCHOUTE. Water repellency of sieve fractions from sandy soils and relationships with organic material and soil structure. **Geoderma**, v. 56: p. 105–118, 1993.

BUCZKO, U.; BENS, O.; HÜTTL, R.F. Variability of soil water repellency in sandy forest soils with different stand structure under Scots pine (*Pinus sylvestris*) and beech (*Fagus sylvatica*). **Geoderma**, Cottbus, v. 126, p. 317-336, 2005. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 10/11/2006.

CHEN, Y., SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. **Journal of the Soil Science Society of América**. Madison, v. 41, p. 352-358, 1977

CHAN, K.Y. Development of seasonal water-repellence under direct drilling. **Journal of the Soil Science Society of América**. Madison, v. 56, p. 326–329, January-February 1992.

DeBANO, L.F. Historical overview of soil water repellency. . In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 4-21.

DeBANO, L.F. The role of fire and soil heating on water repellency. In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 193-202.

DEKKER, L.W., RITSEMA, C.J. How water moves in a water repellent sandy soil. Potential and actual water repellency. **Water Resources Research**, [S.l.], v. 30, p.2507-2517, 1994.

DEKKER, L.W., RITSEMA, C.J. Wetting patterns in water repellent Dutch Soils. In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 151-166.

DEKKER, L.W., RITSEMA, C.J., OOSTINDIE, K. Water repellency in dunes along the Dutch coast. In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 99-111.

DOERR, S.H.; SHAKESBY, R.A.; WALSH, R.P.D. Soil hydrophobicity variation with depth and particle size fraction in burned and unburned Eucalyptus globules and Pinus pinaster forest terrain in the Águeda Basin, Portugal. **Catena**. Swansea, n.27, p. 26-47, 1996. Disponível em: www.elsevier.com. Acesso em: 03/02/2007.

DOERR, S.H.; SHAKESBY, R.A.; WALSH, R.P.D. Soil water repellency: it causes, characteristics and hydro-geomorphological significance. **Earth-Science Reviews**. Swansea, n.51, p 33-65, 2000. Disponível em: www.elsevier.com. Acesso em: 03/03/2006.

DOERR; S.H.; THOMAS, A.D. Soil moisture: a controlling factor in water repellency? In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 137-149.

DOERR, S.H. *et al.* Extraction of compounds associates with water repellency in sandy soils of different origin. **Australian Journal of Soil Research**. Swansea, n. 43, p. 225-237, 2005a. Disponível em: www.publish.csiro.au. Acesso em: 07/12/2006.

DOERR, S.H. *et al.* ; DOUGLAS, P.; EVANS, R.C.; MORLEY C.P.; MULLINGER, N.J. BRYANT, R.; SHAKESBY, R.A. Effects of heating and post-heating equilibration times on soil water repellency. **Australian Journal of Soil Research**,. n. 43, p. 261-267, 2005. Disponível em: www.publish.csiro.au. Acesso em: 07/09/2007.

ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, VI, 2005, Rio de Janeiro. Caracterização de ácidos húmicos em diferentes profundidades de Neossolos hidrofóbicos sob plantios de *Pinus taeda*. Proceedings. Rio de Janeiro: Grupo Brasileiro da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, 2005.

FERREIRA, A.J.D.; COELHO, C.O.A.; WALSH, R.P.D; SHAKESBY, R.A.; CEBALLOS, A.; DOERR, S.H. The impact of water-repellency on overland flow and runoff in Portugal. In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 168-178.

FOOKEN, U.; LIEBEZEIT, G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, v. 164, n.3, p. 173-181, 2000.

FRANCO, C.M.M.; CLARKE, P.J.; TATE, M.E.; OADES, J.M. Hydrophobic properties and chemical characterisation of natural waterrepellent in Australian sands. **Journal of Hydrology**. Adelaide, n.231-232, p. 47-58, 2000. Disponível em: www.elsevier.com. Acesso em: 01/04/2007.

GIOVANNINI, G.; LUCCHESI, G.; CERUELLI, S. Water repellent substances and aggregate stability in hydrophobic soil. **Soil Science**, Baltimore. n.135, p.110-113, 1983.

GIOVANNINI, G.; LUCCHESI, G. Effect of fire on hydrophobic and cementing substances of soil aggregates. **Soil Science**, Baltimore. v. 136, n.134, p. 231-236, 1983.

GUIMARÃES, E. Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais. Curitiba. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1997.

HURRAB, J.; SCHAUMANN, G.E. Properties of soil organic matter and aqueous extract of actually water repellent and wettable soil samples. **Geoderma**. Não paginado. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 05/01/2007, 2005.

HORNE, D.J.; McINTOSH, J.C. Hydrofobic compounds in sands from New Zealand. In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 25-35.

JANSEN, I. ; KRUMMELBEIN, J. ; REINERT, D. J.; REICHERT, J. M. ; HORN, R. Water repellency of ferralsol as a function of texture and soil depth. In: XVI Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo e da Água, 2006, Aracaju-SE. Novos Desafios do Carbono no Manejo Conservacionista. Aracaju : UFS, 2006, p. 1-4.

JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J.; JEZIERSKI, A. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. *Chemosphere*. Oxford, v. 39, p. 253-268, 1999.

JEX, G.W., *et al.* High Humidity-induced Increase in Water Repellency in Some Sandy Soils. **Soil Science Society of America Journal**. Madison, v. 49, p. 1177-1182, 1985.

JOHNSON *et al.* Spatial and temporal variability of soil water repellency of Amazonian pastures. **Australian Journal of Soil Research**. South Australian, v. 43, p. 319-326, 2005. Disponível em: www.publish.csiro.au. Acesso em: 22/01/2007.

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

KING, P.M. Comparison of methods for measuring severity of water repellence for sandy soils and assessment of some factors that affect its measurement. **Australian Journal of Soil Research**. South Australian, v. 19, p.275-285, 1981.

SYMPOSIUM ON WATER-REPELLENT SOILS, 1968, University of California Riverside. **Measurements of contact angle, water drop penetration time and critical surface**. (*In Proceedings*). California: 1969.

LICHNER, L.; DLAPA, P.; DOERR, S.H.; MATAIX-SOLERA, J. Evaluation of different clay minerals as additives for soil water repellency alleviation. **Elsevier**, [S.I.], v. 31, 239-248, 2006. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 05/01/2008.

MAIA, M.B.F.C.; DEDECEK, R.; MALUCELLI, C.S. **Identificação da repelência à água em solos sob plantios florestais**. Colombo: Embrapa Florestas, 2005. 6 p. Comunicado Técnico, n. ISSN1517-5030.

MA'SHUM, M.; TATE, M.E.; JONES, G.P.; OADES, J.M. Extration and characterization of water-repellent material from Australian soils. **Soil Science**, Baltimore, v. 39, p. 99-110, 1988.

MATAIX-SOLERA, J.; DOERR, S.H. Hydrophobicity and aggregate stability in calcareous topsoils from fire-affected pine forest in southeastern Spain 2004. **Geoderma**. [S.l.], v. 118, p. 77-88, 2004. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 10/04/2007.

MEURER, E.J. **Fundamentos de Química do Solo**. 3ª ed. Porto Alegre: EVANGRAF, 2006.

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

MORAL, F.J.G.; DEKKER, L.W.; OOSTINDIE, K.; RITSEMA, C.J. Water repellency under natural conditions in sandy soils of southern Spain. **Australian Journal of Soil Research**, [S.l.], n. 43, p. 291-296, 2005. Disponível em: www.publish.csiro.au. Acesso em: 07/12/2006.

MORLEY, *et al.* Organic compounds at different depths in a sandy and their role in water repellency. **Australian Journal of Soil Research**. Swansea, n. 43, p. 239-249, 2005. Disponível em: www.publish.csiro.au. Acesso em: 07/12/2006.

NAKAYA, N.; YOKOI, H.; MOTOMURA, S. The method for measuring of water repellency off soil. **Soil Science & Plant Nutrition**. Japan, n. 23, p.417-426, 1977.

NOVOTNY EH, DEAZEVEDO ER, BONAGAMBA TJ, CUNHA TJF, MADARI BE, BENITES VM, HAYES MHB. Studies of the Compositions of Humic Acids from Amazonian Dark Earth Soils. **Environ. Sci. Tech**, v. 41, p. 400-405, 2007.

PENG *et al.* Influence of types of restorative vegetation on the wetting properties of aggregates in a severely degraded clayey Ultisol in subtropical China. **Geoderma**. [S.l.], v. 115, p. 313-324, 2003. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 10/02/2007.

PEREIRA NETO, J.T. **Manual de compostagem: processo de baixo custo**. Belo Horizonte: UNICEF, 1996.

PÉREZ, D.V.; SIMÃO, S.M.; SALATINO, A. Identificação e caracterização da repelência à água em alguns solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Rio de Janeiro, v. 22, p.197-207, 1998.

ROBERTS, F.J.; CARBON, B.A. Water repellence in sandy soils of South-Western Australia. Some chemical characteristics of the hydrophobic skins. **Australian Journal of Soil Research**. Nedlands, v.10, p.36-41, 1972.

SANTOS, H.G. dos; JACOMINE, P.K.T.; ANJOS, L.H.C. dos; OLIVEIRA, V.A. de; COELHO, M.R.; LUMBRERAS, J.F.; CUNHA, T.J.F. da (Ed.). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA SOLOS, 2006, 306 p.

SCOTT, D.F. Soil wettability in forested catchments in South Africa In: RITSEMA, C.J.; DEKKER, L.W. (Ed.). **Soil Water Repellency**. Occurrence, consequences and amelioration. Wageningen: ELSEVIER, 2003. p. 77-91.

SYMPOSIUM ON WATER-REPELLENT SOILS, 1968, University of California Riverside. **Measurements of contact angle, water drop penetration time and critical surface**. (*In Proceedings*). California: 1969.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. Disponível em: www.sbs.com. Acesso em: 14/02/2008.

SKJEMSTAD JO, CLARKE P, TAYLOR JA, OADES JM, MCCLURE SG. The chemistry and nature of protected carbon in soil. **Australian Journal of Soil Research**. Nedlands, v. 34, p. 251-271, 1996.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1989.

STEENHUIS, T.S., *et al.* Water repellence in new York State Soils. Interational Turfgrass Society Research Journal. Canada, v. 9, p. 624-628, 2001.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry**: Genesis, Composition, Reaction, 2nd ed. New York: John Wiley and Sons, 1994.

SWIFT, R.S., 1996. Organic matter characterization (chap 35). pp. 1018-1020. *In* SPARKS, D.L. *et al.* (Ed.) **Methods of soil analysis**. Part 3. Chemical methods.: Soil Science Society of America, Madison, . n. 5, p. 1018-1020, 1996.

TÄUMER, K; STOFFREGEM, H; WESSOLEK, G. Determination of repellency distribution using soil organic matter and water content. **Geoderma**, Berlin, v. 125, p. 107-115, 2005. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 02/02/2007.

THEODORO, M.G.B. Indicações para escolha de espécies de *Pinus*. 3 p. Trabalho Acadêmico (Silvicultura e Manejo Florestal). Instituto de Pesquisas e estudos Florestais, Piracicaba, 05/09/2006. Disponível em: www.ipef.br.com. Acesso em: 14/02/2008.

TROMPOWSKI, P.M., *et al.* Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, [S.l.], v. 36, p. 1480-1489, 2005. Disponível em: www.sciencedirect.com. Acesso em: 09/09/2007.

ZSOLNAY, E.; BAIGAR, M.; JIMENEZ, B.; STEINWEG, N. A.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, p. 45-50, 1999. Disponível em: ees.elsevier.com. Acesso em: 17/03/2007.

ANEXO 1

Médias da repelência a água em segundos para os tratamentos do E1 a diferentes temperatura para a CEH0, CEH1 e CEH2

CEH: Dose de extrato hidrofóbico (0= testemunha, 1 = 2,88 g p/c kg de substrato preparado,
2 = 5,76 g p/ kg de substrato preparado

22:média da repelência a temperatura ambiente

40:média da repelência a 40°C

70: média da repelência a 70°C

105: média da repelência a 105°C

CEH	Tratamento	Composição dos tratamentos			Temperatura (°C)			
		Areia	Argila	MO	22	40	70	105
		----- %-----			----- Repelência (s)-----			
0	1	12	88	0	3	3	2	1
0	2	70	30	0	1	0	0	0
0	3	80	20	0	0	0	0	0
0	4	90	10	0	0	0	0	0
0	5	100	0	0	0	0	0	0
0	6	12	88	3	4	2	2	1
0	7	70	30	3	2	1	1	1
0	8	80	20	3	1	0	0	1
0	9	90	10	3	0	0	0	0
0	10	100	0	3	0	0	0	0
0	11	12	88	6,5	5	2	2	2
0	12	70	30	6,5	4	1	1	1
0	13	80	20	6,5	2	0	0	0
0	14	90	10	6,5	1	0	0	0
0	15	100	0	6,5	0	0	0	0
0	16	12	88	10	6	3	3	2
0	17	70	30	10	6	1	1	1
0	18	80	20	10	4	1	1	1
0	19	90	10	10	2	0	0	0
0	20	100	0	10	1	0	0	0
1	1	12	88	0	8	10	5	6
1	2	70	30	0	5	6	3	1
1	3	80	20	0	2	4	2	1
1	4	90	10	0	0	0	0	0
1	5	100	0	0	278	100	230	1433
1	6	12	88	3	15	15	12	9
1	7	70	30	3	7	6	6	2
1	8	80	20	3	3	5	2	1
1	9	90	10	3	1	1	0	0
1	10	100	0	3	750	46	141	553
1	11	12	88	6,5	13	21	12	5
1	12	70	30	6,5	5	12	4	2
1	13	80	20	6,5	2	5	3	1
1	14	90	10	6,5	3	2	1	2
1	15	100	0	6,5	633	155	279	364

Continuação....

1	16	12	88	10	25	15	12	10
1	17	70	30	10	13	16	6	4
1	18	80	20	10	3	15	3	1
1	19	90	10	10	2	5	2	1
1	20	100	0	10	894	85	204	395
2	1	12	88	0	26	40	35	31
2	2	70	30	0	3	6	5	5
2	3	80	20	0	1	2	1	1
2	4	90	10	0	5	1	2	4
2	5	100	0	0	34	105	69	254
2	6	12	88	3	17	28	26	25
2	7	70	30	3	3	6	5	4
2	8	80	20	3	1	3	3	3
2	9	90	10	3	8	4	6	8
2	10	100	0	3	120	155	170	411
2	11	12	88	6,5	18	30	27	22
2	12	70	30	6,5	4	12	9	6
2	13	80	20	6,5	3	7	4	3
2	14	90	10	6,5	50	27	22	27
2	15	100	0	6,5	202	135	117	352
2	16	12	88	10	26	49	39	29
2	17	70	30	10	6	14	9	7
2	18	80	20	10	4	9	5	4
2	19	90	10	10	35	26	28	18
2	20	100	0	10	261	130	109	294

ANEXO 2

Médias da repelência a água em segundos para os tratamentos do E2 a diferentes temperatura para a CEH0, CEH1 e CEH2

CEH: Dose de extrato hidrofóbico (0= testemunha, 1 = 2,88 g p/c kg de substrato preparado, 2 = 5,76 g p/ kg de substrato preparado)

22:média da repelência a temperatura ambiente

40:média da repelência a 40°C

70: média da repelência a 70°C

105: média da repelência a 105°C

CEH	Tratamento	Composição dos tratamentos			Temperatura (°C)			
		Areia	Argila	MO	22	40	70	105
		----- %-----			----- Repelência (s)-----			
0	1	12	88	6,5	5	2	2	2
0	2	70	30	6,5	4	1	1	1
0	3	80	20	6,5	2	0	0	0
0	4	90	10	6,5	1	0	0	0
0	5	100	0	6,5	0	0	0	0
0	6	12	88	6,5/10 AH	5	2	2	2
0	7	70	30	6,5/10 AH	3	1	1	1
0	8	80	20	6,5/10 AH	2	1	1	1
0	9	90	10	6,5/10 AH	1	0	0	0
0	10	100	0	6,5/10 AH	1	0	0	0
0	11	12	88	6,5/30 AH	4	3	3	2
0	12	70	30	6,5/30 AH	2	1	2	1
0	13	80	20	6,5/30 AH	2	1	1	1
0	14	90	10	6,5/30 AH	1	0	0	0
0	15	100	0	6,5/30 AH	0	0	0	0
0	16	12	88	6,5/50 AH	5	2	2	1
0	17	70	30	6,5/50 AH	2	1	1	1
0	18	80	20	6,5/50 AH	2	1	1	0
0	19	90	10	6,5/50 AH	1	0	0	0
0	20	100	0	6,5/50 AH	0	0	0	0
1	1	12	88	6,5	13	21	12	5
1	2	70	30	6,5	5	12	4	2
1	3	80	20	6,5	2	5	3	1
1	4	90	10	6,5	3	2	1	2
1	5	100	0	6,5	633	155	279	364
1	6	12	88	6,5/10 AH	19	22	13	10
1	7	70	30	6,5/10 AH	8	18	7	2
1	8	80	20	6,5/10 AH	3	8	3	1
1	9	90	10	6,5/10 AH	4	4	1	3
1	10	100	0	6,5/10 AH	771	184	287	472
1	11	12	88	6,5/30 AH	17	19	14	10
1	12	70	30	6,5/30 AH	8	20	5	3
1	13	80	20	6,5/30 AH	4	6	2	2
1	14	90	10	6,5/30 AH	1	4	1	1

Continuação.....

1	15	100	0	6,5/30 AH	705	158	247	533
1	16	12	88	6,5/50 AH	13	19	22	16
1	17	70	30	6,5/50 AH	9	10	6	3
1	18	80	20	6,5/50 AH	3	9	3	1
1	19	90	10	6,5/50 AH	1	2	1	1
1	20	100	0	6,5/50 AH	1024	184	455	418
2	1	12	88	6,5	18	30	27	22
2	2	70	30	6,5	4	12	9	6
2	3	80	20	6,5	3	7	4	3
2	4	90	10	6,5	50	27	22	27
2	5	100	0	6,5	202	135	117	352
2	6	12	88	6,5/10 AH	17	33	26	24
2	7	70	30	6,5/10 AH	4	8	7	5
2	8	80	20	6,5/10 AH	5	8	4	4
2	9	90	10	6,5/10 AH	29	19	26	19
2	10	100	0	6,5/10 AH	194	209	206	531
2	11	12	88	6,5/30 AH	18	35	25	21
2	12	70	30	6,5/30 AH	7	15	7	6
2	13	80	20	6,5/30 AH	3	5	3	3
2	14	90	10	6,5/30 AH	18	19	11	11
2	15	100	0	6,5/30 AH	250	132	137	379
2	16	12	88	6,5/50 AH	17	28	26	25
2	17	70	30	6,5/50 AH	5	8	6	6
2	18	80	20	6,5/50 AH	3	7	4	4
2	19	90	10	6,5/50 AH	27	26	17	16
2	20	100	0	6,5/50 AH	208	177	183	454