



SOLOS HIDROMÓRFICOS E SUAS REAÇÕES QUÍMICAS

Gustavo de Oliveira Alves¹, Hidelblandi Farias de Melo², Cintia Dayrane Duarte
Moreira¹

¹ Pós-graduando(a) no Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas
(PPGSNP) - UFV, Viçosa - MG, Brasil (gustavo.go83@gmail.com)

² Professor associado - UFV, Viçosa - MG, Brasil.

Resumo: Em solo alagados a difusão do O₂ é extremamente baixa, implicando em um solo considerado anóxico. Com a falta de O₂ como o receptor final de elétrons da oxidação do carbono pela comunidade microbiana, a transferência destes é direcionada a aceptores alternativos. Os íons que recebem os elétrons têm seu estado redox alterado, gerando espécies cada vez mais reduzidas. Estas reações alteram o comportamento químico dos íons, resultando em dissolução e precipitação de diferentes compostos. Deste modo, a presente revisão buscou compilar as principais características químicas envolvidos em solos hidromórficos.

Palavras-chave: Equilíbrio químico do solo; gleização; hidromorfismo; receptores secundários de elétrons; solos alagados.

INTRODUÇÃO

Inúmeras nomeações são dadas aos solos hidromórficos nos mais diversos sistemas de classificação encontrados pelo mundo (Huang *et al.*, 2011; WRB, 1998; Soil Survey Staff, 1999; EMBRAPA, 2018). Sucintamente, os solos hidromórficos são caracterizados pela saturação de água em seus poros, com ou sem a presença de lâmina de água em superfície, decorrente da elevação do lençol freático ou por impedimento à drenagem em consequência de material concrecionário ou consolidado de baixa condutividade hidráulica (Duchaufour, 1977; Kaur *et al.*, 2020).

O hidromorfismo em solos deriva de longos períodos de alagamento ou pela ocorrência de vários ciclos de umedecimento prolongado, que implicam em profundas modificações redox, físicas e biológicas (Sousa *et al.*, 2019; Zhang e Furman, 2021; Hong *et al.*, 2016; Yuan *et al.*, 2020). Em solos com característica aeróbica ou oxíca, os macroporos estão em equilíbrio com o O₂ e outros gases da atmosfera e pedosfera (e.g. CO₂ e N₂) (Kirk, 2004; Lindsay, 1979). Por outro lado, em solos hidromórficos o constante estado de saturação restringe a difusão de O₂ em sua rede porosa, levando à formação de um meio com baixa ou nenhuma presença de O₂ nas camadas mais distantes da superfície alagada (Kirk, 2004; Kehew, 2000; Conrad, 2020).

A ausência de O₂ ou sua limitação em solos alagados gera um novo estado de equilíbrio químico e biológico (Van Breemen e Buurman, 2002). Primeiramente, a limitação de O₂ força a transição de bactérias anaeróbicas facultativas a atuarem de forma

anaeróbica, além de ampliação da comunidade de bactérias exclusivamente anaeróbicas (Hong *et al.*, 2016). Para sustentar a comunidade microbiológica, ocorre uma intensa despolimerização e fixação de carbono orgânico (CO) na massa microbiana, transferindo os elétrons do substrato orgânico para algum elemento receptor (Reusch e Burger, 1973; Strawn *et al.*, 2020). Portanto, a ausência do O₂ como receptor de elétrons em solos alagados implica na utilização de outros elementos químicos substitutos (Sousa *et al.*, 2019).

Dentre os aceptores alternativos de elétrons, o ferro é o principal deles devido à sua abundância nos solos (Sousa *et al.*, 2019; Rennert, 2018). Ao receberem os elétrons do CO metabolizado pela microbiota, os receptores químicos alternativos ao O₂ têm o seu estado de oxidação alterado, gerando modificações nas expressões de cor e mobilidade dos íons (Zhang e Furman, 2021; Van Breemen; Buurman, 2002). Logo, a coloração estabelecida no solo hidromórfico é acinzentada, oriunda dos íons de Fe⁺³ reduzido a Fe⁺², com forte expressão da cor neutra dos argilominerais e croma bastante baixo, com ou sem mosqueados decorrentes da segregação de Fe e Mn (EMBRAPA, 2018). No entanto, demanda-se um elevado tempo de alagamento ou ciclos de saturação para que ocorram fortes modificações no potencial redox (Yuan *et al.*, 2020; Gotoh e Patrick, 1974).

Solos alagados são encontrados em diversas regiões do globo, normalmente em regiões de depósitos aluviais; ou em planícies de formações recentes do Pleistoceno-Holoceno tardio, marcados pela intensa ação da ferrólise no horizonte E (Van Breemen e Buurman, 2002). Portanto, são solos de intenso uso



agrícola para a produção de arroz graças à inundação natural ou pelo manejo hídrico facilitado (Yuan *et al.*, 2020; Hemati Matin e Jalali, 2017). Desse modo, nesta revisão busca-se englobar as principais propriedades e características químicas que ocorrem em solos hidromórficos.

MATERIAL E MÉTODOS

A revisão foi produzida com base na compilação de estudos e pesquisas em periódicos científicos e livros disponíveis em plataformas de divulgação científica sobre o equilíbrio químico de solos alagados e as suas interações com minerais e a atividade microbiológica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os solos hidromórficos são caracterizados pelo processo de gleização, decorrente da estagnação de água temporária ou permanente, que levaram a modificações do potencial redox, predominando a expressão da cor acinzentada (Van Breemen e Buurman, 2002; EMBRAPA, 2018). Esta coloração é oriunda da perda de expressão dos elementos químicos pigmentantes, como o Fe^{+3} presentes em solução e nos argilominerais de óxidos de ferro, devido à sua redução após o exaurimento do O_2 (Duchaufour, 1977; Vodyanitskii e Minkina, 2019).

Em meios líquidos, o coeficiente de difusão do O_2 é quatro vezes menor que em atmosferas gasosas (Kirk, 2004). No caso de solos submergidos, a quantidade de O_2 ainda consegue ser mantida próximo aos $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ nos primeiros 50 cm, pois a liberação de O_2 pelas algas durante a fotossíntese, contudo, decai para $<1,0 \text{ mg L}^{-1}$ aos 100 cm de profundidade (Marschner, 2021). Entretanto, na rede porosa do solo, por estar totalmente preenchida por água, a difusão do O_2 é cerca de 320 000 vezes menor que em poros aerados (Colmer e Flowers, 2008). Portanto, nesta condição predomina a transferência de elétrons para espécies químicas capazes de substituir o O_2 como terminal acceptor de elétrons (Strawn *et al.*, 2020).

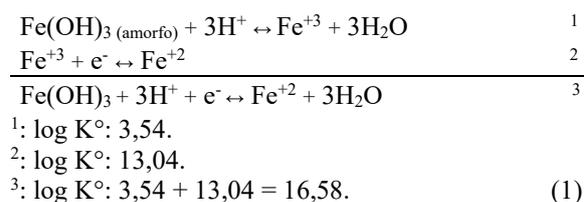
Apesar disso, pequenas concentrações de O_2 difundida na lâmina de água superficial conseguem mantê-la em estado oxidado o suficiente para ocorrer reações de oxidação (Kirk, 2004; Zhang e Furman, 2021). Na ausência do oxigênio em solos, as alterações de oxirredução ocorrem entre dois sistemas com potencial de oxirredução diferente (Sousa *et al.*, 2019). A atividade biológica exerce um papel seletor nos terminais aceptores de elétrons alternativos ao O_2 , que, normalmente, dependem do potencial de energia gerado e disponibilidade dos íons em solução (Sahrawat, 2004; Strawn *et al.*, 2020). Esta preferência na transferência de elétrons da oxidação do CO se estabelece da seguinte forma: $\text{O}_2 > \text{NO}_3^- > \text{Mn}^{4+} > \text{Mn}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_2 > \text{H}^+$ (Strawn *et al.*, 2020; Ponnampereuma, 1972).

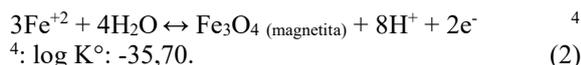
A reoxidação das espécies químicas do solo prevalece de forma oposta a ordem de redução, como, por exemplo, os íons de Fe^{+2} em solução precisam da atividade de O_2 bem menor que aqueles de Mn^{+2} para voltarem ao seu estado oxidado (Van Breemen e Buurman, 2002; Zhang e Furman, 2021). No entanto, a ocorrência das reações redox depende de fatores ambientais que estimulam a comunidade microbiana. Se tem estagnação de água e matéria orgânica do solo (MOS) no ambiente, entretanto, o clima é frio o suficiente para limitar a atividade microbiana, o consumo de O_2 é baixo e não gera um ambiente anóxico e com abundante transferência de elétrons (Strawn *et al.*, 2020).

A ordem dos terminais aceptores de elétrons e a quantidade energia obtida pela atividade biológica varia com base no acesso ao elemento acceptor (Sahrawat, 2004; Ponnampereuma, 1972). Aqueles elementos estruturais em minerais mais consolidados e bem cristalizados terão menor capacidade acceptora de elétrons (Lovley, 1991). Por exemplo, os óxidos de ferro mais bem cristalizados, como a goethita (FeOOH), o Fe^{+3} estrutural tem menor potencial de receber elétrons que este mesmo íon presente na estrutura da ferrihidrita (Strawn *et al.*, 2020; Rennert, 2018), mineral este de menor grau de cristalização (Schwertmann, 1958; Klein e Dutrow, 2012).

A presença ou aporte de MOS por plantas aquáticas, fauna e ácidos orgânicos carregados pela água de regiões circunvizinhas, são os principais fornecedores de CO oxidável para a obtenção de energia da comunidade microbiana (Strawn *et al.*, 2020; Sahrawat, 2004). A decomposição da MOS é a principal fonte de elétrons em solos alagados. Com a oxidação do carbono estrutural transferindo os seus elétrons para a eletrosfera de íons, como o Fe^{+3} , acompanhado pela redução da atividade de H^+ livres em solução (Van Breemen e Buurman, 2002; Ponnampereuma, 1972).

Desta forma, o pH de solos hidromórficos é estabilizado em valores próximos a neutralidade (7,0), graças ao consumo de prótons durante a transferência de elétrons entre os pares redox (Parent *et al.*, 2008) (Equação 1). Todavia, o aumento do pH é tamponado pela precipitação da magnetita quando a atividade de Fe^{+2} excede o limite de solubilização deste mineral, e como consequência da sua formação há intensa liberação H^+ (Mello e Perez, 2019; Equação 1 e 2).





$${}^4: \log K^\circ: -35,70. \quad (2)$$

Fonte: Adaptado de Mello e Perez (2019) e Lindsay (1979).

Os solos quando inundados apresentam comportamento distintos quanto a alterações no seu pH. Por exemplo, solos ácidos inundados temporariamente apresentam fortes picos de redução e elevação do pH, enquanto, em solos calcários e sódicos o declínio do pH é gradual (Hemati Matin e Jalali, 2017). Estas modificações no pH também estão relacionadas ao aumento atividade de CO_2 pela respiração biológica e formação de HCO_3^- , que ocorrem mais intensamente em solos ácidos nos momentos iniciais de inundação (Ponnamperuma, 1972; Kirk, 2004). No entanto, os solos ácidos ou calcários estabilizam o pH na faixa do neutro em até 12 semanas após o alagamento (Hemati Matin e Jalali, 2017).

Com base no valor de estabilidade do pH dos solos hidromórficos, a determinação do potencial oxirredução-padrão dos receptores de elétrons torna-se mais expressiva quando empregada a pH 7,0 que, em comparação, a constante de equilíbrio e o potencial redox-padrão das reações químicas de redução (Sousa *et al.*, 2019) (Tabela 1). Ou seja, a atividade de H^+ e elétrons (pe) estão intimamente ligadas, e ambas devem ser usadas na avaliação do estado redox do solo (James e Brose, 2011). Para tal condição, o uso de diagramas de solubilidade pe + pH se enquadra na determinação ideal dos limites de estabilidade de minerais e íons no solo (Lindsay, 1979; Brookins, 1988)

Tabela 1. Resumo das semi-reações de oxirredução das espécies químicas em solos hidromórficos.

Reação químicas		
$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \leftrightarrow 1/2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log K^\circ$	105,15
	Eh^0 (V)	1,240
	Eh^0_7 (V)	0,744
	Eh_7 (V) ¹	0,220
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{+2} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\log K^\circ$	41,66
	Eh^0 (V)	1,229
	Eh^0_7 (V)	0,403
	Eh_7 (V) ¹	0,200
$\text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{+2} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\log K^\circ$	17,91
	Eh^0 (V)	1,057
	Eh^0_7 (V)	-0,182
	Eh_7 (V) ¹	0,120
$\text{SO}_4^{+2} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\log K^\circ$	41,08
	Eh^0 (V)	0,303
	Eh^0_7 (V)	-0,213
	Eh_7 (V) ¹	-0,150

Notas: $\log K^\circ$: constante de equilíbrio. Eh^0 : potencial oxirredução-padrão. Eh^0_7 : potencial oxirredução-padrão a pH 7. ¹ Valores aproximados do potencial

de redução controlado pela espécie química em solos alagados (Ponnamperuma, 1972).

Fonte: Adaptado de Sousa *et al.* (2019), Zhang e Furman (2021) e Ponnamperuma (1972).

Vale destacar, que se um par redox em uma reação está em uma concentração muito maior que os demais íons, a concentração das espécies reduzidas e oxidadas são pouco influenciados no equilíbrio, assim, o potencial elétrico do solo é controlado pelo par redox dominante em dado momento (Kirk, 2004).

Desse modo, quando o íon reduzido que controla o potencial elétrico do solo tem a sua maior parte consumida, o potencial elétrico do solo passa a ser controlado pela espécie química de potencial elétrico inferior (Tabela 1), reestabelecendo, assim, um novo estado de equilíbrio elétrico do solo, todavia, em menor patamar que o anterior (Strawn *et al.*, 2020; Sousa *et al.*, 2019). Em solos tropicais bem desenvolvidos a abundância de óxidos de ferro favorece o estabelecimento do Eh_7 próximo ao do Fe^{2+} quando os solos estão sob alagamento (Sousa *et al.*, 2019; Tabela 1). Entretanto, as diferentes espécies de minerais de Fe presentes no solo intensificam a redução do Fe^{+3} estrutural em distintas faixas de Eh_7 . O Fe-amorfo – Fe(OH)_3 , forma mineral inorgânica de baixa cristalinidade (Schwertmann, 1958) – mais abundante em solos de áreas alagadas, inicia a redução dos íons de Fe^{+3} a $\text{Eh}_7 \leq -0,071$ V, enquanto, na goethita ocorre em valores $\leq -0,23$ V (James e Brose, 2011; Mello e Perez, 2019).

As espécies químicas reduzidas podem atuar como tampão elétrico do solo, embora, dependam da quantidade do íon disponível e livre, complexação, sorção, precipitação e dissolução (Kirk, 2004). Sousa *et al.* (2019) descrevem que os íons ao serem reduzidos, passam a comporem grandes proporções do complexo de troca. Para os autores, quando os íons reduzidos em solução, por exemplo, os de Fe^{+2} , são oxidados, o complexo trocável repõe o equilíbrio liberando proporcionalmente a quantidade de íons reduzidos afim de restabelece o potencial elétrico do solo. Este processo ocorre até que todo o Fe^{+2} seja oxidado em solução (Kirk, 2004).

Processos químicos em solos hidromórficos

As variações no decréscimo do potencial elétrico do solo dependem do tipo e quantidade de MOS, dos aceptores de elétrons disponíveis, temperatura e tempo de alagamento (Sparks, 2003). Em solos com 60% de espaço poroso preenchidos por água, a atividade microbiana anaeróbica é incrementada e a aerobiose é reduzida até se torna insignificante à medida que o solo está totalmente enxarcado (Sahrawat, 2004; Zhang e Furman, 2021).

Comparados a solos de condição oxícas, inicialmente, o CO metabolizado pela comunidade



microbiana em solos alagados são as frações de maior solubilidade, como os carboidratos, aminoácidos e açúcares, dissacarídeos e moléculas não-recalcitrante (Kristensen *et al.*, 1995). Entretanto, a decomposição da MOS em ambientes alagados é limitada em razão do baixo ganho líquido energético da atividade microbiana (Strawn *et al.*, 2020; Marschner, 2021). Logo, há o acúmulo de material orgânico ou turfeiras (Figura 1) (Bockheim, 2021).



Figura 1. GLEISSOLO HÁPTICO com acúmulo de matéria orgânica no horizonte superficial.
 Fonte: Autores (2022).

O aumento do pH em solos alagados acelera a decomposição da MOS por promover sua dessorção da superfície inorgânicas dos argilominerais e óxidos (Grybos *et al.*, 2004; Said-Pullicino *et al.*, 2021). Simultaneamente, há redução dos minerais de Fe e Mn que contribuem para o declínio da complexação e adsorção de íons em solução, inclusive os potencialmente tóxicos (Kirk, 2004; Rinklebe *et al.*, 2016). Isso ocorre devido ao aumento da disponibilidade e mobilidade do Fe^{+2} em solução, implicando na intensa formação de complexos de Fe-MOS (Yuan *et al.*, 2020; He *et al.*, 2005). Com os sítios da MOS bloqueados pelo Fe, limita-se a adsorção de elementos traços, como Ar, Zn, Cu, Th, Cd, As e La em áreas de solos hidromórficos (Olivie-Lauquet, 2001; Strawn *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2022). Plantas cultivadas nestes ambientes podem sofrer fitotoxicidade, fitoextrair estes elementos alocando-os na parte aérea e grãos (He *et al.*, 2005; Hockmann *et al.*, 2018).

A intensidade da degradação da MOS influi diretamente nas espécies de nitrogênio em ambientes alagados e na complexação de elementos metálicos, como o Fe e Mn (Kirk, 2004; Vodyanitskii e Minkina, 2019). Em solos alagados de plantio de arroz, a MOS consegue fornecer até 75% de todo o nitrogênio requerido pelas plantas (Sahrawat, 2004). Nestes ambientes, há baixa ou nenhuma transformação do NH_4^+ mineralizado da MOS para NO_3^- em subsuperfície, maximizando a sua concentração na solução do solo (Ponnamperuma, 1972; Gu *et al.*, 2019). Em ambientes de baixo potencial redox (com base no diagrama de solubilidade $pe + pH$, considerando o pH em 7,0), se

$pe + pH$ varia de 4,0 a 9,0, as espécies de nitrogênio presente, prioritariamente, incluem: NO_2 (g), NH (g) e N_2O_4 (g); quando o local é extremamente reduzido, de $pe + pH < 3,5$, os íons de NH_4^+ se tornam os mais estáveis (Lindsay, 1979).

Caso o NO_3^- esteja presente em nível suficiente para controlar o potencial elétrico (Tabela 1) e tenha substratos orgânicos, esta será a espécie química prioritária na recepção dos elétrons da atividade microbiana (Kirk, 2004; Ponnamperuma, 1972). Com isso, pode ocorrer a transformação do NO_3^- em formas mais voláteis de N em $Eh_7 \leq 0,70$ V (James e Brose, 2011; Strawn *et al.*, 2020), a exemplo dos gases N_2 e N_2O , em um processo designado de desnitrificação (Bremner e Shaw, 1958; Castaldelli *et al.*, 2019). Este processo se intensifica devido às modificações no gradiente de concentração. O NH_4^+ liberado da mineralização da MOS se difunde da subsuperfície mais reduzida e da zona de sua maior concentração para a superfície da lâmina de água, zona oxidada e de menor concentração (Figura 2), onde, em seguida, se converte em NO_3^- e retorna na forma oxidada à subsuperfície onde a sua concentração é menor, e por fim, ocorre a desnitrificação (Sousa *et al.*, 2019; Allen *et al.*, 2010; Sahrawat, 2004; Sousa, 2006).

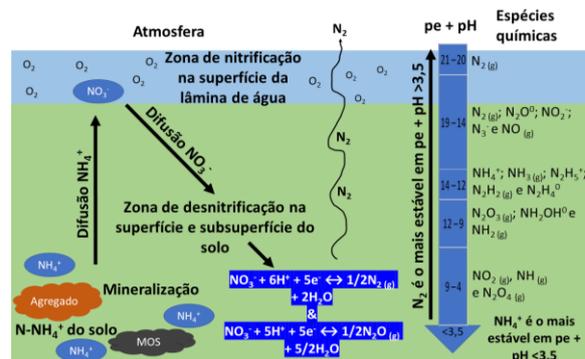
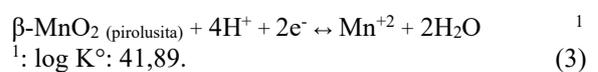


Figura 2. Esquema de nitrificação e desnitrificação em solos hidromórficos.
 Fonte: Adaptado de Sousa (2006) e Lindsay (1979).

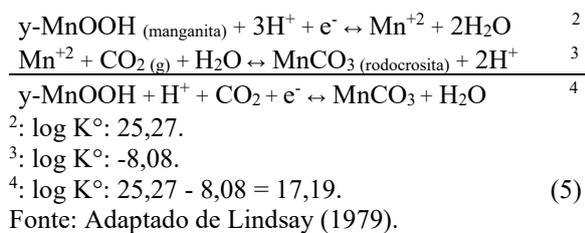
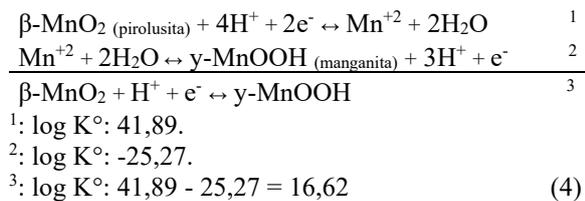
A redução do NO_3^- coincide com a do Mn^{+4} até que a maioria dos seus íons ou a sua capacidade tampão redox seja exaurida (Sousa *et al.*, 2019). Se o ambiente se tornar mais reduzido, os óxidos de Mn e, posteriormente, os óxidos de Fe passam a ser os receptores alternativos de elétrons (Tabela 1). As formas reduzidas Mn^{+2} e Fe^{+2} são mais solúveis e móveis que as formas oxidadas, e em ambientes alagados há forte dissolução de fases minerais de Fe Mn, o que incrementa a atividade destes elementos na solução do solo (Kirk, 2004; Ponnamperuma, 1972; Wahid e Kamalam, 1993) (Equação 1 e 3).



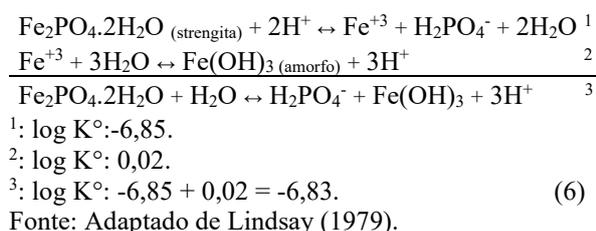
Fonte: Adaptado de Lindsay (1979).



Apesar disso, a atividade dos íons Mn^{+2} tende a reduzir no solo, principalmente, devido às reações de complexação na MOS, adsorção no complexo de troca e precipitação em minerais insolúveis (Sousa *et al.*, 2019; Ponnampertuma, 1972). Em $pe + pH$ de 16,62 (pH em 7), a pirolusita é dissolvida, com o Mn^{+4} sendo reduzido a Mn^{+2} e, posteriormente, é precipitado em mineral inorgânico de manganita (Lindsay, 1979; Equação 4). Além disso, parte do Mn^{+2} em solução do solo pode ser precipitado na forma de $MnCO_3$ (rodocrosita) (Equação 5) à medida que se incrementa a atividade de CO_2 produzido pela atividade das comunidades microbianas e raízes (Lindsay, 1979; Marschner, 2021).



Em contrapartida, a redução dos íons de Mn e Fe presentes nas estruturas dos óxidos e hidróxidos são lentas devido à limitada área superficial (sólido-solução) e a lenta difusão da água através da rede porosa dos agregados e concreções (Strawn *et al.*, 2020). Logo, a redução dos íons e destruição destes minerais em solos hidromórficos leva muito tempo, sobretudo, para os óxidos de ferro mais estáveis, como a goethita (Vodyanitskii e Minkina, 2019; Yuan *et al.*, 2020). No caso de minerais de Fe, aqueles com o maior $\log K^\circ$ e de menor cristalização, tendem a ser os mais facilmente dissolvidos em solos alagados, como por exemplo, a convenção do Fe amorfo em magnetita (Mello e Perez, 2019). Com a solubilização dos minerais e oxi-hidróxidos de Fe e Al em solos alagados para manter em equilíbrio a atividade de Fe^{+3} , os íons de fosfatos (Equação 6) e sulfatos também são liberados dos minerais, aumentando às suas disponibilidades (Hemati Matin e Jalali, 2017; Lindsay, 1979).



Em solos hidromórficos a flutuação do lençol freático estabelece zonas cíclica de oxidação-redução, sobretudo, do Fe (Vodyanitskii e Minkina, 2019; Said-Pullicino *et al.*, 2021). Ao longo destes vários ciclos contínuos, os argilominerais são gradativamente destruídos pela ação da ferrólise (Brinkman, 1970). Brinkman, (1970, 1979) propõe a ferrólise se iniciando com a saturação do complexo de troca catiônica (CTC) das argilas por Fe^{+2} durante o alagamento, seguido pelas etapas: de hidrólise do Fe^{+3} em momentos oxícos do solo, acidificação da CTC e dessilicização pela solubilização dos argilominerais (Figura 3). Este processo pedogenético favorece a presença do horizonte B mais argiloso que horizonte A, com o E intermediário de coloração mais esbranquiçada, designado como E alábico (Soil Survey Staff, 1999; EMBRAPA, 2018).

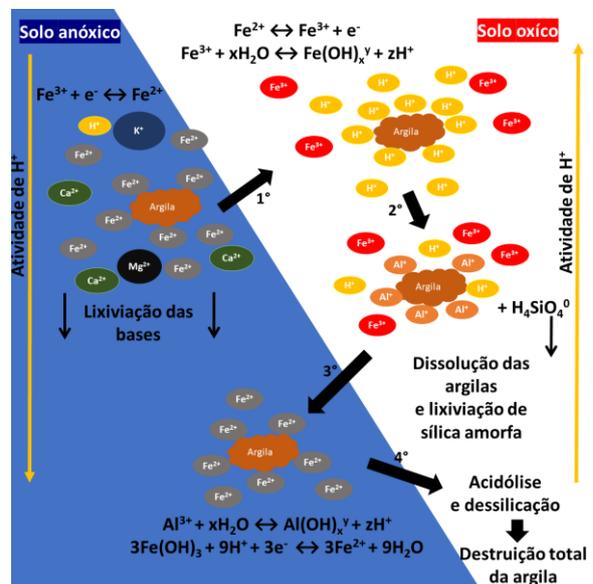


Figura 3. Exemplo resumido da ação da ferrólise em um fragmento de argilomineral presente em solos alagados temporariamente ou com oscilação do lençol freático. (1) Saturação do CTC da argila por Fe^{+2} ; (2) reoxidação dos íons de ferro reduzidos, seguidos da sua hidrólise, com os H^+ produzidos saturando a CTC do argilomineral, o que leva a sua instabilidade e dissolução em sílica e também a convenção em argila saturada por Al^{+3} ; (3) argila é novamente submetida ao ciclo de alagamento e sua CTC é saturada por Fe^{+2} , e o Al^{+3} deslocado para a solução do solo e sofre hidrólise; e (4) ocorre a solubilização total da partícula de argila pela acidólise e lixiviação da sílica.

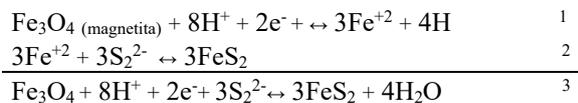
Fonte: Adaptado de Brinkman (1970, 1979).

Com o suprimento de Fe^{+3} estrutural nos minerais e em solução decaindo próximo ao limite mínimo inferior da recepção de elétrons, os íons de sulfato tornam-se a principal espécie química a ser reduzida (Strawn *et al.*, 2020; Ponnampertuma, 1972; Zhang e Furman, 2021). Em $pe + pH$ próximo a 4,0, (onde o



pH foi mantido a 7,0), ocorre o incremento do S no estado de poliânions: S_2^{-2} , S_3^{-2} , S_4^{-3} , S_5^{-4} e etc; com o $pe + pH < 3,13$ e pH acima de 7,0, a transformação do SO_4^{-2} em S^0 (S rômbo) (Lindsay, 1979). Os sulfetos podem formar par iônico com íons em solução, dando origem a H_2S e sulfetos metálicos (Zhang e Furman, 2021; Rinklebe *et al.*, 2016). Por exemplo, Weber *et al.* (2009) relataram que 56% do Cu adsorvido a MOS foi convertido em precipitado de Cu_xS em 16 dias após a inundação, com parte destes sais se estabelecendo como partículas coloidais que podem adsorver o Pb e Cd. No caso do H_2S , sua produção intensifica em $Eh_7 \leq -0,21$ V (James e Brose, 2011).

Em solos ácidos alagados, inicialmente se incrementa a atividade de SO_4^{-2} pela solubilização dos óxidos de Fe e Al que os retém no complexo de troca, prosseguindo para a sua lenta redução até o desaparecendo em poucos meses (Hemati Matin e Jalali, 2017; Sousa *et al.*, 2019; Ponnampereuma, 1972). Em solos alcalinos, por exemplo, a redução total de $1,56 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ de SO_4^{-2} ocorreu dentro de 6 semanas (Ponnampereuma, 1972). Conjuntamente ao declínio da quantidade de íons de SO_4^{-2} do solo, a concentração de Fe^{+2} também reduz, em razão da formação de minerais de FeS_x insolúveis (Strawn *et al.*, 2020; Mello e Perez, 2019) (Equação 7).



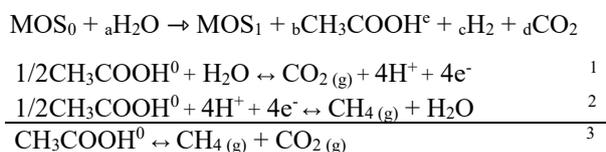
1: $\log K^0$: 35,70.

2: $\log K^0$: $3 \times (26,93)$.

3: $\log K^0$: $35,70 + 3 \times (26,93) = 116,49$. (7)

Fonte: Adaptado de Mello e Perez (2019).

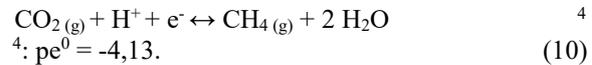
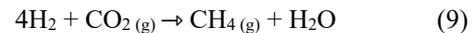
Em ambientes extremamente reduzidos ($Eh_7 -0,24$ V e/ou $pe + pH < 3,0$, considerando pH em 7,0), com baixa disponibilidade de aceptores de elétrons secundários, a fermentação da MOS torna-se necessária para a obtenção de energia para os microrganismos anaeróbicos (Strawn *et al.*, 2020; Lindsay, 1979; James e Brose, 2011). Para isso ocorrer, a hidrólise e decomposição da MOS em áreas alagadas necessita da cooperação sintrófica de bactérias anaeróbicas e *Archaea* metanogênicas (Dušek *et al.*, 2020; Conrad, 2020). Assim, estes microrganismos atuam na dissimilação de substratos orgânicos em ácido acético, álcool, ácido fórmico e CO_2 , que, em seguida, são convertidos em CH_4 e acetato (Lindsay, 1979) pela microbiota metanogênica (Dušek *et al.*, 2020). Este processo pode ser observado nas equações 8, 9 e 10 abaixo.



1: $\log K^0$: -7,20.

2: $\log K^0$: 15,72

3: $\log K^0$: $-7,52 + 15,72 = 8,52$. (8)



4: $pe^0 = -4,13$. (10)

Fonte: Adaptado de Lindsay (1979) e Kirk (2004).

A degradação da MOS para CH_4 deve iniciar após todos os aceptores de elétrons secundários terem sido esgotados, de tal modo que o ΔG (energia livre de Gibbs) da despolimerização produtora de CH_4 seja menor que daquelas reações redox dos terminais aceptores de elétrons alternativos (Conrad, 2020). Portanto, a produção de CH_4 é pouco expressiva em ambientes de $pe + pH > 7,0$ (Lindsay, 1979). A etapa de metanogênese também é acompanhada pelo aumento da atividade de Fe^{+2} , pois não há altas quantidades de H_2S para produzir minerais de FeS_x (Strawn *et al.*, 2020; Kehew, 2000).

Em pântanos, onde a metanogênese é intensa e há alto aporte de MOS, a quantidade elevada de gás CH_4 é dispensado para a atmosfera por meio da ebulição ou bolhas, oriunda de uma forte nuvem de gás com pressão suficiente para romper a pressão da coluna de água sobre a zona de acúmulo do gás (Bridgham *et al.*, 2013; Dušek *et al.*, 2020). O CO_2 acumulado, produzido pela atividade microbiana, também pode ser liberado em grandes proporções por este mesmo processo (Sousa *et al.*, 2019).

Em solos hidromórficos de $pe + pH > 4,0$ (considerando-se o pH neutro), o CO_2 liberado pela respiração das raízes e pela comunidade microbiológica do solo podem atingir níveis de 0,0003 a 0,3 atm, dada a baixa difusão do CO_2 em água (Dušek *et al.*, 2020; Lindsay, 1979). O CO_2 dissolvido em solos inundados tem impactos direto no pH e na atividade da espécie HCO_3^- , por atuar na solubilização de minerais do solo devido à maior acidez da água e potencialização da hidrólise (Sousa *et al.*, 2019; Zu *et al.*, 2022). Solos calcários inundados, por exemplo, a atividade de CO_2 é muito superior que em solos minerais não calcários, porque há elevada dissolução dos $CaCO_3$ (Hemati Matin e Jalali, 2017).

Em regiões de solos de formações mais recentes ou que tenha baixa intensidade do intemperismo, como ambientes de bissalitação, se ocorrer a estagnação de água temporária e a hidrólise ser potencializada pela maior acidez da água, ocorre uma intensa dissolução de minerais ricos em cátions básicos (Van Breemen e Burman, 2002; Turk *et al.*, 2011). Partes destas bases podem ser lixiviadas e se concentrarem no horizonte subsuperficial quando parte da água é percolada, saturando-o de minerais carbonáticos (Turk *et al.*, 2011; Strawn *et al.*, 2020).



CONCLUSÃO

O equilíbrio químico estabelecido em solos hidromórficos está diretamente relacionado à disponibilidade de substrato orgânico para a atuação da comunidade microbiana, à intensidade de elétrons a serem transferidos aos receptores finais e às espécies químicas disponíveis para controlar o potencial elétrico do solo. Os íons de NO_3^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} e SO_4^{2-} são os principais receptores alternativos dos elétrons quando ocorrer o exaurimento do O_2 na solução do solo. À medida que se reduz o potencial elétrico do solo, determinada espécie química passa a controlar o potencial elétrico do solo e também o tamponá-lo, até que toda a sua quantidade ainda oxidada esteja disponível. Com a redução dos íons e elementos em fases minerais, os solos de ambientes alagados adquirem a coloração acinzentada, com expressões neutras dos argilominerais, com ou sem mosqueados de Fe e Mn. Em ambientes extremamente reduzidos ($\text{pe} + \text{pH} < 3,0$, considerando o pH em 7,0) e com o esgotamento dos receptores alternativos de elétrons, a fermentação dos substratos orgânicos e metanogênese se tornam as principais fontes de obtenção de energia pela comunidade microbiológica do solo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradem a Universidade Federal de Viçosa e a Capes pelo apoio técnico e financeiro.

REFERÊNCIAS

- Allen, D. E.; Kingston, G.; Rennenberg, H.; Dalal, R. C.; Schmidt, S. Effect of nitrogen fertilizer management and waterlogging on nitrous oxide emission from subtropical sugarcane soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. 136, n. 3-4, p. 209-217, 2010.
- Bockheim, J. G. Soil-Forming Processes in the Great Lakes Coastal Zone. In: *Soils of the Laurentian Great Lakes, USA and Canada*. Springer, Cham, 2021. p. 137-139.
- Bremner, J. M.; Shaw, K. Denitrification in soil. II. Factors affecting denitrification. *The Journal of Agricultural Science*, v. 51, n. 1, p. 40-52, 1958.
- Bridgham, S. D.; Cadillo-Quiroz, H.; Keller, J. K.; Zhuang, Q. Methane emissions from wetlands: biogeochemical, microbial, and modeling perspectives from local to global scales. *Global Change Biology*, v. 19, n. 5, p. 1325-1346, 2013.
- Brinkman, R. Ferrololysis, a hydromorphic soil forming process. *Geoderma*, v. 3, n. 3, p. 199-206, 1970.
- Brinkman, R. Ferrololysis, a soil-forming process in hydromorphic conditions. Wageningen University and Research, 1979.
- Brookins, D. G. Eh-pH diagrams for geochemistry. Springer Science & Business Media, 1988.
- Castaldelli, G.; Colombani, N.; Soana, E.; Vincenzi, F.; Fano, E. A.; Mastrocicco, M. Reactive nitrogen losses via denitrification assessed in saturated agricultural soils. *Geoderma*, v. 337, p. 91-98, 2019.
- Turk, J. K.; Chadwick, O.; Graham, R. Pedogenic Processes, In: Huang, P. M.; Li, Y.; Sumner, M. E. (ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- Colmer, T. D.; Flowers, T. J. Flooding tolerance in halophytes. *New Phytologist*, v. 179, n. 4, p. 964-974, 2008.
- Conrad, R. Methane production in soil environments - anaerobic biogeochemistry and microbial life between flooding and desiccation. *Microorganisms*, v. 8, n. 6, p. 881, 2020.
- Duchaufour, R. *Pedology: Pedogenesis and Classification*. Springer Science & Business Media, Berlin, 1977.
- Dušek, J.; Dařenová, E.; Pavelka, M.; Marek, M. V. Methane and carbon dioxide release from wetland ecosystems. In: *Climate Change and Soil Interactions*. Elsevier, 2020. p. 509-553.
- EMBRAPA. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 5 ed. Brasília: EMBRAPA, 2018.
- Olivie-Lauquet, G.; Gruau, G.; Dia, A.; Riou, C.; Jaffrezic, A.; Henin, O. Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 943-952, 2001.
- Grybos, M.; Davranche, M.; Gruau, G.; Petitjean, P.; Pédrot, M. Increasing pH drives organic matter solubilization from wetland soils under reducing conditions. *Geoderma*, v. 154, n. 1-2, p. 13-19, 2009.
- Gotoh, S.; Patrick J. R., W. H. Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Soil Science Society of America Journal*, v. 38, n. 1, p. 66-71, 1974.
- Gu, C.; Zhang, S.; Han, P.; Hu, X.; Xie, L.; Li, Y.; Qin, L. Soil enzyme activity in soils subjected to flooding and the effect on nitrogen and phosphorus uptake by oilseed rape. *Frontiers in Plant Science*, v. 10, p. 368, 2019.
- He, Z. L.; Yang, X. E.; Stoffella, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace elements in Medicine and Biology*, v. 19, n. 2-3, p. 125-140, 2005.
- Hemati Matin, N.; Jalali, M. The effect of waterlogging on electrochemical properties and soluble nutrients in paddy soils. *Paddy and Water Environment*, v. 15, n. 2, p. 443-455, 2017.



- Hockmann, K.; Tandy, S.; Studer, B.; Evangelou, M. W.; Schulin, R. Plant uptake and availability of antimony, lead, copper and zinc in oxic and reduced shooting range soil. *Environmental Pollution*, v. 238, p. 255-262, 2018.
- Hong, H.; Fang, Q.; Cheng, L.; Wang, C.; Churchman, G. J. Microorganism-induced weathering of clay minerals in a hydromorphic soil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 184, p. 272-288, 2016.
- Huang, P. M.; Li, Y.; Sumner, M. E. (Ed.). *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- James, B. R.; Brose, D. A. Oxidation-Reduction Phenomena. In: Huang, P. M.; Li, Y.; Sumner, M. E. (ed.). *Handbook of Soil Science*. CRC Press, Boca Raton, FL, 2011.
- Kaur, G.; Singh, G.; Motavalli, P. P.; Nelson, K. A.; Orłowski, J. M.; Golden, B. R. Impacts and management strategies for crop production in waterlogged or flooded soils: A review. *Agronomy Journal*, v. 112, n. 3, p. 1475-1501, 2020.
- Kehew, A. E. *Applied Chemical Hydrogeology*. Prentice Hall, Pearson, 2000.
- Kirk, G. *The Biogeochemistry of Submerged Soils*. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- Klein, C.; Dutrow, B. *Manual de Ciência dos Minerais*. Bookman Editora, Porto Alegre, 2012.
- Kristensen, E.; Ahmed, S. I.; Devol, A. H. Aerobic and anaerobic decomposition of organic matter in marine sediment: which is fastest? *Limnology and Oceanography*, v. 40, n. 8, p. 1430-1437, 1995.
- Parent, C.; Capelli, N.; Berger, A.; Crèvecoeur, M.; Dat, J. F. An overview of plant responses to soil waterlogging. *Plant Stress*, v. 2, n. 1, p. 20-27, 2008.
- Lindsay, W. L. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley and Sons Ltd., New York, 1979.
- Lovley, D. R. Dissimilatory Fe (III) and Mn (IV) reduction. *Microbiological Reviews*, v. 55, n. 2, p. 259-287, 1991.
- Marschner, P. Processes in submerged soils—linking redox potential, soil organic matter turnover and plants to nutrient cycling. *Plant and Soil*, v. 464, n. 1, p. 1-12, 2021.
- Mello, J. W. V.; Perez, D. V. III – Equilíbrio químico das reações do solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. *Química e Mineralogia do Solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 2019. p. 151-249.
- Ponnamperuma, F. N. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, v. 24, p. 29-96, 1972.
- Rennert, T. Wet-chemical extractions to characterise pedogenic Al and Fe species—a critical review. *Soil research*, v. 57, n. 1, p. 1-16, 2018.
- Reusch J. R. V. M.; Burger, M. M. The bacterial mesosome. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Biomembranes*, v. 300, n. 1, p. 79-104, 1973.
- Rinklebe, J.; Knox, A. S.; Paller, M. *Trace elements in waterlogged soils and sediments*. CRC Press, Boca Raton, 2016.
- Said-Pullicino, D.; Giannetta, B.; Demeglio, B.; Missong, A.; Gottselig, N.; Romani, M.; Bol, R.; Klumpp, C.; Celi, L. Redox-driven changes in water-dispersible colloids and their role in carbon cycling in hydromorphic soils. *Geoderma*, v. 385, p. 114894, 2021.
- Sahrawat, K. L. Organic matter accumulation in submerged soils. *Advances in Agronomy*, v. 81, p. 169-201, 2004.
- Schwertmann, U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals. In: *Advances in soil science*. Springer, New York, NY, 1958.
- Soil Survey Staff. *Soil taxonomy: A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. Natural Resources Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 436, 1999.
- Sparks, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. Elsevier, 2003.
- Sousa, R. O.; Camargo, F. A. O.; Vahl, L. C. Solos alagados (reações de redox). In: Meurer, E. J. (ed). *Fundamentos de química do solo*. 3.ed. Porto Alegre, Evangraf, 2006. p.185-211.
- Sousa, R. L.; Vahl, L. C.; Otero, X. L. XX – Química dos Solos Alagados. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. *Química e Mineralogia do Solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 2019. p. 1181-1224.
- Strawn, D. G.; Bohn, H. L.; O'Connor, G. A. *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 2020.
- Van Breemen, N.; Buurman, P. *Soil formation*. Springer Science & Business Media, Berlin, 2002.
- Vodyanitskii, Y. N.; Minkina, T. M. Non-stable Fe minerals in waterlogged soils. *Applied Geochemistry*, v. 110, p. 104424, 2019.
- Wang, Z.; Liu, X.; Liang, X.; Dai, L.; Li, Z.; Liu, R.; Zhao, Y. Flooding-drainage regulate the availability and mobility process of Fe, Mn, Cd, and As at paddy soil. *Science of The Total Environment*, v. 817, p. 152898, 2022.
- Weber, F. A.; Voegelin, A.; Kaegi, R.; Kretzschmar, R. Contaminant mobilization by metallic copper and



metal sulphide colloids in flooded soil. *Nature Geoscience*, v. 2, n. 4, p. 267-271, 2009.

Wahid, P. A.; Kamalam, N. V. Reductive dissolution of crystalline and amorphous Fe (III) oxides by microorganisms in submerged soil. *Biology and fertility of soils*, v. 15, n. 2, p. 144-148, 1993.

WRB. World Reference Base for Soil Resources. *World Soil Resources Report*, Roma: FAO, 1998.

Yuan, P.; Wang, J.; Li, C.; Cao, C. Long-term rice–crayfish farming aggravates soil gleying and induced changes of soil iron morphology. *Soil use and Management*, v. 38, n. 1, p. 757-770, 2022.

Zhang, Z.; Furman, A. Soil redox dynamics under dynamic hydrologic regimes- a review. *Science of The Total Environment*, v. 763, p. 143026, 2021.

Zhu, X.; Liu, L.; Lan, F.; Li, J.; Hou, S. Hydrogeochemistry Characteristics of Groundwater in the Nandong Karst Water System, China. *Atmosphere*, v. 13, n. 4, p. 604, 2022.