

# ANAIIS

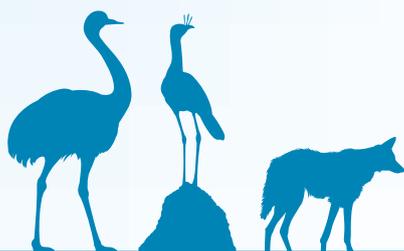


## X Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas

MATÉRIA ORGÂNICA E QUALIDADE AMBIENTAL

Beáta Emöke Madari  
Melissa Ananias Soler da Silva  
Flávia Aparecida de Alcântara  
Editoras Técnicas

Embrapa  
Brasília, DF  
2013



De 14 a 18 de Outubro de 2013 / Santo Antônio de Goiás-GO

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Arroz e Feijão**

Rod. GO 462, km 12  
Caixa Postal 179  
75375-000 Santo Antônio de Goiás, GO  
Fone: (0xx62) 3533 2110  
Fax: (0xx62) 3533 2123  
www.cnpaf.embrapa.br  
cnpaf.sac@embrapa.br

**Unidade responsável pelo conteúdo e edição**

Embrapa Arroz e Feijão

**Comitê Local de Publicações**

Presidente: *Roselene de Queiroz Chaves*  
Secretário executivo: *Luiz Roberto Rocha da Silva*  
Membros: *Flávia Aparecida de Alcântara*  
*Luís Fernando Stone*  
*Ana Lúcia Delalibera de Faria*  
*Heloisa Célis Breseghello*  
*Márcia Gonzaga de Castro Oliveira*  
*Fábio Fernandes Nolêto*  
*Camilla Souza de Oliveira*

Supervisão editorial: *Camilla Souza de Oliveira*

Ficha catalográfica: *Ana Lúcia D. de Faria*

Capa: *Fábio Fernandes Nolêto*

Editoração eletrônica: *Fabiano Severino*

**1ª edição**

Versão Eletrônica (2013)

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Arroz e Feijão

---

Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (10 .: 2013 : Santo Antônio de Goiás, GO).

Matéria orgânica e qualidade ambiental: anais [recurso eletrônico] / X . Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, de 14 a 18 de outubro de 2013 ; editoras, Beáta Emöke Madari, Mellissa Ananias Soler da Silva, Flávia Aparecida de Alcântara. – Brasília, DF : Embrapa, 2013.

404 p. : il.

ISBN 978-85-7035-241-5

1. Solo - Matéria orgânica - Congresso. 2. Solo - Substância húmica - Congresso. I. Madari, Beáta Emöke. II. Silva, Mellissa Ananias Soler da. III. Alcântara, Flávia Aparecida de. IV. Título. V. Embrapa Arroz e Feijão.

---

CDD 631.47 (21. ed.)

© Embrapa 2013



## Comitê Organizador

Dra. Beáta Emöke Madari, Embrapa Arroz e Feijão – Presidente do Comitê Organizador  
Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Coordenadora do Grupo Brasileiro da IHSS – Vice-presidente do Comitê Organizador  
Dra. Mellissa Ananias Soler da Silva, Embrapa Arroz e Feijão – Secretária Executiva  
Dra. Flávia Aparecida de Alcântara, Embrapa Arroz e Feijão – Coordenadora Técnico-Científica  
Dra. Eliana Paula Fernandes Brasil, Universidade Federal de Goiás – Membro  
Jesus Marques da Silva Filho, Embrapa Arroz e Feijão – Tesoureiro  
Patrícia Barcelos Felix de Menezes, Embrapa Arroz e Feijão – Relações Públicas  
Fábio Fernandes Nolêto, Embrapa Arroz e Feijão – Identidade Visual e Web Design  
Rodrigo Peixoto de Barros, Embrapa Arroz e Feijão – Assessoria de Imprensa  
Camilla Souza de Oliveira, Embrapa Arroz e Feijão – Editoração

## Comitê Científico

Profa. MSc. Adriana Rodolfo da Costa, Universidade Estadual de Goiás  
Prof. Dr. Altair B. Moreira, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
Prof. Dr. Álvaro Luiz Mafra, Universidade do Estado de Santa Catarina  
Prof. Dr. Antônio Salvio Mangrich, Universidade Federal de Paraná  
Dra. Beáta Emöke Madari, Embrapa Arroz e Feijão  
Prof. Dr. Bruno Szpoganicz, Universidade Federal de São Carlos  
Prof. Dr. Carlos Alberto Silva, Universidade Federal de Lavras  
Prof. Dr. Carlos Eduardo Pellegrino Cerri, ESALQ - Universidade de São Paulo  
Prof. Dr. Cícero Célio de Figueiredo, Universidade de Brasília  
Prof. Dr. Cimélio Bayer, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Dra. Cláudia Maria Branco de Freitas Maia, Embrapa Florestas  
Dra. Cláudia Pozzi Jantalia, Embrapa Agrobiologia  
Dra. Debora Marcondes B. Pereira Milori, Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick, Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Prof. Dr. Eduardo Guimarães Couto, Universidade Federal de Mato Grosso  
Dr. Eduardo Silva Matos, Embrapa Agrossilvipastoril  
Dra. Eliana Paula Fernandes Brasil, Universidade Federal de Goiás  
Dr. Etelvino Henrique Novotny, Embrapa Solos  
Dra. Fabiana Abreu de Rezende, Embrapa Agrossilvipastoril  
Dr. Fabiano de Carvalho Balieiro, Embrapa Solos  
Dr. Falberni Costa, Embrapa Acre  
Dra. Flávia Aparecida de Alcântara, Embrapa Arroz e Feijão  
Prof. Dr. Huberto José Kliemann, Universidade Federal de Paraná  
Prof. Dr. João Carlos de Moraes Sá, Universidade Estadual de Ponta Grossa  
Prof. Dr. João Gaspar de Farias, Universidade Federal de Goiás  
Prof. Dr. June Faria Scherrer Menezes, Universidade de Rio Verde  
Dra. Karina Pulrolnik, Embrapa Cerrados  
Dr. Ladislau Martin Neto, Embrapa Instrumentação Agropecuária  
Profa. Dra. Luciane Pimenta Cruz Romão, Universidade Federal de Sergipe  
Dr. Luiz Fernando Carvalho Leite, Embrapa Meio-Norte  
Profa. Dra. Márcia Cristina Bisinoti, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"  
Dra. Maria da Conceição Santana Carvalho, Embrapa Arroz e Feijão  
Profa. Dra. Maria Olímpia de O. Rezende, Universidade de São Paulo  
Dra. Mellissa Ananias Soler da Silva, Embrapa Arroz e Feijão  
Dr. Newton Paulo de Souza Falcão, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia  
Dr. Pedro Luiz O. de Almeida Machado, Embrapa Arroz e Feijão  
Prof. Dr. Ricardo Santos Silva Amorim, Universidade Federal de Mato Grosso  
Dr. Robélio Leandro Marchão, Embrapa Cerrados  
Dr. Robert Michael Boddey, Embrapa Agrobiologia  
Dr. Segundo Urquiaga, Embrapa Agrobiologia  
Dr. Tony Jarbas Ferreira Cunha, Embrapa Semi-Árido  
Dr. Vinícius de Melo Benites, Embrapa Solos  
Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva, Embrapa Instrumentação Agropecuária



## **Beáta Emöke Madari**

Engenheira agrônoma, Doutora em Ciência do Solo e Nutrição de Plantas, pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, [beata.madari@embrapa.br](mailto:beata.madari@embrapa.br)

## **Mellissa Ananias Soler da Silva**

Engenheira agrônoma, Doutora em Agronomia, pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, Go, [mellissa.soler@embrapa.br](mailto:mellissa.soler@embrapa.br)

## **Flávia Aparecida de Alcântara**

Engenheira agrônoma, Doutora em Ciência do Solo, pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, [flavia.alcantara@embrapa.br](mailto:flavia.alcantara@embrapa.br)



O Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH) é um evento bienal, promovido pelo Grupo Brasileiro da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). A IHSS foi fundada em 1981 e tem aproximadamente 900 associados das mais variadas áreas. Esta sociedade é reconhecida mundialmente como promotora e divulgadora da pesquisa e do ensino científicos de substâncias húmicas e matéria orgânica do solo. O Grupo Brasileiro foi fundado em 1997 e conta atualmente com cerca de 100 associados. Em 2013, em sua décima edição, o EBSH será realizado na sede da Embrapa Arroz e Feijão, no Município de Santo Antônio de Goiás, GO, região metropolitana de Goiânia, capital do estado.

A importância das substâncias húmicas (SH) e da matéria orgânica natural (MON) no meio ambiente é altamente reconhecida, e durante os quase 20 anos da existência do Grupo Brasileiro da IHSS foi sempre discutida, visto sua relevância contemporânea. Hoje, pela sua forte influência na agregação e fertilidade dos solos, especialmente em solos tropicais do Brasil; pela interação com pesticidas e metais pesados em solo e água, na reciclagem de resíduos orgânicos como lixo urbano, lodo de esgoto, resíduos agrícolas e agroindustriais; pelo desenvolvimento da agricultura orgânica, entre outros aspectos. Esta importância foi em muito ampliada, com a relevância atual dada ao ciclo do carbono e sua vinculação com a intensificação do efeito estufa e mudança global do clima. Um exemplo concreto desta importância é a capacidade de solos sob plantio direto e sistemas integrados de produção agropecuária como iLPF acumular matéria orgânica e configurar situação de sequestro de carbono, mitigando a emissão de gases de efeito estufa, conforme resultados recentes publicados nacional e internacionalmente, especialmente por pesquisadores brasileiros.

O objetivo do evento é propiciar um fórum privilegiado de discussão, aprofundamento teórico e aplicações práticas para professores, pesquisadores, acadêmicos, empreendedores e interessados sobre o estudo da matéria orgânica. Durante cinco dias serão discutidos temas relacionados com substâncias húmicas e matéria orgânica natural, enfocando nos últimos avanços das técnicas de caracterização destas, suas aplicações na agricultura e remediação ambiental, bem como a dinâmica e interações, observando as emissões de gases de efeito estufa, nos ambientes terrestres e aquáticos. Adicionalmente, pretende-se promover o intercâmbio técnico-científico entre as instituições de ensino e pesquisa do país, bem como estabelecer linhas estratégicas de pesquisa que assegurem indicadores de sustentabilidade ao Brasil nos setores de produção agrícola, recuperação de mananciais e remediação de solos e sequestro de carbono.

*Editoras*



## Seção 1

### Estrutura, formação e caracterização das substâncias húmicas e da matéria orgânica natural

#### *Palestra*

STANDARD AND REFERENCE SAMPLES OF HUMIC ACIDS, FULVIC ACIDS, AND NATURAL ORGANIC MATTER FROM THE SUWANNEE RIVER, GEORGIA – THIRTY YEARS OF ISOLATION AND CHARACTERIZATION..... 14

ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA: POTENCIAL PARA ANÁLISE ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS ..... 16

#### *Apresentação Oral*

APPLICATIONS OF EPR SPECTROSCOPY AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY IN STUDIES OF  $Pb^{2+}$  RADICAL COMPLEXES IN HUMIC ACIDS..... 20

UTILIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA 3D E PARAFAC NA ANÁLISE DE EXTRATOS DE ÁCIDOS FÚLVICOS EXTRAÍDOS DE UM SISTEMA LATOSSOLO-ESPODOSSOLO ..... 23

EXTRACTED HUMIC ACID DOES NOT REPRESENT THE COMPOSITION OF SOIL ORGANIC MATTER BOUND TO CLAY ..... 27

#### *Poster*

APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NO ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS..... 31

CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE SOLOS SOB PLANTIO DE DIFERENTES ESPÉCIES FLORESTAIS ..... 34

AVALIAÇÃO DO GRAU DE HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA USANDO ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) ..... 38

CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE UM LATOSSOLO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE CAFÉ ..... 41

FRACIONAMENTO FÍSICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO: EFEITO DAS DIFERENTES DENSIDADES DE IODETO DE SÓDIO NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS FRAÇÕES LEVES EXTRAÍDAS ..... 45

AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DA SERAPILHEIRA DE FLORESTAS PLANTADAS EM DECOMPOSIÇÃO POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR) ALIADA À ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) ..... 48

DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA ESTIMATIVA DO TEOR DE CARBONO EM AMOSTRAS DE SOLO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS) ..... 52

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) PARA A QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO AMOSTRAS DE SOLOS EM ÁREAS DE PASTAGEM ..... 54



FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DE <i>Oxycaryum cubense</i> EM CONDIÇÕES AERÓBIA E ANAERÓBIA.....	58
AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DO DETRITO PARTICULADO DE <i>Eichhornia azurea</i> : COMPARAÇÃO DE MÉTODOS.....	62
DINÂMICA DA VERMICOMPOSTAGEM DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: ISOLAMENTO, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS POR FTIR .....	65
AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MOS EM ÁREAS SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO .....	69
FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER NA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE UM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADO COM LODO.....	73
ENRIQUECIMENTO E ALOCAÇÃO DE <sup>13</sup> C E <sup>15</sup> N E FRACIONAMENTO BIOQUÍMICO DE PLANTAS DE EUCALIPTO PARA ESTUDOS DE MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO .....	76
UTILIZAÇÃO DE ULTRASSOM PARA DISSOLUÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO PARA ANÁLISE POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA .....	81

## Seção 2

### Mecanismos de sequestro e perda de carbono no meio ambiente, emissão de gases de efeito estufa e modelagem matemática

#### *Palestra*

NUTRIENTS (NPS) THE REAL LIMIT TO C-SEQUESTRATION - SENSE OR NONSENSE.....	84
DESAFIOS PARA DISSEMINAÇÃO DA MODELAGEM DA DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E GASES EFEITO ESTUFA .....	88
SEQUESTRO DE CARBONO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM AMBIENTES SUBTROPICAIS.....	93
ESTABILIZAÇÃO DO CARBONO NO SOLO E MITIGAÇÃO DAS EMISSÕES DAS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NA AGRICULTURA CONSERVACIONISTA .....	97
THE ACCUMULATION OF CARBON IN SOILS UNDER DIFFERENT LAND USES: MYTHS AND MYSTERIES.....	102

#### *Apresentação Oral*

CARBON RETENTION IN FOREST SOILS OF MINAS GERAIS: INFLUENCE OF TEMPERATURE, PRECIPITATION AND ALTITUDE .....	108
SEQUESTRO DE CARBONO E HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM SISTEMAS PRODUTIVOS DA PECUÁRIA .....	112
FIXAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM LATOSSOLO VERMELHO FERTILIZADO ANUALMENTE COM DEJETO SUÍNO .....	116



EMISSÕES ACUMULADAS DE N<sub>2</sub>O EXPRESSAS EM FUNÇÃO DO N APLICADO E DO RENDIMENTO DE GRÃOS DE MILHO ..... 120

### *Poster*

EFEITO DO MANEJO DA ENTRELINHA DA CULTURA DA MANGUEIRA NAS FRAÇÕES HUMIFICADAS DA MATERIA ORGÂNICA DO SOLO ..... 125

CARBONO NAS FRAÇÕES HÚMICAS E SOLÚVEIS EM LATOSSOLO INCUBADO COM PALHADA CANA-DE-AÇÚCAR E CORRETIVOS ..... 129

CARBON POOLS AND SOIL FERTILITY IN AN OXISOL FROM CERRADO UNDER DIFFERENT COFFEE PRODUCTION SYSTEMS..... 133

CARBONO ORGÂNICO NAS FRAÇÕES FÍSICAS E FRACIONAMENTO QUÍMICO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO..... 136

CONTRIBUIÇÃO DA CAMA DE AVIÁRIO NAS EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> EM ÁREAS EM FASE DE REABILITAÇÃO APÓS MINERAÇÃO DE BAUXITA ..... 140

FRAÇÕES OXIDÁVEIS DO CARBONO ORGÂNICO DE LATOSSOLOS SOB PASTAGENS DEGRADADAS EM DIFERENTES AMBIENTES E FACE DE EXPOSIÇÃO AO SOL ..... 145

CARBONO E DENSIDADE DO SOLO EM UMA CRONOSEQUÊNCIA DE CANAVIAIS CULTIVADO EM SISTEMA ORGÂNICO ..... 149

DISTRIBUIÇÃO DOS FLUXOS DE N<sub>2</sub>O AO LONGO DO DIA EM LATOSSOLO VERMELHO NO CERRADO ..... 153

EFEITO DE DIFERENTES REGIMES HÍDRICOS E ADUBAÇÃO SOBRE OS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS CULTIVADOS COM EUCALIPTO NO NORTE DE MINAS GERAIS..... 157

VOLATILIZAÇÃO DE N-NH<sub>3</sub> PROVENIENTE DA APLICAÇÃO EM SOLO DE UREIA, UREIA GRANULADA COM ÁCIDO HÚMICO, UREIA RECOBERTA COM POLÍMEROS E UREIA COM INIBIDOR DE UREASE ..... 161

EMISSÃO DE ÓXIDO NITROSO ORIGINÁRIA DE EXCRETAS BOVINA EM PASTAGEM SOB INTEGRAÇÃO LAVOURA-PECUÁRIA ..... 165

## **Seção 3**

### **Substâncias húmicas e matéria orgânica natural em sistemas aquáticos, tratamento de água**

#### *Palestra*

COMPLEXAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E ÍONS ARSÊNIO NA PRESENÇA DE ALUMÍNIO ..... 170

INFLUÊNCIA DO TAMANHO MOLECULAR APARENTE DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO E CLORETO FÉRRICO ..... 177



A FRAÇÃO SÓLIDA DE VERMICOMPOSTO DE ESTERCO BOVINO RETEM  $Ni^{2+}$  E  $Pb^{2+}$  EM SISTEMAS AQUOSOS ..... 181

STRUCTURAL STUDY OF DISSOLVED ORGANIC MATTER ISOLATED FROM SURFACE WATER AND PERMAFROST SOURCES OF KOLYMA RIVER BASIN (NORTH-EASTERN SIBERIA, RUSSIA) ..... 185

## Seção 4

### Substâncias húmicas e matéria orgânica natural em processos ambientais envolvendo metais e compostos antropogênicos

#### *Palestra*

MATÉRIA ORGÂNICA E A DINÂMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ANTROPOGÊNICOS EM SOLOS ..... 189

#### *Apresentação Oral*

EFFECT OF Hg(II) AND Pb(II) IONS ON THE FREE RADICALS OF HUMIC SUBSTANCES AND THEIR MODEL COMPOUNDS ..... 193

ESTUDO DA ADSORÇÃO SIMULTÂNEA DE CROMO, COBRE E CHUMBO POR VERMICOMPOSTO UTILIZANDO COLUNA DE PERCOLAÇÃO E MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO ..... 197

REDUÇÃO/REMOÇÃO DE Cr(VI) UTILIZANDO CUPINZEIRO DE ÁRVORES EM SISTEMA CONTÍNUO DE ADSORÇÃO..... 201

#### *Poster*

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADA PELO CULTIVO DE EUCALIPTO DETERMINADA POR Py-GC/MS..... 205

MATÉRIA ORGÂNICA E MINERALOGIA DE SOLOS DE UMA TOPOSSEQÜÊNCIA DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE ..... 209

SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM DIFERENTES CLASSES DE AGREGADOS DE SOLO TRATADO COM RESÍDUOS ORGÂNICOS ..... 213

ANÁLISE PRELIMINAR DAS INTERAÇÕES DO CARBOFURAN E LAMBDA-CIALOTRINA ASSOCIADAS ÀS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS ..... 217

CARBONO ORGÂNICO E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE UM NITOSSOLO VERMELHO COM APLICAÇÃO DE ESTERCOS EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO ..... 220

ESTUDO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM ARGISSOLO DO SEMIÁRIDO PIAUIENSE SOB DIFERENTES SISTEMAS AGRÍCOLAS ..... 224

INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS E ÁGUAS NA BIODISPONIBILIDADE DE ÍONS CIANETO PELO DESCARTE INDISCRIMINADO DE MANIPUEIRA NO SEMIÁRIDO ALAGOANO ..... 228



AValiação QUÍMICA DE MATERIAIS HÚMICOS ISOLADOS DO ECOSISTEMA MANGUEZAL.....	231
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO DE DUAS TURFEIRAS TROPICAIS.....	235
ESTUDO DAS MUDANÇAS ESTRUTURAIS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE VERMICOMPOSTO E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A TOXICIDADE DE GLIFOSATO EM MINHOCAS EISENIA FOETIDA .....	239
MONITORAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO E DE SUAS FRAÇÕES HÚMICAS APÓS ADIÇÃO DO COMPOSTO DE DEJETOS DE SUÍNOS .....	242
GRAU DE HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM ÁREAS SUBMETIDAS A SISTEMAS CONVENCIONAL E ORGÂNICO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER.....	246
INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS HÚMICOS NA ALOCAÇÃO DE NUTRIENTES POR <i>Salvinia auriculata</i> SUBMETIDAS A DIFERENTES DOSES DE COBRE .....	249
RETENÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RESÍDUOS DA INDUSTRIA SUCRO-ALCOOLEIRA: ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DO pH.....	253
INFLUÊNCIA DO pH NOS ESTUDOS DE INTERAÇÃO DE HUMINA COM METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	257
MEDIDAS DAS INTERAÇÕES DO ÍON FE(III) COM A TURFA DECOMPOSTA FINA(TDF)	260
ATRIBUTOS MICROBIOLÓGICOS EM LATOSSOLO SOB SISTEMAS DE PRODUÇÃO E PLANTAS DE COBERTURA NO CERRADO PIAUIENSE .....	262
AValiação DA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO COM A INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR NO SOLO....	266
EXPERIMENTOS EM QUÍMICA DO SOLO: UMA ABORDAGEM INTERDISCIPLINAR NO ENSINO SUPERIOR.....	270
POLISSACARÍDEOS EM SOLOS DE DIFERENTES TEXTURAS INCUBADOS COM RESÍDUOS CULTURAIS.....	274

## Seção 5

### Caracterização e função da matéria orgânica afetada por queima (natural e biocarvão) e sua aplicação

#### *Palestra*

BLACK TO BROWN - HOW DOES NATURAL CHAR AND BIOCHAR ADDITIONS TO SOILS AFFECT HUMIFICATION AND THE ROLE OF SOIL ORGANIC MATTER IN ENVIRONMENTAL PROCESSES?.....	278
PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES POR PIRÓLISE LENTA: POTENCIAL AGRÍCOLA E AMBIENTAL .....	283



## ***Apresentação Oral***

CHARACTERISATION OF BIOCHAR PRODUCED FROM CONOCARPUS WASTES BY FTIR, XRD, SEM AND TG .....	287
PYROGENIC CARBON APPLICATION AND NATIVE SOIL ORGANIC MATTER DECOMPOSITION IN A SANDY SOIL MATRIX .....	290
ATRIBUTOS BIOLÓGICOS DE ARGISSOLOS SUBMETIDOS À APLICAÇÃO DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR .....	293

## ***Poster***

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO HNO <sub>3</sub> SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ADSORTIVAS DE FINOS DE CARVÃO VEGETAL FUNCIONALIZADOS .....	299
CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS DE BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE PINUS.....	304
TEOR DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS DE CARVÃO MINERAL .....	308
RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA DE PIRÓLISE E A POROSIDADE DO MESOCARPO DE FRUTOS DA CASTANHEIRA-DO-BRASIL .....	311
CARVÃO VEGETAL COMO COMPONENTE DE SUBSTRATO PARA PRODUÇÃO DE MUDAS DE SABIÁ.....	314
SOIL ORGANIC MATTER OVER 4 GROWING SEASONS OF AEROBIC RICE ON A CLAY AND SANDY SOIL AMENDED WITH HARDWOOD BIOCHAR IN THE BRAZILIAN SAVANNAH.....	317
EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIOCÁRVÃO.....	321
EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES DE DUAS ESPÉCIES DE BAMBU.....	324
CULTIVO SOB AMBIENTE MICROAEROFÍLICO NA OBTENÇÃO DE BACTÉRIAS DO BIOCÁRVÃO DE TERRA PRETA DA AMAZÔNIA .....	328
FORMAÇÃO DE MUDAS DE TECA ( <i>Tectona grandis</i> L. f.) A PARTIR DE SUBSTRATO COMPOSTO COM BIOCÁRVÃO .....	332
DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS DE QUIABEIRO SUBMETIDAS À APLICAÇÃO DO BIOCÁRVÃO NO SULCO DE PLANTIO.....	336
BIOCÁRVÃO STABLE FRACTION QUANTIFICATION BY THERMO-CHEMICAL OXIDATION AND ASSESSEMENT BY <sup>13</sup> C NMR SPECTROSCOPY.....	340
MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DE REJEITO DE CARVÃO PARA OBTENÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS .....	344
EFEITO DA BIOCÁRVÃO APÓS SEIS ANOS DE CULTIVO DE SOJA ( <i>Glycine max</i> L.) NA BIOMASSA MICROBIANA DO SOLO, EM CERRADO.....	348
ANÁLISE FUNCIONAL DAS COMUNIDADES DO DOMÍNIO BACTÉRIA EM SOLOS DE TERRA PRETA DA AMAZÔNIA DA REGIÃO DE IRANDUBA-AM .....	351



MUDANÇAS NA FERTILIDADE DE UM LATOSSOLO DE CERRADO E NA PRODUTIVIDADE DE FEIJOEIRO COMUM IRRIGADO PELO USO DE BIOMASSA CARBONIZADA.....	355
CONTRIBUIÇÃO DO PROCESSO DAS TERRAS QUEIMADAS PARA A FORMAÇÃO DAS TERRAS PRETAS DE ÍNDIO EM QUINTAIS URBANOS E RURAIS NA AMAZÔNIA .....	359

## Seção 6

### Defensivos agrícolas e fertilizantes com substâncias húmicas; nanomateriais e sua aplicação

#### *Palestra*

OXIDAÇÃO DE CARVÕES VEGETAIS NO PREPARO DE CONDICIONADOR ORGÂNICO DE SOLO .....	364
---	-----

#### *Apresentação Oral*

VOLATILIZAÇÃO DE NH <sub>3</sub> DO SOLO COMO RESULTADO DA APLICAÇÃO DE URÉIA ASSOCIADA A ÁCIDOS HÚMICOS E/OU VINHAÇA CONCENTRADA.....	369
--	-----

#### *Poster*

BIOATIVIDADE DE ÁCIDOS HÚMICOS SOBRE PLÂNTULAS DE <i>Rhizophora mangle</i> L. ..	373
CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO E DE LIBERAÇÃO DE MICRONUTRIENTES EM AMOSTRAS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE TURFAS.....	377
O CRESCIMENTO DE PLÂNTULAS DE TOMATEIRO É AFETADO POR EXTRATOS DE VERMICOMPOSTO .....	382
A GERMINAÇÃO DE ALFACE ROMANA É AFETADA POR DIFERENTES EXTRATOS DE VERMICOMPOSTO .....	386
PRODUÇÃO ORGÂNICA DE ALFACE ROMANA COM BIOFERTILIZANTES ENRIQUECIDOS COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS .....	390
AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENGEO PLENO E ACTARA 250 WG ASSOCIADO AO AGROLMIN SUPER N NO CONTROLE DE <i>Mahanarva fimbriolata</i> (HEMIPTERA: CERCOPIDAE) EM MUDAS DE CANA-DE-AÇUCAR EM CONDIÇÕES CONTROLADAS .....	393
EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTE ORGANOMINERAL FOSFATADO EM SOLOS COM DIFERENTES CAPACIDADE DE ADSORÇÃO .....	396
PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EMPREGADAS EM FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS.....	401

# Palestra



# STANDARD AND REFERENCE SAMPLES OF HUMIC ACIDS, FULVIC ACIDS, AND NATURAL ORGANIC MATTER FROM THE SUWANNEE RIVER, GEORGIA – THIRTY YEARS OF ISOLATION AND CHARACTERIZATION

E. MICHAEL PERDUE

Department of Chemistry, Ball State University, Muncie, IN 47306 U.S.A., emperdue@bsu.edu

**ABSTRACT:** On four occasions since late 1982, representatives of IHSS have isolated standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter (NOM) from the Suwannee River in southeastern Georgia, U.S.A. on the southwestern boundary of the Okefenokee Swamp. The field and laboratory work involved in isolation of these samples will be described, along with photographic documentation of the sampling location, the methods of isolation, the personnel, etc. Chemical characteristics of the eight currently existing samples will be compared, and the impact of these samples on IHSS and on the wider scientific community will be documented.

**KEYWORDS:** Suwannee River, fulvic acid, humic acid, natural organic matter, reverse osmosis, XAD-8 adsorption

**INTRODUCTION:** IHSS distributes its samples to scientists all over the world who study humic substances. The revenue that is generated by distribution of these samples is used to support student travel to IHSS meetings, traineeships for advanced students, travel for Board members doing work for the Society, and, most importantly, to provide for replenishment of essential samples whenever the need arises. In recent years, more than 70% of all IHSS revenue can be attributed to the samples that have been collected from the Suwannee River (Figure 1).

**MATERIALS AND METHODS:** IHSS samples have been collected on four sampling trips to the Suwannee River in southeastern Georgia, U.S.A. on the southwestern boundary of the Okefenokee Swamp. The XAD-8 resin adsorption method was used to isolate humic acids and fulvic acids in 1982-83 and in 2003. The first standard humic acid (1S101H) and fulvic acid (1S101F) and the first reference humic acid (1R101H) and fulvic acid (1R101F) were isolated in 1982-83 by George Aiken, Diane McKnight, Ron Malcolm, and other USGS personnel. The second standard humic acid (2S101H) and fulvic acid (2S101F) were isolated in 2003 by Mike Perdue, Jim Alberts, Monica Takács, Norbert Hertkorn, Jason Ritchie, Jean-François Koprivnjak, and Paul Bloom. The reverse osmosis (RO) method was used to isolate natural organic matter (NOM) in 1999 and 2012. The first reference sample of Suwannee River NOM (1R101N) was isolated in 1999 by Mike Perdue, Jim Alberts, Monica Takács, and Lili Ding. The second reference sample of Suwannee River NOM (2R101N) was isolated in 2012 by Mike Perdue, Nelson Green, Daniel McInnis, Norbert Hertkorn, and Michael Gonsior. Summary statistics for these four sampling trips are given in Table 1.

**XAD-8 Adsorption Method.** In the IHSS field trips in 1982-83 and in 2003, humic acids and fulvic acids were isolated from the Suwannee River using the detailed procedures that are given in Malcolm *et al.* (1989). Here are some brief details from the 2003 sampling trip, which differed slightly from the published procedures. River water was filtered through 0.45  $\mu\text{m}$  polypropylene filters, acidified to  $\text{pH } 1.95 \pm 0.05$  with HCl, and passed through columns of XAD-8 resin to adsorb humic substances. Three parallel columns containing 9 liters each of resin were operated simultaneously. After 270 liters of filtered, acidified river water were loaded onto each column, the adsorbed humic substances were back-eluted with 15 liters of 0.1  $\text{M}$  NaOH. The most concentrated one liter of eluent from the column was collected, acidified to pH 4, and pla-

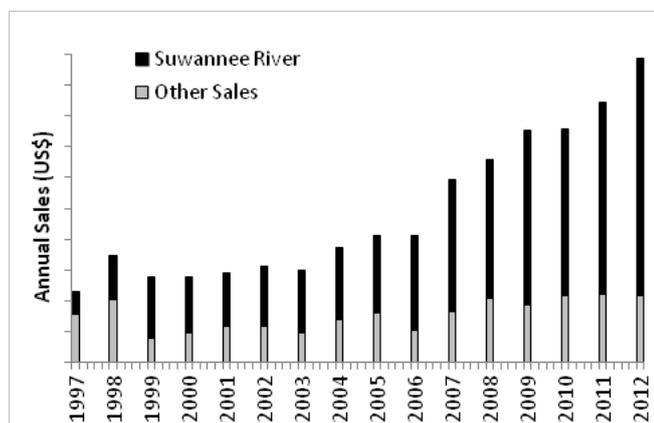


Figure 1. Financial impact of IHSS samples from the Suwannee River since 1997.

**Table 1.** Comparison of four IHSS sampling trips to the Suwannee River, Georgia.

Sampling Trip	1982-83	1999	2003	2012
Scientists	George Aiken, Diane McKnight, Kevin Thorn, Bob Averett, Wesley Campbell, and others	Mike Perdue, Jim Alberts, Monika Takács, Lili Ding	Mike Perdue, Norbert Hertkorn, Jason Ritchie, Jean-François Koprivnjak, Jim Alberts, Monika Takács, Paul Bloom	Mike Perdue, Nelson Green, Daniel McInnis, Norbert Hertkorn, Michael Gonsior
Method of Isolation	XAD-8 Adsorption	Reverse Osmosis	XAD-8 Adsorption	Reverse Osmosis
Days at the Field Site	75 (estimated)	10	26	13
Volume of River Water	17,000	14,990	16,896	36,887
Average DOC (mg L <sup>-1</sup> )	38	39	75	83
Isolated DOC (%) <sup>*</sup>	75	93 → 88	63 → 51	94 → 84
Isolated Humic Acid	130 grams	N/A	406 grams	N/A
Isolated Fulvic Acid	900 grams	N/A	1000 grams	N/A
Isolated NOM	N/A	1060 grams	N/A	5839 grams

<sup>\*</sup>In 1999, 2003, and 2013, yields are given before and after freeze-drying the samples.

ced in cold storage to await further processing. The NaOH was followed by 0.1 M HCl until the eluent from the column was acidic. All eluent solutions preceding and following the most concentrated fraction were collected separately for later re-treatment. After ten 270-liter samples had been processed on each of the three XAD-8 columns, the accumulated “other than center cut” concentrated organic eluates were reconcentrated as a separate run on the three XAD-8 columns. Back in the laboratory, humic acid was precipitated at pH 1 and separated from fulvic acid. Both products were purified further and subsequently freeze-dried.

**Reverse Osmosis Method.** In the IHSS field trips in 1999 and in 2012, NOM was isolated from the Suwannee River using the reverse osmosis method, as described by Serkiz and Perdue (1990). Briefly, samples were concentrated 20-40 fold at the Suwannee River sampling site using a RealSoft PROS/2S portable reverse osmosis system (two RO systems were used in 2012). The PROS/2S can remove pure water from river water at a rate of 4 liters per minute at an applied pressure of 200 pounds per square inch (PSI). In 1999, major cations were removed simultaneously using an H<sup>+</sup>-saturated cation exchange resin. In 2012, the sample was concentrated in the field without desalting and later desalted using an H<sup>+</sup>-saturated cation exchange resin. The desalted, concentrated samples were freeze-dried.

**RESULTS:** The elemental compositions of IHSS samples from the Suwannee River are summarized in Table 2. Overall, the elemental compositions are remarkably invariant. A variety of analytical results and electronic spectra are available at [www.humicsubstances.org](http://www.humicsubstances.org). The basic data and other derived properties of this set of samples will be analyzed and compared.

**Table 2.** Elemental compositions of Suwannee River samples<sup>\*</sup>

Code	H <sub>2</sub> O	Ash	C	H	O	N	S	P
1S101H	10.00	3.10	52.55	4.40	42.53	1.19	0.58	0.01
1R101H	9.80	3.46	52.89	4.14	43.40	1.17	0.58	0.01
2S101H	20.40	1.04	52.63	4.28	42.04	1.17	0.54	0.01
1S101F	8.80	0.46	52.44	4.31	42.20	0.72	0.44	0.01
1R101F	8.90	0.98	53.04	4.36	43.91	0.75	0.46	0.01
2S101F	16.90	0.58	52.34	4.36	42.98	0.67	0.46	0.00
1R101N	8.15	7.00	52.47	4.19	42.69	1.10	0.65	0.02
2R101N	7.47	3.89	50.70	4.03	41.48	1.28	1.77	N.D.

<sup>\*</sup>The elemental compositional data are calculated for dry, ash-free samples.

## REFERENCES

- Malcolm, R. L., Aiken, G. R., Bowles, E. C., Malcolm, J. D., 1989. Isolation of fulvic and humic acids from the Suwannee River. In *Humic Substances in the Suwannee River, Georgia: Interactions, Properties, and Proposed Structures*. R. C. Averett, J. A. Leenheer, D. M. McKnight, and K. A. Thorn (eds.), U. S. Geological Survey, Open-File Report 87-557, pp. 23-35.
- Serkiz, S. M., Perdue, E. M. 1990 Isolation of dissolved organic matter from the Suwannee River using reverse osmosis. *Water Res.* 24, 911-916.

## ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) E ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA: POTENCIAL PARA ANÁLISE ESTRUTURAL DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

DÉBORA M.B.P. MILORI<sup>1</sup>, PAULINO R. VILLAS-BOAS<sup>2</sup>, ALINE SEGNINI<sup>3</sup>, EDILENE C. FERREIRA<sup>4</sup>, EDNALDO J. FERREIRA<sup>5</sup>, WILSON T.L. DA SILVA<sup>6</sup> AND LADISLAU MARTIN-NETO<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Física, Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br; <sup>2</sup>Físico, Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, paulino.villas-boas@embrapa.br; <sup>3</sup>Química, Pós-doc, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, alinesegnini@hotmail.com; <sup>4</sup>Química, Professora, Unesp, Araraquara, SP, edilene@iq.unesp.br; <sup>5</sup>Estatístico, Analista, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, ednaldo.ferreira@embrapa.br; <sup>6</sup>Químico, Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, wilson.lopes-silva@embrapa.br, <sup>7</sup>Físico, Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, ladislau.martin-neto@embrapa.br

**RESUMO:** Na literatura vários trabalhos mostram que algumas práticas de manejo do solo contribuem para o aumento do estoque de carbono no solo. Entretanto, somente a quantificação do carbono no solo pode levar a uma certa fragilidade na configuração do sequestro de carbono pelo solo, pois pode-se armazenar um carbono extremamente lábil que num curto espaço de tempo pode passar por processos de mineralização. Este trabalho pretende mostrar o potencial da LIBS para quantificar o carbono no solo e para explorar informações estruturais do carbono na MOS, como a avaliação do grau de humificação. Para tanto, o grau de humificação da MOS inteiramente determinada por LIBS foi comparado com o determinado pelo método de referência (LIFS e CHNS). Os valores previstos foram altamente correlacionados com os de referência ( $R = 0,93$ ).

**PALAVRAS-CHAVE:** matéria orgânica do solo, grau de humificação, carbono, LIBS, LIFS

**INTRODUÇÃO:** O solo pode atuar como fonte ou dreno de carbono para a atmosfera, e a matéria orgânica do solo (MOS) é o seu principal reservatório de carbono. Por esta razão estudos que entendam a dinâmica da MOS são tão importantes na atualidade. Muitos trabalhos mostram que algumas práticas de manejo do solo contribuem para o aumento do estoque de carbono no solo (e.g.: Bayer et. al., 2002, Lal, 1999). Entretanto, somente a quantificação do carbono no solo pode levar a certa fragilidade na configuração do sequestro de carbono pelo solo, pois pode-se armazenar um carbono no solo extremamente lábil que num curto espaço de tempo pode passar por processos de mineralização. A informação a respeito da estrutura química na qual o carbono está inserido é, sem dúvida, um parâmetro relevante para estudos da dinâmica e ciclagem do carbono no solo. Usualmente, as formas estruturais de carbono mais estável no solo são avaliadas por razões

elementares do ácido húmico como: C/N, C/H, C/O, obtidas por analisadores do tipo CHN, e/ou por técnicas espectroscópicas como a ressonância magnética nuclear (NMR), a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), espectroscopia de absorção no uv-visível, infravermelho (FTIR) e a espectroscopia de fluorescência 2D em solução. Visando uma análise estrutural do carbono na MOS sem nenhum processo de fracionamento químico, Milori e colaboradores (2006) utilizaram a espectroscopia de fluorescência induzida por laser (Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy - LIFS) em uma pastilha de solo inteiro e definiram como indicador da humificação da MOS a área de emissão normalizada pelo teor do carbono orgânico da amostra ( $H_{LIFS}$ ). Esta definição foi baseada nos resultados da emissão de fluorescência do ácido húmico com excitação no azul (Milori et al., 2002). Os autores mostraram uma correlação estreita e direta do índice  $H_{LIFS}$  e a aromaticidade (avaliada por NMR) e o número de radicais livres do tipo semiquinona (avaliada por EPR). Entretanto, esta análise depende da determinação do carbono orgânico realizada por outro equipamento (e.g.: analisadores elementares do tipo TOC ou CHN-S). A espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser (Laser Induced Breakdown Spectroscopy – LIBS) é uma técnica analítica emergente capaz de efetuar uma análise multielementar, dispensando o pré-tratamento da amostra e com alto potencial para realizar a análise *in situ*. Durante uma análise LIBS, um pulso de laser de alta energia irradia a amostra. A energia absorvida pela amostra provoca um aquecimento local do material, resultando na sua evaporação ou sublimação. A elevada temperatura do material ablado gera um pequeno plasma com espécies atômicas e iônicas excitadas. Durante o resfriamento do plasma, as espécies excitadas retornam ao seu estado fundamental, emitindo radiação eletromagnética em comprimentos de

onda característicos. As linhas de emissão podem gerar informações qualitativas e quantitativas dos elementos que compõem a amostra, dependendo da forma de tratamento espectral. Este trabalho pretende mostrar o potencial da LIBS para quantificar o carbono no solo e para explorar informações estruturais do carbono na MOS.

**MATERIAL E MÉTODOS:** *Amostras:* Foram coletadas amostras da área experimental de pastagens da Embrapa Pecuária Sudeste, no Município de São Carlos – SP e amostras de solo de usinas de produção de cana-de-açúcar. Após secagem e retirada de pedras e restos vegetais, as amostras foram passadas em peneira de 2 mm. Em seguida, parte dessa amostra de solo foi moída e passada em peneira de 0,150 mm (100 mesh). Uma massa perto de 0,5 g de cada amostra foi submetido a 8 ton de pressão para se fazer pastilhas. Três pastilhas foram preparadas para cada amostra e, em seguida, espectros LIFS e LIBS foram obtidos. *Métodos:* A determinação de carbono do solo como referência foi realizada por combustão a seco usando um equipamento de Análise Elementar da Perkin-Elmer, modelo 2400 series (CHNS). Para obtenção dos espectros LIFS foi utilizado um sistema portátil de fluorescência induzida por laser, desenvolvido no Grupo de Ótica e Fotônica da Embrapa Instrumentação. O sistema é composto por um laser de emissão contínua em 405 nm, uma fibra óptica bifurcada e um espectrômetro. A radiação eletromagnética do laser, conduzida através de fibra ótica até a sonda, foi direcionada às amostras de solo em forma de pastilhas. A emissão resultante do decaimento das espécies humificadas excitadas, foi capturada pela própria sonda e conduzida para o espectrômetro. A interface do sistema com um microcomputador permitiu tanto o registro dos espectros de emissão de fluorescência, com as seguintes características: intervalo de aquisição 420 a 800 nm e tempo de integração 400 ms. Dez espectros LIFS foram capturados em diferentes regiões das três pastilhas, preparadas para cada amostra. Nenhum tipo de pré-tratamento espectral foi aplicado, entretanto para evitar as interferências de sinais de refletância os espectros foram considerados a partir de 474,2 nm. Um espectro médio, correspondente a média dos espectros tomados para cada uma das 60 amostras foi calculado e sob cada espectro médio foi determinada uma área. Para obtenção do índice de humificação ( $H_{LIFS}$ ), as áreas de fluorescência, correspondentes a cada réplica de campo, foram individualmente divididas pelo conteúdo de carbono total, presente na respectiva amostra. Os espectros LIBS foram

obtidos utilizando-se um equipamento de bancada da “Ocean Optics”, modelo LIBS 2500 plus. O sistema é equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) emitindo em 1064 nm com energia de pico de 50 mJ, duração de pulso de 20 ns, diâmetro do feixe do laser (laser spot) em torno de 0,5 mm e taxa de repetição de até 500 Hz; detector CCD (charge-coupled device) de 14336 pixels; sete espectrômetros cobrindo a faixa espectral de 190-980 nm e com resolução óptica em torno de 0,1 nm. O intervalo de tempo entre o pulso do laser e a aquisição do sinal do sistema, é fixo em 2  $\mu$ s. Para cada amostra foram feitas 60 medidas, sendo que cada uma corresponde ao acúmulo de 2 tiros utilizando o laser com energia de 50 mJ. Cada uma dessas 60 medidas foi feita em área diferente da pastilha. O elevado número de replicatas experimentais tem como objetivo melhorar a representatividade da amostragem, apesar de já se estar trabalhando com a amostra previamente moída.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** *Determinação de carbono por LIBS:* No espectro LIBS poucas linhas de emissão de carbono são intensas e apresentam altas probabilidades de transição, e no caso da matriz de solo as linhas mais intensas sofrem interferências espectrais causadas pela emissão de elementos comumente presentes em solos brasileiros. Esse é o caso da linha C(I) em 193,03 nm que sofre interferência espectral de Al(I e II). A correlação entre as medidas do CHN com a intensidade da linha do C obtida no sistema LIBS foi  $R=0,93$ . A validação do modelo mostrou que as determinações podem ser feitas com um erro médio da ordem de 20%. *Avaliação da humificação da MOS por LIBS:* Através de técnicas de mineração de dados, 14 comprimentos de onda selecionados como possuindo correlação com a emissão de fluorescência obtida pelo sistema LIFS: 193,03 (C I), 198,98 (Al II), 279,55 (Mg II), 280,27 (Mg II), 285,21 (Mg I), 305,90 (Fe I), 307,84 (Fe I), 317,93 (Ca II), 318,63 (Na II), 325,40 (Mn I), 358,70 (Al II), 360,70 (Ti I), 393,37 (Ca II), 396,85(Ca II) e 422,67 (Ca I) nm. Os dados mostram que as correlações negativas foram observadas para as linhas: 279,55, 280,27, 285,21, 317,93, 318,63, 393,37, 396,85 e 422,67 nm, que correspondem às linhas de emissão de Mg (II), Mg (II), Mg (I), Ca (II), Na (II), o Ca (II), o Ca (II) e Ca (I), respectivamente. Ca parece ser um elemento chave, uma vez que foram selecionadas quatro linhas. Além disso, a linha de emissão de Ca (I) 422,67 nm mostrou a correlação linear negativa forte em comparação com qualquer ou-

tra linha selecionada. Outras linhas selecionadas apresentaram correlação positiva com a área de fluorescência: 198,98, 305,90, 307,84, 325,40, 358,70, 360,70 correspondem a Al (II), Fe (I), Fe (I), Mn (II), Fe (I) e Ti (I), respectivamente. Estes resultados indicam a emissão de fluorescência é diretamente proporcional à presença destes elementos presentes na amostra. Após a seleção de variáveis, um modelo de calibração foi construído para prever o equivalente a área de emissão de fluorescência do solo (EFA). Para uma estimativa adequada dos erros de previsão e de correlação entre os valores de referência previstos e, uma metodologia cruzada 10-fold validação foi aplicada. Nesta metodologia, o conjunto de dados de amostras foi dividido em 10 conjuntos de igual tamanho, e em seguida cada conjunto foi usado como o teste, enquanto o conjunto de k-NN foi construído com os outros nove conjuntos. Este processo foi repetido para cada conjunto de teste, para um total de dez vezes. Este método torna possível que cada uma das amostras pode ser vista como um exemplo de teste para o qual o erro absoluto relativo (RAE) pode ser avaliado. A correlação entre a área de fluorescência LIFS e EFA predito pelo método proposto mostrou coeficiente de Pearson de 0,93, indicando uma forte correlação entre os valores previstos e de referência, apesar do RAE avaliado ser de 28%. O segundo passo consistiu em determinar o  $H_{LIBS}$ . A divisão da EFA pelos valores totais de carbono, que também foi determinada por LIBS, utilizando o mesmo espectro. O grau de humificação da MOS inteiramente determinada pela LIBS foi comparada com a determinada pelo método de referência (LIFS e CHNS) e o resultado está mostrado na figura 1. Os valores previstos foram altamente correlacionados com os de referência ( $R = 0,93$ ).

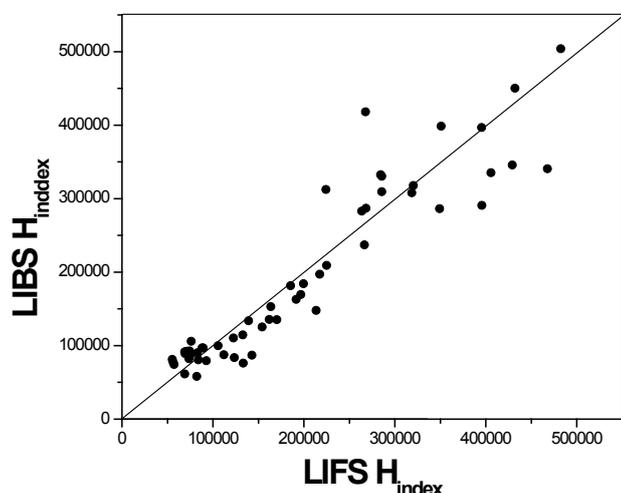


Figura 1. Correlação entre o índice de humificação determinado por LIBS e LIFS.

**CONCLUSÕES:** Esta nova aplicação LIBS poderia dar importantes contribuições para os estudos de MOS. A possibilidade de realizar estas análises utilizando uma única técnica deverá permitir um aumento da velocidade de análise que irá proporcionar uma ampliação das amostras analisadas, permitindo, conseqüentemente, uma melhor compreensão da estabilidade de MOS. Comparando com as técnicas convencionais usadas para o mesmo fim (por exemplo, RMN, EPR e LIFS-CHNS), LIBS é rápida, de baixo custo permite determinações e fornece na mesma medida de informação de dados sobre os nutrientes inorgânicos e contaminantes da amostra.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP, CNPq e CAPES.

## REFERÊNCIAS

MILORI, D. M. B. P., GALETI, H V A, MARTIN NETO, Ladislau, DIECKOW, J, GONZÁLEZ-PÉREZ, M, BAYER, C, SALTON, J. **Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy.** *Soil Science Society of American Journal*, 70:57-63, 2006.

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

FERREIRA, E. C.; MILORI, D. M. B. P.; FERREIRA, E. J.; et al. **Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for multielemental determination in soils under sewage sludge application.** *Talanta*, 85:435-440, 2011.

BAYER, C; MARTIN-NETO, L; MIELNICZUK, J; SAAB, SD ; MILORI, DMBP; BAGNATO, VS. **Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies.** *Geoderma*. 105: 81-92, 2002.

LAL, R. **Long-term tillage and wheel traffic effects on soil quality for two central Ohio soils.** *Journal of Sustainable Agriculture*, 14:67-84, 1999.

# Apresentação Oral



## APPLICATIONS OF EPR SPECTROSCOPY AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY IN STUDIES OF $Pb^{2+}$ RADICAL COMPLEXES IN HUMIC ACIDS

MACIEJ WITWICKI, MARIA JERZYKIEWICZ, JULIA JEZERSKA

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland, maciej.witwicki@chem.uni.wroc.pl, maria.jerzykiewicz@chem.uni.wroc.pl, julia.jezierska@chem.uni.wroc.pl

**ABSTRACT:** X-band (9.76 GHz) and high field (416.00 GHz) electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) was used to study the interactions between  $Pb^{2+}$  ions and semiquinone radicals of natural humic acids and their simple mimetics. Subsequently, systematic DFT calculations were carried out for complexes with different forms of radical ligand ( $L^{2\cdot-}$ ,  $HL^{\cdot-}$ , and  $H_2L^{\cdot}$ ) and various ligation schemes. Comparison of experimental and theoretical data allowed for structural identification of the formed  $Pb^{2+}$  complexes.

**KEY WORDS:** EPR, ESR, DFT, Humic Acids, Radicals

**INTRODUCTION:** Since the 1960s (Rex, 1960) electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) has been used to investigate properties and chemistry of humic acids (HA) as organic free radicals are indispensable components of their structure (Sensei, 1990). Two types of the radicals in HA are generally recognized: stable (*native*) and short-lived (*transient*) (Sensei, 1990). The EPR studies revealed a characteristic difference in the  $g$  values for these two types of the radicals. Interestingly, significant changes in the radicals concentration resulting from the interaction of HA with metal ions were observed (Jezierski et al., 2000, 2002); e.g. with  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , or  $Cd^{2+}$ . This is particularly important as HA together with clays and metal oxides are the key factor determining the metal binding in soils. However, a completely different effect is observed for  $Pb^{2+}$  (Jerzykiewicz, 2004; Giannakopoulos E. et al., 2005; Witwicki et al., 2009) and  $Hg^{2+}$  (Jerzykiewicz, 2013) ions. The complexation of these cations with HA macromolecules leads to formation of a new kind of stable radical species characterized by unusually low  $g$  values ( $\sim 2.000$ ). In this work we decided to investigate in detail the interaction of  $Pb^{2+}$  ions with HA and their model compounds. To accomplish this aim, X-band (9.6 GHz) as well as high field EPR (416.00 GHz) spectroscopy was applied. To provide a deeper insight into the structure of the formed complexes, a systematic density functional theory (DFT) study of the model complexes

between  $Pb(II)$  ions and semiquinone radicals was performed. In the calculations various possible forms of radical ligand derived from model 3,4-dihydroxybenzoic acid ( $L^{2\cdot-}$ ,  $HL^{\cdot-}$ , and  $H_2L^{\cdot}$ ) along with different kinds of possible  $Pb^{2+}$  binding schemes were considered. We have expected the agreement between the theoretically predicted and experimentally obtained  $g$  tensors to allow to identify structures of new radical species in HA.

**MATERIALS AND METHODS:** To obtain the complexes of  $Pb^{2+}$  ions with HA and model compounds in powder form, a constant amount of a solid ligand (1 mmol of a model compound or 50 mg of HA) was treated with a fixed volume of lead acetate solution (20 mL) of concentration appropriate to obtain various initial  $Pb^{2+}:L$  molar ratios from 1:1 to 5:1, where  $L$  is the model compound, and stirred for about 12 h. The solid product was filtered and dried at room temperature, and the EPR spectra of powder samples were recorded. X-band EPR (9.6 GHz) spectra were recorded at the room temperature on a Bruker ESP 300E spectrometer equipped with a Bruker NMR gauss meter ER 035 M and a Hewlett-Packard microwave frequency counter HP 5350B. The high field (416.00 GHz) EPR spectra were recorded at 10 K using the NHMFL high magnetic field facility (Hassan et al., 2000). All computations were performed with the ADF programs package. Geometry optimizations were carried out employing the UBP86 functional combined with the all-electron Slater-type TZP basis set. No symmetry constraints were set in the geometry optimization procedures. Optimizations were performed within the ZORA relativistic formalism. Each stationary point was fully characterized as a true minimum by the vibrational analysis. The  $g$  tensor computations were performed at the UBP86/TZP theory level according to the two-component approach using the relativistic formalism ZORA for the spin-orbit coupling.

**DISCUSSION:** Treatment of solid HA with lead acetate solution resulted in a characteristic modification of the EPR signal (Figure 1). Subtraction of the HA signal from the signal of  $Pb$ -treated HA revealed a new radical line. The  $g$  values

for new radical systems were significantly smaller (2.0008) than those for native radicals occurring in HA (2.0033). For HA no significant dependence of EPR parameters on concentration of Pb(II) was observed. Experiments on model compounds revealed that the radicals characterized by the low  $g$  values were formed upon  $Pb^{2+}$  only from hydroxybenzoic acids with at least two *vicinal* hydroxyl groups, e. g. 3,4-dihydroxybenzoic (**34dhb**) or 3,4,5-trihydroxybenzoic acid (**345thb**). Thus, the structural units of HA responsible for the radical formation were identified (Giannakopoulos E. et al., 2005). In contrast to HA, the initial concentration of  $Pb^{2+}$  appeared to be a major factor determining the EPR parameters observed for radical complexes with **34dhb** and **345thb** ligands. Two types of spectra were observed depending on  $Pb^{2+}$  concentration (Figure 2) and therefore two types of  $Pb^{2+}$  radical complexes were identified. This was compellingly proved by high field EPR as the two complexes were differentiated by the  $g$  tensor patterns (see Figure 3).

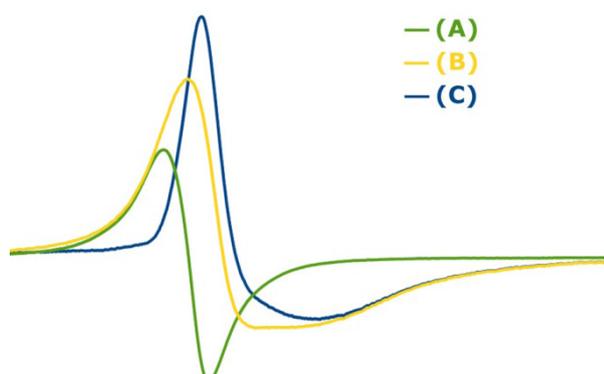


Figure 1. Room-temperature X-band (9.6 GHz) EPR spectra of HA (trace A), Pb-treated HA (trace B), and numerical subtraction of (A) from (B).

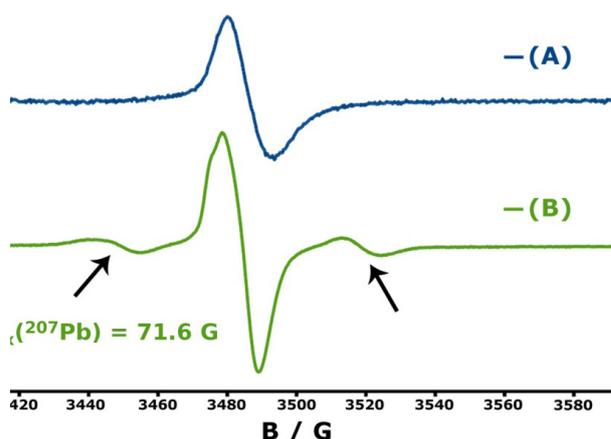


Figure 2. Room-temperature X-band (9.6 GHz) EPR spectra of  $Pb^{2+}$  radical complexes formed in the **34dhb**- $Pb^{2+}$  systems with two different molar  $Pb^{2+}:L$  ratios; (A):  $Pb^{2+}:L = 3$ ,  $g = 2.0012$ ; (B):  $Pb^{2+}:L = 2$ ,  $g = 2.0017$ . The arrows point at the hyperfine lines due to the  $^{207}Pb$  nucleus ( $I = \frac{1}{2}$ , 22.1% abundance).

In the DFT calculations **34dhb** was chosen as a radical ligand coordinating  $Pb^{2+}$ . Three different protonation states were considered:  $L^{2-\cdot}$ ,  $HL^{\cdot-}$ , and  $H_2L^{\cdot}$ . Moreover, **34dhb** is an ambidentate ligand, hence two possible binding sites (carboxylic or phenolic oxygens) were investigated (Figure 4). The computations revealed that the model complexes with a significant accumulation of spin density on the Pb atom cannot explain the experimentally observed  $g$  tensor components. Only the decrease of spin density on all oxygen atoms accompanied by its corresponding increase on the carbon atoms of benzoic ring can reproduce the experimental results. This was predicted for

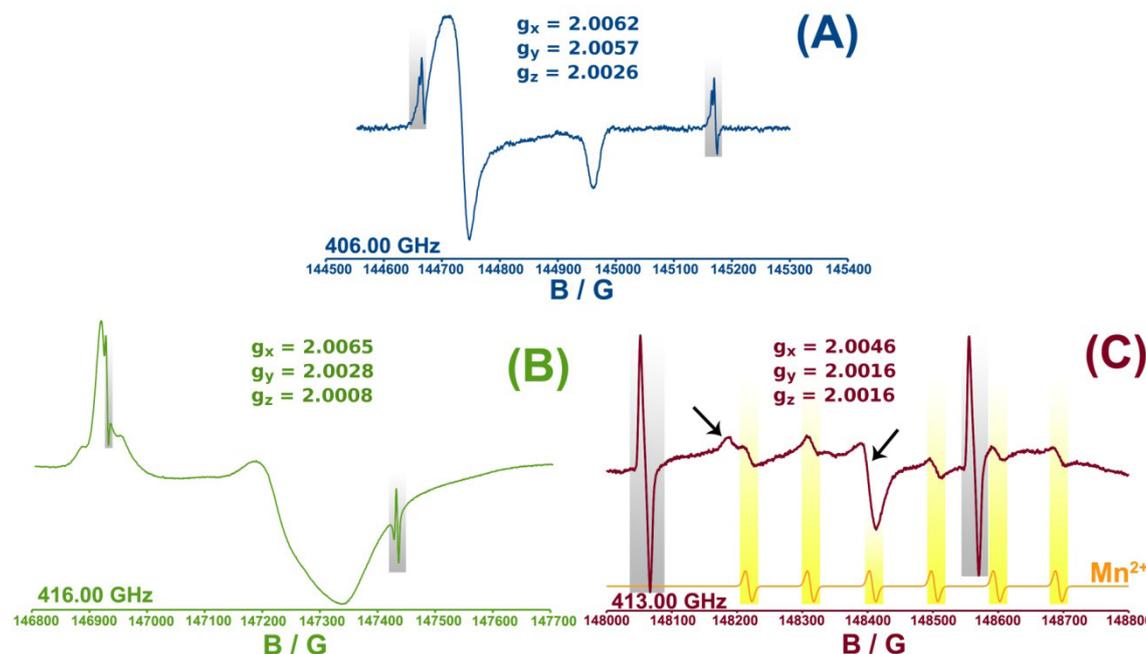
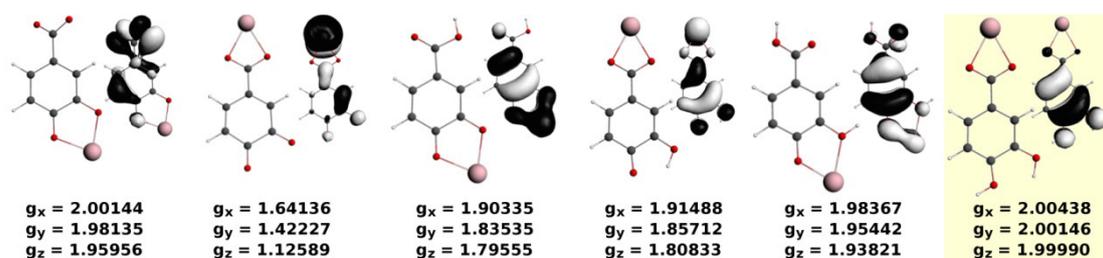


Figure 3: High field EPR spectra for: the **34dhb** radical anion (A),  $Pb^{2+}$ -**34dhb** radical complex  $Pb^{2+}:L = 2$  (B) and  $Pb^{2+}$ -**34dhb** radical complex  $Pb^{2+}:L = 3$  (C). Gray stripes indicate the field/frequency standard. In (C) the signal due to  $Mn^{2+}$  contamination is present.



**Figure 4.** Theoretically predicted structures of model complexes, their singly occupied molecular orbitals (SOMOs) isosurfaces (0.03 au) and the computed g tensors.

the structures with  $Pb^{2+}$  bonded via carboxyl oxygen atoms and both hydroxyl oxygen atoms being protonated. Therefore, the binding mode and the form of ligand involved in the radical  $Pb^{2+}$  complexes were identified.

**CONCLUSIONS:** X-band (9.6 GHz) and high field EPR (416.00 GHz) spectroscopy has been applied to investigate the radical complexes of  $Pb^{2+}$  ions with semiquinone radicals of HA and their model compounds. The complexes exhibit unusually low g parameters as compared to the parent radicals. For the model compounds, formation of two different complexes has been revealed. DFT investigation indicated that only coordination of  $Pb^{2+}$  to carboxyl oxygen atoms and hydroxyl oxygen atoms being protonated allows for theoretical reproduction of the experimental g tensor. Therefore, the binding mode and the form of radical ligands involved in the Pb-semiquinone complexes were identified.

## REFERENCES

GIANNAKOPOULOS E., CHRISTOFORIDIS K. C., TSIPIA A., JERZYKIEWICZ M., DELIGIANNAKIS Y. "Influence of Pb(II) on the radical properties of humic substances and model compounds" *J. Phys. Chem. A*. v. 109, p. 2223-2232, 2005.

HASSAN, A. K.; PARDI, L. A.; KRZYSZEK, J.; SIENKIEWICZ, A.; GOY, P.; ROHRER, M.; BRUNEL, L. C. "Ultrawide Band Multifrequency High-Field EMR Technique: A Methodology for Increasing Spectroscopic Information" *J. Magn. Reson.* v. 142, p. 300-312, 2000.

JERZYKIEWICZ, M. "Formation of new radicals in humic acids upon interaction Pb(II) ions" *Geoderma* v. 122, p. 305-309, 2004.

JERZYKIEWICZ, M "The effect of Hg(II) ions on the free radicals of humic substances and their model compounds" *Chemosphere* <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.048> , 2013.

JEZERSKI, A.; CZECHOWSKI, F.; JERZYKIEWICZ, M.; CHEN, Y.; DROZD J. "Electron parametric resonance (EPR) studies on stable and transient radicals in humic acids from compost, soil, peat and brown coal" *Spectrochim. Acta A* v. 56, p. 379-385, 2000.

JEZERSKI, A.; CZECHOWSKI, F.; JERZYKIEWICZ, M.; GOLONKA, I.; DROZD, J.; BYLINSKA, E.; CHEN, Y.; SEAWARD, M. R. D. "Quantitative EPR study on free radicals in the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants" *Spectrochim. Acta A* v. 58, p. 1293, 2002.

REX, R. W. "Electron Paramagnetic Resonance Studies of Stable Free Radicals in Lignins and Humic Acids" *Nature* v. 188, p. 1185, 1960.

SENESE, N. "Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry" *Adv. Soil Sci.* v. 14, p. 77-130, 1990 .

WITWICKI M., JERZYKIEWICZ M., JASZEWSKI A. R., JEZERSKA J., OŻAROWSKI A. "Influence of Pb(II) ions on the EPR properties of the semiquinone radicals of humic acids and model compounds: high field EPR and relativistic DFT studies" *J. Phys. Chem. A*. v. 113, p. 14115-14122, 2009.

## UTILIZAÇÃO DA FLUORESCÊNCIA 3D E PARAFAC NA ANÁLISE DE EXTRATOS DE ÁCIDOS FÚLVICOS EXTRAÍDOS DE UM SISTEMA LATOSSOLO-ESPODOSSOLO

CLEBER HILÁRIO DOS SANTOS<sup>1</sup>, GUSTAVO NICOLODELLI<sup>2</sup>, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI<sup>3</sup>, RENAN ARNON ROMANO<sup>4</sup>, CAMILA MIRANDA CARVALHO<sup>5</sup>, LADISLAU MARTIN-NETO<sup>3</sup>, PAULINO RIBEIRO VILLAS BOAS<sup>3</sup>, CÉLIA REGINA MONTES<sup>6</sup>, ADOLPHO JOSÉ MELFI<sup>6</sup>, YVES LUCAS<sup>7</sup>, STEPHANE MOUNIER<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Doutorando do PPG Química Analítica e Inorgânica, Instituto de Química de São Carlos - IQSC, Universidade de São Paulo e Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com; <sup>2</sup>Pós-Doutorando, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com; <sup>3</sup>Pesquisador (a) da Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br; martin@cnpdia.embrapa.br; paulinovb@gmail.com; <sup>4</sup>Graduando, Instituto de Física de São Carlos - IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com; <sup>5</sup>Doutoranda, Instituto de Física de São Carlos - IFSC, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, camilamc.mila@gmail.com; <sup>6</sup>Professor (a) Titular do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz e do NUPEGEL, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, crmlauar@usp.br; ajmelfi@usp.br; <sup>7</sup>Universit  de Toulon, PROTEE, La Garde, France, lucas@univ-tln.frmlauar@usp.br; mounier@univ-tln.fr.

**RESUMO:** A Amazônia representa a maior biodiversidade do mundo e representa um reservatório enorme e dinâmico de carbono, não só na biomassa, mas também no solo. A espectroscopia tridimensional de matrizes de fluorescência de excita o-emissão (MEE) tem sido usada com sucesso para avaliar as características da matéria orgânica natural e substâncias húmicas de diversas origens. A MEE é gerada pela obten o de espectros de excita o e de espectros de emissão de uma amostra. O método de PARAFAC possibilitou extrair a contribui o das intensidades de três fluoróforos diferentes para os extratos de ácidos fúlvicos dos solos em estudo. De uma forma geral observou-se uma contribui o mais representativa dos três fluoróforos para os horizontes superficiais (A2 e BA), mas a partir do horizonte Bw2, nota-se um comportamento uniforme ao longo do perfil dos três fluoróforos para o Latossolo Amarelo. Para o Espodosolo Humilúvico houve uma contribui o mais significativa dos três fluoróforos para os horizontes espódicos (Bh e Bhs), e, principalmente para o horizonte de transi o.

**PALAVRAS-CHAVE:** PARAFAC, extratos de ácidos fúlvicos, fluorescência tridimensional, matéria orgânica.

**INTRODU O:** As florestas tropicais são reconhecidas os ecossistemas de maior diversidade de nosso planeta. Dentre elas, a floresta Amazônica com área de 60% da floresta tropical do mundo (Dixon et al., 1994) e equivalente a  $5 \times 10^6$  km<sup>2</sup>, representa a maior biodiversidade do mundo e representa um reservatório enorme e dinâmico de carbono, não só na biomassa, mas também no solo. A matéria orgânica (MO)   um importante constituinte do solo, componente fundamental na qualidade dos sistemas agrícolas em razão do seu conteúdo e qualidade, compondo os fatores mais

importantes que mant m a fertilidade e a sustentabilidade agrícola. A matéria orgânica do solo (MOS)   constituída basicamente de substâncias húmicas (SH) e substâncias não húmicas. As SH, por sua vez, são macromoléculas ou estruturas supramoleculares, com massa molecular e estruturas variáveis. Possuem características físicas e químicas não bem definidas e que podem ser divididos em ácidos húmicos (AH),  cidos fúlvicos (AF) e huminas, com base nas suas características de solubilidade (Stevenson, 1994). Dentre os métodos espectroscópicos utilizados na caracteriza o da MOS, e empregados na avalia o do grau de humifica o, há a espectroscopia de fluorescência por luz UV-Visível, a qual fornece informa o que podem ser usadas para diferenciar e classificar MO natural de acordo com a sua origem, g nese e natureza. Também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades, sendo sensível   presença de metais pesados e contaminantes orgânicos. A espectroscopia tridimensional de matrizes de fluorescência de excita o-emissão (MEE) tem sido usada com sucesso para avaliar as características da matéria orgânica natural e substâncias húmicas de diversas origens (Coble, 1996). A MEE é gerada pela obten o de espectros de excita o e de espectros de emissão de uma amostra, baseando-se na obten o de um espectro tridimensional a partir de vários espectros individuais de emissão. O método de análise de fatores paralelos - PARAFAC é a mais estável e robusta forma de análise e decomposi o espectral aplicada a dados multidimensionais trilinear. O PARAFAC foi utilizado para extrair informa o a partir dos dados clássicos obtidos por MEE. Devido às suas propriedades únicas, a modelagem por PARAFAC proporciona uma decomposi o espectral singular, que é mais facilmente interpretável do que as decomposi es bilineares (Luciani et al., 2009). O objetivo deste trabalho foi utilizar a fluorescência tridimensional

e o algoritmo de análise de fatores paralelos – PARAFAC na caracterização dos extratos de ácidos fúlvicos (EAF) obtidos a partir de um sistema latossolo-espodossolo.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foi estudado, por meio de uma topossequência, um sistema Latossolo-Espodossolo desenvolvido a partir de rochas granito gnáissicas do embasamento cristalino. As amostras foram coletadas em São Gabriel da Cachoeira, estado do Amazonas. Dois perfis de solo: Espodossolo Humilúvico (P1) no topo e Latossolo Amarelo (P2) na meia encosta da topossequência foram descritos e amostrados em um total de dezoito amostras (Ishida, 2010). Experimentos de absorção de radiação no UV-Visível foram realizados, a fim de se efetuar as diluições necessárias de todos os extratos de ácidos fúlvicos com  $\text{NaHCO}_3$   $0,05 \text{ Mol L}^{-1}$  até que a absorção em  $254 \text{ nm}$  fosse menor que  $0,3$  (u.a.), para evitar o efeito de reabsorção (mitigação do efeito de filtro interno), (Luciani et al., 2009). Para os extratos que apresentaram absorção em  $254 \text{ nm} < 0,3$  (u.a.) e que não foram necessárias as diluições com  $\text{NaHCO}_3$   $0,05 \text{ M}$ , fez-se a correção por 2 (diluição por 2), que na literatura é chamada de diluição controlada (Noirtin, 2010). As medidas foram realizadas na região de  $190$  a  $800 \text{ nm}$  para todos os extratos, utilizando o  $\text{NaHCO}_3$   $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  como referência. Após o preparo das diluições dos EAF realizadas, os espectros de fluorescência de excitação-emissão (3D) dos EAF foram medidos utilizando-se o espectrômetro de luminescência Perkin Elmer modelo LS-50B pertencente a Embrapa Instrumentação. A abertura das fendas de entrada e de saída foi  $10 \text{ nm}$  e a velocidade de varredura foi de  $500 \text{ nm/min}$ . Os espectros MEE foram adquiridos no intervalo de varredura entre  $240$  a  $700 \text{ nm}$  para emissão e  $220$  a  $510 \text{ nm}$  para excitação. Foram obtidos com filtro de  $290 \text{ nm}$ , incremento de excitação de  $10 \text{ nm}$  totalizando  $30$  varreduras. O PARAFAC foi utilizado para extrair informações a partir dos dados

clássicos obtidos pela espectroscopia de fluorescência tridimensional, possibilitando identificar a contribuição das intensidades dos fluoróforos mais representativos dos EAF.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os resultados de todas as diluições realizadas para os extratos de ácidos fúlvicos do Espodossolo Humilúvico e Latossolo Amarelo com  $\text{NaHCO}_3$  até a concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

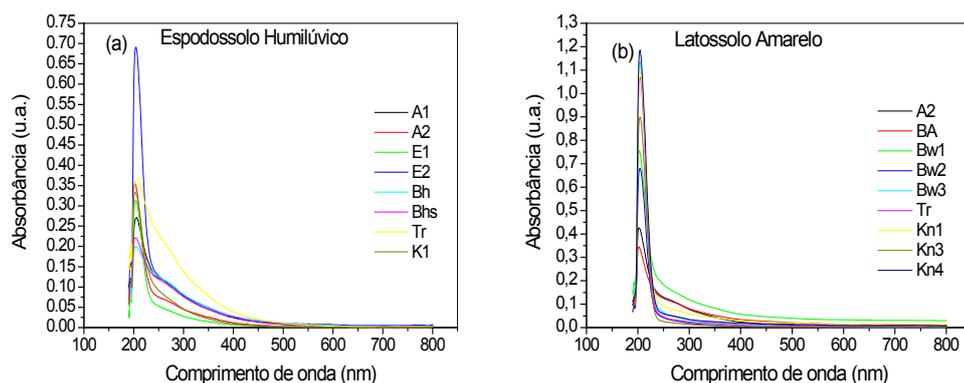
**Tabela 1.** Diluição dos extratos de ácidos fúlvicos das amostras do Perfil P1 (Espodossolo Humilúvico) utilizando  $\text{NaHCO}_3$   $0,05 \text{ M}$ .

Horizonte/Camada	Profundidade (cm)	Profundidade de coleta (cm)	Número de Diluições (vezes)
A1	0 – 5	5	20
A2	5 – 30	15	6
E1	30 – 180	130	2
E2	180 – 202,5	182	2
Bh	202,5 – 204	204	40
Bhs	204 – 214	214	40
Transição	214 – 245	227	60
K1	245 – 290	252	8
K2	290+	313	2

**Tabela 2.** Diluição dos extratos de ácidos fúlvicos das amostras do Perfil P2 (Latosso Amarelo) utilizando  $\text{NaHCO}_3$   $0,05 \text{ M}$ .

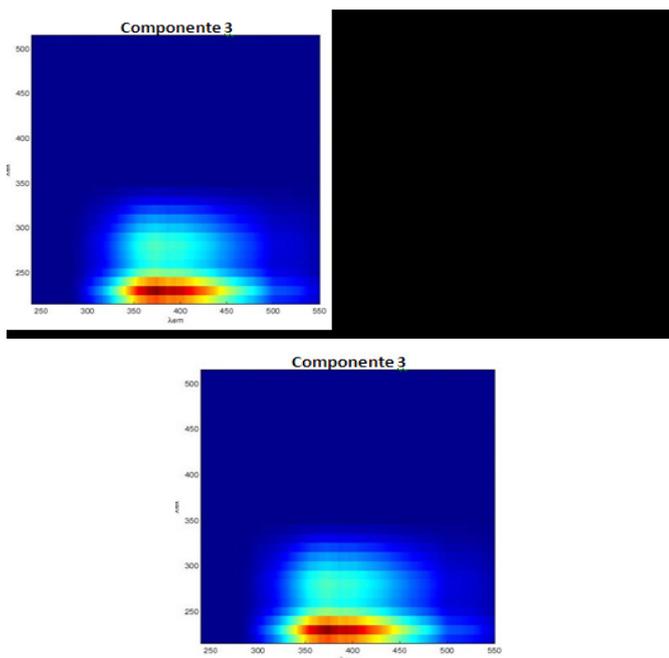
Horizonte/Camada	Profundidade (cm)	Profundidade de coleta (cm)	Número de Diluições (vezes)
A2	10 – 20	15	10
BA	20 – 30	25	10
Bw1	30 – 60	45	2
Bw2	60 – 90	70	2
Bw3	90 – 120	105	2
Transição	120 – 210	160	2
Kn1	210 – 250	230	2
Kn3	320 – 380	340	2
Kn4	380+	395	2

Os espectros de absorção de radiação no UV-Vis na região de  $190$  a  $800 \text{ nm}$  dos EAF do Espodossolo Humilúvico e Latossolo Amarelo são mostrados na Figura 1.



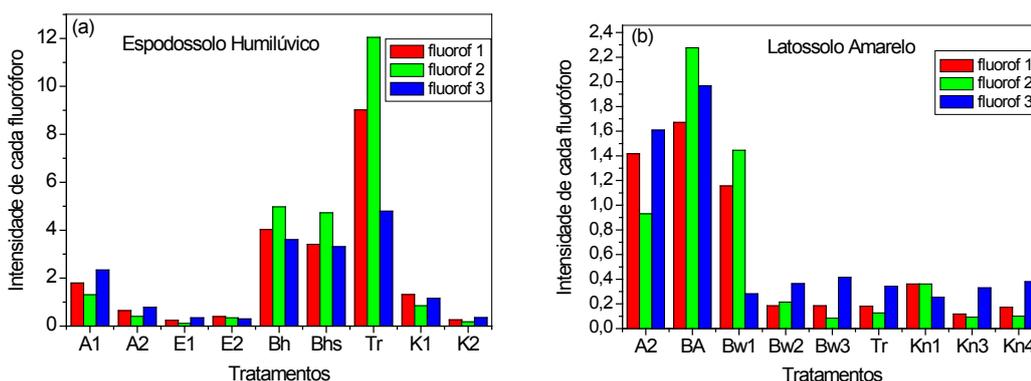
**Figura 1.** Espectros de absorção de radiação no UV-Vis obtidos para os extratos de ácidos fúlvicos do (a) Espodossolo Humilúvico, (b) Latossolo Amarelo, nos perfis de amostragem.

Observou-se nos espectros de absorção de radiação no UV-Vis (Figura 1) após a realização de todas as diluições necessárias, a absorção em 254 nm foi menor que 0,3 (u.a.). Essa correção foi necessária para minimizar o efeito de reabsorção (mitigação do efeito de filtro interno) nos EAF durante as análises dos mesmos extratos por fluorescência de luz UV-Visível, reduzindo assim, a reabsorção de fluoróforos que poderia interferir nas análises dos espectros de fluorescência obtidos no modo MEE. Os espectros de fluorescência no modo MEE obtidos para os extratos de ácidos fúlvicos e tratados com o método matemático PARAFAC, permitiram identificar a contribuição das intensidades de três fluoróforos (Figura 2), com diagnóstico de consistência do tensor núcleo (CORCONDIA) de 85,8%, parâmetro importante que tem sido usado com eficiência para a escolha do número de fatores a serem utilizados para a decomposição.



**Figura 2.** Fluoróforos 1, 2 e 3 obtidas pelo método PARAFAC e descritivos da fluorescência tridimensional (3D) dos EAF para o Espodossolo Humilúvico e Latossolo Amarelo.

O fluoróforo 1 (255/380-460 nm) é típico das componentes do tipo A (Coble, 1996) e associadas aos ácidos fúlvicos (grupos de fluoróforos mais simples). O fluoróforo 2 é composto por dois picos não-separados de excitação diferente. Um pico com comprimento de onda dominante próximo a (350/400-450 nm) e o outro variando (275/400-500 nm), que corresponde às componentes do tipo C (Coble, 1996) e é usualmente associado aos ácidos fúlvicos (grupos de fluoróforos mais complexos). O fluoróforo 3, com comprimentos de onda de excitação de 250 nm e de emissão de 375 nm, corresponde as componentes do tipo proteína (Coble, 1996). Os resultados mostraram uma contribuição mais significativa dos três fluoróforos para os horizontes espódicos (Bh e Bhs), e, principalmente para o horizonte de transição (Tr) para o Espodossolo Humilúvico (Figura 3 (a)). Para as camadas superiores até o horizonte Bh, nota-se pouca diferença entre as contribuições dos fluoróforos, fato também observado nos horizontes inferiores argilosos (K1 e K2). A partir do horizonte Bh, ocorre um aumento da contribuição dos fluoróforos, e, uma hipótese seria que a matéria orgânica, pouco humificada oriunda das camadas superficiais, se acumula no horizonte de transição, que é uma característica do processo de podzolização, a MO ser transportada dos horizontes superficiais para os horizontes espódicos (iluviação), onde precipitam. Para o Latossolo Amarelo observou-se uma contribuição mais significativa dos três fluoróforos para os horizontes superficiais (A2 e BA), destacando-se o horizonte BA. A partir do horizonte Bw1, nota-se uma contribuição mais representativa dos fluoróforos 1 e 2 (associados aos ácidos fúlvicos), enquanto o fluoróforo 3 (proteína) apresenta um comportamento uniforme ao longo do perfil. O mesmo comportamento uniforme foi observado para os fluoróforos 1 e 2 do horizonte Bw2 até os horizontes inferiores (Kn1, Kn3 e Kn4).



**Figura 3.** Contribuições à fluorescência dos fluoróforos 1, 2 e 3 dos EAF do (a) Espodossolo Humilúvico, (b) Latossolo Amarelo, nos perfis de amostragem.

**CONCLUSÕES:** O método de PARAFAC possibilitou extrair a contribuição das intensidades dos três fluoróforos mais representativos, com CORCONDIA de 85,8% para os extratos dos ácidos fúlvicos dos solos em estudo. De uma forma geral observou-se uma contribuição mais representativa dos três fluoróforos para os horizontes superficiais (A2 e BA), mas a partir do horizonte Bw2, nota-se um comportamento uniforme ao longo do perfil para os três fluoróforos. Para o Espodossolo Humilúvico houve uma contribuição mais significativa dos três fluoróforos para os horizontes espódicos (Bh e Bhs), e, principalmente para o horizonte de transição.

**AGRADECIMENTOS:** CAPES pela bolsa concedida, Embrapa Instrumentação, Instituto de Química de São Carlos – USP, FAPESP (11/03250-2).

## REFERÊNCIAS

COBLE, P.G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix-spectroscopy. **Mar. Chem.** V. 51, n. 4, p. 325-346, 1996.

DIXON, R.K.; BROWN, S.; HOUGHTON, R.A.; SOLOMON, A.M., TREXLER, M.C.; WISNIEWSKI, I .J. Carbon pools and flux of global forest ecosystems, **Science**, New York. v. 263, p. 185 - 290, 1994.

ISHIDA, D. A. **Caracterização e gênese de solos e de depósito de caulim associado, São Gabriel da Cachoeira – AM.** 2010. 172f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

LUCIANI, X.; MOUNIER, S.; REDON, R.; BOIS, A. A simple correction method of inner filter effects affecting FEEM and its application to the PARAFAC decomposition. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 96, p. 227-238, 2009.

NOIRTIN, E.L.R. **Caracterização da matéria orgânica de solo irrigado com efluente de estação de tratamento de esgoto.** 2010. 113f. Tese (Doutorado em Geoquímica e Geotectônica) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction.** New York: Wiley Interscience, 1994. 443 p.



## EXTRACTED HUMIC ACID DOES NOT REPRESENT THE COMPOSITION OF SOIL ORGANIC MATTER BOUND TO CLAY

Paul R. Bloom<sup>1</sup>, Sofia Oufqir<sup>2</sup>, Brandy M.Toner<sup>3</sup>, Patrick A. Hatcher<sup>4</sup>

1. Department of Soil, Water, and Climate, University of Minnesota, 1991 Upper Buford Circle St. Paul, MN 55108, USA, prb@umn.edu; 2. Department of Soil, Water, and Climate, University of Minnesota, 1991 Upper Buford Circle St. Paul, MN 55108, USA, and Department of Chemistry, Faculty of Science, University Mohammed V-Agdal, 4 Ibn Battouta Ave, Rabat, Morocco, oufqi001@umn.edu; 3. Department of Soil, Water, and Climate, University of Minnesota, 1991 Upper Buford Circle St. Paul, MN 55108, USA, toner@umn.edu; 4. Department of Chemistry and Biochemistry, Old Dominion University, 4402 Elkhorn Ave. Norfolk, VA 23529, USA, phatcher@odu.edu

**ABSTRACT:** The objectives of our study were to discern the composition of the soil organic matter (SOM) components bound to soil clays and compare with extracted humic acid (HA) using both cross polarization and direct polarization solid state magic angle spinning NMR and FTIR; to better understand how SOM components associate with 2:1 clays in soils. We concluded that the 2:1 clay minerals in our soil associate with peptides, lipids, and polysaccharides favoring the protection of these normally readily biodegradable fractions relative to the lignin-derived components that represent a large fraction of the extractable HA. Black carbon also constitutes a major component isolated with the clay because the density and particle size of BC is similar to smectitic clays. It is not possible to determine from our data if BC is bound in the humic clay complex CC or not.

**KEYWORDS:** Smectite, clay, soil organic matter, humic acid and black carbon

**INTRODUCTION:** Humic-clay composites (HCC) are recognized to be important soil components because of their influence on sequestration of carbon in soil. Recent evidence suggests that non aromatic components like fatty acids are preferentially associated with clays (Table 1). Laird et al. (2008) also showed that the clay fraction in a prairie mollisol dominated by interstratified smectite-illite contains a large component of black carbon (BC) (Table 1). Our objectives were to discern the composition of the soil organic matter (SOM) components bound to soil clays and compare with extracted H using both cross polarization and direct polarization solid state magic angle spinning NMR (<sup>13</sup>C CP-MAS and DP-MAS NMR) and Fourier transform IR (FTIR); to better understand how SOM components associate with 2:1 clays in soils.

**MATERIALS AND METHODS:** The HCC and HA were obtained from a prairie soil (Mollisol) formed on Des Moines Lobe glacial till used in corn and soybean production in southwestern Minnesota, with a clay fraction dominated by interstratified smectite-illite. The soil is high in organic C and high in clay (Table 2). A dispersion-sedimentation-siphoning process in distilled water was used to isolate the <2 μm clay fraction. The clay fraction was subjected to density separation combined with ultrasonic dispersion to separate the free organic carbon, soluble and non-soluble, from the sample and to ultimately recover a HCC fraction (whole clay), containing 5.5% organic C. Also, HA was extracted from the soil with NaOH using standard methods.

**Table 1.** Summary of recent studies on SOM fractions associated with clays.

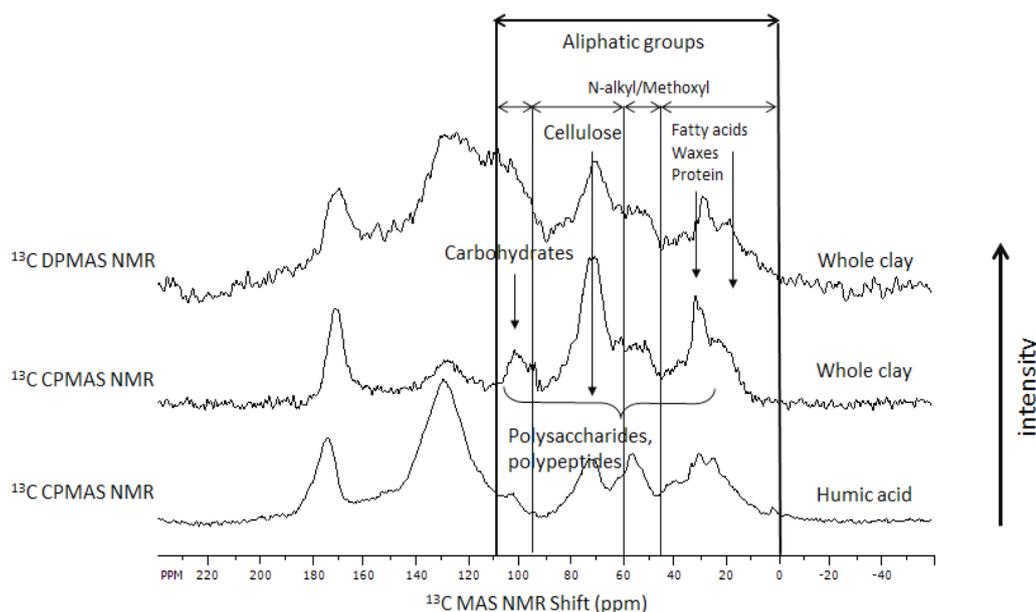
Investigators	Methods	Conclusions
Chefetz et al., 2002	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Particle size fractionation of soil</li> <li>• Thermochemolysis and Pyrolysis GC/MS</li> <li>• CP-MAS <sup>13</sup>C NMR</li> </ul>	Compared to larger particles < 2 μm fraction is relatively enriched with microbial fatty acids but the soil clay contained very significant aromatic C.
Wang and Xing 2005	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sorption of peat HA fro solution</li> <li>• Montmorillonite and kaolinite</li> <li>• Solid and liquid state <sup>13</sup>C NMR</li> </ul>	Aliphatic fractions are preferentially adsorbed and aromatic and polar fractions (carboxyl and phenolic groups) of HA remain in solution
Laird et al., 2008	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Particle size fractionation of smectite-illite soil clay</li> <li>• CP-MAS <sup>13</sup>C NMR</li> </ul>	Coarse clay rich in black carbon and fine clay contains mostly biogenic C but no aromatics

**Table 2.** Characteristics of the soil.

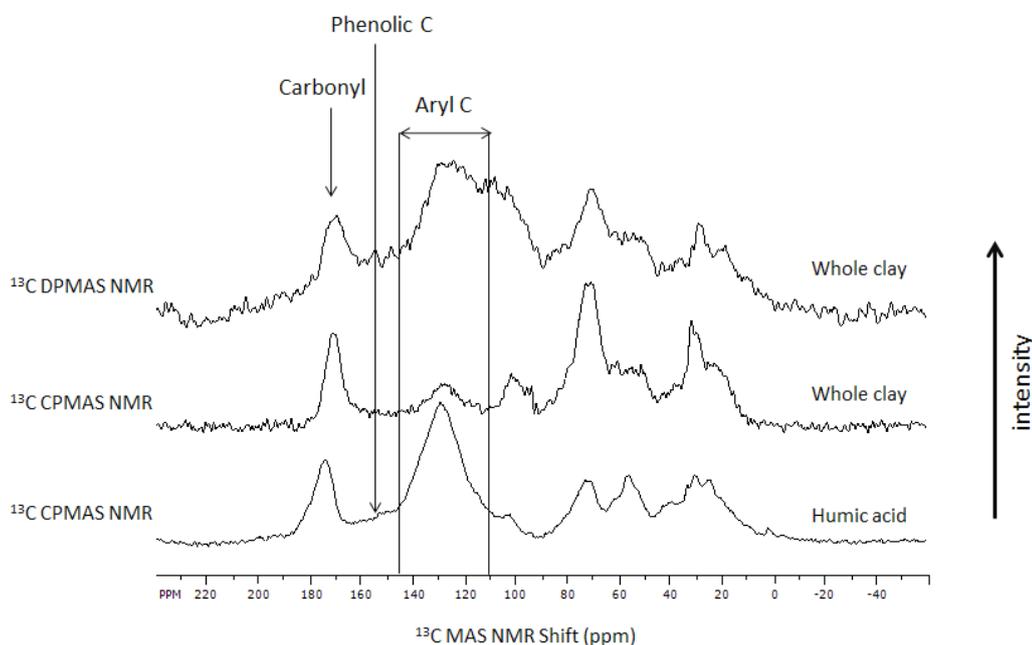
Total Carbon (%)	Particle size distribution (%)		
	Sand	Silt	Clay
3.71	29.9	37.6	32.5

**RESULTS AND DISCUSSION:** The CP-NMR spectra of the HCC fraction suggest that polysaccharides, fatty acids, and polypeptides are the dominant components of SOM bound to the interstratified smectite-illite clay, with only a minor component of aromatic C (Figures 1 and 2). The HCC complex has strong alkyl C-H bands characteristic of fatty acids plus strong C-O bands characteristic of polysaccharides, including the anomeric C band centered at 105 ppm. The aromatic band at 130 ppm is weak and there is little indication of the phenolic C-O band at 150 ppm. However, the

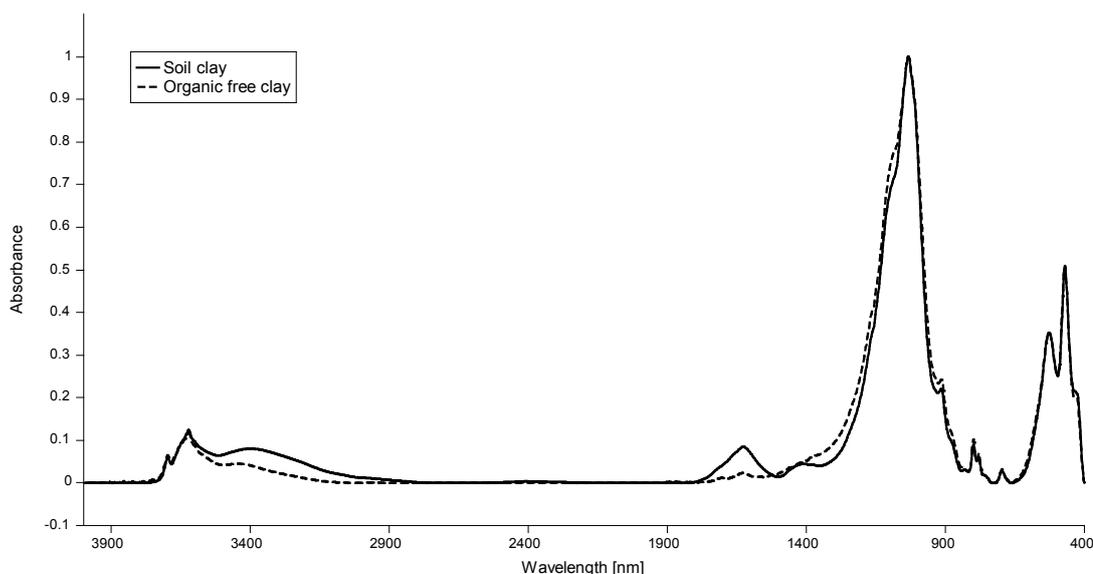
175 ppm carbonyl band characteristic of amide or carboxylate acids is strong. In contrast, the HA extracted from the soil has a large aromatic peak, with weaker alkyl C-H and carbohydrate bands and there is an identifiable, but weak, peak for phenolic C-O. The DP-MAS spectrum of HCC shows large enhancement of aromatic C consistent with BC (Figure 2). Cross polarization is ineffective in detecting much of the graphitic C in BC but direct polarization will detect graphitic C. The FTIR results for the organic free clay and HCC (largely Ca saturated) show that the predominant bands are due to the clay. However the HCC shows a band centered at about 1625  $\text{cm}^{-1}$  consistent with either the amide I band of peptides or carboxylate salts (Figure 3).



**Figure 1.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS and DP-MAS NMR spectra of the whole soil sample compared to  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum of the extracted humic acid with identification of aliphatic groups.



**Figure 2.**  $^{13}\text{C}$  CP-MAS and DP-MAS NMR spectra of the whole clay (HCC) sample compared to  $^{13}\text{C}$  CP-MAS NMR spectrum of the extracted humic acid with identification of aromatic, phenolic and carbonyl bands.



**Figure 3.** FTIR spectra of soil clay sample compared to organic-free clay.

**CONCLUSIONS:** We conclude that the 2:1 clay minerals in our soils associate with peptides, lipids, and polysaccharides favoring the protection of these normally readily biodegradable fractions relative to the lignin-derived phenolic components in extracted HA. Black carbon also constitutes a major component isolated with the clays because the density and particle size of BC is similar to smectitic clays. It is not possible to determine from our data if BC is bound in the HCC or not.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** We gratefully acknowledge the Physical Chemistry of Materials and Nanomaterials Laboratory of Mohammed V University, Agdal Rabat, for financing the FTIR spectroscopy analyses at the National Center of Scientific and Technical Research in Morocco.

## REFERENCES

- CHEFETZ, B.; TARCHITZKY, J.; DESHMUKH, P. A.; HATCHER, G. P., CHEN, Y. Structural characterization of soil organic matter and humic acids in particle-size fractions of an agricultural soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.66, p.129–141, 2002.
- LAIRD, A. D.; CHAPPELL, A. M.; MARTENS, A. D.; WERSHAW, L. R.; THOMPSON, M. Distinguishing black carbon from biogenic humic substances in soil clay fractions. *Geoderma*, Vicksburg, v.143, p.115–122, 2008.
- WANG, K. AND XING, B. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals. *J. Environ. Qual.*, Madison, v.34, p.342–349, 2005.

# Poster



## APLICAÇÃO DE FERRAMENTAS QUIMIOMÉTRICAS NO ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICA E ESPECTROSCÓPICA DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAS

LARISSA MACEDO DOS SANTOS<sup>1</sup>, NATHALIE MERLIN<sup>2</sup>, BARBARA ARRUDA NOGUEIRA<sup>2</sup>, VANDERLEI APARECIDO DE LIMA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Química, Professora, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, lmacedos@yahoo.com.br;

<sup>2</sup>Química, Aluna de Iniciação Científica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, nathi.merlin@gmail.com, babi\_sianeza@hotmail.com; <sup>3</sup>Química, Professor, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, PR, valima66@gmail.com

**RESUMO:** Os resíduos gerados, por atividades como a avicultura e a bovinocultura, podem ser reutilizados, a fim de se minimizar os problemas ambientais decorrentes do descarte indevido na natureza. Contudo, para que estes resíduos possam ser reaproveitados de maneira segura, faz-se necessária a avaliação por meio de análises microbiológicas e químicas. Dentre as análises químicas destacamos a determinação dos teores de nutrientes, contaminantes e matéria orgânica, as quais geram uma quantidade grande de dados. Deste modo, a fim de facilitar a interpretação dos resultados gerados por meio das análises químicas e espectroscópicas sugere-se o emprego de ferramentas estatísticas, as quais visam fornecer informações complementares sobre o conjunto de dados. Deste modo, este trabalho teve como objetivo empregar ferramentas estatísticas, análise de componentes principais e análise hierárquica de agrupamentos, na caracterização dos resultados obtidos através das análises químicas e espectroscópicas de resíduos agroindustriais.

**PALAVRAS-CHAVE:** cama de frango, esterco bovino, infravermelho, análise multivariada

**INTRODUÇÃO:** O emprego de várias técnicas para caracterizar as amostras pode gerar rapidamente uma grande quantidade de dados. Deste modo, métodos quimiométricos podem ser usados para tratar adequadamente e analisar esses dados, pois eles permitem maior extração de informações a partir dos dados obtidos por meio de técnicas químicas e espectroscópicas (Sena et al., 2000). Um dos métodos quimiométricos mais importantes de exploração de dados é a análise de componentes principais (PCA) (Malinowski, 1991), a qual se baseia nas correlações entre variáveis. PCA é uma metodologia exploratória que procura encontrar semelhanças ou diferenças entre as amostras em um conjunto de dados (Panero e da Silva, 2008), é usada para visualizar uma n-dimensional a partir do conjunto de dados em um menor número de dimensões chamado a princípio de componentes

(PCs), que representam combinações de variáveis que descrevem a variação máxima do conjunto de dados (Kemsley, 1996). Além da PCA existem outras ferramentas quimiométricas, como a análise hierárquica de agrupamentos (HCA), a qual vem sendo utilizadas com frequência na literatura (Santos et al., 2010; Ferreira et al., 2002) a fim de auxiliar na interpretação dos resultados, quando estes são obtidos em grande quantidade. O objetivo deste trabalho foi determinar por meio de ferramentas estatísticas se os resíduos, cama de frango e esterco bovino, diferem entre si, a partir dos teores de N, P, K, Ca, Mg e matéria orgânica e dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

**MATERIAL E MÉTODOS:** As amostras de cama de frango foram coletadas em quatro granjas, localizadas na região sudoeste do Estado do Paraná. Os resíduos nomeados de R1 e R2 são de cama de frango provenientes de duas propriedades localizadas na região rural do município de Coronel Vivida, e os nomeados como R3 e R4 foram coletados em granjas localizadas do município de Pato Branco. A amostra de esterco bovino, nominada de amostra R5, foi coletada em uma propriedade localizada na região rural do município de Coronel Vivida. Todos os resíduos referem-se a amostras compostas, coletadas em vários pontos. Depois de coletadas, as amostras foram secas em estufa a 60°C e posteriormente moídas em moinho de faca do tipo Wile. As análises químicas foram efetuadas no Laboratório de Solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco. Para a determinação dos macronutrientes (N, P, K Ca e Mg), foi empregada a metodologia sugerida por Tedesco et al. (1995). Esta metodologia possibilita que tal determinação seja realizada com uma única digestão envolvendo a mistura composta por H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A quantificação da matéria orgânica foi realizada segundo a metodologia sugerida por Walkley-Black (1934). As amostras de cama de frango e esterco bovino, R1, R2, R3, R4 e R5, foram analisadas por FTIR, espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrometer

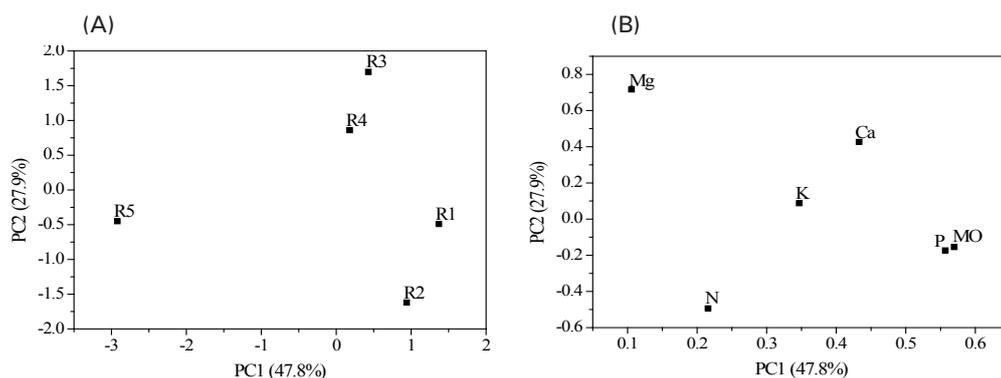
Frontier, pertencente à Universidade Tecnológica Federal do Paraná. As amostras foram compactadas em pastilhas de KBr (1,5 mg de amostra:150 mg de KBr). Os espectros foram obtidos a partir de 64 varreduras no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os resultados obtidos por meio das análises químicas e espectroscópicas foram tratados estatisticamente por meio da análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA), utilizando o software Pirouette versão 4.0 (Infometrix, Seattle, Washington, USA). O pré-processamento dos dados utilizado neste trabalho foi o autoescalamento, onde cada variável é centrada na média e dividida pelo seu desvio padrão.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os resultados obtidos através das análises químicas dos resíduos agroindustriais, cama de frango e esterco bovino, são mostrados na Tabela 1. Os resultados obtidos através do tratamento estatístico envolvendo os resultados das análises químicas dos resíduos agroindustriais (Tabela 1) são mostrados nas Figuras 1A e 1B. Pode-se observar, a partir dos resultados (Tabela 1), que os teores de nutrientes dos resíduos R1, R2, R3 e R4, de cama de frango, diferem significativamente entre si. Resultado este comprovado por meio do tratamento estatístico realizado (Figura 1A), o qual mostra uma clara separação entre os resíduos segundo a PC1 (47,8%) e a PC2 (27,9%). Segundo Oviedo-Rondón (2008), esta variação pode ser resultado de diversos fatores, dentre estes: tipo de material usado para gerar a camada inicial, quantidade de material adicionado entre os lotes de frango, número de lotes que foram criados sobre a cama, mortalidade de frangos, tempo de armazenagem, bem como se o material foi removido entre a saída e a entrada de lotes de novos animais. Além da diferença observada entre amostras de um mesmo tipo de resíduo, também é evidente a diferença no teor de nutrientes quando são comparadas amostras de cama de frango (R1, R2, R3 e R4) com esterco bovino (R5) (Figura 1A). A partir da Figura 1A, é

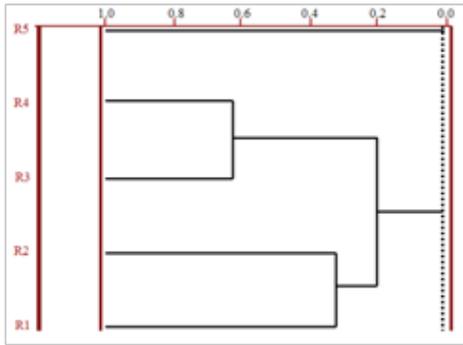
possível observar dois grupos segundo a PC1, um constituído pelos resíduos de cama de frango e outro pelo resíduo de esterco bovino, contudo a PC2 mostra uma melhor separação entre os resíduos de cama de frango. Contudo, segundo a Figura 1B as variações responsáveis pela separação entre os resíduos de cama de frango e esterco bovino foram P, MO e Ca. Pois, ao compararmos os resíduos entre si segundo estas variáveis é possível observar uma clara separação. Corroborando com os resultados obtidos por meio da PCA tem-se o resultado obtido pela HCA (Figura 2), onde se pode observar uma clara separação entre os resíduos, reforçando deste modo a similaridade entre os R1 e R2, os R3 e R4, e a diferença destes com o R5. Os espectros de FTIR para as amostras de resíduos são mostrados na Figura 3. Contudo, a partir dos espectros é difícil inferir com precisão sobre as diferenças entre os resíduos, deste modo fez-se o tratamento estatístico do mesmo por meio de PCA e HCA. Na Figura 4 é apresentado o gráfico de scores para os resultados obtidos por meio de FTIR para o intervalo de onda de 1492 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ . O tratamento estatístico realizado para os resultados de FTIR permitiu separação entre as amostras de resíduos (Figura 4). Contudo, é mostrado neste trabalho apenas os resultados obtidos para o intervalo de onda de 1492 a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , uma vez que foi o que melhor separou os resíduos, e assim a partir deste mais um importante resultado, a determinação da região que melhor separa os resíduos analisados. A razão para o fracionamento do espectro para o tratamento estatístico deve-se ao fato do programa não permitir o tratamento com todos os dados. Apesar de limitante este permitiu observar qual a região do espectro melhor separa os resíduos.

**Tabela 1.** Resultados das análises das amostras de cama de frango (R1, R2, R3 e R4) e esterco bovino (R5).

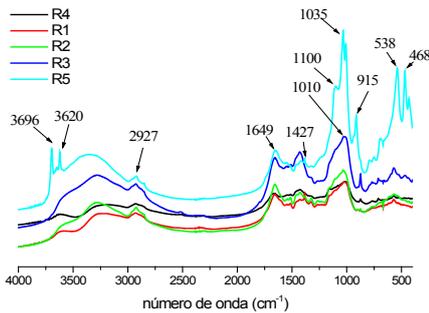
Amostra	N %	P	K	Ca	Mg	MO $\text{g dm}^{-3}$
R1	1,54	1,72	2,71	1,51	0,53	353,81
R2	2,89	1,47	1,87	1,90	0,46	360,51
R3	1,40	1,23	2,29	2,80	1,05	253,30
R4	1,93	1,23	1,74	2,30	1,04	298,86
R5	1,45	0,75	1,74	0,19	0,49	93,81



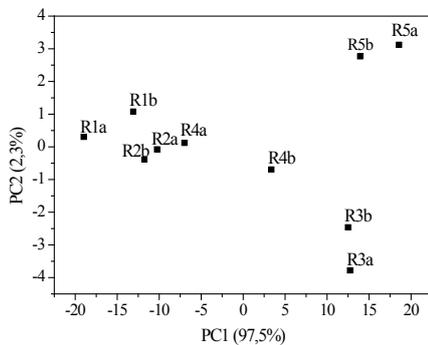
**Figura 1.** Gráfico da análise estatística: PC1 versus PC2 (A) scores (B) loadings, para as amostras de resíduos.



**Figura 2.** Gráfico da análise estatística: HCA para as amostras de resíduos.



**Figura 3 -** Espectro de FTIR das amostras de cama de frango, R1, R2, R3 e R4, e esterco bovino, R5.



**Figura 4.** Gráfico da análise estatística: PC1 versus PC2 scores para as amostras de resíduos, realizadas em duplicata (a e b).

**CONCLUSÕES:** A partir das análises químicas, foi possível observar que as amostras de cama de frango apresentaram teores maiores para todos os nutrientes e também de matéria orgânica quando comparadas com a amostra de esterco bovino, contudo somente após a aplicação de tratamento estatístico foi possível aferir sobre a significância desta diferença e ainda determinar a semelhança dos resíduos entre si. A análise estatística dos resultados obtidos por meio de FTIR permitiu observar diferenças significativas nas características da matéria orgânica dos resíduos e determinar qual a região do espectro foi capaz de aferir melhor sobre esta diferença.

**AGRADECIMENTOS:** Laboratório de Solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelas análises químicas das amostras, UTFPR pela infraestrutura para a realização das análises espectroscópicas, EMATER e Avícola Pato Branco pelas amostras, CNPq pelo apoio financeiro (Processo: 484934/2011-2).

## REFERÊNCIAS

FERREIRA, E. C.; RODRIGUES, S. H. B. G.; FERREIRA, M. M. C.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Análise exploratória dos teores de constituintes inorgânicos em sucos e refrigerantes de uva. *Eclética Química*, 27, p. 77-90, 2002.

MALINOWSKI, E. R. (1991). *Factor analysis in chemistry* (2nd ed.). New York: John Wiley.

OVIEDO-RONDÓN, E. O. Tecnologias para mitigar o impacto ambiental da produção de frangos de corte. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 37, p. 239-252. 2008.

SANTOS, L.M.; SIMOES, M. L.; MELO, W. J.; MARTIN-NETO, L.; PEREIRA-FILHO, E.R. Application of chemometric methods in the evaluation of chemical and spectroscopic data on organic matter from oxisols in sewage sludge applications. *Geoderma*, 155, p.121-127, 2010.

SENA, M. M.; POPPI, R.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do uso de métodos quimiométricos em análise de solos. *Química Nova*, 23, 4, p.547-556, 2000.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análise de solo, planta e outros materiais. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5).

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, v. 37, p. 29-38, 1934.

## CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE SOLOS SOB PLANTIO DE DIFERENTES ESPÉCIES FLORESTAIS

HILBERT BLUM<sup>1</sup>, AMANDA ARAUJO DE FRANÇA<sup>2</sup>, RENATO MARQUES<sup>3</sup>, ANTONIO SALVIO MANGRICH<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Florestal, Doutorando, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, hilbertblum@gmail.com; <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma, Mestranda, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, a.arajodefranca@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Florestal, Professor, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, rmarques@ufpr.br; <sup>4</sup>Químico, Professor, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, mangrich@ufpr.br

**RESUMO:** Análises espectroscópicas têm sido utilizadas nos estudos de substâncias húmicas para determinar o grau de humificação e condensação das moléculas húmicas, bem como identificar grupos funcionais (ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas, etc) (PAIM et al., 1990), destacando-se a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O objetivo deste trabalho é caracterizar espectroscopicamente os ácidos húmicos formados sob diferentes plantios florestais na região de Rio Negro/PR. O presente trabalho foi conduzido na Fazenda Experimental de Rio Negro (PR), onde foram coletadas amostras de solo nas profundidades 0-5 e 5-10 cm sob diferentes plantios florestais. Foram extraídos os ácidos húmicos de cada um desses solos, segundo a metodologia ácido-base, e posteriormente caracterizados por espectroscopia de EPR e FTIR. Em todas as amostras analisadas pode-se observar a linha estreita de radical livre orgânico (RLO ~ 3500G). Verificou-se também a presença de Fe<sup>3+</sup> em domínios diluídos e concentrados, representados pela linha com centro aproximado em 1500G e pela linha larga com centro em 2750 G, respectivamente (Lombardi et al., 2002). O Fe<sup>3+</sup> em domínios concentrados pode ser observado com maior intensidade no tratamento 7, correspondente a Araucária, devido a característica da espécie e ao efeito no *litter* do solo, ou a impureza de matéria orgânica que não foi removida no processo de limpeza. Foram encontrados sinais de Cu<sup>2+</sup> divalente associados a oxigênio e nitrogênio. Em termos agrônômicos e florestais, o cobre divalente formando complexos de campos de ligantes fraco e forte, pode significar que este Cu<sup>2+</sup> apresenta-se disponibilizado às plantas de uma forma mais lábil quando ligado aos oxigênios e também poderá ser uma fonte de Cu<sup>2+</sup> em longo prazo quando ligado aos nitrogênios (Pereira, 2000). Pode-se constatar semelhanças entre os espectros de FTIR de todos os tratamentos, sem mudanças

significativas nas bandas características dos AH. Verifica-se a presença de bandas largas próximas a 3400 cm<sup>-1</sup> associadas ao estiramento OH (ν OH) de grupos fenol ou da H<sub>2</sub>O; observam-se também picos localizados em 2930 e 2850 cm<sup>-1</sup> atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de CH alifático; e picos em 1735-1700 cm<sup>-1</sup> relacionados ao ν C=O de ésteres e cetonas (Pérez et al., 2004). **Os ácidos húmicos formados em solos sob as diferentes espécies** contempladas neste trabalho não se diferem de forma significativa. Podendo ressaltar apenas a maior quantidade de Fe<sup>3+</sup> em domínio concentrado em ácido húmico formado em solo sob plantio de *Araucaria angustifolia*.

**PALAVRAS-CHAVE:** espectroscopia de ressonância paramagnética, infravermelho, grupos funcionais.

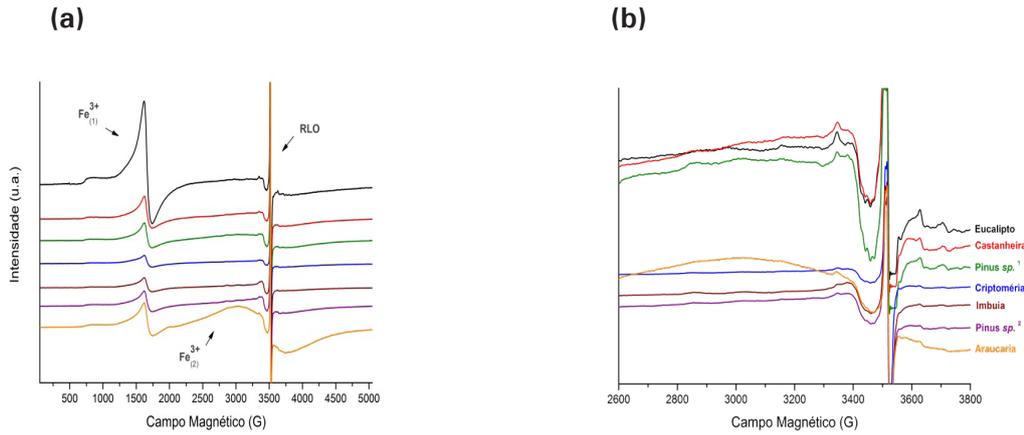
**INTRODUÇÃO:** A caracterização da matéria orgânica do solo, em conjunto com as substâncias húmicas (SH), é de suma importância para o entendimento de diversas relações entre o sistema solo-planta. Estes compostos orgânicos de média a elevada massa molecular são constituídos por estruturas alifáticas e aromáticas, às quais estão ligados aos mais variados grupos funcionais (Stevenson, 1994). Análises espectroscópicas têm sido utilizadas nos estudos dessas substâncias húmicas para determinar o grau de humificação e condensação das moléculas húmicas, bem como identificar grupos funcionais (ácidos carboxílicos, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas, etc) (PAIM et al., 1990), destacando-se a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Dessa forma, ressalta-se a importância de estudos que caracterizem essas SH e avaliem as contribuições da vegetação para a formação e estruturação da matéria orgânica do solo e conseqüentemente das substâncias húmicas. O objetivo deste traba-

lho é caracterizar espectroscopicamente os ácidos húmicos formados sob diferentes plantios florestais na região de Rio Negro/PR.

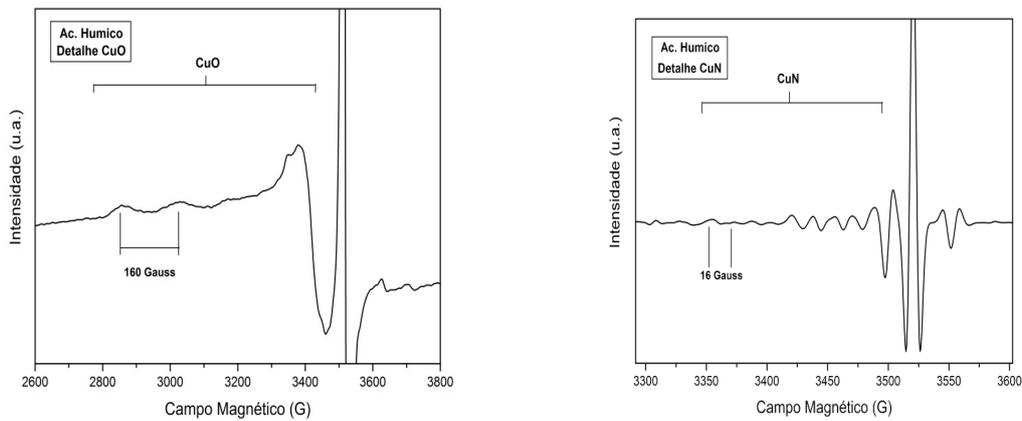
**MATERIAL E MÉTODOS:** O presente trabalho foi conduzido na Fazenda Experimental de Rio Negro (PR), onde foram instalados no início dos anos 60 diversos povoamentos de diferentes espécies florestais, a fim de testar a adaptação destas ao clima da região. Para este estudo foram selecionadas 6 espécies florestais, localizadas em sete povoamentos distintos ao longo do declive, sendo adotados dois talhões compostos com *Pinus* diferenciados pela sua posição topográfica, na seguinte sequência do topo à parte mais baixa no terreno: T1-*Eucalyptus saligna* (eucalipto), T2- *Castanea sativa* (castanheira), T3- *Pinus sp* (pínus), T4- *Cryptomeria japonica* (criptoméria), T5- *Ocotea porosa* (imbuia), T6-*Pinus sp* e T7-*Araucaria angustifolia* (araucária). Foram coletados solo nas profundidades 0-5 e 5-10 cm de cada tratamento e extraídos os ácidos húmicos de cada tratamento segundo a metodologia ácido-base adaptada de Cozzolino e colaboradores (2001). Os tratamentos compostos com *Pinus sp* foram identificados apenas em nível de gênero, denominando-se esses tratamentos como Pínus I e Pínus II. Os ácidos húmicos extraídos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Os espectros de EPR foram registrados em temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker EMX, operando em banda X (9,5 GHz), empregando 100 KHz de frequência e 2G de amplitude de modulação. Para as medidas de FTIR foram utilizadas pastilhas de KBr (99 mg de KBr para 1 mg da amostra) e os espectros foram registrados em um espectrômetro Bomem MB Série 100, na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os espectros de EPR, para o campo magnético de 5000G e de 2600 a 3800G, dos AH extraídos para os tratamentos na profundidade de 0 – 5 cm estão mostrados na Figura 1. Em todas as amostras analisadas pode-se observar a linha estreita de radical livre orgânico (RLO ~ 3500G). Verificou-se também a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios diluídos e concentrados, representados pela linha com centro aproximado em 1500G e pela linha larga com centro em 2750 G, respectivamente (Lombardi *et al.*, 2002). O  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados pode ser observado com maior intensidade no tratamento 7, correspondente a Araucária, devido à característica da espécie e

ao efeito na serapilheira do solo, ou a impureza de matéria orgânica que não foi removida no processo de limpeza. O espectro com campo magnético de 2600 a 3800G evidencia a presença de  $\text{Cu}^{2+}$  em todas as amostras, sendo mais facilmente identificado nos tratamentos 1, 2 e 3. Os espectros dos campos magnéticos de 5000G e de 2600 a 3800G para os tratamentos na profundidade de 5 – 10 cm foram muito semelhantes aos de profundidade 0 - 5 cm e por isso não foram mostrados. Na figura 2, o detalhamento do tratamento 1 foi feito para demonstrar a interação do  $\text{Cu}^{2+}$ -O devido a presença de 4 linhas entre 2700 e 3300G. Pode-se observar também a interação do  $\text{Cu}^{2+}$ -N, devido a presença de 9 linhas entre 3300 e 3460 G, no espectro de EPR em 2ª derivada (Senesi, 1990). Em termos agronômicos e florestais, o cobre divalente formando complexos de campos de ligantes fraco e forte, pode significar que este  $\text{Cu}^{2+}$  apresenta-se disponibilizado às plantas de uma forma mais lábil quando ligado aos oxigênios e também poderá ser uma fonte de  $\text{Cu}^{2+}$  em longo prazo quando ligado aos nitrogênios (Pereira, 2000). A tabela 1 apresenta os parâmetros de EPR: densidade de spins ( $\text{spins g}^{-1}$ ), fator g e largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ). Os valores do fator g ~ 2,0035 para a maior parte das amostras analisadas, indicam a presença do RLO a meia distância de átomos de oxigênio e carbono, pertencentes a cadeias de anéis aromáticos (Mangrich *et al.*, 2013). Todas as amostras apresentaram densidades de spin semelhantes, com teores de RLO relativamente altos de  $10^{17}$  spins  $\text{g}^{-1}$  (Senesi & Schnitzer, 1997). Os espectros de FTIR dos AH nos diferentes tratamentos e profundidades estão mostrados na figura 3. Podem-se constatar semelhanças entre os espectros de todos os tratamentos, sem mudanças significativas nas bandas características dos AH. Verifica-se a presença de bandas largas próximas a  $3400 \text{ cm}^{-1}$  associadas ao estiramento OH (v OH) de grupos fenol ou da  $\text{H}_2\text{O}$ ; observam-se também picos localizados em 2930 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  atribuídos ao estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, de CH alifático; e picos em 1735-1700  $\text{cm}^{-1}$  relacionados ao v C=O de ésteres e cetonas (Pérez *et al.*, 2004). O pico localizado em 1650  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associado às vibrações estruturais de grupos  $\text{COO}^-$  e em 1230  $\text{cm}^{-1}$  ao v C-O de carboidratos, alcoóis e ésteres. Pode-se observar, em todos os espectros, os picos característicos da caulinita entre 3700-3600  $\text{cm}^{-1}$  e, em baixa intensidade, os picos atribuídos às vibrações Si-O, localizados em 1305  $\text{cm}^{-1}$ , provenientes de impurezas de argilas que não foram completamente removidas durante o processo de purificação (Polak *et al.*, 2005).



**Figura 1.** (a) Espectros de EPR 500- 5000 G e (b) 2600-3800 G dos AH nos diferentes tratamentos para os solos em profundidade 0-5 cm.  $Fe_{(1)}^{3+}$  refere-se ao  $Fe^{3+}$  em domínios diluídos e  $Fe_{(2)}^{3+}$ , ao presente em domínios concentrados.



**Figura 2.** Espectros de EPR de AH do solo do tratamento 1, correspondente ao Eucalipto, detalhando a interação do  $Cu^{2+}$ -O e  $Cu^{2+}$ -N.

**Tabela 1.** Parâmetros de EPR dos AH extraídos dos solos florestais.

Amostra	$\Delta H_{pp}$ (G)	fator-g	spin/g
Profundidade 0-5cm			
T1	4,69	2,0035	$1,5 \times 10^{17}$
T2	4,43	2,0035	$2,9 \times 10^{17}$
T3	4,47	2,0035	$3,0 \times 10^{17}$
T4	4,30	2,0035	$2,9 \times 10^{17}$
T5	4,48	2,0035	$3,7 \times 10^{17}$
T6	4,48	2,0034	$1,9 \times 10^{17}$
T7	4,64	2,0033	$6,8 \times 10^{16}$
Profundidade 5-10cm			
T1	4,30	2,0035	$3,23 \times 10^{17}$
T2	4,38	2,0035	$5,43 \times 10^{17}$
T3	4,34	2,0034	$2,63 \times 10^{17}$
T4	4,43	2,0034	$3,65 \times 10^{17}$
T5	4,64	2,0035	$4,78 \times 10^{17}$
T6	4,37	2,0033	$2,75 \times 10^{17}$
T7	4,75	2,0033	$1,27 \times 10^{17}$

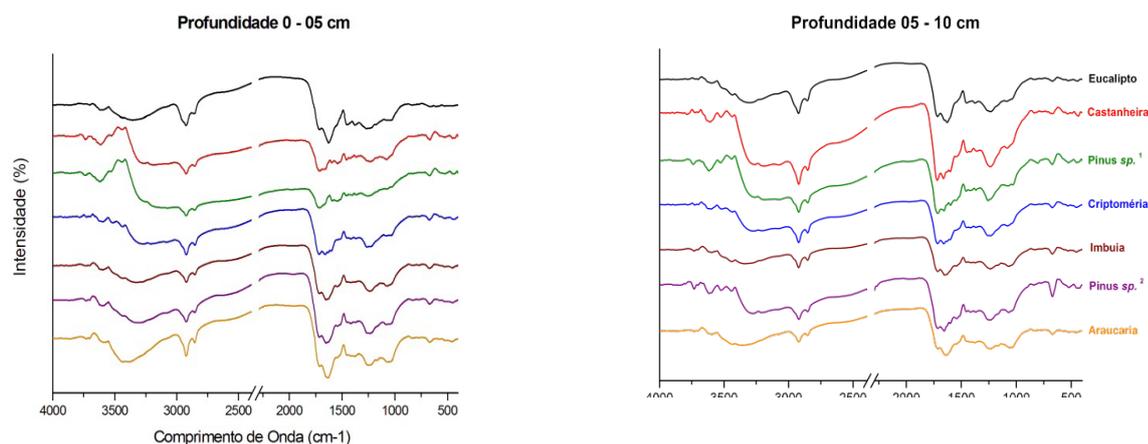


Figura 3. Espectros de FTIR dos AH nos diferentes tratamentos, nas profundidades de 0 a 5 cm e de 5 a 10 cm.

**CONCLUSÕES:** Os ácidos húmicos formados em solos sob as diferentes espécies contempladas neste trabalho não se diferem de forma significativa. Podendo ressaltar apenas a maior quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  em domínio concentrado em ácido húmico formado em solo sob plantio de *Araucária angustifolia*.

**AGRADECIMENTOS:** Ao LABPPAM/DQ Universidade Federal do Paraná onde foram feitas as análises espectroscópicas deste trabalho.

## REFERÊNCIAS

COZZOLINO, A.; CONTE, P. & PICCOLO, A. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy, keto, and sulfonic acids. *Soil Biol. Biochem.*, 33:563-571, 2001.

LOMBARDI, K. C.; GUIMARÃES, J.L.; MANGRICH, A.S.; MATTOSO, N.; ABBATE, M.; SCHREINER, V.H., WYPYCH, F. Structural and morphological characterization of the PP0559 kaolinite from the brazilian amazon region. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.13, n. 2, p. 270-275, 2002.

MANGRICH, A. S., ANGELO L. C., MANTOVANI K. M. Biochar Produced from Chemical Oxidation of Charcoal. *Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment*, Springer Netherlands, XXXII, 1149 p, 2013.

PAIM, S. et al. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. *Biology and Fertility of Soils*, v.10, p.72-76, 1990.

PEREIRA, B. F.; Caracterização Química, Térmica e Espectroscópica de Húmus produzidos na Região de Curitiba – PR. **Dissertação de Mestrado**. Departamento de Ciência do Solo. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. p. 98. 2000.

PEREZ, M.G.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S.C., NOVOTNY, E.H., MILORI, D.M.B.P.; BAGNATO, V.S.; COLNAGO, L.A.; MELO, W.J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. *Geoderma*, 118, p. 181-190, 2004.

POLAK, J.; SULKOWSKI, W.W.; BARTOSZEK, M.; PAPIEZ, W. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic acid extracted from sewage sludge. *Journal of Molecular Structure*, p. 983-989, 2005.

SENESI, N. Applications of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. *Advances in Soil Science*, v. 14, p. 77-130, 1990.

SENESI, N., SCHNITZER, M. Effects of pH, reaction-time, chemical reduction and irradiation on ESR spectra of fulvic acid. *Soil Science*, v. 123, n. 4, p. 224-234, 1997.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 4th Edn., John Wiley and Sons, 510p., UK, 2005.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry. Genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York, John Wiley, 496p., 1994.

## AVALIAÇÃO DO GRAU DE HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA USANDO ESPECTROSCOPIA DE PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS)

RENAN ARNON ROMANO<sup>1</sup>, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI<sup>2</sup>, CLEBER HILÁRIO DOS SANTOS<sup>3</sup>, GUSTAVO NICOLODELLI<sup>4</sup>, ALINE SEGNINI<sup>5</sup>, ALFREDO AUGUSTO PEREIRA XAVIER<sup>6</sup>, PEDRO LUIS OTAVIANI JUNIOR<sup>7</sup>, PAULINO RIBEIRO VILLAS-BOAS<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Bacharelado em Física, Graduando, Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos-SP, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, renan.romano@gmail.com; <sup>2</sup>Bacharel em Física, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br; <sup>3</sup>Bacharel em Química, Doutorando em Química Analítica, Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos-SP, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, cleberhilario@gmail.com; <sup>4</sup>Bacharel em Física, Pós-Doutorando, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, gunicolodelli@hotmail.com; <sup>5</sup>Bacharel em Química, Pós-Doutoranda, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, aline@hotmail.com; <sup>6</sup>Bacharel em Química, Mestrando em Química Analítica, Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos-SP, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, alfredoxavier@iqsc.usp.br; <sup>7</sup>Bacharel em Química, Graduando, Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, pedrootaviani@hotmail.com <sup>8</sup>Bacharel em Física Computacional, Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, paulino.villas-boas@embrapa.br

**RESUMO:** Nos últimos anos o estudo de solos tem ganhado grande destaque devido às crescentes preocupações com as mudanças climáticas globais. Além de ser o terceiro maior reservatório de carbono (C) da Terra, o solo está diretamente relacionado com a reciclagem de C e pode contribuir para a redução de gases de efeito estufa na atmosfera se corretamente manejado. Por esta razão, compreender a sua composição é fundamental. O solo é composto de minerais, ar, água e matéria orgânica. Esta última influencia diretamente na qualidade do solo, já que é composta de estruturas estáveis e lábeis de C, além de nutrientes. As substâncias húmicas são a parte mais recalcitrante da matéria orgânica, i.e., possuem elevado grau de humificação. Visando excluir a etapa de extração das substâncias húmicas e a preparação da amostra em solução, a técnica de espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS) tem se mostrado promissora, já que com uma medida rápida e sem geração de resíduos há possibilidade de não só estimar o grau de humificação, como também identificar outros nutrientes ou contaminantes. Este trabalho avaliou o grau de humificação da matéria orgânica utilizando a técnica LIBS e comparou os resultados com a técnica de referência de fluorescência induzida por laser (LIFS). O coeficiente de correlação entre as técnicas foi de 0,92 na etapa de calibração, e de 0,85 para a validação, indicando assim que a técnica tem grande potencial de expansão para outras caracterizações. Além disso, a técnica tem potencial para gerar mapas de propriedades físicas e químicas de solos.

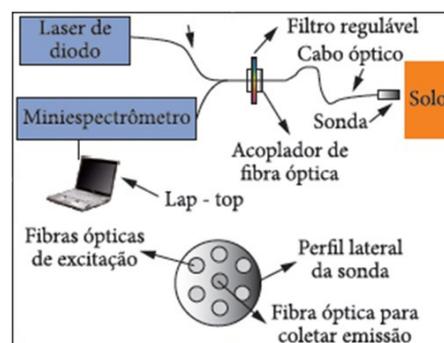
**PALAVRAS-CHAVE:** Grau de humificação, solos inteiros, espectroscopia de plasma induzido por laser.

**INTRODUÇÃO:** O solo é formado em decorrência de ações combinadas de diversos processos químicos, físicos e biológicos que nele ocorrem (Goldberg and Machail, 2006). O solo fornece às plantas, entre outros elementos, nutrientes que são essenciais para completarem seus ciclos de vida. Grande parte destes nutrientes advém da matéria orgânica, esta consiste de uma mistura de produtos animais e vegetais em vários estados de decomposição, resultantes da degradação química, biológica e da atividade sintética dos microrganismos (Stevenson, 1994) (Schnitzer, 1982). A matéria orgânica do solo (MOS) possui diversas propriedades importantes para a qualidade do solo. A sua porção mais recalcitrante é composta pelas substâncias húmicas, as quais são importantes para a fertilidade e para o armazenamento de carbono no solo. Assim, no contexto das mudanças climáticas globais, o grau de humificação da MOS é um dado importante, pois se correlaciona com a reciclagem e a estabilidade do carbono no solo. O objetivo deste estudo foi validar um modelo gerado para a determinação do grau de humificação da matéria orgânica de solos inteiros através de espectroscopia de plasma induzido por laser (LIBS, acrônimo do inglês *laser induced breakdown spectroscopy*), adotando como referência a técnica de fluorescência induzida por laser (LIFS, acrônimo do inglês *laser induced fluorescence spectroscopy*).

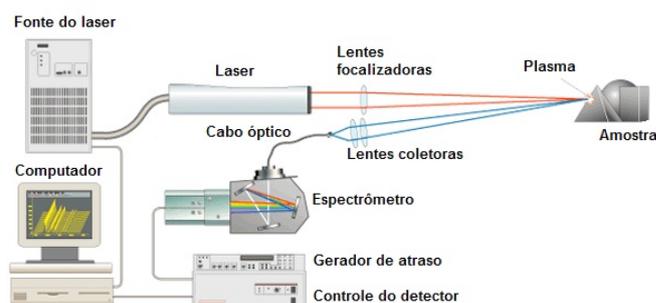
**MATERIAL E MÉTODOS:** O solo estudado é proveniente da cidade de São Carlos-SP. São áreas de pastagens com diferentes tipos e irrigação e lotação e uma área de controle denominada floresta estacional semidecidual. As amostras foram coletadas em seis horizontes, desde a superfície até 1m de profundidade, num total de 240 amostras. O sistema LIFS portátil (Figura 1), utilizado como técnica de referência na determinação do grau de humificação, é constituído por um laser de diodo emitindo em 405 nm, com potência máxima de 50 mW, acoplado a um cabo óptico composto por seis fibras ópticas que excitam a amostra e uma fibra óptica central que coleta o sinal de fluorescência do solo. A fluorescência e a reflectância da amostra são conduzidas pela sonda, atravessam um filtro que atenua o sinal de reflectância e atingem um miniespectrômetro de alta sensibilidade. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um conjunto de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtém-se o espectro de fluorescência, e, através dele, o grau de humificação da MOS que é definido como a razão entre a área sob a curva espectral normalizada e o teor de carbono da amostra (Milori, et al. 2006). A técnica LIBS (Figura 2) consiste em analisar o espectro de emissão do plasma gerado por pulsos de laser de alta energia. Para tal aplicação, utiliza-se um laser pulsado emitindo em 1064 nm com alta potência de pico (da ordem de 1,0 GW cm<sup>-2</sup>) para criar uma ruptura no material a ser investigado. Essa ruptura é responsável pela quebra das ligações moleculares e ligações eletrônicas do material, dando origem aos átomos e íons. Os mecanismos de deposição e dissipação da energia fornecida pelo pulso do laser são estritamente dependentes das propriedades químicas da amostra (Sacchi, 1991) (Ferioli and Buckley, 2006). Como o grau de humificação da MOS é uma combinação de diversas frações químicas e estruturas estáveis do solo, utilizou-se para geração do modelo toda faixa espectral LIBS resolvida pelo espectrômetro (188nm-960nm). Os espectros foram então normalizados pela respectiva área, a fim de padronizar e possibilitar comparações entre eles. As amostras foram divididas de forma aleatória em dois conjuntos, um contendo 160 amostras (2/3 do total), outro contendo 80 amostras (1/3 do total); o primeiro foi utilizado para calibrar o modelo e o segundo para validá-lo. A curva de calibração foi gerada através de um *software*

livre, e o método utilizado foi o de regressão por mínimos quadrados parciais, do inglês *partial least squares regression* (PLSR), que consiste em um método de análise estatística multivariada que se caracteriza pela transformação linear de um conjunto de dados. A vantagem dessa técnica reside na redução de variáveis, usando a correlação das variáveis de entrada para melhor estimar as variáveis de resposta.

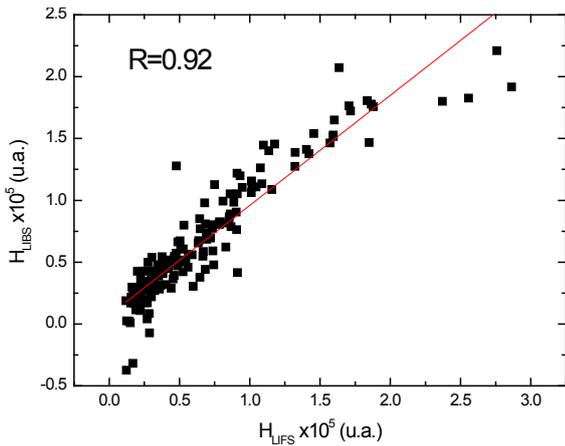
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na Figura 3 são mostrados os resultados referentes à calibração do modelo gerado para determinação do grau de humificação da MOS obtido pela técnica LIBS ( $H_{LIBS}$ ) em comparação com o obtido pelo sistema LIFS ( $H_{LIFS}$ ); nesta etapa, o coeficiente de correlação obtido foi de 0,92. Tal resultado indica que, mesmo utilizando solos de diferentes culturas e manejos, conseguiu-se um modelo robusto e eficaz. Assim sendo, realizou-se a validação do modelo (Figura 4), que apresentou coeficiente de correlação de 0,85, mostrando coerência e concordância entre os resultados obtidos para determinação grau de humificação da MOS entre o modelo de calibração e o valor medido pela técnica de referência LIFS. Tal fato demonstra que é possível avaliar, através da técnica LIBS, não só elementos químicos, como também, de forma indireta, estruturas químicas complexas.



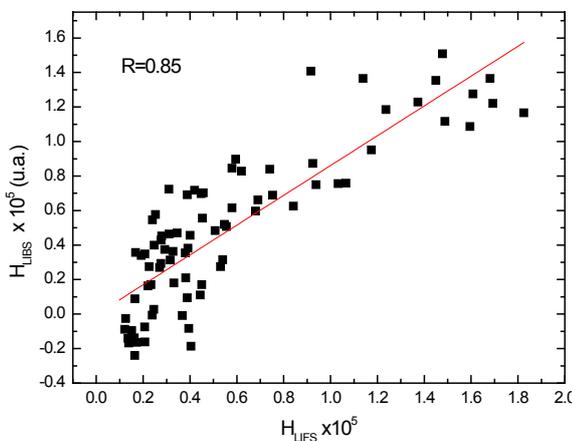
**Figura 1.** Esquema de um sistema de espectroscopia de fluorescência induzida por laser (LIFS).



**Figura 2.** Esquema de um sistema de espectroscopia de emissão de plasma induzido por laser (LIBS).



**Figura 3.** Grau de humificação determinado pelo sistema LIFS ( $H_{LIFS}$ ) em comparação com o estimado por LIBS ( $H_{LIBS}$ ), na etapa de calibração do modelo.



**Figura 4.** Grau de humificação determinado pelo sistema LIFS ( $H_{LIFS}$ ) em comparação com o estimado por LIBS ( $H_{LIBS}$ ) na validação do modelo.

**CONCLUSÕES:** Conclui-se então que o modelo gerado tem alta capacidade de predição, e conseqüentemente que a técnica LIBS mostrou-se capaz de determinar o grau de humificação da matéria orgânica de solos inteiros, com alta correlação tanto no modelo de calibração (0,92) quanto na validação (0,85), quando comparado com a técnica de referência LIFS. Além desta propriedade, LIBS tem

potencial para a estimativa de outras características físicas e químicas dos solos, permitindo assim um mapeamento de uma região em curto espaço de tempo, sem demanda de preparo de solução e sem geração de resíduos. Portanto, esta técnica pode ser utilizada para melhor compreensão das substâncias húmicas e da reciclagem de Carbono no solo, tendo então, um alto potencial no contexto de mudanças climáticas globais.

**AGRADECIMENTOS:** Embrapa Instrumentação Agropecuária, Universidade de São Paulo – Instituto de Física de São Carlos – SP, CNPq

**REFERÊNCIAS**

FERIOLI, F. & BUCKLEY, S. G., Combustion and Flame, 144 (2006) 435.

GOLDBERG and MACHAIL **Practical and Theoretical Geoarchaeology**. Inglaterra: Ed. Blackwell, 2006)

MILORI, D.M.B.P.; GALETI, H.V.A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW, J.; GONZÁLEZPEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy . **SOIL SCI SOC AM J** 70, n. 1, p. 57-63, 2006.

SACCHI, C. A., J. Opt. Soc. Am. B, 8 (1991) 337.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reaction**. New York: Wiley Interscience, 1994. 443 p.

SCHNITZER, M. Organic matter characterization. In: **METHODS of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: ASA-SSSA, 1982. p. 582-594 (Agronomy monograph, 9).

## CARACTERIZAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DE UM LATOSSOLO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE CAFÉ

JADER G. BUSATO<sup>1</sup>, ALINE L. OLIVEIRA<sup>2</sup>, LUIZ E. C. BENEDITO<sup>2</sup>, EDUARDO B. MARINHO<sup>3</sup>, DANIEL B. ZANDONADI<sup>4</sup>, RONESSA B. SOUZA<sup>5</sup>, ALAN R. MOL<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Dr. Solos e Nutrição de Plantas, Professor da Universidade de Brasília (UnB); <sup>2</sup>Dr<sup>a</sup>. Química, Professora do Instituto de Química, UnB; <sup>3</sup>Msc. Químico, Técnico do Instituto de Química, UnB; <sup>4</sup>Estudante de Agronomia, UnB; <sup>5</sup>Dr. Biociências e Biotecnologia, Analista da Embrapa Hortaliças; <sup>6</sup>Dr<sup>a</sup>. Solos e Nutrição de Plantas. Pesquisadora da Embrapa Hortaliças; <sup>6</sup>Químico, Técnico do Laboratório de Química e Fertilidade do Solo da UnB.

**RESUMO:** Ácidos húmicos da camada superficial de um Latossolo sob diferentes sistemas de produção de café foram estudados por <sup>13</sup>C RMN, IV-TF, composição elementar e análise de grupamentos funcionais. Os sistemas orgânico e agroflorestal modificaram a estrutura dos AH. O sistema orgânico resultou em AH com maior teor de C e N, acidez total e fenólica. Embora com menor teor de C, os AH do sistema agroflorestal apresentaram maior participação de compostos facilmente degradáveis. O índice de hidrofobicidade foi maior no sistema convencional, sugerindo que a elevação desta característica depende do tempo de implantação e da natureza química do material adicionado.

**PALAVRAS-CHAVE:** <sup>13</sup>C RMN; IV-TF; Agrofloresta; Sistema orgânico de produção.

**INTRODUÇÃO:** A cafeicultura é uma das principais atividades de exportação brasileira e é responsável pela geração milhares de postos de trabalho. Sistemas convencionais de produção de café revolvem constantemente o solo, removem os restos culturais da área de cultivo e utilizam compostos químicos para o controle químico da vegetação espontânea. Além disso, aplicações de doses elevadas de fertilizantes nitrogenados solúveis acidificam o solo e favorecem a emissão de gases que colaboram com o efeito estufa. Essas atividades, em conjunto, ajudam a degradar os já empobrecidos solos brasileiros, afetando o principal componente responsável pela sua fertilidade, a matéria orgânica (MOS). Para reduzir os efeitos negativos dos sistemas convencionais, a adoção de cultivos orgânicos e agroflorestais têm sido incentivada. A inclusão de árvores eleva o potencial de geração de biomassa, aumenta o estoque de carbono no solo, favorece a ciclagem de nutrientes e reduz os processos erosivos. Sistemas orgânicos não permitem a aplicação de fertilizantes solúveis concentrados e reduzem a movimentação do

solo. Quando adotados, esses sistemas alteram a MOS, especificamente as substâncias húmicas (SH), que representam o compartimento orgânico mais estabilizado do solo. Modificações na distribuição e estrutura das frações humificadas tem sido utilizadas para avaliar manejos de solos e culturas. Para isto, técnicas como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e a ressonância magnética nuclear (RMN <sup>13</sup>C) permitem um mapeamento minucioso das formas de carbono presentes, ampliando o horizonte de informações alcançado. Neste trabalho, as características dos AH extraídos de um Latossolo cultivado com café nos sistemas orgânico, agroflorestal e convencional foram avaliados.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi implantado em 2007, na Embrapa Hortaliças (Brasília – DF), num Latossolo Amarelo Distrófico. O sistema agroflorestal associou *Gliricidia sepium* com café (*Coffea arabica*). O sistema orgânico foi caracterizado pelo uso somente de insumos permitidos em lavouras orgânicas. Ambos receberam, durante o plantio, composto orgânico produzidos à base de torta de mamona (300 g/planta), calcário (2 ton ha<sup>-1</sup>) e termofosfato de magnésio (500 g/planta). Semestralmente, as plantas submetidas aos dois sistemas receberam 300 g de composto orgânico produzido à base de esterco bovino, de frango e torta de mamona. O sistema convencional recebeu calagem e fertilização mineral (NPK) de acordo com a análise química do solo e compostos químicos (herbicidas e fungicidas) foram utilizados para o controle de ervas espontâneas e de doenças. Quinze sub-amostras foram utilizadas para obtenção da amostra composta, na profundidade de 0-0,05 m. As amostras foram secar ao ar e peneiradas (malha de 2 mm) antes do procedimento de extração dos ácidos húmicos. As substâncias húmicas foram extraídas com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> (razão 1:20, m:v; 16 h

de agitação). A solução obtida foi separada da fração insolúvel por centrifugação (3000 g, 30 min). O resíduo insolúvel foi ressuscitado em 200 mL de NaOH e agitado por 4 horas, com nova separação da solução por centrifugação. O procedimento foi repetido até a clarificação completa do extrato. Todos os extratos foram acondicionados num mesmo recipiente e acidificados até pH 1.0–1.5 ( $H_2SO_4$ ). Os AH (fração das SH solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido) foram separados por centrifugação (5000 g, 15 min) e tratados com 100 mL de uma solução diluída de HF-HCl para remoção de impurezas minerais. Os AH foram lavados com  $H_2O$  destilada, dialisados em membrana e secos por liofilização. A composição elementar dos AH foi determinada num analisador automático Perkin Elmer 2400. Espectros de  $^{13}C$  RMN foram obtidos num equipamento Varian Mercury Plus (7.05 T), operando a 75.46 MHz. Com auxílio do software ACD/NMR, as seguintes regiões do espectro foram definidas: 0-46 ppm (C-alquil); 47-66 ppm (C-metoxil); 67-111 ppm (C-O-alquil/C-di-O-alquil); 112-141 ppm (C-aromático); 142-164 ppm (C-fenol); 165-188 ppm (C-carboxil). A soma das áreas 0-46 e 112-141 ppm representou a porção hidrofóbica dos AH (HB), enquanto as áreas entre 47-111 e 165-188 ppm representaram a porção hidrofílica (HI). Um índice de hidrofobicidade foi obtido a partir da relação HB/HI. Espectros de IV-TF foram obtidos em pastilhas contendo KBr e AH (1 mg de AH e 100mg de KBr), na região entre 400-4000  $cm^{-1}$  num equipamento Varian 640. Acidez total foi determinada com  $Ba(OH)_2$ , a carboxílica utilizando  $Ca(Oac)_2$  e a fenólica pela diferença entre a total e a carboxílica.

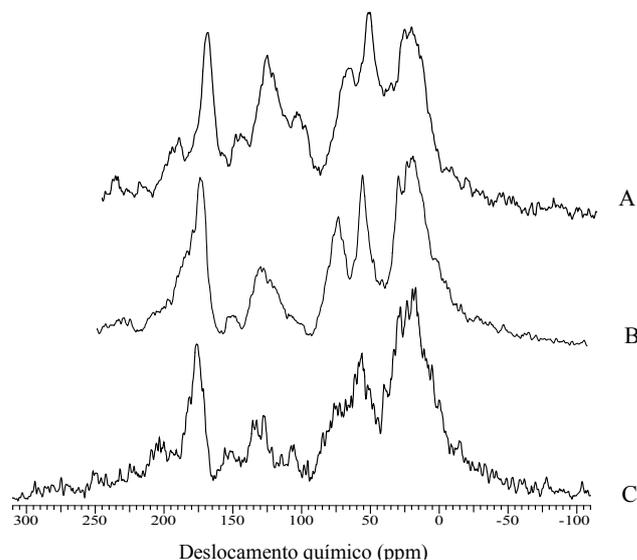
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Maiores teores de C ( $481,9 g kg^{-1}$ ) e N ( $40,1 g kg^{-1}$ ) foram observados nos AH extraídos do sistema orgânico (Tabela 1). O sistema agroflorestal apresentou os menores teores ( $425,0$  e  $37,3$   $40,1 g kg^{-1}$ , respectivamente para C e N) e o manejo convencional resultou em valores intermediários. Menor relação C/N foi observada no sistema agroflorestal (11,4) e a maior no convencional (12,1). Relações C/N maiores sugerem maior participação de estruturas aromáticas e estabilidade do húmus (Stevenson, 1994). Assinaturas espectroscópicas diferenciadas foram observadas nos AH por RMN  $^{13}C$  (Tabela 1; Fig. 1). No sistema agroflorestal, os AH foram enriquecidos em C-O-alquil e C-di-O-alquil (67-111 ppm)

e C-alquil (0-46 ppm). O sistema convencional apresentou maior participação de C-aromático (112-141 ppm), C-metoxil (47-66 ppm) e menor participação de C-fenol (142-164 ppm). Os AH do sistema orgânico foram enriquecidos em C-carboxil (165-188 ppm). A maior participação de C-O-alquil e C-di-O-alquil (67-111 ppm) indica a presença de estruturas tipo polissacarídeos, facilmente decomponíveis, nos AH da agrofloresta. O índice HB/HI seguiu a ordem: convencional > agroflorestal > orgânico. O aumento da natureza hidrofóbica da MOS tem sido associado à maior disponibilidade de nutrientes em solos sob longo tempo de adição de materiais orgânicos (Canellas et al., 2010). Desta forma, o tempo relativamente curto de adoção dos manejos (5 anos) pode não ter sido suficiente para aumentar o caráter hidrofóbico nos sistemas agroflorestal e orgânico. Além disso, o menor índice hidrofóbico nesses sistemas, em relação ao convencional, pode estar associado à natureza química dos resíduos provenientes das árvores e compostos. Na região de C-alifático, um sinal próximo à 30 ppm, atribuído a C-metileno, relacionado ao acúmulo de ceras, lipídios, cutina e suberina, foi observado nos sistemas orgânicos e agroflorestal. Os dois sistemas também apresentaram sinal em 47 ppm, associado a C-metileno originado de aminoácidos (Almendros et al., 2000). No sistema convencional o sinal em 30 ppm foi diminuído e alargado, enquanto o sinal em 47 ppm foi ausente. Isto pode estar associado à maior estabilidade do húmus e maior grau de evolução química. Outro contraste foi verificado na região entre 53 e 111 ppm, atribuída à grupamentos alifáticos oxigenados de compostos facilmente degradáveis (Keeler et al., 2006). O sistema agroflorestal apresentou vários sinais nesta região, entre eles aqueles relativos a aminoácidos (53 ppm), metoxila de lignina (56 e 58 ppm), carboidratos de celulose e de hemicelulose (64, 68, 72, 74, 76, 85 e 105 ppm). O sistema orgânico apresentou somente sinais em 56 ppm (metoxila de lignina) e 74 ppm, proveniente de carboidratos de celulose e hemicelulose. Já o sistema convencional apresentou sinais alargados nas regiões entre 52 a 57 ppm, 68 a 74 ppm e 107 a 111 ppm. Esse alargamento é também típico de AH mais humificados (Preston et al., 1994). Isto pode ser resultado da ausência de novos ingressos de materiais orgânicos no sistema convencional, o qual preservou, nos AH, somente estruturas recalcitrantes. Compostos estabiliza-

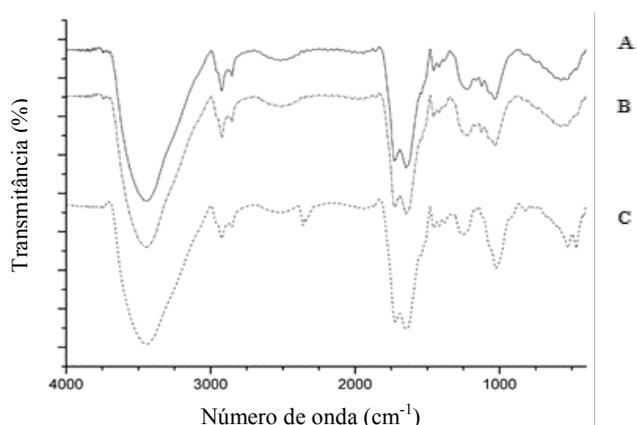
dos apresentam AH enriquecidos em estruturas parafínicas como cutina e suberina (C-alquil; 0-46 ppm), resistentes à degradação (Preston, 1996). Esta região do espectro foi ligeiramente aumentada no manejo agroflorestal, o que pode ser, até certo ponto, associado à natureza química dos resíduos da *Gliricidia*. Uma região alargada entre 124-145 ppm é característica de C-aromático transformado, tipificando estruturas recalcitrantes ou materiais já decompostos, tendo sido observada nos sistemas orgânico e convencional. No sistema agroflorestal, ao invés de um sinal alargado, múltiplos picos foram verificados nesta região (126, 132, 135, 141 e 145 ppm). Modificações dos anéis aromáticos de lignina promoveram diminuição de grupos aromáticos (112-120 ppm) no sistema orgânico, com concomitante apresentação de um sinal próximo a 132 ppm. Todos manejos apresentaram sinal próximo a 75 ppm, atribuído a C-carboxil proveniente polipeptídios (Keeler et al., 2006). Os espectros dos manejos orgânico e agroflorestal, entretanto, demonstraram um sinal adicional em 181 ppm, atribuído a C do grupo carbonila. Similaridades entre os três manejos foram observadas nos espectros de IV-TF (Fig. 2), principalmente nas regiões de 3500, 2950, 2800, 1650 e 1450  $\text{cm}^{-1}$ . Sutis diferenças foram verificadas nas regiões de 1250 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ . A banda de absorção larga e intensa perto a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , devido a vibrações de estiramento O-H e N-H, foi observada para os três manejos. A banda próxima a 2950  $\text{cm}^{-1}$  ocorreu devido a vibrações de estiramento de ligações CH ( $\text{CH}_3$  alifático) e a banda perto a 2800  $\text{cm}^{-1}$  é associada a aldeídos. A absorção em 1650  $\text{cm}^{-1}$  é devida a amidas e aquela a em 1450  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação de vibrações de C-H alifático ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ). A banda larga em 1250  $\text{cm}^{-1}$ , associada à presença de C-O de grupos carboxílicos, éteres ou fenóis, foi ligeiramente mais intensa nos sistemas orgânico e convencional. A absorção próxima a 1000  $\text{cm}^{-1}$ , intensa no sistema agroflorestal, é devida a estiramento C-O de polissacarídeos. O resultado da investigação dos grupamentos funcionais dos AH revelou que a acidez total seguiu a ordem: orgânico > convencional > agroflorestal (Tabela 1). Além disso, é interessante observar que para os sistemas orgânico e convencional a acidez fenólica representou, respectivamente, 57 e 54% da acidez total. Para o sistema agroflorestal, maior participação da acidez carboxílica foi observada (53% da acidez total).

**Tabela 1.** Área integrada de diferentes tipos de carbono de ácidos húmicos extraídos de um Latossolo sob diferentes sistemas de produção de café.

	Convencional	Orgânico	Agroflorestal	
Região de integração dos espectros (ppm)	0-46	23,6	23,6	24,3
	47-66	16,6	14,7	14,5
	67-111	23,2	23,4	25,4
	112-141	18,6	16,6	16,0
	142-164	7,3	8,2	8,9
	165-188	10,7	13,6	11,0
	HB/HI	1,6	1,3	1,4
Composição elementar (g $\text{kg}^{-1}$ )	C	464,6	481,9	425,0
	H	42,6	44,9	43,1
	N	38,5	40,1	37,3
	Relação C/N	12,1	12,0	11,4
Grupamentos funcionais ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ )	Acidez total	603,2	641,2	499,6
	Acidez fenólica	323,5	364,5	234,4
	Acidez carboxílica	279,7	276,7	265,2



**Figura 1.** Espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN de AH extraídos de um Latossolo sob três diferentes sistemas de produção de café: (A) Convencional, (B) orgânico e (C) agroflorestal.



**Figura 2.** Espectros de IV-TF de AH extraídos de um Latossolo sob três diferentes sistemas de produção de café: (A) Convencional, (B) orgânico e (C) agroflorestal.

**CONCLUSÕES:** Os sistemas orgânico e agroflorestal modificaram a estrutura dos AH. O sistema orgânico resultou em AH com maior teor de C e N, acidez total e fenólica. Embora com menor

teor de C, os AH do sistema agroflorestal apresentaram maior participação de compostos facilmente degradáveis. O índice de hidrofobicidade foi maior no sistema convencionando, sugerindo que a elevação desta característica depende do tempo de implantação e da natureza química do material adicionado.

## REFERÊNCIAS

ALEMENDROS, G. et al.  $^{13}\text{C}$  NMR assessment of decomposition patterns during composting of forest and shrub biomass. **Soil biol.biochem.**, v.32, p.793-804, 2000.

CANELLAS, L.P. et al. Soil organic matter and nutrient pools under long-term non-burning management of sugar cane. **Eur. J. Soil Sci.**, v.61, p.375-233, 2010.

KEELER, C. et al. Chemical-structural information from solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR studies of a suite of humic materials from a lower mountain forest soil, Colorado, USA. **Geoderma**, v.130, p.124-140, 2006.

PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Sci.**, v.161, p.144-166, 2006.

## FRACIONAMENTO FÍSICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO: EFEITO DAS DIFERENTES DENSIDADES DE IODETO DE SÓDIO NAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS FRAÇÕES LEVES EXTRAÍDAS

ÉRIKA FLÁVIA MACHADO PINHEIRO<sup>1</sup>, SEGUNDO URQUIAGA<sup>2</sup>, BRUNO ALVES<sup>2</sup>, DAVID VILLAS BOAS<sup>3</sup>, ROBERT MICHAEL BODDEY<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Professora, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, erika@ufrj.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Solos, Jardim Botânico, RJ

**RESUMO:** A fração leve (FL) compreende resíduos de plantas e animais em estágios iniciais de decomposição, apresentando relação C/N relativamente elevada, uma rápida taxa de ciclagem e uma densidade específica menor do que a fração mineral. Várias soluções são empregadas na sua separação, ainda não há um procedimento padrão nem quanto ao reagente utilizado, nem quanto à densidade da solução empregada. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito das diferentes densidades de iodeto de sódio (NaI) na quantidade e na qualidade da fração leve (livre e intra-agregado) extraída. Amostras de terra, nas profundidades de 0-5 e 5-10 cm, foram coletadas sob pastagens de capim elefante (*Pennisetum purpureum*) e de braquiária (*Brachiaria brizantha*) após quatro, seis e oito anos a instalação do experimento. Também foram utilizadas amostras de terra coletadas sob vegetação de Mata Atlântica, que estava na área experimental antes da instalação do experimento com pastagens. Depois de secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira de 2 mm, retiraram-se subamostras para a determinação do fracionamento densimétrico da MOS. Do fracionamento foram obtidas as frações leves (livre e intra-agregado) da matéria orgânica do solo (MOS). As densidades da solução de NaI testadas foram: 1,8; 1,6 e 1,4 g cm<sup>-3</sup>. Para avaliar qualitativamente, foram determinados o teor e a origem do C da FL, por combustão via seca, em analisador elementar CHN acoplado a um espectrômetro de massas. A análise da variância mostrou que a separação utilizando diferentes densidades foi um fator significativo ( $P < 5\%$ ) na quantidade de fração leve livre (FLL) e fração leve intra-agregado (FLI) extraída em todas as coberturas vegetais avaliadas, com uma maior extração na densidade de 1,8 g cm<sup>-3</sup>. Ao caracterizar as FL, observou-se que o teor de C nas FLL e FLI foi maior quando se utilizaram a densidade de 1,4 g cm<sup>-3</sup>, extraindo-se matéria orgânica com menor teor de cinzas. Foi observada diferença significativa entre a influência da den-

sidade de NaI utilizada na separação da FL e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$ , mostrando um enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  na FL da MOS em função do aumento da densidade da solução. A densidade de 1,8 g cm<sup>-3</sup> foi a que apresentou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais próximos da vegetação atual instalada, a vegetação C4 (pastagens).

**PALAVRAS-CHAVE:** Fracionamento densimétrico,  $\delta^{13}\text{C}$ , fração leve livre e intra-agregado.

**INTRODUÇÃO:** O fracionamento físico divide a MOS em dois compartimentos distintos em estrutura e função. A FL corresponde à matéria orgânica não complexada, dividindo-se em: leve livre - separada antes da dispersão dos complexos organo-mineral secundários em complexos organo-mineral primários, e leve intra-agregado - separada após a dispersão - equivalente à matéria orgânica não complexada e oclusa. Já o outro compartimento, denominado de fração pesada inclui os complexos organo-mineral primários, que são comparativamente, produtos de decomposição em estágios mais avançado, apresentando baixa relação C:N e taxa de ciclagem e elevada densidade específica. O método densimétrico visa à obtenção das FL (FLL e FLI) e baseia-se na diferença de densidade entre a fração orgânica e a mineral. A densidade dos minerais do solo geralmente excede 2 g cm<sup>-3</sup>, enquanto a de compostos orgânicos é menor que 1,5 g cm<sup>-3</sup> (Gavinelli et al., 1995). A flotação em líquidos com elevada densidade específica permite, portanto, a separação da MOS em compostos com densidades mais baixas e mais altas do que a da solução utilizada. Historicamente, o fracionamento por densidade tem sido realizado utilizando-se soluções orgânicas. Atualmente, a utilização de soluções de sais inorgânicos é cada vez mais freqüente nos estudos pelos seguintes motivos: elevada toxicidade dos hidrocarbonetos, a possibilidade de contaminação com o carbono e, acoagulação das partículas em suspensão.

Os sais inorgânicos mais usados são: sulfato de magnésio, brometo de zinco, iodeto de sódio e mais recentemente o politungstato de sódio. Sohi et al (2005) utilizaram NaI com densidade de  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ , Gregorich & Ellert (1993) utilizaram NaI com densidade de  $1,7 \text{ g cm}^{-3}$ , enquanto Six et al. (2000) utilizaram solução de politungstato de sódio com  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ . O NaI têm sido largamente empregado no fracionamento densimétrico (Roscoe et al., 2000; Sohi et al., 2005; Freixo et al., 2002; Pinheiro et al., 2002), principalmente devido aos menores custos, sendo recomendado como solução padrão por Gregorich e Ellert (1993), com densidade ajustada entre  $1,6$  e  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ . Sohi et al. (2005) demonstrou que uma maior quantidade de FLL foi obtida utilizando uma solução de NaI de densidade de  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  comparada com as densidades de  $1,7 \text{ g cm}^{-3}$  e  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ , para um solo de textura arenosa. Em outros dois solos (textura média e argilosa) a quantidade de fração leve extraída foi igual para as três densidades consideradas. Porém, ao considerar a FLI, a quantidade obtida para os três solos foi altamente dependente da densidade da solução, onde a maior quantidade foi obtida com densidade de  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ , a qual deve ser devido à associação com as partículas organo-minerais. A diferença nos resultados obtidos dificulta as comparações entre estudos, em função dos diferentes procedimentos de fracionamento densimétrico adotados. Além de acarretar numa equivocada interpretação da dinâmica do C e N no solo. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito das diferentes densidades da solução de iodeto de sódio (NaI) na quantidade e na qualidade da fração leve (livre e intra-agregado) extraída, visando fornecer uma proposta para a padronização da metodologia utilizada no fracionamento densimétrico da MOS.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As amostras de terra utilizadas foram coletadas de um experimento pertencente à Estação de Zootecnia do Extremo Sul da Bahia (ESSUL), localizada no município de Itabela (BA). Utilizaram-se amostras de terra de um solo Argissolo Vermelho Amarelo sob pastagens de capim elefante (*Pennisetum purpureum*) e de braquiária (*Brachiaria brizantha*), nas profundidades de 0-5 e 5-10 cm. Utilizou-se para o fracionamento densimétrico da MOS as amostras coletadas após 6 e 8 anos da implantação dessas pastagens, nos anos 2001 e 2003, respectivamente. Além das amostras provenientes das pastagens, também

foram utilizadas amostras coletadas antes da instalação do experimento, quando a área ainda era ocupada por uma vegetação típica de floresta secundária. O procedimento foi realizado segundo a metodologia proposta por Sohi (2005). Utilizou-se uma solução de iodeto de sódio (NaI) com as seguintes densidades:  $1,40$ ;  $1,60$  e  $1,80 \text{ g cm}^{-3}$  ( $\pm 0,02$ ) à  $25^{\circ}\text{C}$  (determinado por densímetro). Para a determinação do C, N e da abundância isotópica de  $^{13}\text{C}$ , uma alíquota contendo aproximadamente 30 mg de fração leve finamente moída (Smith & Myung, 1990) foi analisada em um espectrômetro de massa marca Finnigan DeltaPlus acoplado a um analisador automático de C, H e N marca Carlo Erba EA-1108 – Finnigan MAT, Bremen, Alemanha.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Ao avaliar a quantidade de fração leve (livre e intra-agregado) extraída em função das diferentes densidades da solução de iodeto de sódio, observou-se que o modelo linear foi o que melhor se ajustou para explicar esse comportamento. Para a escolha do modelo, consideraram-se os seguintes critérios: o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o desvio. A análise da variância mostrou que a separação utilizando diferentes densidades foi um fator significativo ( $P < 5\%$ ) na quantidade de fração leve extraída em todas as coberturas vegetais e profundidades avaliadas, com uma maior extração na densidade de  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  do que nas densidades de  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$  e  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ . No estudo realizado por Sohi (2005) também foi observado que uma maior quantidade de fração leve livre foi obtida utilizando uma solução de iodeto de sódio com densidade de  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  do que com densidades de  $1,7 \text{ g cm}^{-3}$  e  $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ , num solo de textura arenosa. Em outros dois solos (textura média e argilosa), a quantidade de fração leve livre extraída foi igual para as três densidades consideradas. Isso demonstra que a textura do solo é um fator importante na extração da fração leve da MOS. Ao contrário da massa da fração leve, o carbono nas frações leves foi maior quando foi utilizada a densidade de  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  (Tabela 1). Esse resultado era esperado pois, utilizando solução de iodeto de sódio com essa densidade ( $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ ) consegue-se extrair matéria orgânica com menor quantidade de cinzas ou fração mineral. No processo de separação da matéria orgânica livre por densidade, o NaI com peso específico de  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$  extraiu, como visto anteriormente, menores quantida-

des de FLL, flotando somente a matéria orgânica com massa específica menor que  $1,4 \text{ g cm}^{-3}$ , que seriam, provavelmente, àquelas em estágio menos avançado de decomposição. Somente na primeira profundidade (0-5 cm), foi observada diferença estatística significativa entre a influência da densidade de NaI utilizada na separação da FLL e os valores de  $\delta^{13}\text{C}$ . Mostrando que, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da fração leve da MOS aumentaram em função do aumento da densidade da solução de NaI. E que, a densidade de  $1,8 \text{ g cm}^{-3}$  foi onde se observou valores de  $\delta^{13}\text{C}$  mais próximos à vegetação atual. Os resultados da análise da variância quanto à origem do carbono da fração leve intra-agregado demonstraram não haver diferença estatística significativa entre as três densidades de iodeto de sódio avaliadas. Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da FLI demonstraram haver uma mistura de material orgânico oriundo da vegetação atual (pastagens) e da vegetação anterior, mata nativa. Com valores de  $\delta^{13}\text{C}$  de  $-20,0\%$  e  $-21,3\%$  para o solo sob braquiária e capim elefante (0-5 cm), respectivamente. Roscoe et al. (2001) observaram que, depois de 23 anos de pastagem, somente 19 % do carbono orgânico era originário da pastagem na fração leve intra-agregado.

**Tabela 1.** Teores de carbono na fração leve livre ( $\text{g kg}^{-1}$  de fração) em função das três densidades avaliadas, para o solo sob cobertura de braquiária e capim elefante, com os respectivos coeficientes da equação ( $b_0$  e  $b_1$ ) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Densidades ( $\text{g cm}^{-3}$ )	Braquiária	Capim elefante	Braquiária	Capim elefante	Mata
	0-5 cm		5-10 cm		0-10 cm
1,8	100,80	96,90	103,0	127,50	155,40
1,6	115,90	117,40	122,50	184,60	238,10
1,4	179,70	176,70	202,10	184,20	274,50
$b_0$	44,773*	44,976*	53,878*	39,240*	69,935*
$b_1$	-19,723*	-19,960*	-24,763*	-14,181*	-29,790*
$R^2$ (%)	88,73	92,71	89,08	74,55	95,23

\* significativo pelo teste F ( $P < 5\%$ ).

**CONCLUSÕES:** A densidade da solução de iodeto de sódio foi um fator importante para a extração da fração leve livre e intra-agregado para as condições edafoclimáticas avaliadas. Tanto a quantidade (massa da fração leve) quanto a qualidade das frações leves, representadas pelo teor e origem do C nas frações, foram influenciados pela densidade da solução de NaI aplicada.

**AGRADECIMENTOS:** À UFRRJ, a Embrapa Agrobiologia e ao CNPq pelo apoio técnico e financeiro.

## REFERÊNCIAS

- FREIXO, A. A.; DE MACHADO, P. L. O. A.; SANTOS, H. P.; SILVA, C. A.; FADIGAS, F. S. Soil organic carbon and fractions of a Rhodic Ferrasol under the influence of tillage and crop rotation systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, v.64, p. 221-230, 2002.
- GAVINELLI, E., FELLER, C., LARRÉ-LARROUY, M. C. et al.. A routine method to study soil organic matter by particle-size fractionation: examples for tropical soils. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, v. 26, n. 11/12, p. 1749-1760, 1995.
- GREGORICH, E. G.; ELLERT, B. H. Light fraction and macroorganic matter in mineral soils. In: Soil sampling and methods of analysis (ed. M.R. CARTER). p. 379-408. **Canadian society of soil Science**, Lewis Publication, Boca Raton, 1993.
- PINHEIRO, E. F. M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C; MACHADO, P.L.O. Fracionamento densimétrico da matéria orgânica do solo sob diferentes sistemas de manejo e cobertura vegetal em Paty do Alferes (RJ). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.28, n.1, p.731-737, 2004.
- ROSCOE, R.; BUURMAN, P; VELTHORST, E. J. Disruption of soil aggregate by different amounts of ultrasonic energy in SOM fractionation of a clay Latosol: carbon, nitrogen and  $^{13}\text{C}$  distribution in particle size fractions. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.51, p. 445-454, 2000.
- ROSCOE, R.; BUURMAN, P; VELTHORST, E. J.; VASCONCELLOS, C. A. Soil organic matter dynamics in density and particle size fractions as revealed by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio in a Cerrado's Oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v.104, p. 185-202, 2001.
- SIX, J., ELLIOTT, E. T. PAUSTIAN, K. soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 32, p. 2099-2103, 2000.
- SOHI, S. MAHIEU, N. POWLSON, D. MADARI, B.; SMITTENBERG, R.; GAUNT, L. Investigating the chemical characteristics of soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society of America Journal**, 69: 1248-1255, 2005.

## AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DA SERAPILHEIRA DE FLORESTAS PLANTADAS EM DECOMPOSIÇÃO POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (FTIR) ALIADA À ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

ETELVINO H. NOVOTNY<sup>1</sup>, ALINE F. RODRIGUES<sup>2</sup>, FABIANO de C. BALIEIRO<sup>3</sup>, TARCIZIO B. de FREITAS<sup>2</sup>; GUILHERME M. CHAER<sup>4</sup>, CAIO T.C.C. RACHID<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ, etelvino.novotny@embrapa.br; <sup>2</sup>Estudante de Geografia, estudante, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, line\_frodrigues@hotmail.com; tarciziobf@ig.com.br; <sup>3</sup>Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ, fabiano.balieiro@embrapa.br; <sup>4</sup>Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Agrobiologia, Seropédica, RJ, guilherme.chaer@embrapa.br; <sup>5</sup>Biólogo, Doutorando, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, caiorachid@gmail.com

**RESUMO:** A decomposição de serapilheira leva a alterações estruturais dessa, que podem ser acompanhadas por espectroscopia vibracional (na região do infravermelho médio). Essas alterações são mais evidentes pelo aumento relativo de compostos nitrogenados, provavelmente material proteínico de origem microbiana. Porém, a incubação de serapilheira de uma leguminosa fixadora de N<sub>2</sub> (*Acacia mangium*) em área florestada com *Eucalyptus urograndis* leva a uma menor alteração dessa serapilheira introduzida, provavelmente pelo consumo do N mineralizado desta pela microbiota do solo, que acaba atuando como um dreno de N e inibindo a evolução da decomposição da serapilheira de acácia. Por outro lado, a incubação de folhas de eucalipto em plantio da leguminosa por 180 dias, leva a mistura de resíduos ou compostos oriundos da acácia para o interior das bolsas de decomposição, originalmente preenchidas com serapilheira de eucalipto.

**PALAVRAS-CHAVE:** serapilheira, *litterbags*, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), quimiometria, análise de componentes principais (PCA)

**INTRODUÇÃO:** A intensificação ecológica do sistema de produção de eucalipto no Brasil tem sido proposta por meio da introdução de espécies leguminosas arbóreas que se associam às bactérias fixadoras de N<sub>2</sub>, em plantios consorciados (Balieiro et al., 2008). A justificativa para a diversificação dos monocultivos recai na necessidade da diversificação biológica para maior estabilidade do sistema e na premissa de que o aporte natural de N, via fixação biológica, em detrimento a adição dos fertilizantes sintéticos, pode: beneficiar o balanço energético do sistema produtivo; aumentar a reposição

do N do solo de extensas áreas de solos ácidos e pobres; aumentar os estoques de C e; melhorar o aproveitamento de nutrientes pela cultura do eucalipto. Aumentar a eficiência de uso de nutrientes pelo eucalipto em um sistema misto de produção implica em minimizar a competição interespecífica pelos recursos disponíveis (água, nutrientes e luz), comparativamente a competição intraespecífica (do monocultivo) e maximizar os processos de facilitação entre as espécies, como a intensificação na taxa de decomposição da serapilheira, proporcionada pela adição de N biologicamente fixada, em favor da nutrição e produção do eucalipto (Forrester, 2006).

A hipótese de que existe uma especialização da microbiota decompositora da serapilheira a determinados materiais ou comunidades de plantas, tendo a decomposição de materiais exóticos inibida, tem sido testada em algumas condições experimentais (Giebelmann et al., 2011). O estudo desse efeito, conhecido como "Vantagem Doméstica" (*Home Field Advantage*) pode trazer subsídios sobre a dinâmica de decomposição de diferentes resíduos em condições contrastantes de qualidade.

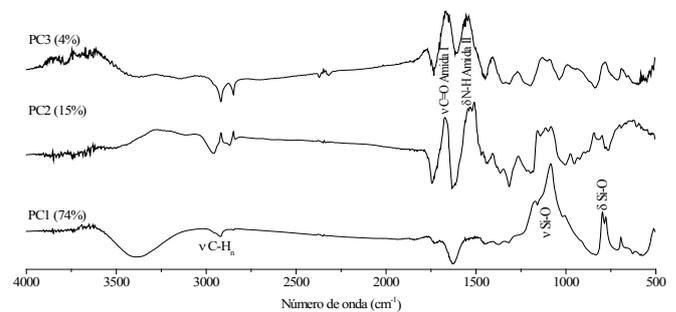
Este trabalho objetiva caracterizar espectroscopicamente resíduos de *Eucalyptus urograndis* e *Acacia mangium* em diferentes estágios de decomposição, oriundos de uma experimento em que se avalia a hipótese da Vantagem Doméstica.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo da decomposição das folhas de eucalipto e filódios de acácia em povoamentos puros e mistos (1:1) de eucalipto e *A. mangium*, todos plantados no espaçamento 3 x 3 m, foi conduzido no Campo Experimental da Embrapa Agrobiologia, em Seropédica, por meio da metodologia de *litter-*

*bags* (bolsas de decomposição). Cinco gramas de amostras de folhas ou filódios das espécies foram acondicionados em sacos de nylon com 25 x 25 cm e malha de 3 x 3 mm, um tratamento adicional, com a mistura de folhas e filódios (1:1, m/m) também foi avaliado. Trinta dessas bolsas de decomposição foram colocadas em cada subparcela dos povoamentos em estudo, e em 6 diferentes momentos (15, 30, 45, 105, 141 e 180 dias após colocação das bolsas no campo) cinco bolsas eram coletadas aleatoriamente e seu conteúdo foi seco em estufa de ventilação forçada a 60 °C, acondicionado em dessecadores com sílica gel por 24 h e pesado. Para as análises espectroscópicas, 4 repetições em 3 momentos (0, 30 e 180 dias) de 5 diferentes condições de decomposição dos materiais (os resíduos das espécies puras e da mistura se decompondo em seus respectivos plantios e os resíduos da acácia se decompondo no plantio de eucalipto e vice versa) foram selecionados. Alíquotas dessas amostras foram moídas em moinho de bola e mantidas em dessecador até análise. Para isso, foram diluídas em KBr (1:100) e transformadas em pastilhas. As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infra-vermelho médio (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) no modo de absorbância, acumulando-se 32 varreduras com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Foi utilizado o programa The Unscrambler para a análise por componentes principais (PCA), devido ao típico espalhamento multiplicativo de amostras particuladas e rugosas, foi necessário sua correção utilizando a Correção do Espalhamento Multiplicativo Estendido (EMSC) e a seguir os espectros foram normalizados para o vetor unitário (todos os espectros com desvio-padrão unitário).

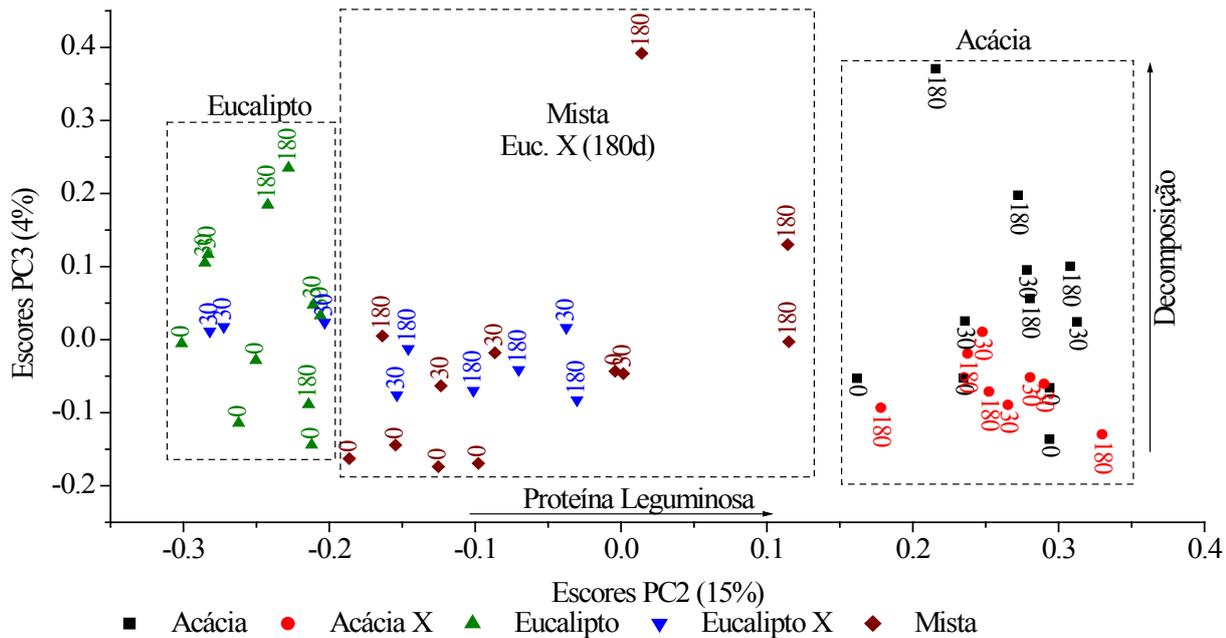
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Em relação à decomposição (perda de massa), observou-se que as diferentes biomassas, quando em seus respectivos plantios, seguiu a seguinte ordem: acácia > misto > eucalipto, porém quando colocadas em áreas diferentes de sua proveniência, os resíduos de eucalipto apresentaram uma decomposição muito maior que as demais, enquanto que a acácia muito menor, ou seja, na área sob eucalipto houve o efeito da vantagem doméstica, com uma menor decomposição da biomassa exótica (acácia), enquanto sob acácia não (dados não mostrados). Já para as características estruturais dos resíduos

em decomposição, avaliada por FTIR e PCA, observou-se que a maior variabilidade (74% da variância total do conjunto de espectros) foi devida a compostos inorgânicos, visto que a primeira Componente Principal (PC1) é representada por bandas típicas de Si-O (Figura 2), provavelmente tectossilicatos, pois não se observou bandas típicas de filossilicatos e por se tratar de um solo arenoso; e carregamentos negativos para bandas típicas de material orgânico ( $\text{C-H}_n$ ). A presença desses minerais na lixeira se deve à esperada contaminação do material nas bolsas de serapilheira em condições de campo. Houve uma tendência de aumento do conteúdo de minerais com o tempo de incubação devido à concentração relativa desses com a decomposição do material orgânico (dados não mostrados). Como uma das propriedades das componentes principais é que elas são ortogonais, é possível isolar fontes de variação independentes. Logo, a análise das demais componentes, embora representando menor variabilidade total do conjunto de dados, possibilita a interpretação das demais fontes de variação presentes no estudo.



**Figura 2.** Carregamentos das 3 primeiras Componentes Principais obtidos a partir de espectros na região do infravermelho médio de amostras de serapilheira em decomposição em áreas com plantio puro e consorciado de eucalipto e *Acacia mangium*. As 3 Componentes Principais representam 93% da variância total. v: estiramento;  $\delta$ : deformação angular.

Tanto a segunda como a terceira PC (15 e 4% da variância total, respectivamente) são representadas por carregamentos positivos para bandas de amida (banda I e II de amida, figura 1), porém, de maneira geral, com variabilidade induzida por diferentes forças motrizes, sendo, no caso da PC2, a origem da serapilheira (acácia, mista ou eucalipto) e a PC3 o tempo de incubação (Figura 3). Desse modo, mesmo se tratando de compostos similares (material proteínico), a PCA conseguiu isolar as fontes de variação.



**Figura 3.** Escores das PC2 e PC3 de amostras de serapilheira de áreas com plantio puro e consorciado de eucalipto com base nos resultados da análise espectroscópica por infravermelho médio. O rótulo X indica amostras incubadas em áreas diferentes da sua origem, por exemplo, acácia incubada em área com eucalipto. Os rótulos numéricos se referem ao tempo de incubação.

Com isso tem-se que a segunda PC isolou o efeito das diferentes biomassas, sendo, como esperado, a de acácia mais rica em proteínas; a de eucalipto a mais pobre e a mista intermediária. Entretanto as amostras de eucalipto incubadas na área de acácia, com o tempo tenderam a se assemelhar às amostras mistas, com maiores valores de escores da PC2 (Figura 2). Como as alterações estruturais na serapilheira do eucalipto, com o avanço da decomposição, tendeu a torná-la semelhante à biomassa mista, indica que pode ter havido migração de serapilheira de acácia (ou de seus componentes) para dentro das bolsas de decomposição. E estimulado sua decomposição pelo aporte de N, visto ter sido o tratamento com maior perda de massa. Já a terceira PC isolou o efeito do tempo de incubação, que de maneira geral levou a um aumento relativo do conteúdo de material proteináceo, o que é bem conhecido pela redução da relação C/N decorrente do aumento da biomassa microbiana em relação à vegetal com o avanço da decomposição. Porém, os escores dessa PC, para as amostras de acácia incubadas na área de eucalipto, pouco variaram, indicando que foram pouco alteradas no período estudado e demonstrando o efeito da *Vantagem Domestica* para esses resíduos. Esse fato pode estar associado, além da especialização da microbiota à maior relação C/N da serapilheira de eucalipto, a qual pode estar servindo de dreno, via bio-

massa microbiana, do nitrogênio disponibilizado pela decomposição da acácia. Dados da análise de biologia molecular (qualitativo e quantitativo) auxiliará na discussão desses resultados.

**CONCLUSÕES:** A FTIR, aliada à PCA, mostrou-se uma ferramenta eficaz para acompanhar as alterações na composição de serapilheira incubadas em solos sob cobertura florestal e possibilitou isolar diferentes fontes de variação. Compostos proteináceos, caracterizados por bandas de amida I e II, foram os melhores indicadores, tanto da fonte da serapilheira (leguminosa, mirtácea ou mista), como do período de incubação. Além do esperado maior conteúdo de amidas nas amostras de leguminosa, seguidas pela mistura leguminosa com mirtácea, observou-se que com o avanço da decomposição há um aumento do conteúdo desses compostos, provavelmente pela maior contribuição de biomassa microbiana aos resíduos orgânicos analisados, biomassa essa que apresenta uma menor relação C/N e maior conteúdo de proteínas que a biomassa vegetal. A serapilheira de acácia, quando incubada na área sob eucalipto, apresentou pouca alteração, indicando que a serapilheira de eucalipto, pobre em N, pode estar servindo de dreno, via biomassa microbiana, para o N mineralizado pela decomposição da acácia. Por outro lado a incubação de serapilheira de eucalipto na área com acácia, levou a essa se assemelhar

à serapilheira mista, indicando que pode estar havendo migração de biomassa local (da acácia) para o interior das bolsas de decomposição.

**AGRADECIMENTOS:** Ao laboratório de infravermelho do CBPF e ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa de EHN e de Iniciação científica de AFR. Aos projetos FAPERJ nº E26/110.821/2010, FAPESP, processo n. 2010/16623-9, pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

BALIEIRO, F. C.; PEREIRA M.G.; FRANCO, A.A.; ALVES, B.J.R.; RESENDE, A.S. Soil carbon and nitrogen in afforested pasture with Eucalyptus and guachapele. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32: 1253-1260, 2008.

FORRESTER, D.; BAUHUS, J.; COWIE, A.L.; VANCLAY, J.K. 2006. Mixed species plantations of *Eucalyptus* with nitrogen fixing trees: A review. *Forest Ecology and Management*, v.233, p.211-230, 2006.

GIEBELMANN, U.C.; MARTINS, K.G.; BRANDLE, M.; SCHADLER, M.; MARQUES, R.; BRANDL, R. Lack of home-field advantage in the decomposition of leaf litter in the Atlantic Rainforest of Brazil. *Applied Soil Ecology*, 49: 5-10, 2011.

WIEDER, W.R.; CLEVELAND, C.C.; TOWNSEND, A.R. Controls over leaf litter decomposition in wet tropical forests. *Ecology*, 90: 3333-3341, 2009.

## DESENVOLVIMENTO DE MODELO PARA ESTIMATIVA DO TEOR DE CARBONO EM AMOSTRAS DE SOLO UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

Pedro Luis Otaviani Junior<sup>1</sup>; Aline Segnini<sup>2</sup>; Alex Marcel Watanabe<sup>3</sup>; Patrícia Perondi Anchão Oliveira<sup>4</sup>; Wilson Tadeu Lopes da Silva<sup>5</sup>; Débora Marcondes Bastos Pereira Milori<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Aluno de graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP; pedrootaviani@hotmail.com; <sup>2</sup>Química, Bolsista de Pós-Doutorado, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP; alinesegnini@hotmail.com; <sup>3</sup>Aluno de graduação em Engenharia Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP; alex.amw@hotmail.com; <sup>4</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP; patricia.anchao-oliveira@embrapa.br; <sup>5</sup>Químico, Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP; wilson.lopes-silva@embrapa.br; <sup>6</sup>Física, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br

**RESUMO:** A utilização de técnicas espectroscópicas na análise de componentes do solo, tem se mostrado eficiente uma vez que os resultados obtidos tem boa correlação com técnicas de referência, além de possibilitar a realização de análises *in situ*, sem geração de resíduos. É neste contexto que está aplicada a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS), que se mostra eficaz na determinação do teor de carbono em amostras de solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Espectroscopia de Infravermelho Próximo, Solo, Carbono no solo

**INTRODUÇÃO:** O solo é um importante compartimento de carbono (C) e exerce papel fundamental sobre a emissão de gases do efeito estufa (GEE) e consequentes mudanças climáticas globais. Mudanças no uso e manejo do solo podem causar tanto efeito negativo como positivo no que se refere à emissão dos GEEs para a atmosfera. Entretanto, atualmente tem sido constatada a intensificação do aquecimento global, causado pelo aumento das emissões dos gases responsáveis pelo efeito estufa, oriundos principalmente da queima de combustíveis fósseis, do desmatamento e do uso inadequado do solo para agricultura. O uso e manejo inadequado do solo, além de contribuir para o efeito estufa, ainda traz problemas relacionados à sua sustentabilidade devido à degradação da matéria orgânica do solo (MOS), o que atinge negativamente os seus atributos físicos e químicos, bem como sua biodiversidade (Carvalho, 2010). Estudos sobre a matéria orgânica (MOS) como um componente importante na definição da qualidade dos sistemas agrícolas, bem como na capacidade do solo em sequestrar carbono da atmosfera tem sido avaliado em diversas pesquisas. O conhecimento dos seus teores é fundamental nas áreas da ciência do solo e vários métodos têm sido utilizados para esta quantificação. Neste sentido, a busca

por novas metodologias, mais rápidas, com custos mais acessíveis, sem a geração de resíduos e com a possibilidade de análise *in situ* tem tornado os métodos espectroscópicos eficazes e com boa resposta de análise, quando comparados com métodos tradicionais da literatura. A utilização da Espectroscopia de Infra-vermelho próximo (NIRS) tem sido utilizada para a determinação quantitativa de carbono no solo, com resultados bastante promissores. Madari et al. (2006) utilizaram NIRS na determinação quantitativa do carbono total e do nitrogênio, em amostras de solos e estimaram o mecanismo de acúmulo de carbono afetado pela dinâmica estrutural do solo em sistemas de manejo convencional e conservacionista e em florestas naturais secundárias. A NIRS também foi avaliada na estimativa de distribuição do tamanho de partícula do solo e agregação. Ferraresi (2010) utilizou a espectroscopia de NIRS para quantificar matéria orgânica e textura de solos utilizando calibração multivariada, na qual foi possível diferenciar solos de classes distintas, locais de coletas, manejos dos solos e textura. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um modelo de calibração para estimar o teor de carbono em amostras de solo, e compará-los com os valores obtidos pelo método de referência (CHN).

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foram avaliados quatro sistemas de pastagens representativos e destinados à pecuária bovina (degradada e de baixa lotação animal, em recuperação e com média lotação animal, intensiva de sequeiro e de alta lotação animal e intensiva irrigada com alta lotação animal). Os quatro sistemas avaliados foram comparados com área de vegetação natural, a Mata Atlântica (Floresta Tropical). Em cada sistema de pastagem avaliado e área nativa foram coletadas 6 replicatas, em diferentes profundidades (0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm), seguindo-se o delineamento experimental proposto pela

rede PECUS (Pecuária Sustentável). As amostras de solo, após secagem e retirada de pedras e restos vegetais, foram passadas em peneira de 2 mm, em seguida, parte dessa amostra de solo foi moída e passada em peneira de 0,150 mm (100 mesh) para as análises instrumentais. A determinação de carbono do solo foi realizada por combustão a seco utilizando um equipamento de Análise Elementar (CHN) da Perkin-Elmer, modelo 2400 series, pertencente à Embrapa Instrumentação, estes dados foram utilizados como referência para comparação com as técnicas espectroscópicas. Para a obtenção dos espectros de solos, as amostras foram analisadas em espectrômetro de Infravermelho próximo (10000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), com resolução de 16  $\text{cm}^{-1}$  e acumulação de 64 varreduras por espectro. Foram obtidos espectros de reflectância, que foram transformados para absorbância. O equipamento de NIRS com reflectância difusa utilizado é da Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100N, utilizando o acessório NIRA, para análise de solos na forma de pó. A calibração do modelo de quantificação de carbono em solos por NIRS foi realizada pelo software Spectrum Quant+, adicionando os espectros obtidos por NIRS e os teores de carbono referência, ajustado por regressão PLS1.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A Figura 1 apresenta um espectro de NIRS típico de amostras de solos.

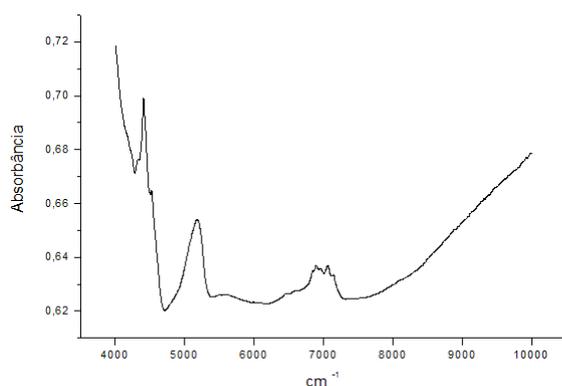


Figura 1: Espectro de NIRS de uma amostra de solo.

O modelo de calibração de NIRS, utilizando cerca de 65% das amostras, apresentou um valor de  $R^2$  igual a 99,96%, sendo utilizadas 14 componentes principais (PCs) (Figura 2).

Os valores de carbono estimados pelo modelo de regressão apresentaram um coeficiente de correlação (R) de 0,89 e erro médio absoluto relativo (EMAR) para as previsões de 15,7% (Figura 3), utilizando cerca de 35% das amostras restantes no modelo.

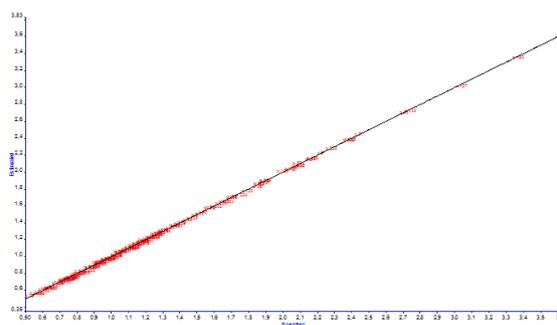


Figura 2: Gráfico do modelo de calibração NIRS (Estimado X Especificado).

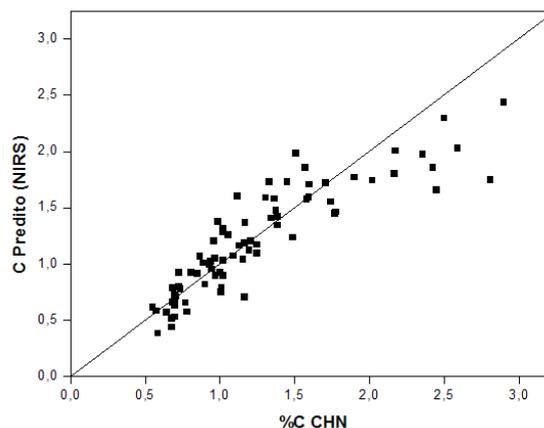


Figura 3: Gráfico de validação do modelo NIRS

**CONCLUSÕES:** A partir dos resultados obtidos, a técnica de NIRS apresentou grande potencial para estimar carbono em solos, com a vantagem da realização de análises de baixo custo, sem a geração de resíduos e com potencial para portabilidade, além da menor necessidade do preparo das amostras.

**AGRADECIMENTOS:** Embrapa Instrumentação São Carlos - SP

## REFERÊNCIAS

CARVALHO, J. L. N. et al. Potencial de sequestro de carbono em diferentes biomas do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [online]. 2010, vol.34, n.2, pp. 277-290.

FERRARESI, T. M. et al. Espectroscopia de infravermelho próximo e médio na quantificação de atributos do solo, com ênfase na matéria orgânica e na biomassa microbiana. *Dissertação de Mestrado – IQSC-USP*, São Carlos, SP, 2010, pp. 80-121.

MADARI, B. E. et al. Mid-and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. *Geoderma*. 2006, pp. 245-259.

## APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓTICA COM PLASMA INDUZIDO POR LASER (LIBS) PARA A QUANTIFICAÇÃO DE CARBONO AMOSTRAS DE SOLOS EM ÁREAS DE PASTAGEM

ALFREDO AUGUSTO PEREIRA XAVIER<sup>1</sup>, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI<sup>2</sup>, ALINE SEGNINI<sup>3</sup>, EDILENE CRISTINA FERREIRA<sup>4</sup>, PEDRO LUÍS OTAVIANI JUNIOR<sup>5</sup>, MARCO AURÉLIO SPERANÇA<sup>6</sup>, PATRÍCIA PERONDI ANCHÃO OLIVEIRA<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Bacharel em Química Tecnológica, Aluno de mestrado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, alfredoxavier@iqsc.usp.br; <sup>2</sup>Física, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br; <sup>3</sup>Bacharel em Química, Bolista de Pós-Doutorado, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, alinesegnini@hotmail.com; <sup>4</sup>Bacharel em Química, Pesquisadora, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, edilene@iq.unesp.br; <sup>5</sup>Aluno de graduação de Licenciatura em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, pedrootaviani@hotmail.com; <sup>6</sup> Aluno de graduação de Licenciatura em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, marcosperanca@gmail.com; <sup>7</sup> Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP

**RESUMO:** Utilizou-se um sistema LIBS para desenvolver modelos matemáticos de calibração para a quantificação de carbono em solos tropicais. As amostras de solo foram coletadas na Embrapa Pecuária Sudeste em profundidades de 0 a 100 cm, em quatro diferentes sistemas de manejo de pastagem e em mata nativa totalizando 240 amostras. Amostras de solos previamente homogêneos (tamanho de partícula < 0,150 mm) foram prensados em pastilhas de cerca de 0,5 g de massa, a fim de padronizar a forma física das amostras. Trabalhou-se com o comprimento de onda de 193,04 nm como linha de emissão do carbono, interferida parcialmente pelo alumínio em 193,54 nm. Logo, para a construção da calibração, utilizou-se os valores das razões  $I_{193,04} / I_{193,54}$  com o intuito de normalizar a intensidade da linha de emissão de C(I). Essas razões foram correlacionadas com os valores de carbono previamente determinados por análise elementar (CHN), técnica de referência. Foram construídos 2 modelos distintos, um para solos com textura argilosa e outro para solos com textura arenosa, utilizando 65% do total de amostras para cada textura. O coeficiente de correlação entre os valores de referência (CHN) e os valores preditos por LIBS na validação foi de 0,86 com erro médio absoluto relativo de predição (EMAR) de aproximadamente 21% para textura arenosa e 0,93 com EMAR de aproximadamente 13% para textura argilosa. Solos com texturas semelhantes foram utilizados para a construção dos modelos já que o plasma gerado pelo pulso de laser é influenciado pelas condições da matriz analisada. Estes resultados mostram o grande potencial da utilização de sistemas LIBS para medidas quantitativas de carbono para solos tropicais

**PALAVRAS-CHAVE:** Técnicas Óticas, LIBS, Quantificação de Carbono em solos

**INTRODUÇÃO:** O solo pode atuar como fonte ou dreno de carbono para atmosfera, armazenando quase três vezes mais carbono que a mesma. Por isso a quantificação de carbono do solo é assunto de acordos internacionais relacionados às mudanças climáticas globais. Contudo, é necessário que os métodos de quantificação de carbono sejam eficientes o suficiente para oferecer melhores estimativas dos inventários terrestres de carbono. Grandes quantidades de resíduos químicos são geradas quando se faz necessário um elevado número de amostras para essas determinações, além dos métodos clássicos serem caros e demorados (SEGNINI et al., 2008). Atualmente, o desenvolvimento de alguns métodos analíticos tem conseguido unir precisão, exatidão, rapidez, pequena geração de resíduos, reduzido preparo de amostra e custo acessível para a análise de solos, além da possibilidade de se trabalhar com equipamentos portáteis no campo. Esse é o caso da técnica espectroscópica LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) que vem apresentando potencial de suprir estes itens. É uma técnica de emissão atômica na qual requer o mínimo preparo das amostras, que utiliza um pulso de laser de alta energia para, simultaneamente, preparar a amostra e excitar os átomos. Uma análise qualitativa do espectro de emissão fornece uma "impressão digital" da amostra com relação à sua composição elementar (MILORI et al., 2011). Essa técnica tem possibilitado medidas qualitativas e quantitativas (após as devidas calibrações) de forma não destrutiva em qualquer tipo de material, independente de seu estado físico, sólido,

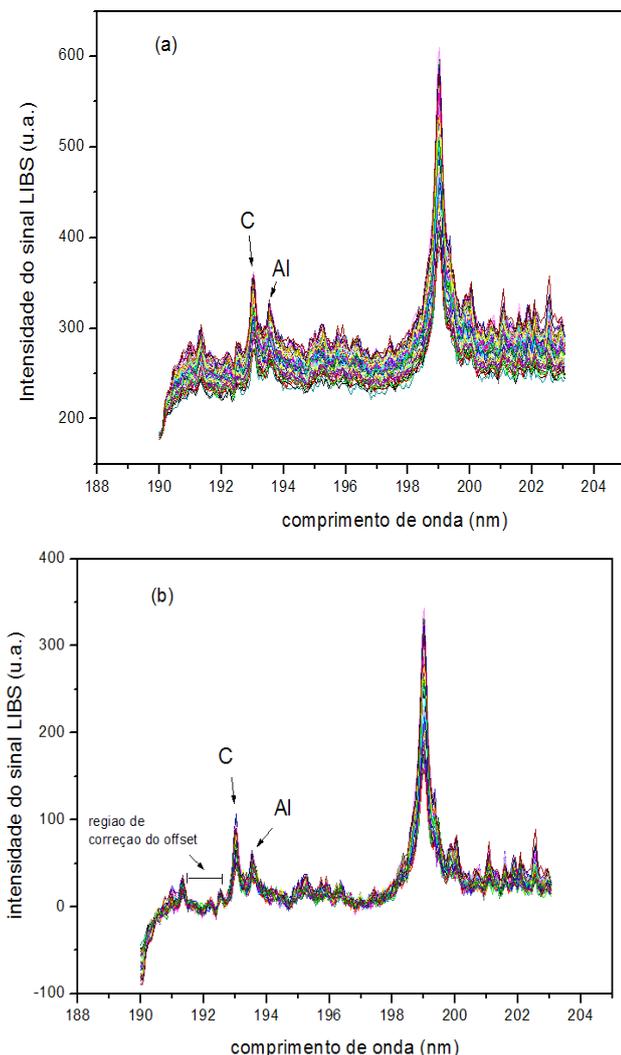
líquido ou gasoso. No espectro LIBS poucas linhas de emissão de carbono são intensas e apresentam altas probabilidades de transição, e, no caso da matriz de solo, as linhas mais intensas sofrem interferências espectrais causadas pela emissão concomitante de elementos comumente presentes em solos brasileiros como Ferro e Alumínio. Por isso, este método espectroscópico tem a vantagem sobre outros métodos como RMN de  $^{13}\text{C}$  e RPE devido à possibilidade de se trabalhar com a amostra *in natura* e sem a interferência de metais paramagnéticos, limitação presente na maioria das técnicas espectroscópicas quando se analisa Latossolos ou outros solos que possuem concentrações consideráveis de íons paramagnéticos de  $\text{Fe}^{3+}$  (DA SILVA et al., 2008). No caso do Carbono, a linha C(I) em 193,04 nm sofre interferência espectral de Al(II) em 193,16 nm e da linha C(II) em 247,86 nm, que sofre interferência espectral da linha Fe(II) em 247,86 nm. O objetivo do trabalho foi a construção de modelos de calibração para a determinação de carbono pela técnica LIBS.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As amostras foram coletadas na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos. A área de estudos compreende um total de 22,5 hectares, sendo 10,5 ha de *Brachiaria decumbens* e 12 ha de *Panicum maximum cv. Mombaça*, constituído por Latossolo Vermelho Distrófico. O experimento trata-se de quatro sistemas distintos de pastagem e a área de Mata Atlântica nativa como área de referência. Os sistemas de pastagem avaliados estão divididos em quatro áreas, A1, A2, A3 e A4, em função do manejo e loteamento animal, sendo A1 - Intensiva irrigada e alta lotação animal (textura arenosa); A2 - Intensiva de sequeiro e alta lotação animal (textura argilosa); A3 - Em recuperação e média lotação animal (textura argilosa) e A4 - Degradada (textura arenosa) e média lotação animal; MT - Mata Atlântica nativa (textura arenosa). Para tais coletas das amostras foram abertas 6 trincheiras em cada área com largura 100 cm e com profundidade de 120 cm aproximadamente. As amostras foram coletadas em oito diferentes profundidades, de 0 a 100 cm, nos intervalos de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm, totalizando 240 amostras (48 amostras por área). Os solos foram secos à temperatura ambiente e levados ao laboratório onde foi feito o preparo das amostras que consistiu na limpeza das amostras, tais como, a remoção de raízes e restos vegetais por catação,

seguido por homogeneização do solo. O solo foi triturado com a utilização de almofariz e pistilo e posteriormente peneirado a 2mm. Uma porção, de aproximadamente 5g, dessas amostras foi remoída e passada em peneira de 0,150 mm (100 mesh) para posteriores análise de determinações de carbono e caracterizações espectroscópicas. Para as determinações de carbono utilizou-se um equipamento de Análise Elementar (CHNS) da marca Perkin-Elmer (2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer), assumindo-se essa como técnica de referência. Já para as análises espectroscópicas as amostras de solos foram prensadas em pastilhas, a aproximadamente 8 toneladas, com dimensões de 1 cm de diâmetro, 2mm de espessura e 0,5 g de massa, a fim de facilitar a colocação das mesmas no sistema utilizado para a análise, padronizando a forma física das amostras. As amostras foram submetidas a um sistema LIBS da Ocean Optics, modelo LIBS2500plus equipado com um laser de Nd:YAG pulsado (Q-switched) de 50mJ com duração de pulso de 20ns, diâmetro do feixe do laser de 0,5 mm aproximadamente, taxa de repetição de até 500Hz; detector CCD (Charge-Coupled Device) de 14336 pixels; cobertura da faixa espectral de 188-980 nm e resolução óptica próxima de 0,1nm, com tempo de atraso (delay time) de 2 $\mu\text{s}$  entre o pulso do laser e a aquisição do espectro. A cada espectro adquirido foram dados 3 tiros acumulados (um tiro de limpeza da superfície e outros dois gerando uma média para a aquisição do espectro). Para cada amostra, foram utilizadas 2 pastilhas para as análises, sendo adquiridos 20 espectros por face, totalizando 60 espectros por amostra e reservando uma face para possíveis repetições.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Optou-se por construir modelos de calibração para cada tipo de textura do experimento em questão já que o LIBS ainda possui alguns pontos que precisam ser levados em consideração como a forte interferência da matriz na análise, principalmente quando o objeto de estudo é uma amostra tão heterogênea como o solo. Logo, foram construídos modelos levando em conta as semelhanças entre as texturas das áreas, ou seja, A1, A4 e Mata, gerando o modelo para texturas arenosas e A2 e A3 gerando o modelo para texturas argilosas. A região de trabalho, selecionada em função da linha de emissão do carbono (193,04nm), foi a faixa de 190 a 203 nm. Para essa faixa espectral foi aplicado um procedimento de correção

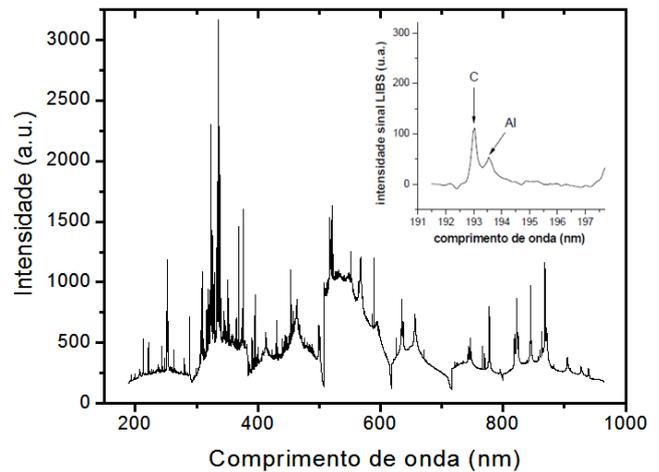
dos espectros crus de cada uma das 60 medidas para cada amostra. O procedimento consistiu em subtrair de toda faixa espectral de trabalho as intensidades médias do intervalo de 191,82 – 192,54 nm (intervalo livre de linhas de emissão ou zona/gap de ruído), de forma que todos os espectros iniciassem em zero de intensidade. Esse procedimento foi denominado de correção de offset (Figura 1). Essa correção torna-se necessária, pois os espectros LIBS tendem a apresentar variação significativa do sinal de fundo. Essas variações provocam deslocamentos de intensidade para espectros de uma mesma amostra e diferentes amplitudes de ruído.



**Figura 1.** Espectros LIBS (a) antes da correção do offset e (b) após a correção do offset (região de 191,82 – 192,54 nm).

Porém, essa linha de emissão do carbono em 193,04 nm é interferida parcialmente pelo alumínio. Na Figura 2 nota-se uma emissão não resolvida entre a linha de carbono em 193,04 nm e a linha de alumínio em 193,16 nm. Utilizando a base de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology), concluiu-se que

se trata de um duplete de alumínio (193,16 e 193,54 nm). Assim, a intensidade da linha Al(I) em 193,54 nm foi utilizada para normalização da intensidade da linha de emissão de C(I) em 193,04 nm, ou seja, valores das razões  $I_{193,04} / I_{193,54}$ .



**Figura 2.** Espectros LIBS mostrando as linhas C(I) e Al(I).

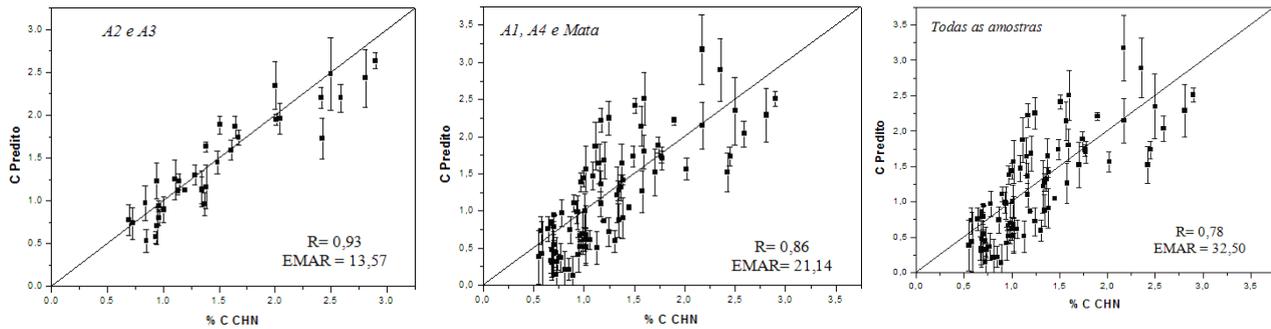
Utilizou-se 65% do total das amostras de cada textura para a construção das curvas de calibração e os demais 35% foram utilizados para as validações dos modelos. A curva de calibração foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados utilizando as concentrações de carbono previamente determinadas pelo CHN como variáveis independentes e as intensidades das linhas de carbono em 193,04 nm, tomadas após a normalização dos espectros com as linhas de Al em 193,54 nm ( $I_{193,04} / I_{193,54}$ ). A Tabela 1 mostra as equações das curvas de calibração e o coeficiente de correlação R para cada modelo construído.

**Tabela 1.** Equações das curvas de calibração e coeficiente de correlação R para determinação de carbono em solos por LIBS em diferentes áreas de pastagem e mata nativa.

Textura	Áreas	Equações	R
Argilosa	A2 e A3	$y = (1,29 \pm 0,02) + (0,24 \pm 0,01) x$	0,93
Arenosa	A1, A4 e MT	$y = (1,34 \pm 0,02) + (0,28 \pm 0,02) x$	0,86
Ambas	Todas	$y = (1,37 \pm 0,02) + (0,22 \pm 0,01) x$	0,78

A1 - intensiva irrigada e alta lotação animal; A2 - sequeiro e alta lotação animal; A3 - em recuperação e média lotação animal e A4 - degradada.

Na Figura 3 são mostrados os gráficos de validação correlacionando os valores preditos de carbono por LIBS e os valores de referência por CHN, bem como os e o erro médio absoluto relativo (EMAR). Para as validações foram utilizadas as amostras que não foram utilizadas para a construção da curva de calibração.



**Figura 2.** Curvas de validação dos modelos de LIBS separados por diferentes texturas. São apresentados também os valores de correlação (R) e os EMAR em % para cada situação avaliada.

**CONCLUSÕES:** Analisando os valores de R e EMAR dos modelos de calibração e validação para este conjunto de solos, optou-se por trabalhar com as áreas que tenham texturas semelhantes, devido aos melhores resultados e melhores erros de predição, já que a formação do plasma sobre a superfície da amostra está intimamente ligada à sua matriz. Fatores intrínsecos à técnica, à matriz analisada e à resolução do equipamento devem ser levados em consideração ao comparar com a determinação de carbono em solo utilizando CHN, sendo possíveis fatores geradores dos desvios observados. Entretanto, os resultados mostram grande potencial da técnica para quantificação de carbono.

## REFERÊNCIAS

- DA SILVA, R. M.; MILORI, D.; FERREIRA, E. C.; FERREIRA, E. J.; KRUG, F. J.; MARTIN-NETO, L. Total carbon measurement in whole tropical soil sample. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 63, p. 1221-1224, 2008.
- MILORI, D. M. P. B.; SEGNINI, A.; DA SILVA, W. T. L.; POSADAS, A.; MARES, V.; QUIROZ, R.; MARTIN-NETO, L. Emerging techniques for soil carbon measurements. In: Wollenberg E, Ni-hart A, Tapio-Biström M-L, Grieg-Gran M (eds). **Climate Change Mitigation and Agriculture**. London: Earthscan, 2011, v. 2, 30p.
- SEGNINI, A.; SANTOS, L. M.; DA SILVA, W. T. L.; BORATO, C. E.; MELO, W. J.; BOLONHEZI, D.; MARTIN-NETO, L. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latossolos). **Química Nova** v. 31, n.1, p. 94-97, 2008. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v31n1/a20v31n1.pdf>>. Acesso em: 15 maio 2013.

## FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DE *Oxycaryum cubense* EM CONDIÇÕES AERÓBIA E ANAERÓBIA

ARGOS WILLIAN DE ALMEIDA ASSUNÇÃO<sup>1</sup>, BRAYAN PÉTRICK DE SOUZA<sup>2</sup>, MARCELA BIANCHESSI CUNHA-SANTINO<sup>3</sup>, IRINEU BIANCHINI JUNIOR<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Biólogo, Doutorando, Programa de Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar, São Carlos, SP, argos\_willian@yahoo.com.br <sup>2</sup>Biólogo, Mestrando, Programa de Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar, São Carlos, SP, brayansouza\_1@hotmail.com <sup>3</sup>Professor Adjunto, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, cunha\_santino@ufscar.br <sup>4</sup>Professor Titular, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, irineu@ufscar.br

**RESUMO:** O objetivo desse estudo foi verificar como a disponibilidade de oxigênio dissolvido e o tempo de decomposição determinam os coeficientes de decaimentos e a formação e degradação das substâncias húmicas. Para isso foram montadas câmaras de decomposição contendo amostras de água e de *Oxycaryum cubense* em dois tratamentos (anaeróbios e aeróbios). Em dias amostrais específicos foram determinados na fração dissolvida: pH, condutividade elétrica e extração e quantificação de substâncias húmicas a partir do carbono orgânico dissolvido. Na fração particulada foi determinada a massa remanescente por gravimetria. As amostras anaeróbias apresentaram menor perda de massa, pH e formação de substâncias húmicas, porém maior condutividade elétrica. Os detritos de *O. cubense* submetidos ao processo de decomposição aeróbia favoreceram tanto a mineralização quanto a humificação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Decomposição, Macrófitas Aquáticas, Substâncias Húmicas

**INTRODUÇÃO:** A decomposição resulta na modificação do estado de um detrito, sob influência de vários fatores bióticos e abióticos, sendo caracterizada pela perda de massa e consequentemente mudança na composição química do material remanescente. Nos ambientes aquáticos diversas variáveis influenciam os processos de decomposição, e.g. temperatura, organismos associados, concentração de nutrientes (N e P), qualidade/tamanho dos detritos e a disponibilidade de oxigênio dissolvido. Os detritos de macrófitas aquáticas podem ser considerados heterogêneos, assim a decomposição apresentam duas frações: lábil/solúvel e refratária. Os detritos lábeis representam em média 20% do carbono orgânico dissolvido (COD) (ALLEN, 1976) e podem ser utilizados em horas ou dias, enquanto os refratários são processados mais lentamente

ou sofrem condensações e/ou polimerizações químicas que resultam na formação de substâncias húmicas. As substâncias húmicas (SH) são produtos poliméricos formados a partir da degradação da matéria orgânica em diferentes estágios de decomposição. Segundo a Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (International Humic Substance Society – IHSS) considera-se SH como o material adsorvido em resina hidrofóbica (resinas-XAD). As SH extraídas em resina podem ser divididas em ácido fúlvico (AF) e ácido húmico (AH). O AF é uma substância que apresenta coloração do amarelo ao alaranjado e segundo Piccolo (2002) e Conte *et al.* (2007), os AF são originados, principalmente, pela associação de pequenas moléculas hidrofílicas que apresentam grupos funcionais ácidos, os quais mantêm seus constituintes solúveis em qualquer faixa de pH. O AH é um composto sólido, cuja coloração varia do marrom ao preto, entre seus grupos funcionais encontram-se: carboxilas, metoxilas, fenóis, quinonas, cetonas e alquenos, eles são originados, principalmente, pela associação de compostos hidrofóbicos e são insolúveis em pH ácido. Considerando que os processos de formação e de mineralização das SH originadas dos detritos decompostos de macrófitas aquáticas podem ser influenciados por processos abióticos, o objetivo desse estudo foi verificar como a disponibilidade de oxigênio dissolvido e o tempo influenciam os coeficientes de decomposição e a formação e degradação das SH.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As amostras de água e de *O. cubense* foram coletadas na Lagoa do Óleo, uma lagoa marginal da bacia de drenagem do rio Mogi-Guaçu situada na Estação Ecológica do Jataí (21°33' a 21°37' S e 47°45' a 47°51' O) no município de Luiz Antônio - SP. As amostras de água foram filtradas em membrana de acetato de celulose ( $\phi$  de poro: 0,45  $\mu$ m) e as

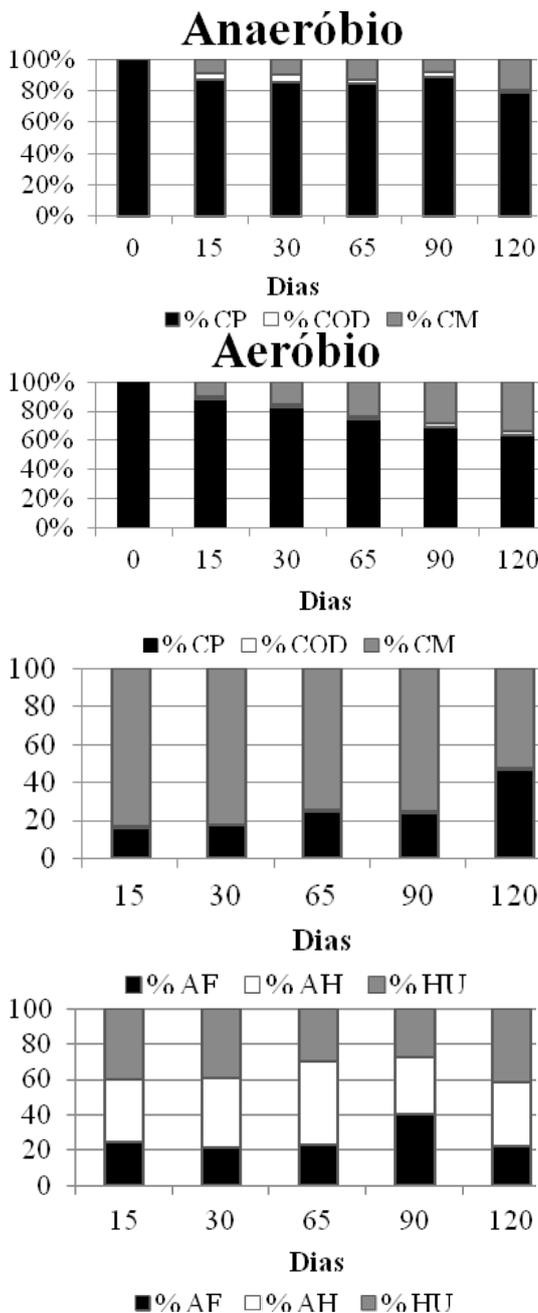
de plantas foram lavadas e secas em estufa (45 °C). Posteriormente, foram montadas câmaras de decomposição contendo 10 g de fragmentos de planta para cada litro de água sob dois tratamentos, aeróbio e anaeróbio. As câmaras de decomposição foram incubadas a 22 °C, sendo que as anaeróbias foram mantidas fechadas e as aeróbias aeradas continuamente com ar comprimido filtrado. Nos seguintes dias amostrais (1, 3, 6, 10, 15, 30, 45, 65, 90 e 120) as câmaras (n = 3) foram separadas em frações particuladas e dissolvidas. Nas alíquotas de fração particulada foi determinada a massa por gravimetria e na fração dissolvida foram determinados o pH e a condutividade elétrica pelo método potenciométrico e o carbono orgânico total (COT) em analisador específico (marca Shimadzu, modelo TOC-L). A variação temporal da perda de massa (em base de carbono) foi ajustada a um modelo cinético não-linear utilizando o algoritmo iterativo de *Levenberg-Marquardt* (Press et al., 1993). O modelo utilizado considerou os detritos decompostos como heterogêneos do ponto de vista químico, sendo representado pela equação  $y = COPLS * e^{-kT * t} + COPR * e^{-kR * t}$  em que: COPLS representa a percentagem de fração lábil/solúvel inicial, kT o coeficiente de decaimento da fração lábil/solúvel, COPR a percentagem inicial da fração refratária, kR o coeficiente de decaimento dessa fração e t é o tempo em dias. Nos dias 15, 30, 65, 90 e 120 foram realizadas extrações das SH conforme as normas IHSS com resina XAD (Thurman; Malcom, 1981). Posteriormente, foi realizada a separação da SH em AF e AH por meio de acidificação e centrifugação das amostras. Os AH foram ressuspensos em solução de NaOH 0,1 N. A comparação entre os tratamentos foi realizada por meio de análise de variância *One-way ANOVA repeated measures* com significância de 5%.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O processo de decomposição sob condições anaeróbias apresentou menor pH médio ( $6,52 \pm 0,27$ ) do que durante a decomposição aeróbia ( $7,24 \pm 0,26$ ), sendo significativamente diferente ( $p \leq 0,001$ ). Ambas as condições experimentais apresentaram diminuição inicial do pH característica da solubilização e oxidação da fração lábil. A maior acidez do meio observada no processo anaeróbio se deve à formação de compostos intermediários de natureza ácida. As amostras aeróbias apresentaram menores valores de condutividade elétrica ( $577,87 \pm 95,9 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) em comparação às amostras anaeróbias ( $675,33 \pm 47,39$

$\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) respectivamente. A disponibilidade de oxigênio favoreceu os processos oxidativos e, conseqüentemente, a mineralização dos compostos. A condutividade elétrica das frações dissolvidas foi elevada desde o início do processo devido à liberação do protoplasma celular e frações hidrossolúveis (Gimenes et al., 2012). A parametrização do modelo matemático adotado para os dois tratamentos foram respectivamente:  $y = 10,48 * e^{(-1,18 * t)} + 92,13 * e^{(-0,00081 * t)}$  (decomposição anaeróbia;  $r^2 = 0,86$ ) e  $y = 6,64 * e^{(-1 * t)} + 92,13 * e^{(-0,00323 * t)}$  para a decomposição aeróbia ( $r^2 = 0,97$ ). Ao final do período experimental (120 dias), o carbono remanescente particulado da degradação anaeróbia foi em média  $78,5 \pm 0,7\%$  da massa inicial, enquanto a degradação aeróbia apresentou  $62,9 \pm 4,6\%$  (Figura 1). A média de COD não diferiu entre os dois tratamentos ( $p = 0,50$ ), contudo o processo anaeróbio apresentou maiores concentrações de COD nos dias iniciais enquanto que no processo aeróbio foi observada tendência de aumento de COD no decorrer da incubação (Figura 1). De acordo com os modelos que representam a perda de massa dos detritos de *O. cubense* verificou-se que os coeficientes de decaimento de massa das frações lábeis/solúveis foram semelhantes nos dois tratamentos significando que no processo de decomposição, essa etapa ocorreu no curto prazo (i.e. horas), porém a decomposição aeróbia das frações refratárias apresentou coeficiente de perda de massa aproximadamente quatro vezes maior que o processo anaeróbio. Em longo prazo (período de meses a anos), a degradação da fração refratária foi predominante, sendo caracterizada pela diferença no coeficiente de perda de massa entre as duas condições testadas. A variação temporal das concentrações de AF também não diferiu entre os tratamentos, porém no processo anaeróbio a formação de AH foi menor (ca. 0,6% da fração de COD) em relação ao processo aeróbio (ca. 37,8%). Dessa forma, verificou-se uma maior formação de SH (AF + AH) no processo aeróbio ( $p = 0,003$ ) no qual os processos de mineralização e de humificação dos detritos de *O. cubense* foram mais intensos. Mesmo sendo a humificação um processo que pode ser favorecido em ambientes redutores, como os anaeróbios e, apesar dos processos de mineralização e humificação serem eventos concorrentes (Bianchini Jr.; Cunha-Santino, 2009), a condição aeróbia favoreceu esses dois processos, uma vez que foi observada uma maior perda de massa.

**Tabela 1.** Valores médios (e desvios padrões) de pH e condutividade elétrica das frações dissolvidas durante a decomposição de *Oxycaryum cubense*.

Dias	Anaeróbio					Aeróbio				
	pH		Condutividade Elétrica			pH		Condutividade Elétrica		
1	6,05	± 0,16	586,00	± 20,66	6,33	± 0,54	735,67	± 169,44		
3	5,80	± 0,40	596,33	± 32,72	7,17	± 0,03	542,33	± 161,20		
6	6,22	± 0,09	707,33	± 21,39	7,06	± 0,36	665,00	± 137,50		
10	6,63	± 0,26	757,67	± 66,67	7,12	± 0,21	584,67	± 109,65		
15	6,56	± 0,12	727,67	± 19,14	7,55	± 0,34	666,00	± 91,60		
30	6,22	± 0,09	726,67	± 70,77	7,38	± 0,20	494,33	± 55,23		
45	6,05	± 0,84	780,33	± 180,10	6,92	± 0,24	452,33	± 47,26		
60	7,25	± 0,39	597,33	± 22,55	7,28	± 0,23	543,33	± 92,06		
90	7,38	± 0,14	638,33	± 21,08	8,00	± 0,22	527,67	± 29,74		
120	7,09	± 0,20	635,67	± 18,82	7,57	± 0,25	567,33	± 65,45		



**Figura 1.** Variações temporais das frações de carbono particulado (CP), orgânico dissolvido (COD) e mineralizado (CM), e a porcentagem de ácido fúlvico (AF), húmico (AH) e humina (HU) na fração dissolvida das decomposições anaeróbia e aeróbia de *Oxycaryum cubense*.

**CONCLUSÃO:** Em comparação com a degradação em condições anaeróbias, a decomposição aeróbia dos detritos de *Oxycaryum cubense* apresenta maior contribuição para perda de massa e mineralização, além de favorecer o processo de humificação, contribuindo principalmente com a formação de ácidos húmicos.

**AGRADECIMENTOS:** Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processos nº 2011/16990-4 e nº 2011/10178-6).

#### REFERÊNCIAS

ALLEN, H. L. Dissolved organic matter in lakewater: characteristics of molecular weight size fractions and ecological implications. *Oikos*, v. 27, p. 64-70, 1976.

BIANCHINI JUNIOR, I; CUNHA-SANTINO, M. B. As rotas de liberação do carbono dos detritos de macrófitas aquáticas. *Oecol. Bras.*, 12(1):20-29, 2008.

BIANCHINI JUNIOR, I; CUNHA-SANTINO, M. B. Humificação e mineralização de macrófitas aquáticas: uma revisão sobre esses processos. *Oecol. Bras.*, 13(4):665-676, 2009.

CONTE, P.; SPACCINI, R.; SMEJKALOVA, D.; NEBBIOSO, A. & PICCOLO, A. Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. *Chemosphere*, 69: 1032-1039, 2007.

CUNHA-SANTINO, M.B.; BIANCHINI JUNIOR, I. Humic substances mineralization: the variation of pH, electrical conductivity and optical density. *Acta Limnol. Bras.*, 16(1):63-75, 2004.

FASSBENDER, H. W.; BORNEMISZA, E. *Química de suelos: com ênfasis en suelos de América Latina*. 2.ed., San José: IICA, 420p., 1994.

GIMENES, K. Z.; LEITE-ROSSI, L. A.; CUNHA-SANTINO, M. B.; BIANCHINI JUNIOR, I; TRIVINHO-STRIXINO, S. Kinetics of the aerobic decomposition of *Talauma ovata* and *Saccharum officinarum*. *Acta Scientiarum. Biological Sciences*. Maringá, 34(4): 419-428, 2012.

HARGROVE, W. L. Winter legumes as a nitrogen source for no-till grain sorghum. *Agronomy Journal*, Madison, 78:70, 1986.

PHILIP, J. R. The quasilinear analysis, scattering analog, and other aspects of infiltration and seepage In: FOK, Y. S. (Ed). *Infiltration development and application*. Honolulu: Water Resources Research Center, 1-27 p, 1987.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advance Agronomy*, 75: 57-134, 2002.

PRESS, W.H.; TEUKOLSKY, S.A.; VETTERLING, W.T.; FLANNERY, B.P. *Numerical Recipes in C: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, New York. 1993.

SILVA, I. de F.; MIELNICZUK, J. Ação do sistema radicular de plantas na formação e estabilização de agregados do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.21, n.1, p.113-117, 1997.

THURMAN, E.M., AND R.L. MALCOLM. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 15:463-466, 1981.

ZHANG, R. Determination of soil sorptivity and hydraulic conductivity from the disk infiltrometer. *Soil Science Society of America Journal*, Madison, v.61, p.1024-1030, 1997.

## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE EXTRAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS A PARTIR DO DETRITO PARTICULADO DE *Eichhornia azurea*: COMPARAÇÃO DE MÉTODOS

BRAYAN PÉTRICK DE SOUZA<sup>1</sup>, ARGOS WILLIAN DE ALMEIDA ASSUNÇÃO<sup>2</sup>, MARCELA BIANCHESSI CUNHA-SANTINO<sup>3</sup>, IRINEU BIANCHINI JUNIOR<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Biólogo, Mestrando, Programa de Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar, São Carlos, SP, brayansouza\_1@hotmail.com; <sup>2</sup> Biólogo, Doutorando, Programa de Ecologia e Recursos Naturais – UFSCar, São Carlos, SP; <sup>3</sup> Professor Adjunto, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP; <sup>4</sup> Professor Titular, Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos, SP, irineu@ufscar.br

**RESUMO:** O objetivo deste estudo foi comparar duas metodologias de extração de substâncias húmicas por análise da concentração de carbono total em que se utiliza: (Método I) o princípio da solubilidade em diferentes classes de pH e (Método II) a adaptação das normas IHSS na utilização da resina XAD-8 para retenção das substâncias húmicas. Também se relacionou os dois métodos de extração. O processo de extração de SH do detrito particulado utilizando a resina XAD-8 mostrou maior especificidade na extração de compostos húmicos (ca. 27%), por outro lado, em base de carbono a extração alcalina foi duas vezes maior (ca. 53%). Em base de carbono, o Método I mostrou que a extração de SH pode estar solubilizando outros compostos carbonáceos que não são necessariamente SH. Assim, se considerarmos o processo de extração de SH propriamente dita recomenda-se o uso de resina adsorvente por sua maior especificidade em relação às SH.

**PALAVRAS-CHAVE:** Macrófita aquática, Teste metodológico, resina XAD-8

**INTRODUÇÃO:** As substâncias húmicas aquáticas (SH) são constituídas de produtos refratários, poliméricos da degradação de carboidratos, ligninas, proteínas e gorduras em diferentes estágios de decomposição (SWIFT *et al.*, 1979). Por suas características refratárias, esses compostos tendem ao acúmulo e a permanecer no ambiente por vários anos. Caracterizam uma etapa intermediária da matéria orgânica entre os processos de decomposição e de mineralização. Operacionalmente a classificação de SH não é simples e reflete bem a complexidade do material orgânico. Atualmente, as técnicas utilizadas para a extração de SH apresentam acessibilidade reduzida por sua complexidade e pela exigência de equipamentos (PRIMO & MENEZES, 2011). Diante desse

cenário, estudos têm utilizado extratores mais brandos como pirofosfato de sódio, agentes complexantes, ácido fórmico, misturas ácidas e solventes orgânicos. Mesmo havendo risco de alterações estruturais, outros estudos utilizam a extração mais completa das SH utilizando o princípio de solubilidade em diferentes classes de pH (THURMAN, 1981). A *International Humic Substances Society* (IHSS) recomenda um procedimento que utiliza a resina XAD-8 (ROSA & ROCHA, 1999). Nesse contexto, comparações metodológicas tornam-se uma ferramenta extremamente importante, possibilitando adaptações para o desenvolvimento de um método eficiente e economicamente viável. O objetivo deste trabalho foi comparar duas metodologias de extração de substâncias húmicas por análise da concentração de carbono total em que se utiliza: (Método I) o princípio da solubilidade em diferentes classes de pH e (Método II) a adaptação das normas IHSS na utilização da resina XAD-8 para retenção das substâncias húmicas.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foram comparados dois métodos de extração de substâncias húmicas: Método I: por meio das propriedades de solubilidade em diferentes classes de pH (HAYES & SWIFT, 1978; STEVENSON, 1982; LEENHEER, 1981; MALCOLM, 1985; THURMAN, 1985, CUNHA-SANTINO & BIANCHINI Jr, 2004) e Método II: de acordo com uma adaptação das normas da IHSS, em que se utiliza resina XAD-8 para retenção das substâncias húmicas. Para a obtenção das substâncias húmicas, foram montadas 6 incubações contendo fragmentos de *Eichhornia azurea* (Sw.) Kunth e amostras de água na proporção de 10,0 g massa seca (MS) L<sup>-1</sup>; os frascos foram mantidos no escuro, a 23 °C e sob condição anaeróbia. Após 1 ano incubação as amostras foram fracionadas em frações dissolvidas e particuladas. A partir de 1,0 g de massa seca

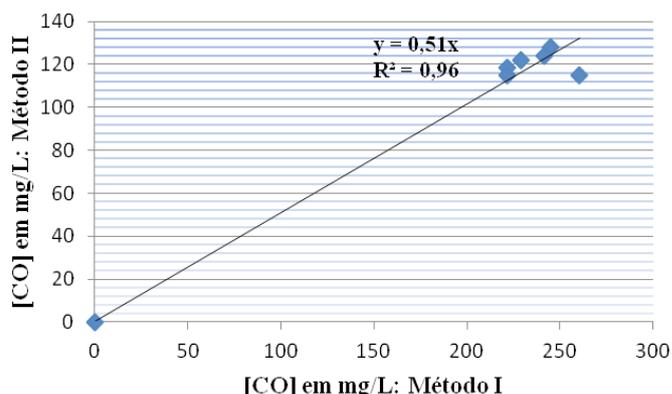
de planta triturada, amostras foram colocadas em recipientes de polipropileno (volume de 250 ml) em mesa agitadora por um período de agitação de 1 h dia<sup>-1</sup>. A extração foi realizada adicionando-se solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>), sendo o sobrenadante coletado a cada 24 horas. Este processo foi repetido até que o extractante (NaOH) apresenta-se valores de absorvância menores que 0,100 no comprimento de onda de 450 nm. O teor de carbono total dos detritos particulados de *E. azurea* foi determinado utilizando analisador específico (marca Carlo Erba, modelo EA11108). As concentrações de carbono orgânico (CO) da extração das SH obtidas pelos Métodos I e II foram obtidas em analisador específico de carbono (marca Shimadzu, modelo TOC-L). As concentrações de CO nas SH obtidas pelos dois métodos de extração foram comparadas estatisticamente com o Teste-T.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O teor de carbono do detrito particulado dos detritos decompostos de *E. azurea* após 365 dias de incubação apresentou teor de carbono de 444,20 mg C.g<sup>-1</sup> de detrito (CO inicial = 100%). Da fração dissolvida obtida na extração das SH dos detritos particulados, as análises de CO realizadas na execução do Método I apresentou concentração média de 236,46 mg C L<sup>-1</sup> (correspondendo a 53% do CO do detrito de *E. azurea*) e o Método II apresentou concentração média de 120,48 mg C L<sup>-1</sup> correspondendo a 27% do detrito de *E. azurea* (Tabela 1). Observou-se também que o Método II obteve maior especificidade na retenção de SH, embora sua concentração tenha sido 27% do CO. Na execução desse método, a resina XAD-8 (apolar Supelite – éster acrílico) é um adsorvente polimérico não iônico (tamanho de malha: 40 - 60) que ao passar na resina, diminui o volume das SH aquáticas e assim, concentra seus teores. As SH aquáticas são sorvidas na resina quando os grupos ácidos estão protonados (i.e. pH baixo) e sua dessorção ocorre quando os grupos ácidos estão ionizados (pH alto) (AINKEN, 1985). Assim, no Método I, ca. 26,11% (em base de carbono, Tabela 1) podem ser consideradas como compostos que do ponto de vista químico não apresentam características húmicas. Por outro lado, o Método I obteve maior concentração de carbono (53%) decorrente do processo de extração alcalina em diferentes classes de pH, porém apresentou menor espe-

cificidade na extração das SH. A quantificação de SH pela análise das concentrações de CO (Métodos I e II) foram significativamente diferentes ( $p < 0,0001$ ). Considerando as concentrações de CO obtidas na extração dos dois métodos, foi realizada uma regressão linear (Figura 1:  $[CO] \text{ Método II} = 0,51 \times [CO] \text{ Método I}$ ) com intuito de determinar a equivalência entre os dois métodos ( $R^2 = 0,96$ ).

**Tabela 1.** Valores da concentração de carbono orgânico (CO) das SH extraídas dos detritos de *E. azurea* (n = 6) pelos Métodos I e II.

	Método I (CO)	Método II (CO)
Média (mg C L <sup>-1</sup> )	236,46	120,48
Desvio padrão	15,25	5,16
Concentração de carbono (%)	53,23	27,12



**Figura 1.** Regressão linear entre as concentrações de CO nos Métodos I e II.

**CONCLUSÕES:** O processo de extração de SH do detrito particulado utilizando a resina XAD-8 mostrou uma melhor especificidade na extração de compostos húmicos (ca. 27%), por outro lado, a concentração de carbono pela extração alcalina foi duas vezes maior (ca. 53%). Em base de carbono, o Método I mostrou que a extração de SH pode estar solubilizando outros compostos carbonáceos que não são necessariamente SH. Assim, se considerarmos o processo de extração de SH propriamente dito, recomenda-se o uso de resina adsorvente por sua maior especificidade em relação às SH.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem a bolsa de mestrado concedida pela CAPES pelo financiamento parcial desse estudo e também a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP (Processo nº 2011/16990-4).

## REFERÊNCIAS

AIKEN, G. R. (1985). Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; and MACCARTHY, P. (Eds.), **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry and isolation**. New York: Wiley-Interscience. Disponível em: <<http://www.humicsubstances.org/aquaticafa.html>>. Acesso em: 4 fev. 2013, 9:10.

CUNHA-SANTINO, M. B. & BIANCHINI JUNIOR, I. Consumo de oxigênio durante a mineralização de substâncias húmicas provenientes da lagoa do Infernã (São Paulo, Brasil). **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, 64(3B): 583-590, 2004.

HAYES, M. H. B. & SWIFT, R. S. The chemistry of soil organic colloids, 1978. In: GREENLAND, D. J. E. & HAYES, M. H. B. (eds.), **The chemistry of soil constituents**. John Wiley & Sons, Chichester.

LEENHEER, J. A. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. **Environ. Sci. Technol.**, Colorado, 15:578-587.1981.

MALCOLM, R. L. Geochemistry of stream of fulvic and humic substances. 1985. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D.; WERSHAW, R. L. & MACCARTHY, P. (eds.), **Humic substances in soil, sediment and water**. Wiley-Interscience, New York.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, Recife-PE/São Cristóvão-SE, vol. 7, n. 5, 1-13p, 059901. 2011.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, São Paulo, vol. 23, n. 4, 472-476p., nov. 1999.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. Wiley, New York, 1982. 443p.

SWIFT, M. J.; HEAL, O. W.; ANDERSON, J. M. **Decomposition in terrestrial ecosystems: Studies in ecology**. Oxford: Blackwell, UK, 372 p, 1979.

THURMAN, E. M., and MALCOLM, R. L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environ. Sci. Technol.**, Colorado 15:463-466.

THURMAN, E. M. **Organic Geochemistry of Natural Waters**. Netherlands: Nijhoff/Junk Po., 1985. 497p.



## DINÂMICA DA VERMICOMPOSTAGEM DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS: ISOLAMENTO, PURIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS POR FTIR

LÍVIA B. FAVORETTO PIGATIN<sup>1</sup>, FERNANDA BENETTI<sup>2</sup>, RUT N. RODRIGUES<sup>3</sup>, MARIA DIVA LANDGRAF<sup>4</sup>, AURÉLIO V. BORSATO<sup>5</sup>, MARIA OLÍMPIA DE O. REZENDE<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Química, Doutoranda, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, liviafavoretto@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Química, Doutoranda, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, fernandabenetti@iqsc.usp.br; <sup>3</sup>Licenciatura em Química, Graduanda, Interunidades - USP, São Carlos, SP, rut.rodrigues@usp.br; <sup>4</sup>Química, Pesquisadora, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, landgraf@iqsc.usp.br; <sup>5</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Pantanal, Corumbá, MS, aurelio.borsato@embrapa.br; <sup>6</sup>Química, Docente, Instituto de Química de São Carlos - USP, São Carlos, SP, mrezende@iqsc.usp.br

**RESUMO:** O estudo do grau de maturação da matéria orgânica transformada ao longo de um processo de degradação aeróbia e/ ou com auxílio de minhocas (*Eisenia Foetida*), compostagem/ vermicompostagem, está diretamente relacionado ao seu potencial efeito condicionador dos solos agrícolas. O objetivo deste trabalho foi obter informações acerca de mudanças estruturais dos ácidos húmicos extraídos de materiais orgânicos (resíduos agroindustriais) em processo de vermicompostagem por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de FTIR dos ácidos húmicos de todos os tratamentos apresentaram bandas típicas de substâncias húmicas indicando algumas transformações em nível molecular como a perda de estruturas mais lábeis devido ao processo de biodegração. Também foram observados grupos OH, COOH, COO<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, que confirmam a presença de sistemas aromáticos, além de bandas características da lignina.

**PALAVRAS-CHAVE:** vermicompostagem, ácidos húmicos, caracterização espectroscópica, resíduos orgânicos agroindustriais

**INTRODUÇÃO:** A vermicompostagem é uma alternativa sustentável para o gerenciamento dos resíduos orgânicos visto que o vermicomposto é livre de patógenos, inodoro, rico em nutrientes e melhora as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, além de diminuir a necessidade de uso de fertilizantes inorgânicos. Segundo Canellas et al., 1999, o grau de maturação do material degradado está diretamente relacionado ao seu potencial efeito condicionador dos solos agrícolas e o condicio-

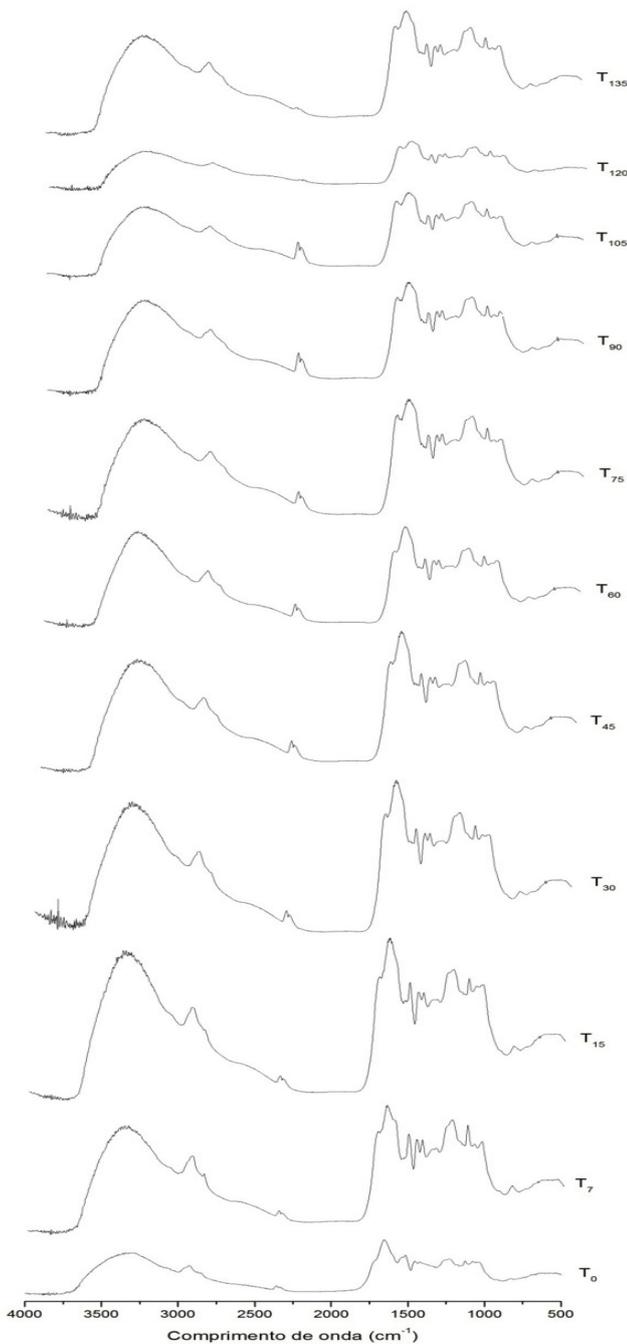
namento das propriedades do solo pela matéria orgânica proporciona melhores condições de cultivo. Evidências experimentais indicam que as SHs participam de reações importantes que ocorrem na interface da solução com a parte sólida do solo, influenciando a fertilidade por meio da liberação de nutrientes, da detoxificação de elementos químicos, na formação de estrutura, ou seja, da melhoria das condições químicas, físicas e biológicas do solo. Dentre as técnicas espectroscópicas utilizadas para caracterização das substâncias húmicas o FTIR é bem consolidada e permite obter valiosas informações sobre a natureza e posição de grupo funcionais nos ácidos húmicos de diferentes origens. O objetivo deste trabalho foi obter informações acerca de mudanças estruturais dos ácidos húmicos extraídos de materiais orgânicos (resíduos agroindustriais) em processo de vermicompostagem por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

**MATERIAL E MÉTODOS:** O processo de vermicompostagem consistiu em duas etapas: a compostagem no formato de pilhas aeradas para estabilização prévia dos resíduos seguida da adição das minhocas *Eisenia Foetida*, vulgarmente conhecidas como californianas. Ao todo foram três tratamentos e os experimentos foram conduzidos em triplicata. Foram montadas nove pilhas de compostagem com as seguintes composições: Pilha 1, Pilha 2 e Pilha 3 (P1, P2 e P3) - Esterco bovino + bagaço de laranja (EB + BL); Pilha 4, Pilha 5 e Pilha 6 (P4, P5 e P6) - Esterco bovino + torta de filtro (EB + TF); Pilha 7, Pilha 8 e Pilha 9 (P7, P8 e P9) - Esterco bovino, (EB 100%). Decorridos 45 dias os compostos foram transferidos aos

vermicompostores onde foram adicionadas 500 minhocas da espécie *Eisenia foetida* em cada tratamento (PIGATIN et al, 2012). Para o monitoramento químico e espectroscópico da dinâmica de vermicompostagem coletou-se, aproximadamente, 1,0 kg de cada mistura de resíduos devidamente homogeneizados, em pontos aleatórios de cada tratamento nos tempos 0, 7, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135 dias. As amostras foram secas a temperatura ambiente, maceradas com auxílio de almofariz e pistilo e passadas por peneira de 0,5 mm. Da mistura das amostras de cada réplica foram obtidas amostras compostas. A extração e purificação dos AH foi conduzida segundo metodologia recomendada para solos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (SWIFT, 1989). Os espectros de FTIR foram obtidos com base na metodologia sugerida por Stevenson, (1994). Foram preparadas pastilhas na proporção de 1 mg de ácido húmico para 100 mg de KBr (seco em estufa a 105°C). Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os espectros de FTIR apresentaram bandas típicas de ácidos húmicos (Figuras 1). As bandas foram atribuídos de acordo com publicações de Stevenson (1994), Amalfitano et al. (2002), Fialho et al. (2010), Castaldi et al. (2005), Canellas et al. (2000), Mangrich et al. (2000). Os espectros de FTIR dos ácidos húmicos extraídos de todos os tratamentos nos diferentes tempos de vermicompostagem mostram uma banda em torno de 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a bandas de estiramento O-H de grupos fenólicos ou N-H de amidas. Para os ácidos húmicos de BL + EB esta banda é mais aparente em  $T_0$  a  $T_{90}$ , sendo que em  $T_{105}$  e  $T_{120}$  pode-se observar uma redução acentuada possivelmente devido ao desaparecimento dos grupos em função do tempo de vermicompostagem. Castaldi et al. (2004) observaram uma redução acentuada na banda entre 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$  para ácidos húmicos referentes a 70 e 100 dias de compostagem e afirmam que é devido ao desaparecimento dos grupos O-H. Para TF+EB esta banda é mais eminente em  $T_0$ . Duas bandas distintas estão presentes em 2930 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , as

quais são referentes a estiramento C-H de estruturas alifáticas presentes nos espectros dos ácidos húmicos de todas os tratamentos. Para BL + EB são mais evidentes em  $T_7$ ,  $T_{15}$ ,  $T_{30}$  e  $T_{45}$ . A partir de  $T_{60}$  observa-se uma redução das mesmas, sendo particularmente maior em  $T_{105}$  e  $T_{120}$ . Este comportamento é devido à perda de estruturas alifáticas que são mais facilmente decompostas. Para os tratamentos BL + EB e EB (100%) as duas bandas são mais eminentes em  $T_0$ . Para todos os tempos pode-se observar um pequeno ombro em 1711  $\text{cm}^{-1}$  referente a grupamentos carbonílicos (C=O) não conjugados e em torno de 1640-1655  $\text{cm}^{-1}$  uma banda mais ampla referente a C=O conjugados, C=C em estruturas aromáticas, deformação N-H de amidas primárias ou ainda estiramento assimétrico C-O de íons carboxilato  $\text{COO}^-$ . Para BL+EB, a partir de  $T_{60}$ , segunda fase da vermicompostagem (após adição das minhocas às misturas) esta banda apresenta-se menos evidente, sendo que o decréscimo da intensidade é evidente principalmente em  $T_{105}$  e  $T_{120}$ . Para o tratamento TF+EB e EB (100%) as duas bandas são também observadas, mas não há uma tendência tão clara de diminuição da intensidade com o tempo como para o tratamento BL+EB. Para TF+EB em 1650  $\text{cm}^{-1}$  é bastante pronunciada em  $T_0$ . Bandas de absorção em 1652, 1600 e 1511  $\text{cm}^{-1}$  estão presentes nos espectros de todos os tratamentos em todos os tempos de vermicompostagem. As bandas são originadas de estiramentos de anéis aromáticos de monômeros de lignina (Amalfitano et al. 1992, Fialho et al. 2010). Para BL + EB a intensidade dessas bandas decresceu em função do tempo de vermicompostagem, particularmente após a adição das minhocas às misturas ( $T_{45}$ ), na segunda fase do processo. Para os demais tratamentos as bandas apresentaram diminuição da intensidade após 90 dias de vermicompostagem. Nas bandas entre 950-1200  $\text{cm}^{-1}$  há um decréscimo significativo de intensidade em função do tempo para todos os tratamentos, o que corresponde à degradação de carboidratos. Assim como constatado por Fialho et al. (2010) a análise dos espectros de FTIR mostrou a biodegradação de cadeias alifáticas como celulose e hemicelulose (2930  $\text{cm}^{-1}$ ) e pectina (950-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) que podem ser facilmente assimiladas pelos microrganismos.



**Figura 1.** Espectros de FTIR ácidos húmicos extraídos do composto BL + EB dos diferentes tempos de vermicompostagem (0, 7, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 e 135 dias).

**CONCLUSÕES:** A análise das características estruturais revelou diferenças entre os ácidos húmicos estudados. Os espectros de FTIR dos ácidos húmicos de todos os tratamentos apresentaram bandas típicas de substâncias húmicas indicando algumas transformações em nível molecular como a perda de estruturas mais lábeis devido ao processo de biodegração. Mostrou a presença de estruturas alifáticas nos ácidos húmicos e maior complexidade nos sinais de absor-

ção devida a polissacarídeos. Também foram observados grupos OH, COOH, COO<sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, que confirmam a presença de sistemas aromáticos. A constante presença de bandas características da lignina nos espectros de FTIR de todos os ácidos húmicos estudados.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP (Projetos 2011/13294-7, 2011/22651-8, 2011/13918-0 e 2012/08709-6), CNPq, IQSC-USP.

## REFERÊNCIAS

- AMALFITANO, C.; PIGNALOSA, V.; AURIEMMA, L.; RAMUNNI, A. The contribution of lignin to the composition of humic acids from a wheat-straw amended soil during 3 years of incubation in pots. *The Journal of Soil Science*, v. 43, p. 495-504, 1992.
- BUDZIAK C. R.; MAIA C. M. B. F. ; MANGRICH A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. *Química Nova*, Vol. 27, No. 3, 399-403, 2004.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B. Reações da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (eds.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p.69-90.
- CANELLAS L. P.; SANTOS G. A.; MORAES A. A.; RUMJANEK V. M.; OLIVARES F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: métodos espectroscópicos (UV-Vis, IV, RMN <sup>13</sup>C-CP/MAS) e microscopia eletrônica E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24:741-750, 2000.

CASTALDI, P.; ALBERTI, G.; MERELLA, R.; MELIS, P. Study of the organic matter during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. *Waste Management* 25 , p. 209-213, 2005.

DICK, D.P.; DICK, Y.P.; DA SILVA, L.F.; ESSIG, C. & ZORTEC, R.B. Caracterização de produtos de decomposição de lodos orgânicos em diferentes tempos de meio de digestão. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 21:1-8, 1997.

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1927-1934, 2010.

INBAR, Y.; CHEN, Y. & HADAR, Y. Humic substances formed during composting of organic matter. **Soil Sci. Am. J.**, 54:1316-1323, 1990.

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

MANGRICH et al. Criterious Preparations and Characterization of Earthworm composts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 11, No. 2, 164-169, 2000.

NOVOTNY, E. H.; BLUM, W. E. H.; GERZABEK, M. H.; MANGRICH, A. S.; **Geoderma** 1999, 92, 87.

PIGATIN, L.B.F; dos SANTOS, A.; BENETTI, F.; FERRER, R.S; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O.O. Study of humification dynamics of organic residues on vermicomposting process. In: THE MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY, 16., 2012, Hangzhou, China. **Livro de resumos...** China: International Humic Substances Society, 2012. p. 153-155.

LANDGRAF, M.D. & REZENDE, M.O.O. Physicochemical characterization of humic acids extracted from vermicomposting obtained by animal manure. **Ciência e Cultura.**, 49:117-120, 1997.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: J. Wiley, 1994. 496p.

SWIFT, R. S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations. In: HAYES, M. H. B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R. L.; SWIFT, R. S. (Ed.) **Humic substances II: in search of structure**. New York: John Wiley, 1989. p. 449-466.

## AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MOS EM ÁREAS SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO

BRUNO HENRIQUE MARTINS<sup>1</sup>, MICHEL A. CAVIGELLI<sup>2</sup>, JUDE E. MAUL<sup>2</sup>, JEFFREY E. BUYER<sup>2</sup>, ANH LE<sup>2</sup>, CHRIS RASMANN<sup>2</sup>, LADISLAU MARTIN-NETO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Doutorando, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, brn0321@gmail.com; <sup>2</sup>Pesquisador, Agricultural Research Service (ARS), United States Department of Agriculture (USDA), Beltsville, Maryland, Estados Unidos da América, michel.cavigelli@ars.usda.gov; jude.maul@ars.usda.gov; jeffrey.buyer@ars.usda.gov; anh.le@ars.usda.gov; chris.rasmann@ars.usda.gov; <sup>3</sup>Pesquisador, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, ladislau.martin@embrapa.br

**RESUMO:** O emprego de sistemas de diferenciados de manejo de solo e rotações de culturas tem sido considerado como ferramenta com potencial para mitigação de efeitos inerentes às mudanças climáticas. O objetivo do presente estudo é avaliar o impacto de rotações de cultura, adição de materiais orgânicos e sistemas de manejo do solo nas características físicas e químicas da matéria orgânica do solo (MOS), a fim de se obter melhor entendimento de mecanismos de sequestro de C inerente a tais práticas. O estudo foi conduzido, sob a forma de doutorado sanduíche pelo período de um ano, em campo experimental instalado em Beltsville - Maryland, Estados Unidos, compreendendo projeto de longo prazo (16 anos), sob coordenação do Departamento de Agricultura norte-americano (USDA/ARS), composto por sistemas de manejo de solo convencional com manejo mínimo (PC), plantio direto sem manejo (PD) e três sistemas de agricultura orgânica com plantio direto (rotação de culturas a cada 2, 3 e 6 anos, respectivamente, com adição de esterco aviário).

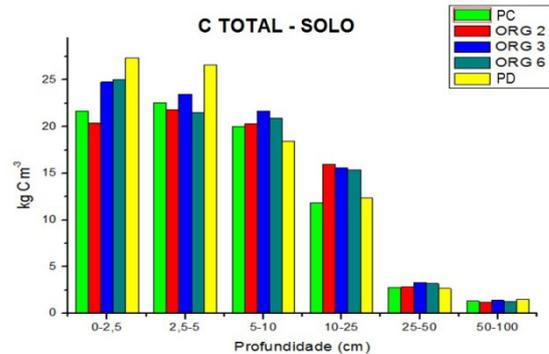
**PALAVRAS-CHAVE:** matéria orgânica do solo (MOS), matéria orgânica particulada (MOP), sistemas de manejo, análise elementar, pirólise acoplada à cromatografia a gás/espectrometria de massas (GC/MS)

**INTRODUÇÃO:** O gerenciamento de sistemas agrícolas pode modificar o acúmulo de carbono no solo através do tipo de uso e manejo, plantações de culturas, além de outras atividades (Carbonell-Bojollo, et al. (2011)). Tais mudanças devem ser bem elucidadas a fim de entender, pontuar e avaliar os efeitos do uso do solo no que diz respeito ao acúmulo e manutenção da matéria orgânica do solo (MOS) (John, et al. (2005)). As mudanças no conteúdo de carbono orgânico no solo são um processo frequente-

mente demorado, dessa forma, experimentos de longo prazo são imprescindíveis para o estudo dos impactos de gerenciamento e uso do solo (Powlson, et al., (2011)). A agricultura conservacionista tem introduzido mudanças importantes na dinâmica do carbono no solo e tem, em algumas situações, favorecido seu sequestro. A combinação entre cobertura de superfície do solo com resíduos de culturas e a não perturbação do solo resulta, diretamente, em redução da taxa de decomposição dos resíduos agrícolas; diminuição da mineralização da MOS devido a menor aeração e menor acesso pelos micro organismos; e, conseqüente, aumento do conteúdo de carbono do solo (Carbonell-Bojollo et al. (2011)). Tanto práticas convencionais quanto sustentáveis (ausência de manejo ou manejo mínimo, uso de resíduos, cobertura de culturas) necessitam ser estudadas com maiores detalhes a fim de elucidar os mecanismos relacionados diretamente com o C do solo e ratificar a possibilidade de sistemas agrícolas como agentes no processo de sequestro de carbono, assim reduzindo emissões de gases do efeito estufa (Sudick et al. (2010)). Sistemas orgânicos de produção também podem, em algumas situações, aumentar os níveis de MOS, pelo uso de resíduos animais e plantas de cobertura, além de eliminarem emissões de gases pela degradação de fertilizantes sintéticos. Alguns aspectos da agricultura orgânica podem ser implementados juntamente com outros sistemas de agricultura sustentável, tais como sistemas com ausência de manejo ou manejo mínimo, aumentando o potencial de mitigação de mudanças climáticas (Schahzenski e Hill, (2009)). O objetivo do presente trabalho foi avaliar o impacto de rotações de cultura, adição de materiais orgânicos e sistemas de manejo do solo nas características físicas e químicas da MOS, a fim de se obter melhor entendimento de mecanismos de sequestro de C inerente a tais práticas.

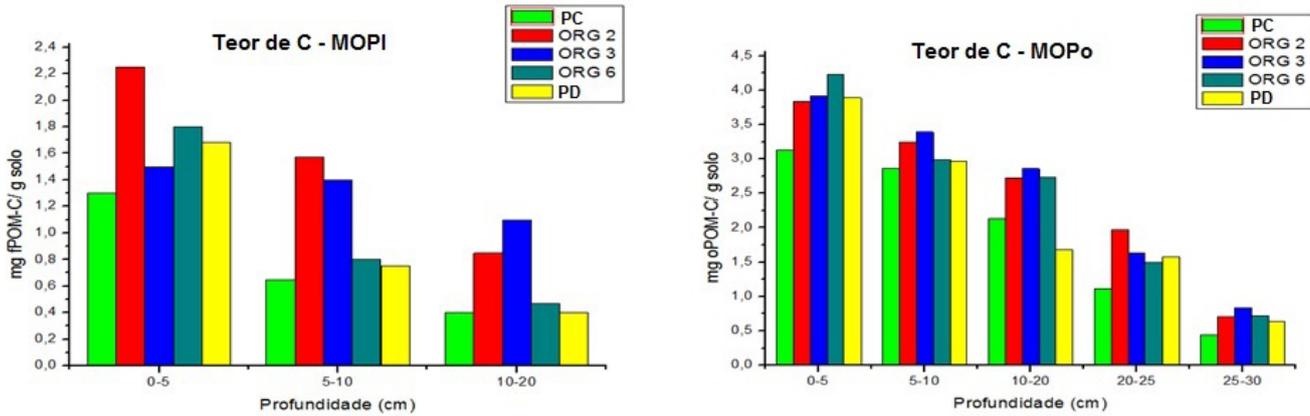
**MATERIAL E MÉTODOS:** As rotações de cultura e sistemas de manejo ocorreram da seguinte forma: plantio direto sem manejo (PD) de milho/soja/trigo/soja, plantio convencional com manejo mínimo (manejo mínimo do solo, PC) de milho/soja/trigo/soja, agricultura orgânica de 2 anos com rotação de soja/milho, agricultura orgânica de 3 anos com rotação de milho/soja/trigo e agricultura orgânica de 6 anos com rotação de milho/soja/trigo/alfafa (Spargo et al. (2011)), sendo que todos os sistemas orgânicos são submetidos a plantio direto. Além da duração do período de rotação de culturas, os sistemas orgânicos diferem entre si pela quantidade (4500 – 6700 kg/ha/aplicação) e frequência de esterco aviário adicionado. O sistema de agricultura orgânica de 2 anos recebe esterco aviário todo ano, ao passo que os sistemas de 3 e 6 anos recebem em 2 de cada 3 anos e em 2 de cada 6 anos, respectivamente. A escolha das culturas empregadas foi feita com a consultoria de fazendeiros de grãos da região, incluindo fazendeiros orgânicos; agentes de extensão, especialistas e pesquisadores da Universidade de Maryland e Universidade Estadual de Delaware; gestores de fazendas de várias organizações governamentais e não governamentais; e um representante da Agência Nacional de Transferência de Tecnologia para Áreas Rurais (Cavigelli et al. (2009)). Foram coletadas amostras de solo em 4 replicatas por manejo analisado até 30 cm de profundidade, sendo realizado, em seguida, o fracionamento físico densimétrico da MOS, segundo procedimento modificado de Marriott e Wander (2006), com uso de solução de politungstato de sódio a 1.7 g/cm<sup>3</sup>, em matéria orgânica particulada livre (MOPi) e oclusa (MOPo) para análise elementar e pirólise acoplada a cromatografia a gás/espectrometria de massas (GC/MS). As medidas de análise elementar foram realizadas por combustão a seco utilizando 600 mg de amostra em equipamento Vario Max CN (Elementar Americas, Inc.), enquanto as análises de pirólise – GC/MS foram realizadas em equipamento Pyroprobe modelo 5200 (CDS Analytical, Inc.), em 600 °C por 20 s, acoplado a cromatógrafo a gás/espectrômetro de massas Perkin-Elmer Clarus 500, usando He como fase móvel e coluna cromatográfica modelo DB-35MS com 20 m de comprimento, 0.180 mm diâmetro e 35% fenol como fase estacionária.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os resultados mostraram aumento de cerca de 30% no teor de carbono do solo nos sistemas orgânicos em plantio direto, em relação ao PC. Considerando os demais sistemas de manejo, foi observado aumento de aproximadamente 15% para o sistema PD em comparação ao PC (Figura 1).



**Figura 1.** Teor de C para amostras de solo, de acordo com perfil considerado e sistemas de manejo analisados, sendo PC: plantio convencional com manejo mínimo, PD: plantio direto, e ORG 2,3,6: agricultura orgânica com rotação de culturas a cada 2,3 e 6 anos, respectivamente.

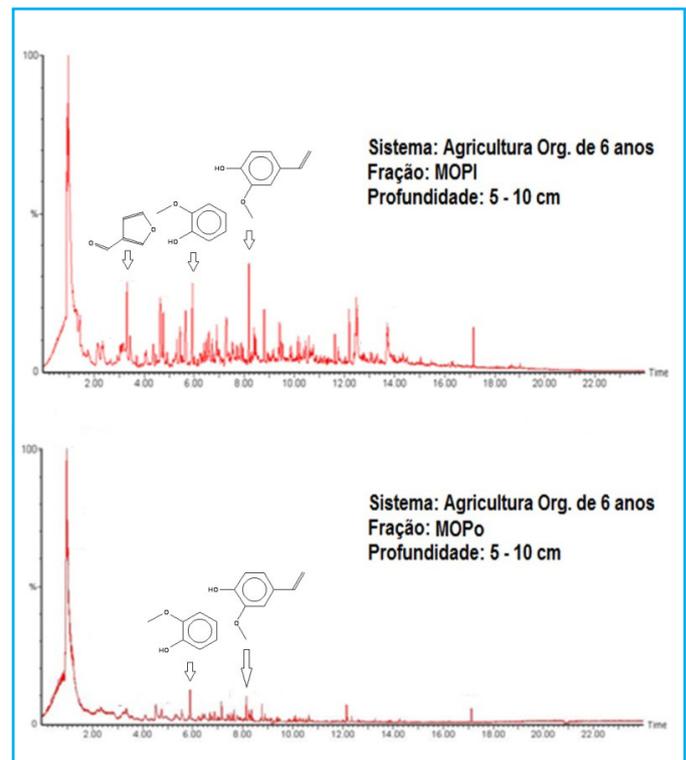
Este comportamento reflete possível maior incorporação, em profundidade, no solo de materiais orgânicos (resíduos de culturas, plantas de cobertura, excrementos animais) nos sistemas de agricultura orgânica (seja 2, 3 ou 6 anos) quando comparados aos sistemas convencionais com manejo mínimo (PC) e de plantio direto sem manejo (PD). De acordo com Luo et al. (2010), práticas de manejo voltadas para a prevenção da perda de C devem levar em consideração o balanço entre a perda natural de C do solo com a adição de novos materiais, sendo a taxa de perda de C extremamente relacionada com as condições climáticas do ambiente. Da mesma forma, também foi observado aumento de carbono em torno de 85% para a fração livre e 30% para fração oclusa em sistemas sob o regime de agricultura orgânica, comparando-se aos demais sistemas considerados (Figura 2), ratificando, uma vez mais, o impacto da adição de material orgânico ao solo, característico desse tipo de sistema. Assim sendo, pela análise das diferentes situações de campo consideradas, pôde-se perceber o impacto inerente às práticas de agricultura orgânica com plantio direto, em detrimento às demais, verificando maiores teores de teor de C em suas frações livre e oclusa de MOP, o que possivelmente representa maior disponibilidade de material orgânico fresco exógeno, constituindo a fração livre, e, ao mesmo tempo, uma maior oclusão e proteção intra-agregado de material orgânico, provavelmente ocasionada pela atividade microbiana do solo.



**Figura 2.** Teor de C para amostras de matéria orgânica particulada livre e oclusa, de acordo com perfil considerado e sistemas de manejo analisados, sendo PC: plantio convencional com manejo mínimo, PD: plantio direto, e ORG 2,3,6: agricultura orgânica com rotação de culturas a cada 2,3 e 6 anos, respectivamente.

Pela análise dos resultados obtidos através da técnica de pirólise acoplada a GC/MS pôde-se observar maior número de picos para a parcela fpm em detrimento a opom para todos os sistemas analisados (Figura 3), observando-se, também, maior quantidade de picos para os sistemas orgânicos em comparação aos sistemas sem manejo e manejo convencional. Foi verificada, também, a predominância de picos referentes aos derivados de furano e polissacarídeos (tais como metil-furanos e furaldeídos), derivados aromáticos de lignina (fenóis, metoxi-fenóis) e alguns lipídeos do solo sob a forma de cetona. Conforme Dignac, et al. (2005), as moléculas aromáticas identificadas podem ser divididas em sub-classes, levando-se em consideração suas diferentes propriedades químicas e origem, sendo: metoxi-fenóis e metil-cetonas (oriundas de lignina) e benzenos e fenóis (moléculas aromáticas de origem desconhecida). Ainda, fenóis e alquil-fenóis podem ser provenientes da pirólise de lignina, taninos, proteínas e carboidratos (Assis et al. (2012)). Em complemento, segundo Pognani, et al. (2011), compostos poli-aromáticos, tais como naftaleno e indeno, são provavelmente originados de moléculas com características de substâncias húmicas (referidas como *humic-like substances*). O perfil obtido ilustra o caráter mais heterogêneo da fração livre em comparação à fração oclusa, sugerindo possível ocorrência de maior disponibilidade de compostos e nutrientes para plantas e comunidade microbiana do solo, aumentando, dessa forma, sua atividade pela adição de esterco aviário. O menor número de picos observado para a fração oclusa possivelmente é decorrente de material mais biologicamente transformado, acarretando em um montante mais restrito

de picos identificados. Ainda, foi observada diferença mais pronunciada quantitativa à qualitativa, haja vista que a gama de picos observada para as amostras não apresentaram grande variabilidade em suas características químicas. O maior número picos identificados para amostras provenientes de áreas sob agricultura orgânica, em detrimento às demais consideradas, ratifica o impacto da adição de esterco aviário junto à dinâmica da MOS e suas respectivas frações analisadas.



**Figura 3.** Cromatogramas para amostras de matéria orgânica particulada leve-livre (MOPI) e leve-oclusa (MOPo), respectivamente, na profundidade 5-10 cm, para o sistema ORG6 – agricultura orgânica com rotação de cultura a cada 6 anos.

**CONCLUSÕES:** A pesquisa deu origem a resultados interessantes e originais em se tratando de área experimental, apresentando condições climáticas diferenciadas, além de sistemas de manejo e práticas de uso do solo. O entendimento e avaliação da resposta da MOS frente à diferentes situações é crucial para obtenção de sustentabilidade ambiental, no que se trata à mitigação de efeitos inerentes às mudanças climáticas globais. Considerando as condições de campo a que o experimento foi conduzido, pôde-se verificar maior acúmulo de carbono no solo, e em frações de MOP, em áreas submetidas à agricultura orgânica sob regime de plantio direto, em campo experimental em regiões de clima temperado, ratificando o impacto inerente à prática.

**AGRADECIMENTOS:** A CAPES pela bolsa concedida, à Embrapa-Labex pela possibilidade da realização do doutorado *sandwich* e ao CNPq pelo auxílio concedido durante período de experimentos no exterior (PROCESSO Nº = 201778/2010-6).

## REFERÊNCIAS

ASSIS, C. P.; GONZÁLEZ-PEREZ, J. A.; ROSA, J. M.; JUCKSCH, I.; MENDONÇA, E. S.; GONZÁLEZ-VILA, F. J. Analytical pyrolysis of humic substances from a Latosol (Typic Hapludox) under different land uses in Minas Gerais, Brazil. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, vol. 93, p. 120-128, 2012.

CARBONELL-BOJOLLO, R.; GONZALEZ-SANCHEZ, E. J.; VEROZ-GONZALEZ, O.; ORDONEZ-FERNANDEZ, R. Soil management systems and short term CO<sub>2</sub> emissions in a clayey soil in southern Spain. **Science of the Total Environment**, 2011.

CAVIGELLI, M. A.; LIMA, B. L.; HANSON, J. C.; TEASDALE, J. R.; CONKLIN, A. E.; LU, Y. Long-term economic performance of organic and conventional field crops in the mid-Atlantic region. **Renewable Agriculture and Food Systems**, v. 24, n. 2, 102-119, 2009.

DIGNAC, M. F.; HOUOT, S.; FRANCOU, C.; DERENNE, S. Pyrolytic study of compost and waste organic matter. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 1054-1071, 2005.

JOHN, B.; YAMASHITA, T.; LUDWIG, B.; FLESSA, H. Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. **Geoderma**, v. 128, p. 63-79, 2005.

LUO, Z.; WANG, E.; SUN, O. J. Soil carbon change and its responses to agricultural practices in Australian agro-ecosystems: A review and synthesis. **Geoderma**, v. 155, p. 211-223, 2010.

MARRIOTT, E. E.; WANDER, M. M. Total and labile soil organic matter in organic and conventional farming systems. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, p. 950-959, 2006.

POGNANI, M.; BARRENA, R.; FONT, X.; ADANI, F.; SCAGLIA, B.; SÁNCHEZ, A. Evolution of organic matter in a full-scale composting plant for the treatment of sewage sludge and biowaste by respiration techniques and pyrolysis-GC/MS. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4536-4543, 2011.

POWLSON, D. S.; GREGORY, P. J.; WHALLEY, W. L.; QUINTON, J.N.; HOPKINS, D. W.; WHITMORE, A. P.; HIRSCH, P. R.; GOULDING, K. W. T. Soil management in relation to sustainable agriculture and ecosystem services. **Food Policy**, v. 36, p. S72-S87, 2011.

SCHAHCZENSKI, J.; HILL, H. Agriculture, climate change and carbon sequestration. Estados Unidos da América: ATTRA, 2009. 16 p. (Boletim de Pesquisa).

SPARGO, J. T.; CAVIGELLI, M. A.; MIRSKY, S. B.; MAUL, J. E.; MEISINGER, J. J. Mineralizable soil nitrogen and labile soil organic matter in diverse long-term cropping systems. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, 2011.

SUDDICK, E. C.; SCOW, K. M.; HORWATH, W. R.; JACKSON, L. E.; SAMRT, D. R.; MITCHELL, J.; SIX, J. The potential for California agricultural crop soils to reduce greenhouse gas emissions: a holistic evaluation. In: **Advances in Agronomy**, SPARKS, D. L. (ed), v. 107, Burlington: Academic Press, 2010, p. 123 - 162.

## FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER NA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DE UM LATOSSOLO VERMELHO EUTROFÉRICO TRATADO COM LODO

WILSON TADEU LOPES DA SILVA<sup>1</sup>, CINTIA CARLA AVALHAES<sup>2</sup>, CRISTIANO ALBERTO DE ANDRADE<sup>3</sup>, CASSIO HAMILTON ABREU JUNIOR<sup>4</sup>, RIMENA RAMOS DOMINGUES<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Químico, Pesquisador, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, wilson.lopes-silva@embrapa.br; <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma, Pós-graduanda, CENA-USP, Piracicaba, SP, cintiavalhaes@hotmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna-SP, cristiano@cnpma.embrapa.br; <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor, CENA-USP, Piracicaba, SP, cahabreu@cena.usp.br; <sup>5</sup>Estudante de Mestrado; Pós-Graduação em Agricultura Tropical e Subtropical, IAC, Campinas, SP, rimena\_r@yahoo.com.br

**RESUMO:** A reciclagem agrícola do lodo de esgoto devidamente tratado é uma opção promissora, pois transforma o resíduo orgânico em um importante insumo agrícola. Entretanto, a aplicação do lodo de esgoto pode alterar a quantidade e a estabilidade da matéria orgânica, e esta alteração apresenta uma relação direta com o tamanho de partículas do solo. Assim, objetivou-se com o presente trabalho, avaliar a interação entre os efeitos de doses de lodo de esgoto e de classes de agregados sobre o grau de humificação da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho distroférico cultivado com milho, por meio da Fluorescência Induzida por Laser. As amostras de solo, provenientes de um experimento de longa duração estabelecido na Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna-SP, foram obtidas no início de 2012 das camadas 0-5, 5-10, 10-20 cm de profundidade. Foram aplicadas doses anuais de lodo de esgoto da ETE de Barueri, entre 1999 e 2005, correspondentes a 0, 1, 2, 4 e 8 vezes a dose de nitrogênio recomendada para a cultura do milho (120 kg ha<sup>-1</sup>). As classes de agregados corresponderam a <0,053; 0,25-0,053; 2,00-0,25; 4,00-2,00 e 9,52-4,00 mm, e estas foram separadas por meio de peneiras. Foi determinado o conteúdo de carbono total, utilizando o Analisador Elementar, para posteriormente, ser calculado o grau de humificação da matéria orgânica (H<sub>FIL</sub>) por meio da Fluorescência Induzida por Laser (FIL). Observou-se que houve aumento do conteúdo de carbono no solo com a aplicação do lodo de esgoto e diminuição do grau de humificação. As menores classes de agregados apresentaram maior quantidade de carbono e um menor grau de humificação quando comparadas às demais, evidenciando o efeito de proteção física da argila.

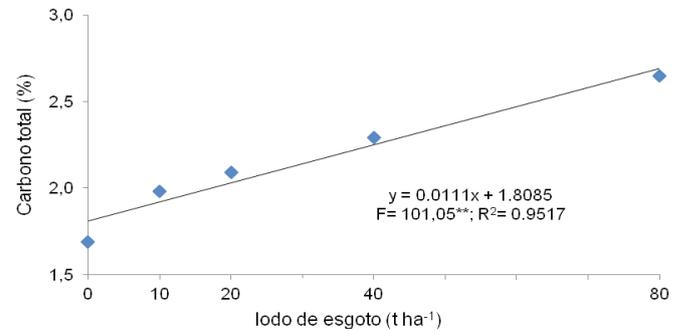
**PALAVRAS-CHAVE:** resíduo, espectroscopia, grau de humificação

**INTRODUÇÃO:** As características químicas da matéria orgânica (MO) do solo indicam a sua qualidade e estabilidade, bem como as transformações que ocorrem devido ao manejo do solo, por exemplo, quando da aplicação de lodo de esgoto. Assim, conhecer a qualidade (composição, natureza, estrutura, etc) da MO do solo é uma forma de melhor entender as funções que a mesma exerce. Por exemplo, por meio do grau de aromaticidade da MO é possível inferir sobre seu grau de recalcitrância; ou a proporção de grupos carboxílicos ou fenólicos pode ser relacionada com a CTC do solo; e até mesmo sua hidrofobicidade pode ser relacionada com a capacidade de retenção de água do solo (DIEKOW, 2003). Deste modo, a adição de matéria orgânica no solo, proveniente do lodo de esgoto, necessita ser monitorada a fim de se compreender a sua dinâmica, influência, bem como sua estabilidade no sistema. Esta estabilidade está também relacionada com o tamanho das partículas do solo, que pode exercer uma proteção para a MO à atividade microbiana. Nos últimos anos, técnicas espectroscópicas vêm demonstrando grande potencial para auxiliar no entendimento dos processos relacionados com a dinâmica da MO do solo (MARTIN-NETO et al., 2009). Neste contexto, destaca-se a Fluorescência Induzida por Laser (FIL), que tem se mostrado uma técnica eficiente e precisa para avaliar o grau de humificação da MO diretamente nas amostras de solos, sem o uso de qualquer procedimento de fracionamento químico ou físico, reduzindo riscos de eventuais vícios de laboratório, bem como resíduos tóxicos originados no processo de análise. Essa técnica exige que seja levantada uma curva de correlação entre o teor de carbono orgânico e o índice de fluorescência para que seja calculado o grau de humificação (H<sub>FIL</sub>) (MILORI et al., 2002). Este trabalho tem como objetivo a avaliação da matéria orgânica por H<sub>FIL</sub> presente em diferentes classes de agregados, em área sob aplicação de lodo de esgoto.

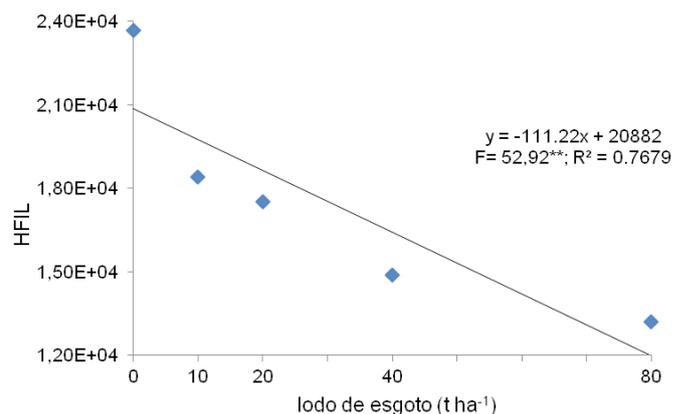
**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento de longa duração foi conduzido na Embrapa Meio Ambiente, em Jaguariúna, SP. Em um Latossolo Vermelho distroférico de textura argilosa, cultivado com milho, foram aplicadas anualmente, entre os anos de 1999 e 2005, doses de lodo de esgoto da ETE de Barueri, SP, correspondentes a 0; 1; 2; 4 e 8 vezes a dose recomendada de N para a cultura do milho. O lodo de esgoto foi aplicado a lanço e incorporado a 20 cm de profundidade. As amostras de solo foram coletadas no final de 2011 e início de 2012 nas camadas 0-5, 5-10 e 10-20 cm. Em cada parcela foram coletadas amostras de 10 pontos, para obtenção de amostra composta representativa. As classes de agregados foram separadas por meio de peneiras e corresponderam à <0,053; 0,25-0,053; 2,00-0,25; 4,00-2,00 e 9,52-4,00 mm. Para análise de carbono total foi pesado 1 g de amostra de solo seco, macerado quando necessário e passado em peneira de 100 mesh. O carbono do solo foi quantificado em Analisador Elementar (CHNS/O, Perkin 2400), por combustão a 1000°C. Para análise de FIL, foi pesado 0,5 g de amostra de solo seco e passado em peneira de 100 mesh, essa amostra foi atingida por um laser de argônio (Coherent – modelo Innova 90C) sintonizado na linha de 458 nm e potência de 300mW. Na saída do laser estava colocado um prisma para remover a fluorescência de fundo do gás. A fluorescência das amostras foi coletada por uma lente convergente e focalizada sobre a fenda do monocromador. A detecção foi realizada por meio de uma fotomultiplicadora e então, o sinal elétrico passou por um amplificador Lock-in e foi enviado para um software. Nesse sistema, a emissão de fluorescência espalhada foi medida promovendo informações sobre estruturas presentes na amostra de solo. O valor do  $H_{FIL}$  foi calculado dividindo-se a área espectral de emissão da FIL pelo teor de C da amostra previamente calculado (MILORI et al., 2006).

Para estudo dos resultados, foram realizadas análises de variância e, nos casos em que o teste F foi significativo, aplicou-se o teste de Tukey e estudos de regressão polinomial para avaliar o efeito das classes de agregados e das doses de lodo de esgoto, respectivamente, sobre o conteúdo de carbono e o grau de humificação ( $H_{FIL}$ ) utilizando o software SISVAR. Realizou-se análise em fatorial 5x5, sendo 5 doses de lodo de esgoto (0; 10; 20; 40 e 80 t ha<sup>-1</sup>) e 5 classes de agregados (<0,053; 0,25-0,053; 2,00-0,25; 4,00-2,00 e 9,52-4,00 mm).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na camada de 0-5 cm de profundidade do solo não houve interação entre as doses de lodo de esgoto e as classes de agregados (Figura 1). Contudo, pode-se observar um aumento linear no conteúdo de carbono em função da aplicação das doses de lodo de esgoto. Com relação ao  $H_{FIL}$ , observou-se um efeito inverso (Figura 2).



**Figura 1.** Teor de carbono total em função da aplicação do lodo de esgoto na camada de 0-5 cm de profundidade do solo.



**Figura 2.**  $H_{FIL}$  em função da aplicação do lodo de esgoto na camada de 0-5 cm de profundidade do solo.

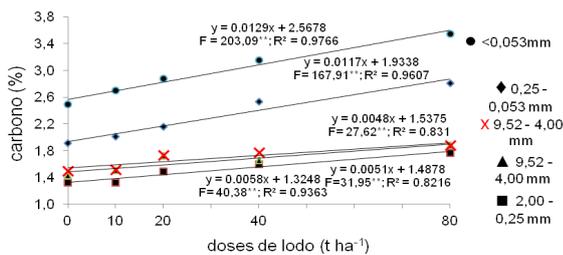
A diminuição dos valores de  $H_{FIL}$  indica a incorporação de matéria orgânica menos humificada ao solo, que poderá continuar armazenada no solo ou não, dependendo do manejo adotado. Com relação às classes de agregados, pode-se verificar que aqueles de menor tamanho (<0,053 e 0,25-0,053 mm) diferem entre si e das demais, apresentando maior conteúdo de carbono e menor  $H_{FIL}$  (Tabela 1). Isto está de acordo com a teoria que as partículas menores têm papel importante no armazenamento do carbono, principalmente por processos de proteção física. Isso faz com que material com menores valores de  $H_{FIL}$ , em princípio de maior biodegradabilidade, sejam armazenados no solo, ao contrário do observado nos agregados de maior tamanho, com menores quantidades de carbono e maiores valores de  $H_{FIL}$ .

**Tabela 1.** Teor de carbono total na camada de 0-5 cm de profundidade do solo e  $H_{FIL}$  em função das classes de agregados.

Classes de agregados (mm)	Carbono (%)	$H_{FIL}$
< 0,053	3.00 a	9055.73 c
0,25 - 0,053	2.41 b	13108.07 b
2,00 - 0,25	1.70 c	23124.00 a
4,00 - 2,00	1.83 c	20954.33 a
9,52 - 4,00	1.77 c	21485.07 a
Teste F	64,09*	40,12*
CV (%)	12,60	21,34

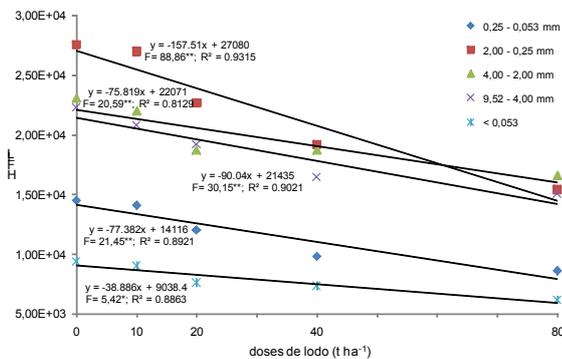
\* Significativo a 5% pelo teste de Tukey, sendo que médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si.

Na camada de 5-10 cm de profundidade do solo houve interação entre as doses de lodo de esgoto aplicadas e as classes de agregados. Assim, desdobrou-se as doses de lodo dentro de cada classe de agregados. Verificou-se um aumento linear no conteúdo de carbono no solo em função da aplicação do lodo de esgoto, sendo que as menores classes de agregados (<0,053 e 0,25-0,053 mm) apresentaram maior conteúdo de carbono quando comparada às demais (Figura 3).



**Figura 3.** Teor de carbono total em função das doses de lodo de esgoto, dentro de cada classe de agregados, na camada de 5-10 cm de profundidade do solo.

Corroborando os resultados encontrados para a profundidade de 0-5 cm, o grau de humificação nesta camada de solo também diminuiu com o aumento das doses de lodo de esgoto, sendo que as menores classes de agregados (<0,053 e 0,25-0,053 mm) apresentaram um menor grau de humificação (Figura 4).



**Figura 4.**  $H_{FIL}$  em função das doses de lodo de esgoto e das classes de agregados na camada de 5-10 cm de profundidade.

**CONCLUSÃO:** Com a aplicação do lodo de esgoto, houve aumento do conteúdo de carbono no solo e diminuição do grau de humificação. As menores classes de agregados apresentaram maior quantidade de carbono e um menor grau de humificação quando comparadas às demais, evidenciando o efeito de proteção física da argila.

**AGRADECIMENTOS:** Resultados referentes a projetos financiados pela Embrapa (02.11.01.0.21e 02.12.01.034). À CAPES, pela bolsa concedida à segunda autora.

## REFERÊNCIAS

- DIEKOW, J. **Estoque e qualidade da matéria orgânica do solo em função de sistemas de culturas e adubação nitrogenada no sistema plantio direto.** Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
- MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M.B.P.; DA SILVA, W.T.L.; SIMOES, M.L. EPR, FTIR, Raman, UV-visible light absorption and fluorescence spectroscopies in studies of humic substances. In: N. SENESI, B. XING, P.M. HUANG (Org.) **Biophysico-Chemical Processes Involving Natural Organic Matter in Environmental Systems.** Hoboken, New Jersey: Wiley IUPAC Series, p. 651-728, 2009.
- MILORI, D. M. B. P.; GALETI, H. V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIEKOW, J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic matter study of whole soil sample using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society American Journal**, v. 70, p. 57-63, 2006

## ENRIQUECIMENTO E ALOCAÇÃO DE $^{13}\text{C}$ E $^{15}\text{N}$ E FRACIONAMENTO BIOQUÍMICO DE PLANTAS DE EUCALIPTO PARA ESTUDOS DE MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

LUÍS FERNANDO JANUÁRIO ALMEIDA<sup>1</sup>, THAÍS SILVA SALES<sup>2</sup>, IVO RIBEIRO DA SILVA<sup>3</sup>, GUILHERME LUIZ DE JESUS<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, luis.almeida@ufv.br; <sup>2</sup> Mestranda em Fitotecnia, Universidade Federal de Lavras, Departamento de Agricultura, Lavras, MG, thaisinha-sales@hotmail.com; <sup>3</sup> Professor, Departamento de Solos; Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, ivosilva@ufv.br; <sup>4</sup> Especialista em Solos, Celulose Nipo Brasileira S/A, Belo Oriente, MG, guilhermeluiz\_uvf@yahoo.com.br

**RESUMO:** A matéria orgânica está diretamente relacionada com a qualidade do solo e a sustentabilidade dos sistemas de produção em longo prazo. Nos sítios florestais a quantidade e a qualidade do resíduo que permanece na área influenciarão o input de C, sua taxa de decomposição e transferência para as frações da MOS. A demanda crescente pela remoção de resíduos de colheita de eucalipto para a produção de biocombustível tem gerado preocupação, pois o maior retorno econômico com a remoção excessiva desses resíduos da área pode comprometer a MOS. Nas últimas décadas, a utilização de isótopos estáveis em várias áreas de pesquisa vem se destacando, como na análise de fluxos e rotas metabólicas, análise de efeitos de estresses em plantas e, em grande escala, no estudo da MOS. Estudos de alterações e dinâmica da MOS usando a variação da abundância natural do  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ , requerem mudanças na razão isotópica do C e do N. Uma das alternativas é enriquecer o material vegetal com  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ , via fixação de  $^{13}\text{CO}_2$  e  $^{15}\text{NH}_4$ , de modo que a razão isotópica seja distinta daquela da MOS original. No presente estudo avaliou-se a homogeneidade do enriquecimento com  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  nos componentes (folhas, galhos, cascas, lenho e raízes) e frações bioquímicas da planta (Extrativos solúveis em água, Extrativos solúveis em solvente orgânico, Holocelulose e Lignina). Esses materiais enriquecidos serão usados em experimentos posteriores que avaliarão a transferência do C e N do resíduo para o solo. O padrão de enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  entre as partes das plantas de eucalipto foi homogêneo. Entretanto, houve diferença no enriquecimento entre as frações bioquímicas, sendo este menor na fração Extrativos solúveis em água.

**PALAVRAS-CHAVE:** Isótopos Estáveis, Marcação de Plantas, Resíduos de colheita

**INTRODUÇÃO:** A matéria orgânica do solo (MOS) está bastante relacionada com a sustentabilidade de produção do sistema em longo prazo (Mendham et al., 2004). Em estudo com grande número de classes de solo e climas distintos no Vale do Rio Doce-MG foi constatado que o teor de MOS é a característica que melhor se relaciona com a produtividade do eucalipto (Menezes, 2005). O material orgânico de origem vegetal é de natureza complexa, porém sua composição elementar é bastante conhecida, sendo basicamente C, H, O, N, P e S que fazem parte das unidades estruturais dos tecidos (Guerra et al., 2008). A composição química do litter difere entre espécies de plantas e tipos de tecido, variando assim, as proporções de proteínas, celulose, hemicelulose, amido, pectina, lipídeos e lignina, componentes formadores da MOS (Guerra et al., 2008) e, conseqüentemente, o padrão de decomposição e a qualidade da MOS formada de acordo com o resíduo. A fração solúvel em água e proteínas são os primeiros compostos a serem metabolizados. Em seguida, celulose e hemicelulose são degradadas. Resíduos de plantas com maiores teores de lignina são mais empobrecidos com  $^{13}\text{C}$  e apresentam baixas taxas de decomposição (Melillo et al., 1982). Por outro lado, espera-se que resíduos e componentes mais lábeis contribuam menos para a formação da MOS que aqueles mais recalcitrantes. Recentemente, o estudo da MOS tem avançado com a utilização de isótopos estáveis. Segundo Balesdent et al. (1987), o uso da abundância natural com  $^{13}\text{C}$  pode identificar a origem do C do solo, desde que a MOS formada reflita o material vegetal de origem. Assim, a origem da MOS pode ser identificada, utilizando a análise da variação na abundância de  $^{13}\text{C}$ , uma vez que durante o processo de decomposição do resíduo vegetal foi observado que não

ocorre discriminação isotópica do  $^{13}\text{C}$  entre o material de origem e a MOS originada (Melillo et al., 1989). Porém, para utilizar essa técnica, é necessário que haja mudança na razão isotópica do C na MOS. Uma alternativa para utilizar a técnica do traçador isotópico seria o enriquecimento da planta com  $^{13}\text{C}$  e/ou  $^{15}\text{N}$ , podendo, assim, identificar em quais componentes da planta o  $^{13}\text{C}$  e/ou  $^{15}\text{N}$  está sendo fixado, melhorando o entendimento da dinâmica dos compostos derivados das plantas quando da sua incorporação ao solo. Assim, resíduos de plantas de composição variável, enriquecidas com  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$ , podem apresentar diferenças na decomposição, com diferente contribuição na  $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$  e do  $^{15}\text{N}$  da MOS em relação ao material adicionado. A prática de marcação da biomassa vegetal com  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  pode ser de grande importância em estudos de dinâmica e monitoramento do C (e N) no solo. Porém, ao se avaliar a contribuição dos diferentes tipos de resíduos, bem como das diferentes frações bioquímicas da MOS sem considerar a priori se a marcação com  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  é uniforme, pode-se cometer um equívoco na conclusão do trabalho. Assim, o estudo da alocação de C e N marcado nas diferentes partes e nas frações bioquímicas da planta de eucalipto seria o primeiro passo necessário antes de se iniciar os estudos de decomposição e transferência do C e do N para a MOS. O objetivo do presente estudo foi avaliar o enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}$  em plantas de eucalipto, bem como a homogeneidade de marcação nos componentes e nas frações bioquímicas da planta.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foram utilizadas 54 mudas clonais (*Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*) com 2 meses de idade. Em câmara de crescimento, as plantas foram transferidas em pares para recipientes de polietileno de 3,5 L e separadas em três blocos, onde foram cultivadas em solução nutritiva de Clark (1975) a pH 5,5 e sistema de aeração constante. Nas duas primeiras semanas utilizou-se uma solução com metade da concentração da solução e posteriormente, equivalente à uma concentração da solução. O N foi adicionado na forma de  $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com 98 % de átomos de  $^{15}\text{N}$  em excesso. A iluminação foi fornecida por lâmpadas halógenas de 1000 W, com fotoperíodo de 12 horas. Para evitar superaquecimento e danos às plantas posicionou-se um recipiente com lâmina de água de 5 cm com fluxo con-

tínuo entre as plantas e as lâmpadas. Após a aclimação das plantas, iniciou-se o processo de marcação das plantas com  $^{13}\text{C}$ . A marcação das plantas com  $^{13}\text{C}$  foi feita por bloco em câmara de vidro de 448 dm<sup>3</sup> com atmosfera enriquecida com  $^{13}\text{CO}_2$ . Foram dados pulsos de  $^{13}\text{CO}_2$  deixando as plantas em contato com essa atmosfera por 10 horas. Ao longo do período de crescimento das mesmas, os pulsos de  $^{13}\text{CO}_2$  foram repetidos para se obter uma melhor uniformidade da marcação. Para que ocorresse a fotossíntese e absorção do  $^{13}\text{CO}_2$  pela planta foi fornecida a mesma radiação fotossintetizante da câmara de crescimento onde elas estavam crescendo. Na câmara de vidro colocou-se a fonte de  $^{13}\text{CO}_2$  na forma de  $\text{Na}_2^{13}\text{CO}_3$  em contato com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para que houvesse a evolução do  $^{13}\text{CO}_2$ . Esse processo de marcação das plantas com  $^{13}\text{C}$  foi realizado duas vezes por semana em cada bloco ao longo de 60 dias. Ao final do período de marcação, as plantas foram cortadas e separadas nos componentes casca, folhas, galhos, lenho e raízes e colocados em estufa de circulação forçada de ar a 65 °C por 72 h. Em seguida, subamostras de cada componente da planta foi moído, separadamente, em moinho tipo Wiley e, novamente, em moído em moinho de bola. Posteriormente, o material foi passado individualmente por peneira de 100 mesh (0,250 mm de malha) e analisados em espectrômetro de massas de razão isotópica (IRMS) para obtenção da razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ , obtendo-se a composição isotópica de cada componente. O restante do material foi moído, e passado por peneira de 0,425 mm (40 mesh). Em seguida, 2 g desse material foram acondicionados em cadinhos de vidro de caixa alta e submetidos à extração em balão de fundo chato sob refluxo por 4 h em aparelho Soxhlet com 150 mL de água deionizada para a retirada dos extrativos solúveis em água. Após a extração, o conteúdo de cada balão foi transferido para frascos de vidro, congelados e levados à liofilizador, determinando em seguida a massa seca de extrativos solúveis em água. O material livre de extrativos solúveis em água foi levado à estufa de circulação forçada de ar a 65 °C para secagem. Posteriormente, 2 g desse material foram acondicionados em cadinhos de vidro de caixa alta e submetidos à extração em balão de fundo chato sob refluxo por 4 h em aparelho Soxhlet com 150 mL de acetona para a retirada do extrativo solúvel em solvente orgânico.

Após a extração, o conteúdo de cada balão foi transferido para frascos de vidro, congelado e liofilizado, determinando em seguida a massa seca de extrativos solúveis em solvente orgânico. Do material livre de extrativos solúveis em água e em solvente orgânico foram realizadas as extrações de Holoceleulose segundo Kurschner & Hoffer(1979) e Liginina de KLASON (TAPPI, 1969). Os produtos obtidos com o fracionamento bioquímico do material vegetal foram submetidos a análise de IRMS para determinação da composição isotópica do C e do N. O delineamento experimental utilizado foi em blocos casualizados com três repetições, sendo cada bloco com 9 recipientes com 2 plantas cada. Os dados de enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  em cada parte da planta e em cada fração bioquímica foram submetidos à análise de variância e as médias foram comparadas por meio de teste de Tukey adotando-se o nível de significância de 5 %. Utilizou-se para o processamento dos dados o programa estatístico SAEG versão 9.1.

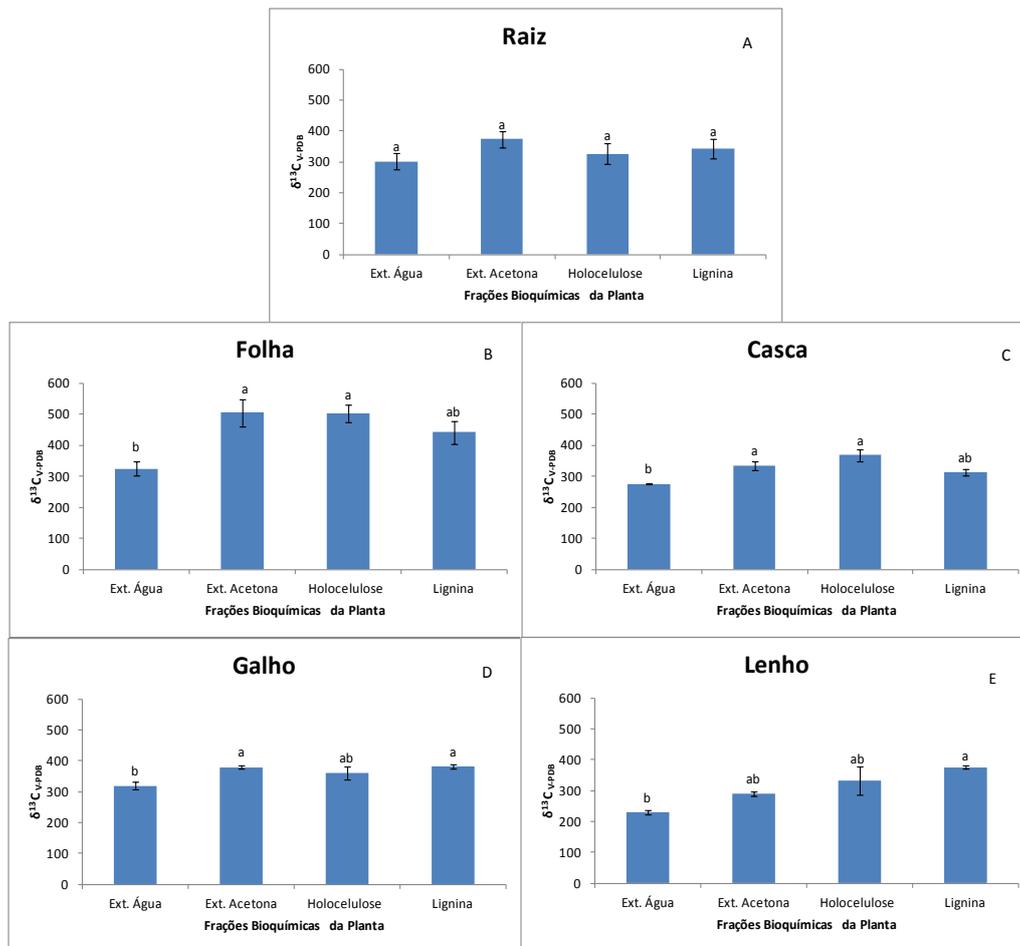
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Foram observadas diferenças numéricas de até 84,59 % no enriquecimento com  $^{13}\text{C}$  entre as partes da planta, entretanto essa diferença não foi estatisticamente significativa (**Quadro 1**). Essa diferença pode ser devido ao fracionamento isotópico entre  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  que ocorre durante a respiração noturna e também devido fracionamento natural que ocorre nas rotas metabólicas, onde, dependendo da posição em que o  $^{13}\text{C}$  se encontra nos compostos, pode ou não ser perdido na forma de  $\text{CO}_2$ . Os resultados de enriquecimento com  $^{13}\text{C}$  das frações bioquímicas da raiz (**Figura 1A**) mostram que não houve diferença estatisticamente significativa, embora apresentasse diferença numérica de até 71,61 ‰. Sendo a maior média a de Extrativos Solúveis em Solvente Orgânico (373,85 ‰), seguido por Lignina (342,07 ‰), Holoceleulose (326,86 ‰) e Extrativos Solúveis em Água (302,24 ‰). É importante salientar que, para uma boa marcação, que irá garantir resíduo vegetal enriquecido com  $^{13}\text{C}$ , tanto compostos mais lábeis quanto estruturais e, conseqüentemente, mais recalcitrantes devem ser marcados na planta (Stevenson, 1994; Van Vuuren et al., 2000). Foi constatada diferença significativa no enriquecimento das frações bioquímicas de folha, casca e galho, sendo que a fração Extrativos Solúveis em Água apresen-

tou menor enriquecimento. Tais diferenças podem ser devido ao tipo de planta utilizada e requer estudos adicionais para melhor entendimento do enriquecimento diferencial. Os compostos da fração extraída pela água são rapidamente degradados no solo (Moreira & Siqueira, 2008). Dessa forma, a maior proporção de  $^{13}\text{C}$  alocado em compostos lábeis pode ser consumida rapidamente pela microbiota do solo, com menor transferência para a MOS. No entanto, produtos da atividade microbiana e a própria biomassa microbiana enriquecidos em  $^{13}\text{C}$  podem, posteriormente, ser estabilizados em outras frações da MOS. Essa hipótese, no entanto, necessita de estudos complementares para validação. O maior enriquecimento de frações mais recalcitrantes das plantas de eucalipto observado pode favorecer ainda mais o uso de técnicas isotópicas para traçar o C em estudos da dinâmica da MOS em solos florestais. Nas estruturas de parte aérea da planta, constataram-se valores de  $^{13}\text{C}$  maiores ou estatisticamente iguais na fração holoceleulose (**Figuras 1B, 1C e 1D**). Celulose e hemicelulose compõem de 57 a 77 % do tecido de plantas herbáceas, e já são tipicamente naturalmente enriquecidas de 1–2 ‰ com  $^{13}\text{C}$  em relação ao material total da planta (Machado 2009). No lenho, houve diferença significativa no enriquecimento com  $^{13}\text{C}$  apenas entre a fração Lignina e Extrativos Solúveis em Água, sendo a lignina a fração mais enriquecida (375,80 ‰) (**Figura 1E**). O enriquecimento dos tecidos vegetais com  $^{15}\text{N}$  foi muito elevado. Dessa forma, ao se analisar os tecidos e suas frações bioquímicas, os valores encontrados extrapolaram a faixa de linearidade de detecção do espectrômetro de massas de razão isotópica, inviabilizando a obtenção da real composição isotópica de  $^{15}\text{N}$  das amostras. Um trabalho em parceria está sendo desenvolvido com o Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP com o objetivo de quantificar o enriquecimento com  $^{15}\text{N}$  obtido.

**Quadro 1.** Composição isotópica ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ ) das partes das plantas de eucalipto enriquecidas com  $^{13}\text{C}$

Partes da planta	$\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ (‰)
Casca	319,51 a
Folha	341,71 a
Galho	348,91 a
Lenho	312,91 a
Raiz	397,50 a

Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem pelo teste de Tukey a 5 %.



**Figura 1.** Composição isotópica ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{V-PDB}}$ ) das frações bioquímicas de Raiz (A), Folha (B), Casca (C), Galho (D) e Lenho (E) de plantas de eucalipto enriquecidas com  $^{13}\text{C}$ . Barra = Média  $\pm$  DP. Médias seguidas pela mesma letra minúscula não diferem pelo teste de Tukey a 5 %.

**CONCLUSÕES:** O padrão de enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  entre as partes da planta de eucalipto foi homogêneo, mas diferenças numericamente elevadas requerem cautela quando do uso desses materiais de forma combinada (misturados). O enriquecimento com  $^{13}\text{C}$  das frações bioquímicas da raiz apresentaram enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  homogêneo. Houve diferença no enriquecimento de  $^{13}\text{C}$  das frações bioquímicas de folha, casca, galho e lenho, sendo os extrativos solúveis em água a fração menos enriquecida.

**AGRADECIMENTOS:** À FAPEMIG e ao CNPq, pelo contínuo suporte financeiro às pesquisas em nossos laboratórios.

## REFERÊNCIAS

BALESDENT, J.; MARIOTTI, A. & GUILLET, B. Natural  $^{13}\text{C}$  abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. *Soil Biol. Biochem.*, 19:25-30, 1987.

CLARK, R.B. Characterization of phosphate of intact maize roots. *J. Agric. Food Chem.*, 23:458-460, 1975.

FARIA, G. E.; BARROS, N. F.; SILVA, I. R. & PAIVA, A. O. Carbono orgânico total e frações da matéria orgânica em diferentes distâncias da cepa de eucalipto. *CERNE*, 14:259-266, 2008.

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S. & CAMARGO, F. A. O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O., eds. 2. ed. Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre, Metropole, p. 19-26, 2008.

KURSCHNER, K.; HOFFER, A. *Techn. chem. Papier Zellstoff Fabr.*, 26, 1979, p.125.



LIMA, A. M. N.; SILVA, I. R.; NEVES, J. C. L.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; MENDONÇA, E. S. M.; DEMOLINARI, M. S. M. & LEITE, F. P. Frações da matéria orgânica do solo após três décadas de cultivo de eucalipto no Vale do Rio Doce -MG. R. Bras. Ci. Solo, 32:1053-1063, 2008.

MACHADO, D. N. Enriquecimento e alocação de  $^{13}\text{C}$  em plantas de eucalipto. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2009. 28p. (Dissertação de Mestrado)

MELILLO, J. M.; ABER, J. D.; LINKINS, A. E.; RICCA, A.; FRY, B.; NADELHOFFER, K. J. Carbon and nitrogen dynamics along the decay continuum: Plant litter to soil organic matter. Plant and Soil, Dordrecht, 115:189-198, 1989.

MELILIO, J. M.; ABER, J. D.; MURATORE, J. F. Nitrogen and lignin control of hardwood leaf litter decomposition dynamics. Ecology, Ithaca, 63:621-626, 1982.

MENDHAM, D. S.; HEAGNEY, E. C.; CORBEELS, M.; O'CONNELL, A. M.; GROVE, T.S. & McMURTRIE, R. E. Soil particulate organic matter effects on nitrogen availability after afforestation with *Eucalyptus globulus*. Soil Biol. Biochem., 36:1067-1074, 2004.

MENEZES, A. A. Produtividade do eucalipto e sua relação com a qualidade e a classe de solo. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2005. 98p. (Tese de Doutorado)

MOREIRA, F.M.S. & SIQUEIRA, J.O. Microbiologia e bioquímica do solo. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2006. 729p.

PEGORARO, R. F. Sequestro de carbono e alterações bioquímicas da matéria orgânica de solos cultivados com eucalipto. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG. 2007. (Tese de Doutorado)

STEVENSON, F. J. Humus Chemistry: Genesis, composition, reactions. 2nd edition. New York, Willey & Sons Inc., 1994. 496 p.

VAN VUUREN, M.M.I.; ROBINSON, D. & SCRIMGEOUR, C.M. Decomposition of  $^{13}\text{C}$ -labelled wheat root systems following growth at different  $\text{CO}_2$  concentrations. Soil Biol. Biochem., 32:403-413, 2000.

VITAL, M. H. F. Impacto ambiental de florestas de eucalipto. R. BNDES, 14: 235-276, 2007.

## UTILIZAÇÃO DE ULTRASSOM PARA DISSOLUÇÃO DE ÁCIDO HÚMICO PARA ANÁLISE POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

NIVEA MARIA PICCOLOMINI DIAS<sup>1</sup>, ROSANA ALES<sup>2</sup>, SÉRGIO DA COSTA SAAB<sup>3</sup>, FABIANO MEIRA DE MOURA LUZ<sup>4</sup>, LUIZ FERNANDO PIRES<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora PNPD, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, diasnmp@gmail.com; <sup>2</sup>Física, Mestranda, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, rosanaales@hotmail.com; <sup>3</sup>Físico, Professor Associado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, scsaab@uepg.br; <sup>4</sup>Físico, Doutorando, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, meirafml@gmail.com; <sup>5</sup>Físico, Professor Adjunto, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, PR, lfpres@uepg.br

**RESUMO:** Uma técnica que tem sido utilizada na caracterização das substâncias húmicas (SH) é a microscopia de força atômica (AFM). Essa metodologia possibilita a obtenção de informações sobre a morfologia e tamanho das partículas, em escala nanométrica. O método normalmente utilizado para o preparo de amostras de ácido húmico (AH), para análise por AFM, leva de 3 a 7 dias devido a demora para a dissolução do AH. Neste estudo estamos propondo a utilização de ultrassom para a dissolução de AH visando reduzir o tempo necessário para preparo das amostras de AH para análise por AFM.

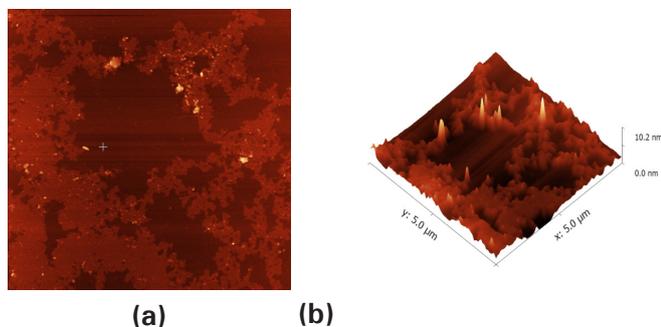
**PALAVRAS-CHAVE:** substâncias húmicas, AFM, escala nanométrica, preparo de amostra

**INTRODUÇÃO:** Uma técnica que tem sido utilizada na caracterização das substâncias húmicas (SH) é a microscopia de força atômica (AFM). Essa metodologia possibilita a obtenção de informações sobre a forma, morfologia e tamanho das partículas, através de medidas diretas em duas e três dimensões (2D e 3D), em escala atômica (nanométrica). Embora a técnica de AFM venha sendo usada na análise de SH não existe na literatura uma rotina padronizada de preparo de amostra de SH para análise por AFM. O método normalmente empregado é a adsorção do ácido húmico (AH) em mica (Saab et al., 2010; Wilkinson et al., 1999). Nesta metodologia, o AH extraído é diluído em água, o pH é ajustado para ácido ou básico e esta solução é colocada em agitação mecânica durante um período de ao menos três dias visando completa dissolução do AH (Saab et al., 2010). Desta forma, o tempo dispendido para o preparo da amostra de AH para análise por AFM é de 3 a 7 dias. Neste estudo estamos propondo a utilização de ultrassom para a dissolução de AH com o objetivo de reduzir o tempo de preparo das amostras de AH para análise por AFM.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O AH foi extraído a partir de amostras coletadas da camada superficial de um organossolo. A extração e purificação do AH do solo via fracionamento químico foi realizada utilizando uma adaptação do método sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias húmicas (IHSS) (Swift, 1996). Para o preparo das amostras de AH sobre placas de micas para análise por AFM, 1 mg de AH extraído foi diluído em 100 mL de água deionizada e o pH foi ajustado para 9,0 com NaOH. Para a dissolução do AH foram utilizadas duas formas de preparo: a primeira via método convencional (agitação), sem a utilização do ultrassom e a segunda com a utilização de ultrassom. No preparo da amostra pelo processo convencional (sem a utilização de ultrassom) a solução preparada como descrito anteriormente foi colocada em agitação mecânica por 72 h para completa dissolução do AH, após a mica clivada foi colocada na solução e deixada em repouso por 2 h. Após esse período a amostra foi retirada, lavada com água mili-Q, colocada em placa de petri e seca em dessecador por 24 h para posterior análise por AFM. No preparo da amostra com a utilização de ultrassom, a solução de AH foi submetida ao tratamento ultra-sônico utilizando um processador ultrassônico Vibra-Cell da Sonics, com potência de 30 W e tempo de 5 minutos. Após o tratamento, a mica clivada foi colocada na solução e deixada em repouso por 2 h para a adsorção do AH sobre a sua superfície. Após esse período a amostra foi retirada, lavada com água mili-Q, colocada em placa de petri e seca em dessecador por 24 h para posterior análise por AFM. Para aquisição das imagens utilizou-se um microscópio de força atômica modelo SPM 9600 da Shimadzu. O modo dinâmico e Silicon SPM – sensor com força constante de 42 N m<sup>-1</sup>, com frequência de ressonância 285 kHz, foi usado na obtenção das imagens. As áreas de varredura para as amostras de AH foram de 5 x 5 µm. Para cada imagem foram obtidas topografia em 2D e 3D e fase. Após obtenção das imagens

no modo dinâmico foi aplicado o comando flattening disponibilizado no programa SPM 9600 que faz parte do pacote de programas do AFM. A altura foi determinada pelo programa "Gwyddion v.2.19" através do comando "extract profiles" e a determinação da rugosidade foi realizada pelo procedimento de análise de superfície disponível pelo programa "SPM 9600" (Shimadzu).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A Figura 1 traz as imagens obtidas por AFM da amostra de AH preparada pelo método convencional (agitação), sem a utilização de ultrassom, com área de varredura de 5 x 5 µm. Pela observação da imagem referente à amostra preparada pelo método convencional, sem a utilização de ultrassom (Figuras 1a e 1b) verifica-se a expansão do AH, desagregação de suas partículas e abertura de sua estrutura. Este resultado está de acordo com os resultados obtidos por Saab et al. (2010). Em pH 9,0 as partículas de AH se expandem e se repelem eletrostaticamente. Em meio alcalino, as repulsões eletrostáticas são mais intensas devido ao aumento da ionização dos grupos fenólicos e carboxílicos, e a interação por meio pontes de hidrogênio é baixa, formando estruturas abertas.

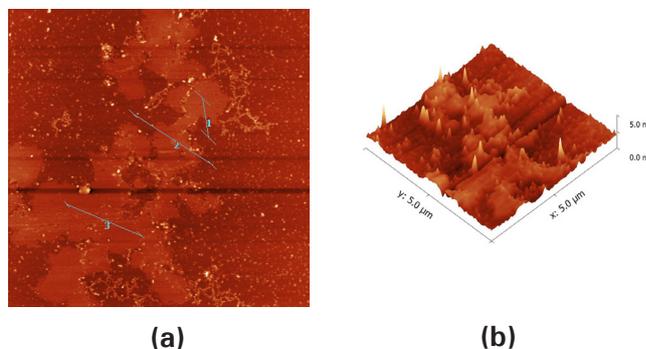


**Figura 1.** Imagens geradas por AFM de ácido húmico (AH) em pH 9,0 de um organossolo (área de varredura de 5 x 5 µm). (a) Imagem de altura da amostra preparada pelo método convencional (sem a utilização de ultrassom); (b) Imagem em 3D da amostra.

Já em menores valores de pH, as repulsões eletrostáticas são mais fracas e as pontes de hidrogênio são responsáveis pela formação de agregados. Na imagem obtida na amostra preparada com a utilização de ultrassom (Figura 2a e 2b) também verifica-se a abertura da estrutura do AH, demonstrando que a utilização do ultrassom permitiu a completa dissolução do AH em um menor tempo (5 minutos).

Nas imagens obtidas pela amostra preparada pelo método convencional (Figura 1a) e com a utilização do ultrassom (Figura 2a) é possível ob-

servar estruturas com altura entre 1,5 a 2 nm e 1 a 1,5 nm, respectivamente. A rugosidade média calculada foi de 0,15 nm para os dois métodos de preparo utilizados. Esses resultados mostram o potencial da técnica de AFM para análises em escala nanométrica.



**Figura 2.** Imagens geradas por AFM de ácido húmico (AH) em pH 9,0 de um organossolo (área de varredura de 5 x 5 µm). (a) Imagem de altura da amostra preparada com a utilização de ultrassom; (b) Imagem em 3D da amostra.

**CONCLUSÕES:** Pela observação das imagens obtidas por AFM das amostras de AH preparadas com a utilização de ultrassom pode-se verificar que a aplicação dessa técnica possibilita a sua completa dissolução do AH e permite o preparo de amostras de AH com a mesma qualidade e em um menor tempo.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq pela bolsa PQ e a CAPES pela bolsa de Pós-doutorado (PNPD).

## REFERÊNCIAS

SAAB, S. C.; CARVALHO, E. R.; BERNARDES FILHO, R.; MOURA, M. R.; MARTIN-NETO, L.; MATTOSO, L.H. pH Effect in Aquatic Fulvic Acid from Brazilian River. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 21, p.1490-1496, 2010.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: D.L Sparks. eds. **Methods of soil analysis. Part3. Chemical Methods**. Soil Sci.Soc.Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am Madison, WI. 1996. Cap.35, p.1018-1020.

WILKINSON, K. J.; BALNOIS, E.; LEPPARD, G. G.; BUFFLE, J. Characteristic features of the major components of freshwater colloidal organic matter revealed by transmission electron and atomic force microscopy. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v.155, p. 287-310, 1999.

# Palestra



## NUTRIENTS (NPS) THE REAL LIMIT TO C-SEQUESTRATION - SENSE OR NONSENSE

CLIVE A. KIRKBY<sup>1,2</sup>, ALAN E. RICHARDSON<sup>1</sup>, LEN J. WADE<sup>2</sup>, JOHN A. KIRKEGAARD<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CSIRO National Sustainable Agriculture Flagship, CSIRO Plant Industry, GPO Box 1600, Canberra 2601, Australia. clive.kirkby@csiro.au, <sup>2</sup>Charles Sturt University, Graham Centre for Agricultural Innovation, Wagga Wagga, NSW 2678, Australia

**ABSTRACT:** The more stable fine fraction pool of soil organic matter (FF-SOM; <0.4 mm), has near constant ratios of C:N:P:S. It has more nitrogen, phosphorus and sulphur (N, P, S) per unit of carbon (C) than the plant material from which it originates due to microbial reprocessing. Consequently, we hypothesised that the conversion of C-rich crop residue material into FF-SOM could be improved by adding supplementary nutrients (NPS) based on these ratios. Here we report on two experiments investigating the effect of N, P, and S availability on the change in size of the FF-SOM pool (as estimated by fine fraction C (FF-C)). In the first experiment four diverse soils were subjected to seven consecutive incubation cycles with wheaten straw added at the beginning of each cycle with and without inorganic N, P and S addition. Nutrient addition doubled the size of the FF-SOM pool and FF-N, -P and -S increased in concert. The second experiment was similar in that the same four soils, with added wheaten straw, were incubated with and without supplementary inorganic N, P and S. In addition, in this experiment, there was also a control (soil only) and part of the wheaten straw was replaced with <sup>13</sup>C enriched wheaten straw to enable the loss of “old” pre-existing FF-SOM and the formation of “new” FF-SOM to be tracked independently. Similar to the first experiment, more wheaten straw C was transformed into “new” FF-SOM in soils with added nutrients. However, more “old” FF-C was lost from the soils with added straw, compared to the soil only treatment, indicating a positive priming effect.

**KEYWORDS:** carbon sequestration, soil organic matter, humus, nutrients.

**INTRODUCTION:** Soils are the largest reservoir of the global terrestrial C cycle. They hold approximately 1,500 Gt, three times the amount of C in the terrestrial biomass and twice as much C as in the atmosphere. Conversion from natural to agricultural ecosystems leads to a loss of organic C (up to 50% or ~ 50 t ha<sup>-1</sup>), a loss that has greatly contributed to soil degradation<sup>5-7</sup>. A major challenge is to restore this lost C to improve soil fertility and help mitigate climate change. FF-SOM, often referred to as humus, is the most stable component of SOM and in addition to C, hydrogen (H) and oxygen (O) contains substantial amounts of N, P and S, in approximately constant ratios (Fig 1). The availability of these associated nutrients is essential for the formation of humus. Because crop residues, such as wheat straw, are C-rich but nutrient (NPS) poor (Table 1), we hypothesised that supplementing a soil-straw mix with these nutrients would result in a greater proportion of straw-C being transformed into FF-C than with straw alone. The nutrient ratios in humus are similar to those of soil microorganisms (Table 1). This similarity supports the view that a large proportion of humus originates from microbial detritus, rather than from recalcitrant plant material. The impact of added nutrients on microbial growth and turnover is therefore the key to increasing the conversion of added residues to FF-SOM.

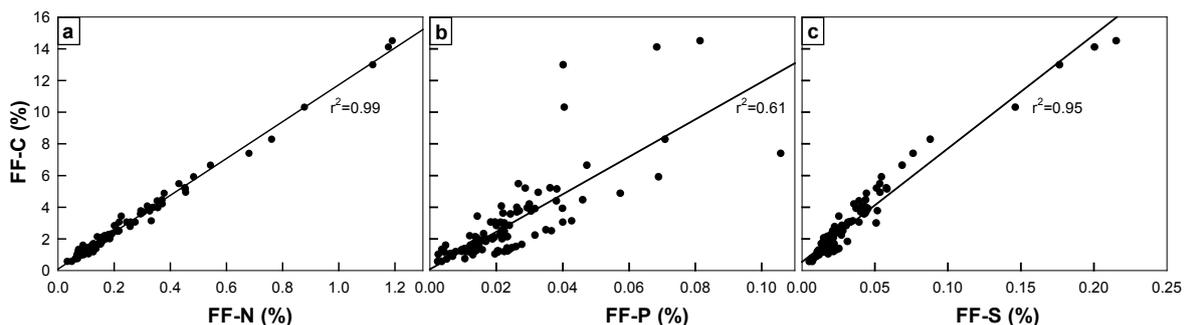


Figure 1. (a) Total C:N, (b) C:organic P, and C:S in the FF-SOM of 105 Australian soils.

**Table 1.** Mass of N, P and S per 10,000 units of C for some common crop residues, bacteria, fungi and FF-SOM.

	C	N	P	S
wheat straw	10,000	152	23	37
maize stover	10,000	225	29	32
rice straw	10,000	158	19	18
bacteria	10,000	2504	494	264
fungi	10,000	1034	110	94
FF-SOM (humus)	10,000	893	187	143

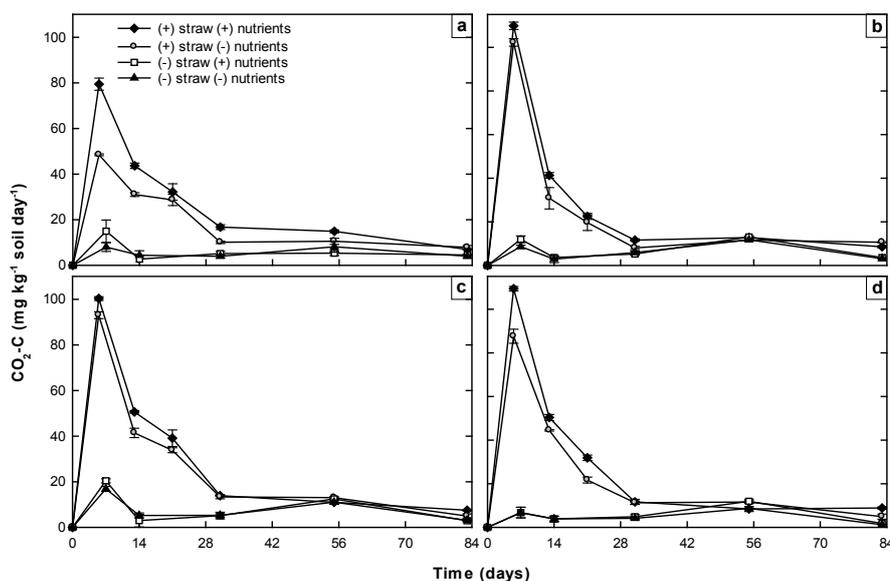
**MATERIALS AND METHODS:** Four soils, from different agro-ecological regions in Australia and of varying texture and initial FF-C content, were chosen for the experiment (Table 2).

**Table 2.** Geographical position, mean annual rainfall, soil group, initial % carbon and selected soil properties

Site	Geographic Position	Annual Rainfall (mm)	Soil Group	% FF-C	% clay	% silt	% sand
Buntine, W.A.	116.57E 29.99S	357	tenosol	0.725	8	3	89
Harden, NSW	148.37E 34.56S	610	kandosol	0.994	15	10	75
Hamilton, Vic	142.02E 37.65S	686	chromosol	3.006	25	19	56
Leeton, NSW	146.41E 34.57S	432	vertisol	1.180	60	12	28

Gravel (> 2 mm) and coarse fraction (CF) organic material (>0.4 mm) was removed from the soils using a dry sieving/winnowing procedure, described in detail in Kirkby et al. (2011). Standing wheaten straw (*Triticum aestivum*) was hand collected from a field site located at Harden

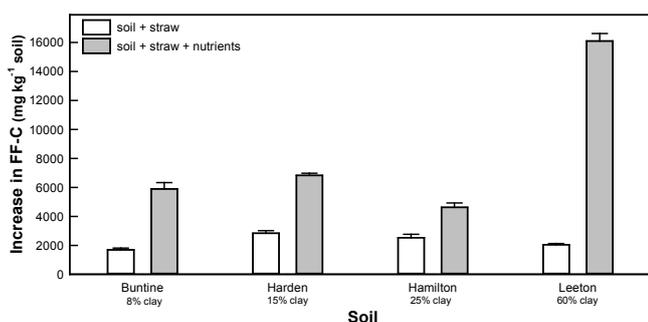
(Table 2), oven dried (70°C) and stored. Stem internode material was separated and used to ensure uniformity of the material, as internode, node and leaf material may vary in the ratio of cellulose:hemicellulose and non-structural carbohydrates. The straw was cut into pieces approximately five mm long prior to mixing with soil. In the first experiment three replicates of each soil type consisting of 3500 g soil (equivalent oven dry weight) were prepared and brought up to 70% field capacity using distilled water. All soils were incubated with added wheaten straw (10 t ha<sup>-1</sup> equivalent) both with and without supplementary nutrients (NPS), hereafter known as (-) and (+) nutrient soils. Seven consecutive incubation cycles, each of 84 days duration, were conducted with each soil and treatment combination with new straw, and nutrients for the (+) nutrient soils, added at the beginning of each incubation cycle. An 84-day incubation period was based on the results of a preliminary investigation that showed that after this time CO<sub>2</sub> efflux of the soils (incubated with or without added straw or supplementary nutrients) became low and approached an asymptote (Fig 2), suggesting that the vast majority of any potentially labile material had been decomposed or assimilated. In addition, the low rates of CO<sub>2</sub> emission from soils without added straw, either with or without added nutrients (from which any coarse fraction organic material had previously been removed), suggests that the organic material in these soils belonged to the more stabilised FF-SOM pool.



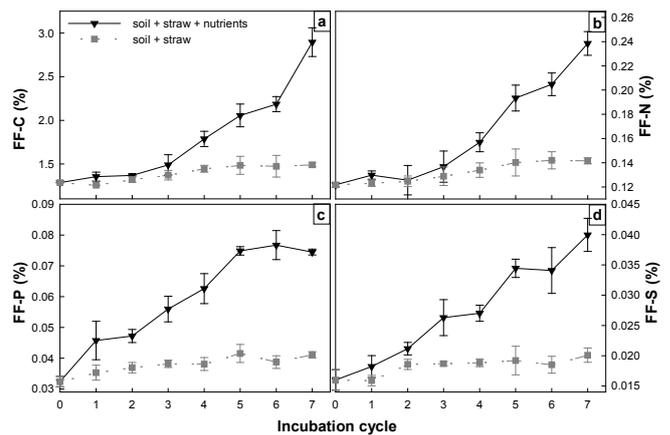
**Figure 2.** Effect of straw and nutrient treatment (addition or no addition) on CO<sub>2</sub>-C efflux from four soils (Buntine, Harden, Hamilton, Leeton = a, b, c, d respectively) over 84 days. Treatments with no straw addition n = 3, treatments with straw addition n = 5. Data are means and SEM.

After each 84 day incubation cycle the soil from each mesocosm was tipped onto a plastic tray, thoroughly mixed and a sub-sample of 150 g soil, equivalent oven dry weight, was removed from each replicate. These sub-samples were dried at 40-45°C for several days. After drying, the 150 g sub-samples had any CF organic material (partially decomposed wheat straw fragments >0.4 mm) removed by the dry sieving/winnowing procedure (Kirkby et al., 2011). Each sub-sample was also examined under a low-power stereo microscope to ensure no straw fragments remained in the sample. A 50 g sub-sample was pulverised (Labtechnics pulverising mill, model LM1, Adelaide) to pass through a 100 mesh sieve (150  $\mu$ m opening). 10 g sub-samples from the pulverised soil were washed twice with 0.1M HCl to remove residual inorganic N, P and S (Kirkby 2011). After drying, the washed sub-samples were pulverised again. Thus, two pulverised samples (unwashed and washed) were produced from each replicate and analysed for C, N, P and S. The second experiment was similar to the first experiment except that there were three treatments. In addition to the (-) nutrient and (+) nutrient treatments, as described above, there was also a soil only control. In this experiment straw was added at the rate of 12 t ha<sup>-1</sup> equivalent.

**RESULTS:** Experiment 1: After seven incubation cycles the FF-C levels had increased ( $P < 0.5$ ) in all soils (Fig 3). There was no significant difference in the FF-C increase in any of the (-) nutrient soils. The increase in FF-C of soils receiving supplementary nutrients was significantly higher (by 3 to 8 fold) than the corresponding soils that only received straw ( $P < 0.5$ ). In addition, The FF-N, -P and -S increased in concert with the FF-C (Fig 4).

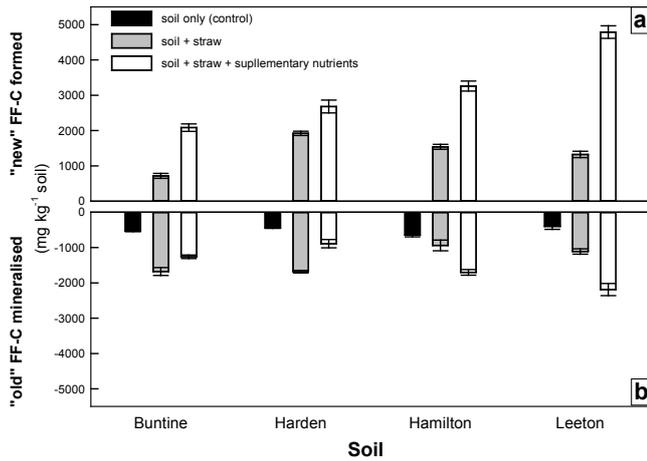


**Figure 3.** Effect of straw and nutrient treatment on FF-C levels of four soils after seven incubation cycles. Data are means and SEM, n = 21.

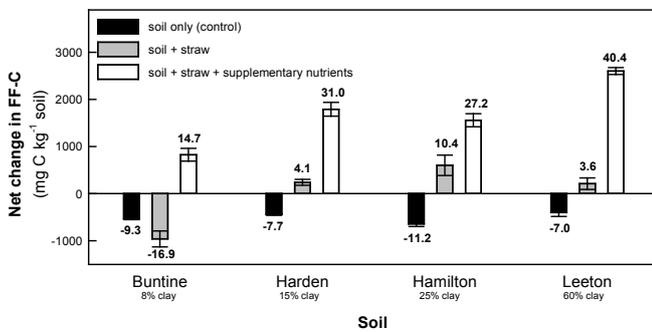


**Figure 4.** Effect of straw and nutrient treatment on (a) FF-C, (b) FF-N, (c) FF-P and (d) FF-S levels of the Leeton soil over seven incubation cycles. Data are means and SEM, n = 3.

Experiment 2: All control soils (soil only) lost "old" FF-C, as expected (Fig 5). The amount of "old" FF-C lost increased in the (-) nutrient soils, compared to the control soils, indicating a positive priming effect. Nutrient addition had a varied effect on "old" FF-C lost, decreasing in two of the soils, compared to (-) nutrient soils, but increasing in the other two soils. In three of the (-) nutrient soils the amount of FF-C sequestered was greater than the amount of "old" FF-C lost (Fig 5) resulting in a net gain in FF-C (Fig 6). In the sandiest and most nutrient poor soil, (Butine, Table 2) the amount of "old" FF-C lost was greater than the amount of "new" FF-C sequestered (Fig 5) resulting in a net loss of FF-C (Fig 6) even though the soil was incubated with the equivalent of 12 t ha<sup>-1</sup> of straw. Nutrient addition increased the amount of "new" FF-C sequestered in all soils. This increase with nutrient addition was greater than the increased loss of "old" FF-C seen in two of the soils (Table 5) and, consequently, nutrient addition resulted in a net increase in FF-C in all soils compared to soils without supplementary nutrient addition (Fig 6). The net change in FF-C, when expressed as a % of the straw C added, we define as the net humification efficiency. On average, the NHE for the control soils was -9%, adding straw increased it to +6%, for the three (-) nutrient soils that showed a net gain FF-C, while adding nutrients increased the average NHE to 28%. Adding straw to the sandiest and most nutrient poor soil however, decreased the NHE to -17%.



**Figure 5.** Effect of straw and nutrient treatment on (a) "new" FF-C sequestered and (b) "old" FF-C lost over one incubation cycle. Data are means and SEM, n = 10.



**Figure 6.** Effect of straw and nutrient treatment on the net change in FF-C levels after one incubation cycle. Data are means and SEM, n = 10. Values above bars are net change in FF-C values expressed as a % of straw C added.

**DISCUSSION:** These findings have several important implications. Firstly, they provide a possible explanation, namely an inadequate supply of N, P, and S, for the low levels of C-sequestration often observed in long-term experiments in conservation agriculture, where crop residues are retained *in situ* rather than burnt or removed. If new residue-C is to be sequestered into the humus pool then new N, P and S will need to be sequestered with it. This is especially rele-

vant in modern farming systems which aim to use nutrients more efficiently by supplying only the amounts needed for optimum economic return for crop production and a low risk of environmental damage when "surplus" nutrients are lost from the system. This conservative use of fertilisers, including the precise targeting of nutrient supply to a crop's requirement, may inadvertently limit the supply of nutrients for the formation of soil FF-SOM. Secondly, understanding why large amounts of "old" FF-SOM are often lost following the retention of crop residues is as important as understanding how "new" FF-SOM can be rapidly formed and thus impacts on strategies for sequestering C in soil. While such losses have been known for some time, the underlying mechanisms, and strategies to reduce the losses, remain unclear. And thirdly, while our results show that adding supplementary nutrients can greatly increase the proportion of straw transformed into "new" FF-SOM, they also imply that the nutrients will have to remain sequestered with the C in the FF-SOM for as long as it exists. Thus the potential value of these nutrients is a hidden cost generally overlooked when considering C sequestration in soil. This is an important consideration for C-trading systems currently being developed globally.

## REFERENCES

- Kirkby, C. A. (2011) Influence of nutrient availability on changes in stable soil organic matter levels following crop stubble retention. Charles Sturt University, Wagga Wagga, Australia, 320 pp PhD thesis.
- Kirkby, C.A., Kirkegaard, J.A., Richardson, A.E., Wade, L.J., Blanchard, C. & Batten, G. 2011. Stable soil organic matter: A comparison of C:N:P:S ratios in Australian and other world soils. *Geoderma*, **163**, 197-208.

## DESAFIOS PARA DISSEMINAÇÃO DA MODELAGEM DA DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA E GASES EFEITO ESTUFA

CARLOS GUSTAVO TORNQUIST

Engenheiro Agrônomo, Professor Adjunto, Dep. Solos, Faculdade Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, RS.  
carlos.tornquist@ufrgs.br

**RESUMO:** Os modelos de simulação são ferramentas que permitem a síntese do conhecimento sobre temas específicos e a simulação de cenários alternativos ou prospectivos. A aplicação dos modelos de simulação é corriqueira na Climatologia e Ecologia, mas sua aplicação na Ciência do Solo, especialmente no estudo dos ciclos biogeoquímicos nos agroecossistemas é mais recente. No contexto científico e ambiental atual, a utilização de modelos e suas interligações deverão seguir tendo lugar destacado. A sociedade de maneira geral e especialmente a comunidade científica brasileira poderiam ser beneficiários diretos da expansão de projetos de pesquisa em modelagem. Tanto mais quando esses projetos tiverem componentes aplicados, respondendo aos desafios ambientais e agrícolas do país, e se adotarem formas mais acessíveis de disponibilização dos resultados, como a Internet.

**PALAVRAS-CHAVE:** modelagem, matéria orgânica do solo, ciclos biogeoquímicos.

**INTRODUÇÃO:** A utilização de modelos de simulação na Ciência do Solo vem crescendo. Modelos podem auxiliar nas associações entre as relações empíricas estabelecidas pelo processo reducionista de pesquisa, ou para simular estoques e fluxos de elementos nos ecossistemas (Greenland, 1995; Krull et al., 2003). A aplicação dos modelos na Climatologia e Ecologia, por exemplo, é corriqueira, mas a modelagem na Ciência do Solo é mais recente, com exceção dos modelos preditivos de erosão do solo há muito tempo utilizados (Arnold et al., 2002; Rose, 2002). Mais recentemente, o debate sobre os impactos das mudanças globais climáticas tem motivado o acoplamento de modelos climáticos e modelos de ciclos biogeoquímicos – em particular do C e N – o que abre uma perspectiva muito promissora de aplicações futuras. Os ecossistemas naturais são intrinsecamente complexos o que dificulta uma análise integral e a própria representação de seu funcionamento, devido ao grande número de variáveis intervenientes e mecanismos de interações e retroações não-lineares (Jørgensen

& Bendorochio, 2001). Já os agroecossistemas podem ser entendidos como um tipo particular de ecossistema, originados a partir de alterações dos ecossistemas naturais conduzidas pelos humanos (Elliot & Cole, 1989). O solo é o compartimento fundamental dos ecossistemas, e a matéria orgânica um de seus componente-chave. A extrapolação dos conhecimentos da Ciência do Solo sobre a dinâmica da matéria orgânica a partir de experimentos agrônômicos controlados ou levantamentos no espaço rural é um desafio permanente da Ciência do Solo, sendo a modelagem uma das alternativas disponíveis para este exercício, o qual pode ser ainda ampliando pela utilização dos Sistemas de Informação Geográfica (SIG). Modelos podem ser vistos como forma de síntese e integração do conhecimento, intrinsecamente associado ao estudo de sistemas, constituindo uma aproximação virtual para os ecossistemas terrestres. Silvert (2001) afirma que a utilização de modelos é “uma parte essencial e inseparável” da prática científica. A modelagem permite estabelecer um referencial conceitual para a formulação de hipóteses, proporcionar um ambiente adequado e acessível para testar hipóteses complexas e integrar o conhecimento obtido com a pesquisa reducionista. Por outro lado, se os modelos forem aceitos como fato estabelecido ou representação absoluta da realidade, podem limitar o avanço do conhecimento (Smeck et al., 1983). Logan (1994) afirma que muitas vezes “sistemas complexos requerem modelos complexos”. Entretanto, modelos simplificados têm contribuído muito para o avanço das Ciências, apesar da limitação intrínseca de não considerarem a heterogeneidade espacial e variabilidade de seus componentes (Van Nes e Scheffer, 2005). Assim, é evidente que a aplicação de modelos se defronta com um dilema permanente: simplificar o problema científico no interesse da generalização ou admitir e trabalhar a complexidade do tema de interesse para atingir maior realismo (Clark, 2005). Jørgensen e Bendoricchio (2001) definem três etapas críticas na prática da modelagem: A *verificação*, que seria a análise da lógica interna do modelo (pré-existen-

te), para estabelecer se o modelo se comporta como esperado, se é estável a longo prazo. Normalmente esta fase acontece quando o usuário faz os primeiros testes com o modelo. A *calibração*, ajustes para coincidência entre os dados observados e os dados de saída (variáveis de interesse). A *validação*: que consiste em aplicar testes objetivos para avaliar o quanto o modelo se aproxima dos dados observados. Para esta etapa, devem ser usados dados independentes daqueles utilizados para calibrar o modelo. Smith et al. (1997) trazem uma discussão detalhada sobre métodos estatísticos aplicáveis para avaliação de performance de modelos. A grande maioria dos usuários utiliza modelos pré-existentes, dispensando conhecimentos temáticos muito específicos, mas pressupondo trânsito em ferramentas matemáticas e de programação normalmente necessárias para a implementação de modelos. No processo de seleção de modelos existentes, é razoável que se busque aqueles já validados e aplicados em situações ambientais similares a que se pretende estudar. Este cuidado é essencial porque o modelo pode ter sido desenvolvido com objetivos diferentes e validado em ambientes muito diversos. A fundamentação conceitual – a “espinha dorsal” do modelo – e a avaliação criteriosa do comportamento do mesmo na aplicação em vista são absolutamente necessárias (Silvert, 2001). Considerando a utilização de modelos já existentes, a sequência usual e talvez a mais lógica da aplicação da modelagem na Ciência teria como primeira etapa *experimental* ou *observacional*, não necessariamente conduzida pelo próprio modelador [aqui entendido como usuário de modelos, que vai realizar simulações com um objetivo aplicado], podendo utilizar dados já existentes em bases de dados ou fornecidos por outros pesquisadores. Em uma segunda etapa, o modelador deveria entrar em uma *etapa conceitual e dedutiva*, buscando entender as leis, padrões, princípios biofísicos que poderiam explicar os fenômenos/variáveis de interesse, e, conjuntamente, relacionando com um modelo existente apropriado ao problema em foco. Finalmente, uma etapa aplicada, que seria utilizar o modelo para a demanda existente. Esta demanda pode ser: a) organizar o conhecimento empírico já existente; b) identificar falhas, carências no conhecimento para direcionar (ou redirecionar...) o desenvolvimento da pesquisa; c) testar cenários alternativos, podendo aqui se incluir cenários futuros (inclusive climáticos).

**1. Modelos da dinâmica da matéria orgânica:** Os modelos de simulação são particularmente úteis no estudo dos ciclos biogeoquímicos (e do C e N) porque permitem vislumbrar cenários históricos e futuros a partir da integração do conhecimento atual sobre a dinâmica do C. Existem dezenas de modelos propostos para simulação de processos do solo e uma grande parte destes trata da dinâmica do C e do N (Shaffer et al., 2001; GC-TE-SOMNET, 2007). Estes modelos apresentam alguns pressupostos básicos comuns (Paustian, 2001; Six et al., 2002):

- o COS é dividido em diferentes compartimentos conceituais, que são similares, porém não equivalentes ou diretamente comparáveis às frações obtidas pelos métodos de caracterização e fracionamento;
- estes compartimentos são definidos por diferentes taxas de mineralização ou pelo tempo médio de permanência do COS, e diferentes relações C/N.
- a decomposição é representada matematicamente por modelo cinético de primeira ordem, descrito por funções exponenciais, cujos parâmetros são determinados em situações explicitamente definidas de clima, solo e sistema de manejo.

### 1.1. Um Exemplo: Modelo Century da Matéria Orgânica do Solo

Já há 15 anos foram iniciadas atividades de modelagem no Grupo de Pesquisa em Manejo de Solos. A motivação principal foi justamente o acúmulo de dados e informações derivadas de dois experimentos de longo prazo que instavam um tratamento mais integrador, além do questionamento: como se comportarão os experimentos no futuro? Na época foi escolhido o modelo Century de dinâmica da matéria orgânica do solo (Century Soil Organic Matter Model), um dos mais antigos, e que já vinha sendo amplamente utilizado pela sua consistência e facilidade de aplicação (Parton et al., 1987; Metherell et al., 1993; NREL, 2005). Century já foi calibrado e validado em um grande número de zonas climáticas e sistemas de manejo (Metherell, 1993). No âmbito do PPGSolos/UFRGS, um grande número de teses e dissertações utilizaram Century desde o início da utilização do modelo em 1997 (Fernandes, 2001; Vezzani, 2001; Debarba, 2002; Oliveira, 2004; Tornquist, 2007; Bortolon, 2010; Lopes, 2010; Bortolon et al. 2009; Weber, 2010). Além da UFRGS, outros grupos de pesquisa no Brasil tem utilizado o modelo, notada-

mente ESALQ (C.E. Cerri) e UFV (E. Mendonça e I. R. Silva). Century representa a dinâmica de nutrientes (C, N, P e S) e da água no solo, além do crescimento vegetal, em diferentes ecossistemas, com ciclo mensal, em uma camada superficial do solo de 20 cm. Originalmente concebido para avaliar o impacto de mudanças climáticas na produtividade primária vegetal, matéria orgânica do solo e ciclagem de nutrientes nas pradarias norte-americanas (Centro-Oeste dos Estados Unidos), teve modificações posteriores que incluíram a simulação de florestas, savanas e agroecossistemas. Uma das reconhecidas vantagens no modelo Century é a possibilidade de simular mudanças de uso e manejo de solos bastante complexas. O modelo permite a simulação de práticas de manejo, como sistemas de preparo e cultivo, erosão, fertilização, irrigação, colheita, pastejo, queimadas e remoção física de biomassa (desmatamento). A implementação do modelo mais conhecida é a versão Century 4.0, mas existem algumas compilações alternativas criadas em função do tipo de projeto. Atualmente os desenvolvedores recomendam as versões Century 4.5/4.6, já havendo um número apreciável de publicados. Mais recentemente, foi desenvolvida uma versão com passo diário do modelo CENTURY para simular as trocas gasosas entre solo e atmosfera. DAYCENT, por outro lado, representa os processos de nitrificação e de desnitrificação, que resultam na emissão de  $N_2O$ ,  $NO_x$  e  $N_2$ , simulando a emissão desses gases separadamente, além de contemplar os fluxos de  $CO_2$  e  $CH_4$  (Del Grosso, 2011).

**2. Os desafios para a expansão da modelagem (em Ciência do Solo) no Brasil:** Van Der Lier (2011) discutiu a modelagem no Brasil na visão da Física do Solo, mas suas conclusões se aplicam à Ciência do Solo de uma maneira geral:

- temos pouca preocupação com desenvolvimento de modelos formais (mecanísticos);
- a grande parte dos trabalhos publicados na Ciência do Solo possui caráter descritivo ou empírico, subutilizando recursos matemáticos e a fundamentação biofísica existente, o que impede o desenvolvimento de modelos – e, podemos complementar, mesmo sua utilização mais generalizada nos diversos grupos de pesquisa.

Para mudar essa realidade, devemos trabalhar concomitantemente pelo menos em três frentes:

- Divulgar a utilização da ferramenta “modelagem”:

Como exemplo, podemos identificar amplo reconhecimento da sociedade para a modelagem climatológica/meteorológica. Todos os dias podemos ver na imprensa falada e escrita o resultado de previsões de curto prazo (meteorológicas) e, ocasionalmente, previsões de mais longo prazo (climatológicas). Por que na Ciência do Solo brasileira não temos esta repercussão? Poderíamos especular que um dos motivos seja o desacoplamento de muitos trabalhos de modelagem da realidade brasileira. Ou seja, não há clara preocupação de levar os resultados de projetos de modelagem aos usuários finais, que poderiam ser diferentes órgãos do Estado (por exemplo, organismos públicos como ministérios, secretarias estaduais, empresas de extensão rural, agências reguladoras, autarquias, etc., que têm interfaces mais evidentes com solos). Assim, muitas vezes o exercício de modelagem acaba sendo mais uma exercício intelectual, ou de formação de pós-graduando, que certamente poderá se constituir em material “publicável”, mas ainda assim muito distante de quem poderia se beneficiar do trabalho localmente.

Como contraponto, para reverter este cenário, poderíamos buscar alguns exemplos de como estruturar e divulgar melhor os resultados da modelagem: Iowa Daily Erosion Project (2013), que disponibiliza na Internet estimativas diárias de precipitação, escoamento superficial e erosão potencial para todo o estado de Iowa.

- Atrair e formar uma nova geração de modeladores:  
O “perfil” do modelador requer ênfase em alguns aspectos além do que normalmente se espera dos agrônomos (ou biólogos ou engenheiros ambientais...):
  - bom conhecimento (e/ou predisposição para aprofundar) Matemática e Informática;
  - ter uma boa formação agrônômica (fisiologia vegetal, pedologia, microbiologia, física e química do solo). Alunos com formação diversa (biólogos e engenheiros ambientais) vão ter um caminho mais longo e árduo, pois necessariamente deverão adquirir conhecimentos fundamentais da Ciência do Solo. De outra parte, por força de sua formação, biólogos e engenheiros ambientais, podem contribuir de forma significativa para os projetos de pesquisa que envolvam modelagem.
- Integração com desenvolvedores de modelos

e seus grupos de colaboração (“comunidades”)

Uma das formas mais eficazes de se aprender a modelar é trocar informação e idealmente ter um tutor com experiência no modelo e aplicação que buscamos. A Internet facilita em muito esta colaboração, de forma que alguns modelos mais populares como SWAT e DSSAT tem “comunidades”, fóruns permanentes, e, obviamente, encontros periódicos quando a Internet deixa de resolver os problemas.

**CONCLUSÕES:** No contexto científico e ambiental atual, a utilização de modelos e suas interligações deverão seguir tendo lugar destacado. A sociedade de maneira geral e especialmente a comunidade científica brasileira poderiam se beneficiar da expansão de projetos de pesquisa em modelagem. Tanto mais quando esses projetos buscarem aspectos aplicados, respondendo aos desafios ambientais e agrícolas do país. Adicionalmente, os avanços seriam potencializados se os projetos de modelagem adotarem formas mais acessíveis de disponibilização dos resultados, como a Internet.

## REFERÊNCIAS

Arnold, J. G.; King, K.W.; Williams, J. Erosion By Water, Hybrid Models. In: Lal, R. (ed.) Encyclopedia Of Soil Science. New York: Marcel Dekker, 2002. P. 461-467.

Bayer, C., J. Gomes, et al. "Methane emission from soil under long-term no-till cropping systems." Soil and Tillage Research v.124, p.1-7. 2012.

Debarba, L. Simulação Pelo Modelo Century Do Impacto Da Agricultura Sobre O Estoque De Carbono Orgânico Em Solos Do Planalto Riograndense. 172p. Tese (doutorado) – PPG-Solos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2002.

Elliot, E.T.; Cole, C.V. A Perspective on Agroecosystem Science. Ecology, Ithaca, v. 70, n. 6, p.1597-1602, 1989.

Fernandes, F. F. Uso Do Modelo Century No Estudo Da Dinâmica Do Carbono Orgânico Em Solos Do Rio Grande Do Sul. 172p. Tese (doutorado) – PPGSolos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2001.

GCTE-SOMNET. Global Change And Terrestrial Ecosystems Soil Organic Matter Network. The Official Gcte Soil Organic Matter Network Database. Disponível: Em <<http://saffron.rothamsted.bbsrc.ac.uk/cgi-bin/somnet-models>>. Acesso Em: 2 Jan. 2007.

Greenland, D. J. Land Use And Soil Carbon In Different Agroecological Zones. In: Lal, R.; Kimble, J. M.; Levine, E. Soil Management And Greenhouse Effect. Boca Raton: Crc Press, 1995. P. 9-24.

Iowa Daily Erosion Project. Disponível em: <http://wepp.mesonet.agron.iastate.edu>. Acesso em: 10 Jul. 2013.

Jørgensen, S.E.; Bandorocho, G. Fundamentals of Ecological Modelling. 3<sup>rd</sup> Ed. Elsevier: Amsterdam, 2001. (Developments in Environmental Modelling, 21).

Krull, E.; Baldock, J. A.; Skjemstad, J. O. Importance Of Mechanisms And Processes Of Stabilization Of Soil Organic Matter For Modelling Carbon Turnover. Functional Plant Ecology, Collingwood, v.30, p.227-232, 2003.

Logan, J.A., 1994. In Defense of Big Ugly Models. American Entomologist 40, 202-207.

Metherel, A. K.; Harding, L. A.; Cole, C. V.; Parton, W. J. Century Soil Organic Matter Model - Agroecosystem Version 4. Fort Collins: Natural Resources Ecology Laboratory. Colorado State University, 1993. 133p. NREL. Natural Resource Ecology Laboratory. Century 4. Disponível Em: <<http://www.nrel.colostate.edu/projects/century/>>. Acesso Em: 10 Jun. 2011.

Oliveira, E. Uso do Modelo Century no Estudo da Dinâmica do Nitrogênio em um Argissolo do RSI. 2005.129f. Dissertação (mestrado) – PPGSolos, Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2005.

Parton, W. J.; Schimel, D. S.; Cole, C. V.; Ojima, D. S. Analysis Of Factors Controlling Soil Organic Matter Levels In Great Plains Grasslands. Soil Science Society Of America Journal, Madison, V.51, P.1173-1179, 1987.

Paustian, K. Modelling Soil Organic Matter Dynamics. Global Challenges. In: Rees, R. M.; Ball B. C.; Campbell C. D.; Watson C. A. (eds.) Sustainable Management Of Soil Organic Matter. Oxford: Cabi Publishing, 2001. p.43-53.

Rose, J. Erosion By Water, Modeling. In: Lal, R. (ed). Encyclopedia Of Soil Science. New York: Marcel Dekker, 2002. p.468-471.

Shaffer, M. A.; Ma, L.; Hansen, S. Introduction To Simulation Of Carbon And Nitrogen Dynamics In Soils. In: Shaffer, M. A.; Ma, L.; Hansen, S. (eds.) Modelling Carbon And Nitrogen Dynamics For Soil Management. Boca Raton: Lewis, 2001. P.1-10.

Silvert, W. Modelling as A Discipline. International Journal Of General Systems, Londres, v.30, p.261-282, 2001.

Six, J.; Conant, R. T.; Paul, E.; Paustian, K. Stabilization Mechanisms Of Soil Organic Matter: Implications For C-Saturation Of Soils. Plant And Soil, Dordrecht, v.241, P.155-176, 2002.

Smeck, N.E.; Runge; E. C. A.; Mackintosh, E.E. Dynamics And Genetic Modelling of Soil Systems. In: Wilding; L.P.; Smeck, N.E.; Hall. G. F. (eds.) Pedogenesis And Soil Taxonomy. I. Concepts And Interactions. Amsterdam: Elsevier, 1983. 303p.

Smith, P.; Smith, J. U.; Powlson, D. S.; McGill, W. B.; Arah, J. R. M.; Chertov, O. G.; Coleman, K.; Franko, U.; Folking, S.; Jenkinson, D. S.; Jensen, L. S.; Kelly, R. H.; Kelin-Gunnewiek, H.; Komarov, A. S.; Li, C.; Molina, J. A. E.; Mueller, T.; Parton, W. J.; Thornley, J. H. M.; Whitmore, A. P. A Comparison Of The Performance Of Nine Soil Organic Matter Models Using Datasets From Seven Long-Term Experiments. Geoderma, Amsterdam, v.81, p.153-225, 1997.

Van der Lier, Q. Física do solo: medição ou modelagem. 2011. Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2011, Uberlândia-MG. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 2011.

Van Nes, E. H.; Scheffer, M. A Strategy to Improve the Contribution of Complex simulation Models to Ecological Theory. Ecological Modelling, Amsterdam, v.185,p.153-164, 2005.

Van Wesemael, B.; Lettens, S; Roelandt, C.; Van Orshoven, J. Changes In Soil Carbon Stocks From 1960 To 2000 In The Main Belgian Cropland Areas. Biotechnology, Agronomy, Society And Environment, Gembloux, v.8, p.133-139, 2004.

## SEQUESTRO DE CARBONO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM AMBIENTES SUBTROPICAIS

DEBORAH PINHEIRO DICK<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Professora Associada do Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, deborah.dick@gmail.com

**RESUMO:** Nesse trabalho serão apresentados e discutidos resultados de composição química e estoques de matéria orgânica (MOS) em relação ao uso e manejo do solo. Em Latossolo sob plantio direto, a retenção de MOS pode ser explicada por dois processos: sorção na superfície dos minerais e sorção de MOS em uma camada de MOS previamente adsorvida, conduzindo a uma estrutura semelhante a micelas de auto-associação. A queima da vegetação de pastagem mantém os teores de C elevados e com formação de MOS quimicamente mais lábil, principalmente do tipo carboidratos. Essas estruturas, por sua vez, formam complexos organo-minerais com óxidos de Fe, levando à redução da cristalinidade do mineral.

**PALAVRAS-CHAVE:** pastagens, interação organo-mineral, Pinus, plantio direto;

**INTRODUÇÃO:** A matéria orgânica do solo (MOS) representa o principal compartimento da reserva de carbono da superfície terrestre, o que a torna extremamente importante principalmente em regiões tropicais e subtropicais, onde o clima quente e úmido, e o intenso revolvimento do solo em manejos não conservacionista contribuem para a rápida mineralização de resíduos vegetais. A composição química e estrutura da MOS, a sua distribuição em compartimentos físicos e químicos, bem como a capacidade do solo em armazenar C, são influenciados pelo tipo de solo, condições ambientais, atividade microbiana, qualidade do resíduo, uso do solo, entre outros. Nesse contexto o presente trabalho tem como objetivo principal apresentar e discutir resultados de estoques e composição de MOS em ambientes subtropicais sob diferentes usos e relacionar os mesmos com os mecanismos de estabilização e com os fatores que afetam a sua dinâmica. Serão discutidos três estudos de caso, como segue: 1. Sequestro de C em perfis de Latossolos em plantio direto: contribuição das frações físicas; 2. Estoques de C e composição química da MOS em pastagens; 3. Estoques de C e composição química da MOS em plantações de Pinus.

### **ESTUDO 1 - SEQUESTRO DE C EM PERFIS DE LATOSSOLOS EM PLANTIO DIRETO: CAPACIDADE DE RETENÇÃO E O EFEITO DO MANEJO DO SOLO.**

O principal objetivo deste estudo foi investigar a influência do sistema de manejo do solo sobre a capacidade de retenção de C nas frações silte e argila em dois Latossolos subtropicais cultivados por 30 anos sob plantio direto (PD) e preparo convencional (PC) e estimar sua valor máximo (Reiset al., 2013).  Materiais e Métodos. Foram coletadas amostras (três repetições de campo) de dois experimentos de longa duração, de um Latossolo Bruno (LB) e de um Latossolo Vermelho (LV) no Sul do Brasil sob plantio direto (PD) e preparo convencional (PC) nas profundidades de 0-2,5; 2,5-5, 5-10, 10-20, 40-60 e 80-100 cm. Amostras de floresta nativa (FN) em cada local foram usados como referência da vegetação indígena. Após a remoção MOS particulada a suspensão (< 53 µm) foi sonicada (1500 J mL<sup>-1</sup>) e as frações silte e argila foram separadas. O silte foi ainda submetido a fracionamento com solução de PTS ( $\rho = 2,0 \text{ g cm}^{-3}$ ) O teor de C no solos e frações foi determinado e a capacidade máxima de retenção de C foi calculada. A composição química da MOS em cada fração foi analisada por espectroscopia de FTIR e os dados foram analisados por análise de componentes principais (PCA).

Resultados e Discussão: No LB, o solo sob PD apresentou maiores estoques de C no solo até 5 cm de profundidade em relação ao PC, enquanto no LV esta diferença ocorreu apenas na camada de 0-2,5 cm. Independentemente do sistema de manejo, cerca de 29 a 32% do estoque de C no solo na profundidade 0-100cm foi acumulado na camada de 0-20cm, em ambos os Latossolos. O nível de saturação de C estimado para a fração silte sob floresta ultrapassou o da fração argila em cerca de 50% para o LB e 200% no LV (Tabela 1). Após a remoção da fração leve, a capacidade de reter C na fração silte sob diminuiu, mas ainda permaneceu mais elevada do que na fração argila (Tabela 1). Comportamento semelhante foi mostrado pelo solo LV, enquanto que no solo LB o maior valor foi observado na fração de argila.

**Tabela 1.** Capacidade máxima de retenção de C nas frações silte e argila de Latossolo Bruno e Latossolo Vermelho sob diferentes usos.

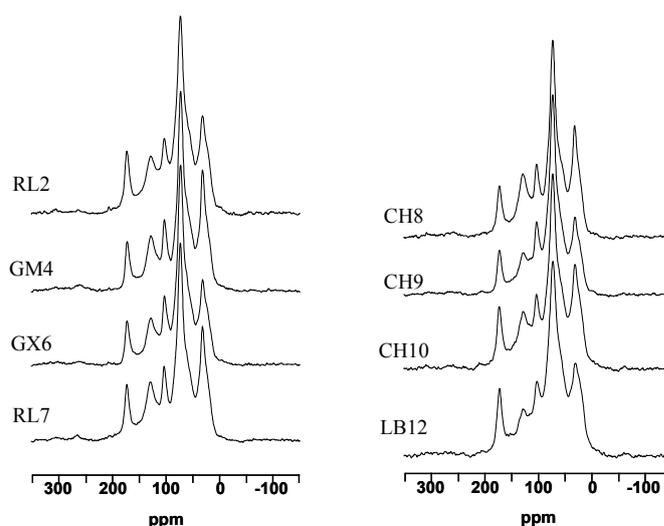
Ambiente	Latossolo Bruno			Latossolo Vermelho		
	Saturação de C estimada (g kg <sup>-1</sup> )			Saturação de C estimada (g kg <sup>-1</sup> )		
	Argila	silte	silte livre de FL	argila	silte	silte livre de FL
FN	66	139	99	44	177	97
PD	72	61	52	25	37	32
PC	54	41	38	25	35	31

**Conclusões:** A retenção de MOS em Latossolos parece ser explicada por dois processos principais: a sorção de compostos orgânicos diretamente na superfície dos minerais e uma sorção de MOS em uma camada de MOS previamente adsorvida, conduzindo a uma estrutura semelhante a micelas de auto-associação. O segundo mecanismo desempenha um papel importante no LV e em ambos os solos sob floresta nativa. No LB, ambos os mecanismos parecem contribuir igualmente para seqüestro de C.

## ESTUDO 2 - ESTOQUES DE C E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MOS DE PASTAGEM:

O principal objetivo deste estudo foi investigar a relação entre estoques e composição da MOS e o manejo de pastagens em solos de altitude do Rio Grande do Sul. **Material e métodos:** Inicialmente foi estudada a MOS de 8 classes de solos da região dos Campos de Cima da Serra, RS (Dick et al, 2008). Foram coletadas amostras na camada de 0 a 10 cm sob pastagem nativa. Foram determinados os teores de C e de N e a composição química da MOS foi avaliada por <sup>13</sup>C RMN CPMAS após desmineralização da amostra com solução de HF 10%. A seguir foram coletadas amostras nas profundidades de 0-5cm, 5-10 cm e 1-15 cm de profundidade sob pastagens que foram submetidas à queima periódica (Potes et al, 2010; Knicker et al, 2012). Foram selecionadas áreas de 1 ano sem queima (1SQ) e 23anos sem queima (23SQ); como referencia foi empregada uma área sob floresta de Araucária (FL). As amostras foram fracionadas fisicamente e a MOS caracterizada pelos métodos já citados e por espectroscopia de FTIR e por análise termogravimétrica. **Resultados e Discussão:** Para o grupo de 8 solos sob pastagem, a distribuição relativa dos grupos funcionais, determinada por <sup>13</sup>C RMN CPMAS, não diferiu relevantemente entre as amostras de MOS<sub>HF</sub> (Figura 1). As amostras apresentaram predominância de grupos C alquil substituído (C di-O-alquil + C O-alquil + N-alquil/C metoxil) cuja proporção variou de 52 a 59 %. A seguir, os grupos C alquil foram os mais abundantes (18 a 23 %), seguidos de estruturas aromáticas (15

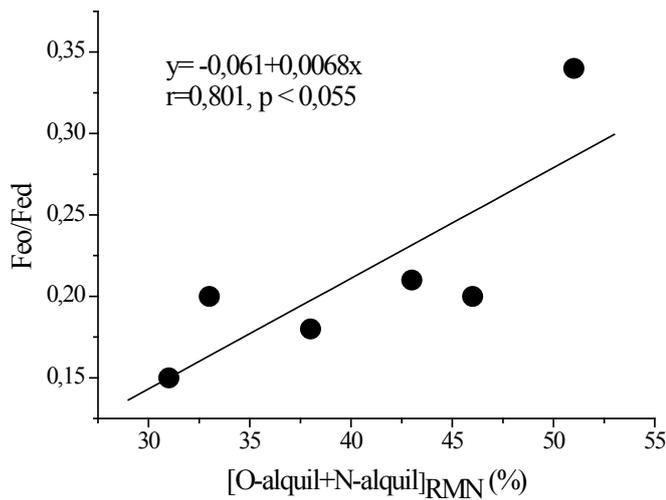
a 19 %), de carboxilas (6,4 a 8,5 %) e de carbonilas (0,3 a 1,4 %). Nas áreas de Neossolos, onde foi investigado o efeito da suspensão da queima nos estoques e composição da MOS, os teores de C variaram de 40 a 130 g kg<sup>-1</sup>. Os maiores valores foram encontrados no ambiente 1SQ, sendo que nas camadas de 5–10 e 10–15 cm superaram em 37 % os valores observados para o 23SQ. Esse resultado pode estar relacionado ao rápido consumo do compartimento lábil da MOS e menor aporte de resíduo após eliminação do fogo.



**Figura 1.** Espectros de RMN <sup>13</sup>C CP/MAS das amostras de MOS<sub>HF</sub> da camada de 0 a 10 cm dos Neossolos (RL2, RL7), Gleissolos (GM4, GX6), Cambissolos (CH8, CH9, CH10) e Latossolos (LB12) da região de Campos de Cima da Serra, RS.

A correlação de dados de Fe<sub>o</sub>/Fe<sub>d</sub> das amostras de Neossolo com a proporção de [O-alquil + N-alquil]<sub>RMN'</sub> resultou estatisticamente significativa em nível de 5,5 % (Figura 2). Uma possível explicação para esse resultado é que compostos orgânicos resultantes da atividade microbiana e que compõem a MOS interagem com a superfície dos óxidos de Fe via grupos O-alquil e N-alquil por complexação de superfície, provocando um processo contínuo de dissolução-precipitação. Como consequência, ocorre alteração da cristalinidade da superfície do mineral. **Conclusões:** A matéria orgânica dos solos de altitude estudados apresentou, comparativamente a outros solos subtropicais, baixo grau de decomposição, evidenciado pelos elevados teores de estruturas C O-alquil totais (52 a 59 %), baixos valores de índices I<sub>1630</sub>/I<sub>2920</sub> (FTIR) e resultados de composição elementar. A composição química da matéria orgânica não apresentou relação com o teor de Al trocável e tampouco com o teor de óxidos

de ferro presentes nestas amostras. O manejo da pastagem de Neossolo Litólico nos Campos de Cima da Serra, no RS, com queima da vegetação após o inverno mantém os teores de C do solo elevados e conduz à formação de matéria orgânica com maior proporção de estruturas quimicamente mais lábeis, principalmente do tipo carboidratos. Essas estruturas, por sua vez, formam complexos organominerais com óxidos de Fe, levando à redução da cristalinidade do mineral.



**Figura 2.** Relação entre  $Fe_o/Fe_d$  do solo e a proporção de [O-alquil + N-alquil] determinada por  $^{13}C$  RMN CP/MAS na  $MOS_{HF}$  de amostras sob pastagem (um ano e 23 anos sem queima) em Neossolo Litólico.

### ESTUDO 3 - ESTOQUES DE C E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MOS EM PLANTACÕES DE PINUS:

O objetivo deste estudo foi investigar o efeito do reflorestamento com Pinus taeda em pastagens do Campos, no Rio Grande do Sul, Brasil nos estoques e composição química da MOS. **Material e métodos:** A MOS foi investigada em dois tipos de solos de altitude do sul do Brasil. Na região do Planalto Catarinens foram selecionadas duas áreas de Cambissolo sob plantação de Pinus: uma de 10 anos (Pi10) e outra de 14 anos (Pi14) (Almeida et al., 2012). A MOS dessa região foi caracterizada pro fracionamento químico e técnicas espectroscópicas. No Estdo do RS foram

selecionadas duas áreas de Neossolo: uma sob plantio há anos (P8) e outra há 30 anos (P30) (Wiesmeier et al, 2009). A MOS foi caracterizada por técnicas químicas e espectroscópicas.

**Resultados e Discussão:** O maior estoque C na fração de MOS particulada ocorreu na camada de 0 a 5 cm em P14 (Tabela 2) e isso pode ser relacionado com a taxa de decomposição mais baixa da liteira de pinus em comparação à vegetação de pastagens, devido a sua elevada recalcitrância e menor teor de nutrientes do solo. A mudança na dinâmica da MOS promovida pela introdução de pinus em áreas originalmente sob pastagens foi evidenciada pelos compartimentos químicos da MOS: Os estoques de C das substâncias húmicas extraíveis ( $C_{EHS}$ ) sob pastagen foram uniformes até 15 cm de profundidade e variou em torno de  $18 Mg ha^{-1}$  (Tabela 2). Na camada de 0-5 cm,  $C_{EHS}$  variou na ordem  $NP < P10 < P14$ , e uma diminuição gradual com a profundidade foi observada em P14, sendo na camada de 10-15 cm observado o menor valor para  $C_{EHS}$  (Tabela 2). A diminuição dos estoques  $C_{EHS}$  com profundidade, após 14 anos de pinus são devido tanto à HA como a FA: na camada 0-5cm  $C_{HA}$  e  $C_{FA}$  foram de 16 e  $15 Mg ha^{-1}$ , respectivamente, enquanto que na camada de 10-15 cm os valores observados inferiores à  $1,9 Mg ha^{-1}$ . Em frente ao P14, C estoques de HA e FA em P10 e NP tenderam a permanecer constante ao longo do perfil. Os estoques das frações humina,  $C_{HUI}$  e  $C_{HUH}$ , também foram maiores na camada superficial de P14 quando comparado à NP (Tabela 2). **Conclusões:** Os estoques de C aumentaram após 14 anos de cultivo de pinus na camada de 0-5 cm, e esse incremento ocorreu em todas as fracções húmicas. Nas camadas sub-superficiais a introdução de pinus promoveu uma redistribuição da MOS para compartimento mais hidrofóbica.

**AGRADECIMENTOS:** FAPERGS, CAPES, e CNPQ (BR) e DAAD (AL).

**Tabela 2.** Estoques de C ed e N das frações químicas orgânicas nas plantações de Pinus em Cambissolo.

Ambiente Camada	NP			P10			P14		
	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15	0-5	5-10	10-15
	Mg ha <sup>-1</sup>								
$C_T$	46 <sup>Ba</sup>	34 <sup>Aab</sup>	29 <sup>Ab</sup>	38 <sup>Ba</sup>	36 <sup>Aa</sup>	34 <sup>Aa</sup>	109 <sup>Aa</sup>	37 <sup>Ab</sup>	36 <sup>Ab</sup>
$N_T$	1.8 <sup>Aa</sup>	1.8 <sup>Aa</sup>	1.5 <sup>Aba</sup>	1.1 <sup>Bb</sup>	1.1 <sup>Cb</sup>	1.8 <sup>Aa</sup>	2.1 <sup>Aa</sup>	1.4 <sup>Bb</sup>	1.3 <sup>Bb</sup>
$C_{EHS}$	18 <sup>Ca</sup>	20 <sup>Aa</sup>	19 <sup>Aa</sup>	22 <sup>Ba</sup>	17 <sup>Aa</sup>	16 <sup>Aa</sup>	31 <sup>Aa</sup>	14 <sup>Ab</sup>	4.0 <sup>Bc</sup>
$C_{FA}$	7.2 <sup>Ba</sup>	6.4 <sup>Aa</sup>	5.2 <sup>Aba</sup>	10 <sup>Ba</sup>	6.5 <sup>Aa</sup>	6.6 <sup>Aa</sup>	15 <sup>Aa</sup>	6.9 <sup>Ab</sup>	1.9 <sup>Bb</sup>
$C_{HA}$	11 <sup>Ba</sup>	13 <sup>Aa</sup>	14 <sup>Aa</sup>	12 <sup>Aba</sup>	11 <sup>ABa</sup>	9.5 <sup>Aa</sup>	16 <sup>Aa</sup>	7.2 <sup>Bb</sup>	2.2 <sup>Bb</sup>
$C_{HUI}$	3.3 <sup>Ba</sup>	2.5 <sup>Ab</sup>	2.4 <sup>Cb</sup>	1.7 <sup>Bb</sup>	4.0 <sup>Ab</sup>	8.6 <sup>Ba</sup>	15 <sup>Aa</sup>	6.2 <sup>Ab</sup>	13 <sup>Aa</sup>
$C_{HUH}$	8.1 <sup>Ba</sup>	6.2 <sup>Aab</sup>	3.8 <sup>Ab</sup>	11 <sup>Aba</sup>	9.3 <sup>Aa</sup>	3.1 <sup>Ab</sup>	13 <sup>Aa</sup>	8.9 <sup>Aa</sup>	7.6 <sup>Aa</sup>

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, H.C. ; DICK, D. P. ; BERTOTTO. F.L ; CHITARRA, G. S. Distribution of chemical compartments of soil organic matter and c stocks of a cambisol from south brazil as affected by pinus afforestation. **Química Nova**, v. 35, p. 1329-1335, 2012.

DICK, D.P.; SILVA, L.B.; INDA, A.V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de Diferentes classes de solos de altitude do Sul do brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2289-2296, 2008

KNICKER, H.; NIKOLOVA,R.; DICK, D.P.; DALMOLIN, R.S.D. Alteration of quality and stability of organic matter in grassland soils of Southern Brazil highlands after ceasing biannual burning. **Geoderma** 181–182, 2012.

POTES ML, DICK DP, DALMOLIN RSD, KNICKER H, ROSA AS. Matéria orgânica em Neossolo de altitude: influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** 34:23-32. 2010

REIS, C.S.E; DICK, D.P.; CALDAS, J.S.; BAYER, C. Carbon sequestration in clay and silt fractions of Brazilian Oxisols under conventional and no-tillage systems. Submitted to: **Scientia Agrícola**, 2013.

WIESMEIER, M.; DICK, D. P.; RUMPEL, C.; DALMOLIN, R. S. D. ; HILSCHER, A.; KNICKER,H. Depletion of soil organic carbon and nitrogen under Pinus taeda plantations in Southern Brazilian grasslands (Campos). **European Journal of Soil Science**, 60, 347–359, 2009.

## ESTABILIZAÇÃO DO CARBONO NO SOLO E MITIGAÇÃO DAS EMISSÕES DAS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NA AGRICULTURA CONSERVACIONISTA

JEFERSON DIECKOW<sup>1</sup>, CIMÉLIO BAYER<sup>2</sup>

(1) Professor do Dept<sup>o</sup> de Solos e Eng. Agrícola, UFPR, Curitiba, PR, jefersondieckow@ufpr.br; (2) Professor do Dept<sup>o</sup> de Solos, UFRGS, Porto Alegre, RS, cimelio.bayer@ufrgs.br

**RESUMO:** Em solos tropicais e subtropicais brasileiros é verificada uma estabilização e retenção de C-CO<sub>2</sub> atmosférico quando em plantio direto (PD), em comparação a solos sob preparo convencional. Os principais mecanismos envolvidos na estabilização do C em solos em PD são a proteção física da MO por oclusão em agregados de solo, e a interação organo-mineral, cuja magnitude desses mecanismos varia em função da textura e mineralogia do solo. Em adição ao CO<sub>2</sub>, o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) é o principal gás de efeito estufa (GEE) cuja emissão é afetada pelos sistemas de manejo de solo, sobre qual o efeito do PD nas emissões não segue uma tendência bem definida. Embora na literatura internacional o efeito do PD nas emissões de N<sub>2</sub>O sejam variados, a grande maioria dos estudos conduzidos em solos brasileiros têm verificado uma mitigação das emissões em solos em PD quando comparados a solos em preparo convencional, com um valor médio de diminuição superior a 40%. Tendo como base a literatura que evidencia o acúmulo de C em solos em PD bem como a ainda pequena mas consistente base de dados de emissão de N<sub>2</sub>O do solo, ressalta-se o consolidado potencial mitigador da emissão de GEE da agricultura conservacionista no Brasil.

**PALAVRAS-CHAVE:** agricultura conservacionista, aquecimento global, sequestro de carbono.

**INTRODUÇÃO:** A intensificação do efeito estufa e o aquecimento global são problemas atuais da humanidade (IPCC, 2007). A matéria orgânica do solo (MO) pode contribuir na mitigação dos mesmos, ao servir como dreno de C-CO<sub>2</sub> atmosférico. Nesse sentido, o manejo do solo deve priorizar práticas que promovam acúmulo de C, o que é bom tanto para a qualidade do solo como para a mitigação do aquecimento global, caracterizando um duplo ganho (Dieckow et al., 2005; Bayer et al., 2006; Zanatta et al., 2007). Associado a estabilização e retenção do C-CO<sub>2</sub> atmosférico no solo, entretanto, o impacto real de sistemas de uso e manejo em solos aerados na emissão de gases de efeito estufa (GEE) de-

pende também do seu efeito principalmente na emissão de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). No caso do metano (CH<sub>4</sub>), o qual trata-se de um potente GEE, as baixas emissões justificam a sua importância secundária em solos aerados, e, portanto, a não inclusão deste gás na presente análise. O nosso objetivo foi realizar uma breve abordagem dos mecanismos envolvidos na estabilização da matéria orgânica e das taxas de sequestro de C em solos agrícolas brasileiros, bem como apresentar alguns resultados disponíveis do impacto de sistemas conservacionistas de manejo na emissão de N<sub>2</sub>O do solo. **DINÂMICA E MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA:** O estoque de C no solo é resultado do balanço entre adição e perdas de C (Bayer et al., 2011). A adição é determinada principalmente pela produtividade primária líquida (PPL) do agroecossistema (fitomassa produzida na parte aérea e raízes), a qual é influenciada diretamente pela sucessão e rotação de culturas. As perdas são determinadas pela decomposição da MO, a qual é influenciada diretamente pelos sistemas de preparo do solo devido a sua influência na estrutura do solo e no manejo de resíduos. A estabilidade da MO no solo é controlada por três mecanismos: recalcitrância bioquímica, interação organo-mineral e oclusão (Sollins et al., 1996; von Lützow et al., 2006). **Recalcitrância bioquímica:** A recalcitrância (ou preservação seletiva) refere-se a características moleculares da MO, como aromaticidade e hidrofobicidade. Estruturas aromáticas (ex., lignina ou material pirogênico) possuem maior energia de ligação em relação às alifáticas (ex., carboidratos) e por isso (teoricamente) são mais recalcitrantes à decomposição microbiana. Interações hidrofóbicas proporcionadas por estruturas anfífilas, como as polimetilênicas (C-alquil, na espectroscopia de RMN), também dificultam a ação enzimática, conferindo, teoricamente, maior estabilidade à MO no solo. Atualmente, porém, se reconhece que a recalcitrância não encontra-se dentre os principais mecanismos de estabilização da MO (von Lützow et al., 2006; Dieckow et al., 2009). Estruturas de

carboidratos, supostamente mais “lábeis” são observadas interagindo com superfícies minerais (Dieckow et al., 2009), bem como protegidas no interior de agregados (Boeni et al., 2013). **Interação organo-mineral:** A interação organo-mineral (ou estabilização química) refere-se à estabilização da MO pelas ligações entre os grupos funcionais orgânicos (carboxílico e fenólico) e as superfícies minerais. Segundo Kögel-Knabner et al. (2008), a interação organo-mineral é o principal mecanismo controlador da estabilidade de longo-prazo da MO, enquanto a recalitrância e oclusão teriam papéis mais relevantes na estabilidade de curto e médio prazo, respectivamente. Em Latossolos oxídicos do Cerrado, a textura e mineralogia do solo (interação organo-mineral) também são reportadas como fatores mais importantes que a estrutura do solo (oclusão) no processo de retenção de C (Zinn et al., 2007). A interação organo-mineral reduz a ação enzimática de microrganismos devido à quantidade de energia requerida para romper as ligações de coordenação do tipo Fe – OOC (troca de ligantes). Moléculas orgânicas adsorvidas em superfícies minerais não podem ser utilizadas por microrganismos, a não ser que sejam desorvidas para então serem transportadas ao interior das células. Importante destacar que a adsorção de MO não ocorre como uma cobertura contínua sobre partículas ou domínios de minerais, mas de maneira localizada, preferencialmente em suas bordas, superfícies irregulares e aberturas de microporos (Kaiser & Guggenberger, 2003), possivelmente com uma extensão vertical (multi-camadas). Alguns estudos recentes sugerem que os sítios de interação organo-mineral sejam saturados em situações de elevada adição de material orgânico ao solo (Six et al., 2002; Dieckow et al., 2005), a partir do qual a estabilização de C pela interação organo-mineral teoricamente entraria num estado estável (não teria mais capacidade adicional de estabilizar C). **Oclusão:** A oclusão (ou proteção física, ou inacessibilidade espacial) resulta do arranjo físico de partículas de solo em agregados que limita a acessibilidade espacial de microrganismos, enzimas e oxigênio até os constituintes orgânicos (Sollins et al., 1996). Os agregados funcionam como barreiras físicas. Seu efeito na estabilização da MO é claramente evidenciado mediante a diminuição do estoque de C em solo cuja estrutura (agregação) é frequentemente mobilizada por preparos (Zanatta et al., 2007). A importância relativa da oclusão

ou da interação organo-mineral depende da textura e mineralogia do solo. Conceição et al. (2008), avaliando o acúmulo de C em solo sob PD em comparação ao PC, observaram que num Latossolo argiloso oxídico (630 g kg<sup>-1</sup> de argila), a proporção de C acumulado devido à oclusão foi de 23%, enquanto 65% acumulou na fração associada aos minerais; por outro lado, num Argissolo franco argiloarenoso caulinitico (220 g kg<sup>-1</sup> de argila), a oclusão foi responsável por 54% do acúmulo, enquanto a fração associada aos minerais foi responsável por somente 27%. O maior armazenamento de C orgânico na fração associada aos minerais (principalmente relacionadas à microagregados) após a conversão para o PD é um fato bem relatado para condições de clima temperado (Jastrow, 1996; Deneff et al., 2004). No entanto, esses resultados não significam que a fração associada aos minerais é a fração mais importante para a estabilização de C, até porque uma significativa parte do C acumulado ocorreu na fração MOP oclusa. No entanto, é importante considerar o efeito indireto da MOP oclusa em macroagregados em servir como uma fração intermediária entre a MOP livre e a MO associada aos minerais. A estabilização de C em solos sob PD é um processo que segue um *continuum*, como proposto no modelo de Golchin et al. (1994) para explicar as mudanças que a MO é submetida após entrar no solo até tornar-se associada aos minerais. Balabane and Plante (2004) especulam que o papel efetivo da proteção física em macroagregados é “oferecer o tempo para a MO amadurecer no solo e interagir com sítios específicos de adsorção na superfície de minerais”. **TAXAS DE SEQUESTRO DE C EM SOLOS SOB PLANTIO DIRETO:** As taxas de sequestro de C em solos sob PD foram sumarizadas por Bayer et al. (2006), sendo posteriormente revisada por Amado & Bayer (dados não publicados) levando em consideração o tipo de sistema de culturas adotados no solo em PD (Tabela 1). Verifica-se que solos em PD em que cultivava-se sistemas de monocultura envolvendo soja, ou em que haja alta frequência de pousio ou de culturas com baixo aporte de palhada, como o feijão, por exemplo, a taxa anual de sequestro de C é baixa (0,12 t/ha/ano) no Sul do Brasil, e nula (0,03 t/ha/ano) na região do Cerrado. Por sua vez, quando utilizados sistemas intensivos de rotação de plantas de cobertura com cultivos comerciais, são estimadas taxas de aproximadamente 0,40 t/ha/ano em ambas as regiões.

**Tabela 1.** Estimativa revisada das taxas anuais de sequestro de C em solos das regiões do Cerrado e Sul do Brasil apresentadas por Bayer et al. (2006), distinguindo o sistema de culturas adotado.

Região	Bayer et al. (2006)	Estimativa revisada	
Sul (subtropical)	0,48	Monoc./Rotação Culturas tradicional	0,12±0,06
		Rotação de Culturas Intensivo	0,36±0,09
Cerrado	0,35	Monoc./Rotação Culturas tradicional	0,03±0,07
		Rotação de Culturas Intensivo	0,42±0,06

Rotação de Culturas tradicional = rotação de culturas com baixo aporte de resíduos vegetais devido predominância de pousio, soja ou feijão. Rotação de Culturas Intensivo = rotação de culturas com alto aporte de resíduos vegetais devido a inclusão de plantas de cobertura de inverno ou verão, e milho em rotação com soja.

Recentemente tem sido verificado acúmulo de C em camadas sub-superficiais de solos em PD tanto na região Sul como no Cerrado brasileiro (Corazza et al., 1999; Dieckow et al., 2006; Boddey et al., 2010). Estes resultados devem ter relação com a mineralogia dos solos, onde solos com mediano a elevado teor de óxidos de ferro/alumínio são altamente reativos e eficientes na estabilização da MO no solo. Resultados obtidos por Boddey et al. (2010) evidenciam que aproximadamente 40% da taxa de sequestro de C estimada na camada de 0-100 cm está efetivamente ocorrendo em camadas sub-superficiais, de 30-100 cm. Estes resultados são contrários aos obtidos em estudos conduzidos em solos temperados nos Estados Unidos e no Canadá (Blanco-Canqui and Lal, 2008; VandenBygaart et al, 2003). Estes estudos questionam o real impacto ambiental positivo do sistema PD, segundo os quais o acúmulo de C em solos em PD seria resultante de um artifício metodológico da amostragem superficial do solo. Nesse sentido, os mecanismos/processos envolvidos na migração e estabilização do C no perfil de solos tropicais e subtropicais deverão ser investigados. **IMPACTO DO PLANTIO DIRETO NAS EMISSÕES DE ÓXIDO NITROSO DO SOLO:** A literatura internacional é controversa quanto ao impacto do sistema PD sobre as emissões de N<sub>2</sub>O do solo. Os resultados variam desde aqueles que verificam maiores taxas de emissão nos solos em PD do que no solo em PC (Ball et al., 1999), até aqueles que encontram menores emissões de N<sub>2</sub>O nos solos em PD (Gregorich et al., 2008). Entretanto, Rochette (2008) sistematizou os resultados de emissão de N<sub>2</sub>O publicados na literatura em relação as características de drenagem do solo. Segundo o autor, em solos mal drenados, as emissões de N<sub>2</sub>O tendem a ser maiores em PD do que em PC, o que se inverte em solos com boa drenagem. Esse tipo de análise é bastante interesse, pois

sistematiza um grande conjunto de resultados aparentemente controversos, e contribui para o entendimento de resultados que vem sendo obtidos em solos brasileiros segundo os quais, numa análise geral, as emissões no solo em PD é 43% inferior às emissões verificadas nos solos em PC (Tabela 2).

**Tabela 2.** Levantamento de estudos brasileiros quanto ao impacto dos sistemas de preparo de solo (PC = preparo convencional, PD = plantio direto) nas emissões de óxido nitroso.

Referência	PC	PD	Razão das emissões PD/PC
Passianoto et al. (2003)	2,23	1,62	
Jantalia et al. (2008)	0,87	0,70	
Pillar et al. (2012)	0,40	-0,15	
Pillar et al. (2012)	0,45	0,85	
Piva et al. (2012)	2,42	1,26	
Morais et al. (2013)	1,67	0,32	
<b>Média</b>	<b>1,34</b>	<b>0,77</b>	<b>0,57</b>

Obs: unidades variadas. Ênfase à razão das emissões PD/PC média.

**CONCLUSÕES:** Em relação ao impacto ambiental benéfico, o acúmulo de C-CO<sub>2</sub> no solo soma-se a mitigação das emissões de N<sub>2</sub>O do solo no sistema plantio direto. Ênfase dever ser dada tanto na intensificação nos estudos mecanísticos e de quantificação das emissões de gases de efeito estufa, cuja pesquisa é bastante recente em solos brasileiros. Além disso, esforços também deverão ser direcionados ao entendimento dos mecanismos envolvidos no acúmulo e estabilização do carbono no solo, principalmente em camadas sub-superficiais de solos em plantio direto e sob pastagens.

## REFERÊNCIAS

- BALL, B. C., SCOTT, A., PARKER, J. P. Field N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> fluxes in relation to tillage, compaction, and soil quality in Scotland. Soil Till. and Res., 53: 29-39, 1999.
- BAYER, C., MARTIN-NETO, L., MIELNICZUK, J., PAVINATO, A., DIECKOW, J. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soils under no-till. Soil and Till. Res., 86: 237-245, 2006.
- BAYER, C.; AMADO, T.J.C.; TORNQUIST, C.G.; CERRI, C.E.P.; DIECKOW, J.; ZANATTA, J.A.; NICOLOSO, R.S. & CARVALHO, P.C.F. Estabilização do carbono no solo e mitigação das emissões de gases de efeito estufa na agricultura conservacionista. In: KLAUBERG-FILHO, O.; MAFRA, A.L. & GATIBONI, L.C., ed. Tópicos em Ciência do Solo (Vol. VII). Viçosa, SBCS, 2011. p.55-117.

BLANCO-CANQUI, H. LAL, R. No-tillage and soil-profile carbon sequestration: an on-farm assessment. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72: 693-701, 2008.

BODDEY, R. M., JANTALIA, C. P., CONCEIÇÃO, P. C., ZANATTA, J. A., MIELNICZUK, J., DIECKOW, J., SANTOS, H. P., DENARDIM, J. E., AITA, C., GIACOMINI, S. J., ALVES BRUNO, J. R., URQUIAGA, S. Carbon accumulation at depth in Ferralsols under zero-till subtropical agriculture. *Global Change Biology*, 16: 784-795, 2010.

BOENI, M., BAYER, C., DIECKOW, J., CONCEIÇÃO, P. C., DICK, D. P., SALTON, J. C., MACEDO, M. C. M. 2013. Organic matter composition in density fractions of Cerrado Ferralsols as revealed by CPMAS-13C NMR: influence of pastureland, cropland and integrated crop-livestock. *Agric. Ecosist. and Environ.*, 2013 (accepted to publication).

CONCEIÇÃO, P.C.; BOENI, M.; DIECKOW, J.; BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Fracionamento densimétrico com politungstato de sódio no estudo da proteção física da matéria orgânica em solos. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 32:541-549, 2008.

CONCEIÇÃO, P. C.; DIECKOW, J.; BAYER, C. 2013. Combined role of no-tillage and cropping systems in soil carbon stocks and stabilization. *Soil and Till. Res.*, 129: 40-47, 2013.

CORAZZA, E. J., SILVA, J. E., RESCK, D. V. S., GOMES, A. C. Comportamento de diferentes sistemas de manejo como fonte ou depósito de carbono em relação à vegetação de Cerrado. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 9: 267-270, 1999.

DENEF, K.; SIX, J.; MERCKX, R. & PAUSTIAN, K. Carbon sequestration in microaggregates of no-tillage soils with different clay mineralogy. *Soil Science Society of America Journal*, 68:1935-1944, 2004.

DIECKOW, J.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; ZANATTA, J.A.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.B.M.; SALTON, J.C.; MACEDO, M.M.; MIELNICZUK, J. & HERNANI, L.C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. *European Journal of Soil Science*, 60:240-249, 2009.

DIEKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, H.; BAYER, C.; DICK, D.P. & KOGEL-KNABNER, I. Carbon and nitrogen stocks in physical fractions of a subtropical Acrisol as influenced by long-term no-till cropping systems and N fertilisation. *Plant and Soil*, 268:319-328, 2005.

GOLCHIN, A.; OADES, J.M.; SKJEMSTAD, J.O. & CLARKE, P. Soil structure and carbon cycling. *Australian Journal of Soil Research*, 32:1043-1068, 1994.

GREGORICH, E. G., ROCHETTE, P., St-GEORGES, P., McKIM, U. F. CHAN, C. Tillage effects on N<sub>2</sub>O emission from soils under corn and soybeans in Easter Canada. *Can. J. Soil Science*, 88: 153-161.

IPCC. Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Geneva, Switzerland, IPCC, 2007. 104p.

JANTALIA, C. P., SANTOS, H. P., URQUIAGA, S., BODDEY, R. M., ALVES, B. J. R. Fluxes of nitrous oxide from soil under different crop rotations and tillage systems in the South of Brazil. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 82: 161-173, 2008.

JASTROW, J.D. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral-associated organic matter. *Soil Biology & Biochemistry*, 28:665-676, 1996.

KAISER KAISER, K. & GUGGENBERGER, G. Mineral surfaces and soil organic matter. *European Journal of Soil Science*, 54:219-236, 2003.

KÖGEL-KNABNER, I.; GUGGENBERGER, G.; KLEBER, M.; KANDELER, E.; KALBITZ, K.; SCHEU, S.; EUSTERHUES, K. & LEINWEBER, P. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science - Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 171:61-82, 2008.

MORAIS, R. F., BODDEY, R. M., CABALLERO, S. S. U., JANTALIA, C. P., ALVES, B. J. R. Ammonia volatilization and nitrous oxide emissions during soil preparation and N fertilization of elephant grass (*Pennisetum purpureum* Schum.)

- PILLAR, C. D., TORNQUIST, C. G., BAYER, C. The southern brazilian grassland biome: soil carbon stocks, fluxes of greenhouse gases and some options for mitigation. *Brazilian Journal Biology*, 72: 673-681, 2012.
- PASSIANOTO, C. C.; FEIGL, G. J., STEUDLER, P. A., MELILLO, J. M. Emissions of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, and NO in conventional and no-till. *Biology and Fertility of Soils*, 38: 2002-2008, 2003.
- PIVA, J. T., DIECKOW, J. BAYER, C., ZANATTA, J. A., MORAES, A., PAULETTI, V., TOMAZI, M., PERGHER, M. No-till reduces global warming potential in a subtropical ferralsol. *Plant Soil*, 361: 359-373, 2012.
- ROCHETTE, P., ANGERS, D., CHANTIGNY, M. H., BERTRAND, N. Nitrous oxide emissions respond differently to no-till in a loam and a heavy clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 72: 1363-1369, 2008.
- SIX, J.; CONANT, R.T.; PAUL, E.A. & PAUSTIAN, K. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil*, 241:155-176, 2002.
- SOLLINS, P.; HOMANN, P. & CALDWELL, B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: Mechanisms and controls. *Geoderma*, 74:65-105, 1996.
- VANDENBYGAART, A. J., GREGORICH, E. G., ANGERS, D. A. Influence of agricultural management on soil organic carbon: a compendium and assesment of Canadian studies. *Canadian J. of Soil Sci.*, 83: 363-380, 2003.
- VON LÜTZOW, M.; KÖGEL-KNABNER, I.; EKSCHMITT, K.; MATZNER, E.; GUGGENBERGER, G.; MARSCHNER, B. & FLESSA, H. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. *European Journal of Soil Science*, 57:426-445, 2006.
- ZANATTA, J.A.; BAYER, C.; DIECKOW, J.; VIEIRA, F.C.B. & MIELNICZUK, J. Soil organic carbon accumulation and carbon costs related to tillage, cropping systems and nitrogen fertilization in a subtropical Acrisol. *Soil & Tillage Research*, 94:510-519, 2007.
- ZINN, Y.L.; LAL, R.; BIGHAM, J.M. & RESCK, D.V.S. Edaphic controls on soil organic carbon retention in the Brazilian Cerrado: Soil structure. *Soil Science Society of America Journal*, 71:1215-1224, 2007.

## THE ACCUMULATION OF CARBON IN SOILS UNDER DIFFERENT LAND USES: MYTHS AND MYSTERIES

ROBERT MICHAEL BODDEY<sup>1</sup>, ÉRIKA FLÁVIA MACHADO PINHEIRO<sup>2</sup>, SEGUNDO URQUIAGA<sup>3</sup>, BRUNO JOSÉ RODRIGUES ALVES<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agricultural Chemist, Pesquisador, Embrapa Agrobiologia, Seropédica, 23891-000, RJ. robert.boddey@embrapa.br; <sup>2</sup>Agronomist, Professor, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 23890-000, RJ, erika@ufrj.br; <sup>3</sup>Agronomist, Pesquisador, Embrapa Agrobiologia, Seropédica, 23891-000, RJ.

**ABSTRACT:** Soil organic matter is the second largest reservoir of C on the planet whose anthropogenic-induced changes affect global CO<sub>2</sub> budget. To understand how land use affects soil C stocks in soils is challenging to soil scientists. Looking for a step further, "myths" related to the effects of soil management and residue production on soil C accumulation and "mysteries" linked to soil C accumulation and stability in soils are discussed under the authors' perception.

**KEYWORDS:** Carbon sequestration, Deep carbon, Roots.

**INTRODUCTION:** There are many scientists and others, such as administrators and policy makers, who are not in the mainstream of research on soil organic matter (SOM) dynamics who have serious misconceptions concerning the topic they call soil "carbon sequestration". Such 'widely held misconceptions or misrepresentations of the truth' we may term as "Myths" (Shorter Oxford Dictionary, 1993) and with regard to the accumulation of soil carbon in response to land use change amongst the principal myths are:

- The conversion of cropping systems from conventional plough tillage (CT) to no-till (NT), or even reduced tillage, always results in an increase in soil carbon.
- When soil C stocks increase in response to favourable land management, the annual rate of C accumulation is constant forever.
- Soil carbon accumulation under crops or pastures is proportional to the quantity of crop residues deposited on the soil surface.
- Soils under undisturbed natural vegetation are saturated with soil carbon and conversion to any other land use will not increase soil C content any further.

In addition to these myths there are questions that we can call "Mysteries" in that they are controversial and there are insufficient data available at present to give definitive answers:

- Soils have a limit to the quantity on carbon they can accumulate?
- Deep soil C is stable because it is deep, or has inherent stability?
- How much C in the soil becomes fixed in a stable form and how long does this stabilization take?

**MYTHS:** *Myth 1:* No-till was first adopted on a significant scale in the USA and by the early years of this century there were a considerable number of long-term studies available in the USA and other countries to examine the question of whether conversion from CT to NT resulted in a net gain in soil C. In the overwhelming majority of cases where true no-till was compared to CT soil C content to 20 to 30 cm depth was found to be higher under NT than CT. Subsequently, Baker et al (2007) suggested that for such comparison a sampling depth of only 20 to 30 cm was inadequate and showed several results where deeper sampling had shown that there was no difference in soil C stocks between NT and CT which led them to assert that the results were an artefact of shallow sampling of the soil. Studies in Brazil have been principally on Ferralsols ("Latossolos") where most intensive agriculture is concentrated. Where deeper sampling (50 to 100 cm) has been practiced, results from long-term studies indicate that only in cases where there is a legume in the rotation apart from soybean, that differences in soil C stocks between NT and CT management are apparent. The necessity for a positive N balance and for sufficient P and S to promote soil C accumulation will be discussed by Dr Clive Kirkby at this meeting. In addition it has often been presumed that sites where the long-term experiments were installed, almost always on areas previously under CT, that C stocks under CT would not decrease further during the study so the higher stocks under NT were due to overall increases in soil C. However, where data are available on C stocks at the start of the studies in some cases it has been found that while NT led to

lower C losses than under CT, the NT management did not lead to a net soil C accumulation (Zotarelli et al 2012). In the Cerrado region data from long-term studies indicate that NT cropping does not lead to increases of soil C over and above the original stocks present under the native vegetation, although the well-managed *Brachiaria* pastures, and some integrated crop/livestock (ICL) systems can lead to real increases in soil C. *Myth 2:* This belief that NT cropping, permanent pastures or ICL can lead to constant annual rates of soil C accumulation seems to be widely held by many who work with carbon credit systems and C accounting of biofuel programs. Soil C stocks change as a function of management owing to the balance between the quantities of C from plant residues entering the soil and the rate of their decomposition (loss of C as CO<sub>2</sub>). An increase in soil C input caused, for example by increased fertilizer application or the addition of an additional crop in the rotation, will lead to an accumulation of soil carbon if the rate of decomposition of the organic material does not increase at the same, or a higher, rate. In the case of NT where the soil is not significantly physically disturbed at planting, the specific decomposition rate is generally little changed if residue input is increased. However, while specific decomposition constant ('k') may remain constant, the total decomposition rate or total respiration (CO<sub>2</sub> emission) rate will increase as a function of the amount of soil carbon undergoing decomposition. So that as C in the soil accumulates, the total C loss rate increases and eventually a new steady-state is achieved and C stocks stabilize. This phenomenon is well understood by specialists who work with studies on soil C accumulation, but as they often wish to compare results of experiments of different duration they express their results in terms of annual rates of soil C accumulation. This has led to the false belief amongst non-specialists that once a more productive system is installed with less soil disturbance (e.g. NT cropping, permanent pastures or ICL) that soil C accumulation can be added into a long-term constant annual mitigation of soil CO<sub>2</sub> emissions. In tropical or sub-tropical systems evidence suggests that after 20 to 30 years, soil C stocks approach the new steady state and no further mitigation of soil CO<sub>2</sub> emissions will occur (Bayer et al. 2006). *Myth 3:* A considerable number of studies performed in the USA, Europe and elsewhere show that higher crop productivity which naturally results in higher production of

crop residues also often correlates positively with the rate of soil C accumulation. This is to be expected, but when one considers the most common situations where soil C accumulation occurs in Brazil, it is in systems where residues of crop aerial tissues are not ploughed into the soil. It is difficult to see how soil C below the first few cm of depth can be derived from shoot tissues in NT cropping or pastures, where the soil is never turned over by agricultural implements. It is therefore not surprising that several studies performed in Brazil have shown little relationship between C in the residues of aerial tissue and the rate of accumulation of soil C. In a study conducted in France by Mendez-Millan et al. (2010), maize was planted for 6 years in a soil (Dystric Cambisol) which had always been under C<sub>3</sub> crops such as wheat. As the different organic compounds derived from the maize were considerably less negative in <sup>13</sup>C abundance, it was possible to identify the more-recently-deposited maize residues in the soil. In addition, by identifying compounds which are considered as natural molecular markers for root and shoot tissues, their results indicated that, even though the crops had all been grown with conventional plough tillage, most maize C in the surface 25 cm of the soil was derived from roots. Much more evidence has been presented to show that root derived C is far more important as a source of SOM even under situations where equal quantities of root and shoot C were added to the soil (Rasse et al., 2005). Such results would lead to the expectation that in cropping under NT, or under pastures, where residues are not ploughed in, virtually all soil C would be derived from roots. Hence, one would expect a much closer relationship between soil C accumulation total root turnover (deposition of dead roots) or even below ground biomass or net primary production, but evaluations of such parameters are extremely laborious and often made almost impossible because of the difficulties in separating roots from soil. <sup>15</sup>N techniques have been developed over the last decade (see review of Wichern et al., 2008) to assess the quantity of N deposited in dead root material, and can be adapted to evaluate total below-ground C inputs, but as yet these techniques have not been used in conjunction with studies of soil C accumulation. *Myth 4:* In most of Europe present day crop land has been used under plough tillage for centuries. Even though heavily fertilized over the last half century or so, the soil C stocks are only a fraction of what they were under the original native



vegetation. Many of these areas were originally under deciduous forest on soils of high-activity clays with few limitations such as low pH or major nutrient deficiencies. For this reason their original soil C stocks were high and even with NT cropping (not widely adopted today in this region) or where permanent pastures have been introduced, rarely have soil stocks recovered to close to the values found under reserves of native forest. In North America a similar story can be told, although conversion of native vegetation to cropland only started in the 19<sup>th</sup> century. A very large proportion of the vast areas of cropland under high tech agriculture in the USA is on areas which were originally prairies, permanent grasslands with high primary productivities and dense rooting systems and hence the soil C stocks under continuous maize/soybean (one crop per year) even with NT never attain the values under the original prairies. Up to this point it is therefore true to say that in most conditions in temperate climates “Soils under undisturbed natural vegetation are saturated with soil carbon and conversion to any other land use will not increase soil C content any further”. However, conditions in the humid tropics and sub-tropics especially in Brazil where acidic Ferralsols (Latosolos) are under most of our high input agriculture and tropical pastures, the original native vegetation is generally of low primary productivity. The Cerrado region is that where the belief that soil C stocks under native vegetation cannot be exceeded when converted to agricultural use becomes a myth. While the native vegetation is extremely diverse and shows great adaption to adverse the soil conditions which predominate such as low pH, Al toxicity and extremely low available P levels, as well as micronutrient deficiencies, when the soils are limed and P and other nutrients are supplied, and high productivity hardy grasses such as *Brachiaria* spp. are introduced, it is not difficult to understand why many studies in this region show that soil C stocks can exceed those under the original native vegetation, even in the *Cerradão* biome where soils are more fertile. Direct introduction of NT cropping appears in most cases to not increase soil C stocks above those under native vegetation, but the evidence shows that well-managed pastures and some ICL systems are able to attain soil C stocks considerable above those under the original native vegetation. While the Amazon rainforest has very high aerial biomass, sometimes exceeding 200 Mg DM ha<sup>-1</sup>, this should not be confused with net annual aerial primary production

which rarely exceeds 15 Mg DM ha<sup>-1</sup>, which is easily exceeded by productive *Brachiaria* pastures. Several studies have shown that, even in this region, soil C stocks under such pastures can exceed those under the forest, which suggests that below-ground root residue deposition rates of *Brachiaria* exceed those of the forest.

**MYSTERIES:** *Mystery 1:* Do soils have a limit to the quantity on carbon they can accumulate? The usual answer to this is yes, but often it is assumed that the carbon referred to is that which is integrated into the mineral-organic complexes in the soil and commonly referred to as the “heavy fraction” or “clay-associated fraction”. However, if the un-decomposed plant residues in the soil are referred to then such “free light fraction” or “sand-associated” OM can be accumulated in far higher quantities. As stated before the amount of C accumulated will be the balance between amount of C entering, or being deposited on, the soil and its rate of decomposition. In wetlands, especially coastal saline areas and in cold regions, the anaerobic and saline conditions can inhibit the decomposition of belowground or submerged plant tissue to the point where decomposition rates are much lower than the rates of deposition of plant residues and organic matter starts to accumulate on the soil surface and peats are formed. These peat soils are often many metres deep and if drained and limed and converted for cropping the peat starts to decompose and can provide abundant nutrients for high crop yields without fertilizer addition. Before the advent of fertilizers areas of drained peats often recovered from coastal regions such as those in the Netherlands and the east of England became those which had the highest cereal yields in Europe. However, this supply of nutrients from the decomposing peat steadily consumed the organic layer such that today in such regions the depth of these organic soils has decreased, often by several metres. *Mystery 2:* Deep soil C is stable because it is deep, or it has inherent stability? Below the depth where agricultural implements may have tilled the soil (30 to 40 cm) the concentration of soil C is usually quite low, typically less than 2% (20 g C kg soil<sup>-1</sup>). However, as many soils are deep, this quantity represents a very large contribution to the total C stored in soils around the world and with soil temperatures rising owing to global warming, the stability of this C is cause for concern. Most studies using such techniques as solubilisation with hydrofluoric acid, indicate

that old SOM (age determined by  $^{14}\text{C}$  dating) is associated with mineral species and it is assumed that these mineral/OM complexes are only degraded with great difficulty by microorganisms. Furthermore it has been shown that OM occluded in micro-aggregates can be efficiently protected from microbial attack. It appears that bacteria are not able to penetrate soil pores smaller than  $3\ \mu\text{m}$ . However, some data exists which show that this material can be decomposed if the microbial biomass is stimulated by an input of soluble carbon. When fresh organic residues are added to a soil the easily-decomposable fraction fuels a diversity of microorganisms which have a diverse range of intracellular and extracellular enzymes which are able to decompose a wide range of organic compounds. When the easily-decomposable OM is exhausted the activity of the microbial biomass and its diversity of enzymes becomes diminished. Under these conditions little further decomposition of SOM occurs. Several studies have shown however that if roots penetrate into the deeper soil matrix root exudates and other root debris can fuel the microbial biomass which can stimulate the decomposition of existing SOM (Kuzyakov, 2002). This is an example of a "priming" effect. Several studies have shown that old, apparently-stable SOM can be decomposed by "rhizodeposits" from growing roots such that in the rhizosphere most carbon is recently deposited (Chabbi et al., 2009). However, the roots also stimulated the accumulation of carbon such that in the root channels total soil C was higher than in areas without roots. So it would appear that most SOM at depth in the profile is decomposable if a vigorous microbial biomass is active, but under normal cropping/pasture systems this is only likely to occur when roots penetrate to depth and in this case while old SOM may be decomposed by the priming effect of rhizodeposits, new carbon is accumulated such that total C may remain stable or even increase. *Mystery 3:* How much C in the soil becomes fixed in a stable form and how long does this stabilization take? In a review of the stabilisation of OM in temperate soils, Von Lützow et al. (2006) stated that  $^{14}\text{C}$  isotope data suggested between one quarter and two thirds of crop residues decompose within one to two years, approximately 90 % in 10 to 100 years and the remaining 10 % from 100 to over 1000 years. It follows logically that these rates will be considerably higher in the tropical and sub-tropical regions of Brazil. The idea therefore that within a few years under NT, pastures or NT managed ICL systems, C derived

from atmospheric  $\text{CO}_2$  will be fixed into the soil is perhaps more of a myth than a mystery. There are several spectroscopic techniques which identify molecular species in soils which are indicative of the stability of soil C, these have been used in Brazil and some data will be presented at this meeting by Dra. Debora Milori and her colleagues. However, to date it appears that while total C accumulation in soils can occur under suitable management, the proportion of stable humic substances in this SOM is considerably lower than in SOM from under CT systems where the labile fractions of SOM have been mineralized by the action of ploughing which breaks open macro-aggregates and stimulates SOM decomposition (e.g. Bayer et al., 2006).

**CONCLUSIONS:** It is hoped that the above discussion of 'Myths and Mysteries' will lead to clearer thinking about the task that soil scientists and agronomists being asked to tackle as our planet faces ever-increasing GHG emissions and the already-apparent consequences of climate change. Without doubt Brazil is the country in the world that has done more than any other to reduce its GHG emission in recent years – by 38 % from 2005 to 2010 - principally by reduction of deforestation and land clearing in the Amazon and Cerrado regions. For inventory periods from 2010 onwards, such reduction is going to be increasing difficult owing to: a) deforestation reduction will approach a limit, b) our demand for electricity is rising too fast to be supplied by hydro power and c) our heavy reliance on diesel fuel for goods and passenger transport owing to a severe deficiency of waterways and railways. There will be pressure on the agricultural sector which is now the single largest sector, generating 35 % of our total GHG emissions, compared to 32 % for energy generation and just 22 % for land-use change and forestry. As scientists we must resist the temptation to tell the administrators what they want to hear unless it is based on sound science, even of it prejudices our research funding. From the review above the contribution of "carbon sequestration" in soil to mitigation of our national GHG emissions is not going to be significant unless we generate a deeper understanding of how different crops and fertilization affect rooting depth, root biomass and turnover and soil carbon accumulation. So very few studies on these topics been made in the humid tropics/sub-tropics or on Ferralsols, that is likely that new perspectives for management of crops and pastures will be revealed as such studies progress.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** The authors RMB, SU and BJRA gratefully acknowledge research productivity fellowships from the Brazilian National Research Council (CNPq) and grants under the program “Cientista de Nosso Estado” from the Rio de Janeiro State Research Foundation (FAPERJ).

## REFERÊNCIAS

BAKER, J.M.; OCHSNER, T.E.; VENTEREA, R.T.; GRIFFIS, T.J. Tillage and carbon sequestration - What do we really know? **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.118, p.1-5, 2007.

BAYER, C.; LOVATO, T.; DIECKOW, J.; ZANATTA, J.A.; MIELNICZUK, J. A method for estimating coefficients of soil organic matter dynamics based on long-term experiments. **Soil & Tillage Research**, v.91, p.217-226, 2006.

CHABBI, A.; KOGEL-KNABNER, I.; RUMPEL, C. Stabilised carbon in subsoil horizons is located in spatially distinct parts of the soil profile. **Soil Biology and Biochemistry**, v.41, p.256-261, 2009.

KUZYAKOV, Y. Review: factors affecting rhizosphere priming effects. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.165, p.382-396, 2002.

MENDEZ-MILLAN, M.; DIGNAC, M.-F.; RUMPEL, C.; RASSE, D.P.; DERENNE, S. Molecular dynamics of shoot vs. root biomarkers in an agricultural soil estimated by natural abundance  $^{13}\text{C}$  labelling. **Soil Biology and Biochemistry**, v.142, p.169-177, 2013.

RASSE, D.P.; RUMPEL, C.; DIGNAC, M.-F. Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific stabilisation. **Plant and Soil**, v.269, p.341-356, 2005.

VON LÜTZOW, M.; KOGEL-KNABNER, I.; EKSCHMITT, K.; MATZNER, E.; GUGGENBERGER, G.; MARSCHNER, B.; FLESSA, H. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions. **European Journal of Soil Science**, v.57, p.426-445, 2006.

WICHERN, F.; EBERHARDT, E.; MAYER, J.; JOERGENSEN, R.G.; MÜLLER, T. Nitrogen rhizodeposition in agricultural crops: Methods, estimates and future prospects. **Soil Biology and Biochemistry**, v.40, n.1, p.30-48, 2008.

ZOTARELLI, L.; ZATORRE, N.P.; BODDEY, R.M.; URQUIAGA, S.; JANTALIA, C.P.; FRANCHINI, J.C.; ALVES, B.J.R. Influence of no-tillage and frequency of a green manure legume in crop rotations for balancing N outputs and preserving soil organic C stocks. **Field Crops Research**. 132: 185-195. **Field Crops Research**, v.132, p.185-195, 2012.

# Apresentação Oral



## CARBON RETENTION IN FOREST SOILS OF MINAS GERAIS: INFLUENCE OF TEMPERATURE, PRECIPITATION AND ALTITUDE

CARLOS ALBERTO SILVA<sup>1</sup>, VINÍCIUS AUGUSTO MORAIS<sup>2</sup>, JOSÉ ROBERTO SOARES SCOLFORO<sup>3</sup>, JOSÉ MÁRCIO DE MELLO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Associate professor, Soil Science Department, Federal University of Lavras, Lavras, MG, + csilva@dcs.ufla.br;

<sup>2</sup>Doctorate student. Forest Science Department, Federal University of Lavras, Lavras, MG, vemorais@bol.com.br;

<sup>3</sup>Professor. Forest Science Department, Federal University of Lavras, Lavras, MG. jscolforo@dcf.ufla.br; josemarcio@dcf.ufla.br

**ABSTRACT:** The amount of C stored in the soil is dependent on the input and output of C in the soil-plant system, which are controlled by climate, vegetation, texture, parent material and microbial activity. This study aimed to assess the stocks of C and their conditioning factors in soils from different regions of Minas Gerais, in 10 undisturbed forest fragments. Soil sampling was accomplished based on the variations in texture, organic matter content, soil parent material, vegetation and climatic conditions of the forest areas sampled. Altitude of sampling sites as well as temperature and precipitation were registered for the different Minas Gerais municipalities, in order to evaluate the effect of climatic conditions and elevation above the sea level on soil C stocks in the following soil layers: 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-100, and 0-100 cm. Soil density was also determined in the soil layers already mentioned. The contents of C were determined by dry combustion in a TOC analyzer. Soil C stocks were calculated for all soil layers mentioned before. Soil C stocks in the six soil layers and in the 0-100 cm soil depth are positively correlated with the altitude and temperature, but precipitation is not an accurate predictor of C stocks in the 10 forest areas sampled. Most of the C in soil is stored in soil surface layers but the C retained in subsoil is relevant and must be considered in C inventory studies. Each decrease of 1°C in the annual average temperature represents an increase of 34 Mg ha<sup>-1</sup> of carbon stored in the 0-100 cm soil layer.

**KEY-WORDS:** tropical soils, carbon modeling, microbial activity.

**INTRODUCTION:** Soil organic matter (SOM) levels in soils depends on the factors that regulate C inputs and the decomposition rate of SOM. Thus, C stock modeling must consider the factors regulating these processes. The State of Minas Gerais comprises an area of about 586 000 km<sup>2</sup> and

hosts a huge diversity of biomes, soil types, flora and fauna. Landscapes of Minas Gerais enclose the main classes of soil and climatic conditions found in the different Brazilian regions. In Minas Gerais, subregions comprises biomes dominated by *cerrado*, *campo cerrado*, *Cerradinho*, and different forest covers, whose vegetation are grown in soils of low fertility. In the state, average annual temperatures ranged from 15°C to 24.6°C and annual precipitation encloses values from 750 to 1750 mm; altitude of the several municipalities varies from 264 to about 1800 m. The driest part of the state has a distinctive landscape feature and it is classified as a semi-arid region, due to high temperatures and scarce rainfall regime, whose rain is concentrated in a few months of the year. In the *cerrado* region, rain is better distributed than in the Northern part, but it is common periods of scarcity of rain from April to October, and rain shortage (“*veranico*”) is common from December to February. In the south of Minas Gerais, “Zona da Mata” and in the altitude tropical forest areas, rain is well distributed over six months of the year, and it is not so common the incidence of “*veranico*”, as typically occurs in the “*cerrado*” (a Brazilian variation of savannah) region. The factors mentioned above influence and shape the attributes associated with morphogenetic classes of soils found in the state. Thus, we can say that there is also a great diversity of soils that have different texture, organic matter content, depth, structure and weathering degree and, as a consequence, with mineralogical specific aspects. In soil, C is stored in great amounts in some soils, but, in some locations, mainly those occupied by sandy soils, low levels of OM and nutrients are routinely found. Vegetation is an important factor which regulates the SOM stocks, but the OM stored in soils relies in other factors, among them, the climatic conditions. Climatic conditions are determined by the latitude and altitude. In general, as the altitude increases, there is a depletion of the temperature, thus, the increase in altitude could result in increasing storage of OM in soils

(Stevenson, 1994). As the temperature decreases, soil microbial activity is diminished and the decrease in temperature affects the stocks of soil organic matter by reducing the rate of OM decomposition (Oades, 1988). The rain patterns also affect the retention OM and N in soil, so the increase in precipitation implies in greater storage of C in soil (Alvarez & Lavado, 1998). The greater is the rainfall, the higher is the biomass production (Stevenson, 1994; Oades, 1988), which increases the C input into the soil. Combination of temperature decrease with an increase in the rainfall regime is configured as a more favorable scenario to the accumulation of organic matter in soil (Alvarez & Lavado, 1998). In the study of Yang et al. (2010), correlation was observed for N contents with temperature and precipitation, but the degree of association of these factors decreased with increasing soil depth. This study was carried out in order to investigate the vertical distribution of C and the influence of climatic factors and altitude on the stocks of C in soils in 10 forest fragments of Minas Gerais.

**MATERIAL AND METHODS:** Soil samples were collected in order to represent most of the native vegetation found in the state, and in its main sub-regions. Soils were sampled in the South of Minas Gerais, central region of the State, in the Forest Zone, semi-arid zone, in the North of the state, and in the tropical of altitude forest area. The following soil classes unities were sampled: Oxisols, Inceptisols, Neossols, Ultisols, Nitosols, Planosols and Luvisols. Annual average temperature, precipitation, altitude and precipitation/temperature ratio of the 10 sites sampled are shown in Table 1. Soil samples were sampled in the first semester of 2012, through the opening in each sampling site of three mini-trenches of 50x50 cm. Soil samples were taken at 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60 and 60-100 cm. The soil samples were dried at 35° C, sieved (2 mm), homogenized and stored in plastic bags and, in the case of the samples used for analysis of C, in 10 ml plastic flasks. Samples analyzed for the content of C were dried, macerated in a mortar and sieved through a sieve of 60 mesh. The C content in the samples were analyzed in automatic TOC Analyzer, model Vario Cube (Elementar), using 20 mg of sample for clayey soils and 35 mg for sandy soils. Soil density was also determined for the above soil depths already mentioned. Based on the C contents and soil density, C soil stocks for each soil layer and for the whole soil profile were calculated.

**Table 1.** Altitude, annual precipitation, annual average temperature and precipitation/temperature ratio of the Minas Gerais municipalities where are located the 10 forest fragments studied.

Municipality	Altitude (m)	Temperature (°C)	Precipitation (mm)	Precipitation/temperature ratio
Baependi	1774	14,4	1702	119
Camanducaia	1890	14,4	1808	126
Fruta de Leite	890	21,8	950	43,6
Gurinhata	486	22,8	1662	72,9
Limeira do Oeste	985	21,9	867	39,6
Montezuma	428	24,3	1473	60,6
Morada Nova de Minas	620	21,8	1376	63,1
Papagaios	717	20,9	1350	64,5
Piranga	844	19,9	1380	69,5
Salinas	467	23,8	906	38,1

**RESULTS AND DISCUSSION:** The soil C stocks for different soil layers are shown in Table 2. In the 0-100 cm soil depth, the biggest soil C Stocks was determined for a tropical of altitude forest fragment located in Baependi, which is located at 1702 m above the sea level (Table 1). Annual average temperature of this fragment is the lowest amongst the studied sites. Considering the whole soil profile, soil C stocks ranged from 90 to 428 Mg ha<sup>-1</sup>, an expressive variation, considering the normally C stored in the different Brazilian soil classes. Montezuma is the site where the lowest amount of C is stored in soil. This is also the site where it was recorded the lowest altitude and highest annual average temperature. Most of the C is stored in the first 40 cm of the soil profile; considering the 10 forest fragment sampled, the C measured in the 0-40 cm soil depth represented 47-61% of the C stored in the whole soil profile (0-100 cm). Subsoil layers (40-100 cm), at least in one site, store more than 50% of the C retained in the whole soil profile. These results signalizes to the need of considering, in inventory studies, the expressive amounts of C stored in the deeper soil layers.

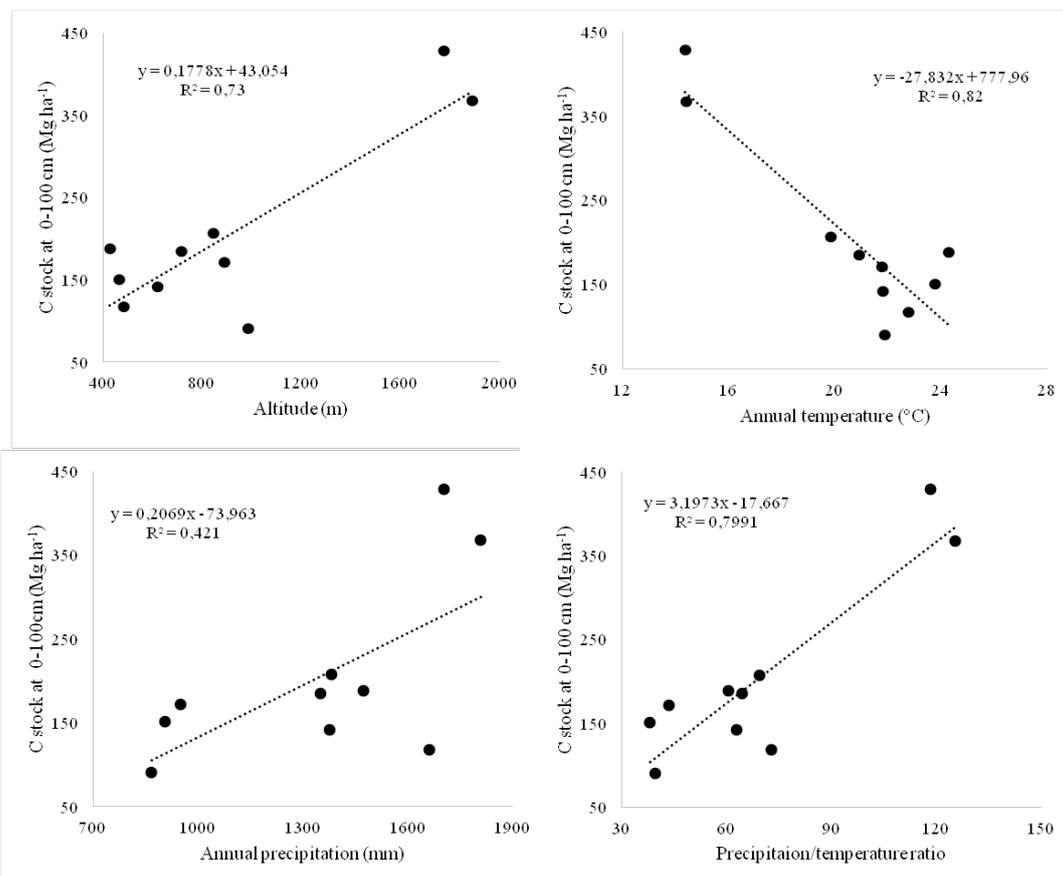
**Table 2.** Soil carbon stocks (Mg ha<sup>-1</sup>) in different soil layers of the 10 forest fragments investigated, which are located in different Minas Gerais municipalities.

Municipality	Soil layer (cm)					
	0-10	10-20	20-40	40-60	60-100	0-100
Baependi	62	65	104	100	98	428
Camanducaia	54	47	88	65	113	367
Fruta de Leite	25	22	38	32	55	172
Gurinhata	22	17	27	22	31	118
Limeira do Oeste	22	11	18	16	24	90
Montezuma	26	22	40	35	65	188
Morada Nova de Minas	29	22	33	25	33	142
Papagaios	39	30	42	29	46	185
Piranga	40	35	52	32	48	207
Salinas	24	20	33	29	46	151

In order to investigate the effects of altitude and climatic factors on the soil C stocks (0-100 cm), correlations, considering these attributes, were performed (Figure 1). Altitude and precipitation were positively correlated with soil C stocks, however the correlation coefficient obtained for precipitation means that this attribute is not a good predictor to evaluate the soil C stored in the 10 fragments investigated. Temperature is negatively correlated with soil C stocks. It was verified that each decrease of 1 °C in the annual average temperature implies in an increase of 34 Mg ha<sup>-1</sup> of C stored in the whole soil profile (0-100 cm). Increase in the C retained in Argentina Pampa soils by decreasing the temperature of the sampled sites was also verified by Alvarez & Lavado (1998), but the determination coefficient for precipitation is higher, compared to the value found in this study. For Argentina soils, only 58 % of the soil organic C variations was explained by temperature, a poorer correlation compared to the results verified in this study. Considering the results obtained, temperature is a good attribute for pedotransfer functions, in order to estimate the soil C stocks in the 10 forest fragments of Minas Gerais investigated.

**CONCLUSIONS:** Soil carbon stocks in Minas Gerais forest fragments varied from 90,5 to 429 Mg ha<sup>-1</sup>. Most of the C is stored in soil surface layers (0-40 cm), but the expressive amounts of C retained in the subsoil layers (40-100 cm) must not be neglected. Carbon stocks in the 0-100 cm soil layer were negatively correlated with annual average temperature. Altitude is also another reliable predictor of C stocks in the 0-100 cm soil profile, but the correlation index obtained with precipitation is not adequate to infer the retention of C in Minas Gerais forest soils. Based on the C stocks found in the 10 forest fragments, each decrease of 1°C in the annual average temperature represents an increase of 34 Mg ha<sup>-1</sup> of carbon stored in the 0-100 cm soil layer.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** We are in debt with CNPq, CAPES and FAPEMIG for financial support to this research and scholarships provided. Special thanks to all crew, trainees and students of the LEMAF-DCF-UFLA for supporting the activities of sampling and soil preparations before determinations of C in the Soil Organic Matter Laboratory-DCS-UFLA.



**Figure 1.** Influence of altitude, precipitation, temperature and precipitation/temperature ratio on the C stocks of the 0-100 cm soil depth of 10 different forest fragments of Minas Gerais.

## REFERENCES

ALVAREZ, R.; LAVADO, R.S. 1998. Climate, organic matter and clay content relationships in the Pampa e Chaco soils Argentina. *Geoderma*, 83:127-141.

OADES, J.M. 1988. The retention of organic matter in soils. *Biogeochemistry*, 5:35-70.

STEVENSON, F.J. 1994. *Humus chemistry: genesis, composition and reactions*. New York: John Wiley & Sons. 496p.

YANG, Y.H.; FANG, J.Y.; GUO, D.L.; JI, C.J.; MA, W.H. 2010. Vertical patterns of soil carbon, nitrogen and carbon:nitrogen stoichiometry in Tibetan grasslands. *Biogeosciences Discuss.*, 7:1-24.

## SEQUESTRO DE CARBONO E HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM SISTEMAS PRODUTIVOS DA PECUÁRIA

ALINE SEGNINI<sup>1</sup>, PEDRO LUIS OTAVIANI JUNIOR<sup>2</sup>, ALEX MARCEL WATANABE<sup>3</sup>, ALFREDO AUGUSTO PEREIRA XAVIER<sup>4</sup>, PATRICIA PERONDI ANCHÃO OLIVEIRA<sup>5</sup>, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Bacharel em Química, Bolsista de Pós-Doutorado, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. alinesegnini@hotmail.com; <sup>2</sup>Aluno de graduação de Licenciatura em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. pedrootaviani@hotmail.com; <sup>3</sup>Aluno de graduação em Engenharia Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, alex.amw@hotmail.com; <sup>4</sup>Bacharel em Química Tecnológica, Aluno de mestrado em Química Analítica, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, alfredoxavier@iqsc.usp.br; <sup>5</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos, SP. patricia.anchao-oliveira@embrapa.br; <sup>6</sup>Física, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. debora.milori@embrapa.br.

**RESUMO:** O objetivo desse estudo foi avaliar diferentes sistemas de manejo de pastagens em função do estoque de carbono e humificação da matéria orgânica do solo (MOS), enfatizando principalmente a sustentabilidade da pecuária brasileira. A área experimental, localizada na Embrapa Pecuária Sudeste e pertencente à Rede Pecuária/Embrapa, abrange 4 sistemas de pastagens e mata nativa (Mata Atlântica, referência). As áreas de pastagem foram denominadas em função do manejo, vegetação e lotação animal: intensiva irrigada de alta lotação (IAL); intensiva de sequeiro de alta lotação (SAL); em recuperação de média lotação (RML) e Degradada. As amostras foram coletadas em 6 replicatas de campo e em 1 metro de profundidade. As coletas, preparos das amostras e análises dos estoques de carbono foram realizados seguindo protocolo da Rede Pecuária. A avaliação da humificação foi obtida a partir do cálculo do índice da humificação da MOS por Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (LIFS). Os resultados preliminares indicam que os sistemas SAL e RML apresentaram os maiores estoques de carbono, em comparação com os sistemas Degradado e mata nativa. Os valores dos estoques de carbono médios encontrados foram de 102 Mg ha<sup>-1</sup> (em sistema Degradado) a 144 Mg ha<sup>-1</sup> (em RML). Para a mata o estoque médio foi de 118 Mg ha<sup>-1</sup>. Nos sistemas SAL e RML foram encontradas taxas de acúmulos de carbono de 1,7 e 1,8 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, respectivamente, considerando que o tempo de pastagem para SAL foi de 9 anos e para RML de 15 anos. Os resultados de LIFS indicaram a presença de carbonos mais lábeis nos sistemas de pastagens avaliados com mais acúmulos de carbono, principalmente na superfície do solo. O carbono mais lábil presente nesses sistemas pode ser definido como um carbono menos humificado e dependendo da situa-

ção do manejo, esse carbono pode ser facilmente perdido ou emitido para a atmosfera na forma de CO<sub>2</sub>. Com esses resultados fica evidente a importância da avaliação da quantificação dos estoques de carbono em conjunto com a determinação da humificação do carbono com a finalidade de estabelecer um melhor critério de manejo para determinadas condições de pastagem.

**PALAVRAS-CHAVE:** sequestro de carbono, pastagens bem manejadas, índice de humificação

**INTRODUÇÃO:** A recuperação direta e a adoção do manejo intensivo das pastagens têm apresentado potencial de mitigação dos gases de efeito estufa (GEE) devido à elevada produção de massa de forragem das gramíneas tropicais com eficiência de uso de fertilizantes nitrogenados e ao acúmulo de MOS (Oliveira et al., 2008). Entretanto, no Brasil, para essa prática ser viável há necessidade do uso de fertilizantes nitrogenados já que o potencial de intensificação é proporcional à dose de nitrogênio empregada na fertilização, tendo relação direta na quantidade da matéria orgânica. Sendo assim, há necessidade de se avaliar o balanço entre carbono e nitrogênio em pastagens degradadas versus pastagens recuperadas e intensificadas em diferentes intensidades de uso, no sentido de verificar o melhor equilíbrio entre os malefícios ambientais das perdas nitrogenadas decorrentes do uso de fertilizantes e os benefícios do efeito de mitigação dos GEE. Mais que isso, estudos de variabilidade espacial, verticalização e caracterizações do solo em profundidades de até 1 metro têm mostrado resultados interessantes, principalmente quando se trata de espécies de gramíneas com sistema radicular abundante, com incorporação de carbono em profundidade (Boddey et al., 2010). Com isso, o objetivo desse estudo foi avaliar diferentes

sistemas de manejo de pastagens em função dos estoques de carbono e da humificação da MOS.

**MATERIAL E MÉTODOS:** A área experimental está localizada na Embrapa Pecuária Sudeste, em São Carlos-SP (latitude 22°1' sul e longitude 47°53' oeste), com média de altitude de 856 m. O clima local é considerado tropical de altitude, que, segundo a classificação de Köppen, é o Cwa, clima quente com inverno seco. A área compreende um total de 22,5 hectares, sendo 10,5 ha de *Brachiaria decumbens* e 12 ha de *Panicum maximum* cv. Mombaça. As áreas de pastagem foram denominadas em função do manejo, vegetação e lotação animal: intensiva irrigada de alta lotação (IAL) e intensiva de sequeiro de alta lotação (SAL) em pastagem de *Panicum maximum* cv. Mombaça desde 2002; em recuperação de média lotação (RML) e Degradada (testemunha negativa) em pastagem de *Brachiaria decumbens* desde 1996. A testemunha positiva ou referência foi denominada floresta estacional semidecidual (Mata Atlântica). As amostras de solos foram coletadas em 6 replicatas de campo nas profundidades 0-5, 5-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. Quanto à classificação de textura, os resultados mostraram que os sistemas Degradado, IAL e a mata possuem textura média, enquanto que os sistemas SAL e RML possuem textura argilosa, tanto na superfície do solo (camada de 0 a 5 cm) quanto em profundidade (camada de 80 a 100 cm), indicando que os sistemas estão alocados em uma área de transição entre textura média e argilosa. Amostras indeformadas de solos foram coletadas em anéis volumétricos e secas até massa constante para a determinação da densidade do solo. Paralelamente, amostras foram secas ao ar, raízes e restos vegetais foram removidos e a seguir esses solos foram passados em peneira de 2 mm. Parte dessas amostras de solo (aproximadamente 5 g) foi moída manualmente, homogeneizada e passada em peneira de 0,150 mm (100 mesh). A determinação de carbono do solo foi realizada por equipamento CHNS da Perkin-Elmer (**2400 Series II CHNS/O Elemental Analyzer**), por combustão a seco. Os estoques de carbono das amostras de solos foram calculados e corrigidos utilizando o cálculo de massa equivalente segundo metodologia proposta por Ellert e Bettany (1995). A taxa de acúmulo de carbono ( $\text{Mg C ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) =  $[\text{EC}_{(\text{pastagem})} - \text{EC}_{(\text{mata})}] / x \text{ anos}$  também foi calculada, onde x representa o tempo de duração do sistema de pastagem. O índice de humificação da MOS foi avaliada por Espectroscopia de Fluorescência

Induzida por Laser (LIFS). Os espectros de emissão de LIFS foram obtidos utilizando pastilhas de solos (as amostras de solo homogêneas foram prensadas em forma de pastilhas de aproximadamente 0,5g em massa, 2 mm de espessura e 1 cm de diâmetro, em duplicata). Para a excitação das amostras de solo foi utilizado um sistema portátil de LIFS, projetado para compactar em um só sistema todo o aparato de detecção e análise de matéria orgânica, com características para portabilidade. Um laser de diodo, emitindo em 405 nm com potência máxima de 50 mW, acoplado a um cabo ótico composto por seis fibras ópticas, faz a excitação da amostra. A fluorescência e a refletância da amostra foi coletada por uma fibra ótica central do mesmo cabo ótico que conduziu a excitação. Este sinal é conduzido até um miniespectrômetro de alta sensibilidade. Antes de atingir o miniespectrômetro, o sinal é filtrado para atenuar o sinal de refletância. A emissão da amostra é então decomposta através de uma grade de difração fixa e detectada por um arranjo de fotodiodos previamente calibrados. Desta forma, obtêm-se o espectro de emissão que será enviado para um computador. Este fará o controle, a aquisição e o tratamento dos dados por meio de um software de aquisição de dados. Mede-se então a área do espectro de fluorescência (5 medidas experimentais), e a partir da razão dessa área com o carbono total do solo, determina-se o índice de humificação da MOS ( $H_{\text{LIFS}}$ ) (Segnini et al., 2010).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na Tabela 1 encontram-se os valores de estoques de carbono determinados e corrigidos em função da massa equivalente para cada sistema de manejo de pastagem. Foram considerados os estoques de carbono em toda a camada amostrada (1 metro), e também somente para a camada de 0-30 cm (camada do solo onde ocorrem as principais mudanças nos estoques de carbono em relação a diferentes manejos e uso do solo), seguindo o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas, IPCC. Contudo, o IPCC também recomenda a avaliação dos estoques de carbono em camadas inferiores, por exemplo, em até 1 metro de profundidade quando os sistemas avaliados referem-se a áreas tropicais como por exemplo, gramíneas com sistema radicular profunda (Batjes, 2010). De acordo com Boddey e colaboradores (2010), há na literatura ainda poucos estudos sobre estoques de carbono do solo que avaliam camadas profundas, como por exemplo, até 1 metro. Os resultados mostram que os sistemas SAL

e RML possuem os maiores estoques de carbono, em comparação com o sistema degradado e mata nativa. Para a profundidade de 0-30 cm, os valores dos estoques médios encontrados foram de 38 Mg ha<sup>-1</sup> (em sistema degradado) a 64 Mg ha<sup>-1</sup> (RML). Para a mata o estoque médio foi de 50 Mg ha<sup>-1</sup>. Considerando as profundidades de 0-100 cm, os valores dos estoques médios encontrados foram 99 Mg ha<sup>-1</sup> (sistema degradado) a 142 Mg ha<sup>-1</sup> (RML). Nas duas camadas, 0-30 cm e 30-100 cm, os maiores estoques de carbono foram calculados para os sistemas SAL e RML. O dado interessante dessa avaliação foi a contribuição das camadas. Os estoques de carbono calculados para a camada 0-30 cm representam uma média de 43% do total, já a camada 30-100 cm contribui com cerca de 57% dos estoques. Com essa informação, fica evidente a importância de se avaliar as camadas mais profundas do solo, principalmente quando se tratam de áreas de pastagem de *Brachiaria* e/ou *Panicum*, forrageiras com predomínio de sistemas radiculares abundantes. Os dados apresentados indicam que em pastos melhorados com o uso de gramíneas introduzidas com manutenção da fertilidade adequada ao solo e taxas de criação de animais cuidadosamente manejados, o carbono no solo pode ser mantido em nível semelhante ou maior àquele das florestas que foram substituídas. Entretanto, em pastos degradados e campos freqüentemente queimados com pequena quantidade de aporte orgânico devido a queimadas ou danos físicos à vegetação em pé levam a uma diminuição do carbono no solo. Em relação às taxas de acúmulo de carbono no solo (Tabela 2) os valores mostram que a amostragem das camadas inferiores a 30 cm foi fundamental para a contabilização dos estoques de carbono nas diferentes pastagens, com maiores taxas nos sistemas SAL e RML. Nas áreas SAL e RML foram encontrados acúmulos de carbono de 1,7 e 1,8 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, respectivamente, considerando que o tempo de pastagem para a área SAL foi de 9 anos e para RML de 15 anos. Os sistemas IAL e Degradado apresentaram valores negativos, demonstrando que não houve acúmulos favoráveis de carbono nesses sistemas. A questão do efeito da pastagem em diferentes sistemas é um parâmetro essencial nesse estudo, principalmente a avaliação dos estoques de carbono relacionadas a essas áreas bastante heterogêneas, já que existe muitos fatores a serem investigados. Possivelmente, com a discussão da Rede, alguns parâmetros em relação a forma

de tratamento desses resultados serão reavaliados, fundamentado no Protocolo. A intensidade do sinal de fluorescência do solo é relacionado com a presença de estruturas aromáticas condensadas rígidas presentes na MOS, e dessa forma pode fornecer informação sobre a magnitude da recalcitrância molecular da MOS. Os resultados de LIFS (Tabela 3) mostram tendência de aumento gradual da humificação da MOS com o aumento da profundidade do solo avaliada para todos os tipos de manejos de pastagem e para a mata. Os altos desvios-padrão foram obtidos em decorrência da heterogeneidade da área e não da medida do equipamento.

**Tabela 1.** Estoques de carbono no solo (Mg C ha<sup>-1</sup>) dos sistemas de pastagem em diferentes camadas do solo (0-30 e 0-100 cm) corrigidos em função da mata nativa (média ± desvio-padrão).

Sistemas de manejo	Estoques de carbono (Mg ha <sup>-1</sup> )	
	0-30 cm	0-100 cm
IAL	44 ± 3 ab	109 ± 15 ab
SAL	57 ± 10 cd	133 ± 20 bc
RML	64 ± 9 d	142 ± 14 c
Degradada	38 ± 4 a	99 ± 9 a
Mata (referência)	50 ± 6 bc	116 ± 10 ab

a,b,c,d - Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey (p > 0,05).

**Tabela 2.** Taxas de acúmulo de carbono no solo (Mg C ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) dos sistemas de pastagem em diferentes camadas do solo (0-100 e 0-30 cm) em função da mata nativa. IAL - intensiva irrigada de alta lotação animal; SAL - sequeiro de alta lotação animal; RML - em recuperação e média lotação animal; e Degradada.

Camada de solo (cm)	Acúmulo de C no solo (Mg C ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> )			
	IAL*	SAL*	RML#	Degradada#
0-100	-0,8	1,8	1,7	-1,1
0-30	-0,7	0,7	0,9	-0,8

\*9 anos de pastagem nas características de manejo apresentadas.

#15 anos de pastagem nas características de manejo apresentadas.

**Tabela 3.** Índices de humificação da matéria orgânica do solo (H<sub>LIFS</sub>) (média ± desvio padrão) dos sistemas de pastagens e mata nativa em diferentes camadas do solo (0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm). IAL - intensiva irrigada de alta lotação animal; SAL - sequeiro de alta lotação animal; RML - em recuperação e média lotação animal e Degradada.

Profundidade (cm)	H <sub>LIFS</sub> (u.a) × 10 <sup>3</sup>				
	IAL	SAL	RML	Degradada	Mata nativa
0-5	37 ± 4 ac	19 ± 7 b	15 ± 2 b	60 ± 20 a	28 ± 5 bc
5-10	49 ± 12 a	49 ± 5 bc	18 ± 4 c	71 ± 35 d	35 ± 5 e
10-20	62 ± 15 a	24 ± 9 b	20 ± 3 b	93 ± 15 c	48 ± 5 a
20-30	65 ± 33 a	27 ± 6 ac	23 ± 4 bc	108 ± 37 d	57 ± 9 ac
30-40	87 ± 26 a	32 ± 9 b	26 ± 3 b	130 ± 41 c	67 ± 7 ab
40-60	99 ± 50 a	37 ± 12 b	31 ± 7 b	160 ± 25 c	71 ± 11 ab
60-80	118 ± 55 a	41 ± 13 b	33 ± 3 b	167 ± 43 c	78 ± 12 ab
80-100	124 ± 58 a	47 ± 14 b	40 ± 8 b	204 ± 77 c	97 ± 8 ab

a,b,c,d, e - Médias na mesma linha seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente pelo Teste de Tukey (p > 0,05).

Na superfície, onde há material orgânico lábil acumulado, proveniente da cobertura vegetal e dos resíduos animais, o material é menos humificado, ao passo que nas camadas mais profundas do solo, o material orgânico torna-se mais humificado ou estável. Nos sistemas SAL e RML, com os maiores estoques de carbono calculados, evidenciados pela maior entrada de matéria orgânica no sistema, os valores dos índices de humificação são menores que no restante dos sistemas de manejo, mesmo comparado com a mata nativa. Com isso, dependendo da situação do manejo este carbono lábil poderá ser facilmente perdido ou emitido para a atmosfera na forma de CO<sub>2</sub>. Os maiores valores de humificação obtidos em sistema Degradado indicam que neste estágio de degradação, as estruturas aromáticas condensadas rígidas da MOS são predominantes, uma vez que não há mais atividade microbiana efetiva para metabolizar material adicional, associado com a não entrada de carbono lábil no sistema (menores estoques de carbono).

**CONCLUSÕES:** Estes resultados indicam que uma percentagem considerável (55-60%) do carbono acumulado no solo dos sistemas de pastagens avaliados está armazenada em camadas mais profundas (abaixo de 30 cm). Os sistemas de manejo SAL e RML, provavelmente devido às condições de manejo e textura semelhantes apresentaram as maiores taxas de carbono no solo. Entretanto, novas avaliações ainda serão realizadas após os sistemas terem passado por alguns ajustes para melhorar a eficiência. Com os resultados de LIFS fica evidente que a associação da quantificação do carbono no solo com a humificação da matéria orgânica se complementa no sentido de fornecer as condições de sequestro de carbono do solo. Neste caso, os sistemas que apresentaram maiores estoques de carbono estão suscetíveis a perdas caso o manejo não for adequado e principalmente devido à alta labilidade do carbono no solo. Este é um resultado promissor mostrando a capacidade de gramíneas tropicais bem manejadas para mitigação das emissões de GEE de sistemas pecuários.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP (Processo: 2010/09211-6), EMBRAPA

## REFERÊNCIAS

BATJES, N.H. 2010. A global framework of soil organic carbon stocks under native vegetation for use with the sample assessment option of the Carbon Benefits Project System. Report 2010/10. Carbon Benefits Project (VBP) and ISRIC – World Soil Information, Wageningen. Disponível em [http://www.isric.org/isric/webdocs/docs//ISRIC\\_Report\\_2010\\_10.pdf?q=isric/Webdocs/Docs/ISRIC\\_Report\\_2010\\_10.pdf](http://www.isric.org/isric/webdocs/docs//ISRIC_Report_2010_10.pdf?q=isric/Webdocs/Docs/ISRIC_Report_2010_10.pdf). Acessado em setembro de 2012.

BODDEY, R. M.; JANTALIA, C. P.; CONCEIÇÃO, P. C.; ZANATTA, J. A.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; DIECKOW, J.; SANTOS, H. P.; DENARDIN, J. E.; AITA, C.; GIACOMINI, S. J.; ALVES, B. J. R., URQUIAGA, S. Carbon accumulation at depth in Ferralsols under zero-till subtropical agriculture. **Global Change Biology**, v.16, p.784–795, 2010.

ELLERT, B. H.; BETTANY, J. R. Calculation of organic matter and nutrients stored in soils under contrasting management regimes. **Canadian Journal of Soil Science**, v.75, p.529-538, 1995.

OLIVEIRA, P. P. A.; PENATTI, M. A.; CORSI, M. **Correção do solo e fertilização de pastagens em sistemas intensivos de produção de leite**. São Carlos, SP: Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. 56 p. (Documentos / Embrapa Pecuária Sudeste, 86).

SEGNINI, A.; POSADAS, A.; QUIROZ, R.; MILORI, D. M. B. P.; SAAB, S. C.; VAZ, C. M. P.; MARTIN-NETO, L. Spectroscopic assessment of soil organic matter in wetlands from the high Andes. **Soil Science Society of America Journal**, v.74, p.2246-2253, 2010.



## FIXAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM LATOSSOLO VERMELHO FERTILIZADO ANUALMENTE COM DEJETO SUÍNO

PAULO CEZAR CASSOL<sup>1</sup>, MARIA SUELI HEBERLE MAFRA<sup>2</sup>, JACKSON ADRIANO ALBUQUERQUE<sup>1</sup>, LUCIANO COLPO GATIBONI<sup>1</sup>, JULIANO CARULLI CORREA<sup>3</sup>, MARCO ANDRÉ GROHSKOPF<sup>4</sup>, JONAS PANISSON<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor Associado, Universidade do Estado de Santa Catarina-Centro de Ciências Agroveterinárias (UDESC-CAV), Lages, SC, a2pc@cav.udesc.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, UDESC-CAV, Lages, SC, mshmafra@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC; <sup>4</sup>Graduando em Agronomia, UDESC-CAV, Lages, SC.

**RESUMO:** A aplicação de resíduos orgânicos no solo pode aumentar o seu teor de carbono orgânico (COS), devido ao aporte direto desse componente e pelo aumento na produção de fitomassa das culturas. Taxas de fixação anual de COS em solo fertilizado anualmente com dejetos suínos em doses até 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> foram estimadas em experimento a campo em Latossolo Vermelho Distroférico (LVD) cultivado com a sucessão milho-aveia no sistema plantio direto. O experimento foi conduzido durante 11 anos a partir de 2001, no município de Campos Novos, SC e compreendeu a aplicação anual dos seguintes tratamentos: adubo solúvel (AS), dejetos suínos na dose de 25 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> complementado com adubo solúvel (DS + AS), controle, sem adubação (DS0), e dejetos suínos (DS) nas doses 25 (DS25), 50 (DS50), 100 (DS100), e 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> (DS200). Foram estimadas taxas de fixação de COS real (TFCr) e aparente (TFCa), sendo essa calculada relativamente ao tratamento AS, nas diversas doses de DS em função do tempo. O maior valor de TFCr atingiu 2,0 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de COS, enquanto a de TFCa atingiu 0,8 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, sendo ambos os valores estimados nos tratamentos com as maiores doses de DS. Tanto a TFCr, quanto a TFCa foram semelhantes entre os tratamentos DS100 e DS200.

**PALAVRAS-CHAVE:** esterco, matéria orgânica, sequestro de carbono.

**INTRODUÇÃO:** Tradicionalmente, o uso agrícola do solo diminui seu teor de carbono orgânico do solo (COS), principalmente quando o preparo é realizado com intenso revolvimento e as culturas promovem baixa adição de resíduos vegetais. Entretanto, o teor de COS nos agroecossistemas também pode ser aumentado pela combinação de práticas que promovam a diminuição das taxas de decomposição e o aumento

da adição de materiais orgânicos. Entre as práticas para o aumento de COS, destacam-se o manejo do solo com menor revolvimento (Bayer et al., 2000), o cultivo de plantas de cobertura (Franzluebbers et al., 2001; Calegari, 2006) e o uso de esterco provenientes da pecuária intensiva (Scherer et al., 2007). O sistema de preparo do solo em plantio direto diminui expressivamente o revolvimento do solo (Bayer & Mielniczuk, 1997; West, & Post, 2002), possibilitando o aumento do teor de COS. Esse aumento pode ser incrementado pelo uso de fertilizante orgânico, como o dejetos suínos, destacando-se que esse uso é a principal forma de destinação desse resíduo que é gerado em grandes volumes nas regiões produtoras de suínos. O aumento no teor de COS em função do tempo geralmente segue um modelo exponencial que tende a um valor máximo (Nicoloso, 2009). Isso ocorre porque o solo é um reservatório com limite finito de C que pode ser atingido entre 20 a 50 anos após a implantação do PD, dependendo da quantidade de C anualmente introduzida no sistema (West & Post, 2002; Lal, 2004). O objetivo desse trabalho foi estimar taxas de fixação de COS em LVD submetido à aplicação anual de doses até 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de DS, adubação solúvel (AS) e combinada (DS + AS) e cultivado com a sucessão milho-aveia durante 11 anos sob plantio direto.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi realizado em experimento a campo no município de Campos Novos, SC em local com altitude em torno de 860 m e clima mesotérmico úmido com verão ameno (Cfb), segundo a classificação de Köppen. O solo é classificado como Latossolo Vermelho Distroférico (LVD) derivado de basalto, com textura argilosa, situando-se entre 664 e 701 g kg<sup>-1</sup> na camada de zero a 20cm. O experimento compreendeu a aplicação anual

por 11 anos, a partir de outubro de 2001, dos seguintes tratamentos: adubo solúvel (AS), dejetos suíno na dose de 25 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> complementado com adubo solúvel (DS+AS), controle, sem adubação (DS0), e dejetos suíno (DS) nas doses 25 (DS25), 50 (DS50), 100 (DS100) e 200 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> (DS200). Os tratamentos foram arranjos no delineamento blocos casualizados com quatro repetições em parcelas de 75,6 (12 m x 6,3 m) e 50 (10,2 m x 4,9 m) m<sup>2</sup> de áreas total e útil, respectivamente. O AS caracterizou-se pelas doses anuais de 170, 130 e 80 kg ha<sup>-1</sup> de N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K<sub>2</sub>O, empregando-se as fontes ureia, superfosfato triplo (ST) e cloreto de potássio (KCl), respectivamente. O DS+AS incluiu 25 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> de DS e os mesmos adubos solúveis citados acima, em doses ajustadas anualmente para que as quantidades totais de N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K<sub>2</sub>O fossem semelhantes às fornecidas no AS. A dose de N do AS foi aplicada 20% na semeadura do milho e o restante dividido em duas aplicações de cobertura realizadas nos estágios de desenvolvimento V5 e V11, quando também se aplicou a dose de N solúvel do tratamento DS+AS. Tanto o DS, quanto o AS foram aplicados a lanço na superfície do solo, sendo o DJ distribuído mediante jato de um tanque pressurizado e os adubos solúveis manualmente. O DS foi gerado por suínos em crescimento e terminação, sendo armazenado em esterqueira aberta por cerca de quatro meses anteriores à aplicação. A composição média do DS empregado nas 11 aplicações foi 59, 22,1 e 3,6 kg m<sup>-3</sup> de matéria seca (MS), carbono orgânico (CO) e nitrogênio total (Nt), respectivamente. Foram realizadas duas amostragens de solo, coletando-se 7 e 5 sub-amostras por amostra nos anos de 2010 e 2012, respectivamente, nas camadas 0-2,5, 2,5-5,0, 5,0-10 e 10-20 cm. Também foram coletadas amostras de solo indeformadas das diversas camadas para determinação da densidade do solo nas duas épocas. O COS foi determinado pelo método Walkley-Black, conforme descrito por Tedesco et al. (1995) e seu estoque foi estimado pela equação de Veldekamp (1994):  $EstC = (CO \times Ds \times E)/10$ , onde: *EstC* representa o estoque de COS (Mg ha<sup>-1</sup>) em determinada camada, *CO* o teor de CO total (g kg<sup>-1</sup>), *Ds* a densidade do solo (kg dm<sup>-3</sup>) e *E* a espessura da camada (cm). A taxa de fixação de COS real (TFCr) foi estimada com base na variação do estoque de C em cada tratamento a partir do início do experimento, pela equação:

$TFCr = (Citu - Cit0)/(tu - t0)$ , onde: *TFCr* representa a taxa anual de fixação real de COS do tratamento "i", *t0* e *tu* os anos das avaliações inicial e final, respectivamente e *Citu* e *Cit0* os estoques de COS do tratamento "i" nos anos *tu* e *t0*, respectivamente. A *TFCr* foi estimada em 2010 e 2012 em relação ao estoque de 61 Mg ha<sup>-1</sup> de COS existente na área experimental, a cerca de um mês de antecedência da primeira aplicação dos tratamentos. A taxa de fixação de COS aparente (TFCa) foi estimada com base na diferença entre os estoques de COS de um determinado tratamento em relação ao AS, pela equação:  $TFCai = (Citu - CASu)/(tu - t0)$ , onde: *TFCai* representa a taxa de fixação de COS aparente do tratamento "i", *t0* e *tu* os anos das avaliações inicial (2001) e final, respectivamente, *Citu* e *CASu* os estoques de COS dos tratamentos "i" e AS, respectivamente, no ano *tu* (2010 ou 2012). Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F e comparação das médias das taxas de fixação real e aparente, pelos testes de Tukey e Dunnett respectivamente.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A TFCr média dos períodos de 2001 a 2010 e 2001 a 2012 variou de 0,21 a 2,04 Mg C ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (Tabela 1). Taxas similares a estas foram relatadas por Nicoloso (2009) que estimou em 1,5 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> a TFCr de um Chernossolo manejado com adubação orgânica em plantio direto, valor próximo ao obtido no tratamento DS50 da presente pesquisa. Os tratamentos DS100 e DS200 apresentaram TFCr semelhante, com média em torno de 2,0 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, valor superior aos demais tratamentos. Os tratamentos DS+AS e DS50 também apresentaram TFCr semelhante entre si, com média em torno de 1,6 Mg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, valor maior do que os observados nos tratamentos DS25 e AS que, por sua vez foram superiores ao DS0. As doses mais altas de DS resultaram em maiores taxas de fixação reais de COS, o que foi atribuído ao maior aporte de CO proporcionado pelo resíduo, aliado à maior adição de fitomassa das culturas. O manejo em PD também contribuiu para a fixação de COS, pois, além de possibilitar que os resíduos culturais das culturas fossem mantidos por mais tempo na superfície do solo, evitou a exposição total da MOS à decomposição microbiana que ocorre quando o solo é revolvido (Bayer et al., 2002). Essa contribuição do sistema PD na fixação de

COS foi evidenciada no tratamento DS0, onde não houve perda de COS, tendo incremento médio anual de  $0,2 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , apesar da ausência de adubação e, conseqüente, baixa produção de fitomassa pelas culturas. A ausência de variação entre os tratamentos DS100 e DS200 pode ser um indício de saturação da capacidade de estocagem de COS na camada 0 a 20 cm, já que o volume de DS aplicado no segundo duplicou a entrada de CO em relação ao primeiro. Além disso, a adição de fitomassa das culturas também foi maior na dose mais alta do DS, mas isso não se refletiu em maior fixação de COS. A média da TFCa estimada nos dois períodos para os diversos tratamentos variou de  $-0,99 \pm 0,12$  a  $0,83 \pm 0,25 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  (Tabela 2). Os tratamentos DS100 e DS200 apresentaram a maior TFCa, com média de  $0,82 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , seguidos pelos tratamentos DS+AS e DS50 com média de  $0,41 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . Já os tratamentos DS0 e DS25 tiveram TFCa negativa, indicando que propiciaram aporte de CO no solo menor do que o AS que caracterizou a adubação mineral normalmente empregado nas lavouras de milho em Santa Catarina. Assim, a TFCa negativa desses tratamentos representa um conteúdo de C que deixou de ser fixado, devido a ausência ou insuficiência de adubação. Nicoloso (2009) observou TFCa de  $0,71 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  em Chernossolo sob adubação orgânica e em sistema de plantio direto, relativamente ao sistema convencional, considerando a camada de solo de 0-30 cm de profundidade. Conforme relatado por West & Post (2002) o sistema de manejo em PD tem potencial para fixar em torno de  $0,57 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  de COS em relação ao sistema convencional, caracterizado pelo revolvimento do solo.

**Tabela 1.** Estoques e taxa anual de fixação real (TFCr) de carbono orgânico no solo (COS) na camada de 0 a 20 cm em Latossolo Vermelho Distroférico após 9 (2010) e 11 (2012) anos de fertilização anual com adubo solúvel,  $25 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de dejetos suíno complementado com adubo solúvel (DS+AS) e DS em doses de 0 (DS0) 25 (DS25), 50 (DS50), 100 (DS100) e 200 (DS200)  $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$ .

Tratamento	Estoque de COS		TFCr		
	2010	2012	2010	2012	Média
	Mg ha <sup>-1</sup>		Mg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>		
AS	76 ab	70 bc	1,64 cd	0,77 cd	1,21 c
DS+AS	80 ab	74 abc	2,09 abc	1,18 bc	1,64 b
DS0	71 c	59 d	0,59 e	-0,17 e	0,21 d
DS25	74 bc	68 c	1,39 d	0,66 d	1,03 c
DS50	77 ab	76 ab	1,81 bcd	1,39 ab	1,60 b
DS100	82 a	80 a	2,31 ab	1,75 a	2,02 a
DS200	82 a	80 a	2,34 a	1,74 a	2,04 a

Médias de estoque de COS e de TFC seguidas por letras distintas nas colunas diferem pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

**Tabela 2.** Taxa anual de fixação aparente (TFCa) de carbono orgânico na camada de 0 a 20 cm em Latossolo Vermelho Distroférico após 9 (2010) e 11 (2012) anos de fertilização anual com adubo solúvel (AS),  $25 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  de dejetos suíno complementado com adubo solúvel (DS+AS) e dejetos suíno em doses de 0 (DS0) 25 (DS25), 50 (DS50), 100 (DS100) e 200 (DS200)  $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$ . TFCa estimada relativamente ao tratamento AS.

Tratamentos	TFCa		
	2010	2012	média
	Mg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>		
DS+AS	$0,44 \pm 0,36^*$	$0,41 \pm 0,27^*$	$0,42 \pm 0,26^*$
DS0	$-1,05 \pm 0,1^*$	$-0,94 \pm 0,19^{\text{ns}}$	$-0,99 \pm 0,12^*$
DS25	$-0,24 \pm 0,42^{\text{ns}}$	$-0,11 \pm 0,27^*$	$-0,18 \pm 0,20^{\text{ns}}$
DS50	$0,17 \pm 0,28^{\text{ns}}$	$0,62 \pm 0,46^*$	$0,39 \pm 0,18^*$
DS100	$0,66 \pm 0,46^*$	$0,98 \pm 0,37^*$	$0,81 \pm 0,29^*$
DS200	$0,69 \pm 0,17^*$	$0,97 \pm 0,39^*$	$0,83 \pm 0,25^*$

\* significativo pelo teste de Dunnett ( $P < 0,05$ ). O valor após o símbolo  $\pm$  representa o erro padrão ( $n=4$ ).

**CONCLUSÕES:** O dejetos suíno aplicado anualmente em Latossolo Vermelho Distroférico, cultivado com a sucessão milho-aveia no sistema plantio direto, em doses de 100 e 200  $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$  possibilita a fixação de carbono orgânico do solo (COS) em taxa anual real (TFCr) estimada em  $2,0 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , valor obtido pela média das estimativas calculadas para períodos de 9 e 11 anos a partir do início das aplicações, que foi maior do que o obtido na adubação com adubos solúveis. Nas condições de cultivo avaliadas, o dejetos suíno em doses de 100 e 200  $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$  apresenta potencial de fixação de C superior à adubação normal com adubos solúveis, em taxa anual aparente (TFCa) estimada em aproximadamente  $0,8 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . O aumento na dose anual de dejetos suíno de 100 para 200  $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1}$  aplicadas em períodos de 9 ou 11 anos não altera as taxas de fixação de COS em Latossolo Vermelho Distroférico, cultivado com a sucessão milho-aveia no sistema plantio direto, indicando a ocorrência de possível saturação da capacidade de fixar carbono orgânico nesse solo.

**AGRADECIMENTOS:** os autores agradecem ao Centro de Ciências Agroveterinárias da UDESC pelo apoio logístico à realização do trabalho e ao produtor rural Celço Retore pela cedência da área experimental e pelo auxílio na condução do experimento.

## REFERÊNCIAS

- BAYER, C. & MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p.105-112, 1997.  
 BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK,



J. & CERETTA, C.A. Effect of no-till cropping systems on soil organic matter in sandy clay loam Acrisol from southern Brazil monitored by electron spin resonance and nuclear magnetic resonance. **Soil Tillage Research Journal**, v.53, p. 95–104. 2000.

CALEGARI, A. Plantas de cobertura. In: CA-SÃO, J.R.; SIQUEIRA, R.; MEHTA, Y.R. & PAS-SINI, J.J. (Eds) **Sistema Plantio direto com qualidade**. Londrina: IAPAR; Foz do Iguaçu: ITAIPU Binacional, 2006. p.55-73.

FRANZLUEBBERS, A.J.; STUEDEMANN, J.A. & WILKINSON, S.R. Bermuda grass management in the Southern Piedmont USA. I. Soil and residue carbon and sulfur. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.65, p.834-841, 2001.

LAL, R. Agricultural activities and the global carbon cycle. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.70, p.103–116, 2004.

NICOLOSO, R.S. **Estoques e mecanismos de estabilização do carbono orgânico do solo em agroecossistemas de clima temperado e sub-tropical**. Santa Maria, 2009. 107f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2009.

SCHERER, E. E.; BALDISSERA, I. T. & NESI, C. N. Propriedades químicas de um Latossolo Vermelho sob plantio direto e adubação com esterco de suínos. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.123-131, 2007.

TEDESCO, M. J.; VOLKWEISS, S. J.; BOHNEN, H.; GIANELLO, C. & BISSANI, C. A. **Análises de solos, plantas e outros materiais**. 2 ed., Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 215p.

WEST, T.O. & POST, W.M. Soil organic carbon sequestration rates by tillage and crop rotation: A global data analysis. **Soil Science American Journal**, Madison, v.66, p.1930-1946, 2002.

## EMISSÕES ACUMULADAS DE N<sub>2</sub>O EXPRESSAS EM FUNÇÃO DO N APLICADO E DO RENDIMENTO DE GRÃOS DE MILHO

MARLON HILGERT ARENHARDT<sup>1</sup>, EZEQUIEL CESAR CARVALHO MIOLA<sup>2</sup>, DANIELA BATISTA DOS SANTOS<sup>3</sup>, CELSO AITA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Acadêmico de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, marlonarenhardt@hotmail.com; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutorando, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, ezequielmiola@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Doutorando, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, agro\_daniela@yahoo.com.br; <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor Associado, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, celsoaita@gmail.com

**RESUMO:** Práticas agrícolas em culturas como o milho, com alta demanda por fertilizantes nitrogenados, devem conciliar o aumento da produtividade, bem como mitigar possíveis impactos ao meio ambiente, como por exemplo a emissão de N<sub>2</sub>O. Para uma avaliação mais ampla fez-se uso do indicador proposto por Van Groenigen et al., (2010) que relaciona a emissão de N<sub>2</sub>O pelo N contido nos grãos de milho produzidos, comparando-se com a emissão acumulada e a proporção do N aplicado como fertilizante emitido como N<sub>2</sub>O em dois anos de cultivo de milho com diferentes formas de fertilização e aplicação. Dejetos líquidos de suínos injetados no solo apresentaram os maiores valores em todos os indicadores analisados. Os fatores de emissão variaram de 2,51 à 43,83 g N-N<sub>2</sub>O.Kg<sup>-1</sup> de N no grão. Com exceção do tratamento DLSInj., a perda de N relativa ao N aplicado pelos outros tratamentos foi igual ou inferior ao valor padrão de 1% proposto pelo IPCC. O fator de emissão de N<sub>2</sub>O em relação à produção de grãos é um bom indicativo para relacionar técnicas de mitigação de emissão de GEEs quando utilizam-se dejetos de suínos como fonte de nitrogênio.

**PALAVRAS-CHAVE:** efeito estufa, dejetos, adubação orgânica

**INTRODUÇÃO:** Emissões de gases do efeito estufa (GEEs) oriundos de atividades agropecuárias são de considerável importância e, de modo geral, tem preocupado a sociedade devido ao seu alto potencial poluente quando comparadas a outras fontes antrópicas (Smith et al., 2008). Dentre os GEEs, o óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) merece maior destaque em função do seu potencial de aquecimento 298 vezes maior do que o CO<sub>2</sub> (Forster et al., 2007) e da sua relação direta com a adubação nitrogenada, fundamental para as principais culturas agrícolas. Para estimar o potencial de aquecimento global das atividades agrícolas, o IPCC estabeleceu que de todo o fertilizante nitrogenado (tanto mineral como orgânico) aplicado

ao solo, apenas 1% poderia ser perdido na forma de N<sub>2</sub>O. Atualmente, em diversos países tanto do hemisfério norte como no sul, é comum o uso dos dejetos de animais como fonte de nitrogênio para as culturas. Nas condições do Rio Grande do Sul, destaca-se o uso de Dejetos Líquidos de Suínos (DLS) na cultura do milho, todavia, ainda existem diversas lacunas no conhecimento quando se trata do uso e manejo desse resíduo. Assim, técnicas como a injeção de dejetos (Webb et al., 2010) e o uso de inibidores de nitrificação (IN) como a dicianodiamida (DCD) (Schirmann et al., 2013) vem sendo testadas com vistas a melhor compreender a eficiência no uso desses recursos e na sua diminuição do potencial de danos ao ambiente. Como forma de considerar a relação entre a mitigação do impacto ambiental e a produção das culturas, Van Groenigen et al. (2010) propuseram analisar a emissão de N<sub>2</sub>O relativo à exportação de N pela produção de grãos, para assim, atestar a eficiência das técnicas tanto ambiental como em termos produtivos. Da mesma forma, Johnson et al., (2012) consideram fundamental analisar em conjunto a emissão e a produtividade quando são testadas estratégias para mitigação da emissão de GEEs. Considerando que a injeção de DLS ao solo, associada ou não a inibidores de nitrificação, são práticas pouco difundidas no sul do Brasil, e que não há validação do fator de emissão proposto pelo IPCC em condições sul-brasileiras o presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a emissão de N<sub>2</sub>O durante o cultivo de milho, a sua relação com a produtividade de grãos e verificar a confiabilidade das estimativas do IPCC para condições do Rio Grande do Sul.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O trabalho foi realizado sob condições de campo na área experimental do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (29°43'14" S e 53°42'29" O) durante as safras de milho 2011/12 e 2012/13. O solo do local foi classificado como um Argissolo Vermelho Distró-



fico arênico (Embrapa, 2006). O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso, com 4 repetições, avaliando-se os seguintes tratamentos: T1) Testemunha sem adubação (Test.); T2) Dejetos líquidos de suínos em superfície (DLSSup.); T3) DLSSup. + Inibidor de nitrificação (DLSSup. + IN); T4) Dejetos líquidos de suínos aplicados em sulco (DLSInj.); T5) DLSInj. + Inibidor de nitrificação (DLSInj. + IN). O inibidor de nitrificação (IN) utilizado foi o Agrotain Plus<sup>®</sup> (constituído pela mistura do inibidor de urease N-(n-butil) tiofosfórico triamida “NBPT” e pelo inibidor de nitrificação dicianodiamida “DCD”), o qual foi misturado aos dejetos no momento da sua aplicação no campo, na dose de 10 kg ha<sup>-1</sup>. Os DLS, provenientes de animais em fase de terminação, foram coletados em uma esterqueira anaeróbica no Setor de Suinocultura da UFSM (para o primeiro cultivo) e em uma propriedade rural do município de Nova Palma (para o segundo cultivo). A aplicação nas parcelas, sobre a cobertura de aveia-preta, realizou-se em 15/11/2011 e 27/10/2012 nas doses de 46 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> e 57,3 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, respectivamente, de acordo com a recomendação da Comissão de Química e Fertilidade dos Solos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2004). Tanto a injeção dos DLS no solo (0,3 m de espaçamento entre sulcos), como a sua aplicação em superfície foi realizada manualmente devido a impossibilidade de tráfego de máquinas na área experimental. As características dos dejetos, avaliadas conforme Tedesco et al. (1995), encontram-se na Tabela 1. No tratamento NPK foram aplicados, no primeiro ano, 40 kg de N-uréia em semeadura e 80 kg de N-uréia em cobertura (29 dias após a aplicação tratamentos). Já no segundo ano foram aplicados mais 30 kg de N-uréia em semeadura e 120 kg de N-uréia divididos em duas aplicações de cobertura (30 e 51 dias após a aplicação dos tratamentos, respectivamente). A avaliação das emissões de óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) foi realizada utilizando uma câmara estática com dimensões de 0,30 m largura por 0,40 m de comprimento por 0,20 m de altura, com volume interno de 0,024 m<sup>3</sup> dispostas sobre uma base metálica alocada na entrelinha do milho em cada unidade experimental. As coletas do gás no interior das câmaras foram efetuadas com seringa de polipropileno de 20 mL, em quatro tempos (0, 15, 30 e 45 minutos) após a colocação da câmara sobre uma base metálica inserida no solo. No interior de cada

câmara foi acoplado um ventilador do tipo cooler, o qual é acionado imediatamente antes de cada coleta para homogeneização da atmosfera interna. A temperatura e umidade do ar no interior das câmaras foram monitoradas com auxílio de um termohigrômetro digital. A concentração de N<sub>2</sub>O em cada coleta foi determinada por cromatografia gasosa, em aparelho específico (Shimadzu, modelo GC-2014 Greenhouse). Ao final do experimento calculou-se a emissão acumulada de N<sub>2</sub>O pela soma da quantidade emitida deste gás a cada intervalo de coleta. Para isso, foi realizada a média dos fluxos de N<sub>2</sub>O entre duas coletas consecutivas, multiplicando-se o valor resultante pelo intervalo de tempo (horas) decorrido entre as coletas. Para a estimativa de produtividade dos grãos e análise de matéria seca nas plantas, foram coletadas 5 plantas em cada parcela quando a cultura encontravam-se em estágio de maturação fisiológica. Após a colheita, tanto os grãos como as plantas, foram secos em estufa (65°C), pesados e moídos em moinho estacionário tipo Willey equipado com peneira de 1 mm. Para a análise do acúmulo de N foi utilizada uma pequena fração de grãos e palha (em média 5 a 6 mg), os quais foram inseridos no equipamento autoanalisador CHNS (modelo FlashEA 1112, Thermo Finnigan, Milan, Itália). Calculou-se o fator de emissão expresso como a porcentagem do N aplicado com os DLS emitidos na forma de N-N<sub>2</sub>O. De acordo com Van Groenigen et al. (2010) calculou-se também, o fator de emissão em relação a produtividade expresso pela quantidade de N<sub>2</sub>O emitida por kg de nitrogênio exportado nos grãos da cultura. Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando significativas, as médias foram comparadas pelo teste de LSD a 5% de probabilidade de erro.

**Tabela 1.** Caracterização dos dejetos utilizados nos experimentos.

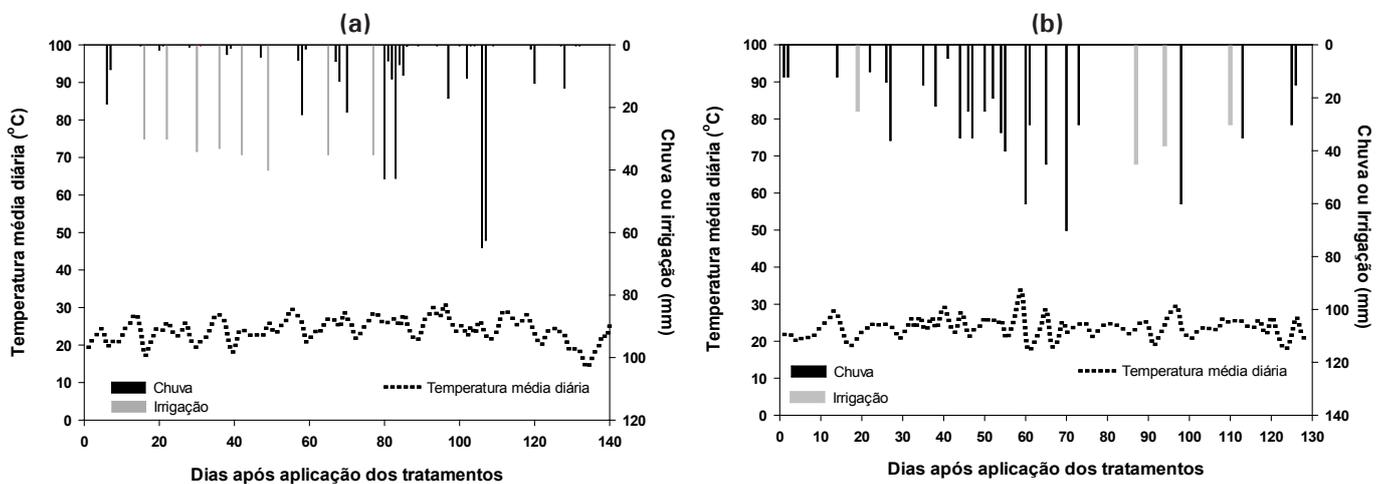
Constituinte	2011/12	2012/13
Matéria Seca (g kg <sup>-1</sup> )	20,9 (960,9)*	16,5 (945,4)
Carbono total (g kg <sup>-1</sup> )	6,05 (278,3)	5,60 (320,8)
Nitrogênio Total (g kg <sup>-1</sup> )	3,26 (149,9)	2,69 (154,1)
Nitrogênio amoniacal (g kg <sup>-1</sup> )	2,45 (112,7)	2,17 (124,3)
Nitrogênio amoniacal (% de N total)	75,2	80,7
C/N	1,86	2,08
pH	8,24	7,15
Taxa de aplicação (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> )	46	57,3

\*Valores entre parêntesis = taxa de aplicação em kg ha<sup>-1</sup>.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Observa-se, nos dois anos de avaliação, que as emissões acumu-

ladas de  $N_2O$  no tratamento DLSInj. foram maiores do que nos outros cinco tratamentos (Tabela 2). Ao compararmos as emissões de  $N_2O$  entre os dois anos (2011/12 para 2012/13), verifica-se um aumento de 2,28; 2,25; 1,5 e 1,3 vezes para os tratamentos DLSSup., DLSSup. + IN, DLSInj. e DLSInj. + IN, respectivamente. As maiores emissões de  $N_2O$  observadas em 2012/13 podem ter sido originadas a partir da maior frequência e intensidade das precipitações naturais ocorridas nesse ano (Figura 1). Tais variações estão de acordo com os resultados de Pelster et al. (2010) que relacionaram a redução na emissão anual com o menor espaço poroso saturado por água, em solos areno-siltosos. Ainda na emissão acumulada, foi possível verificar o efeito positivo do IN, o qual reduziu a emissão de  $N_2O$  em 26% e 30% (ano I e II, respectivamente) no tratamento com aplicação superficial e em 80% e 83% (ano I e II, respectivamente) no tratamento injeção. Corroborando com esse resultado o estudo de Vallejo et al. (2005) que encontraram redução de 46% na emissão de  $N-N_2O$  com aplicação de DCD junto aos dejetos. Para ambos os anos I e II, o fator de emissão do N aplicado como fertilizante, no tratamento DLSInj. foi superior aos demais tratamentos, com 2,68% e 4,71% do N aplicado perdido como  $N-N_2O$ , respectivamente. Os resultados são próximos dos valores de 0,9% do N aplicado perdido na forma de  $N_2O$  para aplicação superficial de dejetos de suínos, mas superiores aos 3,6% encontrados na injeção desses, por Velthof & Mosquera (2011). Observa-se também na tabela 2 que, apenas o tratamento DLSInj. foi superior ao valor de 1% estimado pelo IPCC. Nossos resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Johnson (2012), os quais tiveram em média 0,76% do

N aplicado perdido como  $N_2O$ . Isso mostra, que em condições do Sul do Brasil, tanto para fontes orgânicas como sintéticas o fator do IPCC superestima as emissões de  $N_2O$ . Ao utilizar o fator que relaciona emissão e produtividade de grãos, o tratamento DLSInj. foi superior aos demais, consequência da sua alta emissão de  $N_2O$ , mas sem um correspondente aumento de produtividade. De acordo com Pelster et al. (2010), altos fatores de emissão podem estar associados a disponibilidade de carbono adicionado com os dejetos, e em nosso caso, soma-se a esse fator a retenção do nitrogênio amoniacal e a formação de ambiente anaeróbico no sulco de injeção. No primeiro ano, não houve diferença estatística entre os demais tratamentos, por outro lado, no segundo ocorreram maiores diferenças, sendo os tratamentos Test, NPK e DLSInj. + IN estatisticamente inferiores aos demais, apresentando fator de emissão de 2,51; 4,57 e 7,17 g  $N-N_2O$   $Kg^{-1}$  de N no grão, respectivamente. Assim como na emissão acumulada houve efeito do IN, com redução média nos dois anos de 23% do tratamento DLSSup. + IN comparado com DLSSup. e de 80% do tratamento do tratamento DLSInj. + IN comparado com DLSInj. Os valores aqui encontrados estão próximos ao valor mínimo de 8g  $N-N_2O$  kg de N encontrado por Qin et al. (2012) na dose de máxima eficiência de uso do nitrogênio aplicado como fertilizante e dentro do intervalo de 5 a 15 g  $N-N_2O$  kg de N encontrado por Van Groenigen et al. (2010) quando usadas doses dentro da eficiência agrônômica. Isso mostra que com exceção do tratamento DLSInj., os outros tratamentos, devido combinação de doses de N e estratégias de mitigação estão próximos da máxima eficiência de uso do nitrogênio tanto agrônômica como ambientalmente.



**Figura 1.** Precipitação, irrigação e temperatura média diária durante o período de condução do experimento. a) 2011/2012 e b) 2012/2013.

**Tabela 2.** Fator de emissão de óxido nitroso em relação ao nitrogênio aplicado e a exportação de nitrogênio pela produção de grãos.

Tratamentos	Emissão acumulada de N <sub>2</sub> O (g N-N <sub>2</sub> O ha <sup>-1</sup> )		Fator de emissão (% do N aplicado)		Fator de emissão (g N-N <sub>2</sub> O Kg <sup>-1</sup> de N no grão)	
	I*	II	I	II	I	II
Testemunha	422 d	167 e	-	-	6,92 b	2,51 c
NPK	1.003 b	704 d	0,48 b	0,35 c	8,00 b	4,57 c
DLSSup.	796 bc	1.815 b	0,25 c	1,07 b	8,57 b	11,58 b
DLSSup. + IN	588 cd	1.267 c	0,11 c	0,71 bc	6,10 b	9,52 b
DLSInj.	4.445 a	7.055 a	2,68 a	4,47 a	39,94 a	43,83 a
DLSInj. + IN	885 bc	1.198 cd	0,31 bc	0,66 c	9,06 b	7,17 bc

\*I – Safra 2011/12; II – Safra 2012/13.

**CONCLUSÕES:** O tratamento DLSInj. apresentou maiores emissões acumuladas e consequentemente um maior fator de emissão de N-N<sub>2</sub>O por kg de N-total aplicado. Para condições do sul do Brasil o fator padrão do IPCC superestima a emissão de N<sub>2</sub>O em relação ao nitrogênio aplicado, sendo necessários mais estudos de longo prazo para poder validar um valor diferente. O fator de emissão de N<sub>2</sub>O em relação à produção de grãos é um bom indicativo para relacionar técnicas de mitigação de emissão de GEEs quando utilizam-se dejetos de suínos como fonte de nitrogênio.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPQ, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro para a execução do projeto.

## REFERÊNCIAS

FORSTER, P., RAMASWAMY, V., ARTAXO, P., BERNTSEN, T., BETTS, R., FAHEY, D.W., HAYWOOD, J., LEAN, J., LOWE, D.C., MYHRE, G., NGANGA, J., PRINN, R., RAGA, G., SCHULZ, M., VAN DORLAND, R. Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing. In: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L. (Eds.), **Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.** Cambridge University Press, , USA, p. 996. 2007.

JOHNSON, J.M.F., S.L. WEYERS, D.W. ARCHER, AND N.W. BARBOUR. Nitrous Oxide, Methane Emission, and Yield-Scaled Emission from Organically and Conventionally Managed Systems. **Soil Science Society of America Journal** v.76, n.4, p. 1347-1357, 2012.

PELSTER, D.E., M.H. CHANTIGNY, P. ROCHETTE, D. A ANGERS, C. RIEUX, E A. VANASSE. Nitrous oxide emissions respond differently to mineral and organic nitrogen sources in contrasting soil types. **Journal of Environmental Quality** v.41, n.2, p.427-435, 2010.

QIN, S., Y. WANG, C. HU, O. OENEMA, X. LI, Y. ZHANG, E W. DONG. Yield-scaled N<sub>2</sub>O emissions in a winter wheat–summer corn double-cropping system. **Atmospheric Environment**, v.55 p.240–244, 2012.

SCHIRMANN, J., AITA, C.; GIACOMINI, S.J.; PUJOL, S.B.; GIACOMINI, D.A.; GONZATTO, R. E OLIVO, J. Inibidor de nitrificação e adubação parcelada de dejetos de suínos nas culturas do milho e trigo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v.37 n.7, p.271–280. 2013.

SMITH, P., D. MARTINO, Z. CAI, D. GWARY, H. JANZEN, P. KUMAR, S. OGLE, F.O. MARA, C. RICE, B. SCHOLLES, O. SIROTKO, M. HOWDEN, T. MCALLISTER, G. PAN, V. ROMANENKOV, U. SCHNEIDER, S. TOWPRAYOON, M. WATTENBACH, J. SMITH, E B. MCCARL. Greenhouse gas mitigation in agriculture Greenhouse gas mitigation in agriculture. **Philosophical Transactions of the Royal Society** v.363 p.789–813, 2008.

VALLEJO, A., L. GARCÍA-TORRES, E J. DÍEZ. Comparison of N losses (NO<sup>3</sup>, N<sub>2</sub>O, NO) from surface applied, injected or amended (DCD) pig slurry of an irrigated soil in a Mediterranean climate. **Plant and Soil**, v.272, p.313–325, 2005.

VAN GROENIGEN, J.W., G.L. VELTHOF, O. OENEMA, K.J. VAN GROENIGEN, AND C. VAN KESSEL. Towards an agronomic assessment of N<sub>2</sub>O emissions: a case study for arable crops. **European Journal of Soil Science** v.61n.6, p. 903–913, 2010.

VELTHOF, G., AND J. MOSQUERA. The impact of slurry application technique on nitrous oxide emission from agricultural soils. **Agriculture, Ecosystems & Environment** v.140, n.1-2, p.298–308, 2011.

WEBB, J., B. PAIN, S. BITTMAN, AND J. MORGAN. The impacts of manure application methods on emissions of ammonia, nitrous oxide and on crop response—A review. **Agriculture, Ecosystems & Environment** v.137, n.1-2, p.39–46, 2010.

# Poster



## EFEITO DO MANEJO DA ENTRELINHA DA CULTURA DA MANGUEIRA NAS FRAÇÕES HUMIFICADAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

TONY JARBAS FERREIRA CUNHA<sup>1</sup>, LUCIANO PASQUALLOTO CANNELAS<sup>2</sup>, VANDERLISE GIONGO<sup>3</sup>, ALESSANDRA MONTEIRO SALVIANO MENDES<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, tony.cunha@embrapa.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor da UENF, RJ, lucianocanellas@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, vanderlise.giongo@embrapa.br; <sup>4</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, alessandra.mendes@embrapa.br

**RESUMO:** A matéria orgânica é considerada um dos melhores indicadores da qualidade do solo, mas a avaliação da sua própria qualidade é ainda um dos aspectos mais controversos da química do solo. O objetivo desse trabalho foi monitorar a composição das frações humificadas da matéria orgânica de um solo do semiárido cultivado com mangueiras com diferentes tipos de cobertura nas entrelinhas incluindo combinações de plantas leguminosas e gramíneas em diversas proporções. A relação entre as frações humificadas da matéria orgânica foi modificada pelo manejo da cobertura das entrelinhas adquirindo caráter mais hidrofóbico quando a cobertura vegetal foi realizada na proporção de 50% leguminosas e 50% não leguminosas ou de 25% leguminosas e 75% não leguminosas. As relações entre as frações humificadas e entre o conteúdo total de carbono no solo podem ser usadas como um indicador simples da qualidade da matéria orgânica e da evolução das práticas de manejo do solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** substâncias húmicas; relação ácidos húmicos/ácidos fúlvicos; sistemas sustentáveis de manejo do solo

**INTRODUÇÃO:** Nos solos tropicais intemperizados o conteúdo de matéria orgânica (MO) geralmente é baixo, muitas vezes não ultrapassando 1% da massa do solo (Canelas et al., 2004). No entanto, é o principal responsável pelas qualidades físicas e químicas dos solos (Brançalião & Moraes, 2008). As frações húmicas definidas operacionalmente com base na solubilidade em meio aquoso alcalino ou ácido usado na extração convencional, ou seja, ácidos fúlvicos (AF), húmicos (AH) e húmicas (H) podem ser consideradas nesse contexto como: AF: associações de pequenas moléculas hidrofílicas com número suficiente de grupos ácidos para manter os agregados dispersos em solução a qualquer valor de pH; AH: associações de moléculas de natureza predominantemente hidrofóbicas, tais como, cadeias polimetilênicas,

ácidos graxos e esteróides, estabilizados em pH neutro por forças dispersivas hidrofóbicas, como por exemplo, van der Waals,  $\pi$ - $\pi$ , e ligações CH- $\pi$ . Como a maior parte da MO é formada pela fração humificada foi natural sua associação com a fertilidade do solo e seu uso como indicador da qualidade do solo. O processo de humificação, ou seja, de formação das substâncias húmicas pode ser assumido, então, como a acumulação progressiva de moléculas de natureza mais hidrofóbica e recalcitrantes no solo. Portanto, a relação AH/AF e H/COT podem expressar o estado relativo de humificação da matéria orgânica solo bem como sua qualidade relativa. No Vale do São Francisco, a agricultura é caracterizada pelo uso intensivo dos recursos naturais, principalmente do solo. Nessa região, a adubação verde com uso, ao mesmo tempo, da mistura de diferentes espécies de plantas leguminosas e não leguminosas e em diferentes proporções vulgarmente chamadas de “coquetéis vegetais” vem despertando o interesse de produtores na agricultura irrigada. Entretanto, são pouco conhecidas as possíveis modificações na qualidade da matéria orgânica decorrentes do uso desses coquetéis. O objetivo desse trabalho foi, portanto, avaliar possíveis mudanças na qualidade da matéria orgânica de um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO cultivado com mangueiras irrigadas e diferentes tipos de coquetéis vegetais usados na entrelinha como adubação verde.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido em um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico, textura média (Embrapa, 2006). Os coquetéis vegetais utilizados foram compostos utilizando-se cinco espécies de Leguminosas: calopogônio (*Calopogonium mucunoide*), *Crotalaria juncea*, *Crotalaria spectabilis*, feijão de porco (*Canavalia ensiformes*), guandu (*Cajanus Cajan L.*), lab-lab (*Dolichos lablab L.*) e cinco de não leguminosas (gramíneas e oleaginosas): gergelim (*Sesamum indicum L.*), girassol (*Chrysanthemum peruvianum*), mamona (*Ricinus communis L.*), milheto

(*penissetum americanum* L.), sorgo (*Sorghum vulgare Pers.*), plantadas no sistema de coquetéis vegetais em diferentes composições e proporções. As espécies, antes de serem semeadas, foram misturadas em diferentes composições e proporções que constituíram os tratamentos utilizados como descritos a seguir: T1 - 100 % de espécies não leguminosas (NL); T2 - 100% de espécies leguminosas (L); T3 - 75% de espécies L e 25% de espécies NL; T4 - 50% L e 50% NL; T5 - 25% L e 75% NL; T6 - 100% vegetação espontânea (VE). O fracionamento químico quantitativo das substâncias húmicas foi realizado segundo Benites et al. (2003), sendo obtidas as frações humina (H), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). A determinação quantitativa de carbono foi realizada por dicromatometria (Yeomans & Bremner, 1988) e os valores expressos em percentagem relativa do carbono total (C<sub>tot</sub>). Foram calculadas as relações entre as frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos (AH/AF), e a relação entre as frações solúveis no extrato alcalino (AF + AH) e o resíduo humina (H), obtendo-se a relação C<sub>H</sub> / (C<sub>AH</sub> + C<sub>AF</sub>) (Benites et al., 2002).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os teores de carbono orgânico total e de carbono associados às frações de ácidos fúlvicos (C<sub>AF</sub>), ácidos húmicos (C<sub>AH</sub>) e humina (C<sub>H</sub>), determinados em amostras de solo coletadas na profundidade de 0-20 cm, são apresentados no Quadro 1. Os dados apresentados são muito similares aos encontrados por Cunha et al. (2009).

**Tabela 1.** Efeito de coquetéis vegetais no teor de C total e nas frações AF, AH e H.

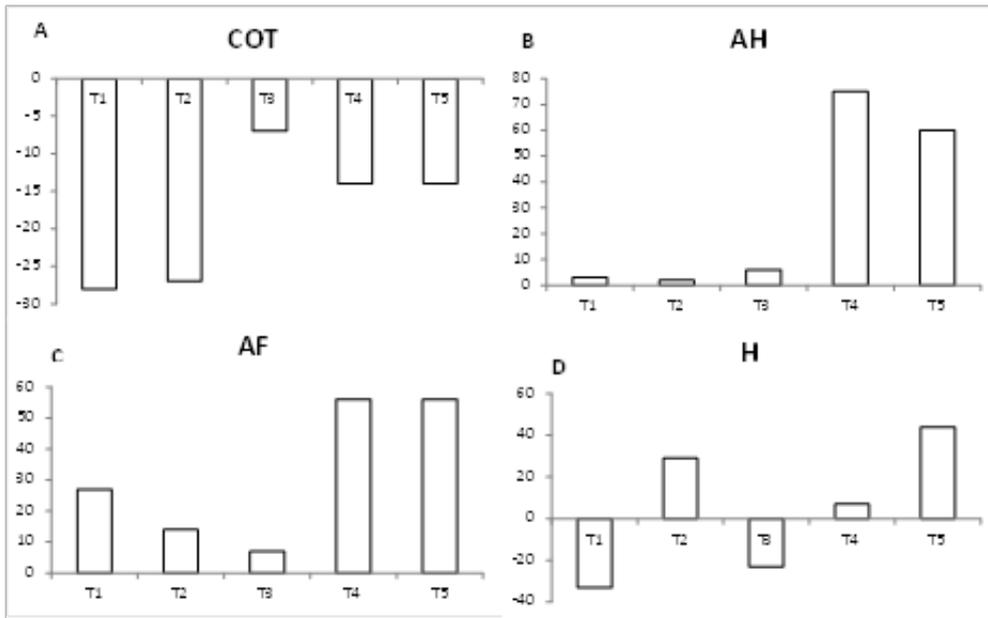
Tratamento	C <sub>tot</sub>	C <sub>AF</sub>	C <sub>AH</sub>	C <sub>H</sub>
	g kg <sup>-1</sup>	% relativa do carbono total		
T1	0,65 d	16,92 b	9,23 c	26,15 e
T2	0,66 cd	15,15 b	9,09 c	50,00 b
T3	0,84 ab	14,28 b	9,52 bc	29,76 d
T4	0,77 bc	20,77 a	15,58 a	36,36 c
T5	0,77 bc	20,77 a	14,28 a	55,84 a
T6	0,90 a	13,33 b	8,88 b	38,88 b

Em uma mesma coluna médias seguidas de letras distintas diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade (p < 0,05). C<sub>tot</sub>: carbono orgânico total; C<sub>AF</sub>: Carbono ácidos fúlvicos; C<sub>AH</sub>: Carbono ácido húmico; C<sub>H</sub>: Carbono humina. T1 - 100 % de espécies não leguminosas (NL); T2 - 100% de espécies leguminosas (L); T3 - 75% de espécies L e 25% de espécies NL; T4 - 50% L e 50% NL; T5 - 25% L e 75% NL; T6 - 100% vegetação espontânea (VE).

O uso dos coquetéis vegetais nas entrelinhas no cultivo da mangueira promoveu redução no conteúdo de C<sub>tot</sub>. Esta diminuição foi na ordem de 7 a 28% de acordo com a composição do coquetel. O

maior decréscimo foi observado com os coquetéis formados somente por leguminosas ou somente por plantas não leguminosas (T1 e T2, respectivamente) que promoveram perdas de 27-28% de COT. O tratamento T3 composto por 75% de plantas leguminosas e 25% de não leguminosas apresentou um pequeno decréscimo (7%), não sendo este estatisticamente diferente do tratamento testemunha (T6). Um decréscimo intermediário (14%) foi observado com o aumento da proporção de plantas não leguminosas nos coquetéis contendo leguminosas, ou seja, nos tratamentos 4 e 5 (Tabela 1). A diminuição no conteúdo de matéria orgânica em decorrência do cultivo especialmente nos primeiros anos é um efeito já bem conhecido e descrito na literatura científica. A mobilização do solo expõe novas superfícies à atmosfera oxidante favorecendo a atividade microbiana (Brançalião & Moraes, 2008). Essa diminuição pode, no entanto, ser reduzida em função da qualidade da cobertura vegetal usada nas entrelinhas de cultivo. A mudança na cobertura vegetal das entrelinhas modificou significativamente a composição da matéria orgânica humificada do solo (Tabela 1 e Figura 1). Em todos os tratamentos observaram-se acréscimos na proporção de AF sobre o C total variando de 7 a 56% do C nesta fração, todavia apenas os tratamentos T4 e T5 promoveram aumentos estatisticamente superiores. O cultivo somente com leguminosas e somente com gramíneas aumentou a fração AF em 27 e 14%, respectivamente. Um comportamento completamente distinto foi observado em relação à fração alcalino solúvel mais hidrofóbica denominada de ácidos húmicos (AH). Foi observado aumento nessa fração de 75 e 60% em relação à testemunha nos tratamentos T4 e T5, respectivamente. Nos demais tratamentos que variaram na ordem de 2 a 6%, ou seja, valores muito próximos aos encontrados nas amostras de solo da testemunha, sendo seus resultados estatisticamente semelhantes à testemunha.

A maior parte do C no solo foi encontrada na fração humina (H) intimamente associada à matéria mineral e por isso insolúvel na solução extratora alcalina (Quadro 1). A fração H normalmente é a fração predominante nos solos tropicais (Cannell et al., 2000). Por outro lado, a literatura especializada quase sempre se refere a esta fração como a fração quimicamente estável e pouco sujeita as variações do manejo. No entanto, isso não foi observado nesse trabalho. Pelo contrário, foi verificada uma grande variação na fração H e essa variação foi associada às diferentes composições dos coquetéis vegetais utilizados na co-



**Figura 1.** Acréscimo ou decréscimo de C total e de C nas frações ácidos fúlvicos (AF), húmicos (AH) e huminas (H) (em % relativa à testemunha) em função da cobertura vegetal das entrelinhas. T1 - 100 % de espécies não leguminosas (NL); T2 - 100% de espécies leguminosas (L); T3 - 75% de espécies L e 25% de espécies NL; T4 - 50% L e 50% NL; T5 - 25% L e 75% NL; T6 - 100% vegetação espontânea (VE).

bertura vegetal das entrelinhas. Por exemplo, o cultivo com a mistura de plantas não leguminosas promoveu decréscimo de 33% na fração H enquanto que o coquetel formado somente com plantas leguminosas promoveu aumento de 29% nessa fração (Tabela 1, Figura 1). A introdução de 25% de plantas não leguminosas no coquetel diminui o conteúdo de H (-23%) enquanto que o coquetel formado por 50% de leguminosas e não leguminosas influenciou pouco o conteúdo de H. O maior acréscimo (da ordem de 44%) foi observado no T5 com 25% de leguminosas no coquetel. As intensas modificações observadas no conteúdo de C nas diferentes frações húmicas resultaram em alterações nas relações entre estas frações usadas normalmente para expressar a qualidade da matéria orgânica do solo (Tabela 2).

**Tabela 2.** Relações entre as frações humificadas do solo decorrentes do tipo de cobertura vegetal usada nas entrelinhas.

Treatment	$C_{AF} + C_{AH} + C_H$	$C_{AH}/C_{AF}$	$C_H/(C_{AH} + C_{AF})$
	% do COT	-	-
T1	52,30 c	0,55 a	19,75 a
T2	74,24 ab	0,60 a	20,65 a
T3	53,56 c	0,67 a	17,41 b
T4	72,71 b	0,75 a	23,10 a
T5	90,89 a	0,69 a	24,68 a
T6	61,09 c	0,67 a	17,71 b

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ).  $C_{AH}$ : fração ácidos húmicos;  $C_{AF}$ : fração ácidos fúlvicos;  $C_H$ : fração humina;  $C_{tot}$ : carbono orgânico total. T1 - 100% de espécies não leguminosas (NL); T2 - 100% de espécies leguminosas (L); T3 - 75% de espécies L e 25% de espécies NL; T4 - 50% L e 50% NL; T5 - 25% L e 75% NL; T6 - 100% vegetação espontânea (VE).

O coquetel formado com maior proporção de plantas não leguminosas do que leguminosas (T5) apresentou, em relação à testemunha, a maior

proporção de matéria humificada (Quadro 3) e ainda maior proporção de matéria húmica insolúvel (H). Os resultados obtidos indicam que a matéria orgânica estudada é de característica fulvática e de baixo grau de humificação. De acordo com Orlov (1985), a fertilidade do solo condiciona sua produtividade biológica e uma atividade ecológica maior e mais diversificada favorece o processo de humificação e a estabilização dos compostos orgânicos na fração  $C_{AH}$ . Por outro lado, o acúmulo de  $C_{AF}$  parece estar mais relacionado ao impedimento dessas reações, seja por restrições dos fatores ecológicos (i.e. baixa umidade, acidez excessiva, toxidez por alumínio), ou devido a interações com a fração argila em solos com alto teor de argila do tipo 1:1, óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Fe e Al. Neste caso, a maior presença de ácidos fúlvicos, pode estar ligada à qualidade química do solo e à sua textura superficial mais arenosa, o que favorece um baixo nível de nutrientes e uma baixa umidade no solo, desfavorecendo uma boa atividade biológica e os processos de evolução da matéria orgânica do solo (Orlov, 1985). No diz respeito aos teores de totais de substâncias húmicas  $C_{AF} + C_{AH} + C_H$  (Quadro 3), foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos, sendo os maiores valores observados nos tratamentos 5, 2 e 4 com 90,89, 72,71 e 74,24, respectivamente. Em relação à testemunha o tratamento 5 apresentou 83% mais substâncias húmicas. O tratamento 5 apresentou um teor 33% maior em relação à testemunha (T6), o que explica os maiores valores observados para os teores totais de substâncias húmicas. A razão  $C_H/(C_{AH} + C_{AF})$  é indicadora indireta da esta-

bilidade da matéria orgânica (Cunha, 2005) e foi verificado que os tratamentos 3 e 6 foram os que apresentaram valores mais baixos, sugerindo que os coquetéis com maiores quantidades de materiais de baixa relação C/N, proporcionaram a formação de substâncias húmicas solúveis em base. A Figura 1 mostra a distribuição entre as frações humificadas bastante semelhantes entre o T3 e o T6, diferentemente dos outros tratamentos. A razão  $C_{AH} + C_{AF} + C_H / C_{TOT}$  informa sobre o grau de humificação da MO do solo e foi observado diferença significativa entre os tratamentos, com o tratamento 5 com 25% de plantas leguminosas compondo o coquetel de cobertura vegetal apresentando o maior valor. Os valores variaram de 62 a 91% dentro da faixa normalmente encontrada nos solos tropicais, que varia de 65 a 92% (Cunha, 2005). A humificação pode ser caracterizada como um processo complexo baseado na síntese e, ou, ressíntese de compostos orgânicos que são incorporados ao solo. Essas transformações incluem um conjunto de reações de oxidação, desidratação, hidrólise, descarboxilação e condensação, que levam, via de regra, ao aumento de N nas substâncias húmicas. A dimensão destas transformações é influenciada pelas condições do solo, como reação e conteúdo de bases trocáveis no solo, pela qualidade e quantidade de resíduos orgânicos que são incorporados ao solo e pelo manejo do solo. Com isso, as alterações nesse conjunto de fatores influenciados pela adição de coquetéis vegetais se refletiram em alterações na qualidade da MOS, na camada de 0 – 20 cm.

**CONCLUSÕES:** A aplicação de coquetéis vegetais na entrelinha da cultura da mangueira promoveu alterações importantes na composição química da matéria orgânica do solo, com destaque para os tratamentos T4 (50% Leguminosas e 50% Não Leguminosas) e T5 (25% Leguminosas e 75% Não Leguminosas) que aumentaram o conteúdo de substâncias húmicas na matéria orgânica do solo e favoreceram a formação de uma matéria orgânica mais estável e evoluída.

## REFERÊNCIAS

BENITES, V. de M. **Caracterização de solos e de substâncias húmicas em áreas de vegetação rupestre de altitude.** 2002. 71 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós -Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa.

BRANCALIAO, S.R.; MORAES, M.H. Alterações de alguns atributos físicos e das frações húmicas de um Nitossolo Vermelho na sucessão milho-soja em sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 393-404, 2008.

CANELLAS, L. P.; ESPINDOLA, J. A. A.; REZENDE, C. E.; CAMARGO, P. B.; ZANDONADI, D. B.; RUMJANEK, V. M.; GUERRA, J. G. M.; TEIXEIRA, M. G.; BRAZ FILHO, R. Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 61, n. 1, p. 53-61, 2004.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; MOARES, A. A.; RUMJANEK, V. M.; OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana: I. Métodos espectroscópicos (UV-vis, IV, RMN 13C, C-PP/MAS) e microscopia eletrônica de varredura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 24, p. 741-750, 2000.

CUNHA, T. J. F. **Ácidos Húmicos de Solos Escuros da Amazônia (Terra Preta do Índio).** 2005. 139 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

CUNHA, T.J.F.C; BASSOI, L.H.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; PETRERE, V. G. & RIBEIRO, P. R. A. Ácidos húmicos em solo fertirrigado no vale do São Francisco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 33:1583-1592, 2009.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solo. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2006. 2 ed. 412p.

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

YOEMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.** 19(13):1467-1476, 1988.



## CARBONO NAS FRAÇÕES HÚMICAS E SOLÚVEIS EM LATOSSOLO INCUBADO COM PALHADA CANA-DE-AÇÚCAR E CORRETIVOS

RISELY FERRAZ DE ALMEIDA<sup>1</sup>; JOSEPH ELIAS RODRIGUES MIKHAEL<sup>1</sup>; FERNANDO OLIVEIRA FRANCO<sup>1</sup>, ISABEL CRISTINA VINHAL FREITAS<sup>2</sup>; BENO WENDLING<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro<sup>(a)</sup> Agrônomo<sup>(a)</sup>, Mestrando da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, rizely@gmail.com; josephmikhael@hotmail.com; fernandooliveirafranco@hotmail.com; <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma<sup>(a)</sup>, pesquisadora Dr<sup>a</sup> da EMBRAPA, isabelvinhal@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, professor Dr<sup>o</sup> da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, beno@iciag.ufu.br

**RESUMO:** Manejos realizados no solo podem influenciar a quantidade de carbono presente nestes compartimentos, tanto para as SH como para o C-solúvel. Pois, a quantidade da palhada depositada no solo é um fator que influencia na quantidade de C no solo, assim como a acidez, a aeração e a temperatura, nessa ordem de importância também influenciam em sua natureza. Assim, objetivou-se com este trabalho identificar a influência do manejo da palhada de cana-de-açúcar (incorporado ou superficial) na disponibilidade do carbono orgânico total do solo (COT), e do carbono solúvel (C-solúvel) e a distribuição entre as frações da substâncias húmicas (C-SH) em um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico na região do Triângulo Mineiro, incubado por 80 dias à temperaturas de 25°C. Nos manejos em que a palhada é incorporada ao solo ocorre um aumento na disponibilidade de todos os tipos de carbono estudado neste experimento, exceto o C-AH. E o uso de corretivos contribui para o acréscimo na quantidade de C-solúvel, no entanto, sem distinção entre os tipos utilizados.

**PALAVRAS-CHAVE:** silicato de potássio, calcário, mineralização, carbono.

**INTRODUÇÃO:** A decomposição de resíduos de plantas e animais no solo constitui o processo biológico básico no qual o carbono (C) da matéria orgânica do solo (MOS) é reciclado para a atmosfera como dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e os nutrientes são mineralizados em formas assimiláveis pelas plantas (Vargas; Hungri, 1997). As substâncias húmicas (C-SH) estão presentes na MOS e são misturas heterogêneas de polieletrólitos originadas pela degradação biológica e da atividade de microrganismos (Stevenson, 1994). Metodologicamente são dividida em três tipos em função de sua solubilidade a diferentes valores de pH em: ácidos húmicos (C-AH), ácidos fúvicos (C-AF) e humina (C-HU). O C solúvel do solo (C-Solúvel) de acordo com (Mendonça; Matos, 2005) são

formas solúveis de C presentes no solo, e possivelmente, de muito fácil degradação. De acordo com Evans Jr. et al. (1988), estas substâncias solúveis podem exercer substancial influência sobre os processos iônicos, ciclo de nutrientes, dinâmica da comunidade microbiana e intemperismo mineral nos solos. Manejos realizados no solo podem influenciar a quantidade de carbono presente nestes compartimentos, tanto para as SH como para o C-solúvel. De acordo, com Volkoff & Cerri (1988), quantidade da palhada depositada no solo é um fator que influencia na quantidade de SH no solo, assim como a acidez, a aeração e a temperatura, nessa ordem de importância também influenciam em sua natureza. Portanto, a acidez do solo é um fator que influencia no aporte de C. Portanto, muitos estudos demonstram a relação da aplicação de corretivos (calcário e silicato) na produção vegetal, no entanto pouco se sabe a respeito da interação destes com as frações orgânicas do solo. Assim, objetivou-se com este trabalho identificar a influência do manejo da palhada de cana-de-açúcar (incorporado ou superficial) na disponibilidade do carbono orgânico total do solo (COT), e do carbono solúvel (C-solúvel) e a distribuição entre as frações da substâncias húmicas (C-SH) em um Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico na região do Triângulo Mineiro, incubado por 80 dias à temperaturas de 25°C.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido entre os meses de novembro de 2012 à fevereiro de 2013. O solo em estudo foi coletado em uma área sob cultivo de cana-de-açúcar (latitude 19°13'00,22"S e longitude 48°08'24,80"W), classificada como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico, tabela 1, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2006). Esta área apresenta uma altitude média de 900 metros e clima classificado como CWa, de acordo com a classificação de Köppen (EMBRAPA, 1982), com uma estação seca definida de maio a setembro, e estação chuvosa de

outubro a abril. As coletas das amostras foram realizadas na estação seca (julho de 2012), em uma área de cana-de-açúcar, que tem como manejo o plantio convencional, sem a aplicação de vinhaça e com colheita mecanizada sem a utilização de fogo. Utilizou-se como critério para a coleta da amostra um sorteio de pontos de amostragem, na camada de 0,0 - 0,2 m (uma vez que a palha foi removido). Quatro sub-amostras foram retiradas e bem misturadas para obter uma amostra composta final, e transferido em sacos de plástico selados para o laboratório. Posteriormente, o solo foi peneirado (< 2 mm) e umedecido até 60% da capacidade de retenção de água (CRA) para a montagem do experimento. Uma alíquota desta foi direcionada para caracterização dos atributos químicos e físicos dos solos (Tabela 1). Para a classificação textural quanto ao teor de argila, silte e areia utilizou-se o método da pipeta, conforme Embrapa (1997). O pH foi determinado em 1:2,5 suspensão solo / água; o nitrogênio total (N), com o método de Kjeldahl (Black, 1965), o fósforo (P) e potássio (K<sup>+</sup>), cálcio (Ca<sup>2+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>), acidez potencial (H<sup>+</sup> + Al) e nitrogênio (N), foram realizadas de acordo com Tedesco et al. (1995). A palhada da cana-de-açúcar foi coletada na mesma área do solo, um mês antes da colheita, tendo uma amostragem homogênea nas linhas e entre linhas para obter uma representatividade da área. Em laboratório a palhada foi fracionada em tamanho médio de 1cm<sup>2</sup>, posteriormente foi acondicionada por 24 horas em uma estufa de circulação fechada na temperatura de 60° C. Após a secagem uma alíquota foi direcionada para análise bromatológica para determinação dos teores de N, P, K, Ca, Mg e relação C/N, de acordo com as metodologias recomendadas por, Tedesco et al. (1995) (Tabela 1).

**Tabela 1.** Caracterização da palhada da cana-de-açúcar (atributos químicos) e do Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico (Atributos físicos e químicos), na camada de 0,0 - 0,2 m, em uma área com o cultivo de cana-de-açúcar.

CARACTERÍSTICA	SOLO	PALHADA (g Kg <sup>-1</sup> )
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	642	-
Silte (g kg <sup>-1</sup> )	167	-
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	260	-
pH (H <sub>2</sub> O)	7,00	-
NT (g kg <sup>-1</sup> )	0,69	-
COT (g kg <sup>-1</sup> )	7,40	-
C/N	10,72	97
P (mg dm <sup>-3</sup> )	2,50	0,80
K <sup>+</sup> (mg dm <sup>-3</sup> )	108,00	9,00
Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,56	1,30
Ca <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,00	5,40
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	15,80	-

Para a montagem do experimento no laboratório foi necessário à incubação dos solos em BOD na temperatura de 25°C, os mesmo foram acondi-

cionando 800g de solos em cada colar de PVC (cloreto de polivinil) que possuía uma altura de 12,5 cm, diâmetro de 10,5 cm e um volume total de 1298,2 cm<sup>3</sup>. Estes colares foram fixados em uma base isopor devidamente isolados para evitar a perda de água dos solos. O experimento foi estabelecido em um DBC (Delineamento em blocos casualizado), com três repetições e com um fatorial 3x2, três tipos de corretivo do solo (Calcário, silicato de potássio e testemunha) e dois tipos de manejo da palhada no solo (superficial ou incorporado), que foram incubados por 80 dias nestas condições. Em todos os vasos foram adicionados 17 g de palhada de cana-de-açúcar (equivalente a 20 Mg de palhada ha<sup>-1</sup>), incorporando ao solo nos seus devidos tratamentos e nos demais manteve na superfície. Para os tratamentos com a adição de corretivo utilizou o calcário dolomítico (15% MgO e 35% CaO) e o silicato de potássio (12,2% Si e 15% K<sub>2</sub>O), utilizando uma dose única para os dois correspondente a 1,7 Mg.ha<sup>-1</sup>. Após a montagem, os vasos foram direcionados a BOD, mantendo a quantidade de água através da diferença do peso do conjunto. O carbono orgânico total (COT) do solo foi determinado pelo método de oxidação do dicromato (Yeomans; Bremner, 1988), enquanto o carbono solúvel foi determinado de acordo com Mendonça e Mattos (2005). Para a extração e o fracionamento quantitativo do C das substâncias húmicas (humina/C-HU, ácido fulvico/C-AF e ácido humico/C-AH) utilizou a técnica da solubilidade diferencial (Dabin, 1976; Kononova, 1982). Com a obtenção dos resultados submeteu as variáveis aos testes de homogeneidade das variâncias, normalidade dos resíduos e aditividade, com posterior análise de variância. Quando o teste "F" foi significativo, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 0,05 de probabilidade.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A disponibilidade do COT e o C-SH foram afetados de acordo o manejo da palhada no solo. Verificando que quando a palhada foi incorporada obteve-se uma maior disponibilidade em todas as frações do C, exceto C-AH, Figura 1. Dentre as frações do C no solo o COT e C-HU tiveram um menor acréscimo, respectivamente 8,66% e 8,69%. Enquanto, para o C-AF este aumento representou 11,58%, comparando-os com o manejo da palhada superficial. Estes acréscimos significativos com a incorporação da palhada de acordo com Mendonça & Rowell (1994), podem ser justificados através da formação de complexos (agregados) que resulta na maior preservação e proteção dessa fração ao

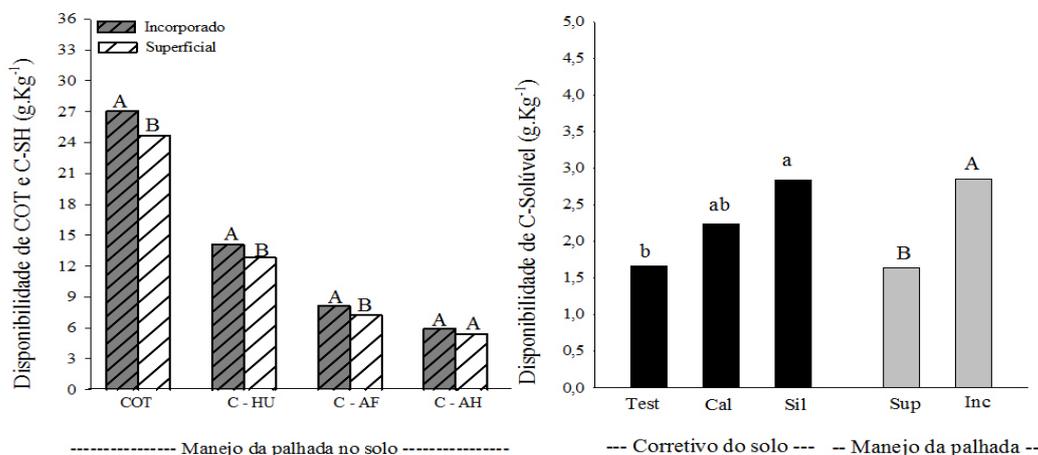
ataque microbiano. Entre as frações do C-SH, a maior disponibilidade do C-AF no manejo incorporado da palhada ao solo confere um maior deslocamento de C no perfil. Pois, de acordo com Vargas & Hungri (1997), dentre as SH o C-AF apresenta uma maior mobilidade no solo por apresentar uma menor massa molecular quando comparada com as demais frações. Observando que a maior disponibilidade do C-AF já era esperado uma vez que em solos tropicais estes representam um dos principais componentes das C-SH, por isso exerce um papel importante na ciclagem de nutrientes e a agregação do solo. Dentre todas as frações verificou-se uma correlação significativa positiva entre C-HU e COT ( $r^2 = 0,34^{**}$ ) e entre as frações dos C-AH e C-AF ( $r^2 = 0,49^{**}$ ). A correlação positiva entre o C-HU e COT, pode ser explicada devido a maior estabilidade e concentração do C-HU no COT do solo. Uma vez que C-HU apresenta uma insolubilidade e uma íntima associação à fração mineral dos solos (Fontana et al., 2006).

Para a relação C-HU/C-AF não foi possível verificar distinção entre os tratamentos uma vez que esta relação indica o grau de conversão do carbono orgânico insolúvel presente no solo em frações solúveis. No entanto, para o carbono solúvel verificou-se uma distinção entre o manejo da palhada e uso dos corretivos do solo, Figura 1. Obtendo-se uma maior disponibilidade de C-solúvel nos solos que foram manejados com silicato, com um acréscimo de 41,34%, comparando com o tratamento testemunha que apresentou a menor média entre os tratamentos. Contudo, dentre os tipos de corretivos não foi possível verificar diferença entre os mesmos.

Para o manejo da palhada verificou-se que nos tratamentos em que a palhada foi incorporada ao solo teve uma maior disponibilidade de C-solúvel com um acréscimo de 42,25% comparando-o com o tratamento com a palhada na superfície. De acordo com Wood (1991) e Blair (2000), a incorporação da palhada ao solo resulta em acréscimo no teor de C em relação à adição de resíduos superficiais. Promovendo uma melhoria da atividade da micro, meso e macrofauna do solo, permitindo maior interação entre as frações orgânica e mineral do solo com uma maior estabilidade dos agregados. Assim, os componentes solúveis da matéria orgânica são rapidamente disponibilizados como fonte de energia para os micro-organismos do solo e as hemiceluloses que são convertidas em biomassa microbiana (Vargas; Hungria, 1997). De acordo com Rosa et al. (2003), maiores índices de C-solúvel também são devidos ao maior incremento e à qualidade das substâncias orgânicas.

**CONCLUSÕES:** Nos manejos em que a palhada é incorporada ao solo ocorre um aumento na disponibilidade de todos os tipos de carbono estudado neste experimento, exceto o C-AH. E o uso de corretivos contribui para o acréscimo na quantidade de C-solúvel, no entanto, sem distinção entre os tipos utilizados.

**AGRADECIMENTOS:** À Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais - FAPEMIG e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio e incentivo à pesquisa.



**Figura 1.** Disponibilidade do carbono orgânico total – COT, o C das substâncias húmicas do solo (C-HU: Humina, C-AH: Ácido húmico e C-AF: Ácido Fulvico), e C solúvel em solos incubados por 80 dias em manejos com a palhada (incorporado e superficial) e com diferentes corretivos de pH do solo (calcário e silicato). As barras identificadas com letras maiúsculas diferenciam o manejo da palhada e barras com letras minúsculas os corretivos do solo, quando distintas diferem entre si pelo teste de Tukey ( $P > 0,05$ ).

## REFERÊNCIAS

- BLACK, C.A. **Methods of Soil Analysis: Part 2 – Chemical and Microbiological Properties**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. 1159p.
- BLAIR, N. Impact of cultivation and sugar-cane green trash management on carbon fractions and aggregate stability for a Chromic Luvisol in Queensland, Australia. **Soil Till. Res.**, 55:183-191, 2000.
- DABIN, B. Méthode de extraction et de fractionnement des matières humiques du sol. Application a quelques études pédologiques et agronomiques dans les sols tropicaux. Cah. ORSTOM. **Serie Pedology**, v. 14, n. 4, p. 287-297, 1976.
- EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade e avaliação da aptidão agrícola das terras da área do Triângulo Mineiro**. Rio de Janeiro: EMBRAPASNLCS/EPA-MIG-DRNR, 1982. 526p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de Pesquisa, 1).
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed., Rio de Janeiro, 1997, 212 p.
- EMBRAPA. Centro Nacional e Pesquisa em Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa-SPI; Rio de Janeiro: Embrapa-Solos, 306 p., 2006.
- EVANS Jr., A.; ZELAZNY, L.W. & ZIPPER, C.E. Solution parameters influencing dissolved organic carbon levels in three forest soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 52:1789-1792, 1988.
- FONTANA, A.; PEREIRA, M.G.; LOSS, A.; CUNHA, T.J.F.; SALTON, J.C. Atributos de fertilidade e frações húmicas de um Latossolo Vermelho no Cerrado. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, n.5, p.847-853, 2006.
- KONONOVA, M. M. **Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación**. Barcelona: Oikos-tau, 1982. 364 p.
- MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. da S. **Matéria Orgânica do Solo: Métodos de Análises**. Ponte Nova: D&M Gráfica e Editora Ltda, 2005. 107 p.
- MENDONÇA, E.S. & ROWELL, D.L. Dinâmica do alumínio e de diferentes frações orgânicas de um latossolo argiloso sob cerrado e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, 295-303p., 1994.
- ROSA, M. E. C.; OLSZEWSKI, N.; MENDONÇA, E.S.; COSTA, L.M.; CORREIA, J.R. Formas de carbono em Latossolo Vermelho Eutroférrico sob plantio direto no sistema biogeográfico do cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol.27, n.5, pp. 911-923, 2003.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: J. Wiley, 496p., 1994.
- TEDESCO, M.J., H. BOHNEM, C. GIANELLO, C.A. BISSANI, AND S.J. VOLKWEISS. 1995. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2nd ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 174 p. (Boletim Técnico, 5).
- VARGAS, M.A.T. & HUNGRIA, M., eds. **Biologia dos solos de cerrados**. Planaltina, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997. p.297-360.
- VOLKOFF, B.; CERRI, C.C. L'humus des sols du Brésil: nature et relations avec l'environnement. **Cahiers ORSTOM, Série Pédologie**, v.24, p.83-95, 1988.
- WOOD, A.W. Management of crop residues following green harvesting of sugarcane in north Queensland. **Soil Till. Res.**, 20:69-85, 1991.
- YEOMANS, J.; J.M. BREMNER. A rapid and precise method four routine determination of organic carbon in soil. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.** v.19, 1467-1476p., 1988.

## CARBON POOLS AND SOIL FERTILITY IN AN OXISOL FROM CERRADO UNDER DIFFERENT COFFEE PRODUCTION SYSTEMS

EDUARDO B. MARINHO<sup>1</sup>, DANIEL B. ZANDONADI<sup>2</sup>, LUIZ E. C. BENEDITO<sup>3</sup>, RONESSA B. SOUZA<sup>4</sup>, CÍCERO C. FIGUEIREDO<sup>5</sup>, JADER G. BUSATO<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Estudante de Agronomia, Universidade de Brasília (UnB); <sup>2</sup>Dr. Biociências e Biotecnologia, Analista da Embrapa Hortaliças; <sup>3</sup>Msc. Químico, Técnico do Instituto de Química (UnB); <sup>4</sup>Dr<sup>a</sup>. Solos e Nutrição de Plantas. Pesquisadora da Embrapa Hortaliças; <sup>5</sup>Dr. Solos e Nutrição de Plantas, Professor da UnB.

**ABSTRACT:** Humus fractionation and soil fertility from agroforestry, organic and conventional coffee production systems from Brazilian Cerrado were studied. The objectives included the investigation of the impact of different managements on the humus composition as well assessing how the management affects the soil fertility.

**KEYWORDS:** Soil organic matter; Agroforestry system; Organic system; Sustainability.

**INTRODUCTION:** Cultivation of coffee in conventional systems affect soil organic matter (SOM), decreasing the content of the most labile carbon fractions. As a result, the impoverishment of already weathered soils is usually observed at the Brazilian Cerrado. To reduce this effect, many practices have been proposed. Agroforestry systems are structurally diverse compared to monocrops and improve the use of natural resources by accessing different sources of light, water and nutrients. Organic farming avoids the use of synthetic fertilizers and emphasizes organic inputs for nutrient supply. Humic substances (HS) are the major components of stabilized SOM and its content and chemical characteristics have been used as indicators of soil quality. Humic acids (HA) are the part of the HS formed by an association of hydrophobic compounds stabilized at neutral pH by hydrophobic forces, and fulvic acids (FA) are formed by the association of small hydrophilic molecules with enough acid functional groups to keep fulvic clusters dispersed in solution at any pH (Piccolo, 2002). It has been proposed that the greater participation of hydrophobic fractions (i.e. HA) in agricultural lands represent better chemical and fertility conditions to growing plants. Canelas et al. (2003) associated the highest carbon content in HA and FA fractions ( $C_{HA}/C_{FA}$  ratio) to greater availability of nutrients in a soil under long-term (55 years) of non-burning management of sugar cane. We studied the influence of agroforestry and organic coffee systems, in comparison to conventional plantation, on the humic fractions distribution in an Oxisol from Brazilian Cerrado hy-

pothesizing that the adoption of these systems rapidly increase the  $C_{HA}/C_{FA}$  ratio, with direct impacts on soil fertility.

**MATERIAL AND METHODS:** The experiment was established in 2007 at Embrapa Hortaliças (Brasília – DF). Agroforestry system consisted of *Gliricidia sepium* and coffee plants (*Coffea arabica*). The organic system cultivation used only fertilizers permitted on organic productions. Both received, during the planting, composts produced from castor meal (300 g plant<sup>-1</sup>), lime (2 ton ha<sup>-1</sup>) and magnesium thermophosphate (500 g plant<sup>-1</sup>). Every 6 months, an organic fertilizer based on cattle and chicken manure and castor meal (300 g plant<sup>-1</sup>) was applied. The conventional cultivation received mineral fertilization (NPK) according to soil analysis, mechanical and chemical weed control. Fifteen soil sub-samples (Dystrophic Red-Yellow) were collected to obtain a composite soil sample in each treatment, at 0-0.05, 0.05-0.10 and 0.10-0.20 m depths. Organic matter fractionation was performed according to Guerra and Santos (1999). The soils were submitted to 2 mol L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution which separated the light organic matter (LOM) through density and also solubilized the free fulvic acids (FFA) fractions. Thereafter, a 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH solution (1:20) was used to solubilize the FA and HA. The insoluble residue obtained was called humins (HUM). The HA was separated from the FA through precipitation in acid medium obtained with the addition of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> down to pH 1–1.5. Carbon content in each fraction was determined using dichromatometry. Analysis of the soil pH (measured in water; 1:2.5 ratio), P and K<sup>+</sup> contents (extracted by Mehlich–1 solution), Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup> (KCl 1 mol L<sup>-1</sup>) and total organic carbon (TOC – modified Walkley-Black procedures). All analysis were performed using three replicates as described by EMBRAPA (1997).

**RESULTS AND DISCUSSION:** TOC was higher in the agroforestry system at 0-0.05 m layer (Table 1). Conservation practices as leguminous cover crop improve the plant biomass and contribute to

greater amounts of residues added to the soil. The presence of trees promoted frequent input of organic residues on soil, mimicking natural systems by increasing residues returns and minimizing C removal (Guimarães et al., 2013). In Brazilian Cerrado, meanwhile, carbon mineralization is fast due to the high temperature, rainfall and microbial activity (Kaschuk et al., 2012) and only managements with usual input of residues enable increase in the TOC. In this way, the volume of compounds applied to the organic system was not enough to promote an increase when compared to the conventional system. Conventional system presented the highest TOC at 0.10-0.20 m. Humus fractionation by chemical procedures showed, however, that 88% of the TOC present in that management (0.10-0.20 m layer) was correlated to HUM fraction (Fig. 1), the most recalcitrant carbon form. Using the average of the three depths, the participation of HUM was: conventional (79% of the TOC) > organic (75%) > agroforestry (67%). Furthermore, agroforestry showed the highest LOM content and the average of the three depths showed that 13% of the TOC in the agroforestry was associated with LOM, while to organic and conventional sites this fraction represented 5 and 2%. LOM fraction decrease sharply with deep and no LOM was detected after 0.1 m deep to conventional system (Table 1; Fig. 1). In general, FA content increased from the topsoil to the samples obtained at 0.05-0.10 m and decreased at the 0.10-0.20 m layer, showing a strong dynamic due the solubility of this carbon pool in both alkaline and acid environment. To HA, at the 0-0.05 m layer, only a slight difference was observed between conventional and agroforestry systems. On other hand, organic system was 38 and 15% richer in HA when compared to conventional and agroforestry system, respectively. At 0.10-0.20 m layer, agroforestry and organic systems were, respectively, 150% and 50% richer than the conventional system, demonstrating a clear trend of enrichment in that humic fraction with depth. Relationship between the carbon in the HA and FA fractions ( $C_{HA}/C_{FA}$  ratio) has been associated to the better chemical and fertility environment achieved in soil managements that preserve the SOM. In our study, meanwhile,  $C_{HA}/C_{FA}$  ratio followed the sequence: conventional > agroforestry > organic system (Table 1) but the results pointed to a poor and acid environment in the conventional system (Table 2). Agroforestry and organic systems decreased the soil acidity (pH,  $H+Al$  and  $Al^{3+}$ ) at the 0-0.05 m layer. On conventional system, the exchange complex was

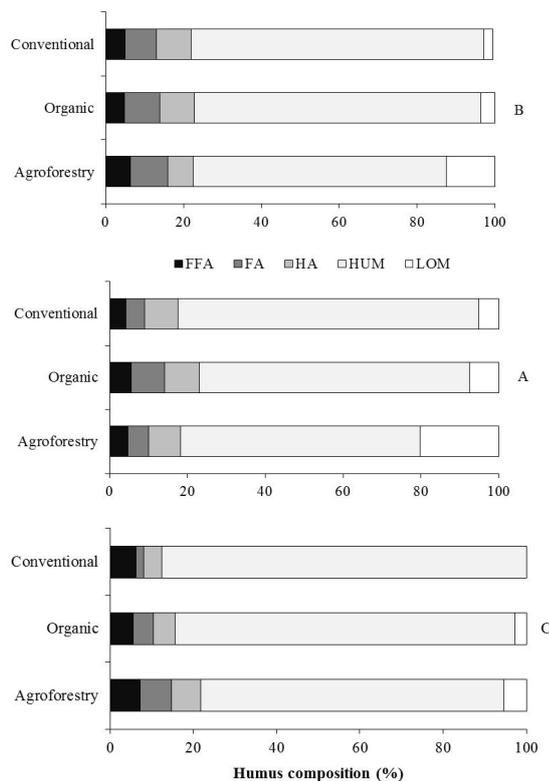
saturated with  $Al^{3+}$  (mean of 15%) and the pH was low, presumably due to the high doses of nitrogenous fertilizers in  $NH_4^+$  form. Conversion of  $NH_4^+$  to nitrate forms is followed by the release of  $H^+$  ions. In fact, conventional system showed the lowest values for pH, sum of bases, base saturation and ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ), whereas agroforestry and organic showed the exchange complex occupied by cations with alkaline character and low acidity, mainly in the top soil. Available P increased in agroforestry systems at the top soil (Table 2). The turnover of P forms accumulated in the vegetal biomass produced in higher amounts by arborous legume species contributed for this increment. Degraded soils re-vegetated with *Acacia mangium* increased the available P in a relatively short time period (3 years) due a combined effect of nutrient cycling and reducing P fixation that occurred because of the higher SOM content (Schiavo et al., 2009). Agroforestry showed a marked decrease of available P in the sample obtained at 0.10-0.20 m probably due to the conversion of part of the inorganic into organic P forms. The converted organic P forms are not reached by the extractor used in the P available analysis (Nelson et al., 1953). Levels of organic P increases considerably in agricultural soils when managements based on the preservation of SOM are adopted (Busato et al., 2005).

**CONCLUSIONS:** In our view,  $C_{HA}/C_{FA}$  ratio need to be carefully considered when used to access the quality of soils and managements in Brazilian Cerrado since, in general, the classical indicators of soil fertility (acidity, base saturation, TOC and nutrients levels) were favorable in the soils under agroforestry and organic management but its  $C_{HA}/C_{FA}$  ratio showed the lowest values. Many works have associated higher  $C_{HA}/C_{FA}$  ratios to greater availability of nutrients and a better chemical environmental to growing plants, but most part of the works used long-term managements, resulting in cumulative larger organic matter inputs. We suggest that the relatively short-term of agroforestry (5 years) or the amounts of organic matter applied to organic systems was sufficient to increase the soil fertility, but not enough to increase the  $C_{HA}/C_{FA}$  ratio. Also, to agroforestry in special, the great LOM participation did not represent an increase in the  $C_{HA}/C_{FA}$  ratio, pointing to a difficulty in increasing the levels of more stabilized fractions of the SOM. The chemical nature of the residues from *Gliricidia* plants need to be deeply explored to clarify the influence of this residue on the humification process.

**Table 1.** Carbon pools in different coffee production systems in the Brazilian Cerrado.

Crop system	Depth	Total C	LOM	C <sub>FFA</sub>	C <sub>HA</sub>	C <sub>FA</sub>	C <sub>HUM</sub>	C <sub>HA</sub> /C <sub>FA</sub>
	m	g kg <sup>-1</sup>						
Conventional	0-0.05	23.0 b	0.8 b	0.6 b	1.3 b	0.7 b	11.7 b	1.9
Organic		22.7 b	1.5 b	1.1 a	1.8 a	1.7 a	13.8 a	1.1
Agroforestry		26.1 a	3.8 a	0.9 ab	1.5 ab	0.9 b	11.5 b	1.7
Conventional	0.05-0.10	22.9 a	0.4 b	1.1 b	1.4 a	1.7 ab	12.0 b	0.8
Organic		20.2 b	1.0 b	1.3 a	2.0 a	2.2 a	20.0 a	0.9
Agroforestry		21.9 ab	1.9 a	1.0 b	1.0 b	1.4 b	10.0 b	0.7
Conventional	0.10-0.20	21.8 a	0.0 c	0.9 b	0.6 b	0.3 b	12.1 b	2.0
Organic		19.4 b	0.5 b	0.9 ab	0.9 a	0.8 a	13.9 a	1.1
Agroforestry		19.4 b	0.9 a	1.2 a	1.5 a	1.2 a	11.5 b	1.3

For each layer, averages followed by same letter in column are not different (Tukey test,  $p < 0.05$ ).



**Figure 1.** Distribution of humidified fractions: 0-0.05 m (A), 0.05-0.010 m (B) and 0.10-0.20 m (C). 100 % = FFA + FA + HA + HUM + LOM, representing, respectively, the carbon content present in the free fulvic acids, fulvic acids, humic acids, humins and low organic matter.

**Table 2.** Soil fertility attributes in different coffee production systems in the Brazilian Cerrado.

Crop system	Dep.	pH	AP <sup>3+</sup>	(H+Al)	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Effective cation exchange capacity (CEC)	CEC (pH 7.0)	SB	P	m
	m	H <sub>2</sub> O					mmol dm <sup>-3</sup>			mg dm <sup>-3</sup>	%
Conv.	0-0.05	5.3 c	4.5 a	80.5 a	18.5 c	5.9 b	28.9 c	104.8 b	24.4 c	18.0 b	15.6 a
Org.		6.4 a	0.0 c	47.9 c	42.0 b	6.6 a	48.6 a	96.4 c	48.6 b	15.0 c	0.0 c
Agrof.		6.0 b	0.5 b	59.0 b	50.5 a	3.5 c	54.5 b	113.0 a	54.0 a	22.9 a	0.9 b
Conv.	0.05-0.10	5.3 c	4.0 a	78.4 a	18.8 c	5.6 a	28.3 c	102.7 a	24.3 c	17.6 a	14.1 a
Org.		6.2 a	0.0 c	48.3 c	40.0 a	2.3 c	42.3 a	90.5 b	42.3 a	7.7 c	0.0 c
Agrof.		5.7 b	1.0 b	65.6 b	33.3 b	3.4 b	37.7 b	102.2 a	36.7 b	12.0 b	2.6 b
Conv.	0.10-0.20	5.4 b	4.0 a	76.3 a	17.3 b	4.4 a	25.7 a	98.0 a	21.7 b	9.4 a	15.6 b
Org.		6.0 a	0.5 b	49.1 c	25.0 a	1.9 b	27.4 a	76.0 c	26.9 a	5.7 b	1.8 c
Agrof.		5.5 b	4.3 a	68.1 b	13.5 c	1.6 c	19.8 b	83.1 b	15.1 c	2.6 c	23.0 a

Sum of bases (SB) = Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup>; Effective cation exchange capacity = SB + AP<sup>3+</sup>; Cation exchange capacity at pH 7.0 (CEC<sub>pH7.0</sub>) = SB + (H + Al<sup>3+</sup>); Aluminum saturation (m) = 100xAl<sup>3+</sup>/t. For each layer, averages followed by same letter in column are not different (Tukey test,  $p < 0.05$ ).

## REFERENCES

- BUSATO, J.G. et al. Fósforo num Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. I - Fracionamento seqüencial. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 29, 935-944, 2005.
- CANELLAS, L.P. et al. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 27, 935-944, 2003.
- CANELLAS, L.P. et al. Soil organic matter and nutrient pools under long-term non-burning management of sugar cane. **European Journal of Soil Science**, v.61, p.375-233, 2010.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo** (2. ed.). Rio de Janeiro, 1997.
- GUERRA, J.G.M.; SANTOS G.A. Métodos químicos e físicos. *In: Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre, 1999.
- GUIMARÃES, D.V. et al. Soil organic matter pools and carbon fractions in soil under different land uses. **Soil & Tillage Research**, v. 126:177-182, 2013.
- KASCHUK, G. et al. Three decades of soil microbial biomass studies in Brazilian ecosystems: Lessons learned about soil quality and indications for improving sustainability. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 42:1-13, 2010.
- NELSON, W. L. et al. The development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability. **Agronomy**, v. 4, 153-158, 1953.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v.75, 57-134, 2002.
- SCHIAVO, J.A. recovery of degraded areas revegetated with *acacia mangium* and *eucalyptus* with special reference to organic matter humification. **Scientia Agricola**, v. 66, 353-360, 2009.



## CARBONO ORGÂNICO NAS FRAÇÕES FÍSICAS E FRACIONAMENTO QUÍMICO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO

LLERME NAVARRO VASQUEZ<sup>1\*</sup>, JOSÉ EDUARDO CORÁ<sup>2\*</sup>, EDSON LUIZ MENDES COUTINHO<sup>3\*</sup>, FELIPE BONDI LIMA<sup>4\*</sup>, MIRIAM NAVARRO VASQUEZ<sup>5\*</sup>

<sup>1</sup> Estudante de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do solo) - UNESP - Campus de Jaboticabal, SP, Bolsista CAPES, llerme\_22@hotmail.com; <sup>2,3</sup> Professores Adjuntos do Depto de Solos e Adu-bos da UNESP - Campus de Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br; <sup>4</sup> Estudante de Graduação, UNESP - Campus de Jaboticabal, SP; <sup>5</sup> Estudante de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Agronomia (Ciência do solo) - UNESP - Campus de Jaboticabal, SP; \* Via de Acesso Prof. Paulo Donato Castellane, s/n, CEP: 14884-900.

**RESUMO:** No presente estudo foram avaliados os teores de carbono (C) orgânico nas frações químicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina) e físicas (particulada e associada aos minerais) sob três sistemas: Pastagem (PAST) com braquiária (*Brachiaria brizantha*), plantio direto com sucessão de soja (*Zea mays L*) e milho (*Zea mays L*) (PDSM), sistema de plantio convencional (PC) e mata nativa (MATA) de um Latosolo Vermelho eutroférico. As amostras do solo foram coletadas em Jaboticabal, São Paulo e preparadas para posterior fracionamento físico e químico. Os resultados indicaram que os diferentes sistemas influenciaram diretamente na quantidade de C orgânico das frações físicas e químicas. O sistema PAST apresentou pronunciada diferença em relação aos demais sistemas estudados, principalmente quanto à concentração de humina (C-HUM), ácidos fúlvicos (C-AF), C orgânico total (COT), particulada (COP) e associada aos minerais (CAOM). A distribuição do COP, COT, C-HUM foram superiores a da COAM, C-AH e C-AF para todos os sistemas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Manejo do solo; matéria orgânica particulada; matéria orgânica associada aos minerais e frações húmicas.

**INTRODUÇÃO:** As matas nativas são consideradas um ecossistema autossustentável, já que se mantém com seus próprios nutrientes num ciclo permanente, além que existe um equilíbrio entre adições e perdas de C orgânico, que preserva a estrutura do solo. O processo de conversão das matas nativas em sistemas de exploração agrícola resulta na redução do C do solo, devido ao aumento das taxas de decomposição da matéria orgânica do solo (MOS), redução das quantidades de material vegetal adicionadas ao solo, além da diferença de qualidade em relação aos resíduos vegetais provenientes de uma floresta nativa. Dessa forma, o equilíbrio do sistema é afetado, de modo que as perdas superam

as adições de C, reduzindo os teores C no solo, além de mudanças em aspectos físico-químicos da MOS. O C pode se encontrar em diferentes frações no solo, mediante o fracionamento físico pode se obter em duas frações: fração particulada (COP, >53mm) ou fração associadas aos minerais (COAM <53mm) (Cambardella & Elliot, 1992). O COP é constituído por resíduos orgânicos em processo inicial de decomposição e, portanto, o COP pode variar rapidamente em função de práticas de manejo do solo e planta, mas esta fração pode ser rapidamente consumida pelos microorganismos do solo devido a maior labilidade (Viera et al., 2007), níveis elevado da fração particulada em um certo manejo pode ser indicativo de aumento de C do solo, devido ao estado de decomposição intermediário entre as fontes de adição do C ao solo e o C humificado da fração particulada (Santos et al., 2011). Segundo Bayer et al. (2004), a fração particulada possui maior sensibilidade na detecção das alterações de práticas de manejo do solo, e tem sido utilizada em pesquisas como um parâmetro de avaliação das práticas de manejo utilizadas. Já a fração do COAM apresenta maior estabilidade, por estar em contato com os minerais do solo e é constituído por substâncias húmicas (SH) (Cambardella & Elliot, 1992), mediante o fracionamento químico podem se obter: ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HUM), definidas com base na solubilidade em meio ácido ou alcalino (Stevenson, 1994). A proporção destas frações no solo pode variar com o manejo do solo, as moléculas dos AF apresentam menor peso e tamanho molecular e possuem maior mobilidade no solo. A HUM apresenta elevada interação com a fração mineral do solo e, tendo como consequência, maior estabilidade do C no solo (Galantini & Rosell, 2006) além da participação na formação e estabilização de agregados na maioria dos solos tropicais (Benites et al., 2003). Os AH contribuem com a maior parte da capacidade de troca de cátions de origem orgânica

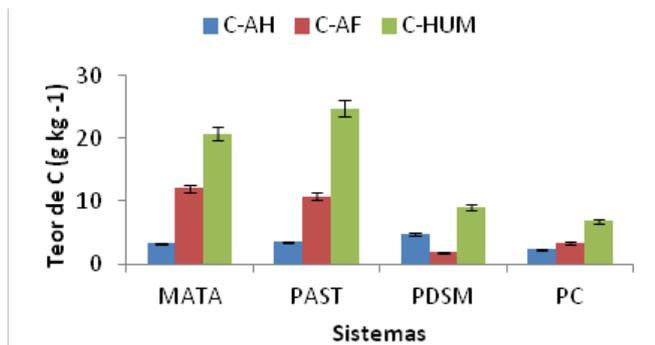
(Benites et al., 2003). O objetivo deste trabalho foi avaliar as quantidades do carbono orgânico nas frações obtidas pelo fracionamento químico e físico de um Latossolo Vermelho eutroférico sob diferentes sistemas.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi conduzido nas áreas da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias - FCAV/Unesp, Jaboticabal, SP, em um Latossolo Vermelho eutroférico, foram avaliadas quatro situações de uso do solo: pastagem (PAST) com *Braquiária brizantha* por 35 anos, manejadas com bovinos, sem controle de lotação, nesta área não há correção da acidez do solo nem adubação; produção de grãos (soja e milho) sob sistema convencional com grade aradora por 35 anos (PC); sistema de plantio direto por 20 anos, após sistema de preparo convencional do solo por 15 anos consecutivos, tendo sucessão soja/milho (PDSM) com adubação nitrogenada ( $N = 150 \text{ Kg ha}^{-1}$ ) e a mata nativa (MATA) área sob fragmentos da vegetação original esta área foi escolhida como referência para comparação das alterações dos atributos estudados. Em cada sistema foram coletadas 30 amostras de solo, na camada de 0-10 cm de profundidade, com auxílio de um trado holandês. As amostras foram secas ao ar, passadas em peneira com abertura de 2 mm e, posteriormente, analisadas quanto: fracionamento físico granulométrico do solo foi realizado separando-se as seguintes frações: particulada (COP,  $> 53 \mu\text{m}$ ) e associada a minerais (COAM,  $< 53 \mu\text{m}$ ), de acordo com metodologia descrita por Cambardella e Elliot (1992). A fração retida na peneira, denominada fração COP foi seca em estufa a  $50^\circ \text{C}$ , moído em gral de porcelana e submetido à análise para a determinação de C (Yeomans & Bremner, 1988). O teor de COAM foi obtido pela diferença entre os teores totais de C do solo e o teor de C da fração particulada. Com esses resultados, calculou-se o percentual de C de cada fração (COP e CAOM) em relação aos teores totais de C do solo. O fracionamento químico das Substâncias Húmicas (SH) foi realizado segundo a técnica da solubilidade diferencial, separando-se os ácidos fúlvicos (AF), os ácidos húmicos (AH) e as húminas (HUM), de acordo com os conceitos de frações húmicas estabelecidos pela Sociedade Internacional de SH (Swift, 1996). O extrator utilizado foi  $\text{NaOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A quantificação do C orgânico total (COT) e dos teores de C nas frações (C-AF, C-AH e C-HUM) foi efetuada segundo Yeomans & Bremner (1988). Em decor-

rência de não haver delineamento experimental, cada situação de manejo do solo, foi considerada como uma amostra casualizada, a comparação das médias das situações de manejo foi realizada por meio do teste t, a 5% de probabilidade.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A PAST superou a MATA quanto aos teores de C-HUM com 63%, porém, observou-se resultado contrário nos C-AF com 33%. O solo sob PAST apresentou maiores teores de C-HUM e C-AF em relação ao sistema com cultivo anual (PDSM e PC) (Figura 1). A PAST foi o sistema que apresentou condição mais similar do solo sob MATA (Figura 1), indicando maior capacidade de recuperação do C orgânico do solo em relação aos demais sistemas, com cultivo de culturas anuais (PDSM e PC). Acredita-se que o sistema radicular das gramíneas sob PAST explora um maior volume de solo em relação às culturas anuais, as quais permanecem por menor período no solo (menor ciclo). Barreto et al. (2008), ao compararem três sistemas de uso em um Latossolo Vermelho-Amarelo em uma microbacia no sul da Bahia (Mata Atlântica nativa, cultivo de cacau e pastagem), observaram que a pastagem proporcionou os maiores teores de C-HUM, fração que predominou entre as substâncias húmicas. Os autores atribuíram os resultados ao efeito das gramíneas que contribuem para elevar e manter os aportes de C no solo, assim como do seu sistema radicular, indicando maior estabilização do C pelo aumento na húmina. Os teores de C-HUM e C-AF sob PDSM e PC foram inferiores àqueles observados no solo sob MATA (Figura 1). Esses resultados indicam que os teores decresceram em 35 anos sob exploração agrícola em relação ao teor de C do solo aos níveis iniciais representados pelos valores de C no solo sob MATA, devido às constantes perturbações do solo, oriundas das práticas de manejo. Para Pôrto et al. (2009), os maiores teores de C orgânico no solo sob vegetação nativa em relação aos sistemas de manejo com cultivos anuais, são atribuídos, principalmente, à ausência de perturbação do solo em condições naturais e também pela maior cobertura do solo proporcionada pela liteira na condição de mata nativa. O sistema sob PC apresentou os menores teores de C-HUM e C-AH em relação aos demais sistemas (Figura 1), cujos valores foram 54% para C-HUM e 18% para C-AH. Resultados explicados pelo maior revolvimento do solo sob PC. O revolvimento do solo promove a maior aeração no ambiente do solo, favorecendo a oxidação da

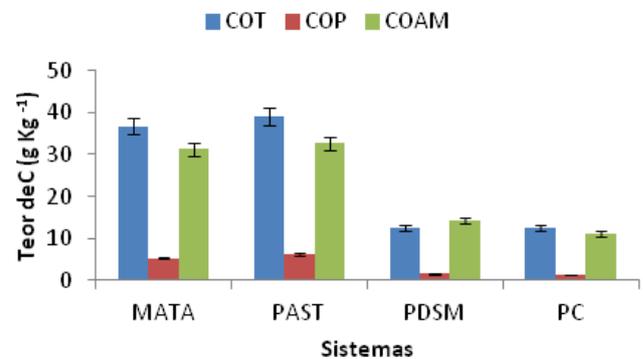
MOS. Além disso, há a ruptura dos agregados do solo com consequente exposição da MOS aos microrganismos decompositores, favorecendo maiores perdas de C. No entanto, os maiores teores de C-AF no PC em relação no PDSM, podem ser atribuídos à transformação das maiores moléculas húmicas, HUM e AH, em AF, em consequência do revolvimento do solo, que pode ter proporcionado a ruptura das SH em moléculas menores.



**Figura 1.** Distribuição do teor de **carbono (C)** nas frações húmicas sob quatro sistemas. MATA: mata nativa, PAST: pastagem, PDSM: sistema de plantio direto com sucessão de soja/milho, C-AH: C orgânico na fração do ácido húmico, C-AF: C orgânico na fração do ácido fúlvico, C-HUM: C orgânico na fração humina. Barras verticais referem-se ao intervalo de confiança de 95%.

Maiores teores de C total, no COP e no COAM foram observados nos solos da PAST e da MATA, seguido do PDSM e PC (Figura 2). O COP em relação ao C orgânico do solo foi maior para a MATA (14,7) e PAST (16,4), quando comparada aos demais sistemas. O COAM foi em média 57,5% maior na MATA e PAST, quando comparada aos sistemas para produção de grãos, indicando maior estabilidade do C do solo na MATA e na PAST. O teor de C total foi 67% menor no PC do solo e 56% menor no PDSM, quando comparados a MATA e PAST. Embora na PAST a diversidade vegetal e a ciclagem de nutrientes sejam bem menores do que na MATA, o teor de C não diferiu da MATA. A PAST oferece uma cobertura permanente e uma alta distribuição radicular, minimizando os efeitos das intempéries climáticas, contribuindo para a manutenção e/ou aumento gradativo do teor de C no solo. Os menores teores de C total e das diferentes frações no PC estão relacionados ao grau de mobilização do solo. Sistemas que sofrem operações agrícolas frequentes, como é o caso do cultivo de culturas anuais em sistemas de PC, apresentam menores teores de C quando comparados a sistemas com menor distúrbio ou com ausência de operações mecanizadas, como

a PAST e MATA, ou mesmo no sistema PDSM. Adicionalmente, sistemas de manejo conservacionistas, que proporcionam cobertura vegetal do solo, favorecem a diminuição da amplitude dos valores de umidade e temperatura da superfície do solo, fatores que atuam diretamente na taxa de degradação dos resíduos e, consequentemente, na dinâmica da MOS. Comparando-se o sistema de PC do solo com o sistema de PDSM, observaram-se maiores teores de COP no PDSM (Figura 2). Esses resultados podem ser explicados pelo fato de que, em sistemas de plantio direto, parte da MOS ainda se encontra em estágio inicial de decomposição, em decorrência do frequente aporte de resíduos vegetais deixados pelas culturas nos sucessivos cultivos.



**Figura 2.** Distribuição do teor de **carbono (C)** nas frações químicas sob quatro sistemas. MATA: mata nativa, PAST: pastagem, PDSM: sistema de plantio direto com sucessão de soja/milho, COT: C orgânico do solo, COP: C orgânico na fração particulada, COAM: C orgânico na fração associada aos minerais. Barras verticais referem-se ao intervalo de confiança de 95%.

**CONCLUSÕES:** Os sistemas avaliados influenciaram na qualidade e na quantidade da MOS, fato este demonstrado pelas variações dos teores do C orgânico nas diferentes frações químicas e físicas. Os teores de C-HUM, C-AH, C-AF, COT, COP, CAOM, apresentaram valores diferenciados em cada sistema, sendo que o sistema PAST apresentou pronunciada diferença dos sistemas com culturas anuais (PDSM e PC), principalmente quanto à concentração de C-HUM, C-AF, COT, COP e CAOM. A PAST apresentou teores de C do solo semelhantes observados na MATA, indicando ser um sistema que preserva o C no solo. O sistema de PDSM recuperou cerca de 30% do C do solo, quando comparado ao PC.

**AGRADECIMENTOS:** À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa ao primeiro autor.

## REFERÊNCIAS

BARRETO, A. C.; FREIRE, M. B. G. S.; NACIF, P. G. S.; ARAÚJO, Q. R.; FREIRE, F. J.; INÁCIO, E. S. B. Fracionamento químico e físico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.4, p.1471-1478, 2008.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; PAVINATO, A. Armazenamento de carbono em frações lábeis de matéria orgânica de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.39, p.677-683, 2004.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado e de baixo custo. Embrapa, Brasília, Brasil. 2003. 7 p. (Comunicado Técnico 16)

CAMBARDELLA, C. A.; ELLIOT, E. T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.777-783, 1992.

GALANTINI, J. A.; ROSELL, R. A. Long-term fertilization effects on soil organic matter quality and dynamics under different production systems in semiarid Pampean soils. **Soil & Tillage Research**, v.87, p.72-79, 2006.

PÔRTO, M. L.; ALVES, J. C.; DINIZ, A. A.; SOUZA, A.P.; SANTOS, D. Indicadores biológicos de qualidade do solo em diferentes sistemas de uso no Brejo Paraibano. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, p. 1011-1017, 2009.

SANTOS, N. Z. D.; DIECKOM, J.; BAYER, C.; MOLIN, R.; FAVARETTO, V.; PAULETTI, V.; PIVA, J. T. Forages, cover crops and related shoot and root additions in no-till rotations to C sequestration in a subtropical ferrasol. **Soil & Tillage Research**, v.111, n.2, p.208-218, 2011.

SWIFT, R.S. Method for extraction of IHSS soil fulvic and humic acids. In: SPARKS, D. L.; PAGE, A. L.; HELMKE, P. A.; LOEPPERT, R. H.; SOLTANPOUR, P. N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C. T. & SUMMER, M. E., eds. *Methods of soil analysis: Chemical methods*. Madison, **Soil Science Society of America Journal**, 1996. Part 3. p.1018-1020.

VIEIRA F. C. B.; BAYER C.; ZANATTA J. A.; DIECKOW J. ; MIELNICZUK J.; HE Z. L. Carbon management index based on physical fractionation of soil organic matter in an Acrisol under long-term no-till cropping systems. **Soil & Tillage Research**, v. 96, n.1-2, p.195-204, 2007.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n.1467-1476, 1988.

## CONTRIBUIÇÃO DA CAMA DE AVIÁRIO NAS EMISSÕES DE CO<sub>2</sub> EM ÁREAS EM FASE DE REABILITAÇÃO APÓS MINERAÇÃO DE BAUXITA

ROGÉRIO SANTANA DA CRUZ<sup>1</sup>, DENER M. DA SILVA OLIVEIRA<sup>2</sup>, GUSTAVO C. V. MAYRINK<sup>1</sup>, JOÃO R. S. ALMEIDA<sup>3</sup>, LUÍS FERNANDO J. ALMEIDA<sup>2</sup>, RAFAEL S. SANTOS<sup>2</sup>, IVO RIBEIRO DA SILVA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Agronomia, estagiário voluntário do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, rogeriobiotec@gmail.com; <sup>2</sup>Eng. Agrônomo, Mestrando do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG; <sup>3</sup>Graduando em Eng. Florestal, estagiário voluntário do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, MG; <sup>4</sup>Professor Associado do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, MG.

**RESUMO:** Os fluxos e a abundância natural do <sup>13</sup>C no CO<sub>2</sub> emitido foram avaliados em áreas mineradas para bauxita, em processo de recuperação com o uso de cama de aviário (CM). Este estudo teve como objetivo determinar a contribuição da CM nas emissões por meio de técnicas isotópicas até 15 dias após a aplicação dos tratamentos. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com 4 repetições. Após a reconfiguração da área, as parcelas receberam aplicação de doses de CM (0, 10, 20, 40 Mg/ha; a lanço), com base no teor de matéria seca, sendo incorporada manualmente. A avaliação das emissões de CO<sub>2</sub> foi realizada em campo, por meio de câmaras estáticas e com o equipamento CRDS. A aplicação da CM aumentou as emissões de CO<sub>2</sub> pelo solo no período em avaliação. Além disso, o efeito *priming*, desencadeado pela aplicação da CM, determinou maior contribuição na emissão de CO<sub>2</sub> nas menores doses de CM. A aplicação de CM em solos, após mineração, apresenta potencial em alterar a dinâmica da matéria orgânica e, conseqüentemente, o fluxo de gases a partir do solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Efeito *priming*, <sup>13</sup>C, gases de efeito estufa, matéria orgânica do solo (MOS).

**INTRODUÇÃO:** A atividade de mineração é uma das principais causas de degradação do solo (Lal e Stewart, 1992). Em particular, a mineração de bauxita exige obrigatoriamente a retirada da vegetação e da camada de solo superficial rica em matéria orgânica e nutrientes (Borges, 2013). Esta alteração drástica modifica as características químicas, físicas e biológicas do solo e não são favoráveis ao estabelecimento e crescimento da vegetação, imprescindível para recuperação da área (Dias et al., 2007). Assim, a recuperação de um sistema degradado tem como um dos princípios restabelecer ao substrato condições

para que possa cumprir os serviços desempenhados pelo solo. Segundo Konzen & Alvarenga (2008), os sistemas agropecuários dão origem a vários tipos de resíduos orgânicos, os quais, se corretamente manejados e utilizados, revertem-se em fornecedores de nutrientes através da adubação orgânica. As práticas de manejo que adicionam carbono orgânico no solo estão entre as mais importantes práticas para restabelecer, manter e melhorar a qualidade do solo (Karlen et al., 1994), proporcionando benefícios devido as melhorias das condições do solo para desenvolvimento das plantas, como maior disponibilidade de nutrientes, aumento da capacidade de troca catiônica (CTC), melhor agregação, maior retenção de água e aumento do C do solo com conseqüente aumento da atividade microbiana (Carneiro et al., 2008). Entretanto, a aplicação de resíduos orgânicos resultantes da produção animal em solos agrícolas tem potencial de alterar a dinâmica da matéria orgânica e, conseqüentemente, o fluxo de gases a partir do solo, com reflexos no balanço e sequestro de carbono do sistema (Sistani et al., 2010). Quantitativamente, O CO<sub>2</sub> é o mais importante gás de efeito estufa (GEE), pois contribui com 50 % do aquecimento global em função das grandes emissões (Bouwman, 1990). A quantificação da emissão de GEE pelo solo através do equipamento *Cavity Ring-Down Spectroscopy* (CRDS) apresenta alta sensibilidade e possibilita determinações de fluxos *in situ*, além de determinar a composição isotópica dos compostos liberados. Esta é uma importante ferramenta no estudo da contribuição de diferentes compartimentos da matéria orgânica do solo (MOS) nas emissões de GEE. Apesar disso, trabalhos que utilizam esta técnica são escassos para avaliar a emissão de gases em solos que recebem resíduos e, no caso de áreas mineradas, inexistentes. Dessa forma, o objetivo do presente trabalho foi avaliar os fluxos de CO<sub>2</sub> em

áreas mineradas para bauxita em processo de recuperação com o uso de cama de aviário (CM) em diferentes doses e, determinar a contribuição da cama de aviário nas emissões de CO<sub>2</sub> por meio de técnicas isotópicas, após a aplicação dos tratamentos e através da técnica de CRDS.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi conduzido em propriedade localizada no município de São Sebastião da Vargem Alegre, na Zona da Mata de Minas Gerais, em área onde houve extração de bauxita, sob concessão da Companhia Brasileira de Alumínio – Votorantim Metais. O solo dominante na região é o Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico típico, de textura argilosa. O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições. Após a reconfiguração da área minerada, esta foi demarcada e as parcelas receberam aplicação de doses de cama de aviário (0, 10, 20, 40 Mg/ha; a lanço), com base no teor de matéria seca. A CM foi incorporada manualmente, juntamente com uma dose de fosfato natural reativo de Bayóvar (2,5 Mg/ha; em linha).

O experimento apresentava 16 parcelas de 12 m<sup>2</sup> cada, espaçadas por corredores de 1 m. A avaliação das emissões de CO<sub>2</sub> foi realizada em campo, logo após a aplicação da CM (1<sup>o</sup> ao 15<sup>o</sup> dias). Estas avaliações foram realizadas por meio de câmaras estáticas de cloreto de polivinil (PVC), com dimensões de 0,25 m de altura e 0,25 m de diâmetro, que consistem de bases fixas de PVC instaladas previamente e caps móveis dotados de septo de borracha na parte superior. Imediatamente após o fechamento das câmaras, foram acopladas aos septos dos caps conexões que estabeleceram um fluxo gasoso entre a câmara e um espectrômetro de cavidade ressonante tipo *ring-down* (CRDS, G2131-i, Picarro, Sunnyvale, CA), que determinava as concentrações de CO<sub>2</sub> no interior da câmara, assim como a razão isotópica do C-CO<sub>2</sub> emitido, durante 10 minutos. Nesta fase, assumiu-se que todo o C emitido para atmosfera era proveniente da (MOS) ou da CM adicionada. Assim, utilizou-se a Equação 1 para determinar a contribuição da CM na respiração do solo:

$$\%CM_i = \left( \frac{\delta O_{2i} - \delta O_{2t}}{\delta M - \delta O_{2t}} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde %CM<sub>i</sub> é a contribuição direta percentual da CM na respiração da parcela *i*; δCO<sub>2i</sub> é a abundância natural do <sup>13</sup>C no CO<sub>2</sub> respirado na parcela *i*; δCO<sub>2t</sub> é a abundância natural do <sup>13</sup>C no CO<sub>2</sub> respirado na parcela testemunha e δCM é a abundância natural do <sup>13</sup>C na cama de aviário. A contribuição do C nativo (MOS) na respiração no solo foi determinada por diferença, considerando-se que existiam apenas duas fontes de C no solo (MOS e CM). A contribuição do efeito *priming* (Equação 2) nas perdas de C nativo (%EP) foi determinada pela diferença entre os fluxos de C-CO<sub>2</sub> provenientes desse compartimento nas parcelas que receberam a CM (CnCO<sub>2i</sub>) e o fluxo total das parcelas testemunha (CO<sub>2t</sub>). Os dados foram tabulados e os desdobramentos das interações foram realizados.

$$\%E = \left( \frac{CnCO_{2i} - O_{2t}}{CnCO_{2i}} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 2)}$$

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Observou-se no presente trabalho, que a aplicação da cama de aviário apresentou efeito expressivo sobre as emissões de CO<sub>2</sub> pelo solo. Conforme os dados apresentados na Tabela 2, temos as contribuições percentuais da CM no efluxo de CO<sub>2</sub>. Observam-se altas emissões decorrentes da decomposição do C presente na CM, principalmente nas maiores doses. Esta contribuição expressiva ficou evidente na dose de 40 Mg/ha de CM, em que o resíduo orgânico aplicado foi responsável por, em média, 93% da emissão de CO<sub>2</sub>. A adição de material orgânico estimula a atividade da microbiota do solo, que além de consumir todo o carbono adicionado, também degradam a matéria orgânica nativa do solo (Bol et al., 2003). Dias et al. (2007) ressaltaram que as quantidades a serem adicionadas de composto orgânico, em áreas degradadas, são significativamente maiores que as comumente utilizadas nos cultivos agrícolas para atingir resultado expressivo, uma vez que estes am-

**Tabela 1.** Características químicas da cama de aviário (CM) e do fosfato natural reativo (FR).

	NT	Na	K	P	Ca	Mg	Cu	Mn	Fe	Zn
	(Kg Mg <sup>-1</sup> )									
CM <sup>1</sup>	21,649	1,652	2,129	17,806	9,152	1,781	0,115	0,969	16,359	0,988
FR	6,600	0,000	1,067	130,067	322,000	3,533	0,000	0,067	0,067	0,067

<sup>1</sup>: Fertilizantes Heringer S.A.

bientes possuem um substrato sem cobertura vegetal e com características físicas e químicas fortemente desfavoráveis. Destacando assim, o forte efeito que terá esta adição de composto orgânico na recuperação de ambientes alterados e, conseqüentemente, nas emissões de gases. Conforme apresentado na Tabela 1, a CM possui uma rica composição química, com quantidades relevantes de macro e micronutrientes para atividade microbiana e qualidade do solo. Sistani et al. (2010) confirma que além das grandes quantidades de C adicionados, a adição de material orgânico à superfície do solo fornece substrato e diversos nutrientes, alterando positivamente o ambiente edáfico, o que pode determinar acréscimos nas trocas entre o sistema solo-atmosfera, com destaque para as perdas de CO<sub>2</sub> pelo processo de respiração do solo. Quando o material orgânico é adicionado ao solo, a microbiota decompõe rapidamente os compostos mais facilmente degradáveis, como ácidos graxos voláteis e outras formas lábeis de C, e nessa fase não há estabilização de carbono, mas praticamente apenas liberação de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e minerais no solo (Six et al., 2000). Ao monitorar o processo de decomposição e liberação de nutrientes, Pitta et al. (2012) inferiu que as maiores taxas de liberação de nutrientes ocorrem nos primeiros dias, sendo acompanhada de proporcional emissão de gases e apresentando efeito residual devido a compostos mais recalcitrantes presentes na CM. Na Tabela 3, são apresentados os valores referentes a contribuição do C nativo na respiração do solo após a aplicação da CM. Fica claro que quanto maior a dose de CM, menor é a contribuição do carbono nativo do solo nas emissões de CO<sub>2</sub>, demonstrando a preferência dos microrganismos por esta fonte em detrimento ao C nativo (Six et al., 2000). Fontaine et al. (2003) descreveu que a baixa qualidade do C nativo do solo limita a quantidade de energia disponível para os microrganismos do solo, e por sua vez, a taxa de mineralização deste carbono. O maior fornecimento de formas lábeis de C e outros nutrientes pode determinar a ocorrência do efeito *priming* (Kuzyakov, 2000). Na Tabela 4, são apresentados os dados com a contribuição do efeito *priming* nas perdas de carbono nativo do solo via CO<sub>2</sub>. Conforme estes dados, as maiores doses de CM causaram menor acréscimo na contribuição para perda de C nativo do solo via CO<sub>2</sub>, por efeito *priming*. Este fato demonstra que onde foram aplicadas maiores quantidades de CM e,

conseqüentemente, mais C, o efeito *priming* demora a começar, ou seja, a microbiota só vai atacar o C nativo (recalcitrante) depois que a CM acabar (forma lábil). Diversos resultados foram reportados na literatura que comprovam este efeito. Em síntese, a microbiota do solo deixa de utilizar substratos mais recalcitrantes como a MOS e passa a utilizar fontes mais lábeis de C, por exemplo, o C proveniente dos resíduos orgânicos com o conseqüente aumento global da atividade microbiana e liberação de CO<sub>2</sub>. Finalmente, ocorre o efeito *priming*, em que a microbiota, mais ativa e em maior população, retoma o consumo do C nativo do solo (Bol et al., 2003; Fangueiro et al., 2007; Fontaine et al., 2007). Nottingham et al. (2009) também sugerem que as evidências apontam que esse efeito, mais do que somente um fenômeno raro, ocorre comumente na maioria dos sistemas solo-planta, devendo ser levado em conta em estudos sobre os efeitos da elevação do CO<sub>2</sub> atmosférico na dinâmica da MOS e o armazenamento de C no solo. No período de avaliação, ficou claro o incremento da depleção δ<sup>13</sup>C com o aumento das doses de CM, evidenciando a maior contribuição da CM nas emissões de CO<sub>2</sub> (Tabela 5). Glasser et al. (2001), estudando a aplicação de lama em solos temperados, afirmou que a quantificação da abundância natural do <sup>13</sup>C é uma ferramenta rápida e eficaz para estimar a incorporação de material orgânico no solo e a sua dinâmica no sistema solo-atmosfera. Matsui (1981) afirma que o CO<sub>2</sub> atmosférico apresenta δ<sup>13</sup>C igual a -8‰, enquanto o carbono fixado por plantas do ciclo fotossintético C3 e C4 tem valores, médios de -28‰ e -12‰, respectivamente. Borges (2013), ao avaliar a contribuição da adubação com cama de aviário, em áreas na fase de reabilitação pós-mineração de bauxita, sobre atributos orgânicos do solo, encontrou valores de abundância natural do isótopo <sup>13</sup>C próximos de -18‰. Estas informações corroboram a alta contribuição das doses de cama de aviário sobre as emissões de CO<sub>2</sub>, conforme apresentado na Tabela 5.

**Tabela 2.** Contribuição total, em percentagem, da cama de aviário nas emissões de CO<sub>2</sub>.

Dose (Mg/ha)	Dias após a aplicação da cama de aviário					
	1	3	5	7	9	15
0	----- 0 -----					
10	49,29	43,65	78,30	74,71	76,78	55,60
20	76,60	87,02	88,87	85,01	85,79	73,32
40	90,24	94,60	91,66	95,65	95,50	92,47

**Tabela 3.** Contribuição do C nativo, em porcentagem, nas emissões de CO<sub>2</sub> do solo.

Dose (Mg/ha)	Dias após a aplicação da cama de aviário					
	1	3	5	7	9	15
0	----- 100 -----					
10	50,71	56,35	21,70	25,29	23,22	44,40
20	23,40	12,98	11,13	14,99	14,21	26,68
40	9,76	5,40	8,34	3,35	4,50	7,53

**Tabela 4.** Contribuição do efeito *priming*, em porcentagem, nas perdas de C nativo do solo via CO<sub>2</sub>

Dose (Mg/ha)	Dias após a aplicação da cama de aviário					
	1	3	5	7	9	15
0	-	-	-	-	-	-
10	18,38	15,47	36,69	50,97	50,53	25,50
20	26,21	32,19	28,60	40,68	34,62	18,91
40	8,95	5,76	4,46	8,00	26,79	18,06

**Tabela 5.** Abundância natural do isótopo <sup>13</sup>C (δ<sup>13</sup>C) do CO<sub>2</sub> emitido (‰).

Dose (Mg/ha)	Dias após a aplicação da cama de aviário					
	1	3	5	7	9	15
0	-11,49	-9,67	-10,24	-9,25	-8,79	-8,75
10	-16,14	-12,86	-14,71	-12,04	-11,99	-12,44
20	-16,28	-13,88	-16,72	-14,46	-15,04	-15,41
40	-19,22	-17,52	-20,05	-19,55	-17,18	-19,06

**CONCLUSÕES:** A aplicação da CM causou incremento direto nas emissões de CO<sub>2</sub> pelo solo no período em avaliação. As maiores doses de CM causaram menor acréscimo na contribuição para perda de C nativo do solo via CO<sub>2</sub>, por efeito *priming*. Estas inferências foram comprovadas através do estudo da abundância natural do isótopo <sup>13</sup>C (δ<sup>13</sup>C). No entanto, a aplicação de CM em solos, após mineração, apresenta potencial em alterar a dinâmica da matéria orgânica e, conseqüentemente, o fluxo de gases a partir do solo.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem a Companhia Brasileira de Alumínio – Votorantim Metais pelo financiamento do projeto e concessão da área de estudo.

## REFERÊNCIAS

BOL, R.; KANDELER, E.; AMELUNG, W.; GLASER, B.; MARX, M. C.; PREEDY, N.; LORENZ, K. Short-term effects of dairy slurry amendment on carbon sequestration and enzyme activities in a temperate grassland. *Soil Biology & Biochemistry*, 35, 1411–1421. 2003.

BORGES, S. R. Qualidade do solo em áreas em recuperação com forrageiras e cafeeiro Pós-mineração de bauxita. 2013. 111 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2013.

BOUWMAN, A.F. Introduction. In: BOUWMAN, A.F., Ed. *Soils and the Greenhouse Effect*. John Wiley & Sons, New York, 1990.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S.; SOARES, A. L. L. Carbono orgânico, nitrogênio total, biomassa e atividade microbiana do solo em duas cronossequências de reabilitação após mineração de bauxita. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 32: 621-632, 2008.

DIAS, L. E.; FRANCO, A. A. Fertilidade do solo e seu manejo em áreas degradadas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; BARROS, N. F.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Eds. *Fertilidade do solo*, Viçosa, MG, Soc. Bras. de Ciência do Solo, 1017 p. 2007.

FANGUEIRO, D.; CHADWICK, D.; DIXON, L.; BOL, R. Quantification of priming and CO<sub>2</sub> emission sources following the application of different slurry particle size fractions to a grassland soil. *Soil Biol. Biochem.* 39: 2608-2620. 2007.

FONTAINE, S.; MERIOTTI, A.; ABBADIE, L. The priming effect of organic matter: a question of microbial competition? *Soil Biology and Biochemistry*, 35: 837-843. 2003.

GLASER, B.; BOL, R.; PREEDY, N.; McTIERNAN, M. C.; AMELUNG, W. Short-term sequestration of slurry-derived carbon and nitrogen in temperate grassland soil as assessed by <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N natural abundance measurements. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 164: 467-474. 2001.

KARLEN, D. L.; WOLLWHAUPT, N. C.; ERBACH, D. C.; BERRY, E. C. SWAN, J. B. Crop residue effects on soil quality following 10-years of no-till. *Soil Till. Residue*, 31: 149-167, 1994.

KONZEN, E. A., ALVARENGA, R. C. Cultura do milho. *Fertilidade de solos. Adubação orgânica*. In: EMBRAPA. V Seminário técnico da cultura de milho. Videira, 2007.



KUZYAKOV, Y., FRIEDEL, J. K.; STAHR, K. Review of mechanisms and quantification of priming effects. *Soil Biol. Biochem.* 32: 1485–1498. 2000.

LAL, R.; STEWART, B. A. Need for land restoration. *Advanced in soil Science.* v. 17, p. 1-11. 1992.

MATSUI, E. Utilização de isótopos estáveis em pesquisas. *SPECTRUM, J. Bras. Ci.* 1(4):73-6, 1981.

NOTTINGHAM, A. T.; GRIFFITHS, H.; CHAMBERLAIN, P. M.; STOTT, A. W.; TANNER, E. V. J. Soil priming by sugar and leaf-litter substrates: A link to microbial groups. *Applied Soil Ecology*, v. 42, p. 183-190, 2009.

PITTA, C. S. R.; ADAMI, P. F.; PELISSARI, A.; ASSMANN, T. S.; FRANCHIN, M. F.; CASSOL, L. C.; SARTOR, L. R. Year-round poultry litter decomposition and N, P, K and Ca release. *R. Bras. Ci. Solo*, 36: 1043-1053, 2012.

SISTANI, K.R., WARREN, J.G., LOVANH, N., HIGGINS, S. Greenhouse gas emissions from swine effluent applied to soil by different methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 74, 429–435. 2010.

SIX, J.; PAUSTIAN, K.; ELLIOTT, E. T.; COMBRINK, C. Soil Structure and Organic Matter: I. Distribution of Aggregate-Size Classes and Aggregate-Associated Carbon *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 681–689, 2000.

## FRAÇÕES OXIDÁVEIS DO CARBONO ORGÂNICO DE LATOSSOLOS SOB PASTAGENS DEGRADADAS EM DIFERENTES AMBIENTES E FACE DE EXPOSIÇÃO AO SOL

DANILO ANDRADE SANTOS<sup>1</sup>, RENATO RIBEIRO PASSOS<sup>2</sup>, LIOVANDO MARCIANO DA COSTA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Estudante de Pós-graduação do Programa de Produção Vegetal, Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, danilo\_as@live.com; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor e Pesquisador do Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal, Centro de Ciência Agrárias Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, renatoribeirypassos@hotmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor e Pesquisador do Programa de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, liovandomc@yahoo.com.br

**RESUMO:** No Brasil são observadas extensas áreas degradadas sob pastagens em função, dentre outros, do manejo inadequado, do relevo acidentado e de deficiências nutricionais do solo. A matéria orgânica possui grande importância na sustentabilidade dos sistemas agrícolas nos trópicos por ser um parâmetro sensível às modificações do ambiente e portanto fundamental em estudo de degradação do solo, sobretudo em solos de clima tropical. Neste sentido foram avaliadas as frações oxidáveis do carbono do solo em latossolos sob pastagens degradadas, em distintas faces de exposição ao sol sob diferentes altitudes na sub-bacia hidrográfica do Rio Alegre. Selecionaram-se pastagens degradadas em diferentes ambientes - denominados Alegre, Café e Celina, segundo sua localização e altitude - e faces de exposição ao sol. Amostras de solo foram coletadas nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm para a quantificação dos graus decrescentes de oxidação do carbono orgânico do solo, dividido em quatro frações (F1, F2, F3 e F4) segundo o grau de oxidação. A face de exposição Leste/Sul do Ambiente Celina apresentou os maiores teores da fração F1 que pode estar relacionado com o clima mais ameno favorecendo o aporte de material orgânico oriundo das raízes das gramíneas. As frações mais recalcitrantes de carbono orgânico (F3 e F4) apresentaram maiores teores na camada de 0-10 cm nos ambientes de maior altitude (Café e Celina). O Ambiente Celina apresentou os maiores os teores de carbono orgânico na fração F3 em todas as camadas avaliadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** áreas degradadas, manejo do solo, matéria orgânica do solo.

**INTRODUÇÃO:** O rápido processo de degradação do solo sob práticas agrícolas no mundo, principalmente nos países de clima tropical em desenvolvimento, despertou a preocupação com sustentabilidade da exploração agrícola (Lal & Pirce, 1991). Nas regiões Sul e Caparaó do Estado

do Espírito Santo definidas no PEDEAG (SEAG, 2008), na qual se encontra a sub-bacia do rio Alegre, os problemas relativos à degradação das pastagens são críticos em razão de alguns fatores, como: relevo acidentado; deficiências nutricionais do solo; ausência ou uso incorreto de práticas de conservação do solo; utilização do fogo como prática cultural; pisoteio excessivo dos animais e manejo inadequado das pastagens, incluindo o superpastejo. A face de exposição ao sol é outro fator que pode afetar o desenvolvimento das pastagens. Geralmente, as pastagens que estão localizadas na face Oeste/Norte, que recebem maior incidência solar, encontram-se mais degradadas em relação às pastagens localizadas na face de exposição Leste/Sul. A matéria orgânica do solo possui grande importância na sustentabilidade dos sistemas agrícolas nos trópicos por ser um parâmetro sensível às modificações do ambiente e, portanto, fundamental em estudo de degradação do solo, sobretudo em solos de clima tropical, onde a mesma participa de processos fundamentais como: estruturação do solo, retenção de água, proteção do solo, fonte de energia para microrganismos, retenção e fornecimento de nutrientes, atividade enzimática e efeito sobre a fisiologia das plantas (Santos et al. 2008, Moreira et al. 2002). Estudos tem demonstrado à existência de relações entre as diferentes frações oxidáveis do carbono do solo com estes processos em que a matéria orgânica participa. Aproveitando o método proposto por Chan et al. (2001). Este autores introduziram uma modificação no método clássico de determinação do C (Walkley & Black 1934) com o objetivo de avaliar diferentes frações de oxidação do C do solo. No método original, o C era determinado por uma única concentração de ácido sulfúrico (12 mol L<sup>-1</sup>). Com a modificação proposta por Chan et al. (2001), foi possível separar quatro frações com graus decrescentes de oxidação, por meio da utilização de concentrações crescentes de ácido sulfúrico. Estas frações foram denomina-

das de F1, F2, F3 e F4. As frações F1 e F2 são as mais oxidáveis, sobretudo a fração F1 que é altamente correlacionada com a fração leve livre da matéria orgânica do solo (Maia et al., 2007). As frações F3 e F4, por sua vez, são mais recalcitrantes sendo então relacionadas a compostos de maior estabilidade química e massa molar. Compostos estes fruto das transformações ocorridas no material orgânico por processos de decomposição e humificação (Stevenson, 1994). O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores das frações oxidáveis do carbono de latossolos sob distintas faces de exposição ao sol e diferentes altitudes, em áreas de pastagens degradadas na sub-bacia hidrográfica do Rio Alegre.

**MATERIAL E MÉTODOS:** A região de estudo está inserida nas regiões definidas no PEDEAG como Sul e Caparaó (SEAG, 2008). Nesta região realizaram-se estudos na sub-bacia hidrográfica do Rio Alegre (SBHRA), localizada no município de Alegre, e inserida na bacia hidrográfica do Rio Itapemirim. Nesta sub-bacia, de acordo com a predominância das formas do relevo, foram separados três pedoambientes: Ambiente "Alegre", delimitado entre 118 e 400 m de altitude; Ambiente "Celina", delimitado entre 400 e 700 m de altitude e Ambiente "Café", delimitado entre 700 e 1242 m de altitude. Em cada pedoambiente foram selecionadas áreas sob pastagens degradadas, de Latossolo Vermelho-Amarelo, em duas faces distintas de exposição ao sol: Leste/Sul e Oeste/Norte. Coletaram-se então amostras de solo nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm com três repetições nas áreas sob pastagem. O material de solo, coletado nas áreas sob pastagens degradadas, foi submetido à secagem ao ar no, sendo parte passado em peneira de 2,0 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). O carbono orgânico total – COT – (Tabela 1) foi quantificado por oxidação da matéria orgânica via úmida com  $K_2Cr_2O_7$  0,167 mol L<sup>-1</sup> em meio sulfúrico (Yeomans & Bremner, 1988).

**Tabela 1.** Valores médios do carbono orgânico total nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm dos latossolos estudados das áreas sob pastagens degradadas na sub-bacia do Rio Alegre.

	Carbono Orgânico Total (g kg <sup>-1</sup> )					
	0-10 cm		10-20 cm		20-40 cm	
	Leste/sul	Oeste/Norte	Leste/sul	Oeste/Norte	Leste/sul	Oeste/Norte
<b>Alegre</b>	13,4	13,6	11,1	9,3	8,6	6,5
<b>Café</b>	13,8	17,6	8,0	16,6	7,8	14,1
<b>Celina</b>	27,0	19,7	24,0	17,2	19,9	15,5

Fonte: Santos et al. (2012)

O método utilizado para o fracionamento do C por graus de oxidação foi adaptado de Chan et al. (2001) por Mendonça & Matos (2005), considerando as condições para solos tropicais. Amostras de 0,5 g de solo foram acondicionadas em frasco erlenmeyer de 250 mL, onde adicionaram-se 10 mL  $K_2Cr_2O_7$  a 0,167 mol L<sup>-1</sup> e quantidades de  $H_2SO_4$  P.A., correspondentes às concentrações de 3, 6 e 9 mol L<sup>-1</sup>. A oxidação foi realizada sem fonte externa de calor e a titulação dos extratos foi feita com uma solução de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  0,4 mol L<sup>-1</sup> (sal de Mohr), utilizando-se como indicador a fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2H_2O$ ), preparada em função da mistura de 1,465 g de indicador com 0,985 g de  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , que foram dissolvidos em 100 mL de água destilada. O fracionamento do C produziu quatro frações, com graus decrescentes de oxidação:

- Fração 1 (F1): C oxidado por  $K_2Cr_2O_7$  em meio ácido de 3 mol L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ .
- Fração 2 (F2): diferença do C oxidado por  $K_2Cr_2O_7$  em meio ácido com 6 e 3 mol L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ .
- Fração 3 (F3): diferença do C oxidado por  $K_2Cr_2O_7$  em meio ácido com 9 e 6 mol L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ .
- Fração 4 (F4): diferença do carbono orgânico total e o carbono oxidado por  $K_2Cr_2O_7$  em meio 9 mol L<sup>-1</sup> de  $H_2SO_4$ .

Os dados foram, então, tabulados e submetidos à análise de variância e quando significativo foi utilizado o teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Percebe-se que os maiores teores da fração F1 na camada superficial (0-10 cm) predomina na face Leste/Sul, sobretudo nos Ambientes Alegre e Celina (Tabela 2). O Ambiente Celina apresentou teores superiores da fração F1, na face Leste/Sul, quando as comparações são feitas entre os Ambientes. Este fato pode estar associado a esse ambiente apresentar maior altitude e clima mais ameno, o que condiciona uma menor oxidação do material orgânico recém-depositado, via raízes das gramíneas presentes, e portando uma maior disponibilidade de resíduos vegetais (fração leve livre da matéria orgânica). Pesquisas com frações oxidáveis do C evidenciam que sistemas que favorecem a frequente adição de material orgânico, tendem a uma maior proporção das frações menos resistentes (Blair et al., 1995; Chan et al., 2001) o que é consistente devido as gramíneas perenes apresentarem maior densidade de raízes e melhor distribuição do sistema radicular no solo

e cujas conseqüentes renovações em função do pastejo provocam também uma maior deposição das raízes nas primeiras camadas do solo. O Ambiente Celina ainda apresenta maiores teores da fração F3 com diferença significativa para todas as camadas avaliadas, superando os Ambientes Alegre e Café (Tabela 3). Em termos relativos, observa-se que a fração F3 representa cerca de 30% do COT no Ambiente Celina, ao passo que nos Ambientes Alegre e Café essa fração representa de 9 a 18% da COT. No Ambiente Café, a fração F4 representou de 44% a 58% da COT, sobretudo nas camadas de 10-20 cm e 20-40 cm da face Oeste/Norte (Tabela 4). Santos et al. (2012) avaliando o estado de degradação destas mesmas pastagens via método da corda (Olszewski et al., 1998), cujo método avalia a cobertura da superfície solo, verificaram que na face Oeste/Norte do Ambiente Café encontra-se a pastagem mais degradada. No entanto é verificado que para este mesmo ambiente, nas duas camadas subsuperficiais avaliadas (10-20 cm e

20-40 cm), os teores da fração F4 são significativamente mais elevados na face Oeste/Norte em relação à face Leste/Sul e que também são significativamente mais elevados quando comparados os Ambientes.

A soma relativa das frações F3 e F4 na camada superficial do Ambiente Alegre representam 52% da COT, contra 62% e 63% para os Ambientes Café e Celina respectivamente. No Ambiente Alegre, onde as variações climáticas são maiores, devido à menor altitude e às temperaturas mais elevadas, principalmente no verão, um maior teor de C das frações oxidáveis mais recalcitrantes é de grande importância, pois além de promoverem melhoria nas condições físicas dos solos estas frações proporcionam uma liberação mais lenta de nutrientes (Loss et al. 2009), haja vista que as mesmas estão relacionadas a compostos quimicamente mais estáveis resultantes dos processos de decomposição e humificação da matéria orgânica do solo (Stevenson, 1994).

**Tabela 2.** Teores médios das frações F1, F2, F3 e F4 nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm dos latossolos estudados das áreas sob pastagens degradadas na sub-bacia do Rio Alegre.

	0-10 cm		10-20 cm		20-40 cm	
	Leste/sul	Oeste/Norte	Leste/sul	Oeste/Norte	Leste/sul	Oeste/Norte
<b>F1 (g kg<sup>-1</sup>)</b>						
<b>Alegre</b>	(44) 5,91 <b>Ab</b>	(27) 3,73 <b>Bc</b>	(34) 3,80 <b>Ab</b>	(32) 3,00 <b>Ab</b>	(40) 3,43 <b>Ab</b>	(42) 2,71 <b>Ab</b>
<b>Café</b>	(31) 4,32 <b>Ac</b>	(27) 4,74 <b>Ab</b>	(39) 3,16 <b>Bb</b>	(28) 4,65 <b>Aa</b>	(32) 2,49 <b>Ab</b>	(23) 3,20 <b>Ab</b>
<b>Celina</b>	(30) 8,21 <b>Aa</b>	(30) 5,88 <b>Ba</b>	(28) 6,73 <b>Aa</b>	(26) 4,41 <b>Ba</b>	(29) 5,75 <b>Aa</b>	(28) 4,41 <b>Ba</b>

Médias seguidas da mesma letra, maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores entre parênteses representam a relação de cada fração (F1, F2, F3 e F4) com o COT (Tabela 1).

**Tabela 3.** Teores médios das frações F1, F2, F3 e F4 nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm dos latossolos estudados das áreas sob pastagens degradadas na sub-bacia do Rio Alegre.

	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm
	<b>F2 (g kg<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Alegre</b>	(11) 1,55 <b>a</b>	(20) 1,07 <b>a</b>	(7) 0,55 <b>b</b>
<b>Café</b>	(10) 1,54 <b>a</b>	(14) 1,75 <b>a</b>	(15) 1,59 <b>a</b>
<b>Celina</b>	(7) 1,53 <b>a</b>	(7) 1,43 <b>a</b>	(2) 0,41 <b>b</b>
<b>F3 (g kg<sup>-1</sup>)</b>			
<b>Alegre</b>	(17) 2,34 <b>b</b>	(11) 1,10 <b>b</b>	(11) 0,82 <b>b</b>
<b>Café</b>	(18) 2,80 <b>b</b>	(9) 1,16 <b>b</b>	(10) 1,13 <b>b</b>
<b>Celina</b>	(30) 6,99 <b>a</b>	(26) 5,37 <b>a</b>	(36) 6,34 <b>a</b>

Médias seguidas da mesma letra, maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores entre parênteses representam a relação de cada fração (F1, F2, F3 e F4) com o COT (Tabela 1).

**Tabela 4.** Teores médios das frações F1, F2, F3 e F4 nas profundidades de 0-10, 10-20 e 20-40 cm dos latossolos estudados das áreas sob pastagens degradadas na sub-bacia do Rio Alegre.

	0-10 cm	10-20 cm		20-40 cm	
		Leste/sul	Oeste/Norte	Leste/sul	Oeste/Norte
<b>F4 (g kg<sup>-1</sup>)</b>					
<b>Alegre</b>	(35) 4,79 <b>b</b>	(50) 5,54 <b>Ab</b>	(40) 3,77 <b>Ac</b>	(41) 3,56 <b>Ab</b>	(47) 3,07 <b>Ac</b>
<b>Café</b>	(44) 6,88 <b>ab</b>	(48) 3,89 <b>Bc</b>	(50) 8,32 <b>Aa</b>	(52) 4,05 <b>Bb</b>	(58) 8,22 <b>Aa</b>
<b>Celina</b>	(33) 7,75 <b>a</b>	(41) 9,94 <b>Aa</b>	(38) 6,55 <b>Bb</b>	(35) 7,04 <b>Aa</b>	(30) 4,72 <b>Bb</b>

Médias seguidas da mesma letra, maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5%. Valores entre parênteses representam a relação de cada fração (F1, F2, F3 e F4) com o COT (Tabela 1).



**CONCLUSÕES:** A face de exposição Leste/Sul do Ambiente Celina apresentou os maiores teores da fração F1 que pode estar relacionado com o clima mais ameno favorecendo o aporte de material orgânico oriundo das raízes das gramíneas e que configuram frações mais lábeis da matéria orgânica do solo.

As frações mais recalcitrantes de carbono orgânico (F3 e F4) apresentaram maiores teores na camada de 0-10 cm nos ambientes de maior altitude (Café e Celina).

O Ambiente Celina apresentou os maiores os teores de carbono orgânico na fração F3 em todas as camadas avaliadas.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq, pelo auxílio financeiro na execução do projeto. Ao DPS/UFV e ao CCA-UFES pela disponibilização dos laboratórios e equipamentos para realização deste estudo.

## REFERÊNCIAS

BLAIR, G.J.; LEFROY, R.D.B. & LISLE, L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. **Austr. J. Agric. Res.**, 46:1459-1466, 1995.

CHAN, K.Y.; BOWMAN, A. & OATES, A. Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an Oxic Paleustalf under different pasture ley. **Soil Sci.**, 166:61-67, 2001

LAL, R.; PIRCE, F.J. The vanishing resource. In: LAL, R.; PIRCE, F.J., (Eds.). **Soil management for sustainability**. Ankeny, Soil and Water Conservation Society, 1991. p.1-5.

LOSS, Arcângelo et al . Frações oxidáveis do carbono orgânico em Argissolo Vermelho-Amarelo sob sistema de aleias. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 33, p. 867-874, 2009.

MENDONÇA, E.S. & MATOS, E.S. **Matéria orgânica do solo; métodos de análises**. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2005. 107 p.

MOREIRA, Fátima M. S.; SIQUEIRA, José Oswaldo. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras, MG: UFLA, 2002. 626 p.

OLSZEWSKI, N.; BRAGA, A.P.; COSTA, L.M.; SILVA, H.R.F. Proposição de metodologia para avaliação da degradação de pastagens em propriedades rurais. In: Reunião Brasileira de Manejo e Conservação do Solo – Agricultura e sustentabilidade no Semi-Árido, 12. Fortaleza, 1998. **Anais**. Fortaleza: SBCS, 1998. p.256-257.

SANTOS, D. A.; PASSOS, R. R.; COSTA, L. M.; ASSIS, I. R.; ANDRADE, F. V. Cobertura do solo e níveis de degradação de pastagens, obtidos por indicadores visuais e pelo método da corda, em diferentes ambientes e faces de exposição ao sol. In: FertBio 2012, 2012, Macaíó. **Anais FertBio 2012**, 2012a.

SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P. & CAMARGO, F.A.O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica do solo - ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2.ed. Porto Alegre, Metrópole, 2008. 636 p.

SEAG. Secretaria de Estado da Agricultura, Abastecimento, Aquicultura e Pesca. **Plano Estratégico de Desenvolvimento da Agricultura Capixaba: novo PEDEAG 2007-2025 / Secretaria de Estado da Agricultura, Abastecimento, Aquicultura e Pesca**. – Vitória : SEAG, 2008. 284 p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. New York, J. Willey, 1994. 456p

WALKLEY, A. & BLACK, J.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic titration method. **Soil Sci.**, 37:29-38, 1934.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 19:1467-1476, 1988.

## CARBONO E DENSIDADE DO SOLO EM UMA CRONOSEQUÊNCIA DE CANAVIAIS CULTIVADO EM SISTEMA ORGÂNICO

LURDINEIDE DE ARAÚJO BARBOSA BORGES<sup>1</sup>, IVAN GOMES DOS SANTOS<sup>2</sup>, ROGÉRIO AUGUSTO BREMM SOARES<sup>3</sup>, PAULO MARÇAL FERNANDES<sup>4</sup>, BEATA EMÖKE MADARI<sup>5</sup>, MELLISSA ANANIAS SOLER DA SILVA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda do Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Solo e Água, Universidade Federal de Goiás, lurdiufg@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Técnico Agrícola, Coordenador de Pesquisa, Jalles Machado S/A. Goianésia –GO, ivan.gomes@jallesmachadosa.com.br; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Coordenador de Pesquisa, Jalles Machado S/A. Goianésia, GO, 4 Engenheiro Agrônomo, Dr. em Entomologia, professor da Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, pmarcal@terra.com.br; <sup>4</sup>Engenheira Agrônoma, Ph.D. em Ciência do Solo, pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; mellissa.soler@embrapa.br

**RESUMO:** O Brasil é um dos principais fornecedores de produtos agrícolas primários. A expansão da produção se deve à exploração dos solos do Cerrado brasileiro. Atualmente o país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. Nos últimos anos a expansão da cultura ocorreu principalmente na região centro-oeste, onde predomina o bioma Cerrado. O sistema de cultivo orgânico vem despontando como uma interessante alternativa como meio de promover a sustentabilidade da produção de cana-de-açúcar no bioma Cerrado, preservar o meio ambiente e reduzir a contaminação dos alimentos e em especial, dos trabalhadores rurais. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do cultivo orgânico da cana-de-açúcar sobre a densidade do solo e os estoques de carbono. Amostras de terra de áreas cultivadas com cana-de-açúcar há 0, 2, e 10 anos na região de Goianésia-GO, foram analisadas quanto à densidade do solo (Ds) e o teor de carbono (C) com o objetivo de quantificar o estoque de C e as alterações devidas a mudança no cultivo da cana de convencional sem queima para orgânico. A densidade do solo diminuiu ao longo do uso do solo com o cultivo orgânico da cana-de-açúcar, enquanto o conteúdo de C aumentou ao longo do tempo. O efeito do cultivo orgânico sobre a Ds ocorreu até a camada de 30-40 cm. Na camada de 0-5 cm os valores reduziram na seguinte magnitude: 1,67 g cm<sup>-3</sup>, 1,26 g cm<sup>-3</sup> e 1,22 g cm<sup>-3</sup> para as áreas Org.0, Org.2 e Org.10, respectivamente e na camada 30-40 cm: 1,60 g cm<sup>-3</sup>, 1,33 g cm<sup>-3</sup> e 1,32 g cm<sup>-3</sup>. Após 2 e 10 anos de cultivo orgânico da cana-de-açúcar o estoque de carbono aumentou com 12,594 e 31,258 Mg ha<sup>-1</sup> na camada superficial do solo 0-30 cm e com 20,768 e 51,147 Mg ha<sup>-1</sup> numa camada de 0-100 cm, em comparação com o cultivo convencional sem queima.

**PALAVRAS-CHAVE:** matéria orgânica, estoque de carbono, agroecologia

**INTRODUÇÃO:** O Brasil emerge mundialmente como principal fornecedor de produtos agrícolas primários. A expansão da produção se deve à exploração dos solos do Cerrado brasileiro (Rada, 2013). Atualmente, o país é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar. A cultura se distribui nas diversas regiões, mas nos últimos anos, a expansão da cultura tem ocorrido principalmente na região centro-oeste (Conab, 2013), em solos onde prevalece o bioma Cerrado. Nessa região predominam os Latossolos, geralmente ácidos e com baixa fertilidade natural, mas por o terreno ser relativamente plano, favorece a mecanização agrícola e o cultivo em larga escala. O cultivo intensivo resulta em degradação desses solos. O intensivo uso da mecanização associado ao preparo do solo, tratos culturais e colheita da cana-de-açúcar, resulta em compactação do solo (Souza et al., 2005). As técnicas normalmente empregadas no sistema de cultivo convencional tem resultado em redução da matéria orgânica e dos estoques de carbono (Souza et al., 2012). Em razão dos problemas causados ao meio ambiente, a preocupação com a extinção dos recursos não renováveis, a contaminação dos alimentos e dos trabalhadores rurais, há uma demanda crescente no Brasil e no exterior, por sistemas de cultivo que se atente para a questão ecológica, econômica e social (Willer & Yussefi, 2007; Santos et al., 2012). De acordo com a lei nº. 10.831 de 23 de dezembro de 2003, o sistema de cultivo orgânico é todo aquele em que se adotam técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivos a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não renovável, empregando sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao

uso de materiais sintéticos. O sistema de cultivo orgânico pode ser uma interessante alternativa como meio de promover a sustentabilidade da produção da cana-de-açúcar no bioma Cerrado, preservar o meio ambiente e reduzir a contaminação dos alimentos. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito do cultivo orgânico da cana-de-açúcar sobre a densidade do solo e os estoques de carbono em plantações comerciais.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi conduzido em um Latossolo Vermelho cultivado com cana-de-açúcar pertencentes à empresa Jalles Machado S/A., localizada em Goianésia-GO, a 15°10'S de latitude e 49°15'W de longitude e 640 m de altitude. Estudou-se a seguinte cronosequência de áreas cultivadas com cana-de-açúcar em sistema orgânico: Org.0 – área cultivada em sistema convencional, representando o início de cultivo orgânico; Org.2 – área cultivada há dois anos no sistema orgânico; Org.2Q – área cultivada há dois anos no sistema orgânico com uma queima acidental; Org.10 – área cultivada no sistema orgânico há dez anos; Org.10SR – área cultivada há dez anos no sistema orgânico e sem reformar o canal durante todo esse período. A amostragem de solo foi realizada considerando um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos (áreas) e cinco repetições. Foram coletadas amostras de solo em cinco trincheiras em cada área, avaliando as camadas 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. Para a quantificação dos teores de carbono total foram coletadas amostras de solo nas trincheiras e também num raio de 50 m no entorno. A análise do carbono orgânico total foi realizada por combustão via seca, em analisador elementar de CHN (Modelo PE 2400, Série II CHNS/O, PerkinElmer, Norwalk, (USA), da Embrapa Arroz e Feijão, utilizando-se aproximadamente 10 mg de material previamente macerado e peneirado, em peneira de 0,149 mm. A digestão do material foi feita em câmara de combustão fechada a 900 °C. Os estoques de carbono foram calculados usando os dados da densidade do solo apresentados na Tabela 1, para calcular a massa de solo equivalente para uma mesma profundidade de acordo com (Sisti et al., 2004) e os valores médios (três repetições) da densidade do solo de uma área de Cerrado nativo que foi utilizado como referência.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Houve efeito significativo dos sistemas de cultivo e também das

profundidades sobre a Ds e a interação sistemas de cultivo x profundidade foi significativa. De acordo com os dados observados na Tabela 1, a Ds diminuiu ao longo do uso do solo com cultivo orgânico da cana-de-açúcar. Em todas as camadas estudadas as áreas cultivadas em sistema orgânico há mais tempo apresentou Ds menor. A redução pode ter ocorrido em função do maior teor de matéria orgânica nas áreas cultivadas há mais tempo no sistema orgânico. Segundo (Usda-Nrcs, 1996) a matéria orgânica promove a agregação das partículas de solo, aumenta a porosidade e resulta em redução da densidade do solo.

**Tabela 1.** Densidade do solo (Ds) g cm<sup>-3</sup> nas respectivas camadas de um Latossolo Vermelho de uma cronosequência de canaviais cultivado em sistema orgânico, em Goianésia – GO.

Camadas do solo (cm)	Tempo de cultivo orgânico					CV(%)
	Org.0	Org.2	Org.2Q	Org.10	Org.10 SR*	
0-5	1,67 aA	1,26 bBCD	1,26 bBC	1,22 bBC	1,31 bA	7,0
5-10	1,62 aA	1,36 bAB	1,34 bABC	1,19 bCD	1,35 bA	7,1
10-20	1,69 aA	1,41 bA	1,44 bA	1,41 bA	1,38 bA	5,5
20-30	1,64 aA	1,37 bAB	1,40 bAB	1,31 bAB	1,39 bA	7,8
30-40	1,60 aA	1,33 bABC	1,40 bAB	1,32 bAB	1,39 bA	5,6
40-60	1,41 aB	1,24 bCDE	1,28 abABC	1,18 bCD	1,45 aA	6,7
60-80	1,38 abB	1,16 cDE	1,24 bcBC	1,20 cCD	1,42 aA	5,6
80-100	1,33 abB	1,13 cE	1,21 bcC	1,10 cD	1,42 aA	6,1

Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na coluna e minúscula nas linhas não diferem estatisticamente pelo teste Tukey (p < 0,05). \*Área há dez anos sob cultivo orgânico sem reformas do canal neste período.

A área Org.0 é uma área onde a cana foi cultivada no sistema de cultivo convencional e representa o início do sistema de cultivo orgânico. Em todas as profundidades estudadas os valores da Ds na área Org.0 foram significativamente maiores que nas áreas Org.2 e Org.10. Na área Org.0 os maiores valores para a Ds foram observados nas camadas mais superficiais, ou seja, nas camadas 0-5 até a camada 30-40 cm. Na área Org.2 a Ds não diferiu da Org.10 mostrando que dois anos de cultivo orgânico foi suficiente para reduzir a densidade do solo. O efeito do cultivo orgânico da cana sobre a Ds ocorreu até a camada de 30-40 cm. Foi observado que o cultivo orgânico reduziu a Ds a partir das camadas mais superficiais até a camada 30-40 cm. Fato que pode ser evidenciado ao constatar que na área Org.0 o maior valor foi observado nas camadas 5-10, 10-20, 20-30 e 30-40 cm, mostrando que houve uma redução de 24,5% no valor da Ds nos cinco primeiros centímetros do perfil do solo (camada 0-5 cm) e alcançou redução de 10 cm na área Org.10 com redução de 26,9% na camada 0-5 cm e 26,5% na camada de 5-10 cm. Com relação aos esto-

ques de carbono verificou-se que a área Org.0 foi a área que apresentou o menor estoque de carbono, considerando o estoque acumulado a partir da profundidade de 0-5 cm até a profundidade de 0-100 cm (Tabela 2). A área Org.2 apresentou valores de estoque de carbono intermediário entre as áreas Org.0 e Org.10. A área que é cultivada em sistema orgânico há mais tempo (Org.10) foi a que apresentou os maiores estoques de carbono, em todos os níveis de profundidades estudados, conforme se verifica na Tabela 2. Na camada de 0-100 cm houve aumento de 23,75% no estoque de carbono na área Org.2 quando comparado com a área Org.0. O aumento foi ainda maior, 58,51%, na área Org.10 em relação à área Org.0. Os dados mostram que há uma tendência de aumento no estoque de carbono conforme aumenta o tempo que as áreas são cultivadas no sistema orgânico. Com relação à área Org.10SR o estoque de carbono não diferiu daquela que tem o mesmo tempo de cultivo orgânico, mas que reforma o canavial regularmente (Org.10). Os dados mostram que o revolvimento do solo durante as reformas do canavial não provocou redução nos estoques de carbono. Segundo Boddey et al. (2012) o revolvimento do solo com arado, grade e subsolador estimulam a degradação da matéria orgânica do solo e a liberação do carbono no solo na forma de CO<sub>2</sub>. Que isso não aconteceu nas áreas aqui estudadas se deve, provavelmente, ao fato de haver maior produção de biomassa e maior reciclagem da matéria orgânica na área Org.10, que pode ter compensado o efeito das perdas de carbono.

**Tabela 2.** Estoque de carbono em um Latossolo Vermelho de uma cronosequência de canavial cultivado em sistema orgânico, em Goianésia – GO.

Profundidade (cm)	Tempo de cultivo orgânico					CV(%)
	Org.0	Org.2	Org.2Q	Org.10	Org.10 SR*	
	Estoque de carbono Total no solo (Mg ha <sup>-1</sup> )					
0-5	6,599 c	8,441 bc	7,366 c	13,508 a	11,538 ab	20,4
0-10	13,024 c	16,633 bc	13,979 c	25,400 a	21,952 ab	18,1
0-20	26,694 c	35,352 bc	29,156 c	50,463 a	43,789 ab	16,8
0-30	39,341 c	51,953 bc	42,803 c	70,559 a	60,240 ab	14,5
0-40	50,942 c	65,502 bc	53,945 c	86,549 a	73,447 ab	13,2
0-60	67,384 c	84,375 bc	69,438 c	107,536 a	91,259 ab	12,1
0-80	78,963 c	97,195 bc	80,173 c	124,002 a	104,790 ab	12,0
0-100	87,409 c	108,172 bc	88,993 c	138,556 a	117,196 ab	12,9

Estoques de Carbono Total no solo (Mg ha<sup>-1</sup>) nas respectivas camadas de solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem estatisticamente pelo teste Tukey (p < 0,05). Valores representam média de cinco repetições. Org.0 - área cultivada em sistema convencional, representando o início do sistema de cultivo orgânico; Org.2 - área cultivada há dois anos no sistema orgânico; Org.2Q - área cultivada há dois anos no sistema orgânico, onde ocorreu uma queima acidental; Org.10 - área cultivada há dez anos no sistema orgânico; Org.10 SR - área cultivada no sistema orgânico há dez anos onde há 12 anos não ocorre reforma do canavial.

A diferença nos valores dos estoques de carbono entre as áreas cultivadas com a cana aumentou conforme aumentou a profundidade. Se considerar o estoque de C acumulado até a profundidade de 30 cm a diferença entre a área Org.0 e as áreas Org.2 e Org.10 são de 12,612 e 31,258 Mg C ha<sup>-1</sup>, respectivamente. A diferença é maior quando considera o estoque de C acumulado até 100 cm de profundidade, sendo 20,763 e 51,147 Mg C ha<sup>-1</sup> para as áreas Org.2 e Org.10, respectivamente. A adição de vinhaça na área orgânica poderia ser um dos fatores responsáveis pelo aumento dos estoques de C nessa área. Canellas et al. (2007), entretanto, verificaram que a adição de vinhaça durante 35 anos ao canavial não estimulou significativamente aumento da matéria orgânica armazenada. Os autores sugerem que o material orgânico adicionado ao solo evolui muito rápido. Sendo decomposto pela biota do solo, e perdido para a atmosfera na forma de CO<sub>2</sub>. A queima acidental que ocorreu na área Org.2Q também não alterou o estoque de carbono no solo, conforme se verifica na Tabela 2, onde os valores obtidos na área Org.2 não diferiram significativamente daqueles observados na área com queima (Org.2Q). Rossia et al. (2013) estudando as alterações químicas de uma cronosequência de canaviais com queima prévia da palhada concluíram que os estoques de carbono na profundidade de 0-10 cm foi menor nas áreas sujeitas à queima por um e cinco anos. Contudo, nas camadas mais profundas, até 60 cm, os maiores estoques de C foram encontrados na área sujeita à queima por apenas um ano.

**CONCLUSÕES:** O efeito do cultivo orgânico sobre a Ds ocorreu até a camada de 30-40 cm. Na camada de 0-5 cm os valores reduziram na seguinte magnitude: 1,67 g cm<sup>-3</sup>, 1,26 g cm<sup>-3</sup> e 1,22 g cm<sup>-3</sup> para as áreas Org.0, Org.2 e Org.10, respectivamente. Na camada 30-40 cm a Ds foi 1,60 g cm<sup>-3</sup>, 1,33 g cm<sup>-3</sup> e 1,32 g cm<sup>-3</sup>, para os mesmos tratamentos. Após 2 e 10 anos de cultivo orgânico da cana-de-açúcar o estoque de carbono aumentou com 12,594 e 31,258 Mg ha<sup>-1</sup> na camada superficial do solo (0-30 cm) e com 20,768 e 51,147 Mg ha<sup>-1</sup> até a camada de 0-100 cm, respectivamente.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq, pela bolsa de doutorado concedida ao primeiro autor. À Empresa Jalles Machado pelo financiamento do projeto, disponibilização das áreas e assistência técnica na coleta das amostras de solo. À Em-

brapa Arroz e Feijão pelo apoio na nas análises laboratoriais e orientação do trabalho.

## REFERÊNCIAS

BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; JANTALIA, C. P.; MATIN-NETO, L.; MADARI, B. E.; MILORI, D. M. B. P.; MACHADO, P. L. O. D. A. Estoques de carbono nos solos do Brasil - Quantidade e Mecanismos de acúmulo e preservação. In: LIMA, M. A.; BODDEY, R. M.; ALVES, B. J. R.; MACHADO, P. L. O. D. A.; URQUIAGA, S. (Ed.). **Estoques de carbono e emissões de gases de efeito estufa na agropecuária brasileira**. 1ª ed., 2012. p. 347.

CANELLAS, L. P.; BALDOTTO, M. A.; BUSATO, J. G.; MARCIANO, C. R.; MENEZES, S. C.; SILVA, N. M. D.; RUMJANEK, V. M.; VELLOSO, A. C. X.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. ESTOQUE E QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DE UM SOLO CULTIVADO COM CANA-DE-AÇÚCAR POR LONGO TEMPO. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 2, p. 331-340, 2007.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento de safra brasileira: cana-de-açúcar**, Primeiro levantamento - Abr. 2013, p. 19, 2013.

RADA, N. Assessing Brazil's Cerrado agricultural miracle. **Food Policy**, v. 38, p. 146-155, 2013.

ROSSIA, C. Q.; PEREIRAB, M. G.; LOSSC, A.; GAZOLLAD, P. R.; PERINE, A.; ANJOS, L. H. C. Changes in soil C and N distribution assessed by natural <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N abundance in a chronosequence of sugarcane crops managed with pre-harvest burning in a Cerrado area of Goiás, Brazil. **Agriculture Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 170, p. 36-44, 2013.

SANTOS, J. O.; SANTOS, R. M. S.; BORGES, M. G. B.; FERREIRA, R. T. F. V.; SALGADO, A. B.; SEGUNDO, O. A. S. A Evolução da Agricultura Orgânica. **REVISTA BRASILEIRA DE GESTÃO AMBIENTAL**, Pombal - PB, v. 6, n. 1, p. 35-41, 2012.

SISTI, C. P. J.; SANTOS, H. P.; KOHHANN, R.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Change in carbon and nitrogen stocks in soil under 13 years of conventional or zero tillage in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 76, n. 1, p. 39-58, 2004.

SOUZA, R. A.; TELLES, T. S.; MACHADO, W.; HUNGRIA, M.; TAVARES-FILHO, J.; GUIMARÃES, M. F. Effects of sugarcane harvesting with burning on the chemical and microbiological properties of the soil. **Agriculture Ecosystems and Environment**, Amesterdam, v. 155, p. 1-6, 2012.

SOUZA, Z. M. D.; PRADO, R. D. M.; PAIXÃO, A. C. S.; CESARIN, L. G. Sistemas de colheita e manejo da palhada de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 3, p. 271-278, 2005.

USDA-NRCS. Soil Quality Resource Concerns: Compaction. **Soil Quality Institute**, 1996. Disponível em: <[http://soils.usda.gov/sqi/publications/files/sq\\_nin\\_1.pdf](http://soils.usda.gov/sqi/publications/files/sq_nin_1.pdf)>. Acesso em: 01 abril 2013.

WILLER, H.; YUSSEFI, M. **The world of organic agriculture: statistics and emerging trends**. Bonn: International Federation of Organic Agriculture Movements. 2007. Disponível em: <Erro! A referência de hiperlink não é válida.>. Acesso em: 21 mai 2013.

## DISTRIBUIÇÃO DOS FLUXOS DE N<sub>2</sub>O AO LONGO DO DIA EM LATOSSOLO VERMELHO NO CERRADO

RUBIA SANTOS CORRÊA<sup>1</sup>, JOÃO CARLOS MEDEIROS<sup>2</sup>, BEATA EMÖKE MADARI<sup>3</sup>, GLAUCILENE DUARTE CARVALHO<sup>4</sup>, ADRIANA RODOLFO DA COSTA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Mestranda da Universidade Federal de Goiás, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, rubiascorreagyn@hotmail.com; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Pós-doutorando, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, medeiros.jc@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; <sup>4</sup>Engenheira Agrônoma, Doutoranda da Universidade Federal de Goiás, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, glaucilene\_agro@yahoo.com.br; <sup>5</sup>Engenheira Agrônoma, Doutoranda da Universidade de Brasília, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, adriana\_rodolfo@yahoo.com.br

**RESUMO:** Os fluxos de N<sub>2</sub>O oriundos do solo estão entre os mais relevantes para os cálculos das emissões dos GEE. A quantificação das emissões desses gases pelo solo em longos períodos normalmente são realizadas extrapolando-se as emissões mensuradas em uma coleta para todo um período homogêneo. Contudo, para a condição de Cerrado brasileiro, não há trabalhos que faz referência ao melhor horário para a amostragem desses gases. Os objetivos do trabalho consistiram em determinar o horário que melhor representa o fluxo médio diário de N<sub>2</sub>O em um Latossolo Vermelho cultivado com pastagem na região do Cerrado, verificar qual o tempo máximo antes da saturação deste gás no interior da câmara estática utilizada e comparar o comportamento dos fluxos obtidos por esse método com um método micrometeorológico (gradiente de fluxo). Valores observados nos fluxos mostram haver comportamentos similares entre as duas técnicas testadas. Nas condições do Cerrado, para a amostragem dos gases um horário adequado à rotina de coleta e que representa o fluxo médio diário é em torno das 10h.

**PALAVRAS-CHAVE:** Gases de efeito estufa, câmaras estáticas, gradiente de fluxo, linearidade, fluxos diários.

**INTRODUÇÃO:** Nos estudos sobre mudanças climáticas são indispensáveis metodologias que estimem as emissões dos gases de efeito estufa (GEE), sendo o método da câmara estática fechada amplamente utilizado para medir fluxos de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e a amostragem manual o procedimento mais comum (Ball et al., 1999). Outros sistemas, até mais avançados, também são utilizados para a mesma finalidade, como o uso de bombas de vácuo ou de sistema de monitoramento de fluxos, conhecidos como métodos micrometeorológicos que possuem a vantagem do monitoramento dos fluxos em tempo real (Jones et al., 2011). A câmara estática funciona

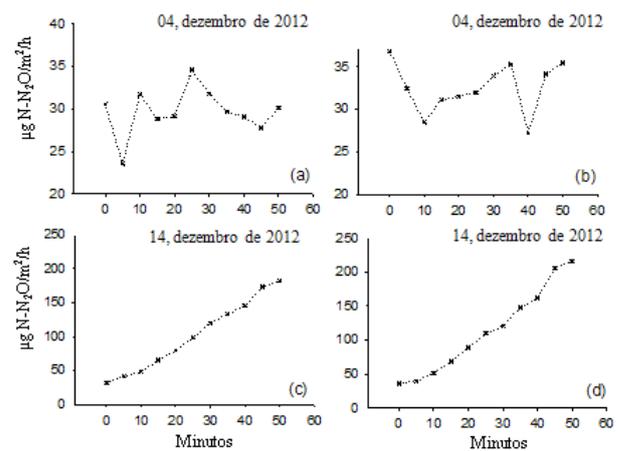
como um recipiente de ar na interface solo-atmosfera sendo utilizada para determinar as emissões de um gás específico, e, permite quantificar variações entre diferentes locais e/ou tipo de uso do solo. A cada medição, a área efetivamente amostrada é geralmente igual ou menor que 1m<sup>2</sup>, e as medidas raramente são realizadas mais de uma vez no dia (Rocha, 2009; Jones et al., 2011), esse método carece grande número de amostragem, o que dificulta e até inviabiliza o trabalho devido a demanda de tempo e mão de obra. O método do gradiente de fluxo baseia-se em quantificar com alta resolução temporal a concentração de gás acima da superfície (solo-vegetação), a partir de medidas baseadas nas variações da velocidade vertical do vento e da grandeza intensiva cujo fluxo se deseja mensurar (Rocha, 2009; Jones et al., 2011). A área sobre a qual um fluxo pode ser integrado por esta técnica varia de 0,01 a 1 km<sup>2</sup>, dependendo da altura da torre de amostragem. Entretanto, isto requer uma superfície de origem uniforme o que, em muitos ecossistemas agrícolas, pode ser uma limitação (Jones et al., 2011). Os objetivos deste trabalho consistiram em determinar o horário que melhor representa o fluxo médio diário de N<sub>2</sub>O em um Latossolo Vermelho cultivado com pastagem na região do Cerrado, verificar qual o tempo máximo antes da saturação deste gás dentro da câmara utilizada e comparar o comportamento dos fluxos obtidos por esse método com um método micrometeorológico (gradiente de fluxo).

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi conduzido na área experimental da Embrapa Arroz e Feijão, localizada no município de Santo Antônio de Goiás, GO, em sistema de integração lavoura-pecuária iniciado em 1995. No período de estudo a área estava na fase de pastagem (*Urochloa ruziziensis*). O solo é um Latossolo Vermelho de textura argilosa. O clima predominante na região é

o tropical subsequente, com suas estações bem definidas, chuvosa (outubro-abril) e seca (maio-setembro) (IBGE, 1978). As amostragens foram realizadas por meio de câmara estática fechada (0,4 x 0,6 x 0,097 m, largura, comprimento e altura, respectivamente) com a utilização de seringa para a coleta de 25 ml de ar capturados na câmara e injetados em vidros *headspace*. Para determinar o intervalo de tempo em que a concentração dos gases dentro da câmara aumenta linearmente, estudo da linearidade, foram coletadas amostras de gás na câmara em intervalos de 5 minutos até 50 minutos, totalizando quatro repetições equivalentes a quatro horários e dias diferentes. As condições avaliadas foram: sem e com aplicação de lâmina de 10 mm de água e 10 g N/m<sup>2</sup> na área da câmara. Para a determinação do horário que melhor representa o fluxo médio diário de N<sub>2</sub>O, as coletas foram realizadas a cada duas horas em um período de vinte e quatro horas, o que totalizou doze horários por dia de coleta, cada horário de amostragem consistiu de quatro repetições com câmaras estáticas em dois dias de avaliações. Para estimular as emissões de N<sub>2</sub>O foram aplicadas 10 g N/m<sup>2</sup> e 10 mm de água em cada câmara estática dois dias antes do início das amostragens, conforme descrito em Jantalia et al. (2008). A concentração de N<sub>2</sub>O das amostras de gás obtidas por meio das câmaras estáticas foi analisada por cromatografia gasosa e o cálculo determinado por meio da integração dos fluxos, conforme Rochette et al. (2004):  $FN_{2O} = \frac{\delta C}{\delta dt} (V/A) M/Vm$ , em que,  $\frac{\delta C}{\delta dt}$ : é a mudança de concentração de N<sub>2</sub>O na câmara no intervalo de incubação; V: é o volume da câmara; A: é a área do solo coberto pela câmara; M: é o peso molecular de N<sub>2</sub>O e Vm: é o volume molecular na temperatura de amostragem. Os dados foram avaliados através de análises de regressão entre o fluxo médio diário (variável dependente) e os fluxos medidos em cada hora do dia (variável independente). Para comparar com os valores obtidos no método da câmara estática utilizou-se o método micrometeorológico (gradiente de fluxo), que consiste em um analisador a laser, localizado em um laboratório móvel distante 100 m da torre de amostragem, que converte o sinal recebido pelas torres em um valor que representa a concentração do gás amostrado, este é comparado com um gás de referência para o cálculo da concentração real dos fluxos de N<sub>2</sub>O. Os dados estimados pela técnica do gradiente de fluxo são referentes à média dos fluxos de N<sub>2</sub>O obtidos no período de 14

de dezembro a 14 de janeiro de 2012/2013. Os dois métodos foram instalados na mesma área, porém, as aplicações de lâmina de água e adubo nitrogenado foram realizadas somente na área de abrangência das câmaras estáticas.

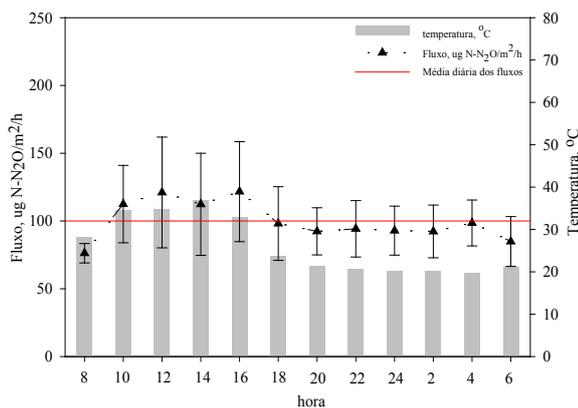
**RESULTADOS E DISCUSSÕES:** Na determinação da linearidade observa-se que em condições de menor conteúdo de água no solo os fluxos de N<sub>2</sub>O foram baixos e não linear durante os 50 minutos de incubação (Figura 1a,b). A presença de água e de nitrogênio no solo favoreceu o fluxo de N<sub>2</sub>O (Figura 1c,d), ajustando-se linearmente em função do tempo de incubação até 40 minutos (Figura 1c,d). A linearidade a ser utilizada nas amostragens pode ser determinada como qualquer ponto que antecede o momento de saturação dos fluxos, portanto, o tempo total de incubação utilizado no estudo do fluxo médio diário de N<sub>2</sub>O foi de 20 minutos, com três amostragens em intervalos de 10 minutos (0, 10 e 20 minutos).



**Figura 1.** Fluxos de N<sub>2</sub>O em Latossolo Vermelho sob pastagem sem (a, b) e com aplicação de lâmina de água e fertilizante nitrogenado (c, d).

Somente após a adubação nitrogenada e irrigação foram observados fluxos de N<sub>2</sub>O. O método da câmara estática apresentou fluxos que variaram de 76 a 121  $\mu\text{g N-N}_2\text{O/m}^2/\text{h}$  com fluxo médio diário de 100  $\mu\text{g N-N}_2\text{O/m}^2/\text{h}$ . Os fluxos de N<sub>2</sub>O tiveram tendências semelhantes à temperatura (Figura 2 e 3), independente da metodologia testada, pode-se observar que os valores dos fluxos de N<sub>2</sub>O apresentaram comportamentos similares, sendo os fluxos maiores no período diurno e menores no período noturno (Figura 2 e 3). Os resultados da análise de regressão apresentados na (Tabela 1) indicaram que a inclinação variou de 0,58 a 1,68. A menor inclinação foi estimada na

amostragem das 12h, isso significa que os fluxos medidos nesse horário superestimou o fluxo médio diário em 42%. A maior inclinação obtida foi estimada na amostragem das 8h quando os fluxos medidos subestimou o fluxo médio diário em 68%. Fluxos de  $N_2O$  medidos às 22h foram os que mais se aproximaram da média diária com superestimação do fluxo médio diário em 1%. No período diurno os fluxos de  $N_2O$  que apresentaram menor variação em relação à média diária foram os obtidos nas amostragens das 6h, 10h e 18h. Fluxos de  $N_2O$  do solo medidos em qualquer outro período terminou superestimando em 37% ou subestimando o fluxo médio diário até 13%, pelo menos. Jantalia et al. (2008), estudando fluxos de  $N_2O$  no sul do Brasil, verificou que o horário que representou o fluxo médio diário foi de 1h, porém devido este horário ser operacionalmente inconveniente optou pelo segundo melhor horário para a rotina de amostragem (10h).



**Figura 2.** Fluxos de  $N_2O$  em um período de 24 horas medidos em câmaras estáticas fechadas, em Latossolo Vermelho sob pastagem.

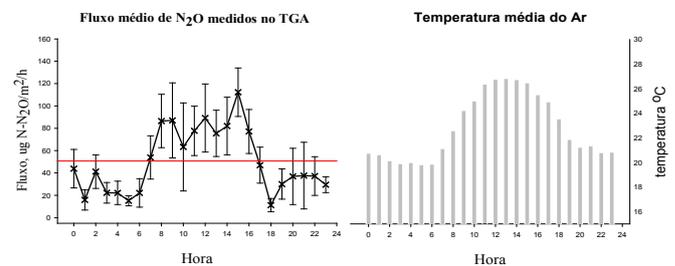
**Tabela 1.** Parâmetros de regressão e os coeficientes de regressão ( $R^2$ ) do fluxo médio diário de  $N_2O$  e o fluxo médio em horas do dia.

Tempo de amostragem (hora do dia)	a	b	$R^2$
8:00	1,68	-28,06	0,52
10:00	0,78	11,58	0,83
12:00	0,58	29,52	0,92
14:00	0,62	30,58	0,97
16:00	0,63	23,26	0,98
18:00	0,82	19,76	0,97
20:00	1,17	-8,75	0,92
22:00	0,99	6,92	0,93
00:00	1,17	-9,06	0,96
2:00	1,13	2,28	0,56
4:00	1,28	-26,50	0,93
6:00	1,22	-4,14	0,82

Os dados foram ajustados ao modelo linear  $F_{ldm} = (aF_{tm}) + b$ , em que  $F_{ldm}$  é o fluxo médio diário e  $F_{tm}$  é o fluxo médio em cada tempo de amostragem (Jantalia et al., 2008; Alves et al, 2012).

As medições realizadas com o método micrometeorológico no período de trinta dias mostraram que os horários que representaram o fluxo médio

diário ficaram em torno das 7h no período da manhã e das 17h no período da tarde, apresentando fluxo médio diário de  $56 \mu g N-N_2O/m^2/h$  (Figura 3). Os valores inferiores aos valores médios das câmaras se justificam pela ausência de adubação nitrogenada e irrigação na área amostrada pelo método micrometeorológico. O horário do dia que representou o fluxo médio diário e que é operacionalmente adequado a rotina de amostragem é as 10h. Estudos análogos foram realizados por Alves et al. (2012), em Serópedica (Rio de Janeiro) e Edimburgo (Escócia), independente dos locais de amostragem, resultados semelhantes foram observados e os autores apontaram o período entre 9h e 10h como o mais adequado para a realização da coleta, já que representam o fluxo médio diário, além de ser um horário favorável á prática de amostragem.



**Figura 3.** Fluxos de  $N_2O$  em um período de 24 horas medidos pelo método do gradiente de fluxo, em Latossolo Vermelho sob pastagem.

**CONCLUSÕES:** Na ausência de umidade e adubação nitrogenada não verificaram-se emissões de  $N_2O$  com o método das câmaras estáticas; A adubação nitrogenada e a lamina de água aplicadas no solo, promoveram o fluxo de  $N_2O$  no interior das câmaras; A saturação por  $N_2O$  deu-se a partir dos 40 minutos após o fechamento das câmaras; No estudo do fluxo médio diário, alguns horários apresentaram valores próximos aos encontrados na média diária dos fluxos, porém, neste trabalho, o horário que possibilita a efetivação da rotina de amostragem, é em torno das 10h; Os valores do fluxo de  $N_2O$ , obtidos pelo método micrometeorológico e câmaras estáticas, foram similares quanto ao comportamento dos fluxos ao longo do dia, porém, a adubação nitrogenada somada à lâmina de água, aplicadas nas câmaras, propiciaram maiores valores de fluxo.

**AGRADECIMENTOS:** O trabalho obteve fomento do  $CNPq$  (562 601/210-4), Embrapa (02.11.05.001), Pronex/FAPEG- $CNPq$  e do convênio Embrapa/CAPES na forma de bolsas de doutorado e pós-doutorado. B. E. M. é bolsista de produtividade em PQ do  $CNPq$  (306 912/2011-2).

## REFERÊNCIAS

ALVES, B. J. R.; SMITH, K. A.; FLORES, R. A.; CARDOSO, A. S.; OLIVEIRA, W. R.D; JANTALIA, C. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Selection of the most suitable sampling time for static chambers for the estimation of daily mean  $N_2O$  flux from soils. **Soil Biology & Biochemistry**, New York, v. 46, p. 129-135, 2012.

BALL, B. C.; SCOTT, A.; PARKER, J. P. Field  $N_2O$ ,  $CO_2$  and  $CH_4$  fluxes in relation to tillage, compaction and soil quality in Scotland. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 29-39, 1999.

IBGE. **Climas do Brasil**. Rio de Janeiro: Ministério do planejamento, orçamento e gestão; Diretoria de Geociências, 1978. Disponível em: <[http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/default\\_prod.shtm](http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/default_prod.shtm)>. Acesso em: 2 maio 2013.

JANTALIA, C.P.; SANTOS, H.P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M.; ALVES, B.J.R. Fluxes of nitrous oxide from soil under different crop rotations and tillage systems in the South of Brazil. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v.82, p.161-173, 2008.

JONES, S. K.; FAMULARI, D.; DI MARCO, C. F.; NEMITZ, E.; SKIBA, U. M.; REES, R. M.; SUTTON, M. A. Nitrous oxide emissions from managed grassland: a comparison of eddy covariance and static chamber measurements. **Atmospheric Measurement Techniques Discussions**, [s.1], v. 4, n. 1, p. 1079-1112, 2011.

ROCHA, C. H. E. D' A. **Monitoramento *in situ* do fluxo de dióxido de carbono em reservatórios hidrelétricos no Brasil: o caso do APM manso**. 2009. 242 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; BÉLANGER, G.; CHANTIGNY, M. H.; PRÉVOST, D.; LÉVESQUE, G. Emissions of  $N_2O$  from alfalfa and soybean crops in Eastern Canada. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, n. 2, v. 68, p. 493-506, Mar./Apr. 2004.

## EFEITO DE DIFERENTES REGIMES HÍDRICOS E ADUBAÇÃO SOBRE OS TEORES DE CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS CULTIVADOS COM EUCALIPTO NO NORTE DE MINAS GERAIS

RAFAEL DA SILVA TEIXEIRA<sup>1</sup>, GUSTAVO CASTELO BRANCO<sup>2</sup>, LUCAS ÀVILA<sup>1</sup>, ROBERTO JUNIOR<sup>1</sup>, ROBERSON PIMENTEL<sup>3</sup>, EMANUELLE MERCÊS BARROS SOARES<sup>4</sup> & IVO RIBEIRO DA SILVA<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Mestrando em Solos e Nutrição de Plantas, Bolsista CAPES, UFV, AV. P.H Rolfs Viçosa, MG, CEP 36570-000, agrorsteixeira@gmail.com; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo da Empresa Votorantin & Metais <sup>3</sup>Doutorando em Zootecnia, Bolsista CAPES, UFV, AV. P.H Rolfs Viçosa, MG, CEP 36570-000, <sup>4</sup> Professora adjunta da Universidade Federal de Viçosa – DPS, UFV, AV. P.H Rolfs Viçosa, MG, CEP 36570-000, <sup>5</sup> Professor adjunto da Universidade Federal de Viçosa – DPS, UFV, AV. P.H Rolfs Viçosa, MG, CEP 36570-000.

**RESUMO:** Preocupações recentes em torno do aquecimento global tem atraído o interesse para estratégias que permitam uma maior permanência do carbono (C) em compartimentos mais estáveis no ecossistema. Desta forma o solo por meio da matéria orgânica (MOS) constitui-se como um mitigador de CO<sub>2</sub> atmosférico. Neste contexto o cultivo de florestas, tem sido apontado como meio eficiente no sequestro de C em razão da sua acumulação na biomassa e aumento do estoque no solo, no entanto um manejo adequado influencia nas maiores produções de biomassa vegetal culminando em maiores sequestros. Desta forma o presente estudo teve como objetivo avaliar o impacto de diferentes manejos de adubação e regime hídrico nos compartimentos lábeis e mais estáveis do C presente na MOS. O estudo foi realizado em plantios de *eucalyptus sp.* no município de Bocaiúva, Minas Gerais, Brasil (17°20' S, 43°50' W). O experimento foi implantado e conduzido em DBC em fevereiro de 2005. Os tratamentos foram: parcela com fertilização controle e não irrigado (CNI), parcela com fertilização potencial e não irrigado (PNI), parcelas com fertilização controle e irrigado (CI), parcela com fertilização potencial e irrigado (PI), parcelas com redução de 50% da precipitação (CR) e parcelas com o bioma Cerrado de referência (Ce). Foi determinado o carbono orgânico total do solo (COT), C oxidável por permanganato 0,033 mol L<sup>-1</sup> (C-Lábil) e a partir destes dados foram possível determinar o Índice de Manejo do Carbono (IMC). A análise estatística foi realizada por meio do programa estatístico SISVAR, utilizando o teste de tukey a 5% de significância. Observando os teores de COT na camada de 0-10 cm notou-se uma ordem decrescente: CR > Ce > PNI > CNI = PI > CI. Já na camada de 10-20 cm a ordem se mantém semelhante com exceção do Ce, o qual apresentou os

menores teores. O C-lábil na camada de 0-10 cm responderam a falta de água semelhantemente aos teores de COT, com os maiores valores na CR e os menores no PI. Os maiores valores de IMC encontrados no CNI (105,1) em contraste com os menores valores no PI (81,7) na camada de 0-10 cm demonstraram que a prática da irrigação e alta fertilização para a cultura do eucalipto no cerrado ocasionou impacto negativo nos teores de carbono dos solos, diferentemente das camadas de 10-20 cm nas quais o cultivo do eucalipto apresentou impacto positivo (IMCs > 100). Os teores de C independente de sua labilidade foram mais alterados pela indisponibilidade de água no sistema em relação à indisponibilidade de nutrientes, apresentando impacto positivo nos teores. O plantio de eucalipto no cerrado do norte de minas aumentaram os teores de COT na camada de 10-20 cm.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carbono, Eucalipto, Irrigação.

**INTRODUÇÃO:** Preocupações recentes em torno do aquecimento global tem atraído o interesse para estratégias que permitam uma maior permanência do carbono (C) em compartimentos mais estáveis no ecossistema, de forma a minimizar seus efeitos quando na forma de CO<sub>2</sub> sobre o chamado efeito estufa. Dentre os ecossistemas terrestres o solo constitui o maior reservatório de C, estimando-se mundialmente cerca de 1500 Pg de C até um m de profundidade, armazenado na matéria orgânica do solo (MOS). No Brasil, Bernoux et al. (2002) considerando todos os solos sobre mata nativa, estimou estoques de 36,4 Pg de C na profundidade de 0-30 cm. O manejo do solo que privilegia a permanência do C constitui uma estratégia importante para minimizar as emissões de CO<sub>2</sub> atmosféricos, além de viabilizar formas de mitigação quando há o sequestro pelas

espécies vegetais e armazenamento no solo. O C uma vez no solo na forma de MOS apresenta-se alocado em compartimentos heterogêneos que diferem entre si pela origem, complexidade e dinâmica (Christensen, 2000; Carter 2001). Desta forma o C pode se encontrar em frações mais lábeis (de menor permanência no solo) e nas frações mais estáveis (com maior permanência no solo), ocasionando implicações na durabilidade do seu efeito quanto à retenção de C-CO<sub>2</sub> atmosférico, bem como alterações nas propriedades físicas e químicas do solo. A fração lábil ou ativa é constituída de serapilheira, fração leve, biomassa microbiana e substâncias não-húmicas. Segundo Loveland & Webb (2003) o compartimento lábil da MOS é mais importante na mudança das propriedades do solo do que a MOS total. Em contrapartida a fração mais estável da MOS tem função de reserva de nutrientes para as plantas, além de apresentar relevada importância a longo prazo para os solos (Stevenson, 1994). O cultivo de florestas, principalmente nas regiões tropicais, tem sido apontado como meio eficiente no sequestro de C em razão da sua acumulação na biomassa como na madeira e aumento do estoque no solo. Estima-se que plantações de eucalipto, quando bem estabelecidas, podem fixar entre 100 e 400 t ha<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> durante a fase de crescimento (ECOAR, 2003). Há, porém, poucas informações sobre a efetividade das plantações florestais nos trópicos na retirada do CO<sub>2</sub> da atmosfera, e por quanto tempo ele é mantido no ecossistema. Vários fatores, como clima, solo e manejo, interferem nesses processos (Albrecht & Kandji, 2003). A disponibilidade de água e nutrientes no solo no cultivo do eucalipto influencia a atividade microbiana na qual em condições de flutuações sazonais de umidade aliado a temperatura apresenta altas taxas de mineralização de resíduos florestais, confirmado por resultados obtidos de Gama Rodrigues et al. (2005) no qual obteve resultados positivos a taxa de mineralização da MOS com o aumento da pluviosidade. Desta forma o presente estudo teve como objetivo avaliar o impacto de diferentes manejos de adubação e regime hídrico nos compartimentos lábeis e mais estáveis do C presente na MOS.

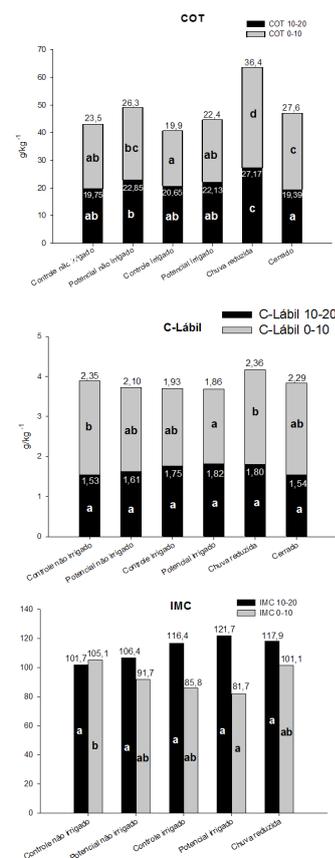
**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi realizado em plantios de *eucalyptus sp.* no município de Bocaiúva, Minas Gerais, Brasil (17°20' S, 43°50' W). O solo predominante é um Latossolo Vermelho distrófico de textura muito argilosa (73% de argila, 21% de silte e 6% de areia). O experimento foi implantado e conduzido em delineamento

em blocos casualizados, em parcelas de dimensão de 30 x 30 m, com espaçamento de 3 x 3 m em fevereiro de 2005. Os tratamentos variaram de acordo com a disponibilidade de água (Precipitação = 848 mm ano<sup>-1</sup>; irrigação = 2402 mm ano<sup>-1</sup> e 50% da precipitação = 424 mm ano<sup>-1</sup>) e nutrientes para as plantas (Fertilização controle = N: 79 kg ha<sup>-1</sup>, P: 55 kg ha<sup>-1</sup>, K: 66 kg ha<sup>-1</sup> e Fertilização potencial = N: 444 kg ha<sup>-1</sup>, P: 160 kg ha<sup>-1</sup>, K: 369 kg ha<sup>-1</sup>). Os tratamentos foram: parcela com fertilização controle e não irrigado (CNI), parcela com fertilização potencial e não irrigado (PNI), parcelas com fertilização controle e irrigado (CI), parcela com fertilização potencial e irrigado (PI), parcelas com redução de 50% da precipitação (CR) e parcelas com o bioma Cerrado de referência (Ce). Para a redução da precipitação, calhas foram colocadas em 50% da superfície do solo com 1% de inclinação dentro da parcela, de forma que cerca de 50% da água da chuva fossem armazenadas em coletores evitando o contato com o solo. As altas fertilizações foram realizadas três vezes no ano durante os três primeiros anos. As amostras foram coletadas sete anos após o plantio nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm de profundidade, foram então passadas na peneira de dois mm e secas ao ar (TFSA). Foi determinado o carbono orgânico total do solo (COT) a partir de amostras de TFSA trituradas em almofariz, passadas em peneira de 0,5 mm e submetidas à determinação por oxidação úmida, com aquecimento externo (Yeomans & Bremner, 1988). A determinação do teor de C oxidável por permanganato 0,033 mol L<sup>-1</sup> (C lábil – CL) foi realizada de acordo com metodologia descrita por Shang & Tiessen (1997). A partir destes dados foram possível determinar o Índice de Manejo do Carbono (IMC), calculado pela metodologia proposta por Blair et al. (1995), conforme a equação: IMC = ICC x IL x 100. Onde ICC é o índice do compartimento do COT (ICC = COT<sup>ÁREA IRRIGADA E/OU FERTILIZADA</sup> / COT<sup>CERRADO</sup>) e IL é o índice de labilidade do C (IL = L<sup>ÁREA IRRIGADA E/OU FERTILIZADA</sup> / L<sup>CERRADO</sup>). A variável L representa a labilidade do C e é calculada pela fórmula: L = C<sub>L</sub> / C<sub>NL</sub>, em que C<sub>NL</sub> (carbono não-lábil) é obtido pela diferença entre o COT e o CL. A análise estatística foi realizada por meio do programa estatístico SISVAR, utilizando o teste de tukey a 5% de significância.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Observando os teores de COT na camada de 0-10 cm notou-se uma ordem decrescente: CR > Ce > PNI > CNI = PI > CI. Já na camada de 10-20 cm a ordem se mantém semelhante com exceção do Ce, o qual apresentou os menores teores (Figura 1.). Podemos observar que a disponibilidade de água na área dos plantios foi o definidor primário dos teores de COT, seguido pela disponibilidade de nutrientes. A disponibilidade de água e nutrientes no solo pode influenciar de duas formas nos teores de

COT, propiciando incrementos na produção vegetal do eucalipto (Nepomuceno et al. 2001, Gama-Rodrigues et al., 2005) e, portanto mais material vegetal aportado ao solo podendo incrementar nos teores de COT (Lal et al., 1995; Krishnamurthy & Ávila, 1999), e/ou auxiliando nas atividades metabólicas dos microrganismos, uma vez que para a atividade microbiana necessita-se de um ótimo de disponibilidade de água, temperatura e de relações de C/nutriente, como observado por Andrén et al. (1992) ao avaliar a taxa de decomposição da palha de cevada, apresentando taxa de 0,843% dia<sup>-1</sup> em sistema irrigado e 0,537% dia<sup>-1</sup> em sistema não irrigado. Desta forma a falta de água propiciou uma diminuição na atividade metabólica dos microrganismos, proporcionando independente da possível diminuição da quantidade de material aportado ao solo (GHOLZ et al. 1990), um acúmulo de COT, sendo este acúmulo reduzido a medida que aumentava a disponibilidade de água, independente da disponibilidade de nutrientes. Já na camada de 10-20 cm apresenta-se a mesma semelhança da distribuição dos teores de COT (Figura 1.), havendo uma diminuição na atividade microbiana com exceção do Ce. É importante ressaltar que aliado ao fato da diminuição da atividade microbiana, possíveis incrementos de biomassa radicular do eucalipto devido à falta da disponibilidade de água e nutrientes, estaria contribuindo para os incrementos dos teores de COT na camada de 10-20 cm. Fato esse verificado por Gonçalves (1994) e Neves (2000), no qual nestas condições há maior partição relativa de C para as raízes alterando a arquitetura do sistema radicular, para raízes pivotantes bifurcadas com maior crescimento radicular para camadas mais profundas. No caso do bioma cerrado, ele é constituído essencialmente por gramíneas, com algumas árvores e arbustos, apresentando sistemas radiculares menos profundos em relação ao eucalipto, desta forma contribuindo com menores valores COT em profundidade. As frações mais lábeis do carbono no solo (C-lábil) na camada de 0-10 cm responderam a falta de água semelhantemente aos teores de COT, com os maiores valores na CR e os menores no PI (Figura 1). Esses dados corroboram com De Bona (2005), o qual observou que independente do sistema de manejo adotado, houve tendência do C-lábil apresentar valores menores no sistema irrigado do que o não irrigado no perfil de 0-20 cm. O C-lábil corresponde ao material orgânico facilmente degradado pelos microrganismos, portanto mais sensível ao manejo do solo, o que demonstra claramente que o menor valor encontrado no PI foi devido à alta disponibilidade de água

e nutrientes que propiciou elevada atividade microbiana (Figura 4). Na camada de 10-20 cm o teor de C-lábil não diferenciou entre os tratamentos. O Índice de Manejo do Carbono (IMC) é um aferidor do estado de degradação do solo. Valores inferiores a 100 são indicativos de impacto negativo das práticas de manejo sobre os teores da matéria orgânica e qualidade do solo. Também pode ser utilizado como medida das alterações provocadas pelo manejo, quando comparado à situação considerada ideal (Blair et al., 1995), no caso o bioma cerrado. Os maiores valores de IMC encontrados no CNI (105,1) em contraste com os menores valores no PI (81,7) na camada de 0-10 cm (Figura 3) demonstrando que a prática da irrigação e alta fertilização para a cultura do eucalipto no cerrado ocasionou impacto negativo nos teores de carbono nos solos, diferentemente das camadas de 10-20 cm nas quais o cultivo do eucalipto apresentou impacto positivo (IMCs >100), independentemente da irrigação e fertilização (Figura 3), possivelmente devido ao sistema radicular mais profundo do eucalipto em relação às plantas do cerrado.



**Figura 1.** Teores de COT, C-Lábil e IMC nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, para os tratamentos: Chuva reduzida (CR), Potencial Irrigado (PI), Potencial não irrigado (PNI), controle não irrigado (CNI), Controle irrigado (CI) e Cerrado (Ce). Médias seguidas de letras iguais não diferem estatisticamente entre si ao nível de 5 % de significância pelo teste de Tukey.

**CONCLUSÕES:** Os teores de C independente de sua labilidade foram mais alterados pela indisponibilidade de água no sistema em relação à indisponibilidade de nutrientes, apresentando impacto positivo nos teores. O plantio de eucalipto no cerrado do norte de minas aumentaram os teores de COT na camada de 10-20 cm.

**AGRADECIMENTOS:** A Universidade Federal de Viçosa e a Empresa Votarantim & Metais.

## REFERÊNCIAS

NEPOMUCENO, A. L.; NEUMAIER, N.; FARIAS, J. R. B.; OYA, T. Tolerância à seca em plantas: mecanismos fisiológicos e moleculares. *Biociência*, Brasília, n. 23, p. 12-18, 2001.

GAMA-RODRIGUES, E.F.; BARROS, N.F.; GAMA-RODRIGUES, A.C.; SANTOS, G.A. Nitrogênio, carbono e atividade da biomassa microbiana do solo em plantações de eucalipto. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*, Viçosa, v.29, n.6, p. 893-901. 2005.

LAL, R.; KIMBLE, J. & STEWART, B.A. World soils as a source or sink for radiatively-active gases. In: LAL, R.; KIMBLE, J.; LEVINE, E. & STEWART, B.A., eds. *Soil management and greenhouse effect*. Boca Raton, CRC Lewis Publishers, 1995. p.1-7.

KRISHNAMURTHY, L. & AVILA, M. Agroforesteria básica. México, Red. de Formación Ambiental para América Latina y el Caribe. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, 1999. p.29-36.

GHOLZ, H. L.; EWEL, K. C.; TESKEY, R. O. Water and forest productivity. *Forest Ecological Management*, Amsterdam, v.30, p. 1-18, 1990.

GONÇALVES, J.L.M. Características do sistema radicular de absorção do *Eucalyptus grandis* sob diferentes condições edáficas. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 1994. 84p. (Tese de Livre Docência).

NEVES. J.C.L. Produção e partição de biomassa, aspectos nutricionais e hídricos em plantios clonais de eucalipto na região litorânea do Espírito Santo. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual Norte Fluminense, 2000. 191p. (Tese de Doutorado).

BLAIR. G.J.; LEFROY, R.D.B. e LISLE, L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and development of a carbon management index for agricultural systems. *Aust. J. Agric. Res.*, 46:1459- 1466, 1995.

DE BONA, F.D. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas irrigados por aspersão sob plantio direto e preparo convencional. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005. 130p. (Dissertação de Mestrado).

## VOLATILIZAÇÃO DE N-NH<sub>3</sub> PROVENIENTE DA APLICAÇÃO EM SOLO DE UREIA, UREIA GRANULADA COM ÁCIDO HÚMICO, UREIA RECOBERTA COM POLÍMEROS E UREIA COM INIBIDOR DE UREASE

CARLOS EDUARDO FARONI<sup>(1)</sup>, GEAN CARLOS SILVA MATIAS<sup>(2)</sup>, ALBSON MERCÊS DE SOUZA<sup>(3)</sup>, JOÃO PAULO CAMPOS DE ARAÚJO<sup>(4)</sup>, JOSÉ MARCOS LEITE<sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Engenheiro Agrônomo, Dr. Gerente de Desenvolvimento Técnico e Inovação, Agrolatino Biotecnologia S.A. Matão-SP; faroni@agrolatino.com.br; <sup>(2)</sup> Engenheiro Agrônomo, Dr. Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento, Agrolatino Biotecnologia S.A. Matão-SP; gean@agrolatino.com.br; <sup>(3)</sup> Graduando em Agronomia no Centro Universitário de Araraquara (UNIARA), Auxiliar de Experimentação, Agrolatino Biotecnologia S.A. Matão-SP; albson\_souza@hotmail.com; <sup>(4)</sup> Engenheiro Agrônomo; MSc. Dr. Gerente de Desenvolvimento de Mercado, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, joao\_araujo@agrolatino.com.br; <sup>(5)</sup> Estudante de Pós-graduação, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ/USP, Piracicaba-SP, jmleite@cena.usp.br

**RESUMO:** A aplicação de ureia na superfície do solo ou sobre a palha favorece a perda de N-NH<sub>3</sub> por volatilização em função da presença de umidade e da enzima urease. Por esse motivo, é de fundamental importância a busca de alternativas para reduzir essas perdas, a fim de aumentar a eficiência de uso do N-ureia pelas culturas em que não há viabilidade de seu enterrio. A mistura de ureia com ácido húmico (AH) tem-se mostrado uma técnica viável para aumentar a eficiência da adubação nitrogenada, com base em recentes resultados de pesquisa que demonstram a redução da volatilização do N, com resultados superiores ao recobrimento com polímeros ou com o uso de inibidores de urease (NBPT). A presença de ácidos húmicos pode retardar a hidrólise da ureia e reter o nitrogênio amoniacal nas estruturas dos radicais carboxílicos e fenólicos. Para quantificar essas perdas, um experimento foi conduzido utilizando bandejas contendo 3 kg de solo (LVA) cada uma, com dimensões de 30x20x10 cm. Foram aplicados os seguintes tratamentos: T1- controle; T2 - ureia granulada com AH (UGAH); T3- ureia + inibidor de uréase (UNBPT); T4 - ureia recoberta com polímeros para liberação controlada (URP); e T5- ureia granulada convencional (UGC). Cada tratamento constou de 5 repetições. As fontes de N foram caracterizadas quanto o teor de N total pelo Método Kjeldahl e os resultados foram os seguintes: 21 %, 44 %, 39 % e 45 % de N para UGAH, UNBPT, URP e UGC. A aplicação das fontes de N foi realizada em superfície sobre o solo na forma de filetes contínuo, em doses equivalentes a 100 kg ha<sup>-1</sup> de N. Para capturar a amônia volatilizada utilizou-se um coletor aberto adaptado de Mariano et al. (2012). As maiores reduções na volatilização acumulada em relação a ureia convencional ocorreram nos 7 primeiros dias após a instalação do experimento, correspondendo a 91%, 86% e 54% para UNBPT, UGAH e URP respectivamente. A vo-

latilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> aos 35 dias foi de 428 e 159,6 mg parcela<sup>-1</sup> para as fontes UGC e UGAH respectivamente, sendo a redução de volatilização de 62,71 % em relação a fonte padrão. A granulação de ureia com substâncias húmicas (UGAH) propiciaram menores valores de volatilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> após 35 dias da aplicação das fontes, em comparação com a UGC. Estes resultados evidenciam o potencial de se utilizar substâncias húmicas para granular a ureia com perspectivas de significativa redução na volatilização.

**PALAVRAS-CHAVE:** Volatilização de nitrogênio, fontes de nitrogênio e ácido húmico.

**INTRODUÇÃO:** A volatilização de nitrogênio é o principal mecanismo de perda desse nutriente quando a ureia é aplicada sobre o solo ou sobre a palha, o que causa a baixa eficiência agrônômica do fertilizante. Esse processo ocorre quando a ureia é aplicada na superfície do solo sem ocorrer sua incorporação. Dessa maneira, a hidrólise da ureia e a volatilização do gás amônia (NH<sub>3</sub>) podem acarretar perdas de até 80 % (Lara Caberzas *et al.*, 1997). A indústria de fertilizante tem disponibilizado várias alternativas com objetivo de reduzir as perdas e aumentar a eficiência agrônômica da ureia, dentre elas a adição de produtos acidificantes, de liberação lenta, inibidores de urease e ureia com diferentes tamanhos de granulação (2 a 4 mm). No entanto, devido ao elevado custo, estas tecnologias se restringe a utilização em nichos com culturas de alto valor agregado e não competem com a ureia convencional (Lara Caberzas *et al.*, 1992). Estudos conduzidos na cultura do milho safrinha demonstrou que os tratamentos com ureia revestida por polímero de lenta liberação e a ureia revestida com inibidor de urease proporcionaram redução de aproximadamente 50 % na

volatilização de  $\text{NH}_3$  em relação à ureia comum, tanto na primeira quanto na segunda cobertura nitrogenada (Pereira et al. 2009). Bono et al. (2008) sugeriram como alternativa para a redução das perdas de N o envolvimento do grânulo de ureia por algum produto menos higroscópico, que permitisse a lenta liberação do N e aumentasse a eficiência de sua utilização pelas culturas. Bockman e Olf (1998) explicam que o uso de inibidores de urease podem reduzir a hidrólise das moléculas de ureia, diminuindo dessa maneira as perdas por volatilização de amônia. Por outro lado, estudos demonstram que a volatilização de  $\text{NH}_3$  a partir da ureia é menos intensa em solos com elevado poder tampão de acidez e elevada capacidade de troca de cátions (CTC), acarretando em maior adsorção do  $\text{NH}_4^+$  (Sengik & Kiehl, 1995). Neste caso tem-se avaliado a mistura da ureia com produtos com elevada CTC como as zeólitas que são alumínio – silicatos com estrutura tetraédrica, com CTC de até  $1.200 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$  (Monte & Resende, 2005). Além disso, os ácidos húmicos (AH) aplicados com a ureia potencialmente reduzem a volatilização de  $\text{NH}_3$ , também devido a sua elevada CTC, ao seu caráter ácido e elevado poder tampão (Weil & Magdoff, 2004). Segundo Masini (1998), os grupos carboxílicos e fenólicos são os sítios ionizáveis mais abundantes nos AH e são eles que determinam o caráter ácido, a CTC e a capacidade tampão da acidez. Diante disso, este estudo teve por objetivo avaliar a volatilização de  $\text{N-NH}_3$  do solo proveniente da aplicação de ureia granulada com ácido húmico, inibidor de urease e liberação controlada (polímero orgânico), em comparação com a ureia granulada convencional.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido em casa de vegetação no município de Rincão – SP no período de 17/12/12 a 21/01/13. Foi coletado o solo LVAd (LATOSSOLO VERMELHO AMARELO distrófico) na camada 0-20, sendo peneirado e seco ao ar antes da instalação do experimento. Foram usadas bandejas, contendo 3 kg de solo cada uma, com dimensões de 30x20x10 cm. A umidade do solo foi mantida durante o período experimental em 60 % da capacidade de campo. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco repetições. Os tratamentos foram: T1- controle; T2- ureia granulada com ácido húmico (UGAH); T3- ureia com inibidor de uréase (UNBPT); T4- ureia recoberta recoberta com polímeros para liberação controlada (URP); e T5 - ureia granulada convencional (UGC). As fontes de N foram caracterizadas quanto o teor de N

total pelo Método Kjeldahl e apresentaram 21%, 44%, 39% e 45 % de N para UGAH, U NBPT, URP e UGC. A aplicação das fontes de N foi realizada na superfície sobre o solo na forma de filete contínuo, em doses equivalentes a  $100 \text{ kg ha}^{-1}$  de N considerando o espaçamento de 1,5 m entre linhas ( $4.500 \text{ mg/bandeja de N}$ ). Para capturar a amônia volatilizada utilizou-se um coletor aberto, construído com placa rígida de PVC, nas dimensões de  $14 \times 14 \times 7 \text{ cm}$ , que se apresentava como uma caixa, aberta somente em um lado, que ficou voltado para o solo. No interior do coletor fixou-se uma espuma de polietileno com 15 cm de diâmetro, 2 cm de espessura e densidade de  $0,02 \text{ g cm}^{-3}$ , embebidas com 25 mL de ácido fosfórico (solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  contendo 5% de glicerol). Os coletores ficaram suspensos a 1 cm acima da superfície do solo, com o apoio de quatro bases de plásticos. As amostragens constituíram-se de coletas e trocas das espumas que foram realizados aos 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 16, 19, 22, 25, 29 e 35 dias da aplicação dos tratamentos. Para determinação da amônia retida nas espumas, realizou-se, primeiramente, a extração com 400 mL de água deionizada. Analisou-se uma alíquota do extrato por meio de um sistema por injeção em fluxo (FIA) para a determinação da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$ . Durante o período de condução do experimento foram coletados os dados de temperatura e umidade do ambiente exterior a estufa, a cada 15 minutos, sendo realizado uma média diária conforme Figura 1. Os resultados de volatilização de  $\text{N-NH}_3$  foram submetidos à análise de variância e ao teste de Tukey, a 5% probabilidade.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** De acordo com a Figura 2 e Tabela 1, houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para todas as fontes avaliadas em comparação a ureia granulada convencional. As maiores taxas de volatilização de  $\text{N-NH}_3$  foram observadas até aos 13º dia após a aplicação dos fertilizantes (Figura 2). No entanto, as maiores reduções na volatilização acumulada em relação a ureia granulada convencional ocorreram nos 7 primeiros dias após a instalação do experimento, correspondendo a 91%, 86% e 54% para UNBPT, UGAH e URP respectivamente (Tabela 1). A volatilização acumulada de  $\text{N-NH}_3$  aos 35 dias foi de 428 e  $159,6 \text{ mg parcela}^{-1}$  para as fontes UGC e UGAH respectivamente, sendo uma redução de 63 % em relação a fonte a ureia granulada convencional. O maior efeito da ureia estabilizada com NBPT (UNBPT) ocorreu aos 13 dias após aplicação, sendo que a partir deste período diminuiu drasticamen-

te seu efeito em reduzir a volatilização (Figura 2). A granulação de ureia com substâncias húmicas (UGAH) propiciaram menores valores de volatilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> após 35 dias da aplicação das fontes. Guimarães, (2011) observou que a granulação de ureia com ácido húmico e substâncias húmicas na concentração de 15 e 10 % respectivamente, apresentaram as maiores reduções da volatilização de NH<sub>3</sub>, em torno de 44,5% e 32,5% respectivamente, quando comparadas com a ureia convencional. O mesmo autor verificou que o revestimento de ureia com a proporção de 20% de AH gerou redução da volatilização de 28,7%, valor inferior aos obtidos para a UGAH. Paiva (2009) em ensaio com solo, em um sistema fechado dinâmico com fluxo de ar, constatou que o revestimento da ureia perolada com AH obtido a partir de carvão de eucalipto (0,25 kg kg<sup>-1</sup>) retardou o início e o pico de máxima volatilização de NH<sub>3</sub> e reduziu a volatilização total em até 42%, sendo estes efeitos atribuídos a elevada acidez potencial e CTC (4.400 mmolc kg<sup>-1</sup>). Este autor demonstrou claramente a capacidade dos ácidos húmicos em reduzir a volatilização de N-NH<sub>3</sub>, podendo inclusive ser utilizado na granulação da ureia. Leite et al. (2012) comprovaram que o uso de ácido húmico líquido em mistura com ureia possibilitou a redução de perdas de N-NH<sub>3</sub> por volatilização em até 50% do N volatilizado, principalmente quando o pH da solução é reduzido.

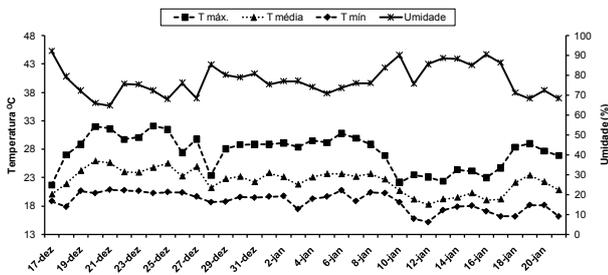


Figura 1. Dados climáticos de temperatura ambiente (T°C) máxima, mínima, média e umidade relativa do ar (%) durante o período experimental na região do município Rincão-SP.

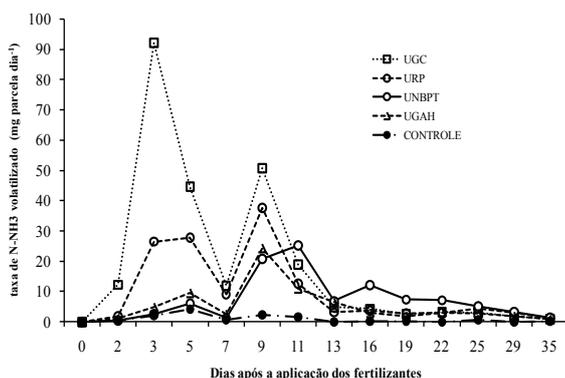


Figura 2. Taxa de N-NH<sub>3</sub> volatilizado (mg parcela<sup>-1</sup> dia<sup>-1</sup>) do solo proveniente da aplicação de diferentes fontes de ureia.

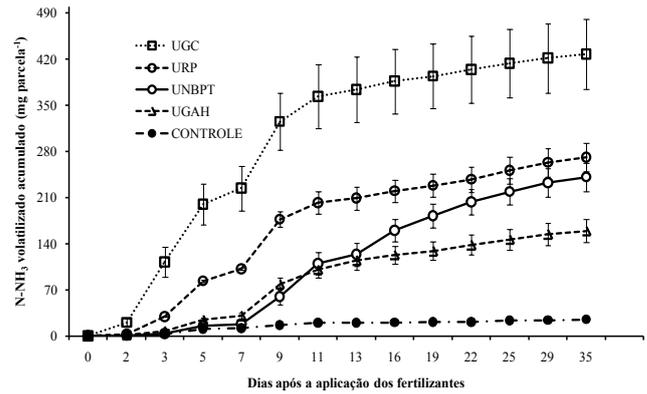


Figura 3 - N-NH<sub>3</sub> volatilizado acumulado (mg parcela<sup>-1</sup>) do solo proveniente da aplicação de diferentes fontes de ureia.

Tabela 1. Volatilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> proveniente da aplicação de fontes nitrogenadas e estimadas por coletores abertos diferentes períodos.

Tratamentos	Períodos após a adubação			
	0 a 7 dias	0 a 13 dias	0 a 22 dias	0 a 35 dias
	N-NH <sub>3</sub> volatilizado acumulado (mg parcela <sup>-1</sup> )			
Controle	12,1 a	19,9 a	21,3 a	25,3 A
UGAH	30,6 a	114,3 b	138,3 a	159,6 B
UNBPT	18,1 a	124,0 b	203,8 bc	241,3 C
URP	102,1 b	208,9 c	238,1 c	271,2 C
UGC	224,2 c	373,7 d	404,6 d	428,0 D
Média	77,4	168,2	201,2	225,1
DMS	54,7	72,8	75,2	77,5
CV (%)	35,5	22,3	19,2	17,7

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem (Tukey, 5%).

**CONCLUSÕES:** As maiores reduções na volatilização acumulada em relação a ureia granulada convencional ocorreram nos 7 primeiros dias após a aplicação dos fertilizantes, correspondendo a 91 %, 86 % e 54 % para UNBPT, UGAH e URP respectivamente. A granulação de ureia com substâncias húmicas reduziu a volatilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> 63 % após 35 dias da aplicação dos fertilizantes.

## REFERÊNCIAS

- BOCKMAN, O.C.; OLFS, H.W. Fertilizers, agronomy and N<sub>2</sub>O. Nutrient Cycling in Agroecosystems, Dordrecht, v. 52, n. 2/3, p. 165–170, 1998.
- BONO, J.A.M.; RODRIGUES, A.P.D'A.C.; MAUAD, M.; ALUQUERQUE, J.C. de; YAMAMOTO, C.R.; CHERMOUTH, K.S.; FREITAS, M.E. de. Modo de aplicação de fertilizantes nitrogenados na qualidade fisiológica de sementes de milho. Agrarian, Dourados, v.1, n.2, p.91-102, 2008.

GUIMARÃES, G.G.F., Substâncias húmicas como aditivos para o controle da volatilização de amônia proveniente da ureia, 2011. 38p. (Dissertação de Mestrado).

LEITE, J.M.; LAZZARINI, P.R.C. ; FERREIRA, D.A.; MATIAS, G.C.S. TRIVELIN, P.C.O. Volatilização de  $\text{NH}_3$  do solo proveniente da aplicação de ureia tratada com ácido húmico e inibidor de ureiase. FERTIBIO, 2012.

LARA CABEZAS, W.A.R.; TRIVELIN, P.C.O. & BOARETTO, A.E. Efeito do tamanho de grânulo e relação N/S da ureia aplicada em superfície na volatilização de amônia sob diferentes umidades iniciais do solo. R. Bras. Ci. Solo, 16:409-413, 1992.

LARA CABEZAS, W.A.R.; KORNDORFER, G.H.; MOTTA, S.A. Volatilização de nitrogênio da amônia na cultura de milho: I. Efeito da irrigação e substituição parcial da ureia por sulfato de amônio. R. Bras. Ci. Solo, 21:481-487, 1997.

MASINI, J.C.; ABATE, G.; LIMA, E.C.; HAHN, L.C.; NAKAMURA, M.S.; LICHTIG, J. & NAGATOMY, H.R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic in humic acids. Anal. Chim. Acta, 364:223-233, 1998.

MONTE, M.B.M. & RESENDE, N.G.A.M. Zeolitas Naturais. In: Lins, F.F. & Luz, A.B. Rochas e Minerais Industriais. Cetem. 2005. p.699-720.

SENGIK, E. & KIEHL, J.C. Controle da volatilização de amônia em terra tratada com ureia e turfa pelo emprego de sais inorgânicos. R. Bras. Ci. Solo, Campinas, 19:455-461, 1995.

PAIVA, D.M. Influência de ácidos húmicos na hidrólise da ureia e na volatilização de amônia. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 40p. (Dissertação de Mestrado).

PEREIRA, H.S.; LEO, A.F.; VERGINASSI, A.; CARNEIRO, M.A.C. Ammonia volatilization of ureia in the out-of-season corn. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 33, n. 6, p. 1685-1694, 2009.

PAIVA, D.M. Influência de ácidos húmicos na hidrólise da ureia e na volatilização de amônia. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2009. 40p. (Dissertação de Mestrado).

WEIL, R.R. & MAGDOFF, F. Significance of Soil Organic Matter to Soil Quality and Health. In: Magdoff, F. & Weil, R.R. Soil organic matter in sustainable agriculture. CRC Press, 2004. p.1-44.

## EMIÇÃO DE ÓXIDO NITROSO ORIGINÁRIA DE EXCRETAS BOVINA EM PASTAGEM SOB INTEGRAÇÃO LAVOURA-PECUÁRIA

ADRIANA RODOLFO DA COSTA<sup>1</sup>, BEÁTA EMÖKE MADARI<sup>2</sup>, MARIA LUCRÉCIA GEROSA RAMOS<sup>3</sup>, GLAUCILENE DUARTE CARVALHO<sup>4</sup>, RUBIA SANTOS CORRÊA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Doutoranda, Universidade de Brasília (UnB), Goiânia, GO, adriana\_rodolfo@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; <sup>3</sup>Bióloga, Professora, Universidade de Brasília (UnB), Brasília, DF, lucrecia@unb.br; <sup>4</sup>Engenheira Agrônoma, Doutoranda, Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia, GO, glaucilene\_agro@yahoo.com.br; <sup>5</sup>Engenheira Agrônoma, Mestranda, Universidade Federal de Goiás (UFG), Goiânia, GO, rubiascorreagyn@hotmail.com

**RESUMO:** O N perdido do sistema, originado das excretas dos animais, pode dar origem a significativos fluxos de  $N_2O$ , colaborando para aumentar a concentração desse gás na atmosfera. O objetivo deste trabalho é estudar o impacto das excretas bovinas (fezes e urina) sobre as emissões de  $N_2O$  em pastagem, sob integração lavoura-pecuária na região de cerrado. O comportamento das emissões de  $N_2O$  foi estudado em uma área sob Integração Lavoura-Pecuária (ILP), durante a estação de seca no cerrado brasileiro. Os tratamentos foram: 1. Adição de fezes (2 kg por câmara); 2. Adição de urina (0,5 L por câmara) e 3. Controle (sem adição de excretas). As amostras de ar foram coletadas em dois tempos (0 e 20 minutos após o fechamento destas câmaras), por um período de três meses, com o auxílio de uma bomba de vácuo manual, que possibilita a transferência do gás das câmaras para frascos de vidro, após vácuo à 70 kPa, e depois foram analisados por cromatografia gasosa. Pelo menos duas vezes por semana, o solo foi coletado na profundidade de 0-0,1 m para a determinação do nitrato ( $NO_3^-$ ), amônio ( $NH_4^+$ ) e da umidade gravimétrica, a qual posteriormente foi utilizada para determinar o espaço poroso saturado por água (EPSA). Análises descritivas foram utilizadas para demonstrar os fluxos diários de  $N_2O$  e o comportamento, no mesmo período, do  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , EPSA do solo. Logo após a aplicação das excretas no solo, nos quinze primeiros dias de avaliação, não foram observados fluxos de  $N_2O$ . Após precipitação, condições favoráveis de umidade (EPSA) e teores de nitrato no solo favoreceram os fluxos de  $N_2O$ , especialmente devido à adição das excretas bovinas.

**PALAVRAS-CHAVE:** desnitrificação, fezes, gases de efeito estufa, urina

**INTRODUÇÃO:** A transformação de ambientes naturais, como o Cerrado, em sistemas agrícolas tem promovido a degradação de extensas áreas,

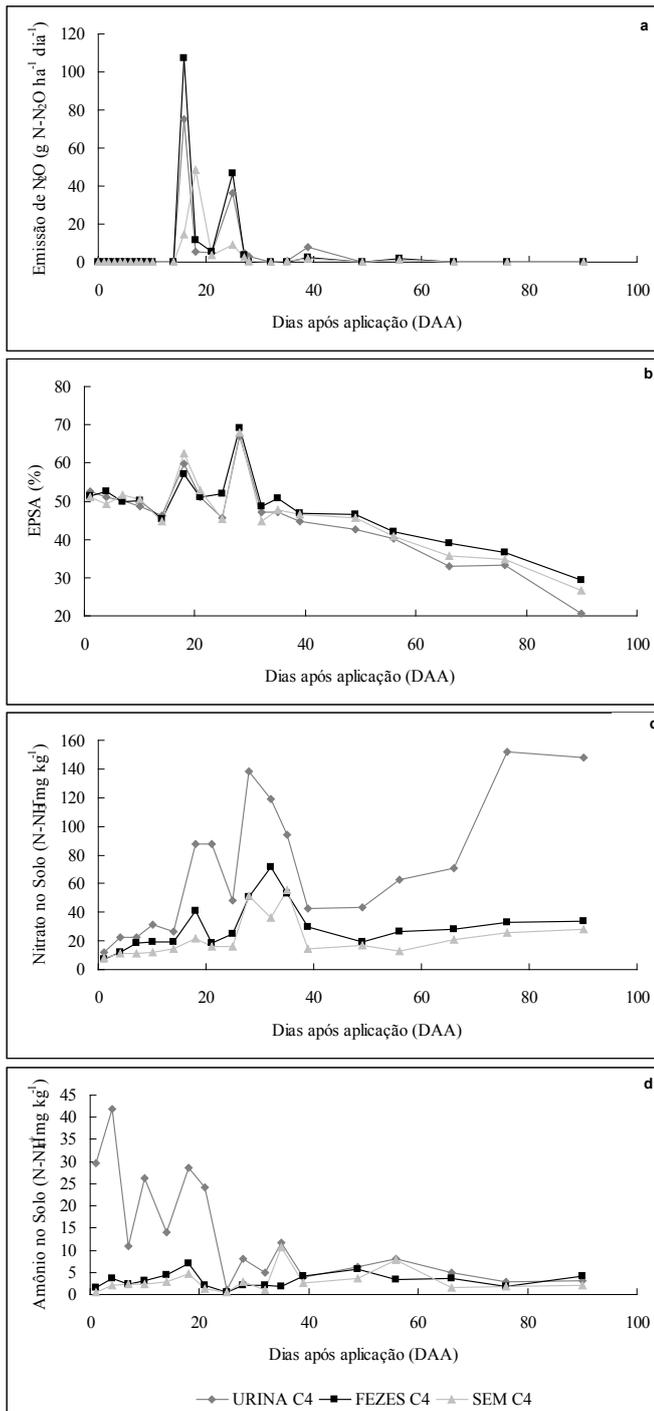
em consequência de sua inadequada exploração. No entanto, a exploração deste bioma, que sempre se baseou no cultivo intensivo e na monocultura de grãos ou na criação de gado, aos poucos vem se transformando num modelo produtivo mais sustentável e assim, mais competitivo, especialmente por meio da adoção de manejos conservacionistas inovadores, como o sistema plantio direto e a integração lavoura-pecuária. A agropecuária é uma importante fonte antropogênica mundial de gases de efeito estufa (GEE), como o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), o óxido nitroso ( $N_2O$ ) e o metano ( $CH_4$ ). Dentre estes gases o  $N_2O$  é de grande importância, por possuir um potencial de aquecimento global (PGA) 296 vezes maior que a de  $CO_2$  (Robertson & Grace, 2004) e um aumento modesto das emissões de  $N_2O$  pode superar as adições líquidas de carbono no solo, proporcionada por estes sistemas. O N perdido do sistema, originado das excretas dos animais, pode dar origem a significativos fluxos de  $N_2O$ , colaborando para aumentar a concentração desse gás na atmosfera. Em pastagens sob pastejo, o retorno de N através da urina e das fezes proporciona "hot-spots", ou sítios de alta produção de  $N_2O$  (Lessa, 2011), tendo em vista que cerca de 95% do N consumido pelos animais podem ser excretados. Para que estas perdas possam ser compreendidas é importante o conhecimento dos processos e fatores ambientais que regulam as emissões. Em solos agrícolas, o  $N_2O$  é produzido por dois processos microbiológicos, a nitrificação e a desnitrificação. Este segundo processo é o principal responsável por emissões de  $N_2O$  em solos argilosos (Davidson et al., 1993), sendo realizado por bactérias anaeróbicas facultativas (nitrobacter) as quais dependem da disponibilidade de nitrato e carbono orgânico no solo. A temperatura, a umidade, o pH e a própria atividade microbiana do solo afetam diretamente estes dois processos, pela elevação da atividade de água no solo ou por proporcionar condições adequadas ao desenvolvimento dos mi-

crorganismos desnitrificadores e/ou nitrificadores. Complexas interações entre vários fatores edafoclimáticos resultam em larga variação de emissão de  $N_2O$  tanto temporal quanto espacial (Bowman et al., 2002). As estimativas de emissões de  $N_2O$  derivadas de fertilizantes nitrogenados têm recebido bastante atenção, mas as informações quanto à influência da excreta bovina sobre as emissões de  $N_2O$  é bastante limitada. Nesse sentido, muito ainda deve ser esclarecido, especialmente em regiões de clima tropical, como o Cerrado, bioma de maior importância agropecuária para o Brasil. O objetivo deste trabalho é estudar o impacto das excretas bovinas (fezes e urina) sobre as emissões de  $N_2O$  em pastagem, sob integração lavoura-pecuária na região de cerrado.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As emissões de  $N_2O$  foram estudadas em uma área sob Integração Lavoura-Pecuária (ILP) na Fazenda Capivara, pertencente à Embrapa Arroz e Feijão em Santo Antônio de Goiás, durante a estação de seca no cerrado brasileiro (maio a agosto de 2012). As excretas foram separadas em curral de ordenha leiteira da própria fazenda da Embrapa Arroz e Feijão. Foram estabelecidas 12 parcelas, em um delineamento experimental de blocos casualizados com três tratamentos e quatro repetições. Os tratamentos foram: 1. Adição de fezes (2 kg por câmara); 2. Adição de urina (0,5 L por câmara) e 3. Controle (sem adição de excretas). Sub-amostras das excretas foram recolhidas para determinação do N e do C presente, segundo Alves et al. (1999). A área de pastagens já estava estabelecida a dois anos (*Urochloa ruziziensis*) sob ILP desde 1995. Cada parcela constou de uma área de 40 x 60 cm que correspondeu à área da câmara para a determinação das emissões de  $N_2O$ . Numa área ao lado e três vezes maior que a área da câmara foram aplicadas as excretas nas mesmas proporções para a amostragem de solo. De acordo com Alves et al. (2012), selecionou-se o período da manhã, entre 9:00 e 10:00h, para as amostragens de  $N_2O$ . Logo após a aplicação das excretas, as coletas foram realizadas diariamente, por um período de sete dias. Posteriormente as coletas foram feitas duas vezes por semana até um mês após a aplicação, depois deste as coletas foram realizadas semanalmente. As amostras de ar foram coletadas em dois tempos (0 e 20 minutos após o fechamento destas câmaras), com o auxílio de uma bomba de vácuo manual, que possibilita a transferência do gás das câmaras para frascos de vidro, após vácuo à 70 kPa. As amostras

foram levadas para o laboratório, onde foram analisadas por cromatografia gasosa, em no máximo cinco dias após a coleta. O cálculo dos fluxos de  $N_2O$  foi realizado utilizando a equação descrita por Rochette et al. (2004). Pelo menos duas vezes por semana, o solo foi coletado na profundidade de 0-0,1 m para a determinação do nitrato ( $NO_3^-$ ), amônio ( $NH_4^+$ ) e da umidade gravimétrica, a qual posteriormente foi utilizada para determinar o espaço poroso saturado por água, segundo Paul & Clark (1996). O  $NO_3^-$  e  $NH_4^+$  foram extraídos por solução de cloreto de potássio (KCl) 1M (Tedesco et al., 1995) e determinados no FIA. Análises descritivas foram utilizadas para demonstrar os fluxos diários de  $N_2O$  e o comportamento, no mesmo período, do  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , EPSA do solo.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Independentemente do tratamento, logo após a aplicação das excretas no solo, nos quinze primeiros dias de avaliação, não foram observados fluxos de  $N_2O$ . Neste período, o EPSA do solo estava abaixo de 55% (Figura 1b), o teor de nitrato no solo era menor que  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  de  $N-NO_3^-$  (Figura 1c), apresentando valores menores até que o de amônio no solo para o tratamento urina (Figura 1d). Condições estas, que segundo Firestone (1982) são desfavoráveis para que ocorra desnitrificação, principal processo de produção de óxido nitroso em solos (Giacomini et al., 2006; Liu et al., 2007; Santos, 2009). No entanto, após este período de fluxos nulos de  $N_2O$ , ocorreu uma precipitação de 12,2 mm, que foi o suficiente para elevar a saturação dos poros do solo com água para valores maiores que 60% (Figura 1b), aumentando, também os teores de nitrato no solo nos tratamentos que receberam excretas bovinas. Isso possibilitou aumento de fluxos de  $N_2O$ , com picos de 107, 57; 75,15 e 48,56  $\text{g N-N}_2\text{O ha}^{-1}\text{dia}^{-1}$  (Figura 1a) para os tratamentos fezes, urina e controle, respectivamente. Estes maiores fluxos foram mantidos enquanto o EPSA permaneceu superior a 55%, e isso concomitantemente a teores de nitrato no solo maiores que o de amônio. Segundo Birch (1960) pulsos de umidade após períodos de seca podem favorecer, também, a nitrificação devido ao aumento na atividade microbiana como resultado de um recém crescimento populacional ou até mesmo, devido a decomposição dos microrganismos mortos durante a secagem precedente. Os fluxos originários de fezes foram maiores em comparação aos da urina, possivelmente devido a maior volatilização de amônia na fase inicial das avaliações (dados não apresentados).



**Figura 1.** Emissão de  $N_2O$  (a), espaço poroso saturado por água (b), nitrato (c) e amônio (d) no solo durante 90 dias após a aplicação de excretas bovinas em solo de pastagem sob integração lavoura-pecuária.

**CONCLUSÕES:** Mesmo na presença de excretas bovinas (fonte de nitrogênio), sem condições favoráveis para a desnitrificação, ou seja, espaço poroso saturado por água (EPSA) superior a 55% e teores adequados de nitrato, não é possível observar fluxos de óxido nitroso do solo originário de excretas bovinas em pastagem sob integração lavoura-pecuária.

**AGRADECIMENTOS:** Meus sinceros agradecimentos aos colegas que sempre me ofereceram o apoio necessário nas amostragens de campo: Márcio Borges, Ailton Ferreira e Romildo, os quais não mediram esforços em colaborar nos trabalhos. E à CAPES pela concessão da bolsa de estudo do doutorado e mestrado. A segunda autora é bolsista de produtividade em PQ do CNPq (306 912/2011-2).

## REFERÊNCIAS

- ALVES, B. J. R.; BAËTA, A. M.; ALVES, J. V. Protocolo da Embrapa Agrobiologia para análise de nitrogênio em adubos orgânicos, solo e tecidos. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, Embrapa-CNPAB. 1999, 17p. (Documentos, 100).
- ALVES, B. J. R.; SMITH, K. A.; FLORES, R. A.; CARDOSO, A. S.; OLIVEIRA, W. R. D.; JANTALIA, C. P.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Selection of the most suitable sample time for estimation of daily mean  $N_2O$  flux from soils. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 46, n. 1, p. 124-136, 2012.
- BIRCH, H. F. Nitrification in soils after different periods of dryness. **Plant and Soil**, v. 12, n. 1, p. 81-96, 1960.
- BOUWMAN, A. F.; BOUMANS, L. J. M.; BATJES, N. H. Modeling global annual  $N_2O$  and NO emissions from fertilized fields. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 16, n. 4, p. 1080-1089, 2002.
- DAVIDSON, E. A., MATSON, P. A., VITOUSEK, P. M., RILEY, R., DUNKIN, K., GARCÍA-MÉNDEZ, G., MAASS, J. M. Processes regulating soil emissions of NO and  $N_2O$  in a seasonally dry tropical forest. **Ecology**, Tempe, v. 74, n. 1, p. 130-139, 1993.

GIACOMINI, S. J.; JANTALIA, C. P.; AITA, C.; URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R. Emissão de óxido nitroso com a aplicação de dejetos líquidos de suínos em solo sob plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 41, n. 11, p. 1653-1661, 2006.

LESSA, A. C. R. 2011. 59 p. **Emissão de Óxido Nitroso e Volatilização de Amônia de Urina e Fezes Bovinas em Pastagens**. Dissertação (Mestrado em Agronomia: Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do rio de Janeiro, Seropédica, 2011.

LIU, X. J.; MOSIER, A. R.; HALVORSON, A. D.; REULE, C. A.; ZHANG, F. S. Dinitrogen and N<sub>2</sub>O emissions in arable soils: effect of tillage, N source and soil moisture. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 39, n. 9, p. 2362-2370, 2007.

PAUL, E. A.; CLARK, F. E. **Soil microbiology and biochemistry**. 2ed. Califórnia: Academic Press, 340 p., 1996.

ROBERTSON, G. P.; GRACE, P. R. Greenhouse gas gasses in tropical and temperate agriculture: the need for a full-cost accounting of global warming potentials. **Environment, development and sustainability**, v. 6, n. 1, p. 51-63. 2004.

ROCHETTE, P.; ANGERS, D. A.; BÉLANGER, G.; CHANTIGNY, M. H.; PRÉVOST, D.; LÉVESQUE, G. Emissions of N<sub>2</sub>O from alfalfa and soybean crops in Eastern Canada. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 68, n. 2, p. 493-506, 2004.

SANTOS, J. L. S. **Qualidade do solo após a implantação do sistema integração lavoura-pecuária em pastagem degradada no Cerrado**. 2009. 151 f. Mestrado. (Mestrado em Agronomia) Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**, Porto Alegre, Departamento de Solos, UFRGS, 174. 1995.

# Palestra



## MATÉRIA ORGÂNICA E A DINÂMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS ANTROPOGÊNICOS EM SOLOS

JUSSARA BORGES REGITANO<sup>1</sup>, RAFAEL MARQUES PEREIRA LEAL<sup>2</sup>, ALTINA LACERDA NASCIMENTO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônomo, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>., USP/ESALQ - Departamento de Ciência do Solo, Piracicaba, SP, regitano@usp.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Prof. Dr., Instituto Federal Goiano, Rio Verde, GO, fielpira@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Engenheira Agrônomo, Doutoranda, USP/ESALQ - Departamento de Ciência do Solo, Piracicaba, SP, altinalacerda@usp.br

**RESUMO PALESTRA:** O Brasil é um dos maiores mercados consumidores de pesticidas em todo o mundo, sendo que o uso destes produtos em sistemas agrícolas contribui diretamente para diminuir as perdas significativas nas safras e controlar os vetores de diversas doenças. No entanto, seu uso em excesso causa preocupação pelos impactos negativos ao ambiente e ao próprio homem. Vários pesticidas são aplicados diretamente ao solo, principalmente os herbicidas pré-emergentes, sendo que grande parte daqueles aplicados em outros alvos também atingirão o solo, direta ou indiretamente. Assim sendo, na prática, pode-se considerar o solo como “depósito final” dos pesticidas agrícolas. A produção animal é outra atividade bastante expressiva no cenário do agronegócio brasileiro. Neste caso, os antibióticos de uso veterinário são parte dos insumos básicos utilizados na garantia da sanidade animal. Apesar da inexistência de estatísticas a respeito, a posição do país como um dos maiores produtores e exportadores mundiais de alimentos de origem animal certamente o coloca como um dos maiores consumidores mundiais de antibióticos de uso veterinário. Resíduos destes compostos também terão o solo como principal destino no ambiente, podendo atingi-lo diretamente através das excreções dos animais em pastejo ou indiretamente através da aplicação de esterco animal. Em comparação aos pesticidas, os antibióticos de uso veterinário apresentam uma série de particularidades, a começar pelo padrão de uso que envolve a prevenção e tratamento de doenças infecciosas em criações animais intensivas. Os resíduos de antibióticos geralmente ocorrem no ambiente em associação com material orgânico (lodo ou esterco animal), sendo que a compostagem pode reduzir o ingresso destes resíduos no solo. Isto foi enfatizado para compostos com meia-vida de degradação inferior a 30 dias, tais como as sulfonamidas e aminoglicosídeos (Boxall, 2008). Já os pesticidas são aplicados diretamente no campo e estão

sujeitos a perdas por deriva ou volatilização, dependendo de seus atributos físico-químicos e da forma de aplicação. Além disso, os antibióticos são usualmente representados por moléculas anfóteras; ou seja, com vários grupos funcionais ionizáveis (diferentes valores de  $pK_a$ ), distintas massas moleculares ( $172$  a  $916$   $g\ mol^{-1}$ ) e baixos potenciais de volatilização (constante de Henry  $< 4,1 \times 10^{-8}$   $Pa\ m^3\ mol^{-1}$  e pressão de vapor  $< 1,1 \times 10^{-11}$   $mm\ Hg$ ). De forma geral, os antibióticos apresentam maiores valores de solubilidade em água e menores coeficientes de partição octanol-água do que os pesticidas ( $Log\ K_{ow}$ ), provavelmente devido à presença de muitos grupos funcionais ionizáveis, o que sugere caráter mais hidrofílico e, subsequentemente, menor potencial de bioacumulação e maior mobilidade no solo. No entanto, ambos os contaminantes podem ocasionar efeitos negativos à microbiota do solo, sendo que a toxicidade pode ser crônica ou aguda. Entretanto, a maior preocupação com antibióticos está associada à possibilidade de desenvolvimento de linhagens de bactérias resistentes, que pode ocorrer através da transferência de baixas concentrações destes resíduos no solo pela aplicação de esterco animal contaminado (Schmitt et al., 2006). Portanto, o conhecimento já acumulado para os pesticidas nem sempre é válido ou aplicável para o entendimento do comportamento de antibióticos no ambiente (Kay et al., 2005a). Apesar das diferenças, o solo é sempre um dos recipientes finais destes resíduos (Blackwell et al., 2007; Kumari et al., 2012). Uma vez no solo, a dinâmica destes contaminantes será ditada pelos processos de retenção, transformação e transporte, que determinam a sua disponibilidade na solução do solo, a sua persistência e a sua transferência para outros ambientes, inclusive o aquático (Oliveira Jr & Regitano 2009). Estes processos serão, por sua vez, governados pelas propriedades físico-químicas do contaminante (estrutura molecular, tamanho, forma, solubilidade, especiação, hidrofobicidade

etc.) e do solo (pH, textura, matéria orgânica etc.), além das condições edafo-climáticas e de manejo locais (Sarmah et al. 2006; Kemper, 2008). Dentre os atributos dos solos, a fração orgânica ocupa papel fundamental na dinâmica ambiental destes produtos, afetando primariamente os processos de sorção (retenção) e transformação (degradação). Paralelamente, o sistema de produção agrícola brasileiro vem cada vez mais adotando sistemas conservacionistas. Atualmente, a área cultivada em sistema de plantio direto (SPD) corresponde a mais de 31 milhões de ha, o que coloca o Brasil muito próximo da liderança mundial (FEBRAPDP, 2013). Dentro deste cenário, a cana-de-açúcar merece destaque. O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de cana, com área cultivada de aproximadamente 8,4 milhões de ha. A vinhaça, a torta de filtro, o bagaço e as cinzas destacam-se entre os resíduos do processamento da cana-de-açúcar. Somente na safra 2011, o setor canavieiro produziu cerca de 10,8 milhões Mg de torta de filtro, 380 milhões m<sup>3</sup> de vinhaça e 3,9 milhões Mg de cinzas de caldeira. Isto a equivalente a 630.000 Mg de ureia, 225.000 Mg de MAP e 1.800.000 Mg de cloreto de potássio (cerca de 2,6 milhões Mg de fertilizantes), o que demonstra a importância da reutilização desses materiais no solo. Adicionalmente, a canavicultura encontra-se em plena transição, sendo o modelo tradicional de queima da palhada substituído pelo sistema sem a queima, o que resultará de 8 a 20 Mg ha<sup>-1</sup> de palha sobre o solo (Medeiros, 2001 e Schultz et al., 2010). Isto acarretará no acúmulo de matéria orgânica (Czyzka, 2009) e, conseqüentemente, em melhorias significativas nos atributos químicos, físicos e biológicos dos solos, de maneira correlata ao que se observa nas áreas com SPD. Por exemplo, a adoção do sistema de cana crua por 08 anos resultou no aumento do conteúdo total de carbono (30%), no carbono da biomassa microbiana (2,5 vezes) e no carbono orgânico particulado (3,8 vezes) (Galdos et al., 2009), melhorando a estabilidade dos agregados, a microporosidade e o conteúdo de água no solo em comparação com o sistema de cana queimada (Souza et al., 2006). No entanto, a adição de palha e/ou outros resíduos orgânicos também afetam diretamente o comportamento de xenobióticos orgânicos no solo e muito pouco se sabe sobre a ocorrência e comportamento de contaminantes orgânicos sob estas condições de cultivo, principalmente em ambientes tropicais e subtropicais, cujas condições climáticas e de solos são muito distintas (Re-

gitano & Leal, 2010). A contaminação do solo por compostos orgânicos é comum em todo o mundo, tendo em vista que insumos como pesticidas e antibióticos são rotineiramente usados na produção vegetal e animal, respectivamente. No entanto, não sabemos quais são os compostos orgânicos potencialmente mais problemáticos nestas áreas e/ou como as alterações nos atributos químicos, físicos e biológicos trazidas pelos sistemas conservacionistas afetam os processos de retenção, transformação e transporte destes contaminantes. Nesta palestra, focaremos principalmente o papel da matéria orgânica do solo e da adição de resíduos orgânicos na dinâmica ambiental de alguns xenobióticos orgânicos (principalmente pesticidas e fármacos). De forma geral, observamos que os estudos apresentaram resultados variáveis e muitas vezes contraditórios, não permitindo traçar conclusões definitivas sobre o efeito do material orgânico na dinâmica desses compostos em sistemas conservacionistas. O fato de o Brasil ser atualmente o maior consumidor de pesticidas e um dos maiores produtores de carnes no mundo enfatiza a necessidade de pesquisas na área, estabelecendo valores definitivos sobre os limites máximos de resíduos (LMR) em águas e solos. Por exemplo, atualmente existem aproximadamente 424 ingredientes ativos de pesticidas registrados no Brasil, sendo que apenas 22 apresentam valores de LMR estabelecidos para águas potáveis. Esses conhecimentos são relevantes na busca pela qualidade e sustentabilidade da agricultura, pecuária e do meio ambiente, com reflexos à saúde humana.

**AGRADECIMENTOS:** A todas as agências de fomento, principalmente a FAPESP, CNPq e CAPES, que financiaram parte das pesquisas aqui apresentadas e a todos os meus alunos que também estiveram envolvidos nestes estudos.

## REFERÊNCIAS

- BLACKWELL, P.A.; KAY, P.; BOXALL, A.B.A. The dissipation and transport of veterinary antibiotics in a sandy loam soil. *Chemosphere*, v. 67, p. 292-299, 2007.
- BOXALL, A.B.A. Fate of veterinary medicines applied to soils. In: KÜMMERER, K. (Ed). *Pharmaceuticals in the environment: sources, fate, effects and risks*. 3. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2008. cap. 8, p. 103-119.

CZYCZA, R.V. Quantidade e qualidade da matéria orgânica do solos em sistemas de colheita com e sem queima da cana-de-açúcar. Piracicaba, Dissertação Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2009. 92p.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA – FEBRAPDP. Evolução da área de plantio direto no Brasil. Disponível em: <http://www.febrapdp.org.br>. Acesso em 20 março 2013.

GALDOS, M. V., CERRI, C. C., CERRI, C. E. P. Soil carbon stocks under burned and unburned sugarcane in Brazil. *Geoderma*, v. 153, p. 347–352, 2009.

KEMPER, N. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, Amsterdam, v. 8, n. 1, p. 1-13, 2008.

KUMARI, B.R.; RAO, G.V.R.; SAHRAWAT, K.L.; RAJASEKHAR, P. Occurrence of insecticide residues in selected crops and natural resources. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 89, p. 187-192, 2012.

MEDEIROS, D. Efeitos da palha de cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) sobre o manejo de plantas daninhas e dinâmica do banco de sementes. Piracicaba, Dissertação Mestrado. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2001. 126p.

OLIVEIRA JR, R.S.; REGITANO, J.B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: Melo, V.F.; ALLEONI, L.R.F. *Química e Mineralogia do Solo, Parte II*. Capítulo XV, p.187-248, 2009.

SARMAH, A.K.; MEYER, M.T.; BOXALL, A.B.A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (Vas) in the environment. *Chemosphere*, v. 65, p. 725-759, 2006.

SCHMITT, H.; STOOB, K.; HAMSCHER, G.; SMIT, E.; SEINEN, W. Tetracyclines and tetracycline resistance in agricultural soils: microcosm and field studies. *Microbial Ecology*, New York, v. 51, n. 3, p. 267-276, 2006.

SCHULTZ, N.; LIMA, E.; PEREIRA, M. G.; ZONTA, E. Efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada. *Revista Brasileira de Ciência Solo*, v. 34, p. 811-820, 2010.

SOUZA, Z. M.; BEUTLER, A. N.; PRADO, R. M.; BENTO, M. J. C. Efeito de sistemas de colheita de cana-de-açúcar nos atributos físicos de um Latossolo Vermelho. *Científica*, v. 34, p. 31-38, 2006.

# Apresentação Oral



## EFFECT OF Hg(II) AND Pb(II) IONS ON THE FREE RADICALS OF HUMIC SUBSTANCES AND THEIR MODEL COMPOUNDS

MARIA JERZYKIEWICZ

Faculty of Chemistry, Wrocław University, Poland, maria.jerzykiewicz@chem.uni.wroc.pl

**SUMMARY:** Humic acids (HA), humin (HU), fulvic acids (FA) complexes with Hg(II) and Pb(II) ions were studied using EPR, FTIR and CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopies. The EPR spectra indicated that reaction with Hg(II) and Pb(II) ions led to formation of lowered g-factor radicals in humic substances. The concentration of the formed radicals was dependent on humic substance type and origin. HA and FA extracted from peat were more sensitive than fractions originated in compost. For more detailed radical characterization the di- and trihydroxybenzoic acids and different hydroxybenzenes, as models of the humic substances molecular units, were EPR studied in the presence of Hg(II) and Pb(II) ions. The stable radicals with g-factor lower than for free electron (2.0006 – 2.00017) were produced only for the compounds with the OH groups in *ortho* position. What is more important the carboxylic substituents were necessary when Pb(II) ions were complexed while reaction with Hg(II) occurred also in absence of COOH groups. That proved different mechanism of radicals complexation for both metal ions. Pb(II) ions are first complexed *via* COOH groups and then radicals are formed by oxidation of hydroxyl groups by air oxygen. In case of Hg(II) metal ions are working as the oxidizing agent and therefore oxidation could be performed first and former complexation *via* carboxylic groups become needles. The redox character of the process that starts from Hg(II) in the reaction mixture was confirmed by the formation of elemental mercury.

**KEY WORDS:** Hg(II), Pb(II), EPR, semiquinone radicals

**INTRODUCTION:** Humic substances could be characterized by their ability to react with different metal ions. The high reactivity of humic substances towards metal ions is attributed to the presence of oxygen containing carboxylic, phenolic and carbonyl functional groups, in their organic matrix. Besides forming typical complex structures, the metal ions also interfere with the semiquinone free radicals naturally occurring in

the humic substances. This effect was found to be strongly dependent on the metal ion electron configuration (Jerzykiewicz et al., 2002). The semiquinone free radicals were quenched by paramagnetic d-electron or half-filled f-electron (Gd(III)) metal ions (Jerzykiewicz et al., 2002, Jerzykiewicz, 2012) while s, p-electron metals ions or heavier lanthanides led to an increase in free radicals concentration (Jerzykiewicz, 2012). Presented herein results concentrate on the influence of Pb(II) and Hg(II) ions on the free radicals in humic substances, since the reactivity of these metal ions with the free radicals of humic substances has not been studied before. Model systems were studied in order to determine the structure and mechanism of the radicals formation upon the interaction of heavy metals with quinone/hydroquinone systems. It has been shown that the proper natural semiquinone models simulating the structural units present in humic and fulvic acids are the radicals formed by oxidizing di- and trihydroxycarboxylic acids and di- and trihydroxybenzenes (Drosos et al. 2011).

**MATERIALS AND METHODS:** Humic substances were extracted according to IHSS procedure (Swift, 1996) from compost and peat. Hydroxybenzoic acids and hydroxybenzenes, in different amounts and with different OH group positions, mercury(II) and lead(II) acetate were purchased from Sigma-Aldrich and used without purification. Complexes of soluble acids (FA and model compounds) were prepared from 10 mL saturated water solutions treated with 15 mL of 0.05 M mercury(II) or lead(II) acetate solution. Humic acids were dissolved prior in 0.1 M NaOH and in case of humus powder samples were treated with metal ions solutions. EPR spectra were obtained at room temperature, using a Bruker Elexsys E500 spectrometer equipped with an NMR teslameter (ER 036TM). X-band spectra were measured using a frequency counter (E 41 FC) and a double rectangular cavity resonator (ER 4105DR) operating in the TD104 mode at a microwave power of 20 mW and a modulation amplitude of 1 G (smaller amplitudes were also employed). In the case of low intensity signals,



instead one scan, five scans were accumulated. Q-band spectra (34 GHz) were recorded by the same spectrometer with the ER 5106QT-W resonator using DPPH and Mn(II):MgO as the g-factor standard at a microwave power of 11 mW and a modulation amplitude 0.5-1 G. As the references of radical species concentration the standards extracted and distributed by IHSS (peat and Leonardite HA), and Bruker alanine pill ( $1.7 \times 10^{17}$  spins per pill) were used. Solid state, cross polarization, magic angle splitting (CP MAS)  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were measured by means of a 300 MHz Bruker spectrometer. The operating conditions were as follows: the spinning rate of 4.6 kHz, the contact time of 1 ms and the number of scans: 3000. Infrared spectra (IR) were recorded with a Bruker Vertex 70 FTIR spectrometer on KBr pellets (a 1 mg sample in 400 mg of KBr).

**RESULTS AND DISCUSSION:** X- and Q-band EPR spectra of uncomplexed HA and HU exhibited typical single unsplit lines (dashed line on Fig.1) characteristic of semiquinone free radicals ( $g_{\text{HA}} = 2.0034$ ,  $g_{\text{HU}} = 2.0029$ ). The reactions of the lead and mercury ions with humic and fulvic acids of different origin resulted in the formation of new radicals (Fig. 1). HU did not form these new radicals. The determined from the EPR spectra parameter  $g = 2.0000$  of the newly formed radical in HA and FA is much reduced, reaching a lower value than the one corresponding to the free electron. The concentration of these radicals would increase with the concentration of the incorporated metal ion, whereas the concentration of the original semiquinone radical would remain unchanged (Jerzykiewicz, 2004). The increase of formed radicals concentration was the most effective for humic and fulvic acids extracted from peat and treated with Pb(II).

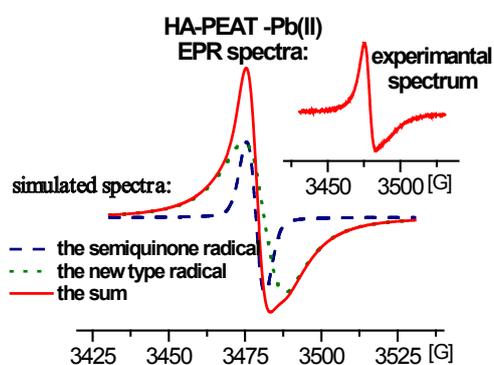


Figure 1. EPR spectra in X band for semiquinone radicals of humic acids derived from peat, after reaction with Pb(II) ions – simulated spectra and their sum, inserted – experimental spectra of humic acid after reaction with Pb(II).

Under the influence of Pb(II) interaction with the model compounds (hydroxybenzenes and their carboxylic derivatives) new radicals were observed to form, but only in the case of the systems with a carboxyl group and with at least two hydroxyl groups (Giannakopoulos et al., 2005). Moreover, the mutual position of the OH groups was found to be particularly important since only the groups in the *ortho* position made the formation of radicals possible. Similarly as in the case of humic and fulvic acids, the radicals obtained for the model acids were characterized by g-factor lower or close to the electron one (2.0026-2.0000).

**Table 1.** Spin concentration and g-factor in peat Humic (HA) and Fulvic (FA) acids; Catechol (CT); Gallic (GA), 2,3- and 3,4- dihydroxybenzoic acids complexes with Pb(II) and Hg(II). SQ- semiquinone radical, RC – radical complex.

	Spin conc. $\times 10^{18}$ [spins/gram]		g-factor	
	Pb(II)	Hg(II)	Pb(II)	Hg(II)
HA-M(II)	2.3	0.22	2.0034 (SQ) (SQ)	2.0034(SQ)
			2.0000 (RC)	~2.0000(RC)
FA-M(II)	0.18	0.1	2.0013	2.0020
CT-M(II)	no radical	2.21	-	2.0018
GA-M(II)	0.19	0.97	2.0030 (SQ)	2.0013
			2.0002 (RC)	
2,3-dhb-M(II)	0.16	0.39	2.0005	2.0006
3,4-dhb-M(II)	0.02	1.08	2.0011	2.0011

A very rare hyperfine splitting with spin  $I = 1/2$  nucleus  $^{207}\text{Pb}$  (22.1%) can be seen in the EPR spectra of the complexes with semiquinone radicals (Fig. 2).

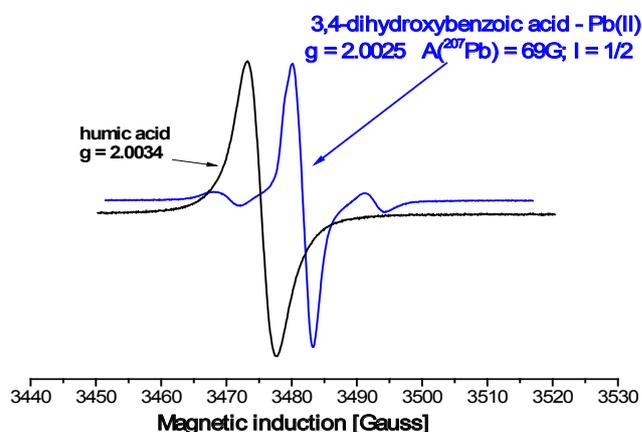
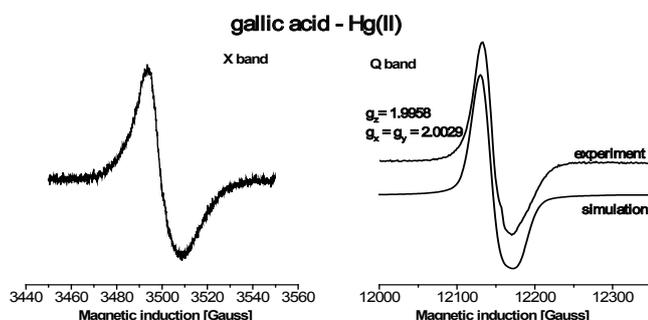


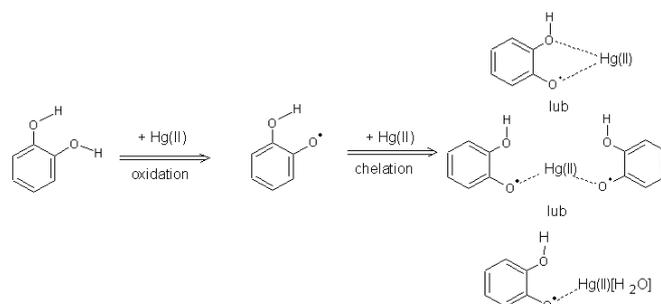
Figure 2. EPR spectrum in band X for radical-Pb(II) complex obtained from 3,4-dihydroxybenzoic acid.

As opposed to the interaction with Pb(II) ions, Hg(II) ions caused the formation of radical complexes with characteristically lowered g-factor, regardless whether the model compounds had a carboxyl group or not. Thus stable radicals with a low g-factor also formed in the case of catechol (table 1) or pyrogallol. Similarly as lead(II) ions, mercury(II) ions selectively formed radicals with acids having carboxyl groups in the *ortho* position. The EPR spectra in band X (9.3 GHz) had an asymmetric shape and suggested an anisotropic structure or/and the formation of more than one radical. The spectra in band Q (35 GHz), and the more so in the very high frequency bands (206 and 408 GHz), revealed their anisotropic character and made it possible to read the g-factors (Fig. 3).



**Figure 3.** X band and Q band EPR spectra for radical-Pb(II) complex obtained from gallic acid.

The generation of radicals under the influence of mercury(II) for model compounds was more effective than in the case of Pb(II). For the radical ligand derived from gallic acid the concentration of the radicals obtained through the use of Pb(II) ions amounted to  $0.19 \cdot 10^{18}$  spins per gram, and to as much as  $0.97 \cdot 10^{18}$  spins per gram (of the investigated complex) for Hg(II) ions (Tab. 1). Analyses of the FTIR and CP MAS  $^{13}\text{C}$  NMR spectra and the titration of the oxygen functional groups have indicated the involvement of carboxyl and hydroxyl groups in the formation of the new radical centers upon Pb(II) ions treatment. Therefore creation of radicals; as a matter of fact radical Pb(II) complex; is formed in two stages, first is complexation of metal ions by carboxylic group and the second is radical formation. Oxidation of hydroxylic groups proceed easier when the molecule is complexed. A mechanism of the radicals formation under the influence of Hg(II), due to lack of carboxylic groups, has to be different. The proposed mechanism is presented on scheme 1.



**Scheme 1.** Proposed two-stage mechanism of reaction of polyphenols with Hg(II), illustrated for catechol. Three different complexes with Hg(II) are proposed, assuming coordination number of 2.

The first process consists in the oxidation of hydroxybenzenes or their carboxylic derivatives and the formation of free semiquinone radicals (Jerzykiewicz, 2013). Subsequently, metallic mercury, which was found to be present in the reaction mixture, forms. In the second process, the semiquinone radical (being a ligand) is complexed by the present (in excess) Hg(II) ions. As a result of the addition of metal ions the electron density is shifted from the oxygen atoms towards the semiquinone ring, whereby the g-value of the radical formed is lowered, and the formation of the radical-Hg(II) complex stabilizes this radical even more.

**CONCLUSIONS:** The proposed mechanisms of the reaction producing the radical complexes with g-factor lower than the electron one are different for Pb(II) and Hg(II). Both mechanisms are based on two stages. In case of Pb(II) the is formation of diamagnetic complex in which the Pb(II) ion is coordinated by the carboxyl group is the first step. Then a paramagnetic complex is formed through the oxidation of one of the hydroxyl groups with air oxygen. The two-stage coordination is more energetically beneficial and the oxidation of the complexed hydroquinone is easier. The proposed scheme of the formation of radicals with a lowered value of g-value is different for Hg(II). The polyphenol oxidation reaction takes place not under the influence of atmospheric oxygen, but mainly under the influence of Hg(II) ions, which means that oxidation may precede the complexing process. It cannot be ruled out, however, that the two processes proceed concurrently.

**ACKNOWLEDGMENT:** Research project was funded by the Polish National Science Center (NCN), Grant No. 2011/01/B/ST6/05169.

## REFERENCES

DROSOS, M.; JERZYKIEWICZ, M.; LOULOU DI, M.; DELIGIANNAKIS, Y. Progress towards synthetic modelling of humic acid: Peering into the physicochemical polymerization mechanism, **Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects** 389, 254– 265, 2011

GIANNAKOPOULOS, E.; CHRISTOFORIDHS, K.; TSIPI S, A.; JERZYKIEWICZ, M.; DELIGIANNAKIS, Y. Influence of Pb(II) on the properties of polyphenolic radicals and humic substances, **J. Phys. Chem. A**, 109(10) pp 2223 – 2232, 2005

JERZYKIEWICZ, M.; JEZIERSKI, A.; CZECHOWSKI, F.; DROZD J. Influence of metal ions binding on free radical concentration in humic acids. A quantitative Electron Paramagnetic Resonance study, **Organic Geochemistry** 33, 265 –268, 2002

JERZYKIEWICZ, M. Formation of new radicals in humic acids upon interaction Pb(II) ions. **Geoderma** 122, 305–309, 2004.

JERZYKIEWICZ, M. Humic and hymatomelanin acids interaction with lanthanide ions, **Spectrochim. Acta. Part A**, 96, 127-131, 2012.

JERZYKIEWICZ, M. The effect of Hg(II) ions on the free radicals of humic substances and their model compounds, **Chemosphere**, doi. org/10.1016/j.chemosphere.2013.01.048, 2013.

SWIFT, R.S. Organic matter characterization, in **Methods of Soil Analysis, in: Chemical Methods**, vol. 3, SSSA, ASA, Madison, Wisconsin, USA, p. 1011, 1996.

## ESTUDO DA ADSORÇÃO SIMULTÂNEA DE CROMO, COBRE E CHUMBO POR VERMICOMPOSTO UTILIZANDO COLUNA DE PERCOLAÇÃO E MODELOS MATEMÁTICOS DE ADSORÇÃO

LEANDRO ANTUNES MENDES<sup>1</sup>, LUIS FELIPE PEREZ BUCATER<sup>2</sup>, MARIA DIVA LANDGRAF<sup>3</sup>, MARIA OLÍMPIA DE OLIVEIRA REZENDE<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Químico, Doutorando, Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos, SP, lmendes7@iqsc.usp.br;

<sup>2</sup> Estudante de Engenharia Ambiental, aluno de Iniciação Científica, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), São Carlos, SP, lupebucater@gmail.com; <sup>3</sup>Química, Pesquisadora, Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos, SP, landgraf@iqsc.usp.br; <sup>4</sup> Química, Docente, Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), São Carlos, SP, mrezende@iqsc.usp.br

**RESUMO:** Este trabalho tem como objetivo determinar a relação entre as concentrações de elementos tóxicos (Cr, Cu e Pb) com o vermicomposto. É avaliada a adição do material adsorvente aos solos com o intuito de conhecer a capacidade de retenção deste material para posterior descontaminação de solos contaminados. Propriedades químicas, como: pH, teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, carbono orgânico total, e físicas: umidade e granulometria são estudadas. Concluiu-se com este trabalho que o vermicomposto mostrou-se um excelente material adsorvente para as espécies metálicas, com a seguinte ordem de adsorção  $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cr^{3+}$ .

**PALAVRAS-CHAVE:** Elementos tóxicos, adsorção, vermicomposto.

**INTRODUÇÃO:** Com o rápido crescimento da população mundial e o conseqüente aumento na fabricação de produtos de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade atual. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada pela poluição ambiental causada por elementos tóxicos, devido à descarga de resíduos industriais sem nenhum tipo de tratamento. As principais fontes de poluição por elementos tóxicos são provenientes das indústrias químicas, mineração e das lavouras (JALALI e MOHARRAMI, 2007). Em função desta situação, muitos estudos têm sido realizados buscando tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais (FREIRE et al., 2000). A remoção dos elementos tóxicos presentes em efluentes industriais pode ser feita por meio de diversos processos, tais como: precipitação por via química, osmose reversa e adsorção em matrizes adsorventes (GONÇALVES et al., 2008). A redução significativa de íons metálicos no

ambiente pode ocorrer mediante a utilização de substâncias húmicas, pois essas apresentam grande quantidade de sítios ativos disponíveis que interagem quimicamente com os elementos tóxicos. Essas substâncias são ricas em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios, que podem adsorver as espécies metálicas em solução. As substâncias húmicas, compostas pelos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina, constituem-se de uma mistura complexa de compostos orgânicos, de alta massa molar, coloração castanho-escuro que podem ser obtidas de matéria orgânica (como esterco bovino, lixo urbano e industrial e solo) (STEVENSON, 1994). O vermicomposto de esterco bovino é capaz de adsorver os cátions metálicos. Nos efluentes as espécies químicas encontram-se misturadas, sendo necessários estudos em que se leva em consideração a adsorção simultânea de todas as espécies químicas que se quer abordar. A utilização de vermicomposto, no tratamento de efluentes contendo íons metálicos é de grande interesse ambiental e econômico, quando comparada com tecnologias convencionais, resultando em uma opção de menor custo e poderá firmar como alternativa aos métodos convencionais (FIALHO, 2003; MATOS e ARRUDA, 2003). Os processos de reações superficiais em vermicompostos, por exemplo, têm sido estudados por meio de modelos matemáticos que procuram descrever o fenômeno da adsorção de espécies metálicas. Tais modelos permitem obter com relativa precisão, a capacidade máxima de adsorção, entretanto, não é possível obter informações sobre o mecanismo cinético que rege tais reações. Vários modelos têm sido utilizados possibilitando o melhor entendimento dos fenômenos que contribuem para a retenção de espécies metálicas em vermicomposto. Os dois

modelos de adsorção frequentemente adotados são os de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Langmuir tem maior vantagem sobre outras isotermas, por possibilitar estimar a capacidade máxima de adsorção e a constante relacionada com a energia de ligação (CIOLA, 1981). Assim, neste estudo, objetivou-se estudar a adsorção simultânea de cobre (II), chumbo (II) e cromo (III) por vermicomposto utilizando solução mista dos elementos e uma coluna de vidro para a percolação desta, além de estudos matemáticos envolvendo isotermas de adsorção.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Para o estudo da competição entre os elementos tóxicos, em uma mesma massa de vermicomposto (5,0 g) foram percoladas através de uma coluna de vidro acoplada a uma bomba de vácuo com recipiente para coleta, 30 alíquotas de 25 mL da solução mista na concentração de 500 mg L<sup>-1</sup> para cada íon metálico. Para os estudos das isotermas de adsorção, em frascos de 100 mL foram adicionados 2,0 g de vermicomposto com 20 mL da solução obtida a partir da solução estoque dos metais com solução de CaCl<sub>2</sub> como eletrólito suporte. O recipiente foi mantido em agitação orbital em mesa agitadora durante 24 horas. Em seguida, as espécies metálicas foram quantificadas via Absorção Atômica. A concentração dos metais adsorvidos no vermicomposto é, em termos termodinâmicos, determinada pela diferença entre a concentração dos elementos em solução (C<sub>e</sub>) e a concentração inicial (C<sub>i</sub>). Aos dados das concentrações obtidas foram aplicados aos modelos matemáticos para construção das isotermas de Langmuir e Freundlich.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O estudo do efeito competitivo tem como finalidade avaliar a competição entre os íons metálicos por superfícies adsorventes do solo, sendo que esta competição entre estes *elementos pode influenciar tanto sua mobilidade no solo como sua biodisponibilidade*. Assim diante dos resultados mostrados na Figura 1, observou-se que o elemento tóxico Pb<sup>+2</sup> passou sem interagir com a coluna após a adição da 12<sup>a</sup> alíquota (300 mL). Ou seja, à medida que as concentrações de Cr<sup>+3</sup> e Cu<sup>+2</sup> aumentaram, a quantidade de Pb<sup>+2</sup> adsorvido diminuiu. Possivelmente um dos metais ou ambos os metais, Cr<sup>+3</sup> e Cu<sup>+2</sup>, estão deslocando o Pb<sup>+2</sup> dos sítios de adsorção do vermicomposto e, em seguida, ocupando-os. Uma possível explicação para este fenômeno

seria pelo cromo ser trivalente em relação ao cobre e ao chumbo e este último ainda apresentar um maior raio iônico, ficando mais difícil a retenção nos sítios ativos. Em relação aos estudos de adsorção, estes possuem a finalidade de avaliar o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente, sendo que o trabalho apresenta como adsorvente amostras de vermicomposto e íons de Cu (II), Cr (III) e Pb (II) como adsorbatos. As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas que relacionam a concentração do soluto na fase sólida x/m (mmol g<sup>-1</sup>) em função da concentração do soluto na fase líquida C<sub>eq</sub>) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich. O comportamento da sorção dos íons no vermicomposto é mostrado na Figura 2. Como se pode observar a isoterma obtida não atingiu um patamar de adsorção máxima, contudo isto seria possível se tivesse avaliado um número maior de concentrações da solução mista, trabalhando em concentrações mais elevadas, mostrando que os sítios ativos do vermicomposto não foi completamente saturado. De acordo com a Tabela 1 pode-se notar que a isoterma de adsorção se ajustou melhor ao modelo de Freundlich, ao se comparar os valores dos coeficientes de correlação para cada íon metálico. A partir da linearização dos modelos matemáticos, podemos tirar alguns parâmetros que nos dizem melhor sobre a adsorção das espécies pelo vermicomposto. Estes parâmetros são descritos na Tabela 2. Como vimos, o vermicomposto se adaptou melhor as isoterma de Freundlich a partir da comparação dos coeficientes de correlação (Tabela 1). Com isso, podemos dizer que para o vermicomposto o parâmetro K<sub>F</sub>, conhecido como coeficiente de Freundlich relacionado com a capacidade do vermicomposto em reter espécies metálicas nos mostra que o vermicomposto utilizado apresenta grande capacidade de retenção. Os valores obtidos mostram-se bastante elevados, chegando a 9,46x10<sup>7</sup> para o chumbo, 6,03x10<sup>3</sup> para o cobre e 2,36x10<sup>2</sup> para o cromo. O valor de n (parâmetro adimensional de valor de 0 a 1, associado à inclinação da isoterma e que indica a afinidade do vermicomposto pelas espécies metálicas) mostra-nos que o vermicomposto tem bastante afinidade com as espécies estudadas, chegando a valor de n=0,85 para o cromo. Essa maior afinidade com o cromo pode ser também comprovada com o estudo da competição entre as espécies mostrada nesse trabalho,

que também mostrou uma maior afinidade do vermicomposto pelo cromo seguido pelo cobre e por ultimo o chumbo. Essa afinidade pode estar ligada ao raio iônico das espécies ( $\text{Cr}(\text{III}) < \text{Cu}(\text{II}) < \text{Pb}(\text{II})$ ) assim como a valência das espécies, sendo a espécie com maior valência melhor adsorvida ( $\text{Cr}(\text{III})$ ).

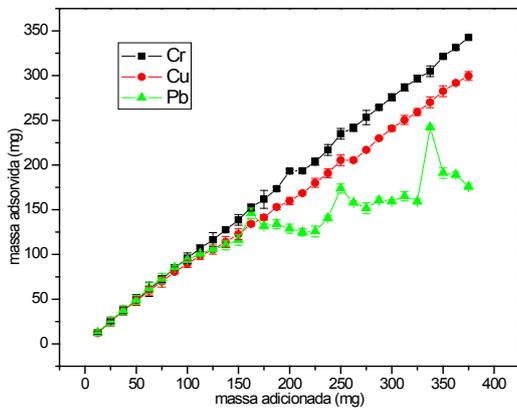


Figura 1. Competição entre as espécies metálicas pelos sítios ativos de adsorção do vermicomposto.

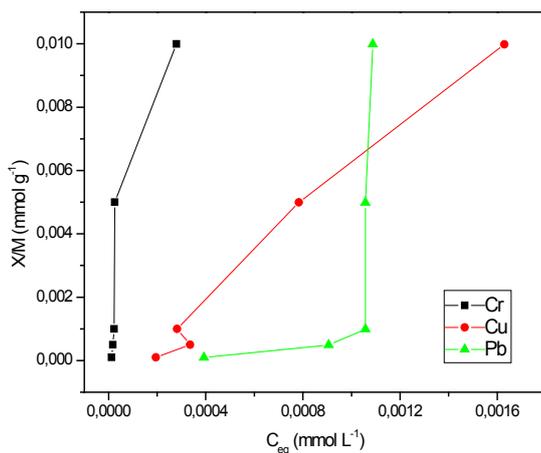


Figura 2. Isoterma de adsorção do vermicomposto.

Tabela 1. Coeficientes de correlação ( $r^2$ ) das Isotermas de Freundlich e Langmuir.

Matriz	Espécies metálicas	Isoterma de Freundlich ( $r^2$ )	Isoterma de Langmuir ( $r^2$ )
vermicomposto	$\text{Cr}^{3+}$	0,79354	-0,21861
	$\text{Cu}^{2+}$	0,93962	-0,55471
	$\text{Pb}^{2+}$	0,83264	-0,96776

Tabela 2. Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir obtidos através da linearização dos modelos para os diferentes metais presentes na solução mista.

Matrizes	Espécies Metálicas	Modelo de Freundlich		Modelo de Langmuir	
		$K_f$ ( $\text{L mmol}^{-1}$ )	N	$K_L$ ( $\text{L mmol}^{-1}$ )	$Q_m$ ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
Vermicomposto	$\text{Cr}^{3+}$	$2,36 \times 10^2$	0,85	-0,01	$-2,02 \times 10^3$
	$\text{Cu}^{2+}$	$6,03 \times 10^3$	0,50	$-1,38 \times 10^{-4}$	-647,36
	$\text{Pb}^{2+}$	$9,46 \times 10^7$	0,28	$-1,86 \times 10^{-4}$	-851,56

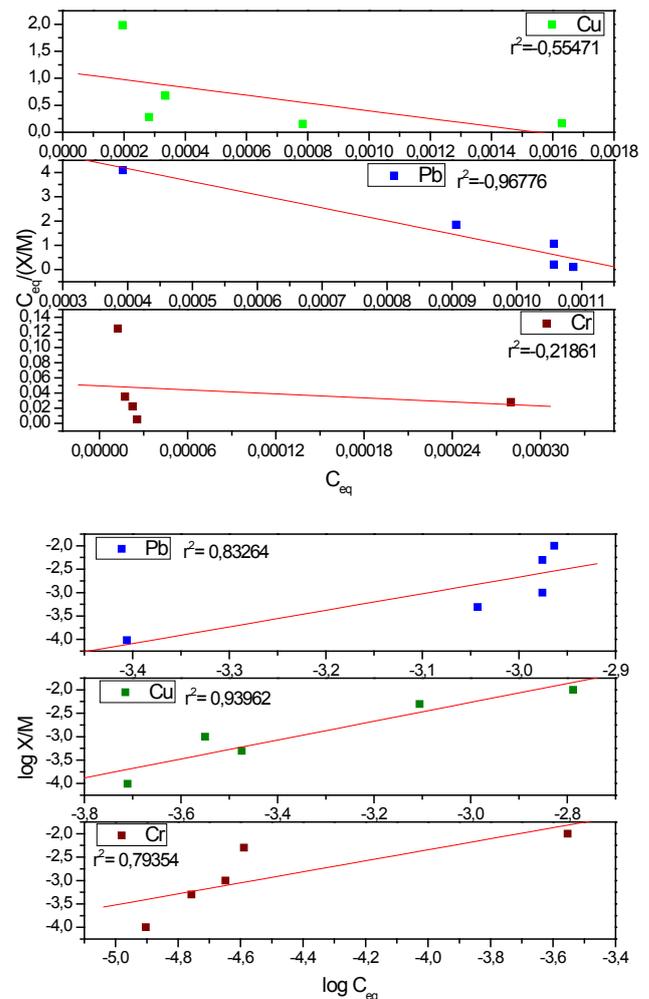


Figura 3. Isotermas linearizadas do vermicomposto para as três espécies metálicas (Cr, Cu e Pb).

**CONCLUSÕES:** A competição das espécies metálicas pelos sítios ativos mostrou que o chumbo começa a ser deslocado pelo cromo e pelo cobre à medida que a concentração destes aumenta, isso é devido a seu maior raio iônico que torna seu deslocamento mais fácil. Com os estudos das isotermas de adsorção foi possível confirmar a preferência dos sítios ativos em adsorver mais facilmente o cromo em relação ao cobre e ao chumbo, isso devido a sua maior afinidade por ser um composto trivalente em relação aos outros que são divalentes, além da influência do raio iônico. Através da linearização dos modelos de isotermas Freundlich e Langmuir, viu-se que para o vermicomposto bem como para as misturas solo arenoso e solo argiloso com o vermicomposto o modelo que mais se ajustou foi o de Freundlich, e para os solos individuais o modelo de Langmuir ajusta-se melhor, isso foi possível analisando os coeficientes de correlação de cada isoterma de cada espécie metálica. Com isso, conclui-se que a ordem crescente de adsorção

vista em todos os experimentos conduzidos neste trabalho foi  $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cr^{3+}$ .

**AGRADECIMENTOS:** USP, IQSC, CAPES e CNPq.

## REFERÊNCIAS

CIOLA, R., Fundamentos da Catálise, Ed. Moderna, São Paulo, 1981.

FIALHO, L.L. **Avaliação de vermicomposto como filtro para retenção de cobre, níquel e zinco de efluentes da indústria de galvanoplastia e sua aplicação no cultivo de alface.** 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

GONÇALVES, V.C.; CARVALHO, S.A.; TATSCH, F.R.P.; MEURER, E.J. Adsorção de cádmio em solos caulíníticos. **Revista da FZVA**, v. 15, n. 2, p. 01-10, 2008.

JALALI, M.; MOHARRAMI, S. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, v. 140, p. 156-163, 2007.

MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z. Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents. **Process Biochemistry**, Watford, v. 39, p. 81-88, 2003.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** New York: John Wiley, 1994. 496 p.

## REDUÇÃO/REMOÇÃO DE Cr(VI) UTILIZANDO CUPINZEIRO DE ÁRVORES EM SISTEMA CONTÍNUO DE ADSORÇÃO

BRUNO R. ARAÚJO<sup>1</sup>, JULIANA O. M. REIS<sup>1</sup>, EDYVALTRIS I.P. REZENDE<sup>2</sup>, ANTONIO S. MANGRICH<sup>2</sup>, ALBERTO WISNIEWSKI Jr<sup>1</sup>., DEBORAH P. DICK<sup>3</sup>, LUCIANE P.C. ROMÃO<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - SE lucianeromao@uol.com.br;

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR asmangrich@gmail.com; <sup>3</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS debby.dick@gmail.com

**RESUMO:** Este trabalho propõe o uso do cupinzeiro de árvores como um adsorvente para a redução/remoção de Cr(VI) presente em solução aquosa, utilizando sistema contínuo de adsorção. Os experimentos em coluna de leito fixo mostraram a capacidade máxima de adsorção de 18,6 mg g<sup>-1</sup>, eficiência de adsorção variando entre 60,8 e 97,4% e eficiência de dessorção entre 54,5 e 91,4%, para três ciclos sucessivos. O adsorvente foi caracterizado com auxílio da pirólise *off-line* CG/EM (Pi-CG/EM), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), identificando compostos característicos de materiais celulósicos e a presença de radicais livres orgânicos adjacentes a átomos de oxigênio na estrutura e grupos funcionais responsáveis pela redução de Cr(VI) a Cr(III). O adsorvente apresentou excelente desempenho na remoção de cromo sob condições ácidas, com a vantagem de ser regenerado e submetido ao reuso.

**PALAVRAS-CHAVE:** cupinzeiro; redução/remoção de Cr(VI); coluna de fluxo contínuo.

**INTRODUÇÃO:** Metais pesados são poluentes de muita preocupação devido a sua grande persistência no meio ambiente e por causar efeitos tóxicos quando em contato direto com humanos. Dentre os metais, destaca-se o cromo, o qual existe nas formas estáveis hexavalente e trivalente, sendo a forma hexavalente 300 vezes mais tóxica que a forma trivalente, classificando-se como carcinogênico e mutagênico. Assim, é importante maior atenção na disposição de efluentes industriais que contenham cromo, tornando sua remoção necessária, para a sua não disponibilização em ambientes aquáticos e solo. Uma das maneiras de removê-lo é através de colunas de fluxo contínuo, as quais são descritas pelo conceito da curva de ruptura (ou curva de *breakthrough*) (McKay, 1995). O estudo em coluna em múltiplos ciclos é importante para testar a regeneração/reutilização do material adsor-

vente, possibilitando o conhecimento se o uso/reuso acarreta em máxima ou mínima perda da eficiência de remoção ocasionada pelo uso constante do material. Testes como esses inferem na potencialidade econômica de um material, o que torna o processo de adsorção atrativo, uma vez que diminui a necessidade de mais matéria-prima em processos contínuos de descontaminação, além de estarem de acordo com os princípios da química verde. Assim, investigações da capacidade de adsorção de Cr(VI) na coluna de leito fixo empacotada com cupinzeiro *in natura* foram avaliadas em três ciclos de adsorção.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Os experimentos de adsorção em fluxo contínuo foram conduzidos em colunas de vidro (20 cm de altura e 2 cm de diâmetro) empacotadas com 2,0 g de cupinzeiro *in natura* (equivalente a uma altura de 2,5 centímetros) em granulometria de 45 *mesh*. Depois de empacotada, foi percolado na coluna, uma solução aquosa de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para eliminar qualquer possível contaminação. Uma bomba peristáltica (modelo Miniplus 3, Gilson) foi utilizada para alimentar continuamente a coluna com a solução aquosa de Cr(VI) na concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> e em pH 2,0. As amostras foram coletadas na saída da coluna em diferentes intervalos de tempo, os quais variaram de 5 a 600 minutos, com um sistema de amostragem manual. As determinações de Cr(VI) foram realizadas pelo método espectrofotométrico usando um sistema UV-Visível modelo Genesys  $\mu V$  *scanning*, no comprimento de onda máximo de 541 nm utilizando a 1,5-difenilcarbazida (Reagen) como agente complexante. As determinações de cromo total foram realizadas seguindo o procedimento padrão descrito pelo método n.º. 3500 Cr (Standard Methods, 1998) usando um espectrômetro de absorção atômica (Varian SPECTRAA-240FS, USA). A concentração de cromo trivalente na solução foi calculada pela diferença entre cromo total e cromo hexavalente. O fluxo de percolação da coluna foi mantido constante em 2 mL min<sup>-1</sup> e a capacidade de operação

da coluna foi avaliada em três ciclos de adsorção, segundo procedimento adotado por Jesus *et al.*, (2011). Os experimentos de dessorção foram realizados utilizando HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como agente regenerante, percolado na coluna contaminada sob fluxo de 2 mL min<sup>-1</sup>, e as amostras coletadas em diferentes intervalos de tempos (5 a 240 min). Após regeneração, foi percolada água desionizada para eliminar resíduos dos regenerantes e submeter a coluna a outros ciclos de adsorção. A retenção foi calculada de acordo com a equação (1), usando os dados experimentais da coluna de leito fixo.

$$\dot{m} = \frac{dm}{dt} = Q(C_0 - C) \quad (1)$$

$\dot{m}$  = retenção;  
 $Q$  = fluxo de percolação do líquido (mL min<sup>-1</sup>);  
 $C_0$  = concentração inicial de cromo (mg L<sup>-1</sup>);  
 $C$  = concentração de cromo na saída da coluna (mg L<sup>-1</sup>).

A massa retida (eq. 2) foi calculada usando integração numérica, como procedimento descrito por Jesus *et al.* (2011), utilizando a regra do trapézio:

$$m_{retained} = \int_0^{\infty} \dot{m} dt \cong \frac{1}{2} \sum [\dot{m}_k + \dot{m}_{k+1}] \Delta t_k \quad (2)$$

$\dot{m}_k$  = retenção no tempo  $t_k$ .  
 $\Delta t_k$  = intervalo de tempo  $t_{k+1} - t_k$ .

A massa total que fluiu pela coluna foi calculada conforme eq. (3), e a eficiência de retenção/adsorção foi dada pela razão entre a massa retida (eq. (2)) e a massa total (eq. (3)).

$$m_{total} = \frac{C_0 Q \Delta t}{1000} \quad (3)$$

A massa de Cr(III) removida pela percolação de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (eq. 4) foi determinada pelo conhecimento da concentração da saída, velocidade do fluxo e intervalos de tempo:

$$m_{removed} = C Q \Delta t$$

O cupinzeiro foi caracterizado com auxílio da pirólise *off-line* CG/EM (Pi-CG/EM), espectroscopia no infravermelho (FTIR) e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A avaliação da capacidade de adsorção de Cr(VI) na coluna de leito fixo foi realizada e a Figura 1 mostra as curvas de ruptura da redução/remoção de Cr(VI) avaliadas em três ciclos de adsorção.

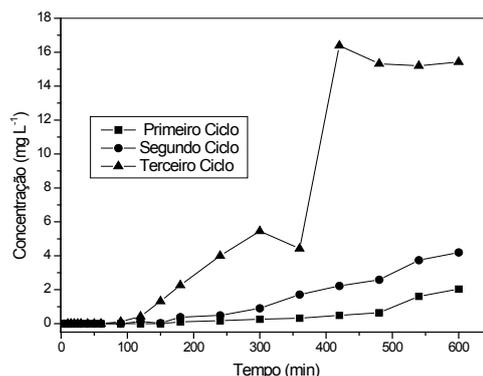
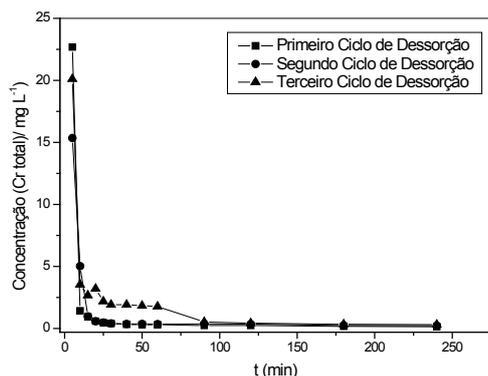


Figura 1. Curva de ruptura para redução/remoção de Cr(VI) durante três ciclos de adsorção.

No primeiro ciclo de adsorção a espécie de Cr(VI) foi totalmente reduzida a Cr(III) nos primeiros 150 minutos de percolação, possivelmente pela alta disponibilidade dos radicais livres orgânicos e grupos responsáveis pela redução, presentes no cupinzeiro, favorecendo assim a completa reação redox frente às condições reacionais impostas. À medida que Cr(VI) não foi detectado, foi possível determinar concentrações menores que 4,0 mg L<sup>-1</sup> de Cr(III) no eluente, mostrando que ocorre reação redox com posterior complexação de Cr(III) no cupinzeiro. Os tempos de completa redução diminuíram progressivamente nos subseqüentes ciclos, obtendo máxima em 180, 90 e 60 minutos para o primeiro, segundo e terceiro ciclos de adsorção, respectivamente, com os valores de eficiência de remoção de 97,4%, 92,4% e 60,8%, o que representa 24,1 mg, 21,7 mg e 14,5 mg de massa total de Cr(III) removida pelo adsorvente. Esse decréscimo da massa adsorvida pode estar relacionado com a oxidação dos sítios de adsorção presentes no adsorvente ou diminuição da eficiência dos grupos funcionais responsáveis pela reação redox, após a percolação do agente de dessorção HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O modelo linear de Thomas foi utilizado para determinar a constante de velocidade ( $K_{Th}$ ) e a máxima concentração na fase sólida ( $q_0$ ). O coeficiente de correlação linear obtido,  $r^2$ , foi de 0,970;  $K_{Th} = 3,61 \times 10^{-4}$  mL mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e  $q_0 = 18,6$  mg g<sup>-1</sup>. Não foi detectado Cr(VI) em nenhuma amostra eluente da percolação de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> na coluna (Figura 2), entretanto, para as mesmas amostras foi detectado cromo total em concentrações decrescentes conforme percolação do regenerante, mostrando que o mecanismo é baseado, inicialmente, na redução de Cr(VI) em Cr(III) com posterior retenção de Cr(III) nos sítios ativos presentes na superfície do adsorvente, e a percolação de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> induz a liberação do Cr(III) ligado para o meio aquoso.



**Figura 2.** Dessorção de Cr(III) retido na coluna de leito fixo, por eluição da solução aquosa de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

Os valores percentuais das massas totais de Cr(III) dessorvidas foram de 19,2%, 11,8% e 13,3% para o primeiro, segundo e terceiro ciclos, respectivamente, representando 79,7% para o primeiro ciclo, 54,5% para o segundo e de 91,4% para o terceiro ciclo de eficiências de dessorção. O aumento da eficiência de dessorção apresentado para o terceiro ciclo foi ocasionado pelo aumento da concentração de Cr(VI) detectado nesse experimento, o que por sua vez não houve elevada redução do Cr(VI) a Cr(III), impossibilitando alta concentração e disponibilidade de Cr(III) no meio para ser retido nos sítios adsorptivos do cupinzeiro, implicando em baixo valor da massa total retida (14,5 mg), consequentemente, baixo valor na eficiência de adsorção (60,8%). Logo, se tem menor valor de massa total de Cr(III) retido. O espectro de infravermelho (FTIR) mostrou um discreto ombro em 1727 cm<sup>-1</sup> atribuído a C=O de ácido carboxílico, responsável pela adsorção do Cr(VI) para posterior

redução a Cr(III) e complexação desses íons na estrutura do cupinzeiro. A pirólise do adsorvente produziu uma mistura complexa de compostos aromáticos, tais como derivados guaiacil e siringil, característicos de materiais lignocelulósicos. O espectro de EPR mostrou fator-g variando entre 2,0037 e 2,0038, indicando a presença de radicais livres orgânicos adjacentes a átomos de oxigênio na estrutura, responsáveis pela reação redox, e fator-g de 1,9790 para o cupinzeiro, depois do contato com a solução de Cr(VI), atribuído a Cr(III) acoplado a Cr(III), mostrando que o adsorvente foi capaz de reter uma grande parte dos íons Cr(III) produzidos após a redução Cr(VI).

**CONCLUSÕES:** Os resultados experimentais demonstraram que a coluna empacotada com o cupinzeiro de árvores possui vantagem de ser regenerada e submetida ao reuso em outros ciclos de adsorção. Assim, o cupinzeiro deve ser visto como um adsorvente em potencial para redução/remoção de Cr(VI) em meio aquoso.

**AGRADECIMENTOS:** CAPES e CNPq.

**REFERÊNCIAS**

JESUS, A.M.D.; ROMÃO, L.P.C.; ARAÚJO, B.R.A.; COSTA, A.S.; MARQUES, J.J. Use of humin as an alternative material for adsorption/desorption of reactive dyes. *Desalination* v. 273, p.13-21, 2011.

McKAY, G.. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. CRC Press, Florida, 1995

# Poster



## COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADA PELO CULTIVO DE EUCALIPTO DETERMINADA POR Py-GC/MS

GRACIELE SARANTE SANTANA<sup>1</sup>, DEBORAH PINHEIRO DICK<sup>2</sup>, HEIKE KNICKER<sup>3</sup>, FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ-VILA<sup>3</sup>, JOSÉ ANTONIO GONZÁLEZ PÉREZ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil, gsarante@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Pesquisadora, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, dpdick@iq.ufrgs.br; <sup>3</sup>Pesquisadora, Instituto de Recursos Naturais e Agrobiologia, Sevilha, Espanha, knicker@irnase.csic.es; <sup>4</sup>Pesquisador, Instituto de Recursos Naturais e Agrobiologia, Sevilha, Espanha, fjgon@irnase.csic.es; <sup>5</sup>Pesquisador, Instituto de Recursos Naturais e Agrobiologia, Sevilha, Espanha, jag@irnase.csic.es

**RESUMO:** Em virtude da expansão do setor florestal nos últimos anos e a escassez de informações sobre o impacto desse sistema na qualidade da matéria orgânica do solo (MOS), a proposta deste trabalho foi investigar as alterações na composição química da MOS após sete anos de cultivo de eucalipto. Para isto, foram coletadas amostras de solo indeformadas nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm em Cambissolos cultivados com eucalipto há sete anos e uma área adjacente referente à condição inicial, antes do plantio de eucalipto. As frações físicas da MOS (fração leve livre-FLL, fração leve oclusa-FLO e fração pesada-FP) foram obtidas a partir do fracionamento físico densimétrico e, posteriormente, analisadas por pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Py-GC/MS). A abundância relativa dos grupos metoxifenóis e fenóis decresceram e dos compostos nitrogenados aumentaram, no sentido FLL > FLO > FP, o que é diretamente proporcional à decomposição da MOS. A composição química das frações físicas na profundidade de 0-5 cm foi similar entre os ambientes estudados. No entanto, na FLL do ambiente sob cultivo de eucalipto verificou-se uma tendência de aumento relativo da proporção de alquil benzeno e *n*-alcanos/alcenos nas profundidades de 5-10 e 10-20 cm em relação ao controle, como consequência da menor abundância relativa dos grupos de polissacarídeos e metoxifenóis. Além disso, um aumento no comprimento médio da cadeia de *n*-alcanos e *n*-alcenos em profundidade também foi observado nas frações físicas da MOS sob cultivo de eucalipto, em relação ao controle, o que pode ser devido à preservação seletiva de material vegetal original (ceras). Assim, a similaridade da composição química da MOS na profundidade de 0-5 cm sugere um reestabelecimento da composição química da MOS às condições iniciais, após sete anos de cultivo de eucalipto.

**PALAVRAS-CHAVE:** frações físicas, Cambissolo, decomposição

**INTRODUÇÃO:** Atualmente, a demanda por matérias primas, como celulose, papel, madeira, pastas de mercado, entre outros, tem levado ao aumento da implantação de florestas com espécies de ciclo curto e com alto rendimento produtivo. Além disso, o cultivo de florestas é uma estratégia importante, uma vez que constitui um meio alternativo para a recuperação de áreas degradadas e para o sequestro de CO<sub>2</sub> atmosférico. Segundo a Sociedade Brasileira de Silvicultura (SBS), o Brasil possui 42% de sua superfície coberta por florestas naturais densas, 7% por florestas naturais abertas e 17% por outras formas de vegetação. Além da floresta nativa, o Brasil tem mais de 6 milhões de hectares de florestas plantadas, sendo que as áreas de eucalipto, pinus, acácia e outras espécies correspondem a 66,5%, 26,5%, 3,0% e 4,0%, respectivamente, da área florestada total (Anuário ABRAF, 2010). O eucalipto tem papel de destaque entre as demais espécies arbóreas plantadas no Brasil, devido ao seu rápido crescimento, ciclo curto e adaptação a condições diversas, podendo ser aproveitado em inúmeros setores, principalmente na produção madeireira e celulose. Apesar da importância desse setor para a economia brasileira, existe pouca informação sobre o impacto ambiental causado pela introdução de sistemas de produção florestal e seus efeitos sobre a qualidade do solo. Dentre os componentes do ecossistema, a matéria orgânica do solo (MOS) é considerada o compartimento mais sensível à mudanças no uso do solo, sendo altamente afetada pelo sistema de manejo. A implantação de espécies exóticas em substituição a espécies nativas pode alterar a quantidade e qualidade da MOS. Atualmente no Brasil, existem alguns estudos sobre o impacto do florestamento nos estoques de carbono (Lima et al., 2008; Pulrolnik et al., 2009; Haile et al., 2010), porém ainda são escassas informações sobre os aspectos qualitativos da MOS. Desta maneira, o objetivo deste trabalho foi investigar

o efeito do cultivo de eucalipto, por sete anos, na composição molecular da MOS, por meio da técnica de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Py-GC/MS).

**MATERIAL E MÉTODOS:** Este trabalho foi realizado com amostras de Cambissolo Háplico típico, cultivado com eucalipto há sete anos, no município de Encruzilhada do Sul, RS. Amostras indeformadas de solo foram coletadas nas profundidades 0-5, 5-10 e 10-20 cm na área sob eucalipto e em uma área adjacente à plantação de eucalipto, representando a condição inicial do solo, antes do plantio (controle). O fracionamento físico da MOS foi realizado pelo método densimétrico (com solução de politungstato de sódio,  $\rho = 2 \text{ g cm}^{-3}$ ) resultando na fração leve livre (FLL), fração leve oclusa (FLO) e fração pesada (FP). Após o fracionamento, as amostras foram tratadas com ácido fluorídrico 10% (v/v) para concentração da MOS (Gonçalves et al., 2003). Aproximadamente 0,2 mg de amostras das frações físicas da MOS foram pirolisadas a 500°C durante 30s, usando-se um pirolisador PY2020iD Double-shot conectado a um sistema de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa Agilent 6890 (30 m, 0,25 mm i.d., 0,25  $\mu\text{m}$  film thickness DB1701 capillary column). Os produtos de pirólise foram identificados pela análise das massas dos fragmentos, tempo de retenção e comparação dos espectros de massa aos dados de livreria digital (Wiley e NIST). A área dos picos dos diferentes produtos de pirólise foi calculada pela abundância relativa, considerando a soma das áreas de todos os picos correspondente a 100% da área do cromatograma do íon total (TIC). A partir dos resultados de abundância relativa dos *n*-alcanos e *n*-alcenos, foram calculados alguns parâmetros utilizados como marcadores de mudanças na MOS (Wiesenberg et al., 2010; Kuhn et al., 2011).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Foram identificados mais de 100 produtos pela Py-GC/MS das frações físicas da MOS e, em todas as frações, houve o predomínio de derivados de polissacarídeos, alquil benzeno e hidrocarboneto (*n*-alcanos/alcenos). Além disso, compostos nitrogenados, metoxifenóis, fenóis, ácidos graxos, cadeias alquílicas ramificadas e poliaromáticos também foram identificados (Tabela 1). A abundância relativa dos grupos metoxifenóis e fenóis no controle, derivados principal-

mente da degradação de ligninas, tendeu a um decréscimo no sentido FLL > FLO > FP, passando por um processo de decomposição que vai desde um material menos decomposto (FLL), mais semelhante ao material de origem, a um material intermediário (FLO), até um material mais decomposto (FP), já transformado pelos microrganismos (Tabela 1). A abundância de compostos nitrogenados também aumentou na mesma ordem, corroborando estudos anteriores que mostraram que o material mais decomposto, já transformado pelos microrganismos e composto principalmente por seus metabólitos, possui relação C:N menor do que as frações leves (Christensen, 2001). Os PAHs tem sua origem diferenciada, podendo proceder da queima incompleta da vegetação (De la Rosa et al., 2011), síntese bacteriana, processos diagenéticos ou aromatização durante a pirólise pela presença de enxofre (Saiz-Jimenez, 1994). No nosso caso, devido à baixa proporção relativa de PAHs, < 5%, acredita-se que estes compostos sejam artefatos produzidos durante o processo de pirólise. Os ácidos graxos das frações leves apresentaram maior proporção relativa em relação à fração pesada e variaram de 1 a 15% (Tabela 1). Na profundidade de 0-5 cm, na fração leve livre, a proporção relativa dos grupos alquil benzeno, polissacarídeos e *n*-alcanos/alcenos, após o cultivo de eucalipto, foi semelhante ao controle. A distribuição destes grupos até 20 cm no perfil sob eucalipto, indica uma tendência de aumento relativo da proporção de alquil benzeno e *n*-alcanos/alcenos em profundidade, em relação ao controle, como consequência da menor abundância relativa dos grupos de polissacarídeos e metoxifenóis (Tabela 1). Esse resultado, possivelmente é devido à degradação de compostos mais lábeis (polissacarídeos) e de lignina (metoxifenóis) na profundidade de 10-20 cm, ocorrido pela conversão inicial do sistema de uso da terra. No entanto, após sete anos de cultivo, esse comportamento não foi verificado, podendo ser comprovado pela similaridade da proporção relativa desses grupos na profundidade de 0-5 cm e, portanto, pode indicar reestabelecimento do solo através do aporte de resíduo vegetal proporcionado pelo novo sistema. Na fração leve oclusa, houve um aumento da proporção de *n*-alcanos/alcenos em profundidade no ambiente sob eucalipto, enquanto que a composição química da MOS na fração pesada não foi afetada.

**Tabela 1.** Distribuição relativa (%) dos diferentes grupos de compostos identificados por Py-GC/MS em Cambissolo sob cultivo de eucalipto e condição original (controle).

Ambientes	Prof. (cm)	A	Par	Ps	Lg	N	Fen	Alc.	Ac
----- Fração leve livre -----									
Controle	0-5	11	2	30	13	5	9	27	4
	5-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	10-20	11	1	36	10	3	6	25	7
Eucalipto	0-5	12	2	30	9	5	9	30	3
	5-10	21	3	12	5	4	5	35	15
	10-20	32	0	11	1	7	2	44	1
----- Fração leve oclusa -----									
Controle	0-5	20	3	17	5	8	4	39	3
	5-10	16	4	9	4	6	3	44	15
	10-20	21	3	20	6	4	6	36	5
Eucalipto	0-5	17	5	18	10	7	7	33	4
	5-10	17	2	9	6	6	6	48	6
	10-20	24	4	6	4	7	6	45	5
----- Fração pesada -----									
Controle	0-5	17	2	22	1	11	1	45	0
	5-10	23	0	16	0	9	1	50	1
	10-20	20	2	22	0	10	1	45	0
Eucalipto	0-5	20	4	22	3	10	2	36	1
	5-10	18	3	16	1	8	1	50	5
	10-20	21	3	21	0	11	2	41	1

A = Alquil benzenos, Par = poliaromáticos, Ps = polissacarídeos, Lg = metoxifenóis, N = compostos nitrogenados, Fen. = Alquil fenóis, Alc. = alcanos e alcenos, Ac = ácidos graxos.

O comprimento médio da cadeia (CMC) de *n*-alcanos tendeu a aumentar em profundidade nas frações físicas da MOS sob cultivo de eucalipto em relação ao controle (Tabela 2). Este aumento na cadeia de *n*-alcanos nas profundidades de 5-10 e 10-20 cm no ambiente sob cultivo de eucalipto pode ser devido à decomposição dos polissacarídeos na superfície e também à preservação seletiva de material vegetal original (ceras). O índice de preferência de carbono (IPC) corresponde à preferência de homólogos de alcanos ímpares em relação aos mesmos homólogos pares, sendo um indicativo do grau de alteração de lipídios. O valor do IPC para material vegetal fresco é alto e decresce com a degradação da MOS (Wiesenberg et al., 2010). Em geral, no presente estudo, todas as frações e ambientes, apresentaram predominância ímpar sobre par ( $IPC > 1$ ) na série de cadeia curta e longa dos *n*-alcanos. Algumas alterações nos valores do  $IPC_s$  e  $IPC_l$  ocorreram nas frações leves, após cultivo de eucalipto. Na fração leve livre, os valores de  $IPC_s$  e  $IPC_l$  foram semelhantes no controle, enquanto que no ambiente sob eucalipto, nas profundidades de 5-10 e 10-20 cm, o valor de  $IPC_s$  foi maior que o  $IPC_l$ , ou seja, maior proporção de alcanos ímpares. Este resultado evidencia alterações das cadeias mais longas de alcanos ocorridas pela decomposição da MOS por meio dos microrganismos. Na fração leve oclusa, o controle apresentou maior valor de  $IPC_s$  do que  $IPC_l$ , enquanto que no ambiente sob eucalipto, o comportamento foi inverso, com o  $IPC_l$  maior do que o  $IPC_s$  (Tabela 2).

**Tabela 2.** Índices calculados de *n*-alcanos biomarcadores por Py-GC/MS em Cambissolo sob cultivo de eucalipto e condição original (controle).

Ambiente	Prof. (cm)	CMC	$IPC_s$	$IPC_l$
----- Fração leve livre -----				
Controle	0-5	17,5	2,37	2,41
	5-10	-	-	-
	10-20	17,6	2,58	2,59
Eucalipto	0-5	17,5	2,34	2,39
	5-10	19,2	2,36	2,22
	10-20	18,1	2,45	2,04
----- Fração leve oclusa -----				
Controle	0-5	16,3	2,59	2,33
	5-10	17,4	2,39	1,17
	10-20	16,7	2,37	2,23
Eucalipto	0-5	16,7	2,30	2,75
	5-10	18,7	2,50	2,70
	10-20	18,6	2,15	2,43
----- Fração pesada -----				
Controle	0-5	18,9	1,94	2,25
	5-10	18,7	1,96	2,50
	10-20	19,5	1,99	2,09
Eucalipto	0-5	17,9	2,31	2,38
	5-10	19,9	2,25	2,48
	10-20	20,1	2,19	2,51

ACL = comprimento médio da cadeia, corresponde ao número médio ponderado de átomos de carbono,  $CPI_s = 0,5 \times [(\sum C_{9-17\text{ímpar}} / \sum C_{8-16\text{par}}) + (\sum C_{9-17\text{ímpar}} / \sum C_{10-18\text{par}})]$ ,  $CPI_l = 0,5 \times [(\sum C_{21-31\text{ímpar}} / \sum C_{20-30\text{par}}) + (\sum C_{21-31\text{ímpar}} / \sum C_{22-32\text{par}})]$ .

**CONCLUSÕES:** Após sete anos de cultivo de eucalipto em Cambissolo Háplico, foram observadas alterações no nível molecular das frações

físicas da MOS, nas camadas subsuperficiais (5-10 e 10-20 cm), as quais indicaram degradação da matéria orgânica mais lábil (polissacarídeos) e preservação seletiva de material vegetal original.

## REFERÊNCIAS

CHRISTENSEN, B. T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal Soil Science**, Dordrecht, v.52, p.345-353, 2001.

de la ROSA, J. M.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; KNICKER, H.; ARAÚJO, M. F. Molecular composition of sedimentary humic acids from South West Iberian Peninsula: A multi-proxy approach. **Organic Geochemistry**, v.42, p.791-802, 2011.

DIGNAC, M. F.; HOUOT, S.; DERENNE, S. How the polarity of the separation column may influence the characterization of compost organic matter by pyrolysis-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.75, n.2, p.128-139, 2006.

GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; DICK, D. P.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KOEGEL-KNABNER, I. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, Amsterdam, v.116, n.3-4, p. 373-392, 2003.

HAILE, S. G.; NAIR, V. D.; NAIR, P. K. R. Contribution of trees to carbon storage in soils of silvopastoral systems in Florida, USA. **Global Change Biology**, v.16, p.427-438, 2010.

KUHN, T. K.; KRULL, E. S.; BOWATER, A.; GRICE, K.; GLEIXNER, G. The occurrence of short chain n-alkanes with an even over odd predominance in higher plants and soils. **Organic Geochemistry**, v.41, p.88-95, 2010.

LIMA, A. M. N.; SILVA, I. R. D.; NEVES, J. C. L.; NOVAIS, R. F. D.; BARROS, N. F. D.; MENDONÇA, E. D. S.; DEMOLINARI, M. D. S. M.; LEITE, F. P. Frações da matéria orgânica do solo após três décadas de cultivo de eucalipto no Vale do Rio Doce-MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.3, p.1053-1063, 2008.

PULROLNIK, K.; BARROS, N. F. D.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; BRANDANI, C. B. Estoques de carbono e nitrogênio em frações lábeis e estáveis da matéria orgânica de solos sob eucalipto, pastagem e cerrado no Vale do Jequitinhonha - MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.1125-1136, 2009.

SAIZ-JIMÉNEZ, C. Production of alkylbenzenes and alkyl-naphthalenes upon pyrolysis of unsaturated fatty acids. **Naturwissenschaften**, v.81, p.451-453, 1994.

WIESENBERG, G. L. B.; DORODNIKOV, M.; KUZYAKOV, Y. Source determination of lipids in bulk soil and soil density fractions after four years of wheat cropping. **Geoderma**, v.156, n.3-4, p. 267-277, 2010.

## MATÉRIA ORGÂNICA E MINERALOGIA DE SOLOS DE UMA TOPOSEQUÊNCIA DO TERCEIRO PLANALTO PARANAENSE

DANIEL HANKE<sup>1</sup>, DEBORAH PINHEIRO DICK<sup>2</sup>, JEFERSON DIECKOW<sup>3</sup>, VANDER DE FREITAS MELO<sup>4</sup>, ITAMAR ANTONIO BOGNOLA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Estudante de Doutorado da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de pós-graduação em Ciência do solo, danhanke83@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Pesquisadora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, debbie.dick@gmail.com; <sup>3</sup>Pesquisador da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, jeferson.dieckow@ufpr.br; <sup>4</sup>Pesquisador da Universidade Federal do Paraná, Departamento de Solos e Engenharia Agrícola, vf.melo@ufpr.br; <sup>5</sup>Pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo - PR, ia.bag@cpnaf.embrapa.br

**RESUMO:** A interação organo-mineral tem sido considerada um dos principais mecanismos de estabilização da matéria orgânica do solo. A composição química da matéria orgânica e os grupos de superfície do mineral afetam a magnitude e intensidade dessas interações. Esse trabalho teve por objetivo avaliar a relação entre o teor de C e os grupos químicos da matéria orgânica com diferentes atributos da fase mineral, em solos de uma topossequência sobre basalto no terceiro planalto paranaense. Os horizontes superficiais dos solos estudados apresentaram maior teor de óxidos de baixa cristalinidade que se correlacionou significativamente com o teor de C. Entretanto não foram observadas correlações entre a intensidade relativas dos grupos orgânicos e os atributos mineralógicos analisados, sendo possível que outros fatores ambientais estejam influenciando a composição química da matéria orgânica.

**PALAVRAS-CHAVE:** carbono, interação, cristalinidade, perfil de solo, argila

**INTRODUÇÃO:** O mecanismo de interação organo-mineral tem sido considerado o principal fenômeno de estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) (Krull et al., 2003). Embora os óxidos de Fe e Al sejam considerados os minerais responsáveis pela sorção de C no solo, a superfície de filossilicatos também pode apresentar significativa contribuição ao processo (Wiseman & Püttmann, 2006). A natureza dos grupos da MOS envolvidos na interação também depende do tipo e das características da superfície do mineral, o que determina que fases mineralógicas distintas podem contribuir com a estabilização de diferentes grupamentos de C (Wattel Koekoek et al., 2001; Schöning et al., 2005). Por sua vez, a MOS também pode influenciar as características da superfície mi-

neral. Por meio de mecanismos de complexação e dissolução química os grupos da MOS podem retardar a cristalização dos minerais, ocasionando alterações em sua estabilidade química e em sua reatividade. Tendo em vista que as diferenças na assembleia mineralógica, de solos desenvolvidos de uma mesma rocha e sob um mesmo clima, são promovidas pelo estágio de desenvolvimento pedogenético do perfil, esse trabalho teve por objetivo investigar a relação entre o teor de C e os grupos químicos da MOS com diferentes atributos da fase mineral, em solos de uma topossequência sobre basalto no terceiro planalto paranaense.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O trabalho foi desenvolvido em quatro solos em distintos estágios de evolução pedogenética, localizados no município de Londrina / PR. Os solos estudados foram: i) Latossolo Vermelho acriférrico típico (LVaf); ii) Latossolo Vermelho eutroférrico típico (LVef); iii) Nitossolo Vermelho eutroférrico típico (NVef); e iv) Chernossolo Argilúvico férrico típico (MTf). As amostras foram coletadas dos horizontes superficiais (A) e subsuperficiais (Bw e Bt). O teor de argila das amostras foi determinado pelo método da pipeta, conforme o procedimento descrito por Gee & Bauder (1986). Os óxidos de Fe pedogênicos totais (Fed) e os de baixa cristalinidade (Feo) foram determinados após a extração com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) e com oxalato de amônio, respectivamente; (McKeague, 1978). Os minerais da fração argila foram identificados por difratometria de raio-X (DRX). O diâmetro médio do cristal (DMC) da hematita (Hm) e goethita (Gt) foram calculados a partir da largura a meia altura (LMH) das reflexões (104) e (110) para Hm, e (110) para a Gt, utilizando a equação de Scherrer reajustada por Melo et al. (2001). Da mesma forma, o DMC da caulinita (Ct) foi calculado a partir da LMH da

reflexão (001). O teor de C e N das amostras foi determinado por combustão seca em analisador elementar. A desmineralização das amostras de solo, para fins concentração da MOS ( $MOS_{HF}$ ) e retirada dos íons paramagnéticos, foi realizada a partir de tratamentos sequenciais com HF 10% (v/v) (Dick et al., 2005). O teor de C e N das amostras de solos e das amostras  $MOS_{HF}$  foi determinado por combustão seca em analisador elementar. A composição química da MOS foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho (FTIR), e a partir dos espectros foram calculados as intensidades relativas dos grupos pela atribuição das bandas de absorção segundo Tan (1996), o índice de aromaticidade ( $I_{C=C(1630)}/I_{C-H(2920)}$ ) (Chefetz et al., 1996) e a razão  $I_{C=C(1630)}/I_{C-O(1075)}$ . Os resultados foram submetidos a análises de correlação linear.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO: O teor de argila e de óxidos de ferro pedogênicos (Fed) seguiram, como esperado, a série de desenvolvimento pedogenético dos perfis, sendo maiores em LVaf, seguidos por LVec < NVec < MTf. Em todos os perfis esse atributos foram maiores nos horizontes subsuperficiais do que em superfície, semelhante aos resultados observados por Curi & Franzmeier (1984). Por sua vez, os teores de C foram maiores no MTf, intermediários em NVec e menores nos Latossolos. Com exceção de LVec foi observado um decréscimo na razão C/N em profundidade, indicando a presença de material orgânico mais humificado no horizonte B. O teor de Feo e a relação Feo/Fed foram maiores nos solos de menor desenvolvimento pedogenético e com maior teor de C (MTf e NVec) e nos horizontes superficiais. Esse fato pode ser atribuído ao efeito da MOS na complexação e dissolução dos minerais e consequente diminuição do grau de cristalinidade das estruturas (Kämpf & Dick, 1984). A correlação linear positiva entre Feo e teor de C de  $r^2 = 0,68$  e  $p < 0,05$ , corrobora essa afirmação. O diâmetro médio do cristal (DMC) da Ct (001) variou de 9,1 a 14,0 nm, sendo menor nos horizontes superficiais do que em profundidade. O DMC da Hm (104 e 110) variou de 31,2 nm no LVec BW a 56,4 nm no LVaf Bw, e 31,2 nm em MTf Bt a 49,9 nm em LVaf Bw, respectivamente (Tabela 2.4). O DMC da Gt (110) variou de 20,3 nm no LVec Bw a 23,7 nm no MTf Bt. O aumento do DMC da Ct em subsuperfície pode ser atribuído a menor interferência da MOS no crescimento do mineral. O mesmo efeito pode ser atribuído ao aumento**

do DMC da Hm e da Gt em subsuperfície para os Latossolos, enquanto que no NVec e MTf a diminuição do DMC nos horizontes Bt pode não ser exclusivamente dependente do efeito da MOS, e sim das condições de maior saturação hídrica em função da alteração da drenagem pela mudança estrutural do solo (granular em superfície, para blocos e maciça em subsuperfície). Com exceção do horizonte Bw do LVaf ocorreu decréscimo da relação C/N após a desmineralização das amostras por meio do tratamento com HF 10% (v/v). No LVaf ocorreu perda preferencial de C no A e de N no B. Como no B a perda de N foi bem acentuada poderia se supor que os compostos resultantes da atividade microbiana estariam mais adsorvidos nos minerais em B, o que não ocorreu de maneira tão expressiva nos outros solos (Tabela 2), indicando uma perda preferencial de C do que de N. As perdas de MOS por meio da desmineralização são atribuídas à solubilização de compostos orgânicos hidrofílicos solúveis em meio ácido, que encontram-se sorvidos ou não pelos minerais e que foram liberados após a dissolução dos mesmos (Dick et al., 2005). As intensidades relativas dos grupos da MOS decresceram na ordem  $I_{1630}$  (vibração C=C de grupos aromáticos) >  $I_{1075}$  (estiramento C-O de carboidratos) >  $I_{1245}$  (estiramento C-O e deformação OH de carboxilas),  $I_{1540}$  (deformação N-H e ao estiramento C=N) e  $I_{2920}$  (estiramento C-H de alifáticos). O índice de aromaticidade  $I_{C=C}/I_{C-H}$  calculado para a  $MOS_{HF}$  variou de 3,0 a 6,6 sendo sempre maior em subsuperfície. O aumento do caráter aromático em profundidade pode ser atribuído a um efeito de diluição na superfície do solo como resultado do aporte de biomassa, assim como pela translocação de compostos aromáticos ao longo dos perfis. Não foram encontradas correlações entre os atributos mineralógicos estudados e as intensidades dos grupos da MOS, determinadas por FTIR. Possivelmente os diferentes padrões de drenagem, determinados pela morfologia característica de cada perfil, podem surtir efeito direto na composição da MOS. A posição no topo da vertente e a estrutura granular dos Latossolos permitem maior aeração e drenagem dos perfis, enquanto que o NVec e MTf situam-se em posições inferiores da vertente e possuem estrutura mais adensada. A alteração estrutural associada a ocorrência de gradiente textural nesses solos (horizonte Bt) contribui para uma maior retenção de água e para sua mais rápida saturação. Dessa forma, o aumento na intensi-

dade relativa de grupos C-O-aquil ( $I_{1075}$ ) no horizonte Bt de MTF pode ser resultado da menor atividade microbiana em função da maior saturação hídrica e menor aeração desse horizonte, ocasionando um aumento na proporção de estruturas do tipo carboidrato em subsuperfície, e um menor enriquecimento relativo de grupos aromáticos ( $I_{1630}$ ), que pode ser visualizado pelo aumento da relação  $I_{c=c} / I_{c-o}$  (Tabela 2).

**Tabela 1.** Características químicas, granulométricas e mineralógicas de horizontes superficiais e subsuperficiais de quatro solos de uma seqüência de evolução pedogenética

Solo / Atributos	LVaf		LVef		NVef		MTf	
	A	Bw	A	Bw	A	Bt	A	Bt
C (g kg <sup>-1</sup> )	21,6	8,2	22,2	5,8	31,0	16,3	34,3	13,4
N (g kg <sup>-1</sup> )	1,7	0,9	2,1	0,5	2,9	1,8	3,2	1,6
C/N	12,7	9,1	10,6	11,6	10,7	9,1	10,7	8,4
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	704	831	704	773	561	674	439	655
Fed (g kg <sup>-1</sup> )	191,3	207,4	169,4	175,8	102,5	121,7	85,6	104,5
Feo (g kg <sup>-1</sup> )	2,8	2,5	3,9	3,5	12,3	3,6	15,8	6,3
Feo/Fed	0,01	0,01	0,02	0,02	0,12	0,03	0,18	0,06
Ct(001)	14,52	16,97	10,01	10,73	9,06	10,68	11,90	12,83
DMC								
Gt(110)	-	-	21,84	20,28	21,32	22,29	21,57	23,68
Hm(104)	46,55	56,42	34,78	31,16	43,34	37,70	39,47	36,64
Hm(110)	45,34	49,88	33,53	34,77	40,59	35,66	42,87	31,96

\*Fed = óxidos de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato; Feo = óxidos de ferro extraídos por oxalato de amônio, DMC = diâmetro médio do cristal; Ct = caulinita; Gt = goethita; Hm = hematita.

**Tabela 2.** Carbono, nitrogênio e relação CN após a desmineralização das amostras intensidades relativas dos espectros de FTIR, índice de aromaticidade e relação  $I_{c=c} / I_{c-o}$ .

Solos / Atributos	LVaf		LVef		NVef		MTf	
	A	Bw	A	Bw	A	Bt	A	Bt
C <sub>HF</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	297,5	189,4	250,1	123,9	360,2	178,5	392,5	161,5
N <sub>HF</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	26,7	11,9	23,8	10,7	33,8	19,4	36,5	19,3
C/N <sub>HF</sub>	11,1	15,9	10,5	11,6	10,7	9,2	10,8	8,4
IR <sub>2920</sub> (%)	7,8	9,1	9,8	10,3	9,9	6,6	11,7	6,8
IR <sub>1630</sub> (%)	33,6	48,2	29,3	37,7	34,3	43,9	30,1	32,8
IR <sub>1540</sub> (%)	11,5	0,0	8,9	9,8	10,9	12,7	8,9	6,8
IR <sub>1383</sub> (%)	17,6	16,3	14,2	15,1	14,7	12,7	16,1	13,2
IR <sub>1245</sub> (%)	8,2	12,7	5,7	2,8	6,9	4,5	6,3	8,7
IR <sub>1075</sub> (%)	21,3	13,6	32,2	24,4	23,3	19,7	26,9	31,8
$I_{c=c} / I_{c-H}$	4,3	5,3	3,0	3,7	3,4	6,7	2,6	4,9
$I_{c=c} / I_{c-o}$	1,6	3,5	0,9	1,5	1,5	2,2	1,1	1,0

\*C<sub>HF</sub>, N<sub>HF</sub> e C/N<sub>HF</sub> = carbono, nitrogênio e relação C/N após desmineralização com HF (10%, v/v); R  $I_{c=c} / I_{c-H}$  = índice de aromaticidade; R  $I_{c=c} / I_{c-o}$  = relação entre a intensidade a 1630 e 1075.

**CONCLUSÕES:** Os horizontes superficiais dos solos estudados apresentaram maiores teores de óxidos de baixa cristalinidade e menor DMC dos minerais da fração argila, possivelmente pelo efeito mais pronunciado da MOS no retardo da cristalização das fases nessa camada. Não foram observadas correlações entre a intensidade relativas dos grupos da MOS e os atributos mineralógicos analisados, sendo possível que outros fatores ambientais (como a diferença nos

padrões de drenagem) estejam influenciando a composição da MOS entre perfis e horizontes. Os horizontes subsuperficiais apresentaram, em geral, maior intensidade relativa de grupos aromáticos devido ao menor efeito de diluição em profundidade e/ou pela possível translocação desses compostos pelo perfil.

**AGRADECIMENTOS:** Agradecemos ao CNPq pela concessão de bolsas e financiamento do projeto.

## REFERÊNCIAS

- CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y. & CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, v.25, p.776-785, 1996.
- CURI, N. & FRANZMEIER, D.P. Toposequence of oxisols from the Central plateau of Brazil. *Soil Science Society of America Journal*, v.48, p.341-346, 1984.
- DICK, D. P.; GONÇALVES, C. N.; DALMOLIN, R. S. D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; SIMOES, M. L. & MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, v.124, p.319-333, 2005.
- GEE, G.W. & BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. *Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods*. Madison, American Society of Agronomy, 1986. p.383-412.
- KÄMPF, N. & DICK, D. Óxidos de ferro em Cambissolos Brunos no Rio Grande do Sul e Sul de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.8, p.183-188, 1984.
- KRULL, E.S., SKJEMSTAD, J.O., GRAETZ, D., GRICE, K., DUNNING, W., COOK, G., PARR, J.F. <sup>13</sup>C-depleted charcoal from C<sub>4</sub> grasses and the role of occluded carbon in phytoliths. *Organic Geochemistry*, v.34, p.1337-1352, 2003.
- McKEAGUE, J.A. *Manual on soil sampling and methods of analysis*. Ottawa, Canadian Society of Soil Science, 1978. 212p.

MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clay Mineral**, v.7, p.317-327, 1960.

MELO, V. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R.; NOVAIS, R. F. & FONTES, M. P. F. Chemical and mineralogical properties of kaolinite – Rich Brazilian soils. **Soil Sci. Soc Am. J.**, v.65, p.1324-1333, 2001.

SCHONING, I.; KNICKER, H. & KOEGEL-KNABNER, I. Intimate association between O/N-lakyl carbon and iron oxides in caly fractions of forest soils. **Org. Geochem.**, v.36, p.1378-1390, 2005.

TAN, K.H. Infrared spectroscopy. In: TAN, H.K., ed. **Soil sampling, preparation and analysis**. New York, Marcel Dekker, 1996. p.278-298.

WATTEL-KOEKKOEK E. J. W.; VAN GENUCHTEN, P. P. L.; BUURMAN, P.; VAN LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma** v.99, p.27-49, 2001.

WISEMAN, C. L. S.; PÜTTMANN W. Interactions between mineral phases in the preservation of soil organic matter. **Geoderma**, v.134, p.109-118, 2006.

## SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM DIFERENTES CLASSES DE AGREGADOS DE SOLO TRATADO COM RESÍDUOS ORGÂNICOS

CAMILA SILVA BORGES<sup>1</sup>, BRUNO TEIXEIRA RIBEIRO<sup>2</sup>, DANILO ALVES CABRAL<sup>3</sup>, BENO WENDLING<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Discente do Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Av. Amazonas s/n Bloco 2E, Bairro Umarama, CEP 38400-902, Uberlândia, MG; camilasborges@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Professor; Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Av. Amazonas s/n Bloco 2E, Bairro Umarama, CEP 38400-902, Uberlândia, MG; btribeiro@iciag.ufu.br; beno@iciag.ufu.br; <sup>3</sup>Mestrando em Agronomia/Solos, Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Ciências Agrárias, Av. Amazonas s/n Bloco 2E, Bairro Umarama, CEP 38400-902, Uberlândia, MG; daniloac@msn.com.br

**RESUMO:** A distribuição das substâncias húmicas do solo pode ser significativamente alterada pelas práticas de manejo, uma vez que essas podem facilitar ou não o processo de humificação do material orgânico. O objetivo deste trabalho foi verificar a distribuição das substâncias húmicas em diferentes classes de agregados de um Latossolo Vermelho Distrófico sob diferentes usos no Cerrado. Os tratamentos consistiram em duas aéreas de pasto, cobertas pelas forragens Capim Mombaça e Capim Tanzânia, recebendo dejetos de suínos anualmente, área de Cana-de-açúcar, recebendo cama-de-frango, e área de Mata Nativa. Foi realizado o fracionamento químico da matéria orgânica e sua quantificação em cada classe de agregados (4-2, 2-1, 1-0,5 e 0,5-0,25mm) nas diferentes áreas, assim como a caracterização textural. Em todas as áreas, houve aumento da quantidade de ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e Humina com o aumento do tamanho de agregados. A fração Humina foi predominante em todas as áreas. A fração Ácido Fúlvico foi maior na área de Cana, e a fração Ácido Húmico teve seu maior valor na área de pasto com forragem Capim Tanzânia.

**PALAVRAS-CHAVE:** agregação, matéria orgânica, Cerrado

**INTRODUÇÃO:** O estado de agregação do solo tem sido considerado um bom indicador da estrutura e da qualidade do solo e está intimamente relacionado com a quantidade e distribuição de carbono orgânico (Bronick & Lal, 2005). A matéria orgânica do solo, representada pelas suas frações humificadas (substâncias húmicas), é considerada o principal agente cimentante de partículas, promovendo a agregação e aumentando a estabilidade dos agregados, sendo, portanto, de interesse ambiental e agrícola que esta seja preservada no solo. As substâncias húmicas estão relacionadas com importantes atributos e processos que ocorrem no

solo, como: aumento da CTC e da fertilidade do solo (Ronquim et al., 2010), porosidade do solo (melhorando a capacidade de penetração de raízes e infiltração de água), agregação do solo (Wendling et al., 2005; Bastos et al., 2005), complexação de metais pesados (Stevenson, 1982), entre outros. A distribuição do carbono nas três principais frações húmicas (ácido fúlvico, ácido húmico e humina) depende das características dos solos, do tipo de vegetação, do uso e manejo do solo e ainda das condições climáticas e de drenagem (Dick et al., 2009). O uso e manejo do solo têm relação direta com o grau de humificação da matéria orgânica (Dick et al., 2009). Práticas que visam a manutenção e/ou aporte de material orgânico ao solo são de extrema importância para a manutenção da qualidade do mesmo, refletindo diretamente na produtividade das áreas e na qualidade do ambiente no entorno. Assim, a adoção de práticas conservacionistas de preservação do solo, como o não revolvimento, manutenção da cobertura do solo, terraceamento, plantio em nível, uso de adubação orgânica, entre outros, são fundamentais. Nesse contexto, objetivou-se com este trabalho avaliar a distribuição das substâncias húmicas em diferentes classes de tamanho de agregados de um Latossolo Vermelho distrófico sob diferentes usos.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foram coletadas amostras da camada 0-10 cm de um Latossolo Vermelho Distrófico sob quatro usos no Bioma Cerrado, região de Uberlândia, MG. A tabela 1 apresenta uma breve descrição de cada área amostrada.

**Tabela 1.** Histórico de uso das áreas selecionadas.

Área	Descrição
Capim Mombaça (16,3 ha) e Capim Tanzânia (8,5 ha)	Áreas recebendo em média 400 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> de dejetos de suínos
Cana (23ha)	Cultivada por 2 anos, recebendo anualmente 4 Mg ha <sup>-1</sup> de cama de frango
Mata	Mata natural de Cerrado

Foi realizada análise da textura das áreas amostradas segundo o método da Pipeta (Embrapa, 2003) (Tabela 2).

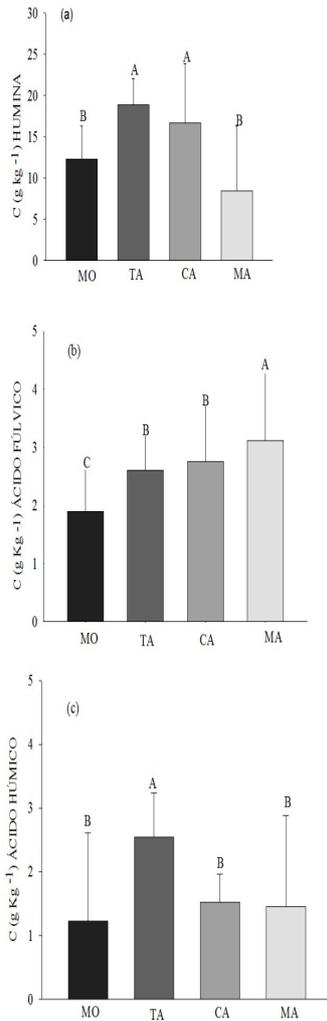
**Tabela 2.** Textura do solo das áreas selecionadas.

Área	Classe de tamanho de agregado			
	4-2mm	2-1mm	1-0,5 mm	0,5-0,25 mm
	Argila (%)			
MOMBAÇA	32,86	33,25	24,34	19,02
TANZÂNIA	52,10	57,79	55,60	44,58
CANA	20,82	24,50	25,58	19,00
MATA	32,47	29,45	20,56	16,11
	Silte (%)			
MOMBAÇA	8,72	9,00	5,10	3,26
TANZÂNIA	22,43	20,53	14,59	6,38
CANA	11,58	18,61	10,54	6,74
MATA	7,90	6,82	5,25	2,82
	Areia (%)			
MOMBAÇA	58,42	57,75	70,56	77,72
TANZÂNIA	25,47	21,68	29,81	49,05
CANA	67,60	56,90	63,88	74,26
MATA	59,63	63,73	74,19	81,07

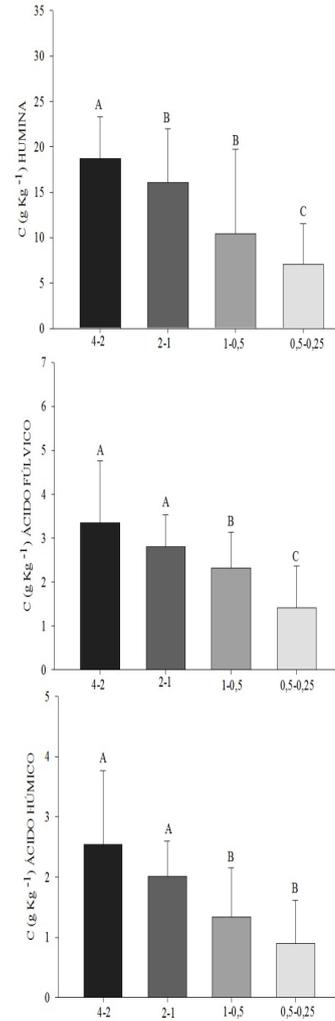
Em cada uma das áreas foi analisado o teor de substâncias húmicas em diferentes classes de tamanho de agregados: 4-2 mm; 2-1 mm; 1-0,5 mm e 0,5-0,25 mm. Para a obtenção de cada classe de agregados, as amostras foram secas ao ar e gentilmente destorroadas segundo seus pontos de fraqueza para obtenção de agregados de tamanho 4-2 mm. Uma amostra de 25 g desse material foi submetida ao peneiramento úmido por 15 min em conjunto de peneiras sobrepostas de tamanho 2; 1; 0,5 e 0,25 mm conforme preconizado por Yoder (1936).

As substâncias húmicas (AF: ácido fúlvico; AH: ácido húmico; HU: humina) foram determinadas segundo Embrapa (2003) com modificações, utilizando-se 0,5 g de material moído em grau de porcelana de cada classe de tamanho de agregados obtida. Desse modo, quantificou-se as frações: AF (solúveis em ácido e em álcali); AH (solúveis em álcali e insolúveis em ácido) e HU (insolúvel em ácido e em álcali). O carbono orgânico das frações AF e AH foi quantificado utilizando alíquota de 5 mL de extrato, 1 mL de dicromato de potássio  $0,042 \text{ mol L}^{-1}$  e 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e titulação com sulfato ferroso amoniacal  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ . A quantificação da fração Humina utilizou 5 mL de dicromato de potássio  $0,1667 \text{ mol L}^{-1}$  e 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, em bloco digestor a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  (30 min) e titulação com sulfato ferroso amoniacal  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  e indicador ferroin, conforme Embrapa (2003). Para a análise estatística, foi considerado um delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial (4x4) correspondente a quatro usos do solo e quatro classes de tamanho de agregados, com quatro repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância e teste de médias (Scott-Knott,  $p < 0,05$ ).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Não foi observada interação significativa entre classes de tamanho de agregados e o uso do solo, apenas efeito isolado desses fatores (Figura 1). Em todas as áreas estudadas, a concentração das substâncias húmicas diminuiu com a redução do tamanho dos agregados. As classes de agregados de maior tamanho apresentaram textura mais argilosa (Tabela 2). Isso parece explicar maior concentração de substâncias húmicas nos agregados maiores, considerando que a maior parte dos compostos orgânicos humificados no solo estão fortemente aderidos à fração argila (Dick et al., 2009). Entretanto, Passos et al. (2007) encontraram maior concentração de substâncias húmicas em agregados de menor tamanho. Os resultados aqui encontrados reforçam a necessidade da preservação da estrutura do solo. Em todas as áreas a fração predominante foi a Humina (Figura 2a), corroborando resultados obtidos por Cunha et al. (2001) quando avaliaram a relação entre o manejo adotado e a porcentagem de cada fração ao longo do perfil de um Latossolo Vermelho-Amarelo. Considerando essa fração, observa-se que as áreas de capim Tanzânia e cana, recebendo dejetos de suínos e cama de frango, respectivamente, apresentaram maiores teores. A área de capim Tanzânia ainda apresentou maior teor de ácido húmico. A fração ácido fúlvico (mais reativa) foi menor nas áreas cultivadas. Em solos tropicais cultivados a decomposição de material orgânico é facilitada, ao contrário do que ocorre em áreas não cultivadas e naquelas onde o revolvimento do solo é mínimo. Com o cultivo do solo com revolvimento há uma tendência de incremento na proporção das frações humificadas com características recalcitrantes, principalmente daquelas de natureza aromática e carbonílica. Tal incremento se deve da maior atividade microbiana de decomposição, cuja preferência sobre materiais orgânicos mais lábeis tende a aumentar a quantidade de materiais de natureza recalcitrante (Dick et al., 2009). Já em áreas onde o solo não é revolvido, ou revolvido minimamente, a atividade microbiana de decomposição é desfavorecida, aumentando a quantidade das frações mais lábeis, conforme encontrado por Bayer et al. (2004) em função do maior consumo das recalcitrantes (Dick et al., 2009). Nesse sentido, práticas que visam a manutenção, bem como o aporte de material orgânico sem o revolvimento do solo apresentam, de modo geral, maior concentração das frações mais reativas da matéria orgânica (ácidos fúlvicos e húmicos), e, com o aumento do revolvimento do solo, a fração mais recalcitrante (humina) se sobrepõe às demais, uma vez que os microorganismos dão preferência aos componentes mais lábeis para decomposição.



**Figura 1.** Substâncias húmicas em Latossolo Vermelho distrófico sob diferentes usos. (MO- Área de capim Mombaça; TA- Área de capim Tanzânia; CA- Área de Cana-de-Açúcar; MA- Área de mata natural.



**Figura 2.** Substâncias húmicas em diferentes classes de agregados (4-2 mm; 2-1mm; 1-0,5 mm; 0,5-0,25 mm) de um Latossolo Vermelho distrófico.

**CONCLUSÕES:** Agregados de maior tamanho apresentaram maiores teores de substâncias húmicas. O tipo de uso do solo levou a uma distribuição diferenciada das substâncias húmicas.

**AGRADECIMENTOS:** Ao Programa PIBIC/CNPq/UFU pela concessão de bolsa de iniciação científica à primeira autora.

## REFERÊNCIAS

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; PAVINATO, A. Armazenamento de carbono em frações lábeis da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.39, n.7, p. 677-683, 2004.

BASTOS, R. S.; SÁ MENDONÇA, E. de.; ALVAREZ V, V. H.; CORRÊA, M. M. Formação e estabilização de agregados do solo decorrentes da adição de compostos orgânicos com diferentes características hidrofóbicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 11-20, 2005.

BRONICK, C. J.; LAL, R. Soil structure and management: a review. **Geoderma**, v.124, p.3-22, 2005.

CUNHA, T. J. F.; MACEDO, J. R.; RIBEIRO, L. P. PALMIERI, F.; FREITAS, P. L. de.; AGUIAR, A. de. C. Impacto do manejo convencional sobre propriedades físicas e substâncias húmicas de solos sob Cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.1, n.1, p.27-36, 2001.



DICK, D. P. et al. Química da matéria orgânica do solo. In: Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F. (ed.). Química e Mineralogia do solo. Viçosa: SBCS, 2009. p.1-69.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro, 2003.

PASSOS, R. R.; RUIZ, H. A.; SÁ MENDONÇA, E. de.; CANTARUTTI, R. B.; SOUZA, A. P. de.; Substâncias húmicas, atividade microbiana e carbono orgânico lábil em agregados de um latossolo vermelho distrófico sob duas coberturas vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, p.1119-1129, 2007.

RONQUIM, C. C. Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais. Embrapa Monitoramento por Satélite. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, Campinas, 2010.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry. New York, John Wiley, 1982. 443p.

WENDLING, B.; JUCKSCH, I.; SÁ MENDONÇA, E. de.; NEVES, J. C. L. Carbono orgânico e estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho sob diferentes manejos. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.40, n.5, p.487-494, 2005.

YODER, R. E. A direct method of aggregate analysis of soils and study of the physical nature erosion losses. **Journal American Society Agronomy**, Madison, v.28, n.5, p.337-351, 1936.

## ANÁLISE PRELIMINAR DAS INTERAÇÕES DO CARBOFURAN E LAMBDA-CIALOTRINA ASSOCIADAS ÀS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

TIAGO DA SILVA PINTO<sup>1</sup>, CARLA FREZARIN DA SILVA<sup>2</sup>, LIA GRACY ROCHA DINIZ<sup>3</sup>, ENY MARIA VIEIRA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Ambiental, Mestrando, Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, [sptiago@sc.usp.br](mailto:sptiago@sc.usp.br); <sup>2</sup>Química, Bacharel, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, [carla.frezarin@hotmail.com](mailto:carla.frezarin@hotmail.com); <sup>3</sup>Química, Doutoranda, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, [liagracy@hotmail.com](mailto:liagracy@hotmail.com); <sup>4</sup>Química, Pesquisadora, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, [eny@iqsc.usp.br](mailto:eny@iqsc.usp.br)

**INTRODUÇÃO:** A expansão agrícola no Brasil e a intensificação da produção no interior de São Paulo, causam preocupações a respeito do efeito decorrente da aplicação mais frequente de insumos no solo e de que forma isso pode afetar a manutenção da qualidade dos recursos naturais. Nesse contexto, faz-se necessário uma análise mais específica das interações decorrentes da aplicação de agroquímicos ao solo agrícola. A fração mais estável e resistente à degradação da matéria orgânica do solo (MOS) é denominada húmus, e suas subfrações são chamadas de substâncias húmicas (SH). As SH encontram-se em estágio avançado de alteração e são os maiores constituintes orgânicos de solos e sedimentos, ocorrendo em quase todos os ecossistemas. (SCHNITZER, 1978; BERG e LASKOWSKI, 2006). Segundo sua solubilidade em água, as substâncias húmicas são divididas em três principais frações, os ácidos húmicos (AH), os ácidos fúlvicos (AF) e a humina (HUM). Stevenson (1976) aponta que a informação sobre a natureza das interações entre matéria orgânica e os pesticidas pode proporcionar uma base mais racional para a sua utilização eficaz, reduzindo assim os efeitos secundários indesejáveis devido à lixiviação e a contaminação do ambiente. Diversos trabalhos com SH mostraram o seu desempenho como condicionadores de solos (GONÇALVES et al, 2004), complexantes de metais (COLOMBO, 2006), entre outros. Entretanto, existem poucos trabalhos que descrevem mecanismos de interação entre pesticidas e SH como a sorção. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a interação de substâncias húmicas com lambda-cialotrina e carbofuran, dois agroquímicos (inseticidas) utilizados frequentemente em culturas de cana-de-açúcar. As interações ocorreram em diferentes concentrações e foram analisadas

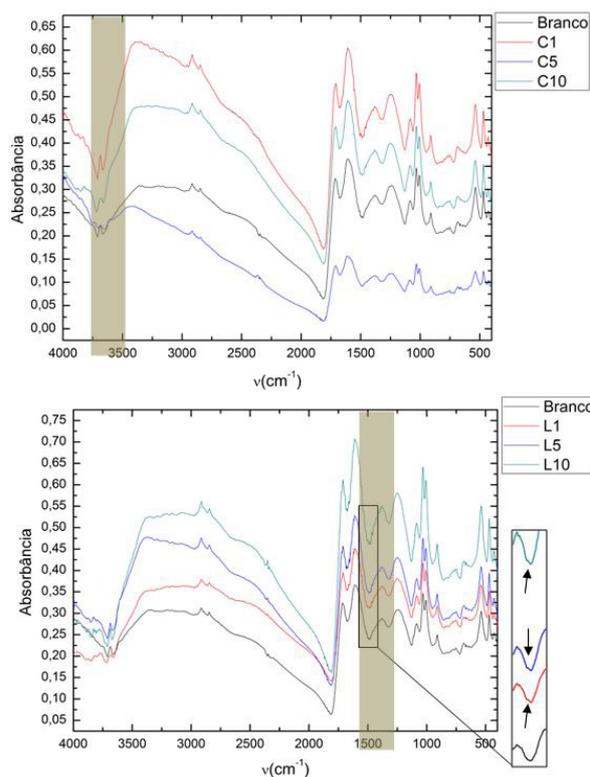
através da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

**PALAVRAS-CHAVE:** substâncias húmicas, carbofuran, lambda-cialotrina, interação

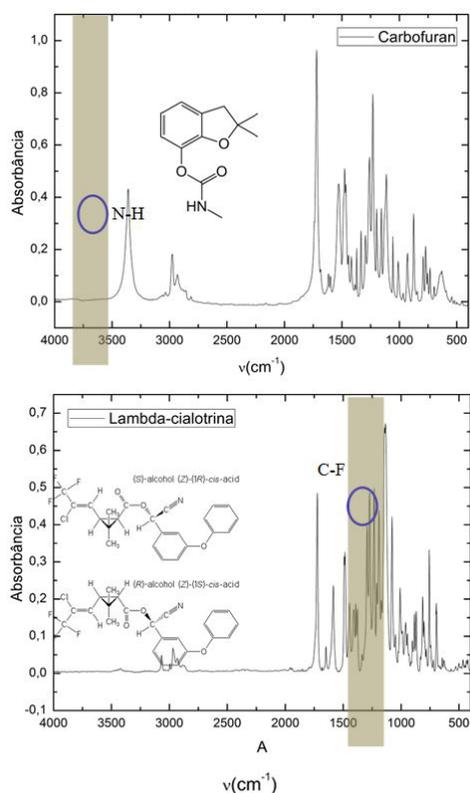
**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido no Laboratório de Química Analítica, Ambiental e Ecotoxicologia (LaQuAAE) do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), SP, em um Organossolo (Turfa) proveniente da cidade de Luis Antônio, SP. A extração e fracionamento das SH ocorreu da seguinte forma: pesou-se 5,0 g da amostra e adicionou-se 50,0 mL de solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura ficou sob agitação orbital por 4 horas, e depois foi centrifugada em 1,478 G durante 10 minutos. A HUM (resíduo) foi descartada e a SH (sobrenadante) foi acidificado até pH 1,5 com solução de HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>. O AH decantou (fração insolúvel em pH < 2,0) e o AF foi separado por sifonação e descartado. O AH não foi submetido ao processo de purificação e foi reservado para ensaios de adsorção com os pesticidas Carbofuran e Lambda-Cialotrina. O teor de cinzas foi determinado calcinando-se o material a 900 °C por 4 horas em cadinhos de cerâmica previamente tarados. O carbono orgânico total (COT) foi determinado através de digestão por via úmida, pelo método Walkley-Black (EMBRAPA, 1997). Nos ensaios de adsorção prepararam-se três soluções para cada pesticida (1,0; 5,0; 10 mg L<sup>-1</sup>), além do branco; então separou-se uma alíquota de AH (aproximadamente 1 g cada amostra) e acondicionou-se em Erlenmeyer. Misturou-se cada pesticida às amostras nas diferentes concentrações conforme supradescrito. Deixou-se o AH em contato com o pesticida por 24 h, sob agitação orbital. Em seguida, centrifugou-se, por 10 minutos a 1,478 G,

cada amostra, descartando o sobrenadante. O resíduo foi liofilizado e posteriormente analisado com espectroscopia no infravermelho médio.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na determinação do COT e do teor de cinzas, as análises foram realizadas em duplicata, obtendo-se o valor médio de 18,786% para carbono orgânico e 57,050% para cinzas. A extração dos ácidos húmicos foi realizada em triplicata e resultou num valor médio de 32,00% de AH. Pela análise do AH adsorvido com carbofuran, observa-se uma banda discrepante ao AH puro entre 3400 a 3520  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 1). É um estiramento médio, singleto, característico de ligação NH (amida secundária), aparecendo exclusivamente no espectro do padrão do carbofuran (Figura 2). É uma banda bem definida, portanto, pode-se dizer que o carbofuran interage ativamente com o AH. Na análise realizada com lambda-cialotrina obteve-se os espectros mostrados na Figura 1. Comparando estes espectros com o branco, observa-se uma banda discrepante, que também aparece no espectro do padrão de lambda-cialotrina apresentado na Figura 2. Trata-se de uma banda que não está muito bem definida e que vai de 1120 a 1350  $\text{cm}^{-1}$ , sendo um estiramento médio característico de grupo CF. As variações na absorvância nessa região são muito sensíveis, pois trata-se da região de "fingerprint" do espectro, que não atribuem boa resolução às variações. Ainda sim, pode-se dizer que há interações entre o lambda-cialotrina e o AH, pois o AH interagido com lambda-cialotrina apresenta absorção de luz em regiões diferentes do infravermelho do que o AH puro apresenta. Em outras regiões do espectro houve dificuldade em obter informações, assim como nos espectros do carbofuran, pois existem muitos grupos que absorvem luz na mesma região do AH, portanto, não foi possível atribuir propriedade ao composto. Resultados de estudos com inseticidas variam bastante. Estudos de sorção realizados por Cox et al. (1998) indicaram que a sorção do imidacloprid é alta nos ácidos húmicos. Por outro lado, Weber et al. encontrou alta mobilidade e aumento dos coeficientes de sorção com a deficiência de matéria orgânica no solo, especificamente para o tiametoxam (WEBER et al, 2009).



**Figura 1.** Espectros FTIR dos compostos carbofuran (C1;-C5;C10) e lambda-cialotrina (L1;L5;L10) em interação com ácido húmico (Branco) – Detalhe para interação fraca com lambda-cialotrina.



**Figura 2.** Espectros FTIR dos padrões de carbofuran e lambda-cialotrina.

**CONCLUSÕES:** Mesmo através de uma análise preliminar e qualitativa, aplicada em baixas concentrações (com relação ao aplicado nas culturas em solo), houveram interações entre os agroquímicos selecionados e as SH – de maneira mais intensa com o carbofuran e menos com o lambda-cialotrina – provavelmente devido a fenômenos de sorção. O método de FTIR mostrou-se positivo e satisfatório para a caracterização dos compostos, entretanto, aconselha-se utilizar instrumentação complementar como suporte (p. ex. Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Cromatografia Líquida com Espectrômetro de Massas (LC-MS). Através dessas outras tecnologias, pode-se obter resultados quantitativos e mais detalhados das interações entre os diferentes grupos funcionais e as SH. Para estudos posteriores, pretende-se verificar a linearidade e o volume dessas interações aumentando a concentração dos compostos.

**AGRADECIMENTOS:** Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela perfeita condução dos experimentos montados.

## REFERÊNCIAS

BERG, B.; LASKOWSKI, R. Advances in ecological research. **Litter decomposition: a guide to carbon and nutrient turnover**. Academic Press, 38:1-19, 2006

COLOMBO, Sandro de Miranda. **Isolamento, purificação e caracterização de substâncias húmicas isoladas de vermicomposto. Propriedades ácido-base e de complexação com íons Cu (II)**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46133/tde-23102006-135342/>>. Acesso em: 15/04/2013.

COX, L.; KOSKINEN, W.C.; CELIS, R.; YEN, P.Y.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. Sorption of imidacloprid on soil clay mineral and organic components. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.62, p.911-915, 1998.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de Solo**. 2 ed. rev. atual. Rio de Janeiro, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

GONÇALVES, V.C.; ROSA, C.M.; COSTA, P.F.P.; CASTILHOS, R.M.V.; MORSELLI, T.B. G.A.; SANTOS, D.C.; FRANCO, A.M.P. **Produção de alface em solução nutritiva com adição de substâncias húmicas de vermicompostos**. CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS, 13., Pelotas/RS, Anais, 2004.

SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M. & KHAN, S. U., eds. **Soil organic matter**, p. 1; 38-39. Elsevier. Amsterdam, 1978.

WEBER, Oscarlina Lúcia dos Santos et al. **Sorção do inseticida tiametoxam nas frações orgânica e mineral de um latossolo amarelo**. Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n.9, 2009. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pi=S0100-40422009000900003&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pi=S0100-40422009000900003&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 18/04/2013.

## CARBONO ORGÂNICO E SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE UM NITOSSOLO VERMELHO COM APLICAÇÃO DE ESTERCOS EM SISTEMAS DE PRODUÇÃO

ANDRÉIA PATRÍCIA ANDRADE<sup>1</sup>, ÁLVARO LUIZ MAFRA<sup>2</sup>, LUIZ PAULO RAUBER<sup>1</sup>, AUGUSTO FRIEDERICH<sup>3</sup>, JULIANO CORULLI CORRÊA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Engenheiro(a) Agrônomo(a), Doutorando em Manejo do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, SC. E-mail: andreipatricia74@yahoo.com.br, sr\_roiber@yahoo.com.br; <sup>2</sup> Engenheiro Agrônomo, Professor Associado da UDESC, E-mail: a2alm@cav.udesc.br; <sup>3</sup> Bolsista de Iniciação Científica, Estudante de Agronomia, UDESC. E-mail: augustofriederichs@hotmail.com; <sup>4</sup> Engenheiro Agrônomo, Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC. E-mail: juliano@cnpas.embrapa.br

**RESUMO:** O objetivo do estudo foi avaliar o efeito de esterco no conteúdo de carbono orgânico total e sua distribuição nas substâncias húmicas de um Nitossolo Vermelho Eutrófico, em Concórdia, SC. Os sistemas de usos e tempos de aplicação de esterco de suínos e cama de aves foram: milho para silagem (M7 anos); milho para silagem (M20 anos); pastagem de azevém (P3 anos); pastagem de azevém (P15 anos); pastagem permanente (PP20 anos); erva mate (EM20 anos); mata nativa (MN) e pastagem nativa sem aplicação de esterco (P0 anos). As amostras de solo foram coletadas nas camadas 0-5; 5-10 e 10-20 cm para análise de carbono orgânico total. Na camada 0-5 cm foram analisadas as substâncias húmicas. Os teores de carbono orgânico foram menores nas áreas cultivadas, comparativamente ao solo sob vegetação natural, evidenciando que o uso agrícola leva à perda de carbono. A aplicação de fertilizantes orgânicos de suínos e aves não aumentou os teores de carbono orgânico do solo ao longo de vários anos de aplicação. O fracionamento químico das substâncias húmicas resultou em predomínio da fração humina em relação aos ácidos fúlvicos e húmicos. Os teores de carbono das substâncias húmicas foram afetados pelos diferentes sistemas de uso do solo, mas, não houve influência da adição de esterco.

**PALAVRAS-CHAVE:** dejetos suínos, matéria orgânica do solo, qualidade do solo.

**INTRODUÇÃO:** A aplicação de esterco em solos agrícolas é uma maneira de repor os elementos extraídos pelas culturas, complementando ou substituindo os fertilizantes minerais recomendados nos programas de adubação. Tal uso já é bastante conhecido do ponto de vista técnico e científico e atualmente busca-se verificar os efeitos dessa prática sobre propriedades do solo ligadas à dinâmica do carbono e suas frações que compõem as substâncias húmicas. Alguns

trabalhos com utilização de fertilizantes orgânicos apontam manutenção dos teores de carbono orgânico a curto prazo (Arruda et al., 2010). A longo prazo, é possível aumento nos teores de carbono orgânico no solo com aplicação de esterco de animais (Hati et al., 2006; Liang et al., 2012). Normalmente, se observa um efeito conjunto dos esterco e dos restos culturais, ou desses materiais orgânicos associados a fertilizantes minerais, interferindo assim nos teores de carbono. Destaca-se que os fertilizantes orgânicos de origem animal (principalmente de suínos) apresentam baixa relação C/N, que associado a materiais com alta relação C/N podem em conjunto aumentar os teores de carbono orgânico. Já em condições onde se aplicam apenas fertilizantes orgânicos com características de baixo teor de matéria seca e de carbono orgânico, pode este, aumentar a atividade microbiana, resultando em maior intensidade de mineralização da matéria orgânica do solo e assim apenas manter ou até reduzir o carbono do solo. O fracionamento químico da matéria orgânica possibilita a extração de substâncias húmicas do solo com posterior obtenção dos ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas, e pode colaborar no entendimento da dinâmica do carbono orgânico do solo (Guerra et al., 2008). O objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da aplicação de esterco e uso do solo sobre os teores de carbono orgânico e sua distribuição nas substâncias húmicas ao longo de vários anos de uso de um Nitossolo Vermelho Eutrófico.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi realizado em Concórdia, SC, em áreas selecionadas conforme condições uniformes de relevo, profundidade, granulometria e cor do solo, próximas entre si, sendo o solo classificado como Nitossolo Vermelho Eutrófico. O clima é mesotérmico úmido (Cfa), de acordo com a classificação de Köppen (Embrapa, 2004). Os sistemas de uso

do solo consistiram em áreas representativas das condições produtivas da região, em propriedades com uso intenso do solo, associando atividades agrícolas e produção animal, com destaque à produção de suínos, aves e bovinos de leite. Os usos do solo e formas de cultivo com aplicação de esterco de suínos e aves foram: milho para silagem, com 7 anos de aplicação de esterco de suínos e aves, em semeadura direta no verão e pousio no inverno (M7); milho para silagem no verão e azevém no inverno, com 20 anos de aplicação de esterco de suínos e aves, em preparo convencional do solo (M20); pastagem anual de aveia e azevém no inverno e milheto e capim sudão no verão, pastejada por bovinos de leite, com aplicação de esterco de suínos e aves por 3 anos, com uma escarificação anual (P3); pastagem anual de aveia e azevém no inverno e milheto e capim sudão no verão, pastejada por bovinos de leite, com aplicação de esterco de suínos e aves durante 15 anos, com uma escarificação anual (P15); pastagem permanente composta por gramíneas espontâneas, azevém, aveia e nabo, sem pastejo, com uma roçada anual, com aplicação de esterco de suínos e aves há 20 anos (PP20); erva mate e azevém nas entrelinhas, sem pastejo, com aplicação de esterco de suínos e aves por 20 anos (EM20); mata nativa (MN); e pastagem nativa pastejada por bovinos de leite, sem aplicação de esterco (P0). O esterco de suíno foi aplicado a lanço, na dose de  $50 \text{ m}^{-3} \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . A cama de aves foi utilizada na dose de  $2 \text{ ton ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ . As áreas não receberam adubação mineral. O delineamento utilizado foi entre grupos e dentro de grupos, pois tratou-se de um estudo observacional, com oito coletas, compondo as repetições em cada área, realizadas de forma sistemática em transecto, com pontos espaçados de 10 metros entre si. A coleta das amostras foi realizada em setembro de 2009, em três camadas 0-5; 5-10 e 10-20 cm. Para a análise do carbono orgânico total (COT), foram coletas 10 sub-amostras, no entorno de cada ponto do transecto, com uso de trado caador, sendo que para cada camada, o solo foi homogeneizado obtendo uma amostra composta. As determinações de carbono orgânico foram realizadas de acordo com a metodologia de Tedesco et al. (1995), por combustão úmida, com dicromato de potássio e determinação por titulometria com sulfato ferroso. As substâncias húmicas foram determinadas na camada 0-5cm de profundidade, com fracionamento em meio ácido e alcalino, obtendo ácidos fúlvicos (AF), ácidos

húmicos (AH) e huminas (H), conforme metodologia descrita por Benites et al. (2003). Os resultados foram submetidos à análise de variância pelo teste F considerando modelo entre grupos e dentro de grupos amostrais, com avaliação do efeito dos tratamentos em cada camada e comparação de médias pelo teste "t" ( $P < 0,05$ ).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os usos do solo alteraram aos teores de carbono orgânico total (COT) em todas as camadas avaliadas (Tabela 1), porém a adição de esterco não aumentou os teores de carbono no solo em relação aos sistemas sem adição de esterco. Houve interação entre tratamentos e profundidades tanto para os teores de carbono como para os estoques de carbono orgânico. Na camada de 0-5cm os tratamentos M20 e M7 tiveram os menores teores de COT em relação aos demais, com exceção de P15, que teve o menor teor de carbono de todos os tratamentos. Estes resultados podem ser atribuídos a exportação de material vegetal das áreas de cultivo de milho, e ao intenso uso do solo em P15, pois este tratamento é manejado com alta carga animal ( $30\text{-}40 \text{ animais ha}^{-1}$ ) e por longo período de uso. Na camada 5-10cm os tratamentos M7, M20, P15, P0 e EM20 tiveram os menores teores de COT em relação aos demais tratamentos (P3 e MN). Com exceção da EM20, que é manejada sem preparo do solo e com cobertura de gramíneas nas entrelinhas, os demais (M7, M20, P15, P0) são manejados de forma mais intensa, com cultivo de milho em sistema de plantio direto (M7), e preparo convencional (M20) e ambos destinados à produção de silagem, e P15 manejada com pastejo intenso, resultam em menor aporte de matéria orgânica no solo. Portanto, o manejo das áreas contribui para as maiores diferenças nos teores de carbono orgânico, sem efeito do aporte de esterco. O tempo de aplicação de esterco não influenciou os teores de carbono orgânico no solo, o que pode ser atribuído à alta exportação de biomassa e ao revolvimento do solo (escarificação), o que estimula a decomposição da MOS pelos microrganismos. Outro fator que contribui para essa condição nas áreas que recebem esterco é o fato de que a adição de C anual pelo esterco de suíno e aves é de  $450$  e  $115 \text{ kg ha}^{-1}$ , respectivamente. Arruda et al., (2008) também não observaram aumento nos teores de carbono orgânico mesmo com aplicação de altas doses ( $200 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ ) de dejetos suíno, após nove anos em Latossolo Vermelho, em Campos Novos, SC. Scherer et al.

(2010) também não observaram aumento nos teores de MO em três solos derivados de basalto que receberam dejetos suíno por mais de 20 anos no oeste de Santa Catarina. Tal resultado foi atribuído ao baixo teor de matéria seca (média de 30g dm<sup>-3</sup>) e carbono orgânico aportado pelos esterco líquido de suínos.

**Tabela 1.** Teores de carbono orgânico total (COT) em áreas sob diferentes sistemas de uso e tempos de aplicação de esterco de suínos e aves num Nitossolo Vermelho Eutrófico.

Tratamentos	Profundidades			Média Ponderada	CV% *
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm		
	g kg <sup>-1</sup>				
M7	18,1 Bc	15,3 Ccd	21,7 Ad	19,2 ef	7
M20	18,8 Bc	16,6 Bcd	22,1 Ad	19,9 def	12
P3	22,5 Bb	20,1 Bb	28,7 Ab	25,0 b	13
P15	15,0 Bd	14,1 Bd	21,5 Ad	18,0 f	7
PP20	23,8 Bb	18,2 Cbc	25,6 Ac	23,3 bc	7
EM20	24,8 Ab	16,0 Ccd	21,4 Bd	20,9 de	12
MN	63,1 Aa	49,3 Ba	36,6 Ca	46,4 a	8
PO	23,8 Ab	15,6 Bcd	23,3 Acd	21,5 cd	15
CV	10	14	9		

Áreas estudadas: M7: milho com 7 anos de aplicação de esterco de suínos e aves; M20: milho com 20 anos de aplicação; P3: pastagem anual com 3 anos de aplicação; P15: pastagem anual com 15 anos de aplicação; PP20: pastagem permanente com 20 anos de aplicação; EM20: erva mate com 20 anos de aplicação; MN: mata nativa; PO: pastagem nativa. Letras maiúsculas na linha comparam profundidade, letras minúsculas na coluna comparam tratamentos pelo teste t (P < 0,05). \*CV: Coeficiente de variação.

Com relação aos teores de carbono ao longo do perfil avaliado, apenas MN, EM20 e PO tiveram diminuição no teor de carbono com aumento da profundidade. Os demais tratamentos tiveram aumento de carbono com aumento da profundidade. Isto pode ser explicado pelo uso intenso das áreas de pastagem, que mesmo com aplicação de fertilizantes orgânicos não mantém os níveis de carbono das camadas superficiais mais altas em relação às camadas mais profundas. Também pode ser atribuído à rápida mineralização do carbono na ocasião da adição de esterco, pois estes contêm altos teores de nitrogênio e baixos teores de carbono, resultando em material orgânico com baixa relação C/N, o que resulta na manutenção ou diminuição do teor de carbono. No tratamento M20 a prática de revolvimento do solo promove aporte de material orgânico (restos de culturas e fertilizantes) na camada mais profunda, mantendo esse material mais protegido da ação microbiana, e isso pode manter os níveis de carbono maior na subsuperfície do que na superfície do solo. Os tratamentos com pastagem, o efeito das raízes em profundidade pode contribuir para os maiores teores de carbono em profundidade, principalmente porque as espécies gramíneas têm a capacidade de produzir grande

quantidade de raízes. Ainda pode-se destacar o efeito do esterco no aumento da produção de biomassa radicular, e consequente aumento de raízes na camada inferior. Os teores de carbono das substâncias húmicas foram afetados pelos diferentes sistemas de uso do solo (Tabela 2). A fração humina predominou em relação às demais frações de carbono em todos os tratamentos avaliados. Barreto et al., (2008) também observaram maior percentual de carbono na fração humina ao estudar um Latossolo Vermelho-Amarelo na região Sul da Bahia, sob diferentes usos do solo, porém os mesmos autores não encontraram diferenças nos teores de carbono da fração humina entre mata nativa e pastagem, atribuindo esses resultados ao fato da gramíneas contribuírem para elevar e manter os teores de carbono no solo devido ao sistema radicular. No presente estudo observou-se teores de carbono da fração humina maior na MN em relação às áreas com pastagem (P3, P15, PP20 e PO). Com relação a fração ácidos fúlvicos os sistemas PO e PP20 foram iguais a mata nativa, ficando P15 com os menores teores de ácidos fúlvicos em relação aos demais tratamentos, o qual não diferiu de M20. Na fração ácidos húmicos a MN teve maior proporção de carbono nesta fração.

**Tabela 2.** Teores de carbono nas frações ácidos húmicos, fúlvicos e huminas na camada de 0-5cm de um Nitossolo Vermelho sob diferentes sistemas de uso e tempos de aplicação de esterco animais.

Tratamentos	Ácidos fúlvicos	Ácidos húmicos	Huminas	AH:AF
	g/kg			
M7	5,0 c	4,2 c	9,1 cd	0,86 abc
M20	4,0 de	3,6 c	9,4 ab	0,89 ab
P3	4,4 cd	3,9 c	8,9 d	0,90 ab
P15	3,6 e	2,1 d	9,0 d	0,59 d
PP20	6,3 ab	4,4 bc	9,2 bcd	0,69 cd
EM20	5,7 b	5,1 b	9,4 ab	0,89 ab
MN	6,5 a	6,8 a	9,7 a	1,03 a
PO	5,9 ab	4,3 bc	8,9 d	0,74 bcd
CV %	13,2	20,4	3,1	22,9

Áreas estudadas: M7: milho com 7 anos de aplicação de esterco de suínos e aves; M20: milho com 20 anos de aplicação; P3: pastagem anual com 3 anos de aplicação; P15: pastagem anual com 15 anos de aplicação; PP20: pastagem permanente com 20 anos de aplicação; EM20: erva mate com 20 anos de aplicação; MN: mata nativa; PO: pastagem nativa. Letras minúsculas na coluna comparam tratamentos pelo teste t (P < 0,05). \*CV: Coeficiente de variação.

Quanto a relação AH:AF, detectou-se diferença significativa entre os sistemas de uso. Apenas os tratamentos PO, P15 e PP20 tiveram valores diferentes da MN, os demais foram iguais a MN estatisticamente. Porém apenas a MN teve valor superior a 1, indicando que há predomínio de ácidos húmicos em relação a ácidos fúlvicos, apontando que o material orgânico é mais estável. Novamente o sistema P15 tem o menor valor da

relação AH:AF, o qual indica menor estabilidade do material orgânico. Leite et al., (2003) encontraram maior valor de AH:AF no solo sob floresta em relação ao solo sob sistemas de produção. A menor relação AH:AF foi observada no tratamento P15 em relação aos demais.

**CONCLUSÕES:** Os teores de carbono orgânico foram menores nas áreas cultivadas, comparativamente ao solo sob vegetação natural, evidenciando que o uso agrícola leva à perda de carbono. A aplicação de fertilizantes orgânicos de suínos e aves não aumentou os teores de carbono orgânico do solo ao longo de vários anos de aplicação. O fracionamento químico das substâncias húmicas resultou em predomínio da fração humina em relação aos ácidos fúlvicos e húmicos. Os teores de carbono das substâncias húmicas foram afetados pelos diferentes sistemas de uso do solo, mas, não houve influência da adição de esterco.

**AGRADECIMENTOS:** à CAPES e CNPq pela concessão de bolsas de estudos de doutorado e iniciação científica, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

ARRUDA, C. A. O.; ALVES, M. V.; MAFRA, A. L.; CASSOL, P. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; SANTOS, J. C. P. Aplicação de dejetos suíno e estrutura de um Latossolo Vermelho sob semeadura direta. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 34, p. 804-809, 2010.

BARRETO, A. C.; FREIRE, M. B. G. S.; NACIF, P. G. S.; ARAÚJO, Q. R.; FREIRE, F. J.; INÁCIO, E. S. B. Fracionamento químico e físico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p.1471-1478. 2008.

BENITES, V. M.; MÁDARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo:** um procedimento simplificado e de baixo custo. Rio de Janeiro, Embrapa, 2003. 7p. (Comunicado Técnico, 16)

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Solos do Estado de Santa Catarina**. Rio de Janeiro: EMBRAPA/CNPq, 2004. 728p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento n. 46)

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O., eds. **Fundamentos da matéria orgânica do solo:** Ecossistemas tropicais e subtropicais. 2.ed. Porto Alegre, Metrópole, 2008.

HATI, K. M.; MANDAL, K. G.; MISRA, A. K.; GHOSH, P. K.; BANDYOPADHYAY, K. K. Effect of inorganic fertilizer and farmyard manure on soil physical properties, root distribution, and water-use efficiency of soybean in Vertisols of central India. **Bioresource Technology**, Oxford, v.97, p.2182-2188, 2006.

LEITE, L. F. C.; MENDONÇA, E. S.; NEVES, J. C. L.; MACHADO, P. L. O. A.; GALVÃO, J. C. C.. Estoques totais de C orgânico e seus compartimentos em Argissolo sob floresta e sob milho cultivado com adubação mineral e orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 821-832, 2003.

LIANG, Q.; CHEN, H.; GONG, Y.; FAN, M.; YANG, H.; LAL, R.; KUZUYAKOV, Y. Effects of 15 years of manure and inorganic fertilizers on soil organic carbon fractions in a wheat-maize system in the North China Plain. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Amsterdam, v.92, p. 21-33, 2012.

SCHERER, E. E.; NESI, C. N.; MASSOTTI, Z. Atributos químicos do solo influenciados por sucessivas aplicações de dejetos suínos em áreas agrícolas de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 34, p. 1375-1383, 2010.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995.174p.

## ESTUDO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EM ARGISSOLO DO SEMIÁRIDO PIAUIENSE SOB DIFERENTES SISTEMAS AGRÍCOLAS

ANA CAROLINA CÂMARA FERREIRA<sup>1</sup>, BRUNO PAVAN<sup>2</sup>, ANA CRISTINA LUDTKE<sup>3</sup>, DEBORAH PINHEIRO DICK<sup>4</sup>, LUIZ FERNANDO CARVALHO LEITE<sup>5</sup>,

<sup>1</sup> Mestranda em Agronomia, Bolsista Capes, Universidade Federal do Piauí, Teresina, PI, camarafferreira@yahoo.com.br; <sup>2</sup> Graduando em Química Industrial, Bolsista Fapergs, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, bruno.pv14@gmail.com; <sup>3</sup> Mestranda em Ciência do Solo, Bolsista Capes, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, krisludtke@yahoo.com.br; <sup>4</sup> Química, Professora e Pesquisadora, Instituto de Química, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS debby.dick@gmail.com; <sup>5</sup> Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Meio-Norte, Teresina, PI, luiz.f.leite@embrapa.br

**RESUMO:** A substituição da Caatinga por sistemas agrícolas altera a qualidade do solo e interfere na dinâmica da matéria orgânica. O objetivo deste estudo foi avaliar as mudanças qualitativas da MOS dos solos do semiárido piauiense influenciadas pela substituição da vegetação nativa por cultivos agrícolas na camada superficial do solo. O estudo foi realizado no município de São João do Piauí em um Argissolo Vermelho-Amarelo. Os sistemas de culturas estudados foram Caatinga (S1), pastagem de *Pennisetum purpureum* (S2), milho (S3) e uva (S4). Em amostras de solo coletadas na camada 0-5 cm foi realizado o fracionamento químico da matéria orgânica do solo e caracterizado os ácidos húmicos por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Em relação à Caatinga (S1), o sistema que apresentou maior contribuição para elevação dos teores de C-HCl, C-SH e C-AF foi o S2. Os demais sistemas mantiveram os teores destas frações em níveis similares aos de S1. A implantação dos sistemas agrícolas não alterou os teores de C-AH. A adoção de sistemas agrícolas nos solos do semiárido modifica a composição das substâncias húmicas, mais sensivelmente o teor da fração C-AF. O sistema sob pastagem contribuiu para elevação dos teores das frações mais solúveis da matéria orgânica.

**PALAVRAS-CHAVE:** qualidade do solo, caatinga, matéria orgânica do solo

**INTRODUÇÃO:** O semiárido nordestino é caracterizado por condições edafoclimáticas singulares que compreendem um regime irregular e reduzido de chuvas, altas temperaturas, solos rasos com restrições físicas e químicas e baixos teores de matéria orgânica do solo (MOS). Nesta região, a substituição da vegetação nativa (Caatinga) por cultivos agrícolas altera a qualidade dos solos, em virtude das mudanças nas taxas

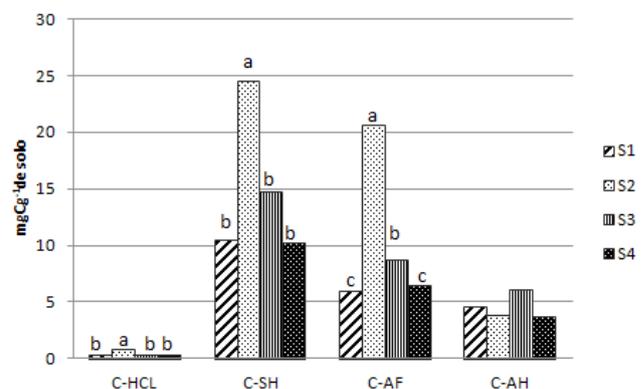
de decomposição da MOS (Ashagrie et al., 2007) que influem diretamente nos atributos físicos, químicos e biológicos do solo (Wendling et al., 2010 e Guimarães et al., 2013). A constituição da MOS é heterogênea, oriunda de compostos orgânicos de plantas, animais e microrganismos em vários estádios de decomposição (Skjemstad et al., 1998; Cunha et al., 2009), que inclui uma fração de baixo peso molecular (compostos não húmicos) e uma fração de alto peso molecular (substâncias húmicas) (Prentice e Webb, 2010). Os compostos não húmicos são mais susceptíveis à decomposição microbiana e à lixiviação (Marinari et al., 2010), ao passo que as substâncias húmicas são altamente resistentes à biodegradação, estão fortemente associadas à fase mineral do solo (Ivanov et al., 2009) e podem ser separadas, com base na solubilidade, em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e húmica (HU). Devido à complexidade da composição da MOS, a influência do uso do solo nas características da MOS é pouco compreendida (Guimarães et al., 2013) e em regiões áridas e semiáridas existem poucas informações disponíveis sobre a dinâmica das frações húmicas do solo (Almendros et al. 2005 e Aranda e Oyonarte, 2005). Assim, o estudo das diferentes frações da MOS pode contribuir para mensuração dos impactos das práticas de manejo e uso do solo. O objetivo deste estudo foi avaliar as mudanças qualitativas da MOS dos solos do semiárido piauiense influenciadas pela substituição da Caatinga por cultivos agrícolas na camada superficial do solo.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi realizado no município de São João do Piauí - PI (08°21'29''S e 42°14'48''W, altitude 244 m), localizado no semiárido piauiense, sob domínio do bioma Caatinga. O clima da região corresponde ao tipo Bshw (semiárido quente e seco), segundo Köppen, com chuvas concentradas no

verão, temperatura média anual de 30,5 °C e precipitação média anual de 651,4 mm. O solo é classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo. Foram selecionadas três áreas sob diferentes cultivos agrícolas e uma área referencial de caatinga preservada - S1. Os sistemas selecionados possuem histórico de manejo conhecido e pelo menos cinco anos de adoção do cultivo atual, sendo: S2 -pastagem irrigada de *Pennisetum purpureum Schumach* cv. roxo, com adubação de manutenção de 45 Kg/ha/ano de N, 9 Kg/ha/ano de P e 4,7 Mg de esterco caprino por corte, sendo realizados três cortes por ano; S3 - plantio de milho (*Zea mays*) sem fertilização química e com remoção total da palhada para alimentação animal após o término do ciclo da cultura e pousio; S4 - cultivo de uva (*Vitis vinifera L.*) irrigada, com adubação de manutenção de 8L/planta/ano de esterco caprino, 45g/planta/ano de N e aplicação no período de amadurecimento do fruto de fertilizante potássico de alta concentração (420g/L K<sub>2</sub>O). Para amostragem de solo, o tamanho das áreas foi padronizado em 0,7 ha, subdivididos em parcelas para sorteio dos pontos amostrais, onde quatro amostras compostas foram obtidas com a coleta de cinco subamostras simples na profundidade 0-5 cm, em um raio de cinco metros do ponto central. As substâncias húmicas (SH) foram extraídas em duplicata a partir das amostras de solo de acordo com Dick et al. (1998) e quantificadas por determinação da absorbância a 580 nm após oxidação do carbono com dicromato de potássio em meio ácido à 60°C durante 4 horas. Os ácidos húmicos (AH) foram purificados com solução de HCl/HF (5%/5%) (Dick et al. 1998), os teores de C e N foram determinados por combustão seca (Flash EA 1112 ThermoFinnigan) e a composição química determinada por espectroscopia de FTIR (Shimadzu FTIR 8300) com varredura de espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolução de 32 scans, utilizando-se 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. As bandas de absorção dos espectros foram atribuídas segundo Tan (2003) e o índice de aromaticidade (Chefetz et al., 1996) e as intensidades relativas (Gerzabek et al., 2006) foram calculadas.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O teor de C-HCl variou entre os sistemas estudados (Figura 1). O sistema S2 apresentou o maior teor (0,86 mgm<sup>-1</sup>), ao passo que os sistemas S3 e S4 apresentaram teores similares aos da Caatinga (S1). O teor de C-HCl corresponde à compostos fraca-

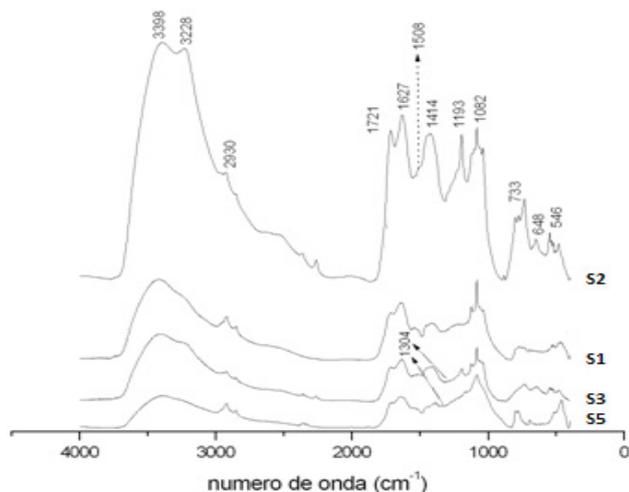
mente associados à fração mineral e quimicamente mais lábeis que a substâncias húmicas (Dick et al. 1998), oriundos principalmente da atividade microbiana e da exsudação de raízes (Potes et al., 2010). Sendo assim, S2 possivelmente beneficiou o incremento desta fração da MOS no solo do semiárido, em virtude das características intrínsecas das pastagens como sistema radicular fasciculado, denso e de constante renovação. O teor de C-SH dos sistemas S3 e S4 não diferiram da caatinga (S1) e apresentou maior valor no S2. Sendo C-SH = C-AF + C-AH e, tendo C-AH apresentado teores similares entre os sistemas estudados, a superioridade de S2 é oriunda de seu teor mais elevado de C-AH (20,69 mgm<sup>-1</sup>), o que indica maior formação de substâncias húmicas solúveis neste sistema. A entrada mais frequente de resíduos orgânicos frescos, nos sistemas de cultivo da pastagem, contribui para a formação de AF e em consequência, ao enriquecimento de C-SH. A relação entre os teores de C-AH/C-AF é um indicativo da mobilidade potencial do carbono orgânico no solo. Neste estudo, a relação C-AH/C-AF dos sistemas foi: 0,77 (S1), 0,18 (S2), 0,62 (S3) e 0,56 (S4). Os resultados demonstram uma maior persistência de C-AF nos solos de S2 e uma elevada taxa de humificação nos demais sistemas.



**Figura 1.** Distribuição dos compartimentos químicos do carbono da camada 0-5 cm de Argissolo Vermelho-Amarelo sob mata nativa - Caatinga (S1), pastagem (S2), milho (S3) e uva (S4). Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada variável, não diferem estatisticamente entre si, aplicando o teste de Tukey à  $p < 0.05$ .

Os espectros de FTIR de AH purificados da camada 0-5 cm (Figura 2) apresentaram o mesmo padrão, sendo identificadas as seguintes bandas de absorção e suas respectivas atribuições: banda larga em 3400-3345 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento OH em ponte; banda na região de 3250-3000 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento C-H aromático; banda na região de 2923-2845 cm<sup>-1</sup> devido ao

estiramento C-H alifático; banda em 1720 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico; banda na região em 1640-1620 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C=C aromático; banda em torno de 1540-1500 cm<sup>-1</sup> referente à deformação N-H e ao estiramento C=N; bandas em torno de 1440-1410 cm<sup>-1</sup> devido à deformação C-H alifático; banda em 1380-1300 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação N-O; banda em 1253-1220 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico; banda em 1195-1115 cm<sup>-1</sup> atribuída à deformação N-H e ao estiramento C=N.



**Figura 2.** Espectros de FTIR dos ácidos húmicos (AH) da camada 0-5 cm de Argissolo Vermelho-Amarelo sob mata nativa - Caatinga (S1), pastagem (S2), milho (S3) e uva (S4).

Observou-se maior abundância de estruturas aromáticas carboxiladas em S1 e S4 (Tabela 1). O aporte de resíduos mais lignificados e humificados em S1 e S4 corroboram para o perfil mais aromático dos AH destes sistemas, ao passo que o aporte de resíduos mais frescos em S2, contribui para uma maior proporção de carboidratos nos AH deste sistema.

**Tabela 1.** Intensidades relativas e índice de aromaticidade de ácidos húmicos (AH) na profundidade 0-5 cm, em Argissolo Vermelho-Amarelo sob mata nativa - Caatinga (S1), pastagem (S2), milho (S3) e uva (S4).

Sistemas	IR3220	IR2920	IR1720	IR1630	IR1520	IR1410	IR1340	IR1240	IR1160
S1	n.d.	9,30	29,30	33,49	9,77	8,37	n.d.	2,33	7,44
S2	n.d.	5,15	39,14	37,14	n.d.	6,99	n.d.	8,79	2,80
S3	3,09	5,37	33,35	33,35	1,24	12,97	1,24	n.d.	9,39
S4	n.d.	14,13	27,17	31,52	5,98	11,41	7,61	n.d.	2,17

**CONCLUSÕES:** A substituição da caatinga por sistemas agrícolas altera o perfil das substâncias húmicas dos solos do semiárido. A fração mais

sensível às alterações do uso do solo é C-AF. As pastagens tendem a contribuir para a elevação dos teores das substâncias húmicas, principalmente das frações mais lábeis.

**AGRADECIMENTOS:** Colaboraram para execução deste estudo o CNPq, a Capes, a Embrapa Meio-Norte, a UFPI e a UFRGS.

## REFERÊNCIAS

ARANDA, V., OYONARTE, C., Effect of vegetation with different evolution degree on soil organic matter in a semi-arid environment (Cabo de Gata-Nijar Natural Park, SE Spain). **Journal of Arid Environments** 62, 631-647, 2005.

ALMENDROS, G., ZANCADA, M.C., PARDO, M.T., Land use and soil carbon accumulation patterns in South African savanna ecosystems. **Biology and Fertility of Soils** 41, 173-181, 2005.

ASHAGRIE, Y., ZECH, W., GUGGENBERGER, G., MAMO, T., Soil aggregation and total and particulate organic matter following conversion of native forests to continuous cultivation in Ethiopia. **Soil and Tillage Research** 94, 101-108, 2007.

CHEFETZ, B.; HATCHER, P.; HADAR, Y. & CHEN, Y. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **J. Environ. Qual.**, 25:776-785, 1996.

CUNHA, T. J. F., BASSOI, L. H., SIMÕES, M. L., LADISLAU M., PETRERE, V. G. & RIBEIRO, P. R. A., Ácidos húmicos em solo fertirrigado no vale do São Francisco. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:1583-1592, 2009.

DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.

GERZABEK, M. H.; ANTIL, R. S.; KOÜGEL-KNABNER, I.; KNICKER, H.; KIRCHMANN, H.; HABERHAUER, G. How are soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: a spectroscopic approach. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 485-494, 2006.

GUIMARÃES, D. V., GONZAGA, M. I. S., SILVA, T. O., SILVA, T. L., DIAS, N.S., MATIAS, M. I. S., Soil organic matter pools and carbon fractions in soil under different land uses. **Soil and Tillage Research** 126, 177-182, 2013.

IVANOV, I.V., PESOCHINA, L.S., SEMENOV, V.M., Biological mineralization of organic matter in the modern virgin and plowed chernozems, buried chernozems, and fossil chernozems. **Eurasian Soil Science** 42, 1109-1190, 2009.

MARINARI, S., DELL'ABATE, M.T., BRUNETTI, G., DAZZI, C., Differences of stabilized organic carbon fractions and microbiological activity along Mediterranean Vertisols and Alfisols profiles. **Geoderma** 156, 379-388, 2010.

PRENTICE, A.J., WEBB, E.A., A comparison of extraction techniques on the stable carbon-isotope composition of soil humic substances. **Geoderma** 155, 1-9. 2010.

SKJEMSTAD, J.O.; JANIK, L. J. & TAYLOR, J. A., Non-living soil organic matter. What we do know about it? **Aust. J. Exper. Agric.**, 38:667-668, 1998.

TAN, K.H. Humic Matter in soil and the environment. Madison Avenue, New York: Marcel Decker, 385p, 2003.

WENDLING, B., JUCKACH, I., MENDONÇA, E.S., ALVARENGA, R. C., Organic matter pools of soil under pines and annual cultures. **Communications in Soil Science and Plant Analysis** 41, 1707-1722, 2010.

## INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS E ÁGUAS NA BIODISPONIBILIDADE DE ÍONS CIANETO PELO DESCARTE INDISCRIMINADO DE MANIPUEIRA NO SEMIÁRIDO ALAGOANO

SHENIA DE OLIVEIRA SOUZA<sup>1</sup>, LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA<sup>2</sup>, ANDRE GUSTAVO RIBEIRO MENDONÇA<sup>3</sup>, AMANDA PAULINA BEZERRA<sup>4</sup>, WANDER GUSTAVO BOTERO<sup>5</sup>,

<sup>1</sup>Estudante Licenciatura em Química, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, sheniaquimica@gmail.com; <sup>2</sup>Professora Doutora, Pesquisadora, Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, Sorocaba, SP, lcamargo3@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Universidade Federal de Alagoas – Campus Maceió, Maceió, AL, andregm@gmail.com; <sup>4</sup>Estudante Licenciatura em Química, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, amandapaulina@gmail.com; <sup>5</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, wander\_iq@yahoo.com.br

**RESUMO:** O semiárido alagoano se destaca no cenário nacional como uma região de intenso crescimento econômico com atividades agrícolas organizadas em Arranjos Produtivos Locais (APLs), sendo a principal, a APL da mandioca. As agroindústrias que processam a mandioca nessa região, tendo como produto final a farinha, geram um resíduo denominado manipueira, rico em ácido cianídrico, lançado diretamente no ambiente aquático e solos dessa região. Os estudos de complexação, realizados neste trabalho, de cianeto com substâncias húmicas aquáticas (SHA) e de solos (SHS), fornece informações quanto à afinidade desses pelos íons cianeto, influenciando sua biodisponibilidade no ambiente. O tempo de equilíbrio para complexação entre SHS e SHA pelos íons cianeto foi de 20 minutos e as capacidades complexantes determinadas estão em torno de 2,07 mmol CN<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> de SHA e 3,22 mmol CN<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> de SHS. Os dados obtidos neste trabalho servirão como subsídio para avaliar o impacto ambiental do resíduo manipueira no ambiente e a importante função da matéria orgânica nesse processo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Substâncias Húmicas, Cianeto, Capacidade Complexante

**INTRODUÇÃO:** O semiárido alagoano vem se destacando ao longo dos anos por apresentar um intenso desenvolvimento econômico e social, sendo os municípios pertencentes a essa região, os responsáveis pela principal economia de Alagoas que se baseiam em Arranjos Produtivos Locais (APL) de vários segmentos. O APL da mandioca, maior arranjo produtivo do Estado, esta relacionado diretamente a produção de farinha de mandioca, e abrange 14 municípios do semiárido. Durante o processa-

mento da mandioca para a fabricação da farinha, é gerado um resíduo líquido rico em matéria orgânica e com elevada carga poluidora por apresentarem elevados teores de cianogênicos (CN<sup>-</sup>). Esse resíduo, denominado manipueira, é descartado diretamente no solo e em corpos d'água, sem nenhum prévio tratamento, podendo causando impacto ambiental em proporções consideráveis. Os principais constituintes da Matéria Orgânica (MO) presentes em solos e águas são as substâncias húmicas (SH). As SH apresentam-se como uma mistura complexa e heterogênea, formada por uma grande quantidade de grupos funcionais em suas estruturas o que confere a capacidade de complexar diferentes espécies químicas, como espécies metálicas e compostos orgânicos (CHARRIAU A., 2011). Quando a manipueira é lançada diretamente nos solos e em corpos d'água, o cianeto presente nesse resíduo pode interagir com as SH presentes no ambiente e sua interação com esse íon influencia a biodisponibilidade desse contaminante no ambiente. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a cinética de complexação entre SH extraídas de solos (SHS) e águas (SHA) que recebem aporte de manipueira e íons cianeto e determinar a capacidade complexante (CC) dessas SH por íons cianeto, fornecendo informações quanto a biodisponibilidade desse contaminante no ambiente.

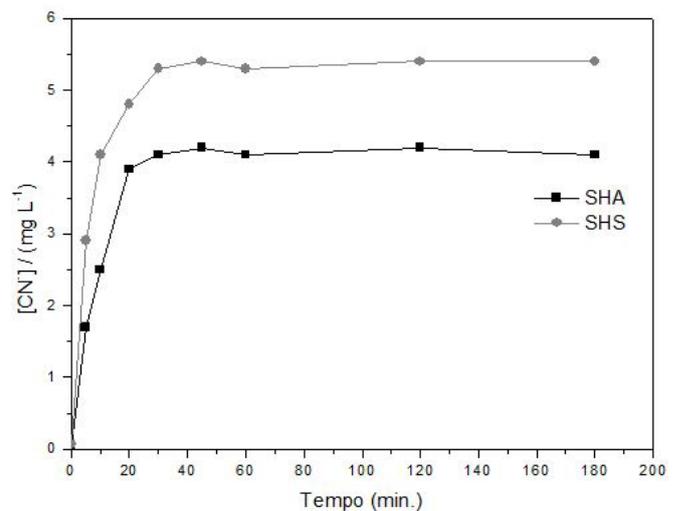
**MATERIAL E MÉTODOS:** Coleta e preparo das amostras

As amostras de solos e águas foram coletadas no município de Arapiraca – AL (semiárido alagoano), próximo a casas de farinha e que recebem aporte de manipueira. As amostras de solos foram secas ao ar, trituradas e peneiradas em 2mm. As amostras de água foram

conservadas em frasco âmbar a 0 °C. (EATON; FRANSON 2005). Extração de substâncias húmicas de solo (SHS) e substâncias húmicas aquáticas (SHA) - As SHS e SHA foram extraídas de acordo com o procedimento adotado pela maioria dos pesquisadores associados à Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Purificação das substâncias húmicas - Para purificação das substâncias húmicas foi utilizado membranas de diálise, conforme procedimento descrito por Botero et al., 2010. Determinação do tempo de equilíbrio de complexação e capacidade complexante das SHS e SHA por íons cianeto - Para os estudos de complexação entre SHS e SHA por  $CN^-$  utilizou-se o procedimento analítico proposto por BURBA et al. (2001) que se baseia na separação entre espécies livres e complexadas utilizando o sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial com membrana de 1KDa. Para determinação do tempo de equilíbrio de complexação, em 200,0 mL de SHS e SHA  $100\text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente, foram adicionados íons  $CN^-$  até a concentração final de  $50\text{ mg L}^{-1}$ . Alíquotas de 2,00 mL foram coletadas nos intervalos de 5 a 180 minutos após a adição, e o teor de cianeto livre foi determinado imediatamente após a filtração. Para a determinação da capacidade complexante das SHS e SHA, foram adicionados à solução de 200,0 mL de SH  $100\text{ mg L}^{-1}$ , volumes de 0,1, 0,1, 0,8, 1,0, 2,0 e 2,0 mL da solução de  $1000\text{ mg L}^{-1}$  de íons cianeto. Após cada adição do padrão e o tempo de equilíbrio (determinado experimentalmente), alíquotas de 1 mL do filtrado foram coletadas e o teor de cianeto livre foi determinado imediatamente após a filtração (ROMÃO, 2003). Determinação de íons cianeto - A determinação de cianeto livre foi determinada utilizando metodologia específica baseada no *Standart Methods* (MOURA et al., 2010; EATON; FRANSON, 2005).

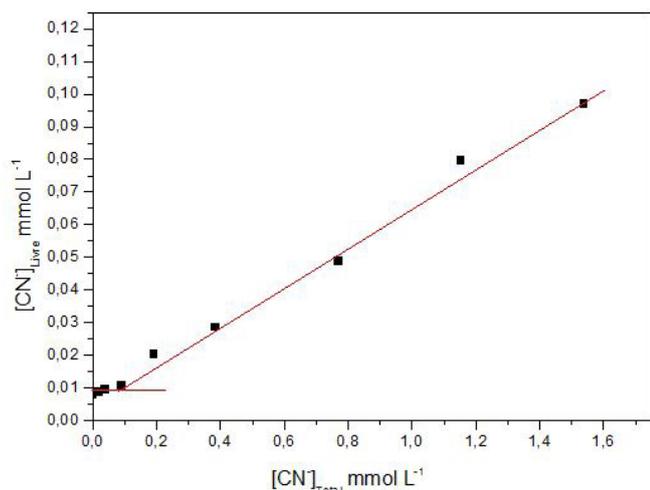
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A manipueira, uma vez lançada indiscriminadamente diretamente em solos e águas pode causar impacto ambiental no ambiente, principalmente devido a elevada concentração de íons cianeto presente neste resíduo. Os estudos de complexação das SHS e SHA por íons cianeto fornecem informações quanto ao tempo mínimo para que ocorra a complexação e também quanto a capacidade complexante das SH estudadas pelos íons cianeto. A complexação das SHS e

SHA por íons cianeto influencia diretamente a biodisponibilidade desse contaminante no ambiente e conseqüentemente suas possíveis alterações no meio. Os estudos de cinética de complexação mostraram tempo de equilíbrio em aproximadamente 20 min tanto para as substâncias húmicas extraídas de solos como as extraídas de águas (Figura 1). Os complexos formados com a matéria orgânica tendem a se estabilizar em função do tempo, ocorrendo rearranjos inter e/ou intra moleculares com transferência das espécies complexantes para os sítios de complexação mais internos das moléculas (OLIVEIRA et al. 2007). Os resultados obtidos do tempo de complexação são comparáveis com aqueles determinados em estudos de complexação entre SH extraídas de diferentes matrizes e elementos inorgânicos potencialmente tóxicos, que apresentaram cinética de complexação em torno de 30 minutos. (SANTOS et al., 2008, ROSA et al. 2006).



**Figura 1.** Tempo de equilíbrio entre íons cianeto e SHA e SHS do semiárido alagoano.

A capacidade complexante (CC) das SHS e SHA foram determinada através da representação gráfica da concentração de  $CN^-_{livre}$  ( $mg\ L^{-1}$ ) em função da concentração de  $CN^-_{total}$  ( $mg\ L^{-1}$ ) (Figura 2). A curva apresenta uma mudança de inclinação e a capacidade de complexação é obtida pela intersecção das duas secções lineares do gráfico (SANTOS et al., 2008, EINAX & KUNZE, 2001). Na titulação das SHA e SHS com íons cianeto, primeiro ocorre a saturação dos sítios de complexação mais fortes, seguido pela saturação dos mais fracos (ROCHA & ROSA, 2003).



**Figura 2.** Curva da capacidade complexante de SHS e SHA por íons cianeto, usando a técnica de ultrafiltração em fluxo tangencial.

Pelas CC obtidas (Tabela 1), observa-se que as SHS apresentaram maior afinidade pelos íons cianeto que as SHA. Estudos propostos por YAMAMOTO et al. (2007), sugerem que as SH formam micelas com tamanhos específicos, assim pode-se inferir que as SHS proporcionaram maior interação com os íons cianeto dentro das micelas de SH, ocorrendo uma maior interação do tipo Van der Waals.

**Tabela 1.** Capacidades complexantes de substâncias húmicas extraídas de diferentes matrizes por contaminantes inorgânicos.

Espécies	CC (mg g <sup>-1</sup> SH)	Amostras de SH	Referências
Cu <sup>2+</sup>	16,21	Água do Rio Itapitangui-SP	ROSA <i>et al.</i> , 2001
Ca <sup>2+</sup>	0,97	Turfas-SP	Botero <i>et al.</i> ,
Mg <sup>2+</sup>	0,65	Turfas-SP	Botero <i>et al.</i> ,
CN <sup>-</sup>	2,07	Águas do semiárido-AL	Este trabalho
CN <sup>-</sup>	3,22	Solos do semiárido-AL	Este trabalho

Quando se compara os resultados de CC obtidas para íons cianeto com diferentes cátions metálicos de diferentes matrizes, observa-se que são menores que aqueles determinados para íons Cu<sup>2+</sup> e superiores para macro e micronutrientes. Como na literatura, há estudos de enriquecimento das SH por macro e micronutrientes mostrando sua forte interação, esses resultados evidenciam que mesmo sendo uma molécula aniônica, há uma interação das SHS e SHA pelos íons CN<sup>-</sup> podendo-se inferir que as SH extraídas de solos e águas semiárido alagoano apresentam naturalmente função como remediadoras ambientais. Entretanto, como essa quantidade é limitada a aproximadamente 2 a 3 mg de CN<sup>-</sup> por grama de SH, é necessário que se crie subsídios e mecanismos para evitar o lançamento desse resíduo nos solos e corpos d'água do semiárido alagoano.

**CONCLUSÕES:** O estudo da CC de SH mostrou que houve uma maior complexação do cianeto pelas SHS (3,22 mmol CN<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> SH) que pelas SHA (2,07 mmol CN<sup>-</sup> g<sup>-1</sup> SH), isso possivelmente se deve às características estruturais das SH evidenciando maiores teores de grupos ávidos por elétrons nas SH de solos. Os resultados da capacidade complexante das SH por íons cianeto, bem como o seu tempo de complexação evidenciaram a importância dessas moléculas na retenção dos íons cianeto no ambiente., influenciando a biodisponibilidade deste íon no ambiente

**AGRADECIMENTOS:** UFAL – Campus Arapiraca, APL da mandioca, CNPq.

## REFERÊNCIAS

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 371, p. 660-669, 2001.

CHARRIAU A., LESVEN L., GAO Y., LEERMAKERS M., BAEYENS W., OUDDANE B., EATON, A. D.; FRANSON, M. A.; **Standard Methods for the Examination of water and wastewater**, Centennial Ed., Amer Public Health Assn: Nova York, 2005.

EINAX, J.; KUNZE, C. Complexation capacity of aquatic systems in dependence on different ligands and heavy metals- electroanalytical investigations and statistical evaluation. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 354, p. 895-899, 1996.

MOURA, L. H. A.; Boaventura, G. R.; Pinelli, M. P. A qualidade de água como indicador de uso e ocupação do solo: Bacia do Gama –Distrito Federal. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 97-103, 2010.

ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; LESSA, S. S.; DIAS FILHO, N. L.; PADILHA, P. M. New analytical procedure based on cellulose bag and ion exchanger with p-aminobenzoic groups for differentiation of labile and inert metals species in aquatic systems. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 386, p. 2153-2157, 2006. <http://www.humicsubstances.org/>, acessado em 15 de abril 2013.

## AVALIAÇÃO QUÍMICA DE MATERIAIS HÚMICOS ISOLADOS DO ECOSISTEMA MANGUEZAL

FERNANDA PAVESI TANNURE<sup>1</sup>, VICTOR DA SILVA LIBARDI<sup>2</sup>, IZABELA MOREIRA SALLES<sup>2</sup>, BÁRBARA DUARTE BARCELOS<sup>3</sup>, LEONARDO BARROS DOBBS<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestra em Ecologia de Ecossistemas, Universidade Vila Velha, Vila Velha, ES, fernanda.pavesi@gmail.com;

<sup>2</sup>Graduandos em Gestão Ambiental, Universidade Vila Velha, Vila Velha, ES, vslibarditst@hotmail.com; izasales18@hotmail.com; <sup>3</sup>Graduanda em Ciências Biológicas, Universidade Vila Velha, Vila Velha, ES, babii.barcellos@hotmail.com; <sup>4</sup>Doutor em Produção Vegetal, Professor / Pesquisador, Universidade Vila Velha, Vila Velha, ES, leonardo.dobbss@uvv.br

**RESUMO:** Os manguezais são ecossistemas com importância ecológica, social e econômica que vêm sofrendo intensa destruição. Os sedimentos dos manguezais são ricos em matéria orgânica (MO) e as substâncias húmicas (SH) ali presentes apresentam funções importantes. O presente trabalho teve como objetivo avaliar quimicamente substâncias húmicas (SH), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) isolados de duas áreas de manguezal localizadas no interior da Estação Ecológica Municipal Ilha do Lameirão (EEMIL), levando em consideração o grau de interferência antrópica de cada região. Os sedimentos foram coletados em duas áreas, Maria Ortiz (MOr) - alto grau de interferência antrópica e Canal dos Escravos (CE) - baixo grau de interferência antrópica. Foram realizadas análises para determinar o grau de estabilidade estrutural da MO através da acidez dos materiais húmicos por titulação potenciométrica, análise da composição elementar e análises da relação  $E_4/E_6$  e intensidade de fluorescência que foram utilizadas para determinar o grau de humificação da MO. Os resultados obtidos indicaram que a MO presente na área CE apresenta maior quantidade de sistemas tampão, quando comparados com a área MOr, indicando uma maior estabilidade estrutural. Valores mais altos da relação C/N foram encontrados nos materiais húmicos da área de MOr, quando comparados com os da área CE. O índice de fluorescência apresentou valores mais altos nos materiais húmicos da área MOr e a relação  $E_4/E_6$  apresentou valores mais baixos nos materiais húmicos da área MOr. Constata-se com este trabalho que existe diferença entre as características químicas avaliadas dos diferentes materiais húmicos. Evidencia-se que a atividade antrópica altera a qualidade da MO dos sedimentos de manguezal, o que pode vir a interferir na sobrevivência e desenvolvimento das florestas de mangue.

**PALAVRAS-CHAVE:** matéria orgânica, análises químicas e espectroscópicas, substâncias húmicas.

**INTRODUÇÃO:** O manguezal é classificado como área de preservação permanente (APP) desde 1965 pela Lei nº 477 e essa classificação permanece em vigor no Novo Código Florestal (Lei nº 12.651 de 2012). Apesar disto, a destruição desta APP vem ocorrendo em taxas alarmantes, mesmo diante da sua importância na manutenção da produtividade dos ecossistemas costeiros e dos diversos esforços para conter essa devastação (Lal, 2002). A matéria orgânica (MO) e seu principal componente - as substâncias húmicas (SH) - presentes nos sedimentos de manguezais apresentam funções importantes tais como: reduzir a toxidez de metais pesados nas plantas, ciclagem dos nutrientes do substrato e servir como sequestro do carbono atmosférico (Torrice *et al.*, 2013). É possível separar as frações da MO de acordo com sua solubilidade em: ácidos fúlvicos (AF - solúveis em meio aquoso ácido ou básico), ácidos húmicos (AH - solúveis em meio alcalino que quando acidificado a valores de pH menor que 2,0 floculam) e huminas (H - fração relativamente insolúvel ou residual) (Canellas & Santos, 2005). Por apresentar um grande número de diferentes grupos funcionais em sua estrutura, as SH apresentam uma natureza complexa. De acordo com Dobbss *et al.* (2009) a reatividade da MO do solo e, particularmente, das SH está relacionada às suas propriedades eletroquímicas. Kononova (1982), ao analisar os dados de composição elementar, concluiu que as SH apresentam uma natureza química diferente de qualquer substância de natureza vegetal e animal. A composição elementar das SH é pouco sujeita a variações, pois, apresenta uma propriedade bastante estável, mesmo com grandes alterações no manejo dos solos (Caretta, 1995). A formação de SH amorfas coloidais de alto peso molecular e um aumento da coloração escura, compreendem o processo de evolução da MO do solo (Kumada, 1987). A forma de absorção de luz na região do UV-Vis pode indicar mudanças na configuração

eletrônica decorrentes do processo de humificação. Para avaliar o grau de humificação da MO é utilizada a razão entre a absorvância a 465 nm e a 665 nm, chamada de relação  $E_4/E_6$  (Kononova, 1982). A MO dissolvida apresenta propriedades óticas e uma parte desse material absorve radiação luminosa e a reemite parcialmente sob a forma de fluorescência. A fluorescência foi usada, pela primeira vez, para avaliar o comportamento e o destino da fração fluorescente do carbono orgânico dissolvido em água. Uma série de parâmetros das SH, tais como, massa molar, concentração, pH, força iônica, temperatura, potencial redox e origem, determinam as propriedades de fluorescência e podem fornecer informações indiretas sobre as características moleculares e a química das SH (Sierra *et al.*, 1996). De acordo com o exposto, este trabalho teve a intenção de avaliar quimicamente diferentes materiais húmicos (SH, AH e AF) isolados de diferentes áreas de manguezal localizadas no interior da Estação Ecológica Municipal Ilha do Lameirão (EEMIL).

**MATERIAL E MÉTODOS:** O trabalho foi realizado na Estação Ecológica Municipal Ilha do Lameirão (EEMIL), localizada no Município de Vitória, estado do Espírito Santo. As áreas de coleta foram escolhidas de acordo com as classes de vulnerabilidade, onde a área do Canal dos Escravos (CE) apresenta baixo grau de interferência antrópica e a área de Maria Ortiz (MOR) apresenta alto grau de interferência antrópica. Os sedimentos foram coletados, na maré baixa, no mês de Maio de 2012 e foram respeitadas as normas de coleta de solos descrita pela Embrapa (2012). Para cada área, foram coletadas 10 amostras de sedimento com aproximadamente 500 g cada. As amostras foram misturadas para formar a amostra composta de cada área. A extração das SH foi realizada através do método recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) utilizando-se NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> como solvente em função do maior rendimento de extração. Para a determinação da acidez por titulação potenciométrica, as soluções aquosas experimentais de SH, AH e AF foram preparadas com água destilada e tituladas com NaOH isento de CO<sub>2</sub> (água destilada foi fervida) à temperatura ambiente. Amostras de 50 mg L<sup>-1</sup> das SH, AH e AF foram tituladas com NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> até pH 11 para posterior cálculo no número de sistemas tampão pelo programa Curtipot® (Dobbss *et al.*, 2006). A composição elementar foi realizada com amostras de 4 mg de AH, AF e SH. O conteúdo de oxigênio foi determi-

nado por diferença, descontando os teores de cinzas e de umidade. A intensidade de fluorescência foi obtida utilizando as condições experimentais indicadas por Milori *et al.* (2002). A avaliação do grau de humificação das SH por espectroscopia na região do visível foi realizada pela razão obtida com a absorvância entre 465 e 665 nm (relação  $E_4/E_6$ ). Para isso, foram utilizadas as condições experimentais indicadas por Rodda *et al.* (2006). Para a determinação das diferenças estatísticas entre os dados foi utilizado o delineamento experimental inteiramente ao acaso com três repetições para cada característica avaliada. Foi realizada a análise da variância e as médias foram comparadas pelo teste Tukey (P < 0,05) pelo programa SISVAR da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Substratos com maior número de sistemas tampão tendem a apresentar maior resistência à variação da carga, pois, além da quantidade de H<sup>+</sup>, o número de sistemas tampão definidos por unidades moleculares capazes de se dissociarem em valores diferentes de pH, afeta a capacidade tampão ácido-base de solos e sedimentos (García-Gil *et al.*, 2004). Na área do CE, foram encontrados, 5 sistemas tampão nos AH, 3 sistemas tampão nos AF e 2 sistemas tampão nas SH. Essa área apresentou o maior número de sistemas tampão quando comparados com os valores encontrados para a área de MOR tanto na faixa ácida, como na faixa básica (Tabela 1). Foi observado ainda um número maior de sistemas tampão nos AH do que nos AF e SH, compatível com a maior heterogeneidade estrutural dos AH (Dobbss *et al.*, 2009). Segundo Dobbss *et al.* (2008) experimentos deste tipo possibilitam observar que o sistema de tamponamento de cargas de solos e sedimentos é altamente dependente da concentração das SH alcalino solúveis. A composição elementar, o conteúdo de umidade e cinzas e as relações atômicas dos AH, AF e SH das áreas estudadas são mostradas na Tabela 2. O teor médio mais elevado de C nos AH e menor de O é compatível com o maior grau de humificação dos AH em relação aos AF e SH (Stevenson, 1994). O teor de N elevado encontrado nos materiais húmicos, indica os tais como uma fonte importante de compostos nitrogenados. Curtin & Wen (1999) verificaram que as frações solúveis de MO foram significativamente correlacionadas com o N-mineralizável do solo e Jacquín & Vong (1989) identificaram os AF como a principal fração alcalino solúvel responsável pela estabilização de N adicionado na forma de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O teor relati-

vamente elevado de N e baixo de C nos AH e AF confere valores baixos para a relação C/N dos materiais húmicos. Estudos realizados por Kononova (1982) comprovam que quanto maior a quantidade de C e N, maior é o grau de evolução dos materiais húmicos. Assim, os resultados mostram um maior grau de evolução da matéria orgânica da área CE, quando comparados com a área MOR. Os resultados da relação  $E_4/E_6$  e da intensidade de emissão de fluorescência com excitação na faixa do azul ( $IF_{465}$ ) são apresentados na Tabela 2. O grau de humificação pode ser avaliado pelos valores da relação  $E_4/E_6$  obtidos com a espectroscopia na região do visível. Alta relação  $E_4/E_6$  reflete um baixo grau de humificação (Kononova, 1982). Valores altos de  $E_4/E_6$  foram encontrados na área com menor interferência antrópica (CE). Estes resultados, provavelmente, podem ser explicados pelo lançamento de efluentes domésticos no manguezal da área MOR, corroborando com os resultados obtidos por Canellas *et al.* (2000), que encontraram alto grau de humificação em lodo de estação de tratamento de esgoto do estado do Rio de Janeiro. Os valores obtidos para a intensidade de emissão de fluorescência com excitação fixa em 465 nm ( $IF_{465}$ ) são mostrados na Tabela 2. Pode-se observar que os valores obtidos foram maiores nos AH quando comparados com as SH e AF, compatível com maior grau de complexidade desse material húmico (Dobbss *et al.*, 2009). Entre os diferentes AH, os isolados da área MOR apresentaram valores da intensidade de fluorescência 1,2 vezes maior que os isolados da área CE. Tanto as SH quanto os AF isolados da área CE apresentam intensidade de emissão de fluorescência mais baixa enquanto que os mesmos materiais húmicos isolados da área MOR apresentam uma intensidade relativamente maior. Segundo o índice  $IF_{465}$ , o grau de humificação dos materiais húmicos isolados da área MOR são relativamente maiores dos que os da área CE confirmando os resultados obtidos na relação  $E_4/E_6$  (Tabela 2).

**Tabela 1.** Sistemas tampão presentes nos ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e substâncias húmicas (SH) solúveis das áreas do Canal dos Escravos (CE) e de Maria Ortiz (MOR). Médias seguidas de letras diferentes diferem-se entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Amostras	Nº de Sistemas tampão	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>3</sub>	pKa <sub>4</sub>	pKa <sub>5</sub>
AH CE	5a	2,4	3,8	5,1	8,2	9,1
AH MOR	3b	2,7	3,6	4,9	-	-
AF CE	3a	2,6	3,9	5,3	-	-
AF MOR	2b	-	3,4	4,7	-	-
SH CE	2a	-	-	4,8	6,7	-
SH MOR	1b	-	-	5,2	-	-

**Tabela 2.** Composição elementar e relações atômicas,  $E_4/E_6$  e intensidade de fluorescência de ácidos húmicos, fúlvicos e substâncias húmicas isoladas das duas áreas estudadas (Maria Ortiz - MOR e Canal dos Escravos - CE). Médias seguidas de letras diferentes diferem-se entre si pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

Áreas	C	H	N	O	Umid.*	Cinzas	C/N	H/C	O/C	$E_4/E_6$	$IF_{465}$ <sup>(1)</sup>
g kg <sup>-1</sup>											
<b>Ácidos húmicos</b>											
CE	526,5	67,3	51,2	544,0	93,0	66,0	11,9b	1,5a	0,8a	4,1a	111,33b
MOR	512,6	70,7	48,0	563,4	81,0	82,0	12,5a	1,7a	0,8a	2,8b	133,07a
<b>Ácidos fúlvicos</b>											
CE	381,7	64,3	99,7	787,6	150,0	100,0	4,5b	2,0a	1,5a	7,0a	74,20b
MOR	342,8	46,5	63,3	797,4	20,0	180,0	6,3a	1,6a	1,7a	5,1b	100,04a
<b>Substâncias húmicas</b>											
CE	260,2	35,2	51,9	764,0	15,0	85,0	5,9b	1,6a	2,2a	5,8a	62,87b
MOR	239,7	42,4	43,4	767,0	15,0	70,0	6,4a	2,1a	2,4a	3,9b	104,86a

<sup>(1)</sup> Intensidade total de fluorescência em unidades arbitrárias (u.a) obtida pelo espectro de emissão de uma solução de AH, AF e SH (20 mg C L<sup>-1</sup>), das duas áreas estudadas, com excitação fixa em 465 nm.

\*Umid = umidade das amostras.

**CONCLUSÕES:** Existe diferença nas características químicas avaliadas nos diferentes materiais húmicos estudados e provavelmente estas provocam alterações sobre os processos ecológicos que ocorrem nos substratos dos manguezais. Fica evidenciado que a interferência antrópica presente na área de Maria Ortiz, possivelmente atribuída ao lançamento de esgoto, altera a estrutura e a qualidade da matéria orgânica presente no sedimento do manguezal, dificultando assim o desenvolvimento e a regeneração das florestas de mangue desta área. Pode-se sugerir, portanto que a origem de materiais húmicos parece ser o fator determinante para o incremento ao crescimento vegetal promovido pela matéria orgânica humificada.

## REFERÊNCIAS

- CANELLAS, L.P., SANTOS, G., MORAES, A. A., RUMJANEK, V. (2000). Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos sólidos urbanos II. Métodos termodegradativos (pirólise acoplada à cromatografia gasosa – espectrometria de massas). *Rev. Bras. Ci. do Solo*, 24:751-757.
- CANELLAS, L.P., SANTOS, G.A. (2005). Bioatividade de substâncias húmicas: ação sobre o desenvolvimento e metabolismo das plantas, in: **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, p. 224-243.

CERETTA, C.A. (1995). **Fracionamento de N orgânico, substâncias húmicas e caracterização de ácidos húmicos de solo em sistemas de cultura sob o plantio direto**. Tese Doutorado, Porto Alegre: UFRGS, p.150.

CURTIN, D., WEN, G. (1999) Organic matter fractions contributing to soil nitrogen mineralization potential. **Soil Science Soc. Am. J.**, 63:410-415.

DOBBSS, L.B. (2006). **Eletroquímica do horizonte superficial de Latossolos e caracterização de suas substâncias húmicas**. Tese Doutorado - Campos dos Goytacazes - UENF, p.37.

DOBBSS, L.B., CANELLAS, L.P., ALLEONI, L.R.F., REZENDE, C.E., FONTES, M.P.F., VELLOSO, A.C.X., (2008). Eletroquímica de latossolos brasileiros após a remoção da matéria orgânica humificada solúvel. **R. Bras. Ci. Solo**. 32:985-996.

DOBBSS, L.B., RUMJANECK, V. M., BALDOTTI, M. A., VELLOSO, A. C. X., CANELLAS, L. P. (2009). Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **R. Bras. Ci. Solo**, 33:51-63.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) (2012). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, p.412.

GARCÍA-GIL, J.C., CEPPI, S.B., VELASCO, M.I., POLO, A., SENESI, N. (2004). Long-term effects of amendment with municipal solid waste compost on the elemental and acidic functional group composition and pH-buffer capacity of soil humic acids. **Geoderma**, 121:135-142.

JACQUIN, F., VONG, P.G. (1989). Incorporation of nitrogen fertilizer in the humified compounds of a typic Hapludalf. **The Science of the Total Environment**, 81/82:465-469.

KONONOVA, M.M. (1982). **Matéria orgânica del suelo: su naturaleza, propiedades y método de investigación**. Barcelona, Oikos-Tour, p.365.

KUMADA, K. (1987). **Chemistry of soil organic matter**. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, p.241.

LAL, P.N. (2002). Integrated and adaptive mangrove management framework – an action oriented option for the new millennium, in: L.D, Lacerda (Eds.), **Mangrove Ecosystems: Function and Management**. Springer, p.292.

MILORI, D.M.B.P., MARTIN NETO, L., BAYER, C., MIELNICZUCK, J., BAGNATO, V.S., (2002). Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Sci**. 167:739-749.

RODDA, M.R.C., CANELLAS, L.P., FAÇANHA, A.R., ZANDONADI, D.B., GUERRA, J.G.M., ALMEIDA, D.L., SANTOS, G.A. (2006). Estímulo no crescimento e na hidrólise de ATP em raízes de alface tratadas com humatos de vermicomposto. II - efeito da fonte de vermicomposto. **R. Bras. Ci. Solo**. 30:657-664.

SIERRA, M.M.M., GIOVANELA, M., DINARD, O.F.X., BELIN, C.A. (1996). Utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida em águas naturais: evolução e perspectivas. **Química Nova**, 19:294-301.

STEVENSON, J.F. (1994). **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York, John Wiley e Sons.p.496.

TORRICO, K.S.N., ARÇARI, F.S.S., BARBIRATO, J.O., TANNURE, F.P., ZANDONADI, D.B., RAMOS, A.C., DOBBSS, L.B. (2013-No prelo) Bioatividade de substâncias húmicas de manguezal sobre plântulas de *Oryza sativa* e *Laguncularia racemosa*. **Revista Ceres**.

## SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO DE DUAS TURFEIRAS TROPICAIS

MAURÍCIO SOARES BARBOSA<sup>1</sup>, ALEXANDRE CHRISTÓFARO SILVA<sup>2</sup>, BÁRBARA PEREIRA CHRISTÓFARO SILVA<sup>3</sup>, UIDEMAR MORAIS BARRAL<sup>3</sup>, HUGO CÉSAR SOUZA CUNHA<sup>3</sup>, KLAUS WESLEY LACERDA<sup>3</sup>, AMANDA MENDONÇA DE PAULA SANTOS<sup>3</sup>, RAFAELA DIAS DE ARAGÃO FREIRE<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Químico, Pesquisador, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, mausbarbosa@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, alexandre.christo@ufvjm.edu.br; <sup>3</sup>Discentes de Agronomia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, barbarachrsitofaro@hotmail.com, uidemarmoraism@gmail.com, hugosouzac@hotmail.com, klauseafsjemg@hotmail.com, amandamendps@yahoo.com.br; <sup>4</sup>Engenheira Florestal, mestrandia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, MG, alexandre.christo@ufvjm.edu.br

**RESUMO:** As turfeiras são ecossistemas formados por organossolos que resultam de condições climáticas ideais ao acúmulo de material orgânico, controladas pelos sistemas geomorfológicos, geológicos e climáticos locais/regionais. Este trabalho teve como objetivo estudar os teores de ácidos fúlvicos, húmicos e humina em diferentes profundidades na matéria orgânica do solo (MOS) de duas fitofisionomias de duas turfeiras tropicais. Testemunhos das duas turfeiras (Rio Preto e Rio Araçuaí) foram coletados sob as duas fitofisionomias (Floresta Estacional Semidecidual - FES e Campo Limpo Úmido - CLU), com auxílio de um vibrotestemunhador, os quais foram amostrados a cada 15 cm de profundidade, até 240 cm e 215 cm, para turfeira do Rio Preto sob FES e CLU, respectivamente; e até 225 cm e 150 cm, para a turfeira do Rio Araçuaí sob FES e CLU, respectivamente. O fracionamento da matéria orgânica foi feito segundo metodologia adaptada da International Humic Substances Society. Os dados foram analisados estatisticamente por meio de análise de variância. Os teores de substâncias húmicas não variaram entre as duas turfeiras, mas variaram sob as duas fitofisionomias. O teor médio de ácidos fúlvicos (AF) não diferiu entre FES e CLU. O teor médio de ácidos húmicos (AH) foi maior sob CLU em relação à FES. A humina predomina na MOS sob as duas fitofisionomias e seu teor é mais elevado sob FES em relação ao CLU.

**PALAVRAS-CHAVE:** Organossolos, humina, ácidos fúlvicos e húmicos.

**INTRODUÇÃO:** As turfeiras, ambientes acumuladores de matéria orgânica do solo (MOS), são produto da decomposição de vegetais, que se desenvolvem e se acumulam em ambientes saturados com água, sendo o estágio inicial da sequência de carbonificação. O acúmulo da massa vegetal morta ocorre em condições de excessiva

umidade, baixo pH e escassez de oxigênio, passando por processos de mineralização lenta e de humificação (Pontevedra-Pombal e Martinez-Cortizas, 2004). Grande parte de sua matéria orgânica é composta por substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina) formadas pela transformação de resíduos orgânicos pelos microrganismos do solo e pela polimerização dos compostos orgânicos em macromoléculas resistentes à degradação biológica (Canellas e Santos, 2005). Os processos de humificação da MOS ainda são pouco compreendidos e é obscuro o conhecimento sobre os precursores das frações húmicas (Canellas e Santos, 2005). Estudos relacionados com a dinâmica da matéria orgânica em turfeiras tropicais, principalmente no que tange à sua humificação, ainda são incipientes, notadamente no Brasil (Bayer et al., 2003). Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar os teores de ácidos fúlvicos, húmicos e humina em diferentes profundidades na matéria orgânica do solo (MOS) de duas turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional (SdEM) - MG, colonizadas por duas fitofisionomias (Campo Limpo Úmido - CLU e Floresta Estacional Semidecidual - FES).

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foi escolhido um local representativo em cada fitofisionomia (CLU e FES) das turfeiras do Rio Preto e Rio Araçuaí (SdEM). A primeira turfeira localiza-se na cabeceira do Rio Preto no Parque Estadual do Rio Preto, município de São Gonçalo do Rio Preto-MG, entre as coordenadas geográficas 18°14'7,02" e 18°14'3,63" de latitude sul, e 43°19'10,86" e 43°19'7,66" de longitude oeste. A altitude média é de 1598 m. A outra turfeira encontra-se na cabeceira do Rio Araçuaí, município de São Gonçalo do Rio Preto-MG, entre as coordenadas geográficas 18°14'30,18" e 18°14'26,4" de latitude sul, e 43°18'37,58" e 43°18'33,94" de longitude oeste. A altitude média é de 1593 m..



Foi coletado um testemunho sob cada fitofisionomia, com auxílio de um vibrotestemunhador, em cada turfeira. O testemunho foi aberto no laboratório e foram separadas amostras a cada 15 cm de profundidade, até 240 cm e 215 cm, para turfeira do Rio Preto sob FES e CLU, respectivamente; e até 225 cm e 150 cm, para a turfeira do Rio Araçuaí sob FES e CLU, respectivamente. As amostras foram colocadas para secar ao ar e, em seguida, destorroadas e passadas em peneiras de malha de 2 mm. Posteriormente, essas foram colocadas para secar em estufa com circulação de ar a uma temperatura de 50 °C durante 12 horas. O fracionamento da matéria orgânica foi feito segundo metodologia adaptada da International Humic Substances Society e Canellas e Santos (2005). Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) em delineamento inteiramente casualizado, em esquema fatorial triplo, sendo os tratamentos as três frações húmicas, as duas fitofisionomias e as duas turfeiras. As médias foram comparadas por meio do teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os teores de substâncias húmicas não variaram entre as duas turfeiras, mas variaram sob as duas fitofisionomias. Comparando as duas fitofisionomias das turfeiras, o teor médio de ácidos fúlvicos (AF) na MOS é semelhante (Tabela 1). Na turfeira do Rio Preto o teor médio de AF sob CLU é superior à FES (Tabela 2). Na turfeira do Rio Araçuaí o teor médio de AF é semelhante, quando comparadas as duas fitofisionomias (Tabela 3). Em solos florestais, é amplamente conhecida a predominância de ácidos fúlvicos em relação aos ácidos húmicos (Loss et al., 2006; Fontana et al., 2008; Pulrolnik et al., 2009). Para os ácidos húmicos (AH), o teor médio na MOS das turfeiras sob CLU é superior à FES (Tabela 1). Nas turfeiras do Rio Preto (Tabela 2) e Rio Araçuaí (Tabela 3), os teores médios de AH sob CLU também são superiores à FES. Os ácidos húmicos são marcadores da direção do processo de humificação e refletem tanto a condição de gênese, como a de manejo do solo (Canellas e Santos, 2005). O teor médio de humina (H) na FES é superior ao teor do CLU (Tabela 1). Nas turfeiras do Rio Preto (Tabela 2) e Rio Araçuaí (Tabela 3) os teores de H na FES também são superiores ao teor do CLU. Um fator importante é a predominância da fração humina na MOS. Geralmente, o processo de humificação segue a seguinte ordem na formação de seus produtos: humina = > ácidos húmicos = > ácidos fúlvicos (Canellas e Santos,

2005). A evolução da humificação é influenciada pelo acentuado hidromorfismo (Silva et al., 2009; Campos et al., 2010), pois o ambiente apresenta baixa disponibilidade de  $O_2$ , que inibe a atividade de microrganismos decompositores. Os teores de AF apresentaram tendência de aumento seguido de redução com a profundidade na MOS da turfeira do Rio Preto sob FES e CLU (Figura 1). Na turfeira do Rio Araçuaí os teores de AF apresentaram tendência de aumento sob FES e CLU (Figura 2). Campos et al. (2010) observaram maiores teores de ácidos fúlvicos nas camadas mais profundas e atribuíram este comportamento a sua elevada mobilidade vertical. Os teores de AH apresentaram tendência de aumento, seguido de redução com a profundidade na MOS da turfeira do Rio Preto sob FES e CLU (Figura 1). Na turfeira do Rio Araçuaí os teores de AH apresentaram tendência de aumento sob FES e CLU (Figura 2). Os teores de humina tiveram tendência de decréscimo na MOS para as duas fitofisionomias na turfeira do Rio Preto (Figura 1) e na turfeira do Rio Araçuaí (Figura 2). Os teores médios de humina diminuíram em profundidade quando foram considerados todos os locais de estudo, uma vez que quanto mais profunda é a camada de turfeira, mais antiga ela é (Campos et al., 2010; Horak et al., 2011, Silva et al., 2013a e b) e, desta forma, se encontra em estágio mais avançado de decomposição da matéria orgânica.

**Tabela 1.** Teores médios de ácidos fúlvicos (AF), húmicos (AH) e humina (H) na matéria orgânica do solo em duas fitofisionomias (Floresta estacional semidecidual - FES; Campo limpo úmido - CLU) de duas turfeiras tropicais.

Fitofisionomia	Valores médios		
	AF (%)	AH (%)	H (%)
FES	8,7 a	10,4 b	80,9 a
CLU	11,0 a	14,2 a	74,8 b

Médias seguidas da mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, 5%.

**Tabela 2.** Teores médios de ácidos fúlvicos (AF), húmicos (AH) e humina (H) na matéria orgânica do solo em uma turfeira tropical (Rio Preto) sob duas fitofisionomias (Floresta equatorial semidecidual - FES; Campo limpo úmido - CLU).

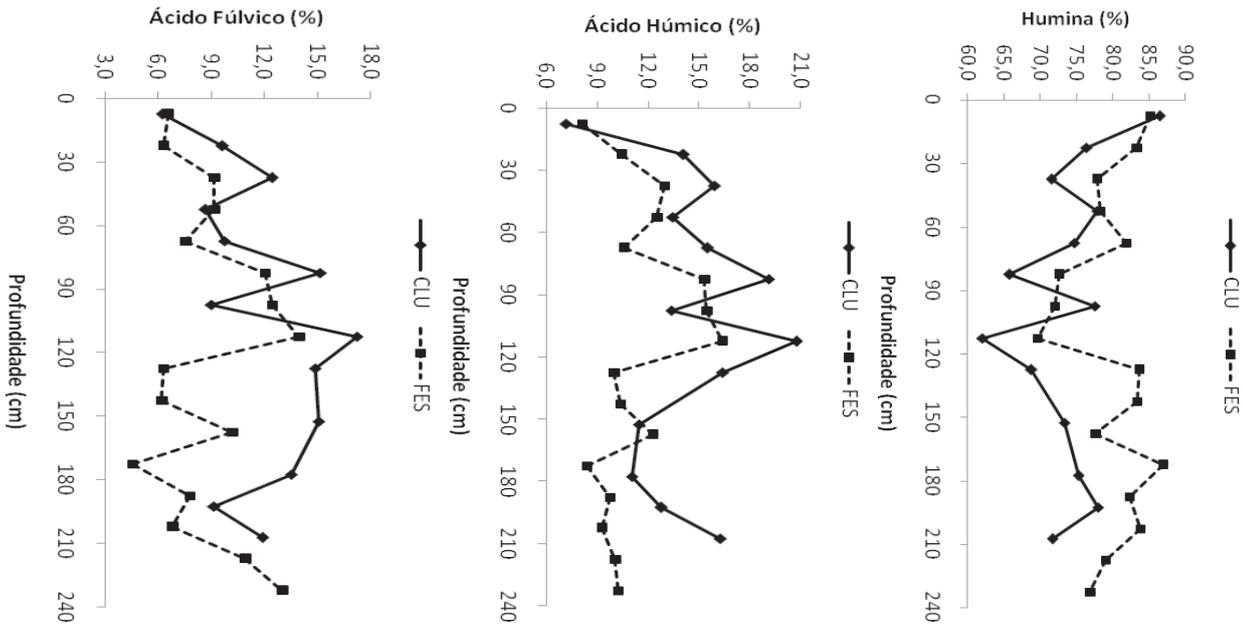
Turfeira	Fitofisionomia	Valores médios		
		AF (%)	AH (%)	H (%)
Rio Preto	FES	8,9 b	11,4 b	79,7 a
	CLU	11,8 a	14,4 a	73,8 b

Médias seguidas da mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, 5%.

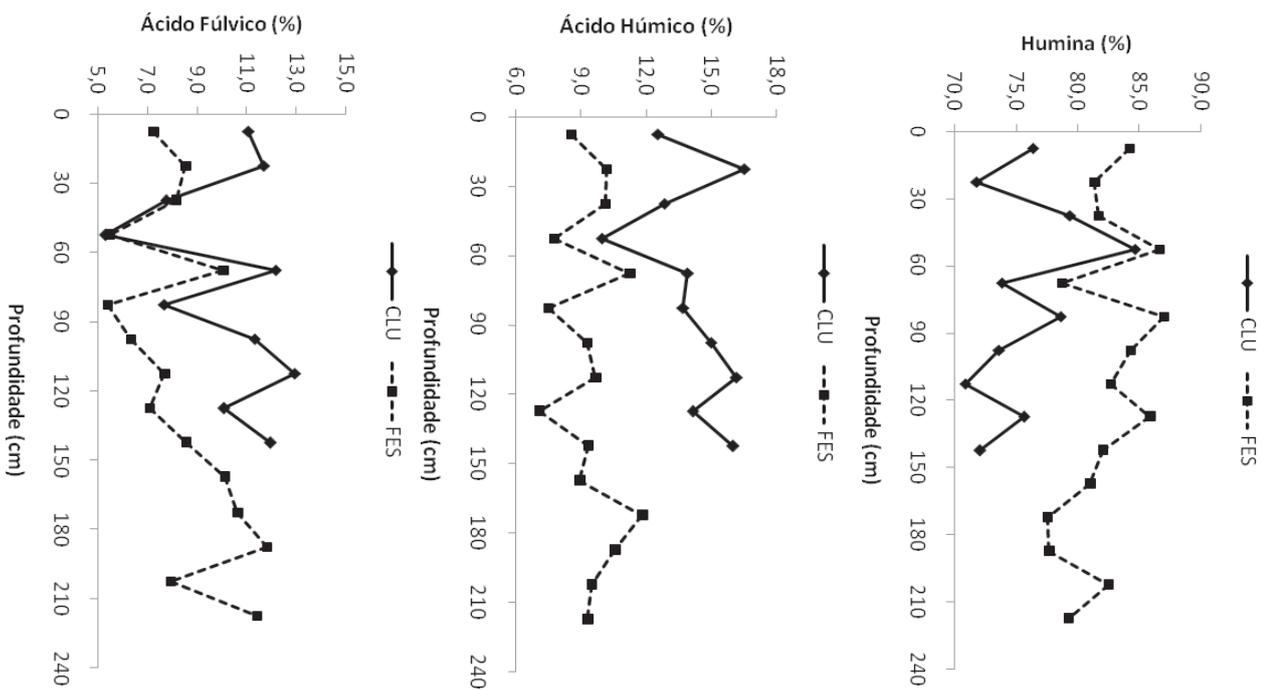
**Tabela 3.** Teores médios de ácidos fúlvicos (AF), húmicos (AH) e humina (H) na matéria orgânica do solo em uma turfeira tropical (Rio Araçuaí) sob duas fitofisionomias (Floresta equatorial semidecidual - FES; Campo limpo úmido - CLU).

Turfeira	Fitofisionomia	Valores médios		
		AF (%)	AH (%)	H (%)
Rio Araçuaí	FES	8,4 a	9,4 b	82,2 a
	CLU	10,2 a	14,1 a	75,7 b

Médias seguidas da mesma letra na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, 5%.



**Figura 1.** Teores médios de ácidos fúlvicos, húmicos e humina (% MOS) em diferentes profundidades sob campo limpo úmido (CLU) e sob floresta estacional semidecidual (FES) da turfeira do Rio Preto.



**Figura 2.** Teores médios de ácidos fúlvicos, húmicos e humina (% MOS) em diferentes profundidades sob campo limpo úmido (CLU) e sob floresta estacional semidecidual (FES) da turfeira do Rio Araçuaí.

**CONCLUSÕES:** Os teores de substâncias húmicas não variaram entre as duas turfeiras, mas variaram sob as duas fitofisionomias. O teor médio de ácidos fúlvicos (AF) não diferiu entre FES e CLU. O teor médio de ácidos húmicos (AH) foi maior sob CLU em relação à FES. A humina predomina na MOS sob as duas fitofisionomias

e seu teor é mais elevado sob FES em relação ao CLU. A MOS proveniente da fitofisionomia que coloniza a turfeira influencia nos teores de substâncias húmicas.

**AGRADECIMENTOS:** UFVJM, CAPES, CNPq, FAPEMIG.

## REFERÊNCIAS

- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C. Diminuição da humificação da matéria orgânica de um Cambissolo Húmico em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.3, p. 537-544, 2003.
- CAMPOS, J. R. R.; SILVA, A. C.; VASCONCELLOS, L. L.; SILVA, D. V.; ROMÃO, R. V.; SILVA, E. B.; GRAZZIOTTI, P. H. Pedochronology and Development of Peat Bog in the Environmental Protection Area Pau-de-Fruta–Diamantina, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, n.5, p.1965-1975, 2010.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes: UENF, 2005. 287p.
- FONTANA, A.; BENITES, V.M.; PEREIRA, M.G.; ANJOS, L.H.C. Substâncias húmicas como suporte à classificação de solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.5, p.2073-2080, 2008.
- HORÁK, I.; VIDAL TORRADO, P.; SILVA, A.C.; PESSENDA, L.C.R. Pedological and isotopic relations of a highland tropical peatland, Mountain Range of the Southern Espinhaço (Brazil). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, n.1, p.41-52, 2011.
- LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; BRITO, R. J. Distribuição das substâncias húmicas em solos de tabuleiros sob diferentes coberturas vegetais. **Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida**, v.26, n.1, p.57-69, 2006.
- PONTEVEDRA-POMBAL, X.; MARTINEZ-CORTIZAS, A. Turberas de Galicia: procesos formativos, distribución y valor medioambiental El caso particular de las "Serras Septentrionais". **Chioggiosa**, v.2, n.1, p.103–121, 2004.
- PULROLNIK, K.; BARROS, N.F.; SILVA, I.R.; NOVAIS, R.F.; BRANDANI, C.B. Estoques de carbono e N em frações lábeis e estáveis da matéria orgânica de solos sob eucalipto, pastagem e cerrado no Vale do Jequitinhonha - MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.5, p.1125-1136, 2009.
- SILVA, A. C.; HORAK, I.; MARTINEZ-CORTIZAS, A.; VIDAL-TORRADO, P.; RACEDO, J. R.; GRAZZIOTTI, P. H.; SILVA, E. B.; FERREIRA, C. A. Turfeiras da Serra do Espinhaço Meridional: I Caracterização e classificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, n.5, p.1385 - 1398, 2009.
- SILVA, E. V.; SILVA, A. C.; PEREIRA, R.C.; CAMARGO, P. B.; SILVA, B. P. C.; BARRAL, U. M.; MENDONÇA FILHO, C.V. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical: I - composição florística, fitomassa e acúmulo de carbono. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, n.1, p.121-133, 2013a.
- SILVA, A. C.; SILVA, E. V.; SILVA, B. P. C.; CAMARGO, P. B.; PEREIRA, R. C.; BARRAL, U. M.; BOTELHO, A. M. M.; VIDAL-TORRADO, P. Composição lignocelulósica e isotópica da vegetação e da matéria orgânica do solo de uma turfeira tropical: II - substâncias húmicas e processos de humificação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, n.1, p.134-144, 2013b.

## ESTUDO DAS MUDANÇAS ESTRUTURAIS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM FUNÇÃO DA APLICAÇÃO DE VERMICOMPOSTO E SUA INFLUÊNCIA SOBRE A TOXICIDADE DE GLIFOSATO EM MINHOCAS *EISENIA FOETIDA*

FERNANDA BENETTI<sup>1</sup>, LIVIA BOTACINI FAVORETTO PIGATIN<sup>2</sup>, MICHELLE MIYUKI KANASHIRO<sup>3</sup>, MARIA DIVA LANDGRAF<sup>4</sup>, MARIA OLIMPIA OLIVEIRA REZENDE<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Química, Doutoranda, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, fernandabenetti@iqsc.usp.br;

<sup>2</sup>Química, Doutoranda, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, liviafavoretto@yahoo.com.br;

<sup>3</sup>Engenheira Ambiental, Graduanda, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos, SP, michelle.kanashiro@usp.br; <sup>4</sup>Química, Pesquisadora, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, landgraf@iqsc.usp.br; <sup>5</sup>Química, Docente, Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, mrezende@iqsc.usp.br

**RESUMO:** As minhocas *Eisenia foetida* são tidas como bioindicadores ambientais e são internacionalmente aceitas, visto que são organismos muito importantes no ecossistema solo além de sua sensibilidade ao meio e relativa facilidade de criação. É sabido também que o vermicomposto apresenta um elevado grau complexante para herbicidas em geral, deixando-os indisponíveis para o ambiente. Sendo assim, o trabalho avaliou o ganho de biomassa em 28 dias de ensaio em amostras contaminadas por glifosato comercial na presença/ausência de vermicomposto. Através de estudos espectroscópios de FTIR e UV, puderam-se constatar diferenças estruturais nos ácidos húmicos das amostras estudadas, indicando que a matéria húmica é capaz de indisponibilizar o herbicida para o meio.

**PALAVRAS-CHAVE:** glifosato, *Eisenia foetida*, FTIR, UV, vermicomposto, substâncias húmicas.

**INTRODUÇÃO:** O glifosato (N-fosfonometil-glicina) é o ingrediente ativo do herbicida comercial Roundup<sup>®</sup>, comercializado desde 1974, sendo sua utilização suscetível a aumentar ainda mais, pois é um dos herbicidas mais usados em culturas de plantas geneticamente modificadas. As minhocas são utilizadas para avaliação da contaminação do solo, pois ingerem grande quantidade de solo, representam cerca de 92% da biomassa de invertebrados presentes no solo e são importantes na reciclagem de nutrientes (LANDGRAF; MESSIAS; REZENDE, 2005). Elas representam uma alternativa viável para a realização dos testes ecotoxicológicos, também, por serem organismos simples de serem estudados. Além disso, as minhocas são um importante elo na cadeia trófica terrestre, constituindo uma fonte de recursos para uma grande variedade de organismos, incluindo aves, mamíferos, répteis, anfíbios e insetos, bem como na cadeia aquática, podendo ser alimento para

peixes e outros organismos (ASTM, 1995). As minhocas utilizadas nos ensaios são da espécie *Eisenia foetida*, pertencente ao filo *Annelida*. Quando o ambiente e a temperatura são favoráveis, a reprodução das minhocas dura quase todo o ano e cada minhoca pode originar 500 descendentes por ano. O período de incubação de uma minhoca pode variar entre dez e vinte e um dias, se as condições do meio forem favoráveis. Caso contrário, os casulos não eclodem. O objetivo deste trabalho foi avaliar a toxicidade aguda e o ganho de biomassa de minhocas *Eisenia foetida* incubadas em solo contaminado com glifosato e ainda estudar o efeito da adição de vermicomposto aos solos contaminados para avaliar o possível efeito biorremediador do vermicomposto e verificar se sua adição reduz a toxicidade devido às propriedades complexantes que as substâncias húmicas podem exercer em pesticidas.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo do efeito de vermicomposto no ensaio de toxicidade foi realizado de acordo com as normas ISO 11268-1, 11268-2 e ASTM E-1676. Os experimentos foram feitos usando minhocas adultas (cliteladas) da espécie *Eisenia foetida* e o herbicida glifosato usado foi uma formulação obtida comercialmente. Todos os ensaios foram realizados com 10 minhocas adultas, 500,0 g de solo (coletado em área rural) e umidade controlada em 60% em cada pote. Na totalidade, o experimento consistiu de um ensaio com três tipos distintos de amostras: 1º: amostra CONTROLE (somente solo); 2º: amostra GLIFOSATO SEM VERMICOMPOSTO (amostra de solo com concentração fixa de herbicida glifosato (10000 mg kg<sup>-1</sup>) e 3º: amostra GLIFOSATO COM VERMICOMPOSTO (amostra de solo com concentração de 10000 mg kg<sup>-1</sup>, acrescida de 15,0 g de vermicomposto de torta de filtro e esterco bovino). O experimento foi realizado em quintuplicata, perfazendo um total de 15 potes. Nos dias 0, 7, 14, 21 e 28, as minho-

cas foram retiradas dos potes, lavadas em água corrente, secas e pesadas. Para se avaliar o poder complexante das substâncias húmicas presentes no vermicomposto adicionado ao solo no experimento com glifosato, foi feito o fracionamento químico da matéria orgânica do solo, segundo a metodologia recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas – IHSS (SWIFT, 1989). Os espectros de FTIR dos ácidos húmicos foram obtidos de acordo com a metodologia sugerida por Stevenson, (1994).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os resultados apresentados na Figura 1 mostram que a presença de vermicomposto garante um melhor desenvolvimento das minhocas, mesmo em ambiente de contaminação elevada de glifosato.

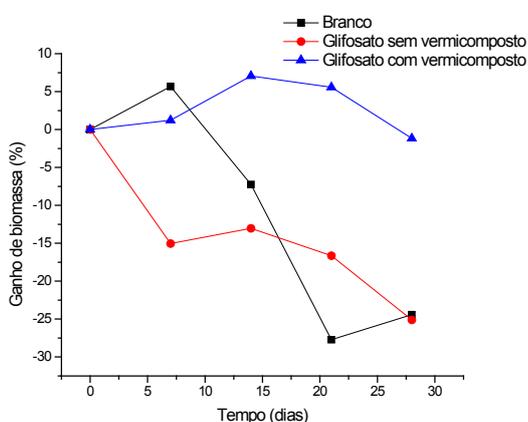
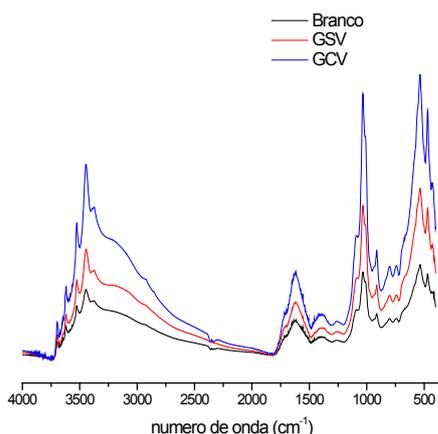


Figura 1. Ganho de biomassa e toxicidade aguda em minhocas da espécie *Eisenia foetida* na presença de gradiente de concentração de glifosato em relação a  $t=0$ .

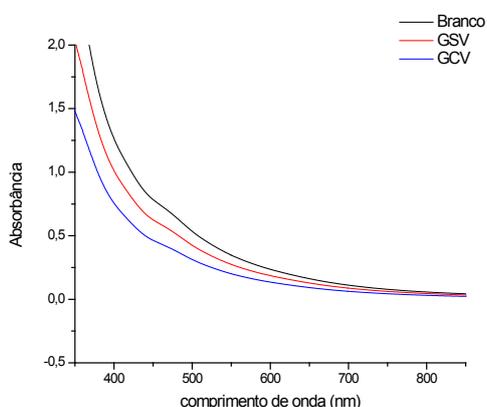
De acordo com o comportamento do gráfico da Figura 1, possivelmente as substâncias húmicas presentes no vermicomposto indisponibilizam o herbicida para o ambiente. Vale dizer que a afirmação é válida sob o ponto de vista do ganho de biomassa das minhocas. Em termos de uso do glifosato na agricultura, são necessários outros estudos para se avaliar se o uso de vermicomposto prejudica a ação herbicida do mesmo. Os estudos envolvendo espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para caracterização dos ácidos húmicos, contribuíram para avaliar o grau de interação entre o glifosato e os AHs. Segundo Piccolo e colaboradores (1996), um importante mecanismo para inativação do glifosato no solo é sua adsorção através de substâncias húmicas, tanto na forma sólida como dissolvida. O glifosato une-se às substâncias húmicas via mecanismo de ligação

com hidrogênio, com o herbicida sendo adsorvido ou transportado pelas substâncias húmicas. E a adsorção é proporcional ao tamanho das moléculas das substâncias húmicas, devido ao maior número de ligações de hidrogênio nas moléculas maiores. Ainda segundo Piccolo et al., 1996, a relação entre os resultados da interação da atrazina e a estrutura molecular da matéria húmica indicam que o conteúdo de C alifático da matéria orgânica do solo pode ser um dos parâmetros que controlam a adsorção atrazina pelos solos. Pode-se observar na Figura 2 que os espectros de FTIR para os três ácidos húmicos estudados apresentam o mesmo perfil. As bandas foram atribuídas segundo Stevenson, (1994) e são características de substâncias húmicas de solos. As bandas em 3525, 3444 e um ombro 3375  $\text{cm}^{-1}$  são características de impurezas inorgânicas, nestes casos, estiramentos OH em gibbsita. Em 1633  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda referente ao estiramento assimétrico C-O dos íons carboxilato ( $\text{COO}^-$ ), estiramento C=C em anéis aromáticos, estiramento C=O e ainda deformação N-H de amidas primárias. Em 1089  $\text{cm}^{-1}$  tem uma banda correspondente ao estiramento Si-O-Si (quartzo) e em 1033  $\text{cm}^{-1}$  uma banda correspondente ao estiramento C-O de polissacarídeos. Para todas as bandas citadas acima pode observar-se um incremento nas suas intensidades na ordem: solo branco < solo + glifosato < solo + glifosato + vermicomposto. As intensidades relativas entre as bandas em 1033 e 1633  $\text{cm}^{-1}$  foram: para o branco 1,42; para o solo + glifosato (GSV) 5,83; e para o solo + glifosato + vermicomposto (GCV) 4,77. Pode-se observar que há um considerável aumento em relação ao branco e as demais amostras. A Figura 3 apresenta os espectros de absorção na região do UV-Vis. Calculou-se o grau de humificação dos ácidos húmicos por meio da razão  $E_4/E_6$ , que trata da relação entre as absorbâncias em 465 e 665 nm. Esta razão é bastante usada para caracterização de substâncias húmicas pois indica o grau de condensação dos anéis aromáticos e portanto o grau de humificação. A razão  $E_4/E_6$  decresce com o aumento da massa molecular e da condensação dos anéis (Stevenson, 1994), e para os ácidos húmicos estudados, o branco apresenta maior  $E_4/E_6$  (8,71), o ácido húmico referente a amostra de solo + glifosato (GSV) apresenta  $E_4/E_6$  intermediária (5,24), enquanto o ácido húmico extraído da amostra de solo com adição de glifosato e vermicomposto (GCV) apresenta a menor razão  $E_4/E_6$  (2,86) e portanto o maior grau de humificação. Possivelmente a adição de glifosato

ao solo gera um “stress” nas minhocas devido à sua toxicidade comprovada no experimento citado anteriormente. Em busca de melhores condições de sobrevivência, as minhocas se alimentam mais do substrato (solo + glifosato), deglutindo-o mais degradado e conseqüentemente mais humificado. Ainda de acordo com os resultados do teste de toxicidade e ganho de biomassa, no caso dos experimentos com solo + glifosato + vermicomposto, concluiu-se que houve uma possível indisponibilização do glifosato graças à interação das moléculas húmicas com o pesticida, o que corrobora com os resultados de grau de humificação ( $E_4/E_6$ ). A razão  $E_4/E_6$  dos ácidos húmicos GCV diminuiu consideravelmente comparada ao branco, de 8,71 para 2,86, ou seja, em relação aos demais experimentos realizados, houve uma intensa atividade de degradação das minhocas em GCV graças à presença do vermicomposto que além da possibilidade de ter indisponibilizado o glifosato, serviu de fonte de nutrientes (C e N) para as minhocas.



**Figura 2.** Espectros de FTIR dos ácidos húmicos extraídos dos experimentos Branco (solo sem aplicação de glifosato e vermicomposto), GSV (solo + glifosato) e GCV (solo + glifosato + vermicomposto).



**Figura 3.** Espectros de UV-vis dos ácidos húmicos extraídos dos experimentos Branco (solo sem aplicação de glifosato e vermicomposto), GSV (solo + glifosato) e GCV (solo + glifosato + vermicomposto).

**CONCLUSÕES:** A partir da caracterização do solo, evidenciou-se que o ambiente não era o mais favorável à sobrevivência e reprodução das minhocas *Eisenia foetida*, como mostram os resultados obtidos pelos potes de controle. Porém, mesmo assim, observaram-se fenômenos interessantes no que diz respeito à toxicidade aguda, ganho de biomassa e reprodução das minhocas, ficando evidente que existe um efeito negativo no desenvolvimento desses seres vivos se a administração de glifosato for indiscriminada. A próxima etapa deste experimento será verificar diferenças estruturais (análises de FTIR e UV-Vis) entre os ácidos húmicos presentes na amostra controle e os presentes nas amostras com glifosato, a fim de elucidar um possível mecanismo de adsorção desses xenobióticos no solo.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP (Projetos 2011/22651-8, 2011/13294-7, 2011/13918-0 e 2012/08709-6), CNPq, IQSC.

## REFERÊNCIAS

ASTM. American Society Testing Material., **Standard Guide for Conducting a Laboratory Soil Toxicity Test with Lumbricid Earthworm *Eisenia foetida***, American Society for Testing and Materials, Standard Designation, 1676-1695, 1995.

ISO (International Organization for Standardization), 1993, ISO 11268-1 – **Soil quality – effects of pollutants on earthworms (*Eisenia foetida*) – Part 1: determination of acute toxicity using artificial soil substrate**. Geneva, ISO.

ISO (International Organization for Standardization), 1998, ISO 11268-2 – **Soil quality – Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia foetida*) – Part 2: Determination of effects on reproduction**. Geneva, ISO.

LANDGRAF, M. D.; MESSIAS, R. A.; REZENDE, M. O. O. **A importância ambiental da vermicompostagem: vantagens e aplicações**. São Carlos: Rima, 2005. p. 106

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Micelle-Like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. **Chemosphere**, v. 33, p.595, 1996.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2.ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

## MONITORAMENTO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO E DE SUAS FRAÇÕES HÚMICAS APÓS ADIÇÃO DO COMPOSTO DE DEJETOS DE SUÍNOS

LUDTKE, ANA CRISTINA<sup>1</sup>, DICK, DEBORAH. P.<sup>2</sup>; PAVAN, BRUNO.B<sup>3</sup>; MOROSINO, LUIZA<sup>3</sup>; AITA, CELSO<sup>4</sup>, CANTÚ, RAFAEL. R.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Mestranda em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Ave. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brasil. Departamento de Ciência do Solo UFRGS, Brasil. krisludtke@yahoo.com.br; <sup>2</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Ave. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brasil. Departamento de Ciência do Solo UFRGS, Brasil. .debby.dick@gmail.com; <sup>3</sup> Bolsista Fapergs, graduando em Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Bruno.pv14@gmail.com; <sup>3</sup> Bolsista Fapergs, graduanda em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). lu\_morosino@hotmail.com; <sup>4</sup> Laboratório de Biotransformação de Carbono e Nitrogênio. Departamento de Ciência do solo, Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, Brasil. celsoaita@gmail.com; <sup>5</sup> Doutorando em Ciência do Solo, Universidade Federal de Santa Maria- UFSM, Brasil. rrcantu@epagri.sc.gov.br

**RESUMO:** A utilização de resíduos orgânicos como fertilizante e condicionador de solo requer monitoramento da qualidade do material. A avaliação das substâncias húmicas (SH) nos produtos finais quanto à quantidade e à qualidade permite inferir sobre o grau de estabilidade do composto no solo. No presente trabalho foi estudada a distribuição das substâncias húmicas (SH) em um Argissolo vermelho distroférico húmico após adição de composto orgânico oriundo de compostagem de dejetos de suínos líquidos com serragem e maravalha. A matéria orgânica do solo (MOS) foi fracionada em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (H) na camada de 0-10cm. O delineamento foi em blocos causalizados 3 tratamentos e 4 repetições: T1 (solo), T3 (solo + composto) e T5 (composto + ác. fosfórico). A composição química dos AH foi determinada por espectroscopia de FTIR. No T1 os valores da fração  $C_{HCl}$  foram menores que no T3 e T5. O teor de SH no T3 variou de 26,62 a 34,47 mg.g<sup>-1</sup> e foi sempre superior aos valores observados para T1. O maior grau de humificação promovido pelo composto é evidenciado pela razão  $C_{AH}/C_{AF}$  que variou de 5,4 a 3,2 mg.g<sup>-1</sup> ao término do experimento. A razão  $IR_{1630}/IR_{2920}$  apresentou valores maiores para os tratamentos T1 e T5.

**PALAVRAS-CHAVE:** Substâncias húmicas, composto, adubação orgânica

**INTRODUÇÃO:** A suinocultura tem relevância econômica e social no complexo agropecuário brasileiro. A região Sul concentra 48% de todo rebanho do país, com destaque para os Estados de Santa Catarina e Rio Grande do Sul (IBGE, 2010). A criação de suínos é realizada na sua grande maioria em pequenas propriedades rurais com limitações de áreas. Os dejetos líquidos dos suínos na sua grande maioria são aplicados diretamente ao solo,

como fertilizante, excedendo a capacidade dos solos com sucessivas aplicações. No entanto, e razão do grande volume produzido, a gestão dos resíduos de dejetos de suínos tornou-se um problema de difícil solução. Um destino sustentável e economicamente viável para essas propriedades é a utilização do sistema de compostagem para uso agrônomico. A compostagem é um processo de decomposição e bioestabilização de resíduos, onde os microrganismos transformam resíduos orgânicos, tais como esterco de animais, serragem, maravalha e resto de alimentos, em composto orgânico (Penteado, 2009). A presença de substâncias húmicas (SH) no composto orgânico, agrega valor como fertilizante orgânico na produção vegetal por melhorar as condições físicas e químicas de solo. A avaliação das substâncias húmicas (SH), quanto à quantidade de ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) e sua qualidade, permite inferir sobre o grau de estabilidade e maturidade da matéria orgânica presentes nos produtos finais (Senesi *et al.*, 1996). O grau de humificação que representa a proporção de C alocado nas substâncias húmicas ( $C_{SH}$ ) em relação ao C total no composto ( $C_T$ ) depende do seu estágio de decomposição, e irá ser determinante no efeito do composto nos solos (Melo *et al.*, 2008). A relação  $C_{AH}/C_{AF}$  (Raffaldi, 1992; Silva, G. L & Villas Boas, 2009) tem sido utilizada como um indicador de qualidade do húmus, expressando o grau de evolução do processo de humificação. Visando obter informações sobre o uso adequado de dejetos suínos na compostagem, este trabalho investigou o impacto da adição de composto oriundo de dejetos de suínos na distribuição e composição da matéria orgânica do solo (MOS).

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi implantado no mês de maio de 2012, no setor de Suinocultura do Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM,

em Argissolo vermelho distroférico úmbrico. O composto utilizado foi obtido da compostagem de resíduos de dejetos suínos adicionados (8,3 L. Kg<sup>-1</sup>) à serragem e maravalha, misturadas na proporção de 1:1, durante 106 dias. Foram empregados dois meios de compostagem: 1. sem alteração do pH (composto), 2. com acidificação do meio por adição de ácido fosfórico (3,5 ml ácido. L<sup>-1</sup> de dejetos) (composto + ácido) obtendo um pH próximo a 6,0. O delineamento experimental foi de blocos ao acaso com 3 tratamentos e 4 repetições: T1 (solo), T3 (solo + composto) e T5 (composto + ácido fosfórico). Foram incorporados ao solo em dose única 70, 422,54 Kg ha<sup>-1</sup> de composto no T3 e 94 339,62 Kg ha<sup>-1</sup> de composto no T5. Em todos os blocos foi cultivado alface (*Lactuca sativa*, L) variedade Amanda. As amostras de solo foram coletadas na camada de 0-10 cm durante o período do ciclo da alface aos 0, 40, 52 e 64 dias após a aplicação do composto (daac). Foi realizado o fracionamento químico da MOS em substâncias húmicas (SH), obtendo-se as frações ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU). As frações C<sub>HCL</sub>, C<sub>SH</sub> e C<sub>AF</sub> foram quantificadas por determinação da absorvância a 580 nm após oxidação com dicromato de potássio em meio ácido a 60 ° C durante 4 horas (Dick et al., 1998). Os ácidos húmicos (AH) foram purificados com solução de H<sub>Cl</sub>/HF (5%/5%) (Dick et al. 1998) e sua composição química foi determinada por espectroscopia de FTIR (Shimadzu FTIR 8300). Os espectros de FTIR foram obtidos em pastilhas de KBr (1 mg de amostra : 100 mg de KBr) varrendo-se o espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e acúmulo de 32 scans. Os teores de C e de N das amostras de solo (C<sub>T</sub>) e dos AH purificados foram determinados por análise elementar (Perkin Elmer, 2400). O teor de C alocado na fração de AH (C<sub>AH</sub>) foi calculado a partir da equação: C<sub>AH</sub> = C<sub>SHs</sub> - C<sub>AF</sub>. O teor de C presente na forma de huminas (C<sub>HU</sub>) foi obtido por: C<sub>HU</sub> = C - (C<sub>SHs</sub> + C<sub>HCL</sub>), os teores de SH foram obtidos pela equação C<sub>SH</sub> = C<sub>AF</sub> + C<sub>AH</sub>. O grau de humificação foi inferido pela razão C<sub>AH</sub>/C<sub>AF</sub>.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** No T1, o teor de C<sub>HCL</sub> que corresponde às substâncias de menor tama-

nho do que as micelas das SH (Potes et al., 2010) foi de 2 mg.g<sup>-1</sup> até o 52 daac e aumentou para 5 mg.g<sup>-1</sup> ao 64 daac (Figura 1a). Já o teor de SH aumentou para 18 mg.g<sup>-1</sup> aos 52 daac e permaneceu em torno desse valor até final do experimento. A contribuição de AH e AF para esse comportamento foi, no entanto diferente ao longo do tempo. O teor de C<sub>AH</sub> aumentou continuamente até os 64 daac enquanto que o de C<sub>AF</sub> aumentou e diminuiu (Figura 1a). Esses resultados mostram que houve uma redistribuição nas frações húmicas ao longo do tempo em T1. Conseqüentemente, a razão C<sub>AH</sub>/C<sub>AF</sub> variou de 1 aos 40 daac, para 0,35 aos 52 daac e para 0,69 mg.g<sup>-1</sup> aos 64 daac. Essa variação aleatória pode se devido à uma reestabilização do sistema após a implantação do experimento. No T3 e T5 a variação do teor de C<sub>HCL</sub> apresentou o mesmo padrão variando entre 2 e 10 mg.g<sup>-1</sup> (Figuras 1b e 1c). Esses compostos são oriundos principalmente da atividade microbiana e exsudação de raízes (Potes et al 2010). Portanto, os maiores valores observados nos tratamentos com adição de composto em comparação ao T1 podem ser um indicativo de atividade microbiana mais intensa nesse ambiente (Kalbitz et al., 2000). O teor de SH no tratamento T3 variou de 26,62 a 38,47 mg.g<sup>-1</sup> e foi sempre superior aos valores observados para T1. Esse comportamento pode ser devido ao aumento do teor de C e/ou ao aumento do processo de humificação. O maior grau de humificação promovido pelo composto é evidenciado pela razão C<sub>AH</sub>/C<sub>AF</sub> que variou de 4,6 a 3,5 mg.g<sup>-1</sup> ao término do experimento. No tratamento T5 os teores de SH foram em geral maiores do que os observados em T3, porém o padrão de variação foi semelhante nos dois tratamentos com adição de composto (Figura 1c). A razão C<sub>AH</sub>/C<sub>AF</sub>, no entanto foi maior em T5 aos 40 e 64 daac, indicando comparativamente maior grau de humificação da MOS no T5. A produção de massa verde de alface determinada ao final do ciclo (64 daac) variou na ordem T1 < T3 < T5 (Tabela 1). Esse comportamento é acompanhado pela variação dos valores de SH e da razão C<sub>AH</sub>/C<sub>AF</sub> observados no estudo, e pode ser um indicativo que o composto estimula a produção de alface.

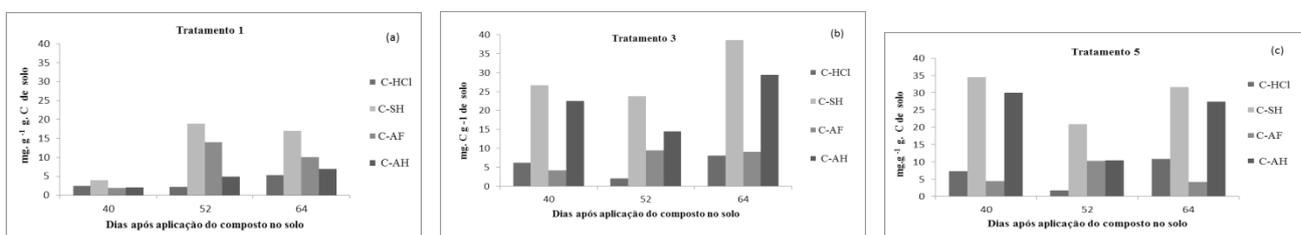
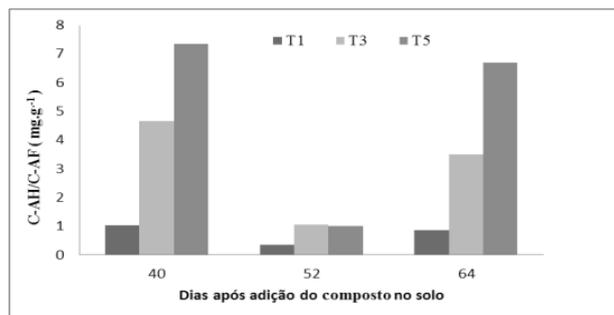


Figura 1. Teores de C<sub>HCL</sub>, C<sub>SH</sub>, C<sub>AF</sub>, e C<sub>AH</sub> nos três tratamentos, T1 (a), T3 (b) e T5 (c).



**Figura 2.** Relação  $C_{AH}/C_{AF}$  durante os 64 dias após adição do composto no solo, nos tratamentos T1, T3 e T5.

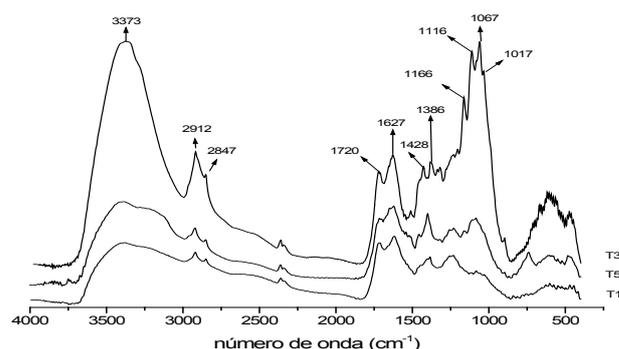
**Tabela 1.** Produção de massa verde de alface no final do ciclo (64daac) Santa Maria – RS UFSM, 2012. (adaptado de Cantú, R.R., 2012).

Tratamentos	Colheita* (kg ha <sup>-1</sup> )
T1	6.7
T3	18.4
T5	22,0

\*Peso de 110.000 plantas, já descontado 25% da área (corredores).

Os espectros de FTIR de AH purificados da camada de 0-10 cm apresentaram o mesmo padrão (Figura 3), sendo identificadas as seguintes bandas de absorção e suas respectivas atribuições: banda larga em torno de 3373 atribuída ao estiramento O-H; 3247 cm<sup>-1</sup> estiramento de C-H de aromáticos; absorção em 2912 e 2847 cm<sup>-1</sup> referente à deformação C-H de alifáticos; banda em 1720 cm<sup>-1</sup> relativo ao estiramento C=O do grupo carboxílico; região em 1627 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento C=C aromático; bandas menos intensas na região 1428 cm<sup>-1</sup> devido a deformação de grupos C-H; banda larga em 1207 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento de C-O e deformação de OH de grupos COOH; um pico em 1168 a 1116 cm<sup>-1</sup> atribuído ao estiramento de C-O de carboidratos, banda em 1067 a 1017 cm<sup>-1</sup> possivelmente devido à presença de Si-O. Os AH purificados do T1 apresentaram valores mais elevados de IR<sub>1722</sub>, IR<sub>1640</sub> e IR<sub>1227</sub> em relação ao T3 e T5 (Tabela 2). A maior presença de estruturas aromáticas carboxiladas e menor de carboidratos na MO do T1, possivelmente se deva à presença de estruturas derivadas da lignina (Shrestha et al, 2008), resultando em menor teor de SHs, em virtude da difícil decomposição destes resíduos (Santana, 2010). Para os AH de T3, os valores de IR<sub>2920</sub>, IR<sub>1164</sub> e IR<sub>1075</sub> foram mais altos em relação ao T5 e T1. O IR<sub>1075</sub> do T3 diferiu dos demais tratamentos indicando maior proporção de estruturas tipo carboidrato. No T5 o valor de IR<sub>3247</sub> não diferiu do valor observado em T1. Infere-se, portanto que esses

AH apresentam comparativamente maior proporção de estruturas aromáticas não substituídas.



**Figura 3.** FTIR espectros de infravermelho dos AH dos tratamentos T1, T3 e T5, 52 dias após aplicação do composto no solo.

**Tabela 2.** Intensidades relativas: IR<sub>3247</sub>, IR<sub>2920</sub>, IR<sub>1640</sub>, IR<sub>1430</sub>, IR<sub>1390</sub>, IR<sub>1227</sub>, IR<sub>1164</sub>, IR<sub>1075</sub>, I<sub>1630</sub>/I<sub>2920</sub> aos 52 dias após aplicação do composto no solo.

Matrizes	IR <sub>3247</sub>	IR <sub>2920</sub>	IR <sub>1722</sub>	IR <sub>1640</sub>	IR <sub>1430</sub>	IR <sub>1390</sub>	IR <sub>1227</sub>	IR <sub>1164</sub>	IR <sub>1075</sub>	I <sub>1630</sub> /I <sub>2920</sub>
	(%)									
T1	14,1	5,6	23,3	22,9	n.d.	10,0	14,1	n.d.	9,6	4,08
T3	n.d	12,9	12,4	3,8	9,0	n.d	3,8	16,7	31,1	0,29
T5	14,9	4,6	15,5	16,4	4,6	10,8	9,0	9,3	14,59	3,56

\*n.d. não apresentaram picos de intensidade.

**CONCLUSÃO:** Nos tratamentos com adição de composto orgânico o processo de humificação ocorreu com enriquecimento relativo da fração de AH ao longo dos 64 dias indicando uma estabilização da matéria orgânica.

## REFERÊNCIAS

- IBGE 2010. Livestock production. Agricultural Census. Brazilian Institute of geography and statistics Available in: [www.ibge.com.br](http://www.ibge.com.br). Acesso em 25 de março de 2013.
- KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MICHALZIK, B. & MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. *Soil Sci.*, 165:277-304, 2000.
- MELO, L. C.A.; SILVA, C. A. & DIAS B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:101-110, 2008.
- PENTEADO, S. R. Adubação e orgânico: compostos orgânicos e fertilizantes. Campinas, SP: Edição do Autor. 2. ed, p.160, 2009.

POTES, M.L et al.: Matéria orgânica em neossolo de altitude: influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. **R. Bras. Ci. Solo**, 34:23-32, 2010.

SANTANA, G. S. **Compartimentos químicos e físicos da matéria orgânica de latossolo em sistemas de manejo de pastagens dos campos de cima da serra, RS**. Dissertação apresentada como um dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência do Solo. Porto Alegre (RS) Brasil, 2010.

SHRESTHA, B.M et al: Soil organic matter quality under different land uses in a mountain watershed of Nepal. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v72, p.1563-1569, 2008.

SENESI, N.; MIANO, T.M. & BRUNETI, G. Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: PICCOLO, A. Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam, **Elsevier**, 1996. p.531-595.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reactions. 2.ed. New York: John Wiley, 1994. 496 p

## GRAU DE HUMIFICAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM ÁREAS SUBMETIDAS A SISTEMAS CONVENCIONAL E ORGÂNICO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER

THALITA FERNANDA ABBRUZZINI<sup>1</sup>, CAROLINA BRAGA BRANDANI<sup>2</sup>, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI<sup>3</sup>, CARLOS EDUARDO PELLEGRINO CERRI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Estudante de doutorado, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, tfabbruzzini@usp.br;

<sup>2</sup>Estudante de doutorado, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP,

carolbrandani@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Física, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br; <sup>4</sup>Professor Associado, Departamento de Ciência do Solo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, cepcerri@usp.br

**RESUMO:** O objetivo deste trabalho é avaliar a qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) em sistemas convencional e orgânico de cana-de-açúcar. Para tanto, foi determinado o grau de humificação de amostras de solo inteiro utilizando Espectroscopia Fluorescência Induzida por Laser (FIL) em sistemas convencionais com e sem colheita queimada e cultivo orgânico de cana-de-açúcar. Foi observado que a adoção de práticas conservacionistas de manejo do solo resultou em menores índices de humificação da MOS; enquanto que sistemas convencionais, principalmente sob a prática de queima, apresentaram maior índice de humificação da MOS. Geralmente, houve mudanças na composição da MOS em função da profundidade em todas as áreas, com um aumento do grau de humificação em camadas mais profundas. Apesar do aporte contínuo de resíduos orgânicos em sistemas agrícolas alterar significativamente a qualidade da MOS, a textura do solo também constitui fator determinante para controle dos processos de humificação. O FIL constitui uma técnica eficiente em detectar mudanças na qualidade da MOS devido a práticas de manejo em sistemas de cultivo de cana-de-açúcar, tornando-se mais vantajoso em comparação a outras técnicas, uma vez que ela realiza medidas próximas às condições naturais do solo e elimina a necessidade de procedimentos de extração e fracionamento da matéria orgânica do solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Substâncias húmicas; Fracionamento químico; Espectroscopia de fluorescência induzida por laser; Espectroscopia de luz ultravioleta visível.

**INTRODUÇÃO:** A alta demanda por biocombustíveis como uma alternativa energética tem contribuído para a expansão do setor sucroalcooleiro. Atualmente, o Brasil é a maior produtor

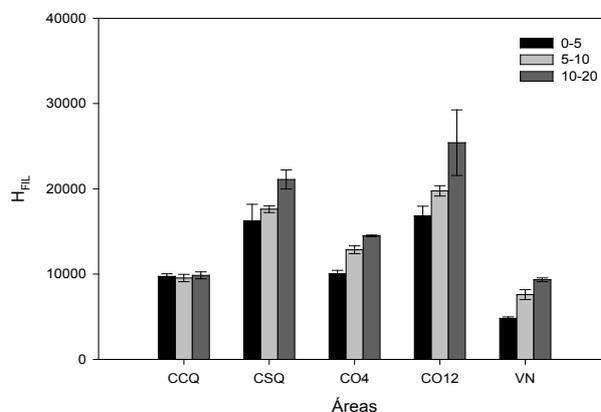
mundial de cana-de-açúcar, com 640 milhões de toneladas colhidas em 2011 em uma área de aproximadamente 8 milhões de hectare (CONAB, 2011). Devido a preocupações sociais, econômicas e ambientais, as certificações agrícolas e iniciativas governamentais tem causado mudanças profundas nesse setor, com a conversão de cana-de-açúcar com prática de queima para manejo sem queima, o uso crescente de resíduos do setor de álcool e açúcar no campo e, mais recentemente, a adoção de manejo orgânico em áreas de cana-de-açúcar. Estudos prévios indicam que a eliminação da prática de queima e, conseqüentemente, a manutenção de resíduos na superfície do solo, além de alterar atributos químicos, físicos e biológicos do solo, afeta diretamente os teores de C do solo (Galdos et al., 2009; Cerri et al.; 2011). No entanto, pouco se sabe a respeito de aspectos qualitativos da matéria orgânica do solo em função das práticas de manejo nesses sistemas de produção, como, por exemplo, a estabilização e grau de humificação da MOS (Skjemstad et al., 1999; Panosso et al., 2011). Sendo assim, o objetivo deste trabalho é avaliar a qualidade da matéria do solo em sistemas convencionais com e sem colheita queimada e cultivo orgânico de cana-de-açúcar. Para tanto, foi determinado o grau de humificação da MOS utilizando Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL). Uma melhor compreensão das possíveis mudanças na MOS em solos de regiões de clima tropical auxiliará na identificação de práticas de manejo que contribuam o desenvolvimento de sistemas agrícolas sustentáveis.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi conduzido na usina Jalles Machado, situada em Goianésia, Estado de Goiás (15° 10' S; 49° 15' W). O clima da região é classificado como Aw – savana tropical com inverno seco e verão chuvoso,

com média anual de precipitação de 1500 mm, de acordo com a classificação de Köppen. Os solos foram classificados como Latossolo Vermelho Distrófico (Typic Hapludox, USDA Soil Taxonomy), sendo as seguintes áreas avaliadas: As áreas avaliadas foram: cana-de-açúcar convencional com queima; CCQ; cana-de-açúcar convencional sem queima (CSQ); cana-de-açúcar com quatro anos de cultivo orgânico (CO4); cana-de-açúcar com doze anos de cultivo orgânico (CO12) e uma área de vegetação nativa para fins de comparação (VN). Amostras de terra foram coletadas em cada área nas camadas 0-5, 5-10 e 10-20 cm, secas, homogeneizadas e peneiradas a 2 mm. Para a medida do grau de humificação da MOS nas amostras de solo inteiro foi utilizado um sistema de FIL portátil, composto por um laser diodo (Coherent - CUBE) com emissão em 405 nm (50 mW), um obturador óptico, um feixe composto por sete fibras ópticas em uma ponteira de aço inoxidável, sendo seis fibras de iluminação em torno de uma fibra de leitura (Ocean Optics), um mini espectrômetro de alta sensibilidade (USB4000 - Ocean Optics), um filtro óptico ajustável e um notebook (Milori et al., 2011). A área do espectro de emissão obtido para cada amostra foi normalizada pelos respectivos teores de C, determinados via combustão seca utilizando LECO CN-2000, obtendo-se os índices de humificação da MOS ( $H_{FIL}$ ).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O FIL é uma tecnologia que tem se mostrado eficiente na determinação do grau de humificação ( $H_{FIL}$ ) da MOS em amostras de solo inteiro, permitindo a identificação do COT em estruturas mais complexas (e.g. anéis aromáticos, quinonas) sem a necessidade de extrações prévias. Portanto, quanto mais alto o valor de  $H_{FIL}$ , maior será o grau de humificação da amostra. Os resultados obtidos mostraram um maior grau de humificação da MOS nas áreas CSQ e CO12 em comparação à CO4 e CCQ; a VN apresentou o menor  $H_{FIL}$  dentre todas as áreas (Fig. 1). A conversão de vegetação nativa para agricultura exerce um grande impacto sobre a qualidade da MOS, o que pode ser observado pelo alto  $H_{FIL}$  em áreas de cana-de-açúcar quando comparados à mata nativa. A mesma tendência foi observada por Dieckow et al., (2009), que reportaram uma maior concentração de C aromático e grupos carbonil, bem como maior  $H_{FIL}$  em solos agrícolas em comparação à vegetação natural, indicando que a perturbação do solo favorece a mineralização da ma-

téria orgânica. O maior  $H_{FIL}$  observado na CSQ e CO12, por sua vez, pode ser explicado tanto pela textura do solo (i.e. baixo teor de argila) dessas áreas (dados não mostrados) e atividade microbiana, os quais podem ter favorecido o processo de humificação e, conseqüentemente, promovido uma diminuição da fração mais lábil do carbono. Comparando áreas de cana-de-açúcar com e sem queima, Panosso et al., (2011) reportaram alto  $H_{FIL}$  e emissões de  $CO_2$  do solo na área sem queima, o que poderia estar relacionado com menores níveis de C lábil na MOS quando comparado ao solo sob manejo com queima. Houve um aumento nos índices de humificação com a profundidade em todos os sistemas de manejo, exceto para a CCQ, no qual as diferenças entre as camadas avaliadas foram insignificantes. Santos et al., (2010) mostraram diminuição dos índices de humificação na camada superficial de Latossolos após aplicação de lodo de esgoto, e aumento do índice de humificação em maiores profundidades em todos os tratamentos. A mesma tendência foi observada em estudos anteriores (Favoretto et al., 2008; Milori et al., 2006). De acordo com González-Pérez et al., (2007) essa tendência é atribuída ao acúmulo de *inputs* orgânicos na superfície do solo em quantidades que superam a capacidade dos micro-organismos em metabolizá-la, resultando em um menor índice de humificação da MOS. Em camadas mais profundas, o aporte de resíduos é menor e, conseqüentemente, a decomposição pelos micro-organismos aumenta os índices de humificação da MOS. É importante ressaltar o tipo de informação que é gerada pelo FIL, uma vez que a MO é considerada como um todo nessa técnica, abrangendo estruturas lábeis e recalcitrantes em uma só amostra.



**Figura 1.** Grau de humificação ( $H_{FIL}$ ) de amostras de solo inteiro para cana-de-açúcar convencional com queima (CCQ); cana-de-açúcar convencional sem queima (CSQ); cana-de-açúcar com 4 anos de cultivo orgânico (CO4) e cana-de-açúcar com 12 anos de cultivo orgânico (CO12).

**CONCLUSÕES:** Apesar do aporte contínuo de resíduos orgânicos em sistemas agrícolas alterar significativamente a qualidade da MOS, a textura do solo também constitui fator determinante para controle dos processos de humificação. O FIL constitui uma técnica eficiente em detectar mudanças na qualidade da MOS devido a práticas de manejo em sistemas de cultivo de cana-de-açúcar, tornando-se mais vantajoso em comparação a outras técnicas, uma vez que ela realiza medidas próximas às condições naturais do solo e elimina a necessidade de procedimentos de extração e fracionamento da matéria orgânica do solo.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem ao CNPq e FAPESP (Processo 2010/04017-7) pela concessão da bolsa de mestrado e à Usina Jalles Machado pelo suporte técnico durante as atividades de campo.

## REFERÊNCIAS

CERRI, C. C., GALDOS, M. V., MAIA, S.M.F., BERNOUX, M., FEIGL, B.J., POWLSON, D., CERRI, C.E.P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **European Journal of Soil Science**, v.62, p.23–28, 2011.

CONAB, 2011. **Acompanhamento da safra brasileira: cana-de-açúcar, terceiro levantamento, janeiro/2011.** Companhia Nacional de Abastecimento, Brasília. Conab.

DIECKOW, J., BAYER, C., CONCEIÇÃO, P.C., ZANATTA, J.A., MARTIN-NETO, L., MILORI, D.B.M., SALTON, J.C., MACEDO, M.M., MIELNICZUK, J., HERNANI, L.C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. **European Journal of Soil Science**, v. 60, p. 240-249, 2009.

FAVORETTO, C.M., GONÇALVES, D., MILORI, D.M.B.P., ROSA, J.A., LEITE, W.C., BRINATTI, A.M., SAAB, S.C. Determinação da humificação da matéria orgânica de um latossolo e de suas frações organo-minerais. **Química Nova**, v. 31, p.1994-1996, 2008.

GALDOS, M.V., CERRI, C.C., CERRI, C.E.P. Soil carbon stocks under burned and unburned sugarcane in Brazil. **Geoderma**, v.153, p.47–352, 2009.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M., MILORI, D.M.B.P., COLNAGO, L.A., MARTIN-NETO, L., MELO, W.J. A laser-induced fluorescence spectroscopic study of organic matter in a Brazilian Oxisol under different tillage systems. **Geoderma**, v.138, p.20–24, 2007.

MILORI, D.M.B.P.; GALETI, H.V.A., MARTIN-NETO, L., DIECKOW, J., GONZÁLEZ-PÉREZ, M., BAYER, C., SALTON, J. Organic Matter Study of Whole Soil Samples Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p.57–63, 2006.

MILORI, D.M.P.B., SEGNINI, A., SILVA, W.T.L. DA, POSADAS, A., MARES, V., QUIROZ, R., MARTIN-NETO, L., 2011. **Emerging techniques for soil carbon measurements.** In: CCAFS Working Paper 2. Copenhagen, Denmark: CCAFS.

PANOSSO, A.R., MARQUES JR, R., MILORI, D.M.B.P., FERRAUDO, A.S., BARBIERI, D.M., PEREIRA, G.T., LA SCALA JR., N. Soil CO<sub>2</sub> emission and its relation to soil properties in sugarcane areas under Slash-and-burn and Green harvest. **Soil & Tillage Research**, v.111, p.190–196, 2011.

SANTOS, L.M., MILORI, D.M.B.P., SIMÕES, M.L., SILVA, W.T.L., PEREIRA-FILHO, E.R., DE MELO, W.J., MARTIN-NETO, L. Characterization by Fluorescence of Organic Matter from Oxisols under Sewage Sludge Applications. **Soil Science Society of America Journal**, v. 74, p. 94–104, 2010.

SILVA, I. de F.; MIELNICZUK, J. Ação do sistema radicular de plantas na formação e estabilização de agregados do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p.113-117, 1997.

SKJEMSTAD, J.O.; TAYLOR, J.A.; JANIK, L.J.; MARVANEK, S.P. Soil organic carbon dynamics under long-term sugarcane monoculture. **Australian Journal of Soil Research**, v.37, p.151–164, 1999.

## INFLUÊNCIA DOS ÁCIDOS HÚMICOS NA ALOCAÇÃO DE NUTRIENTES POR *Salvinia auriculata* SUBMETIDAS A DIFERENTES DOSES DE COBRE

KATHERINE FRAGA RUAS<sup>1</sup>, JULIANO DE OLIVEIRA BARBIRATO<sup>2</sup>, JULIÉTTY ANGIOLETTI TESCH<sup>1</sup>, LEONARDO BARROS DOBBS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bióloga, Mestranda em Ecologia de Ecossistemas, Universidade Vila Velha, Vila Velha, ES, katherinefraga@yahoo.com.br; julietyvela@hotmail.com; <sup>2</sup>Biólogo, Doutorando em Ecologia de Ecossistemas, Universidade Vila Velha, ES, julianoobster@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutor em Produção Vegetal, Professor Efetivo do Curso de Pós-graduação em Ecologia de Ecossistemas, Universidade Vila Velha, ES, ldobbss@gmail.com

**RESUMO:** A *Salvinia auriculata* é uma macrófita aquática flutuante, que sob condições favoráveis se multiplica rapidamente, podendo colonizar grandes áreas de corpos d'água em um curto período de tempo. O objetivo deste trabalho foi verificar a capacidade de absorção do íon cobre (Cu) pela *Salvinia auriculata* e sua relação na nutrição sobre a presença e/ou ausência de ácidos húmicos (AH) isolados de vermicomposto. Foram utilizados doze tratamentos com plântulas de *S. auriculata* associadas a diferentes concentrações de cobre em presença ou ausência de AH. Após submissão dos resultados às análises estatísticas foram observadas tendências de aumento da massa fresca dos rizoides além de incrementos significativos do conteúdo de alguns macronutrientes no tecido vegetal quando as plântulas foram tratadas com a concentração de 4,0 mM de C de AH.

**PALAVRAS-CHAVE:** Macrófitas, bioatividade, micronutrientes, substâncias húmicas.

**INTRODUÇÃO:** A *Salvinia auriculata* é uma planta muito utilizada em estudos relacionados à poluição aquática por metais pesados, devido a sua alta taxa de crescimento, sensibilidade relativamente elevada, tornando-se potencialmente interessante como indicadora de poluição em ecossistemas aquáticos (Oliveira, *et al.* 2001). O micronutriente cobre (Cu) é elemento mineral essencial para o crescimento e desenvolvimento normal das plantas. De uma maneira geral, os vegetais toleram concentrações elevadas desse elemento, no entanto, é possível a manifestação de alguns sintomas de toxidez como necrose, redução no crescimento dos rizoides, diminuição do crescimento aéreo, necrose das folhas, entre outras (Yruela, 2005). A escassez de estudos relacionados ao tema foi o principal fator para a escolha do Cu para o desenvolvimento deste trabalho. A matéria orgânica, devido à presença de grupamentos fun-

cionais, pode complexar os metais pesados, tais como o Cu, diminuindo a toxicidade dos poluentes disponíveis no ambiente (Canellas *et al.*, 1999). O principal componente da matéria orgânica são as substâncias húmicas (SH), compostas de ácidos húmicos (AH), predominantemente hidrofóbicos, solúveis em meio alcalino, os ácidos fúlvicos (AF), que são pequenas moléculas hidrofílicas associadas, de forma que existam grupos funcionais ácidos suficientes para mantê-los dispersos em qualquer pH; e as huminas (H), que são insolúveis em todas as faixas de pH, por estarem intimamente ligadas a fração mineral de solos e sedimentos. Tais frações húmicas podem afetar direta ou indiretamente o desenvolvimento e o metabolismo das plantas, principalmente o sistema radicular, além de diversos processos centrais na funcionalidade do ecossistema do solo, incluindo a biodisponibilidade de poluentes e a atividade biológica (Rosa *et al.*, 2009; Piccolo, 1996). Desta maneira, neste estudo, ressalta-se a ideia de testar a espécie de macrófita *Salvinia auriculata* quanto a sua tolerância a diferentes doses de cobre em combinação ou não com AH extraído de vermicomposto, a fim de obter conhecimentos mais abrangentes sobre a alocação de nutrientes por essa espécie vegetal.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo foi realizado no Laboratório de Microbiologia Ambiental e Biotecnologia (LMAB) da Universidade Vila Velha - UVV, entre dezembro de 2011 a outubro de 2012, e monitorado em casa de vegetação. As substâncias húmicas (SH) foram isoladas de vermicomposto, de acordo com procedimento da Sociedade Internacional das Substâncias Húmicas (IHSS), usando-se NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> como solvente, na razão sólido:solução de 1:10 (m:v). A separação dos AH foi feita com o abaixamento do pH da solução, após sifonação, até 1,0-1,5, com solução de HCL 6 mol L<sup>-1</sup>. Após a obtenção dos AH, foi estabelecida a dose de 4,0 mmol C L<sup>-1</sup>,

de acordo com a literatura (Dobbss *et al.*, 2010 e Canellas *et al.*, 2010) para o ensaio biológico. Plântulas de *Salvinia auriculata* foram previamente selecionadas quanto a sua uniformidade de tamanho e aspectos das folhas e rizoides. Logo após, foram lavadas em solução de hipoclorito de sódio 1%, em água corrente e destilada, respectivamente para desinfestação (Wolff, *et al.*, 2009). As plântulas foram mantidas em recipientes com água em casa de vegetação e, posteriormente, transferidas para 12 recipientes com capacidade de um litro de solução, que continham os diferentes tratamentos (Tabela 1). Para a avaliação do desenvolvimento de rizoides, foi determinado o peso fresco inicial (PFI) de cada plântula, que foi mantida no respectivo tratamento por 15 dias. Em seguida, obteve-se a massa fresca dos rizoides (PFR). Para a análise dos macro e micronutrientes de tecidos vegetais, as folhas e rizoides de *Salvinia auriculata* foram secas a 60°C, até peso constante, moídas em moinho elétrico, homogeneizadas e submetidas à análise química, para a determinação das concentrações dos macronutrientes: Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg) e do micronutriente Cobre (Cu), utilizando-se a metodologia descrita por Tedesco *et al.* (1995). As análises estatísticas foram realizadas pelo programa R *Commander*, relacionando a concentração de metal (Cu) com as características avaliadas nas plantas, de acordo com a presença e/ou ausência de ácido húmico (AH) de vermicomposto, que foi aplicado na dose de 4,0 mmol C L<sup>-1</sup>. As medidas foram comparadas pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

**Tabela 1:** Detalhamento dos tratamentos estudados e suas respectivas legendas.

Tratamentos	
1	Solução nutritiva (controle)
1A	Ácido húmico AH (4,0 mmol L <sup>-1</sup> ) + solução nutritiva
2	Cobre (20 μM) + Solução nutritiva
2A	Cobre (20 μM) + AH (4,0 mmol C L <sup>-1</sup> ) + Solução nutritiva
3	Cobre (40 μM) + Solução nutritiva
3A	Cobre (40 μM) + AH (4,0 mmol C L <sup>-1</sup> ) + Solução Nutritiva
4	Cobre (60 μM) + Solução nutritiva
4A	Cobre (60 μM) + AH (4,0 mmol C L <sup>-1</sup> ) + Solução Nutritiva
5	Cobre (80 μM) + Solução nutritiva
5A	Cobre (80 μM) + AH (4,0 mmol C L <sup>-1</sup> ) + Solução Nutritiva
6	Cobre (100 μM) + Solução nutritiva
6A	Cobre (100 μM) + AH (4,0 mmol L <sup>-1</sup> ) + Solução Nutritiva

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Quando tratadas com a concentração de 4,0 mmol de C AH, pôde-se observar diferenças significativas entre as doses de cobre e massa fresca dos rizoides (MFR) ( $p = 8,5 \times 10^{-5}$ ) (Figura 1). Com relação ao conteúdo de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg) analisados em folhas e rizoides das três variedades de *S. auriculata*, em presença ou ausência de AH, nas diferentes doses de Cu. Houve diferenças significativas para o conteúdo de nitrogênio (N) nos rizoides ( $R = 0,75$ ;  $F = 5,94$ ) e nas folhas ( $R = 0,81$ ;  $F = 8,88$ ) de *Salvinia auriculata*, tanto entre as doses de cobre, quanto com relação à presença de AH. O tratamento com AH em rizoides proporcionou até 179% de estímulo na absorção de N, em relação ao controle (Figura 2). Em relação ao P e K, não foram observadas diferenças significativas nos rizoides e folhas, na presença e/ou ausência da dose de 4,0 mM de C L<sup>-1</sup> de AH, bem como para as diferentes doses de cobre utilizadas (Figura 2). Com relação ao macronutriente cálcio (Ca), foi possível observar diferenças em seu conteúdo tanto nas rizoides ( $R = 0,79$ ;  $F = 7,47$ ) quanto nas folhas ( $R = 0,79$ ;  $F = 0,10$ ) de *Salvinia*, após a submissão ao tratamento com AH na dose de 4,0 mmol L<sup>-1</sup> de C. O incremento variou de 24 a 41% para o conteúdo (Ca) em rizoides e de 3 a 45% para folhas, entre as diferentes doses de cobre (Figura 2). Para o macronutriente magnésio (Mg), houve diferença significativa apenas para a raiz ( $R = 0,88$ ;  $F = 15,80$ ), quando na presença de ácido húmico (AH) (Figura 2). Foi possível observar uma diminuição deste elemento presente nos rizoides e nas folhas em tratamentos com ácido húmico, da ordem de 33% e 43%, respectivamente (Figura 2). De acordo com Bezerra (2009), é possível ocorrer uma interação da matéria orgânica, através do seu maior componente, as substâncias húmicas (SH), com os íons de metais presentes no meio. A interação metal-substância húmica (M-SH) é influenciada por diversas variáveis, tais como carga e heterogeneidade química do material húmico. Tonietto & Grassi (2012) sugerem que as interações podem acontecer através de adsorção, reações de troca catiônica e por complexação. As reações de complexação são as mais importantes, pois afetam profundamente a geoquímica dos íons metálicos, modificando a sua solubilidade, carga e potencial redox (Baldotto *et al.*, 2008). Essas mudanças influenciam a biodisponibilidade, transporte e migração dos metais nos ecossistemas aquáticos, possivelmente promovendo influência na capacidade de absorção pelas plantas, conforme observado neste ex-

perimento. Embora não tenha sido significativo, houve diminuições da concentração de cobre em rizoides e folhas de *S. auriculata* após o tratamento das plântulas com dose de 4,0 mM de C L<sup>-1</sup> de AH. Possivelmente, a não significância está relacionada com a única dose de AH utilizada no trabalho. De acordo com Bezerra (2009), a capacidade de complexação aumenta com o aumento da concentração de AH. Ayuso *et al.* (1996) demonstram que a adição de SH para uma cultura de meio líquido pode favorecer o crescimento de rizoides e da parte aérea e incrementar a absorção de nutrientes. Neste trabalho, foram observados aumentos no que se diz respeito à massa fresca de rizoides de *Salvinia*, bem como com relação ao conteúdo de nutrientes em ambas as partes do vegetal. De acordo com Façanha *et al.* (2002) um dos efeitos das SH sobre o metabolismo das plantas foi resumido por Nannipieri *et al.* (1993), como resultado, por exemplo, da influência positiva sobre o transporte de íons, facilitando a absorção. Partindo-se deste pressuposto, o aumento observado no conteúdo de macronutrientes (N, P, K, Ca, Mg) em rizoides e folhas de *Salvinia auriculata*, possivelmente, está relacionado com a influência das substâncias húmicas, de uma maneira geral, sobre o acúmulo de nutrientes.

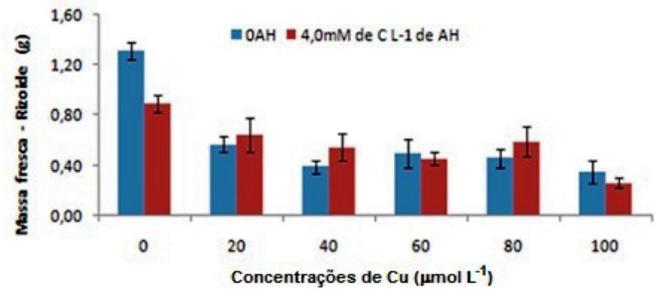


Figura 2. Conteúdo nutricional de rizoides (R) e folhas (F) de *S. auriculata* [A - nitrogênio (N); B - fósforo (P); C - potássio (K); D - cálcio (Ca); E - magnésio (Mg)] em diversas doses de Cobre (Cu) na presença (4,0 mM de C L<sup>-1</sup>) de AH.

**CONCLUSÕES:** A partir dos resultados obtidos pôde-se concluir que os tratamentos com AH proporcionaram alterações na massa fresca dos rizoides e incrementaram a absorção de macronutrientes em plântulas de *S. auriculata* para as diferentes doses de cobre avaliadas.

**AGRADECIMENTOS:** Ao Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (INCAPER), pelo auxílio financeiro, ao Laboratório de Microbiologia Ambiental e Biotecnologia (LMAB) da Universidade de Vila Velha, pelo suporte no desenvolvimento do presente trabalho

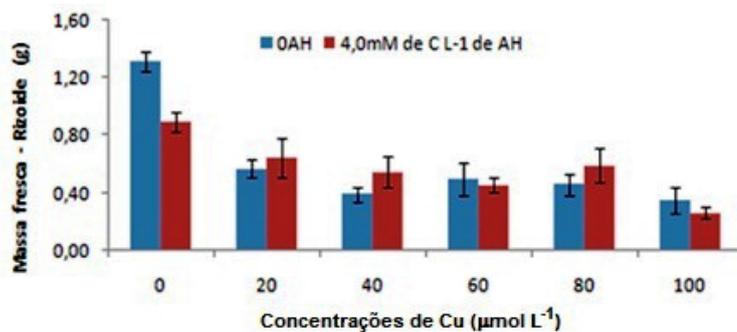


Figura 1. Relação entre a massa fresca dos rizoides (MFR) de *S. auriculata*, em diversas doses de Cobre em presença (4,0 mM de C L<sup>-1</sup>) e ausência de ácido húmico (AH). Os valores representam a média de cinco plantas +/- erro padrão.

e a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (campus Leonel Miranda), pela realização das análises de macro e micronutrientes.

## REFERÊNCIAS

AYUSO, M.; HERNFINDEZ, T.; GARCIA, C.; PASCUAL, J. A. **Stimulation of barley growth and nutrient absorption by humic substances originating from various organic materials.** Elsevier, Espanha, p. 251 – 257, 1996.

BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, P. L.; CANELA, C. M.; REZENDE, E. C.; VELLOSO, X. C. **Propriedades redox de ácidos húmicos isolados de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 32, p. 1043-1052, 2008.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. **Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais.** Acta Amazônica, v. 39, n. 3, p. 639 - 648, 2009.

CANELLAS, L. P.; NELSON, G. A. S.; SOBRI-NHO, M. B. A. MORAES, A. A.; RUMJAMEK, V. M. **Adsorção de  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 21-26, ago. 1999.

CANELLAS, L. P., PICCOLO, A., DOBBSS, L. B., SPACCINI, R., OLIVARES, F. L., ZANDONADI, D. B. FAÇANHA, A. R. **Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid.** Chemosphere, v. 78, p. 457-466, 2010.

DOBBSS, L. B.; CANELLAS, L. P.; OLIVARES, F. L.; AGUIAR, N. O.; PERES, L. E. P.; AZEVEDO, M.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; FAÇANHA, A. R. **Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth.** Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 58, p. 3681-3688, 2010.

FAÇANHA, A. R.; FAÇANHA, A. L. O.; OLIVARES, F. L.; GURIDI, F.; SANTOS, G. A.; VELLOSO, A. C. X.; RUMJANEK, V. M.; BRASIL, F.; SCHRIPSEMA, J.; BRAZ-FILHO, R.; OLIVEIRA, M. A.; CANELLAS, L. P. **Bioatividade de ácidos**

**húmicos: efeitos sobre o desenvolvimento dos rizoides e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática.** Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v. 37, n. 9, p. 1301-1310, set. 2002.

NANNIPIERI, P.; GREGO, S.; DELL'AGNOLA, G.; NARDI, S. **Proprietà biochimiche e fisiologiche del la sostanza organica.** In: NANNIPIERI, P. (ed.). **Ciclo del la sostanza organica nel suolo: aspetti agronomici, chimici, ecologici, ecologici & selvicolturali.** Bologna, Patron, 1993. p. 67-78.

OLIVEIRA, J. A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C. P. **Absorção e acúmulo de Cádmiu e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e Salvinia.** Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal, Viçosa, v. 13, p. 329-341, dez. 2001.

PICCOLO, A. **Humus and soil conservation,** In: Piccolo, A. **Humic substances interrestrial ecosystems.** Amsterdam, Elsevier, p. 225-292, 1996.

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

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEM, H. & VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1995. 174p. (Boletim técnico, 5).

TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T. **Análise de especiação de cobre e zinco empregando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.** Química Nova, Curitiba, v. 35, n. 1, p. 170-174, 2012.

WOLFF, G.; ASSIS, L. R.; PEREIRA, G. C.; CARVALHO, J. G.; CASTRO, E. M. **Efeitos da toxicidade do zinco em folhas de *Salvinia auriculata* cultivadas em Solução Nutritiva.** Planta Daninha, Minas Gerais, v. 27, n.1, p. 133-137, 2009.

YRUELA, I. **Copper in plants.** *Brazilian Journal of Plant Physiology*, Spain, v.17, n. 1, p. 145-156, 2005.

## RETENÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM RESÍDUOS DA INDÚSTRIA SUCRO-ALCOOLEIRA: ESTUDOS DA INFLUÊNCIA DO pH

OSÉAS SILVA SANTOS<sup>1</sup>, LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA<sup>2</sup>, JOSUÉ CARINHANHA CALDAS SANTOS<sup>3</sup>, ROSANY MARY DA SILVA<sup>4</sup>, AMANDA PAULINA BEZERRA DA SILVA<sup>5</sup>, ADEMIR DOS SANTOS<sup>6</sup>, JULIO CESAR ROCHA<sup>7</sup>, WANDER GUSTAVO BOTERO<sup>8</sup>

<sup>1</sup>Mestrando, Instituto de Química e Biotecnologia, IQB, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, Brasil. quimicoseas@gmail.com; <sup>2</sup>Professora Doutora, Pesquisadora, Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, Sorocaba, SP, lcamargo3@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Universidade Federal de Alagoas – Campus Maceió, Maceió, AL, jcarinhanha@yahoo.com.br; <sup>4</sup>Graduanda, Licenciatura em Química, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, rosanymary@gmail.com; <sup>5</sup>Graduanda, Licenciatura em Química, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, amanda.paulina@live.com; <sup>6</sup>Pesquisador, Instituto de Química da UNESP-Campus Araraquara, IQ-CAR, Araraquara, Brasil. ademir@iq.unesp.br; <sup>7</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Instituto de Química da UNESP-Campus Araraquara, IQ-CAR, Araraquara, Brasil. jrocha@iq.unesp.br; <sup>8</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, wander\_iq@yahoo.com.br

**RESUMO:** Torta de filtro é o resíduo sólido gerado nas indústrias de cana-de-açúcar, rico em matéria orgânica e macro e micronutrientes. Neste trabalho foi avaliado o potencial de retenção de metais potencialmente tóxicos em amostras de torta de filtro *in natura* coletadas no estado de Alagoas (TF-AL) e São Paulo (TF-SP). As amostras de TF-SP possuem teores de matéria orgânica inferiores as amostras de TF-AL. Os estudos da influência do pH na retenção de espécies metálicas mostraram que para íons  $\text{Cr}^{3+}$ , a retenção máxima ocorreu em pH 6 e em torno de 240 min, sendo superiores para amostras TF-AL, corroborando com os dados de MO. Para íons  $\text{Cu}^{2+}$  a retenção máxima ocorreu em pH 6 para as amostras TF-SP e pH 8 para amostras TF-AL. As maiores retenções de íons cobre foram observadas para as amostras de Alagoas, que pode estar relacionado aos teores de grupos cianos e aminos presentes na estrutura da MO. Os resultados evidenciam a potencialidade de utilização deste resíduo como remediador em áreas contaminadas por metais potencialmente tóxicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Torta de filtro, Retenção, Metais potencialmente tóxicos

**INTRODUÇÃO:** A cultura da cana-de-açúcar é a segunda maior do Brasil, sendo, o maior produtor mundial, seguido por Índia, Tailândia e Austrália. As regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, produzindo cerca de 31 mil toneladas de açúcar (Única, 2011). A indústria sucro-alcooleira apresenta como subprodutos do processo de fabricação do açúcar e etanol, materiais ricos em matéria orgânica como a vinhaça (efluentes líquidos) e a torta de filtro (resíduos

sólidos) e o aproveitamento agrícola desses resíduos se constitui numa prática bastante generalizada, tanto no caso da vinhaça, como também na torta de filtro (Ramalho & Sobrinho, 2001). A torta de filtro é um resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação proveniente do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar. Rica em cálcio, nitrogênio, potássio e fósforo, a torta de filtro apresenta elevados teores de matéria orgânica, sendo que essas características são dependentes da variedade da cana e da sua maturação (Demattê *et al.*, 2005). Por apresentarem elevados teores de matéria orgânica, as tortas de filtro podem influenciar diretamente a liberação de nutrientes para o solo, quando aplicados na agricultura, favorecendo o cultivo de diversas culturas. Dentro dessas características, cada vez mais busca-se tecnologias eficientes e de baixo custo para a remediação de áreas contaminadas com metais potencialmente tóxicos e nesse processo a adsorção utilizando resíduos que não tem função definida têm sido cada vez mais empregada por apresentar ótimos resultados na retenção de diferentes espécies, baixo custo operacional e por fazer uso da reutilização de um resíduo. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a retenção de cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) e cromo ( $\text{Cr}^{3+}$ ) em diferentes pHs em amostras de tortas de filtro *in natura* coletadas no estado de Alagoas e São Paulo.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Coleta e preparo das amostras - As amostras de torta de filtro foram coletadas em usinas localizadas no estado de Alagoas (TF-AL) e São Paulo (TF-SP). As amostras foram secas ao ar à temperatura ambiente, em seguida o material foi peneirado em uma peneira

plástica 2mm. Determinação dos teores de matéria orgânica - As amostras de torta de foram calcinadas à 750 °C por 4h (Rocha et al., 1998). Estudos de retenção - O processo de retenção é dependente da relação entre as massas de metal e do material que pode adsorver ou complexar o metal, e sobre o volume da solução (Dahbi & Azzi, 1999). Inicialmente foram preparadas soluções de Cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 16,67mg/L e Crômio ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 16,67mg L<sup>-1</sup>. Para esses estudos utilizou-se três pHs diferentes (4,6 e 8) e diferentes tempos de contato solução:torta de filtro (10, 30, 60,120, 240, 1440 e 2880 minutos). Assim, alíquotas de 15 mL das soluções de metais preparadas em diferentes pHs foram adicionadas aos tubos tipo *falcon* contendo 50 mg das amostras de torta de filtro *in natura*. Os tubos foram mantidos sob agitação mecânica a temperatura de 25 ± 3 °C. Após atingir os tempos de contato, as soluções foram filtradas em sistema equipado com membranas de 0,45µm e os metais potencialmente tóxicos foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido, ICP-OES (Romão et al., 2009). Os valores de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  retidos na torta de filtro foram então calculados a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais da solução, usando a equação:  $Q = (c_0 - c)v / m$ . Sendo, q a capacidade de retenção de metais, em mg por g de torta de filtro *in natura*,  $c_0$  a concentração inicial dos íons metálicos em mg L<sup>-1</sup>, c a concentração dos íons metálicos final em mg L<sup>-1</sup>, vezes o volume do líquido em L, e m massa da torta de filtro *in natura* adsorvente em mg.

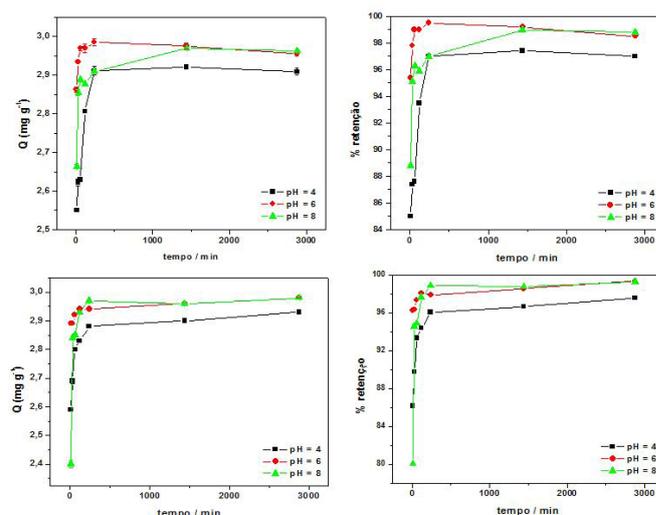
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A (bio)disponibilidade de micro, macronutrientes e metais potencialmente tóxicos no ambiente depende da sua forma química e a sua toxicidade está relacionada com a atividade do íon livre (Botero et al., 2010; Oliveira et al., 2009). O principal componente do ambiente responsável pela biodisponibilidade dessas espécies no ambiente é a matéria orgânica (MO), especialmente as substâncias húmicas. Assim, a matéria orgânica exerce papel fundamental nas interações no ambiente, sendo controladoras das espécies nos ecossistemas. As amostras de torta de filtro estudadas apresentaram elevados teores de matéria orgânica (Tabela 1), sendo superiores para aquelas coletadas no estado de Alagoas. Esse elevado teor de MO pode estar associado, principalmente aos processos de obtenção do lodo de decantação nas indústrias sucroalcooleiras. Os teores de

MO determinados nas amostras em estudos são comparáveis com aqueles obtidos em amostras de turfas (Romão et al., 2009).

**Tabela 1.** Teor de matéria orgânica (MO) das amostras de torta de filtro *in natura* coletadas no estado de Alagoas e em São Paulo.

Amostra	MO, %
TF-AL	64,8
TF-SP	53,4

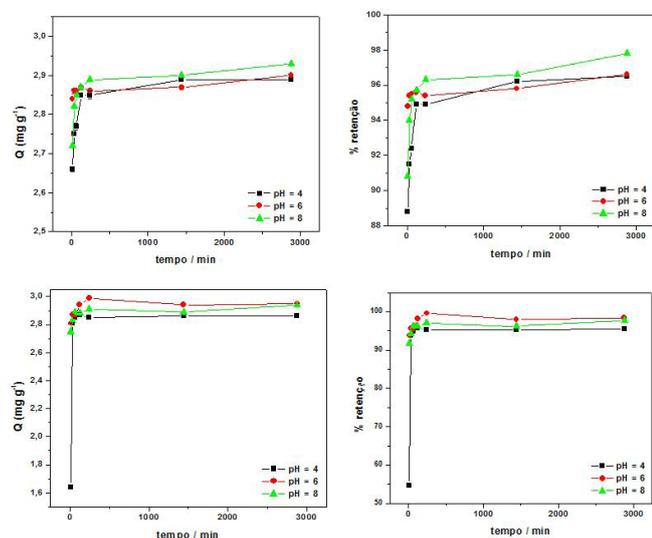
Uma das principais características a ser avaliada em um material passível de uso na descontaminação de áreas com elevados teores de metais potencialmente tóxicos se refere à determinação das concentrações retidas pelo material em estudo em função do tempo e pH, fornecendo subsídios sobre as melhores condições para que ocorra à máxima retenção do contaminante. A Figura 1 mostra a retenção de íons  $\text{Cr}^{3+}$  em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A,B) e São Paulo (C,D) em diferentes pHs.



**Figura 1.** Retenção de  $\text{Cr}^{3+}$  por amostras de tortas de filtro *in natura* coletadas no estado de Alagoas (A,B) e São Paulo (C,D) em função do tempo. (T = 25 ± 0,2 °C; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).

Pela curva obtida para retenção de crômio pelas amostras de TF, pode-se observar que nos primeiros 10 min aproximadamente 80% do metal adicionado foi retido para ambas amostras de torta de filtro. Após 240 min de contato, para as amostras TF-AL apresentou retenção em torno de 99,5% retendo aproximadamente 3,0 mg g<sup>-1</sup>. Para as amostras TF-SP após 240 min de contato observa-se retenção de aproximadamente 96% do metal adicionado. Entretanto essa amostra atingiu após 2880 min retenção comparáveis às TF-AL. Esses resultados eviden-

ciam a influência da matéria orgânica no processo de retenção, principalmente nos primeiros minutos de contato, uma vez que dois ou mais mecanismos de retenção podem ocorrer simultaneamente dependendo do tipo de matéria orgânica, da natureza do íon trocável na superfície do material, da acidez superficial e do conteúdo da mistura do sistema. Para íons crômio, o pH com máxima retenção foi 6,0. Devido o elevado teor de MO presente nessas amostras, pode-se inferir a presença de grupos ácidos na superfície da TF (devido à processos de decomposição), aumentando assim a retenção de íons crômio devido às forças eletrostáticas de atração entre a superfície da TF negativa e íons crômio. Uma redução dessas interações resulta em diminuição da adsorção do Cr em  $\text{pH} > 6,0$ , que tende a precipitar na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Diversos trabalhos evidenciam elevada retenção de íons crômio por diversas matrizes de origem natural, sendo muitas delas superiores à 80% para adsorção em fibras de coco (Mohan et al., 2006a) e farelo de arroz cru (Oliveira et al. 2005). A Figura 2 mostra a retenção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A,B) e São Paulo (C,D) em diferentes pHs.



**Figura 2.** Retenção de  $\text{Cu}^{2+}$  por amostras de tortas de filtro *in natura* coletadas no estado de Alagoas (A,B) e São Paulo (C,D) em função do tempo. ( $T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ ; equilíbrio pH 4,0, 6,0 e 8,0).

Pela curva obtida para retenção de cobre pelas amostras de TF, pode-se observar que nos primeiros 10 min aproximadamente 90% do metal adicionado foi retido pelas amostras TF-AL e no mesmo período a amostra TF-SP reteu cerca de 93% do metal adicionado. Após 240 min observou-se que a TF-SP reteu em torno de 99,8%

enquanto que a amostra TF-AL reteve aproximadamente 96% sendo os teores superiores as amostras de diferentes matrizes relatadas na literatura (Kadirvelu et al. 2001). Para as amostras TF-SP a retenção máxima ocorreu em pH 6, retendo cerca de  $3 \text{ mg g}^{-1}$  de cobre. Já para as amostras TF-AL, ocorreu retenção máxima em pH 8, retendo cerca de  $2,9 \text{ mg g}^{-1}$ . Essa diferença pode estar associada à quantidade de grupos funcionais presentes nas amostras, podendo ocorrer equilíbrios tamponantes nesses grupos na faixa de pH estudada. As amostras de TF-AL apresentam os maiores teores de MO, entretanto, apresentaram menor retenção para íons cobre, quando comparadas às amostras TF-SP. Essa diferença observada para íons cobre pode estar associada à natureza do íon metálico e dos grupos funcionais presentes na MO dessas tortas de filtro. Segundo a classificação de Pearson (1963), o cobre é um calcófilo, que apresenta afinidade com grupos aminos e cianos presentes na estrutura da MO. Assim, podemos inferir que mesmo possuindo menor teor de MO, as amostras TF-AL devem possuir maiores teores desses grupos funcionais em sua estrutura. Estudos de RMN estão sendo realizados a fim de verificar essas características.

**CONCLUSÕES:** Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam a elevada retenção de metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro extraídas do estado de Alagoas e São Paulo, evidenciando seu potencial na aplicação de remediação em áreas contaminadas por esses metais. Esses resultados fornecerão subsídios para estudos posteriores em microcosmos avaliando a descontaminação em áreas com elevados teores de metais potencialmente tóxicos.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq, FAPEAL, UFAL

## REFERÊNCIAS

BOTERO, W. G.; OLIVEIRA, L. C.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; SANTOS, A. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **J. Haz. Mat.**, v. 177, p. 307–311, 2010.

DAHBI, S.; AZZI, M.M. DE LA G. Remoção de cromo hexavalente de efluentes por carvão de osso. **Fresen. J. Anal. Chem.** v.363, p.404–407, 1999.



DEMATTÊ, J. A. M.; SILVA, M. L. S.; ROCHA, G. C.; CARVALHO, L. A.; Formaggio, A. R.; Firme, L. P. Variações espectrais em solos submetidos à aplicação de torta de filtro. **Ver. Brás. Ciên. Solo**, v. 29, p. 317-326, 2005.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C.; THAMARAISELVE, K. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por adsorção em carvão ativado preparado a partir de um resíduo sólido agrícola. **Biores. Technol.** 63–65. 2001.

MOHAN, D.; SINGH, K.P.; SINGH, V.K. Remoção de Cromo (III) em águas residuais utilizando carvão ativado de baixo custo provenientes de resíduos da agricultura e filtro de tecido de carvão ativado. **J. Haz. Mat.** B135, 280–295. 2006a.

OLIVEIRA, E.A.; MONTANHER, S.F.; ANDRADE, A.D.; NOBREGA, J.A.; ROLLEMBERG, M.C. Estudos de equilíbrio para a absorção de cromo e níquel em soluções aquosas usando farelo de arroz cru. **Process Biochem.** 40, 3485–3490. 2005.

OLIVEIRA, L. C.; RIBEIRO, C. A.; ROSA, A. H.; BOTERO, W. G.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. C.; SANTOS, A. Thermal Decomposition Kinetics of Humic Substances Extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) Soil Samples, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 6, p. 1135-1141, 2009.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, V. 8, n.1, p.120 - 129, 2001.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; FURLAN, M. An alternative methodology for the extraction of humic substances from organic soils, **J. Brazil. Chem. Soc.** 9.51–56,1998.

ROMÃO, L. P. C.; BATISTA, A. P. S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A.; ROSA, A. H. Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically-treated tropical peats. **J. Haz. Mat.**, v. 163, p. 517–523, 2009.

ÚNICA – **União da indústria da cana-de-açúcar**, 2013. [www.unica.com.br](http://www.unica.com.br) acessado em 10 de maio de 2013.

## INFLUÊNCIA DO pH NOS ESTUDOS DE INTERAÇÃO DE HUMINA COM METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

JONAS SOARES JACUNDINO<sup>1</sup>, OSEAS SILVA SANTOS<sup>2</sup>, JOSUÉ CARINHANHA CALDAS SANTOS<sup>3</sup>, WANDER GUSTAVO BOTERO<sup>4</sup>, LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, Sorocaba, SP, jonasjacundino@hotmail.com; <sup>2</sup>Mestrando, Instituto de Química e Biotecnologia, IQB, Universidade Federal de Alagoas, Alagoas, Brasil. quimicoseas@gmail.com; <sup>3</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Universidade Federal de Alagoas – Campus Maceió, Maceió, AL, jcarinhanha@yahoo.com.br; <sup>4</sup>Professor Doutor, Pesquisador, Universidade Federal de Alagoas – Campus Arapiraca, Arapiraca, AL, wander\_iq@yahoo.com.br; <sup>5</sup>Professora Doutora, Pesquisadora, Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba, Sorocaba, SP, lcamargo3@yahoo.com.br

**RESUMO:** O aporte de metais potencialmente tóxicos em sistemas aquáticos seja de origem natural ou antrópica é uma questão que vem preocupando a Comunidade Científica ao longo dos anos. Isso principalmente devido à ampla aplicabilidade e toxicidade dessas espécies, além de não serem degradadas de forma química nem biológica, ciclando pelo ambiente. Substâncias capazes de interagir com esses metais influenciando no aporte, transporte e (bio)disponibilidade são de grande interesse ambiental. A matéria orgânica é o principal componente natural presente no ambiente. A humina por ser a fração pouco solúvel da matéria orgânica refratária tem despertado menor interesse da comunidade científica. Entretanto, a humina apresenta características promissoras para funcionar como resina quelante de espécies orgânicas e inorgânicas, inclusive metais potencialmente tóxicos. Assim, neste trabalho foram feitos estudos da interação de humina extraída de diferentes regiões por metais potencialmente tóxicos (cobre e cromo) em diferentes pH, visando a aplicação desse material na remediação de matrizes contaminadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** humina, interação, metais potencialmente tóxicos.

**INTRODUÇÃO:** A liberação de poluentes em ambientes aquáticos e terrestres, iniciada no Brasil de forma acentuada durante Revolução Industrial de 1930, e impulsionada pela crescente produção industrial e populacional vem causando inúmeros impactos negativos ao ambiente. Dentre os diversos grupos poluentes destacam-se os metais potencialmente tóxicos (MPT), que pela ação antrópica sofreu diversas alterações no ciclo natural, aumentando a exposição e acúmulo nos ambientes. Ao menos trinta dos metais existentes na tabela periódica possuem potencial

toxicológico em seres humanos, cujos efeitos colaterais da contaminação são relatados desde 370 a.C. (WATKINS, John B *et al.*, 2010; Spiro *et al.*, 2009). O Cobre é um metal bastante abundante na natureza e amplamente utilizado para atividades industriais. É considerado essencial aos indivíduos vivos em pequenas quantidades, porém o consumo e exposição a elevadas concentrações estão associadas a doenças como anemia hemolítica, dano renal e hepático, letargia, podendo em alguns casos causar a morte. A exposição ao Cromo se dá principalmente pela ingestão de alimentos contaminados e exposição aos manufaturados do metal, sua toxicidade esta relacionada ao estado de oxidação, sendo que a ingestão e exposição ao estado hexavalente pode causar falência renal aguda, além de ser classificado como cancerígenos aos seres humanos. (CETESB, 2012). Diante da crescente necessidade, grupos de pesquisas tentam desenvolver novas tecnologias para remediação de ambientes poluídos, que ocorre por conta de propriedades químicas e processos físicos das substâncias químicas utilizadas. Uma das alternativas encontrada para descontaminação de ambientes poluídos foi a utilização de substâncias húmicas (SH), amplamente presente nos solos e ambientes aquáticos, que por apresentarem propriedades oxirredutoras, capacidade complexante e efeito solubilizante tem sido alvo de estudos (ROCHA, ROSA E CARDOSO, 2009). A humina, fração pouco solúvel das SH, tem despertado menor interesse da comunidade científica, entretanto há na literatura trabalhos que indicam que essa fração húmica interage com diferentes poluentes químicos, inclusive os metais potencialmente tóxicos. (DE LA ROSA *et al.*, 2003; RICE, 2001; ZHANG *et al.*, 2009). Neste trabalho, estudou-se a interação da humina extraída no estado de Alagoas e São Paulo por metais potencialmente tóxicos (Cromo e Cobre), avaliando a influência

do pH(4, 6 e 8) em função do tempo, visando futuras aplicações da humina como resina quelante para remediação de ambientes poluídos.

**MATERIAL E MÉTODOS:** a) Amostras e extração da humina: Amostras de turfas foram coletadas nas proximidades do Rio Pratagi, no município de Floriano Peixoto, Alagoas, e próximo ao rio Mogi no município de Ribeirão Preto, São Paulo. A extração da fração humina foi realizada com hidróxido de sódio, segundo o procedimento mais utilizado pelos pesquisadores associados à Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (ROCHA E ROSA, 2003). b) Determinação dos teores de matéria orgânica: As amostras de humina foram calcinadas à 750 °c por 4h (ROSA et al., 2002). c) Interação humina-metal: Para verificação da influência do tempo na interação MPT/humina conduziu-se o experimento medindo uma massa de 100 mg de humina em frascos de polipropileno. O pH das soluções padrão de Cobre e Crômio com concentração de de 17,00 mg L<sup>-1</sup> foram ajustados para os valores de 4, 6 e 8. Em seguida adicionou-se 50 mL de solução padrão a cada frasco de polipropileno com amostras de humina. O conjunto humina e metal potencialmente tóxico foram deixados sob agitação branda em uma mesa agitadora orbital em diferentes intervalos de tempo: 5, 10, 15, 30, 120, 180, 600, 1440 e 3000 minutos para cada metal de interesse e faixas de pH. A cada intervalo de tempo as soluções foram filtradas em sistema equipado com membranas de 0,45µm e os metais potencialmente tóxicos foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido, ICP-OES (ROMÃO et al., 2009). Os valores de Cr (III) e Cu (II) que interagiram com as amostras de humina foram então calculados a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais da solução, usando a equação:  $Q = (c_0 - c)v / m$ . Sendo, q a capacidade de retenção de metais, em mg por g de humina, c<sub>0</sub> a concentração inicial dos íons metálicos em mg L<sup>-1</sup>, c a concentração dos íons metálicos final em mg L<sup>-1</sup>, vezes o volume do líquido em L, e m massa da humina em mg.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os teores de matéria orgânica obtidos por calcinação para as huminas extraídas do estado de Alagoas e São Paulo foram 17,30 e 27,50% respectivamente. A Figura 1 apresenta a influência do tempo e pH na interação da fração humina de Alagoas (A) e São Paulo (B) com íons crômio.

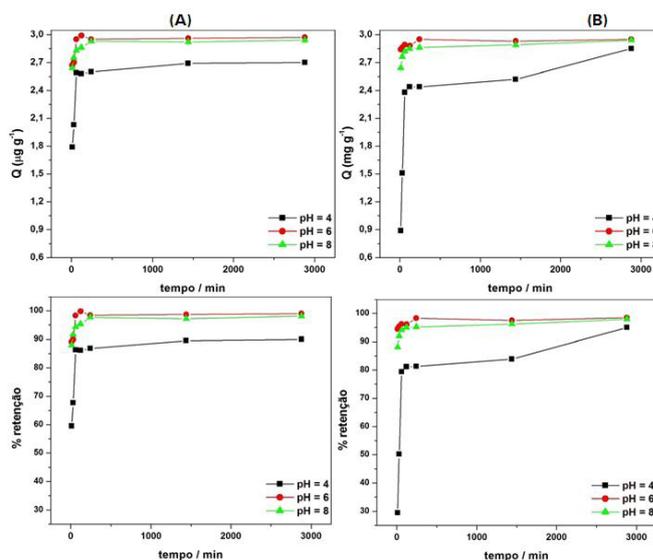


Figura 1. Estudo cinético da interação humina extraída em Alagoas (A) e São Paulo (B) com íons Crômio em diferentes valores de pH.

Em apenas 15 min pelo menos 85% das espécies metálicas estudadas foram retidas pela humina. Em um intervalo de tempo maior, aproximadamente 250 min, a humina extraída de ambas as localidades reteve em torno de 97% tanto em pH neutro como em básico, ou seja, mesmo com teores de matéria orgânica distintos ambas as huminas apresentaram elevada eficiência na retenção de íons Cr(III) principalmente em pH próximo a neutralidade e pH básico. A Figura 2 apresenta a influência do tempo e pH na interação da fração humina de Alagoas (A) e São Paulo (B) com íons cobre.

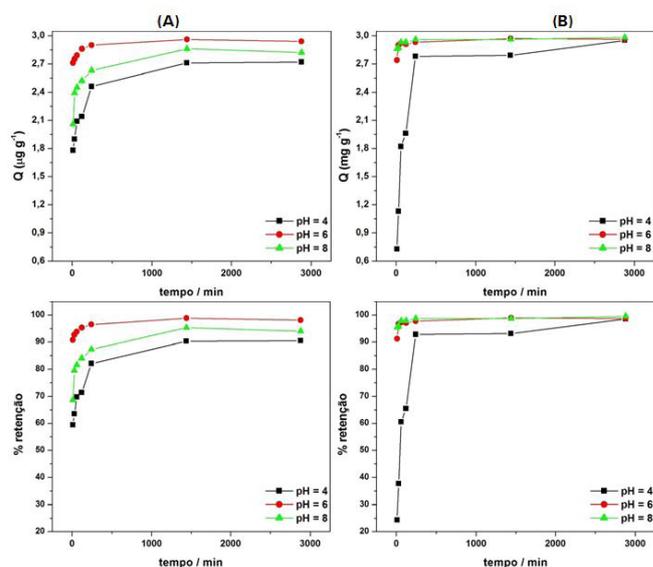


Figura 2. Estudo cinético da interação humina extraída em Alagoas (A) e São Paulo (B) com íons cobre em diferentes valores de pH.

Para os íons cobre, os estudos indicaram que também em aproximadamente 15 min, 80% dos teores de metal adicionado foram retidos pela humina. Nesse caso, diferente dos íons Cr(III), observou-se influência do teor de matéria orgânica na capacidade de retenção da humina. Isso possivelmente está relacionado à presença de grupos funcionais distintos em ambas as huminas estudadas. Comparando os resultados obtidos (Figuras 1 e 2), no pH 4 obteve-se as menores interações das duas espécies metálicas estudadas com as huminas. Essa menor capacidade de retenção em pH ácido ocorre possivelmente devido a disputa entre íons  $H^+$  e as espécies metálicas pelos sítios complexantes da humina. Em pH próximo a neutralidade e básico para os íons Crômio (Figura 1) o comportamento foi muito similar, inclusive no teor de retenção para as duas huminas estudadas. Já para os íons Cu (Figura 2) observou-se que a humina com menor teor de matéria orgânica apresentou menor capacidade de retenção principalmente em pH ácido e próximo a neutralidade.

**CONCLUSÕES:** Os resultados da influência do pH no estudo de interação de espécies metálicas e humina mostraram que em pH neutro e em meio alcalino os teores de retenção foram maiores do que em pH ácido para as duas espécies estudadas. Em se tratando de matrizes ambientais, esses resultados associados aos elevados teores de retenção (%) das espécies metálicas pela humina indicam o potencial promissor desse material como remediador ambiental de áreas contaminadas por metais potencialmente tóxicos.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq, UFSCar

## REFERÊNCIAS

BOTERO, Wander Gustavo et al. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2018-2022, 2009.

CETESB – Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Ficha de informação toxicológica, São Paulo; 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>> Acesso em 04 mar. 2013.

CETESB – Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Ficha de informações toxicológica, São Paulo; 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cromio.pdf>>. Acesso em 04 mar. 2013.

DE LA ROSA, G.; GARDEA-TORRESDEY, J.L.; PERALTA-VIDEA, J. R.; HERRERA, I.; CONTRERAS C. Use of silica-immobilized humin for heavy metal removal from aqueous solution under flow conditions. **Bioresour. Technol.**, v. 90, p. 11-17, 2003.

RICE, J. Humin. **Soil Sci.**, v. 166, p. 848-857, 2001.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A.. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre, Bookman. 2009, 256 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo, Editora da UNESP. 2003, 138 p.

ROMÃO, L. P. C.; BATISTA, A. P. S.; ARGUELHO, M. L. P. M.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A.; ROSA, A. H. Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically-treated tropical peats. **J. Haz. Mat.**, v. 163, p. 517–523, 2009.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química ambiental**. 2. ed. São Paulo: Editora Pearson Prentice Hall, p. 300- 304 p, 2009.

WATKINS, John B.; KLAASSEN, Curtis D.; ACOSTA, Daniel. **Casarett & Doull's essentials of toxicology**. McGraw-Hill, 2010.

ZHANG, R. Determination of soil sorptivity and hydraulic conductivity from the disk infiltrometer. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.61, p.1024-1030, 1997.



## MEDIDAS DAS INTERAÇÕES DO ÍON FE(III) COM A TURFA DECOMPOSTA FINA(TDF)

BRUNA P. SZPOGANICZ<sup>2</sup>, FABIANA BORGES BRASCHER<sup>2</sup>, ERINEU W. SCHWINGEL<sup>1</sup>, BRUNO SZPOGANICZ<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Químico, Pesquisador, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, bruno.s@ufsc.br; <sup>2</sup>Estudante de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, belabruna@yahoo.com

**RESUMO:** A Turfa Decomposta Fina (TDF) de Arroio Silva, sul de Santa Catarina apresenta aproximadamente 10 % de Substâncias Húmicas. As interações com o íon Fe(III) foram determinadas e quatro tipos foram detectadas: [Fe(OH)(Fta)],  $\log K = 10,7$ ; [Fe(OH)<sub>2</sub>(Fta)<sub>2</sub>] = 14,3; [Fe(OH)<sub>2</sub>(Cat)(Fta)],  $\log K = 28,0$  e [Fe(OH)<sub>2</sub>(Cat)(Sal)],  $\log K = 34,1$ . As curvas de distribuição destas interações mostram que o íon Fe(III) interage com o grupo catecol em quase toda a faixa de pH. Somente em valores de pH muito ácidos a interação com o grupo ftálico predomina. E em valores alcalinos de pH a interação com o grupo salicílico é significativa.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ferro(III), Interações, Turfa.

**INTRODUÇÃO:** A turfa é um material de origem vegetal, parcialmente decomposto. Sua composição é definida como Substâncias Húmicas (SH) - Ácido Húmico, Ácido Fúlvico e Humina - e Substâncias Não-Húmicas. A presença de grupos funcionais nas SH como carboxílico, ftálico, catecol, fenólico, carbonila e salicílico possibilita atuar como um tampão na complexação de metais.<sup>1</sup> A maior dificuldade associada com o estudo destas interações está no fato de que as SH são uma mistura de moléculas distintas com diferentes grupos quelantes. A turfa tem sido utilizada para melhorar as propriedades físicas e químicas do solo para a agricultura e também na recuperação de solos destruídos.<sup>2,3</sup>

**MATERIAL E MÉTODOS:** Cinco gramas de turfa foram tratadas com 20 mL de HCl 0,10 M por 1 hora para remoção de possíveis metais presentes. A suspensão foi filtrada e a turfa lavada com água bidistilada. A turfa sem metais foi liofilizada e utilizada nos estudos de equilíbrios. As soluções experimentais foram preparadas tratando 0,5 g da turfa descrita acima (da reação de Arroio Silva, sul de Santa Catarina e moída a 50 mesh de granulometria) com 2,0 mL de KOH 0,100 M e 40,0 mL de água bidistilada com força iônica 0,10 (KCl), por 4,0 horas para extrair as substâncias húmicas. A suspensão foi titulada com HCl 0,100 M até pH

2,5, e com KOH livre de CO<sub>2</sub> até pH 11,0 em uma célula termostatizada a 25,0 °C. A atmosfera inerte foi mantida com argônio numa pressão ligeiramente acima da pressão atmosférica. Todas as titulações foram realizadas em um titulador automático Titrimo Plus 350 (Metrohm), equipado com um eletrodo combinado Ag/AgCl. Os dados experimentais foram tratados com o programa BEST7, que tem como arquivo de entrada: concentração do titulante ácido ou base, um chute inicial para os mmols dos grupos presentes, volumes da base ou do ácido adicionados e os correspondentes valores de pH medidos durante a titulação.<sup>4</sup>

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** As quantidades dos grupos presentes por grama de turfa são mostradas na Tabela 1. A acidez fenólica, representada pela soma dos mmols de fenol, duas vezes os de catecol e os mmols de salicílico é 0,165 mmol por grama de turfa, e a acidez carboxílica, representada pela soma dos mmols de grupo carboxílico, duas vezes os de ftálico, e os mmols de grupo salicílico, é 0,206 mmol/g. A determinação das quantidades dos grupos que contribuem para a acidez fenólica e a acidez carboxílica, foi determinada em nosso grupo também para um ácido húmico.<sup>5</sup>

**Tabela 1.** Quantidades de grupos oxigenados detectados por grama de turfa TDF e seus respectivos pKas,  $\mu = 0.10$  M, T = 25.0 °C.

Grupos	(mmol/g)	pKa
Fenol	0.042(5)	9.54
Carboxilico	0.029(5)	6.18
Catecol	0.022(5)	7.96
		13.30
Ftalico	0.049(5)	2.15
		4.68
Salicilico	0.079(5)	3.28
		13.40

As constantes de equilíbrio das interações do íon ferro(III) com a turfa foram determinadas por titulação potenciométrica, medindo-se cada interação com os grupos majoritários presentes e seus valores encontram-se na Tabela 2. No cálculo destas interações, foram levadas em conta as hidrólises do íon metálico (Tabela 3), que foram pegadas da literatura especializada.<sup>5</sup>



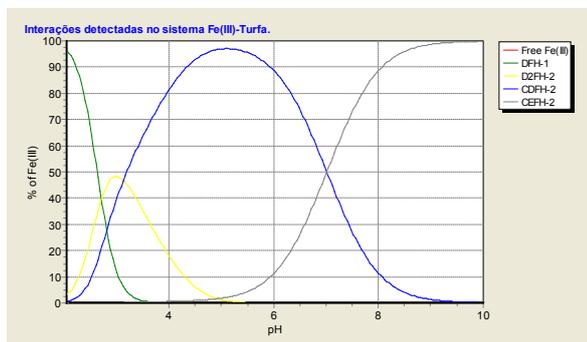
**Tabela 2.** Logaritmo das constantes de equilíbrio das interações do íon Fe(III) com o ácido húmico. T = 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl). Fta = Ftálico, Cat = Catecol e Sal = Salicílico.

Quociente	Log K
$[\text{Fe}(\text{OH})(\text{Fta})]/[\text{Fe}][\text{Fta}][\text{OH}]$	10,7
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Fta})_2]/[\text{Fe}][\text{Fta}]^2[\text{OH}]^2$	14,3
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Cat})(\text{Fta})]/[\text{Fe}][\text{Cat}][\text{Fta}][\text{OH}]^2$	28,0
$[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Cat})(\text{Sal})]/[\text{Fe}][\text{Cat}][\text{Sal}][\text{OH}]^2$	34,1

**Tabela 3.** Logaritmo das constantes de hidrólise do íon Fe(III).

Quociente	Log K
$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]/[\text{Fe}^{3+}]$	-2,56
$[\text{Fe}(\text{OH})_2^+][\text{H}^+]^2/[\text{Fe}^{3+}]$	-6,20
$[\text{Fe}(\text{OH})_3][\text{H}^+]^3/[\text{Fe}^{3+}]$	-12,50
$[\text{Fe}(\text{OH})_4][\text{H}^+]^4/[\text{Fe}^{3+}]$	-21,88
$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}][\text{H}^+]^2/[\text{Fe}^{3+}]^2$	-2,84
$[\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}][\text{H}^+]^4/[\text{Fe}^{3+}]^3$	-6,05

As constantes de equilíbrio determinadas (Tabela 2), juntamente com as constantes de hidrólise do íon metálico (Tabela 3), e as quantidades molares dos grupos majoritários foram utilizadas na geração das curvas de distribuição das interações do íon Fe(III) com a turfa, com a ajuda do programa SPECIES (Figura 1). A preferência de um grupo por outro pelo íon metálico é influenciada pelo pH da solução. Todas as interações detectadas são com grupos bidentados: Ftálico, catecol e salicílico. Isso não desmerece a importância dos grupos fenol e carboxílico, que também interagem, mas por serem monodentados suas interações são muito mais fracas do que com os grupos bidentados.



**Figura 1.** Distribuição das interações do íon Fe(III) com o AH medidas a 25,0 °C e  $\mu = 0,100$  M (KCl), onde  $\text{DFH}_{-1} = \text{Fe}(\text{OH})(\text{Fta})$ ,  $\text{D2FH}_{-2} = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Fta})_2$ ,  $\text{CDFH}_{-2} = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Fta})(\text{Cat})$  e  $\text{CEFH}_{-2} = \text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Cat})(\text{Sal})$ .

**CONCLUSÃO:** A Turfa interage com o íon Fe(III) através dos grupos: ftálico, catecol e salicílico. Dependendo do pH do meio o íon metálico desloca de um grupo a outro, interagindo com o grupo ftálico em meio ácido, com o grupo catecol em toda a faixa de pH e com o grupo salicílico em valores de pH maiores do que 5.

**AGRADECIMENTOS:** BPS agradece a Mater Pesquisa e Desenvolvimento Ltda pela bolsa de estudos.

## REFERÊNCIAS

- 1 MYAZAWA, M., CHIERICE, G. O., PAVAN, M. A., *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.16, p.209,1992.
- 2 FRANCHI, J.G. Aplicação de turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areias, p.119. Dissertação (Master Degree in Environmental Engineering)- Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- 3 COUILLARD, D.; The use of peat in wastewater treatment. *Water Research*, v.28, p.1261-1274, 1994.
- 4 Martell, A.E.; Motekaitis, R.J., Determination and use of stability constants, VCH Publishers, New York, 1992.
- 5 Costa, T.G.; Miranda, F. S.; Martini, M.; Szpoganicz, B. P.; Ianuzzi, C. P.; Koslova, V.; Szpoganicz, B.; *Southern Brazilian Journal of Chemistry*, v.16, p.1-10,2008.

## ATRIBUTOS MICROBIOLÓGICOS EM LATOSSOLO SOB SISTEMAS DE PRODUÇÃO E PLANTAS DE COBERTURA NO CERRADO PIAUIENSE

BRUNA MULLER CHIODINI<sup>1</sup>, BRUNO DE OLIVEIRA DIAS<sup>2</sup>, JULIO CÉSAR AZEVEDO NÓBREGA<sup>2</sup>, ALINE BARBOSA NEGREIROS<sup>1</sup>, JOSÉ FERREIRA LUSTOSA FILHO<sup>3</sup>, LEANDRO PEREIRA PACHECO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Bióloga, mestranda em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas pela UFPI, Bom Jesus, PI, brunachiodini@hotmail.com; alineb\_negreiros@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Professor da UFPI, Bom Jesus, PI, b2dias@yahoo.com.br; jcanobrega@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, mestrando em Agronomia – Solos e Nutrição de Plantas pela UFPI, Bom Jesus, PI, filhoze04@hotmail.com; <sup>4</sup>Professor do Campus de Rondonópolis, Universidade Federal do Mato Grosso. leandropacheco@gmail.com

**RESUMO:** Plantas de cobertura exercem influência sobre atributos microbiológicos do solo, assim por meio desta relação é possível a formação de agroecossistemas sustentáveis. O objetivo do trabalho foi avaliar atributos microbiológicos em resposta a diferentes sistemas de produção e plantas de cobertura no Cerrado piauiense. A área de estudo localiza-se na Fazenda Celeiro, Serra do Quilombo, Bom Jesus-PI. O delineamento experimental aplicado foi de blocos casualizados, em esquema fatorial 3 x 2, com quatro repetições. Os tratamentos foram constituídos de três sistemas de produção e duas profundidades (0-10 e 10-20 cm). Os sistemas de produção sob plantio convencional após dois anos de implantação foram: S1: soja no verão em monocultura (safra 2010/2011 e 2011/2012); S2: soja no verão e milheto na safrinha (safra 2010/2011) e crotalaria pré arroz de sequeiro e braquiária sobre semeadura (safra 2011/2012) e S3: milho verão em consórcio com braquiária (safra 2010/2011 e 2011/2012). Foram avaliados os teores de carbono orgânico total do solo (COT), carbono da biomassa microbiana (Cmic), respiração basal do solo (RBS), quociente metabólico (qCO<sub>2</sub>) quociente microbiano (qMIC). Maior teor de carbono orgânico total foi verificado na camada superficial, independentemente do sistema de produção utilizado, no entanto, sistemas com uso de leguminosas promovem maiores níveis na camada de 10-20 cm, quando comparado ao sistema com utilização contínua de gramíneas. O carbono microbiano foi superior para o sistema que utiliza maior rotação de culturas (soja, milheto, crotalaria, arroz e braquiária), enquanto o quociente microbiano se mostrou menor na camada de 10-20 cm do sistema sob monocultivo de soja.

**PALAVRAS-CHAVE:** produção de grãos, rotação de culturas, biomassa microbiana.

**INTRODUÇÃO:** A cobertura vegetal exerce função de proteção ao solo, por meio da formação de palhada, reduzindo prejuízos e melhorando a qualidade dos atributos do solo (Bragagnolo & Mielniczuk, 1990). A escolha da planta a ser utilizada como cobertura juntamente com o conhecimento da sua influência na atividade microbiana do solo é de fato importante, pois permite a criação de agroecossistemas sustentáveis (Carneiro et al., 2008). Nas áreas sob exploração agropecuária, é imprescindível a utilização de indicadores de sustentabilidade, que quantifiquem o nível de conservação de determinado sistema. Entre as propriedades biológicas mais utilizadas como indicadoras, destacam-se o teor de carbono e nitrogênio da biomassa microbiana, a taxa de respiração (consumo de O<sub>2</sub> ou emissão de CO<sub>2</sub>), o quociente metabólico e o quociente microbiano (De-Polli & Pimentel, 2005). A relação entre as plantas de cobertura e a biomassa microbiana do solo (BMS) é variável (Colozzi Filho et al., 2001), de modo que o conhecimento da dinâmica da BMS pode ser utilizado como indicador das alterações resultantes de diferentes formas de manejo do solo e de culturas (Jordan et al., 2005), indicando assim níveis de degradação (Doran & Parkin, 1994) e possíveis práticas conservacionistas a serem adotadas. A transformação de ambientes naturais em ecossistemas agrícolas tem provocado a degradação do solo como consequência ao manejo inadequado (Fonseca et al., 2007). A exploração agrícola do Cerrado piauiense tem sido crescente ao passar dos anos (Aguilar & Monteiro 2005). Com isso, a mudança no uso dos solos na região por novos sistemas de produção pode estar afetando os atributos biológicos. Diante disso o objetivo do presente trabalho foi avaliar atributos microbiológicos em resposta a diferentes sistemas de produção e plantas de cobertura em um Latossolo Amarelo do Cerrado piauiense.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O trabalho foi desenvolvido na Fazenda Celeiro, localizada na Serra do Quilombo no município de Bom Jesus, sul do Piauí. O solo do local de estudo é um Latossolo Amarelo Distrófico, a região apresenta clima quente e semiúmido do tipo Aw (Köppen) e temperatura média de 26 °C. Na área há predominância de cultivo de soja comercial, principalmente sob sistema de manejo convencional em monocultivo. O experimento avaliou três sistemas de produção de grãos em monocultivo e rotação com plantas de cobertura por um período de dois anos, em plantio convencional. Os sistemas estudados foram: S1, soja (*Glycine max*) plantada no verão em monocultivo (safra 2010/2011 e 2011/2012); S2, soja no verão e milho (*Pennisetum americanum* (L.) Leeke) na safrinha (safra 2010/2011) e crotalária (*Crotalaria spectabilis*) pré arroz de sequeiro (*Oryza sativa* L.) e braquiária (*Brachiaria rusiensis*) sobre-semeadura (safra 2011/2012) e o S3 milho (*Zea mays*) verão em consórcio com braquiária (safra 2010/2011 e 2011/2012). As amostras de solo para avaliação das alterações das características biológicas foram coletadas no mês de novembro de 2012, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm. Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância e comparações de médias pelo teste de Tukey a 5% utilizando o programa estatístico Sisvar versão 5.3 (Ferreira, 2011).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Houve interação entre os sistemas de produção com plantas de cobertura e profundidades do solo para as variáveis COT e qMIC. Verificou-se efeito individual dos sistemas de produção para o Cmic (Tabela 1).

**Tabela 1.** Resumo da análise de variância para carbono da biomassa microbiana (Cmic), respiração basal do solo (RBS), carbono orgânico total (COT), quociente metabólico (qCO<sub>2</sub>) e quociente microbiano (qMIC) de um Latossolo Amarelo submetido a três sistemas de produção com plantas de cobertura avaliado sob duas profundidades.

Fontes de variação	Cmic	RBS	COT	qCO <sub>2</sub>	qMIC
	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	%	mg CO <sub>2</sub> mg <sup>-1</sup>	%
(Fc) Sist	9,36*	0,90 <sup>ns</sup>	5,37*	2,74 <sup>ns</sup>	4,30*
(Fc) Prof	0,05 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>	156,70*	0,03 <sup>ns</sup>	30,15*
(Fc) Sist x Prof	2,29 <sup>ns</sup>	0,84 <sup>ns</sup>	5,14*	0,50 <sup>ns</sup>	6,19*

Sist: sistemas; Prof: profundidade. \* significativo a p < (0,05) e ns: não significativo.

Para o COT, maiores valores ocorreram na camada superficial (0 – 0,10 cm), enquanto na camada subsuperficial (0,10 – 0,20 cm) houve diminuição em todos os sistemas de produção. Na comparação entre os sistemas de produção não houve diferença quanto aos teores de COT

na camada superficial, enquanto na subsuperficial, os sistemas S1 e S2 demonstraram maior incremento de COT (Tabela 2). No geral, o incremento de material orgânico ao solo se dá numa velocidade muito baixa, sendo necessário vários anos de manejo utilizando plantas de cobertura para sejam expressivas as alterações no teor de COT (Xavier et al., 2006). Após quatro anos de experimento utilizando crotalária, lab-lab e milho como plantas de cobertura Neto et al. (2008) não verificaram aumento no teor COT do solo na camada de 0 a 5cm. No entanto, Faria et al. (2004) ao utilizarem plantas de cobertura como adubo verde na região do submédio São Francisco, verificaram melhorias nas características químicas do solo, após 6 anos de consórcio entre leguminosas e videiras, com aumento dos teores de COT, na camada de 0 a 10 cm. A quantidade de carbono acumulada no solo depende, fundamentalmente, da massa seca produzida pelos sistemas de culturas (Gonçalves et al., 1999). Desta forma, os sistemas S1 e S2 produziram maiores quantidades de massa seca na camada mais profunda, uma vez que os mesmos são compostos por leguminosas caracterizadas por raízes pivotantes e profundas, enquanto as gramíneas, por possuírem raízes fasciculadas e rasas, não demonstraram acúmulo em profundidade. Para o Cmic, a maior média encontrada foi no sistema S2, não havendo diferença entre os demais (Tabela 2). Este sistema é o mais diversificado e foi o único que utilizou plantas de cobertura antes e durante a condução do cultivo principal, arroz de sequeiro, totalizando então duas espécies de plantas de cobertura, neste caso, uma leguminosa seguida de gramínea, originando assim, diversas fontes de material orgânico em relação aos sistemas S1 e S3. O S1 foi manejado em monocultivo de leguminosa e o S3 utilizaram somente gramíneas. As elevadas temperaturas das regiões tropicais podem favorecer maiores taxas de decomposição dos resíduos orgânicos e também estimular a atividade microbiana. Segundo Catellan e Vidor (1990), o Cmic é alterado por condições de aeração, temperatura e umidade, com isso, sistemas conservacionistas que utilizam plantas de cobertura são capazes de minimizar alterações na temperatura preservando a umidade do solo (Salton & Mielniczuk, 1995) e, como consequência, os índices de Cmic. No entanto, a relação entre os teores de carbono e nitrogênio (C:N) da planta de cobertura também exerce influência, o que possivelmente favoreceu a decomposição e incremento do Cmic.

**Tabela 2.** Carbono da biomassa microbiana (Cmic) em diferentes sistemas de produção com plantas de cobertura em Latossolo Amarelo submetido a três sistemas de produção com plantas de cobertura avaliados sob duas profundidades.

Sistemas de Produção	Cmic (mg C kg <sup>-1</sup> de solo)
S1	84,58b
S2	145,35a
S3	77,21b

S1=soja no verão em monocultivo (safra 2010/2011 e 2011/2012); S2=soja no verão e milho na safrinha (safra 2010/2011) e crotalaria pré arroz de sequeiro e braquiária sobre semeadura (safra 2011/2012) e S3= milho verão em consórcio com braquiária (safra 2010/2011 e 2011/2012). Letras minúsculas referem-se a comparações entre os sistemas. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

No presente estudo, os maiores valores de Cmic para o sistema S2 é reflexo das condições criadas pelo mesmo, a exemplo da relação C:N intermediária, a qual demonstra dar maior suporte a população de microrganismos, devido sua maior persistência no solo e disponibilização de nutrientes (Silva et al., 2009) por um longo período de tempo de forma gradual. Segundo Giacomini et al. (2004) uma das alternativas para melhorar o desempenho das culturas de cobertura é o consórcio de duas ou mais espécies. Neste sentido, Glaeser et al. (2010) verificaram que a adubação verde e a diversificação das culturas influenciam positivamente a biomassa microbiana. O qMIC (Tabela 3) não diferiu estatisticamente na camada superficial, no entanto em profundidade o sistema S1 se mostrou menos propício. Jia et al. (2005), ao estudar a influência do manejo do solo sobre a biomassa microbiana sugeriu que práticas de manejo como rotação de culturas, contribuem para a melhoria do qMIC.

**Tabela 3.** Carbono orgânico total (COT) e quociente microbiano (qMIC) em diferentes sistemas de produção com plantas de cobertura em Latossolo Amarelo submetido a três sistemas de produção com plantas de cobertura avaliados sob duas profundidades.

Sistemas de Plantio	Camadas (cm)	
	0-10	10-20
Carbono orgânico total (%)		
S1	1,85Aa	0,90Ba
S2	1,92Aa	1,08Ba
S3	1,90Aa	0,42Bb
Quociente microbiano (%)		
S1	57,20Aa	72,42Ab
S2	66,76Ba	62,76Aa
S3	38,21Ba	90,79Aa

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %. Letras maiúsculas comparam as profundidades dentro do mesmo sistema de produção e letras minúsculas comparam os sistemas de produção em cada profundidade. S1=soja no verão em monocultivo (safra 2010/2011 e 2011/2012); S2= soja no verão e milho na safrinha (safra 2010/2011) e crotalaria pré arroz de sequeiro e braquiária sobresemeadura (safra 2011/2012) e S3= milho verão em consórcio com braquiária (safra 2010/2011 e 2011/2012).

**CONCLUSÕES:** Maior teor de carbono orgânico total foi verificado na camada superficial, independentemente do sistema de produção utilizado, no entanto, sistemas com uso de leguminosas promovem maiores teores na camada de 10-20 cm, quando comparado ao sistema com utilização contínua de gramíneas. O carbono microbiano foi superior para o sistema que utiliza maior rotação de culturas (soja, milho, crotalaria, arroz e braquiária), enquanto o quociente microbiano se mostrou menor na camada de 10-20 cm do sistema sob monocultivo de soja.

## REFERÊNCIAS

- AGUIAR, T. J. A.; MONTEIRO, M. S. L. Modelo agrícola e desenvolvimento sustentável: a ocupação do Cerrado piauiense. **Ambiente e Sociedade**, São Paulo, v.8, p.1-18, 2005.
- BRAGAGNOLO, N.; MIELNICZUK, J. Cobertura do solo por resíduos de oito seqüências de culturas e seu relacionamento com a temperatura e umidade do solo, germinação e crescimento inicial do milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.14, n. 1, p.91-98, 1990.
- CARNEIRO, M, A, C.; CORDEIRO, M, A, S.; ASSIS, P. C. R.; MORAES, E. S.; PEREIRA, H, S.; PAULINO, H. B.; SOUZA, E. D. Produção de fitomassa de diferentes espécies de cobertura e suas alterações na atividade microbiana de solo de cerrado. **Bragantia**, Campinas, v.67, n.2, p.455-462, 2008.
- CATTELAN, A.J.; VIDOR, C. Flutuações na biomassa, atividade e população microbiana do solo, em função de variações ambientais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 14, n.2 133-142, 1990.
- COLOZZI FILHO, A.; ANDRADE, D.S; BOLOTA, E.L. Atividade microbiana em solos cultivados em sistema de plantio direto. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v.22, n.208, p. 84-91, 2001.
- DE-POLLI, H.; PIMENTEL, M.S. Indicadores de qualidade do solo. In: AQUINO, A.M.; ASSIS, R.L. (Ed.). **Processos biológicos no sistema solo-planta: ferramentas para uma agricultura sustentável**. Brasília: Embrapa-SCT, 2005. p.17-28.

DORAN, J.W. & PARKIN, T.B. Defining and assessing soil quality. In: DORAN, J.W.; COLEMAN, D.C.; BEZDICEK, D.F. & STEWART, B.A. (Ed). **Defining soil quality for a sustainable environment**. Madison: Soil Science Society of America, 1994. p.3-35.

FARIA, C. M. B.; COSTA, N. D. & LEÃO, P. C. S. Adubação verde com leguminosas em videira no Submédio São Francisco. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.28, n.4, p.641-648, 2004.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, 2011.

FONSECA, G. C.; CARNEIRO, M. A. C.; COSTA, A. R.; OLIVEIRA, G. C.; BALBINO, L. C. Atributos físicos, químicos e biológicos de um Latossolo Vermelho Distrófico de cerrado sob duas rotações de cultura. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.37, n.1, p.22-30, 2007.

GIACOMINI, S.J.; AITA, C.; CHIAPINOTTO, I.C.; HÜBNER, A.P.; MARQUES, M.G.; CADORE, F. Consorciação de plantas de cobertura antecedendo o milho em plantio direto. II - Nitrogênio acumulado pelo milho e produtividade de grãos. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, v.28, n.4, p.751-762, 2004.

GLAESER, D. F.; MERCADANTE, F. M.; ALVES, M. A. M. Biomassa microbiana do solo sob sistemas de manejo orgânico em cultivos de café. **Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, 2010.

GONÇALVES, C.N.; CERETTA, C.A. Plantas de cobertura de solo antecedendo o milho e seu efeito sobre o carbono orgânico do solo, sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, p.307-313, 1999.

JIA, G.M.; CAO, J.; WANG, G. Influence of land management on soil nutrients and microbial biomass in the central Loess Plateau, north-west China. **Land degradation & Development**, Sussex, v.16, n.5, p.455-462, 2005.

JORDAN, D; KREMER, R. J.; BERGFELD, W. A.; KIM, K. Y.; CACNIO, V. N. Evaluation of microbial methods as potential indicators of soil quality in-historical agricultural fields. **Biology and Fertility of Soils**, Firenze, v. 19, n. 4, p. 297-302, 1995.

NETO, E. L. S.; ANDRIOLI, I.; BEUTLER, A. N.; CENTURION, J. F. Atributos físicos do solo e produtividade de milho em resposta a culturas de pré-safra. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.43, n.2, p. 255-260, 2008.

SALTON, J.C. & MIELNICZUK, J. Relações entre sistemas de preparo, temperatura e umidade de um Podzólico Vermelho-Escuro de Eldorado do Sul (RS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 19, n.2, p.313-319, 1995.

SILVA, E. E.; AZEVEDO, P. H. S.; DE-POLI, H. **Determinação da respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (qCO<sub>2</sub>)**. Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 4 p. (Embrapa Agrobiologia. Comunicado Técnico, 99). 2007.

XAVIER, F.A.S.; MAIA, S.M.F.; OLIVEIRA, T.S.; MENDONÇA, E.S. Biomassa microbiana e matéria orgânica leve em solos sob sistemas agrícolas orgânico e convencional na Chapada da Ibiapaba - CE. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.30, n.2 p.247-258, 2006.

## AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO COM A INCORPORAÇÃO DE DIFERENTES RESÍDUOS DA AGROINDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR NO SOLO

CAMILA MIRANDA CARVALHO<sup>1</sup>, DÉBORA M. B. P. MILORI<sup>2</sup>, CLEBER H. SANTOS<sup>3</sup>, NEWTON LA SCALA JÚNIOR<sup>4</sup>, EDUARDO B. FIGUEIREDO<sup>5</sup>, JOSÉ EDUARDO CORA<sup>6</sup>, LADISLAU MARTIN-NETO<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Doutoranda, Universidade de São Paulo - IFSC, São Carlos, SP, camilamc.mila@gmail.com; <sup>2</sup>Física, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br; <sup>3</sup>Doutorando, Universidade de São Paulo - IQSC, São Carlos, SP cleberhilario@gmail.com; <sup>4</sup>Físico, Professor Dr., Unesp - FCAV, Jaboticabal, SP, lascala@fcav.unesp.br; <sup>5</sup>Eng. Agrônomo, PósDoc, Unesp - FCAV, Jaboticabal, SP, eduardobfigueiredo@hotmail.com; <sup>6</sup> Eng. Agrônomo, Professor Dr., Unesp - FCAV, Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br; <sup>7</sup>Físico, Pesquisadora, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, martin@cnpdia.embrapa.br

**RESUMO:** Neste trabalho pretendemos testar algumas técnicas fotônicas para quantificação de carbono e avaliação de sua estabilidade no solo, apresentamos resultados parciais do efeito de algumas formas de manejo quanto à adição de resíduos no solo. Foram avaliados o aporte dos seguintes resíduos da agroindústria canavieira: i) resíduos vegetais da colheita da cana-de-açúcar, a palhada; ii) restos de cana queimada; iii) cinzas da cana e iv) torta de filtro, um subproduto da cana, com iii) e iv) em diferentes doses. Na agroindústria da cana é comum a incorporação desses subprodutos no solo como via de descarte, e tem sido uma saída relativamente simples e econômica para o setor. Entretanto, não há muitos estudos a respeito dos efeitos desse tipo de prática para a matéria orgânica do solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** matéria orgânica do solo, seqüestro de carbono, fluorescência induzida por laser, resíduos da agroindústria canavieira

**INTRODUÇÃO:** Em face ao bom desempenho da agricultura brasileira, cresce também a responsabilidade por uma produção sustentável. Particularmente, o sistema produtivo da cana-de-açúcar vem se adaptando a uma produção sem queima, e busca formas alternativas de manejo dos resíduos da produção que sejam sustentáveis tanto economicamente, quanto ambientalmente. O solo é o terceiro maior reservatório de carbono da Terra e é considerado o melhor compartimento para realizar sequestro de carbono da atmosfera (Lal, 2004). Atualmente, para se avaliar condições de sequestro de carbono no solo é realizada a quantificação de carbono utilizando-se técnicas que verificam a composição elementar das amostras, como nos analisadores elementares. Entretanto, é um consenso no meio científico que a informação da estabilidade do carbono adi-

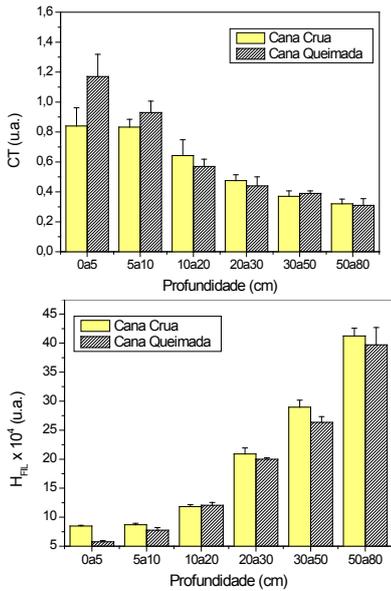
cionado é imprescindível para a caracterização efetiva do sequestro. Em geral, as informações sobre a estabilidade do carbono são obtidas por análise do ácido húmico extraído quimicamente da matéria orgânica do solo, através da espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Este método, entretanto, não pode ser aplicado em larga escala para a obtenção de mapas de inventários de carbono mais completos que os feitos atualmente, onde se constaria a estabilidade do carbono no solo. A busca por novos métodos que viabilizem este tipo de análise têm sido extremamente almejados pelos cientistas de solo. Neste trabalho pretendemos testar algumas técnicas fotônicas para quantificação do carbono e avaliação de sua estabilidade no solo, visando a agricultura de baixo carbono. Apresentamos resultados parciais do efeito de algumas formas de manejo quanto a adição de resíduos no solo. Foram avaliados o aporte dos seguintes resíduos da agroindústria canavieira: i) resíduos vegetais da colheita da cana-de-açúcar, a palhada; ii) restos de cana queimada; iii) cinzas da cana e iv) torta de filtro, um subproduto do processo de extração do açúcar e do álcool em diferentes doses. Na agroindústria da cana a incorporação destes resíduos no solo é comum, como via de descarte desses subprodutos, já que esta é uma saída relativamente simples e barata. Entretanto, não há muitos estudos a respeito dos efeitos para a matéria orgânica do solo nesse tipo de prática (Abbruzzini, 2011).

**MATERIAL E MÉTODOS:** O estudo feito na área experimental 1, solo com adição de resíduo de cana queimada e palhada, foi conduzido em uma fazenda de produção comercial de cana-de-açúcar (SP81-3250), localizada na cidade de Mococa, SP. O solo foi classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo, sem mudança es-

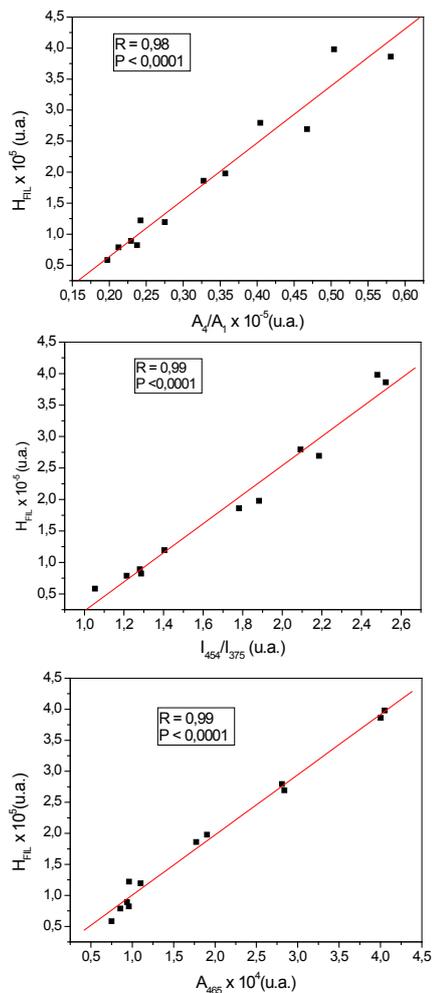
trutural abrupta (Embrapa, 2006), apresentando teor de areia de  $67,5 \text{ g kg}^{-1}$ , silte de  $17,6 \text{ g kg}^{-1}$  e argila de  $14,8 \text{ g kg}^{-1}$ . A região do experimento foi composta de solos pertencentes a dois talhões vizinhos com diferentes históricos de manejo: Cana Crua (CC), com histórico de cinco anos de colheita mecanizada com resíduos da cultura deixado sobre a superfície do solo; Cana Queimada (CQ), com histórico de cinco anos de queima e colheita manual da cultura. As áreas experimentais de CC e CQ foram compostas por sete linhas de plantio, com 1,5 m de espaçamento entre as linhas e 12 m de comprimento. O período da safra em que fizemos o experimento foi aproximadamente um mês depois do plantio da cana reformada (plantio novo), e não havia resíduo de palhada ou cinza depositada sobre o solo, aproximadamente 8 meses depois do corte da cana e queima. Realizamos coleta de solo em 6 profundidades [0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-50, 50-80 cm]. Na área experimental 2, solo com adição de resíduo de cinzas e torta de filtro, o estudo foi conduzido no município de Itajobi-SP em Latossolo Vermelho-Amarelo, apresentando teor de argila de  $20 \text{ g kg}^{-1}$ . Os tratamentos constituíram da aplicação ao solo de doses (0, 5, 10, 20 e  $40 \text{ Mg ha}^{-1}$  para base seca) de cinza de bagaço de cana-de-açúcar, e torta de filtro, e foram aplicadas em cobertura na linha da cultura. A aplicação em cobertura foi realizada em cana-soca de 2º corte. A aplicação em cobertura na linha da soqueira ocorreu em 03/11/2011. Os tratamentos culturais (adubação, controle de daninhas) seguiram recomendações técnicas para a cultura. As parcelas experimentais foram constituídas por oito linhas da cultura de 15 metros de comprimento, espaçadas de 1,5 m, ( $15 \times 12$  metros), totalizando  $180 \text{ m}^2$ . A parcela útil foi constituída por quatro linhas centrais de 10 metros de cada parcela. O experimento foi implantado seguindo delineamento experimental em blocos inteiramente casualizados, com cinco tratamentos e quatro repetições, totalizando vinte parcelas para cana-soca. Após a colheita da cana-de-açúcar foram coletadas seis sub-amostras de terra por parcela, com utilização de trado tipo holandês, para compor uma amostra composta por tratamento, nas profundidades de 0-10 e 10-20 cm. Nos dois experimentos para análises dos solos em laboratório, as amostras coletadas foram secas ao ar, destorroadas e passadas na peneira de 2 mm de abertura de malha, produzindo a terra fina seca ao ar. Em seguida parte dessas amostras foram moídas e passadas em peneira

de 100 mesh para análise elementar e análises espectroscópicas de fluorescência induzida por laser (FIL) e fluorescência de UV-Vis.

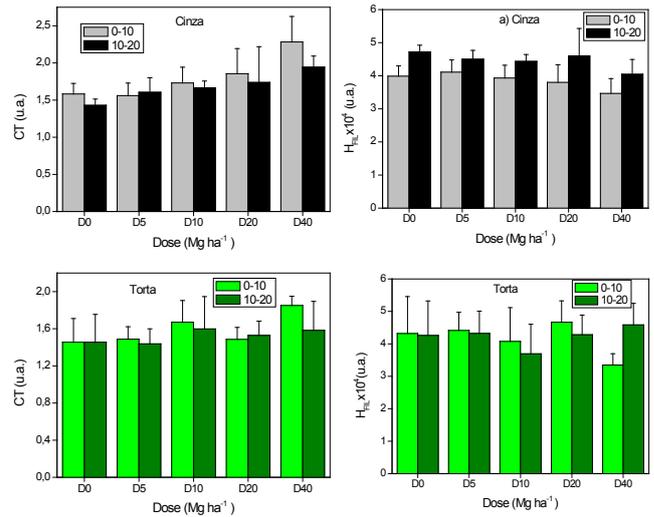
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Como podemos observar na Figura 1 houve uma redução na quantidade de carbono total (CT) com a profundidade do solo nos dois manejos do experimento 1, e um aumento do índice de humificação  $H_{\text{FIL}}$  (Milori *et al.*, 2006), fato que é esperado dado o tipo de solo estudado. No teste estatístico ANOVA somente na superfície houve diferença nas médias de CT e  $H_{\text{FIL}}$ , com nível de significância de 5%. A porcentagem de carbono total na superfície da CQ foi aproximadamente 39% maior que na CC. Como não temos uma área de referência não é possível concluir se o carbono da área de CQ aumentou ou se foi o da área de CC que diminuiu. Há duas hipóteses possíveis para justificar este comportamento: a presença de cinzas na superfície de CQ elevou seu carbono total, ou a presença de material orgânico fresco no solo está levando a ocorrência de efeito *priming* (Fontaine *et al.*, 2007). Na Figura 2 temos as correlações entre os índices de humificação do solo inteiro  $H_{\text{FIL}}$  e os adquiridos através de espectroscopia de fluorescência do ácido húmico obtidos pelas diferentes metodologias, Zsolnay *et al.* (1999), Kalbitz *et al.* (1999) e Milori *et al.* (2002). As correlações foram significativas, com  $R \geq 0,98$  e  $P < 0,0001$ . Os resultados obtidos no experimento 2 estão ilustrados na Figura 3. Pode-se observar que somente na superfície (0 - 10 cm) houve um aumento significativo da quantidade de CT com a adição de cinzas para a dosagem de  $40 \text{ Mg ha}^{-1}$  (D40). Na profundidade de 10 a 20 cm temos diferença estatística em relação a dosagem zero (D0) para a adição de 10 e  $40 \text{ Mg ha}^{-1}$  (D10 e D40 respectivamente). Segundo o índice de humificação do solo inteiro,  $H_{\text{FIL}}$ , a estrutura molecular do carbono sequestrado em D40 de cinzas, apresenta uma forma estrutural mais alifática, pois a fluorescência total do solo diminuiu. Fizemos o cálculo do aporte de carbono no solo considerando a massa de carbono adicionada pelas cinzas em  $40 \text{ Mg ha}^{-1}$  nas duas profundidades, e o solo sequestrou todo o carbono adicionado e ainda estimulou o aporte de mais carbono ao solo. Portanto, possivelmente este aporte deve ser o responsável pela redução da humificação da MOS. Para a torta de filtro não vemos mudança efetiva de carbono no solo nas diferentes doses e nem  $H_{\text{FIL}}$ . Isto significa que parte do carbono aportado foi mineralizado.



**Figura 1.** Carbono total (CT) e índice de humificação da MOS ( $H_{FIL}$ ), em diferentes profundidades, segundo o manejo de cana crua e queimada.



**Figura 2.** Correlação dos índices de humificação de solo inteiro, sem tratamento químico prévio,  $H_{FIL}$  proposto por Milori *et al.* (2006), e os índices de humificação dos ácidos húmicos do solo medidos por espectroscopia de fluorescência UV-Vis utilizando as metodologias de Zsolnay *et al.* (1999) ( $A_4/A_1$ ), Kalbitz *et al.* (1999) ( $I_{454}/I_{375}$ ) e Milori *et al.* (2002) ( $A_{465}$ ).



**Figura 3.** Carbono total (CT) e índice de humificação da MOS ( $H_{FIL}$ ), em diferentes doses (D0, D5, D10, D20 e D40) de resíduo de cinza (a) e torta de filtro (b) nas profundidade de 0 a 10 e 10 a 20 cm.

**CONCLUSÕES:** A técnica de fluorescência induzida por laser (FIL) para análise de solo inteiro refletiu de maneira satisfatória as características da MOS, tendo alta correlação com as metodologias, bem estabelecidas na literatura, que medem os índices de humificação dos ácidos húmicos do solo por espectroscopia de fluorescência UV-Vis. Tais resultados apontam que a principal vantagem da espectroscopia de FIL é uma análise rápida, sem a necessidade de fracionamento químico, permitindo estudar a MOS o mais próximo possível de suas condições naturais (Santos, 2006) e com portabilidade para ser levada a campo. No aspecto agrônomo concluímos no experimento 1 que o manejo de CQ parece mais eficiente no sequestro de carbono no solo, pois apresenta em torno de 39% a mais de C do que o manejo da CC. No índice de humificação da MOS,  $H_{FIL}$ , a CC apresentou mais humificação na superfície do que a CQ. Para o experimento 2 de adição de cinzas e torta de filtro, o solo sob adição de 40 Mg ha<sup>-1</sup> de cinzas sequestrou todo o carbono adicionado e estimulou o aporte de mais carbono ao solo. Segundo o índice de humificação do solo inteiro,  $H_{FIL}$ , a estrutura molecular do carbono sequestrado apresenta uma forma estrutural mais alifática, portanto se trata de um carbono mais lábil que deve ser resultado de uma melhora das condições de crescimento da cultura e aumento do sistema radicular das plantas. Para a torta de filtro não vemos mudança efetiva de carbono no solo nas diferentes doses, porém o carbono fresco acrescentado pode ter estimulado a biota local de tal forma que eles degradaram o material da torta não deixando que

o solo o incorporasse. Neste caso, existe uma grande probabilidade de ocorrência do efeito *priming* (Fontaine *et al.*, 2007) sendo este um fator de risco a diminuição do estoque de carbono no solo. Sob este ponto de vista, no experimento 1 a CC também apresentou um aumento a humificação da MOS na superfície e um valor menor de carbono do solo quando comparado ao manejo de CQ. Assim concluímos, que o manejo de adição de resíduo de cinzas no solo é mais favorável a incorporação de carbono no solo.

**AGRADECIMENTOS:** CAPES, FAPESP, Instituto de Física de São Carlos, Embrapa Instrumentação

## REFERÊNCIAS

ABBRUZZINI, T. **Qualidade e quantidade da matéria orgânica do solo em cultivo convencional e orgânico de cana-de-açúcar.** 2011. 93 f. Dissertação (Mestre em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

EMBRAPA SOLOS, **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Rio de Janeiro, 2006.

FONTAINE, S. et al. **Stability of organic carbon in deep soil layers controlled by fresh carbon supply.** *Nature*. 450 2007.

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

LAL, R. **Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security.** *Science*. 304: 1623-1627 p. 2004.

MILORI, D. M. B. P. et al. **Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy.** 2006. 57-63 (70). Soil Science Society of American Journal,

MILORI, D. M. B. P. et al. **Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy.** *Soil Science*. 11: 739-749 p. 2002.

ZSOLNAY, A. et al. **Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying.** *Chemosphere*. 38: 45-50 p. 1999.

## EXPERIMENTOS EM QUÍMICA DO SOLO: UMA ABORDAGEM INTERDISCIPLINAR NO ENSINO SUPERIOR

RAMOM RACHIDE NUNES<sup>1</sup>, FERNANDA BENETTI<sup>2</sup>, LÍVIA BOTACINI FAVORETTO PIGATIN<sup>3</sup>, LILIAN FERNANDA DE ALMEIDA MARTELLI<sup>4</sup>, MARIA OLÍMPIA OLIVEIRA REZENDE<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Pós-graduando, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, rachide@iqsc.usp.br; <sup>2</sup>Pós-graduanda, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, fernandabenetti@bol.com.br; <sup>3</sup>Pós-graduanda, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, liviafavoretto@yahoo.com.br; <sup>4</sup>Pós-graduanda, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, licaquimica@yahoo.com.br; <sup>5</sup>Pesquisadora, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, mariaorezende@iqsc.usp.br

**RESUMO:** Neste trabalho, desenvolveu-se uma atividade didática de forma interdisciplinar, abordando os conceitos das grandes áreas da química a fim de caracterizar amostras de sedimentos presentes em uma paisagem de degradação ambiental, isolando a matéria orgânica, os ácidos húmicos e avaliando seu grau de humificação por meio de técnicas espectroscópicas, como forma de promover uma aprendizagem significativa. A fim de verificar a visão dos alunos acerca do ensino de química e sua interdisciplinaridade, foram aplicados questionários utilizando o *método Survey* de entrevista. Foram aplicados dois questionários, um no início e outro ao findar a atividade prática. Os resultados indicaram que a atividade proposta permitiu a articulação dos conhecimentos teóricos construídos isoladamente nas disciplinas das grandes áreas da química, em um ambiente amplo em que os conceitos abordados foram observados, analisados e entendidos como fatos conectados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ensino de química, Ácidos húmicos, Sedimentos

**INTRODUÇÃO:** A relação do ser humano com o meio ambiente nas sociedades modernas ocorre a partir da concepção da natureza como dádiva: a natureza é provedora e encontra-se disponível para usufruto da humanidade. Em uma perspectiva histórica, a relação com o meio-ambiente, baseada nessa concepção, promoveu a degradação dos recursos naturais em uma escala suportável, até o advento da Revolução Industrial, que introduziu um modelo de produção baseado no uso intensivo de energia fóssil, na super-exploração dos recursos naturais e no uso do ar, água e solo como depósito de rejeitos.<sup>[1]</sup> Entre os recursos naturais se destacam os solos. O solo tem importância fundamental nos ciclos da natureza, participando da maioria das atividades que ocor-

rem no planeta. Além de ser o principal substrato para a agricultura, o solo também é suporte para estradas e para construções civis, sendo muitas vezes utilizado indevidamente como depósito de resíduos.<sup>[2]</sup> Devido a isso, no tocante ao ensino de química, o solo seria uma boa amostra a se analisar, uma vez que faz parte do cotidiano e vida dos estudantes. Por ser de constituição complexa, o estudo dos solos permite um estudo amplo que passa por todas as grandes áreas da química: analítica, inorgânica, orgânica, bioquímica e físico-química. Assim, os constituintes dos solos, suas características e propriedades nos abrem um leque de possibilidades para o estudo interdisciplinar em química, a partir do recurso solo. Neste trabalho, aplicou-se uma atividade didática a fim de caracterizar amostras de sedimentos presentes em uma paisagem de degradação ambiental, isolando a matéria orgânica, os ácidos húmicos e, por meio de técnicas espectroscópicas, determinou-se seu grau de humificação. Buscou-se desenvolver esta atividade didática de forma interdisciplinar, abordando os conceitos das grandes áreas da química no decorrer da prática.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Prática de ensino: caracterização e análises dos sedimentos - A atividade prática foi proposta aos estudantes da disciplina 'SQM0443 - Recurso Solo: Propriedades e Usos', curso oferecido aos alunos do 4º ano do curso de bacharelado em química da Universidade de São Paulo (USP) – Instituto de Química de São Carlos (IQSC). Para realização das atividades, os 15 alunos foram divididos em três grupos. Cada grupo recebeu uma amostra de sedimento desconhecida, rotulada apenas pelas letras A, B e C. Abordando a temática ambiental, cada amostra era referente a um uso dado ao solo em três regiões distintas, porém confluentes, duas destas eram locais de visível

degradação ambiental (áreas destinadas ao uso agrícola ou pecuário) e outra de referência (área de preservação ambiental). Os sedimentos foram caracterizados para posterior identificação das amostras desconhecidas. Ao final das práticas, os alunos apresentaram um relatório com os resultados e discussão dos dados. Os dados obtidos por cada os grupos foram compartilhados com os demais. Assim, cada grupo pode inferir e classificar sua amostra e a dos demais grupos.

**Análise dos sedimentos** - As amostras de sedimento foram coletadas em corpos d'água lânticos distribuídos em três ambientes distintos ao longo de um gradiente de degradação ambiental. A região onde foram realizadas as amostragem pertence ao entorno da cidade de Luís Antônio, estado de São Paulo (SP), Brasil. As amostras foram nomeadas em função do uso dado ao solo: área agrícola, área pecuária e área de preservação ambiental. Para determinação dos teores de matéria orgânica e de carbono orgânico total utilizaram-se as metodologias propostas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).<sup>[3]</sup> Para extração e purificação dos ácidos húmicos seguiu-se a metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Este método se baseia na diferença de solubilidade das substâncias húmicas em solução aquosa com pH controlado. Estas análises foram realizadas em triplicata para análise estatística (média, desvio padrão e teste *t de student*). Os experimentos de FTIR foram realizados para obtenção de informações sobre a composição dos grupos funcionais presentes na estrutura dos ácidos húmicos. As análises espectroscópicas na região do visível e de fluorescência indicaram o grau de humificação dos sedimentos analisados. Por meio da espectroscopia de fluorescência foram analisadas duas metodologias distintas, os métodos Milori<sup>[4]</sup> e Kalbitz<sup>[5]</sup>. Para realização dos experimentos seguiu-se os seguinte passos: *Estudo da interdisciplinaridade a partir da prática* - A partir da atividade prática, focou-se no estudo da interdisciplinaridade no ensino de química. Buscou-se associar os procedimentos utilizados em cada análise aos conhecimentos adquiridos nas disciplinas das grandes áreas da química: analítica, orgânica, inorgânica, físico-química e bioquímica. A fim de verificar a visão dos alunos acerca do ensino de química e sua interdisciplinaridade, foram aplicados questionários utilizando o *método Survey* de entrevista. Foram aplicados dois questionários, um no início e outro ao findar a atividade prática.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Caracterização dos sedimentos - Os resultados reportados foram aqueles encontrados e discutidos pelos próprios alunos. Para comparação dos resultados obtidos na caracterização dos sedimentos (Tabela 1), foi utilizado como ferramenta estatística o teste *t de Student* com 99,9% de confiabilidade e 4 g.l.

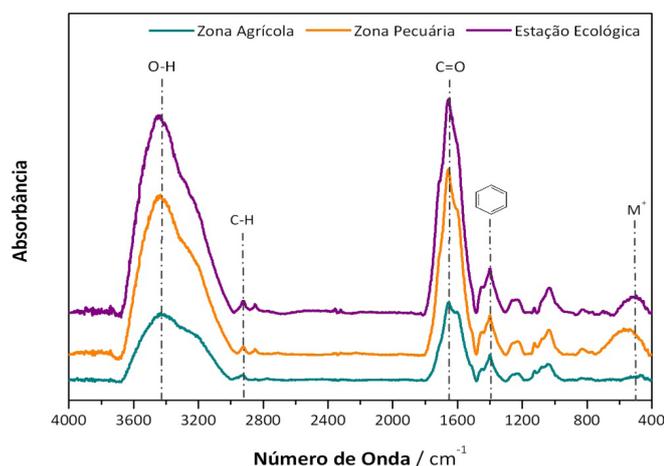
**Tabela 1.** Resultados das caracterização das amostras de sedimentos.

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Matéria orgânica (MO) / %	8,37 ± 0,13	10,72 ± 0,12	16,12 ± 0,21
TOC / g kg <sup>-1</sup>	2,57 ± 0,15	3,14 ± 0,04	3,00 ± 0,12
Ácidos húmicos (AH) / %	4,00 ± 0,02	4,54 ± 0,1	3,50 ± 0,01

Analisando os teores de matéria orgânica (MO), os sedimentos da amostra C apresentaram diferença significativa se comparado às demais amostras (60% de diferença em comparação a amostra B e 100% para amostra A). A amostra A apresentou um teor menor de matéria orgânica (8,37%), porém esta diferença é insignificante se comparado ao teor da amostra B (10,72%). Analisando os teores de carbono orgânico total (TOC), nenhuma das amostras apresentou diferenças significativas entre si. Analisando os intervalos de confiança, os sedimentos das amostras B e C confluíram seus resultados. A amostra A apresentou menor teor de TOC. Os teores dos ácidos húmicos não apresentaram diferenças significativas na comparação entre as três amostras de sedimento analisadas. As diferenças entre os teores de matéria orgânica e dos ácidos húmicos foram discutidas e interpretadas em função dos diferentes graus de humificação. Embora a amostra A possua um maior teor de matéria orgânica, provavelmente esta é pouco humificada, o que implica no menor teor de ácido húmico. A partir destas informações e interpretações os alunos puderam iniciar a discussão sobre qual amostra seria aquela destinada a agricultura, pecuária ou área de preservação ambiental. Em resumo, a atividade agrícola e pecuária alteraram as propriedades e características químicas dos sedimentos inseridos em uma paisagem sob manejo e ação antrópica. Em geral, o parâmetro mais relevante foi e o teor de matéria orgânica dos sedimentos, presente em maior quantidade nos sedimentos da amostra C. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) - Comparando os espectros das três amostras de sedimentos analisadas (Figura 1), aparentemente todos apresentaram uma composição semelhante. Abaixo, encontra-se uma relação das principais bandas classificadas pelos estudantes (Tabela 2).<sup>[6-8]</sup>

**Tabela 2.** Grupos químicos caracterizados via espectroscopia na região do infravermelho.

Comprimento de Onda / $\text{cm}^{-1}$	Grupo químicos característico
3600 - 3070	Estiramento OH presentes em grande quantidade na matéria orgânica e na estrutura dos ácidos húmicos.
1700	Vibrações da ligação dupla entre os átomos de carbono e oxigênio pertencentes às cetonas, quinonas e grupos carboxílicos.
2918 - 2925	Vibração assimétrica de grupos metileno e metil (evidenciam a presença de cadeias alifáticas na estrutura dos ácidos húmicos).
1456	Deformação angular das ligações C-H dos grupos $\text{CH}_2$ e $\text{CH}_3$ alifáticos.
1450 - 1500	Vibrações dos núcleos aromáticos (ligações duplas entre carbonos).
~ 500	Banda geralmente atribuída à presença de impurezas minerais presentes na estrutura dos ácidos húmicos.



**Figura 1.** Espectros de FTIR dos ácidos húmicos analisados.

**Determinação do grau de humificação** - A Tabela 3 apresenta os graus de humificação obtidos para os três métodos aplicados:

**Tabela 3.** Grau de humificação determinados para as amostras de sedimento utilizando os métodos UV e EF (Milori e Kalbitz)

	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Método UV	4,65 ± 0,64	5,23 ± 0,53	5,04 ± 0,23
Método Milori	(37,07 ± 1,80).10 <sup>3</sup>	(26,13 ± 1,22).10 <sup>3</sup>	(25,98 ± 1,01).10 <sup>3</sup>
Método Kalbitz	2,19 ± 0,10	1,64 ± 0,29	1,79 ± 0,05

Analisando os resultados obtidos via método Milori, a emissão da amostra A é visivelmente maior em comparação às demais, as quais se sobrepõem. Analisando seus graus de humificação, as amostras B e C não apresentaram valores com diferenças significativas, já a amostra A se diferenciou de ambas as demais. Esta diferença foi de aproximadamente 30%. A mesma ten-

dência dos resultados obtidos pelo método Milori foi observada nos resultados obtidos via método Kalbitz. Os graus de humificação foram condizentes àqueles alcançados por meio do método Milori. Os valores calculados para as amostras B e C não apresentaram diferenças significativas. A amostra A se diferenciou de ambas as demais. A diferença entre os graus de humificação foi de aproximadamente 20%. Identificação das amostras de sedimentos desconhecidas - Previamente, os alunos fizeram um levantamento bibliográfico sobre o impacto dos diferentes tipos de manejo do solo para as atividades agrícola e pecuária nas características e propriedades do solo e sedimentos. Os sedimentos coletadas na área de preservação ambiental foram considerados amostras de referência. Por ser uma área minimamente afetada, espera-se que este ambiente esteja preservado e minimamente alterado. A partir das transformações sofridas em decorrência da ação antrópica pode-se indicar qual amostra deveu-se a outro referido uso: área agrícola ou pecuária. Como resultado os alunos chegaram a seguinte conclusão:

Amostra A: Área de preservação ambiental

Amostra B: Área agrícola

Amostra C: Área pecuária

Para inferir quanto ao uso do solo dado à amostra A, a principal justificativa foi, principalmente, a pequena reposição de matéria orgânica no solo, o que se justifica pelo baixo teor de biomassa do cerrado enquanto bioma. Por ser pouco reposta, esta matéria orgânica possui maior tempo de residência sobre a cobertura do solo, o qual não é manejado. Assim, as condições para o processo de humificação são favorecidas em função do tempo. Neste sentido, a amostra A possui menor teor de matéria orgânica porém, em termos de humificação, esta é bem mais recalcitrante ou estabilizada. Para inferir quanto às demais amostras, partiu-se da comparação entre as atividades agrícola e pecuária e a taxa de reposição de matéria orgânica na cobertura do solo. Considerando que esta reposição é bem intensa na atividade pecuária, considerou-se esta como sendo a amostra C. Além de ter maior teor de matéria orgânica, esta é a menos humificada. Assim, resta à amostra B a atividade agrícola, condizendo com as considerações feitas na conclusão desta atividade. Estudo da interdisciplinaridade no ensino de química - Para realização deste estudo, inicialmente foram aplicados questionários para

indagar aos alunos quanto à visão destes sobre o ensino de química no tocante a interdisciplinaridade. As respostas apresentadas foram contabilizadas e estão apresentadas abaixo (Figura 2).



Figura 2. Respostas obtidas nos questionários aplicados para avaliação do estudo interdisciplinar realizado.

**CONCLUSÕES:** Em virtude dos resultados apresentados, pode-se concluir que a atividade didática/prática proposta aos alunos da graduação em química (turma de Recurso Solo: Propriedades e Usos), foi enriquecedora e proveitosa, contribuindo para a aprendizagem significativa no que diz respeito aos conceitos teóricos e práticos envolvidos na execução da prática, bem como a utilização das técnicas espectroscópicas (UV-Vis, EF e FTIR) aplicadas à análise de amostras reais. Os questionários aplicados segundo o método *Survey* indicaram que a atividade proposta permitiu a articulação dos conhecimentos teó-

ricos construídos isoladamente nas disciplinas das grandes áreas da química, em um ambiente amplo em que os conceitos abordados foram observados, analisados e entendidos como fatos conectados.

**AGRADECIMENTOS:** Ao Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE) pelas bolsas concedidas aos autores e aos estudantes voluntários da Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos. Ao professor Dr. Luís César Schiesari (EACH – USP) por ceder as amostras de sedimentos utilizadas neste estudo.

## REFERÊNCIAS

- [1] Muggler, C. C.; Pinto Sobrinho, F. A.; Machado, V. A. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*. 2006, 30, 733.
- [2] Landgraf, M. D.; Messias, R. A.; Rezende, M. O. O.; *A importância ambiental da vermicompostagem: vantagens e aplicações*, RiMa: São Carlos, 2005.
- [3] Nogueira, A. R.; Souza, G. B; *Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos*, EMBRAPA Pecuária Sudeste: São Carlos, 2005.
- [4] Milori, D. M.; Martin-Neto, L.; Bayer, C.; Milniczuk, J.; Bagnato, V. S.; *Soil Sci*. 2002, 167, 739.
- [5] Kalbitz, K.; Geyer, W.; Geyer, S.; *Biogeochemistry*. 1999, 47, 219.
- [6] Hayes, M. H.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L.; Swift, R. S.; *Humic substances II: in search of structure*, John Wiley & Sons: New York, 1989.
- [7] Canellas, L. P.; Santos, G. A.; Rumjanek, V. M.; Moraes, A. A.; Guridi, F.; *Pesqui. Agropecu. Bras*. 2001, 36, 1529.
- [8] Polak, J.; Sulkowski, W. W.; Bartoszek, M.; Papiez, W. *J. Mol. Struc*. 2005, 744, 983.

## POLISSACARÍDEOS EM SOLOS DE DIFERENTES TEXTURAS INCUBADOS COM RESÍDUOS CULTURAIS

RODRIGO NOGUEIRA DE SOUSA<sup>1</sup>, HENRIQUE JOSÉ GUIMARÃES MOREIRA MALUF<sup>3</sup>, LUCAS DE OLIVEIRA G. SILVA<sup>2</sup> EMANUELLE MERCÊS BARROS SOARES<sup>4</sup> & IVO RIBEIRO DA SILVA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Graduando em Agronomia pela UFV, Bolsista de Iniciação científica FUNARBIC/UFV, AV. P.H Rolfs, Viçosa, MG, CEP 36570-000, rodrigoagroufv@gmail.com; <sup>2</sup>Graduando em Agronomia pela UFV, Estagiário no DPS/UFV AV. P.H Rolfs, Viçosa, MG, CEP 36570-000; <sup>3</sup>Mestrando em Solos e Nutrição de Plantas pela UFV, AV. P.H Rolfs, Viçosa, MG, CEP 36570-000; <sup>4</sup>Professora Adjunta do DPS/UFV, AV. P.H Rolfs, Viçosa, MG, CEP 36570-000; <sup>5</sup>Professor Adjunto do DPS/UFV, AV. P.H Rolfs, Viçosa, MG, CEP 36570-000

**RESUMO:** O solo pode ser dreno de CO<sub>2</sub>, uma vez que pode armazenar grandes quantidades de Matéria Orgânica do Solo (MOS). A quantidade e a qualidade da MOS depende de mecanismos bioquímicos, químicos e físicos. Compostos como carboidratos, de grande labilidade, podem ser protegidos química e fisicamente nos solos da degradação microbiana. Desta forma o objetivo deste estudo foi avaliar os teores de polissacarídeos no solo, após 170 dias da adição de diferentes resíduos culturais. Os tratamentos foram definidos por um fatorial 6 x 4 sendo: 1. Quatro resíduos agrícolas, Milho, Braquiária, Feijão, Estilosantes Mineirão, controle positivo (sem resíduos e com fertilização mineral) e testemunha sem resíduos e sem fertilização; 2. Quatro gradientes de textura. Observou-se independente do tipo de resíduo, aumento no teor de Polissacarídeo Total do solo (PTS) com o aumento da porcentagem de argila no solo. Dentre os resíduos adicionados ao solo, o resíduo de braquiária resultou em maior teor de PTS.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carboidrato, resíduos, decomposição.

**INTRODUÇÃO:** Atualmente o conteúdo global de carbono Orgânico estimado é de aproximadamente 2344 Gt nos primeiros 3 metros do solo ou de 1500 Gt para o primeiro metro de solo ou ainda 615 Gt nos primeiros 20 cm de solo (Jobbágy and Jackson, 2000; Guo and Gifford, 2002) constituindo assim o solo um importante reservatório de C. O estoque de matéria orgânica do solo (MOS) depende inicialmente da intensidade dos processos de adição de resíduos vegetais e da consequente decomposição destes compostos orgânicos, e numa segunda fase da estabilização bioquímica, química e física da MOS. Os compostos de carboidratos têm como origem a celulose e outros compostos de origem vegetal, e ainda a lise celular de microrganismos que apresentam carboidratos com funções metabólicas e

estruturais (Nelson & Cox, 2000). Os carboidratos representam aproximadamente um quarto da MOS (Oades et al. 1978), e assumem importância durante os processos de decomposição dos resíduos, além de contribuir para frações húmicas. Estudos demonstraram que durante poucos dias de decomposição dos materiais orgânicos, os carboidratos solúveis são decompostos prontamente juntos com os componentes ricos em N e determinam a velocidade inicial de decomposição dos resíduos vegetais (Gunnarsson; Marstorp, 2002; Bertrand et al., ). Esses autores observaram ainda que diferentes resíduos de culturas contribuíram de formas diferenciadas para os teores de carboidratos no solo. Desta forma o objetivo deste estudo foi avaliar os teores de polissacarídeos em solos de textura diferenciada, após 170 dias da adição de diferentes resíduos culturais.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento consistiu na incubação de resíduos agrícolas em solos com gradiente textural por 170 dias. Os tratamentos foram definidos por um fatorial 6 x 4 sendo, quatro resíduos agrícolas: Milho (*Zea mays* L.); Braquiária (*Brachiaria ruziziensis*); Feijão comum (*Phaseolus vulgaris* L.); Estilosantes cv. mineirão (*Stylosanthes guianensis* Aublet), controle positivo (sem resíduos e com fertilização mineral) e testemunha sem resíduos e sem fertilização e quatro gradientes textural. O experimento foi montado em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. Para constituir os quatro diferentes tipos de textura do solo foi utilizado um solo com classificação muito argilosa (62%), e com base nos resultados das análises granulométricas foi adicionado areia peneirada, em peneira com malha de 1 mm, em diferentes proporções, formando os outros três tipos de solos enquadrando nas classes de textura, argilosa (46%), média (26,7%) e arenosa (14,4%), de acordo com classes apresentadas pela Embrapa (2006). Foi realizada a caracterização bioquímica dos resíduos: Extrativos em água e acetona (ABTCP, 1974),

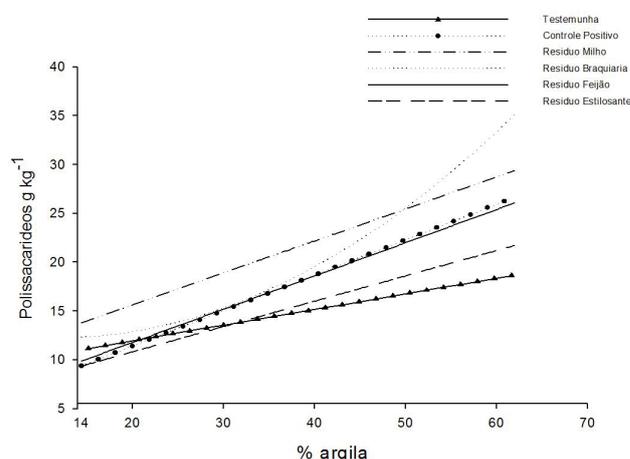
holocelulose (Kurschner & Hoffer, 1979) e lignina (TAPPI, 1969). Os solos foram secados ao ar e peneirados, em peneira com malha de 2 mm. Os solos foram incubados em recipientes de polietileno com tampa, com capacidade de 500 g, e preenchido com 130 g de solo seco, com umidade corrigida a 80 % da capacidade de campo. Os resíduos foram fragmentados em partículas de 1 a 2 cm, e distribuídos em toda a área dos recipientes. A quantidade de resíduo adicionada foi de acordo com a proporção de matéria seca por hectare encontrada no campo. Foram realizadas extrações de polissacarídeos Total do solo (PTS) por hidrólise ácida (2 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12 mol L<sup>-1</sup>), com posterior dosagem em espectrofotômetro UV-VIS (490 nm) (Lowe, 1993). Os dados foram submetidos à análise de variância. Comparou-se, pelo teste tukey a 5 %, utilizando-se o programa estatístico SISVAR. Foram ajustadas equações de regressão para o estoque de Polissacarídeos ao longo da textura do solo utilizando o programa estatístico STATISTICA 7.0, adotando-se nível de 5% de significância.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Independente do tipo de resíduo incubado ao solo houve aumento no teor de PTS com o aumento da porcentagem de argila no solo (Figura 1), possivelmente devido a proteção química/coloidal fornecida pela fração mineral (Christensen et al, 1996), possibilitando uma maior estabilização do C no solo. No geral a decomposição de resíduo de braquiária no solo resultou em maior teor de PTS com o aumento do teor de argila em relação aos demais resíduos (Figura 2), seguido da outra gramínea, milho, evidenciando maior contribuição de polissacarídeos ao solo por gramíneas, em relação às leguminosas (Figura 2). O Milho apresenta menor teor de N, dentre todos os resíduos, e maior relação C/N evidenciando menor disponibilidade de N para microrganismos (Tabela 1), o que pode estar limitando seu crescimento e proporcionando menor ataque dos mesmos aos compostos orgânicos, remanescendo mais PTS advindo dos resíduos de milho, uma vez que N é reconhecido como fator limitante para o crescimento e atividade microbiana durante a decomposição de resíduos no solo (Giacomini, 2005). Os resíduos de estilosante apresentaram maiores teores de N, e as menores relações C/N, fator este que pode estar contribuindo para maior atividade microbiana e logo maior ataque aos resíduos orgânicos, degradando os polissacarídeos disponíveis, apresentando menores PTS com os resíduos de estilosante.

**Tabela 1.** Caracterização bioquímica dos resíduos

Resíduo	Extrativos Solúveis		Holocelulose <sup>(2)</sup> dag kg <sup>-1</sup>	Lignina <sup>(3)</sup>	C	N	C/N
	Água	Acetona <sup>(1)</sup>					
Milho	9,35	1,2	28,8	11,32	44,91	0,5	89,82
Braquiária	26,81	2,68	31,12	16,63	44,04	1,47	29,96
Feijão	10,56	1,07	35,29	17,19	43,07	1,38	31,21
Estilosantes	14,26	3,23	33,28	19,31	46,99	2,41	19,5

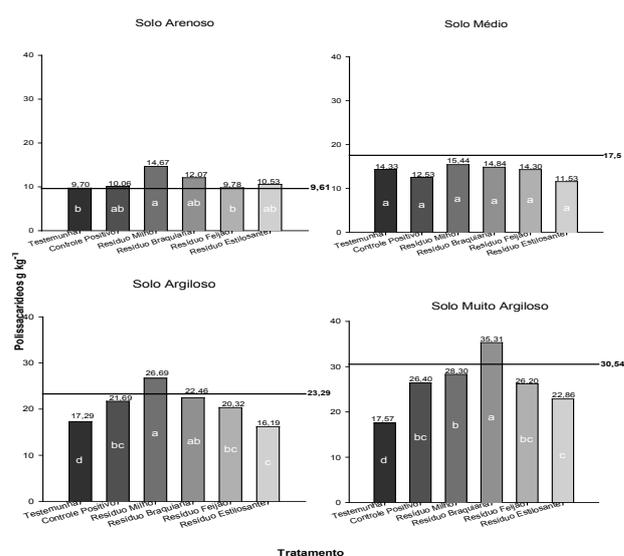
Taxa de recuperação: Milho – 51,10 %, Braquiária – 77,25 %, Feijão – 64,11 % e Estilosantes – 70,08 %.<sup>1</sup> ABTCP (1974).<sup>2</sup> Kurschner & Hoffer (1979).<sup>3</sup> TAPPI (1969).<sup>4</sup> R. Jurisic Grubisic (2005).



**Figura 1.** Teores de polissacarídeos totais no solo (PTS) em função do teor de argila quando foi adicionado resíduos de milho, braquiária, feijão, controle positivo (sem resíduos e com fertilização mineral) e testemunha sem resíduos e sem fertilização.

Tratamento	Equação ajustada	r <sup>2</sup>
Testemunha	$\hat{y} = 8,75 + 0,16 * \text{argila}$	0,84
Controle positivo	$\hat{y} = 4,16 + 0,36 * \text{argila}$	0,96
Milho	$\hat{y} = 9,05 + 0,32 * \text{argila}$	0,72
Braquiária	$\hat{y} = 11,96 - 0,12x + 0,004 * \text{argila}^2$	0,93
Feijão	$\hat{y} = 4,96 + 0,34 * \text{argila}$	0,93
Estilosante	$\hat{y} = 5,61 + 0,25 * \text{argila}$	0,90

\*Significativo a 5 % de significância para o teste F.



**Figura 2.** Teores de polissacarídeos totais no solo (PTS) em solos com diferentes texturas incubados por 170 dias com resíduos de milho, braquiária, feijão, estilosante, controle positivo (sem resíduos e com fertilização mineral) e testemunha sem resíduos e sem fertilização. Letras iguais não diferem estatisticamente entre si pelo teste de tukey a 5% de significância.

**CONCLUSÕES:** O aumento do teor de argila propicia maiores acúmulos de polissacarídeos nos solos. Os solos que receberam resíduos de milho apresentaram maiores contribuições para os polissacarídeos do solo em relação à braquiária, estilosante e feijão nos solos argilosos e muito argilosos.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem À FAPEMIG, ao grupo NUTREE e a Universidade Federal de Viçosa pelo apoio institucional e financeiro.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL – ABTCP. Normas técnicas ABCP. São Paulo: ABTCP, 1974.

BERTRAND, I. et al. C an the biochemical features and histology of wheat residues explain their decomposition in soil? *Plant and Soil*, Amsterdam, v. 281, n. 1-2, p. 291-307, mar.2006. *Biol.* 8, 345–360.

CHRISTENSEN, B.T. Carbon in primary and secondary organo-mineral complexes.

CARTER, M.R.; STEWART, B.A. (Ed.). *Structure and organic matter storage in agricultural soil*, Boca Raton: CRC, 1996. p.97-165. (*Advances in soil Science*).

GIACOMINI, S. J. Avaliação e modelização da dinâmica de carbono e nitrogênio em solo com o uso de dejetos de suínos. 2005. 247 f. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Santa Maria.

GUNNARSSON, S., MARSTORP, H. Carbohydrate composition of plant materials determines N mineralisation. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 62, n. 2, p.175-183, feb. 2002

Guo, L.B., Gifford, R.M., 2002. Soil carbon stocks and land use change. *Global Change its relation to climate and vegetation*. *Ecol. Appl.* 10, 423–436.

Jobbágy, E.G., Jackson, R.B., 2000. The vertical distribution of soil organic carbon and

JURISIC GRUBESIC, R., VUKOVIC, J., KREMER, D., VLADIMIR-KNEZEVIC, S. Spectrophotometric method for polyphenol analysis: Prevalidation and application on *Plantago L.* species. *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis* 39: 837–842. 2005.

KURSCHNER, K.; HOFFER, A. *Techn. chem. Papier Zellstoff Fabr.*, 26, 1979, p.125.

NELSON, D.L.; COX, M.M. **Lehninger Principles of Biochemistry**, 3.ed. New York:Worths Publishers, 2000, 949p.

OADES, J.M. Mucilages at the root surface. **The Journal of Soil Science**, v.29, p.1-16, 1978.

# Palestra



## COMPLEXAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS E ÍONS ARSÊNIO NA PRESENÇA DE ALUMÍNIO

LILIAN KARLA DE OLIVEIRA<sup>1,2,\*</sup>, CAMILA ALMEIDA MELO<sup>1,2</sup>, LEONARDO FERNANDES FRACETO<sup>1</sup>, ANDRE HENRIQUE ROSA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, SP, \*l.koliveira@yahoo.com.br; <sup>2</sup>Departamento de Engenharia Ambiental, UNESP, Sorocaba, SP

**RESUMO:** O trabalho avaliou a capacidade complexante de substâncias húmicas aquáticas (SHA) por íon arsênio (As) na presença e ausência de alumínio. As SHA foram extraídas conforme procedimento sugerido pela IHSS e caracterizadas por análise elementar. Determinou-se o tempo de equilíbrio necessário para complexação ( $t_{eq}$ ) e a capacidade complexante das SHA e As. Os experimentos foram feitos utilizando-se 50 mg L<sup>-1</sup> de SHA, com e sem a presença de cátions Al, e diferentes concentrações de As. Os resultados mostraram que 60 minutos foram suficientes para que o sistema atingisse o  $t_{eq}$  e os valores encontrados para As ligado às SHA variaram 4,83-3,94.

**PALAVRAS-CHAVE:** arsênio, substâncias húmicas aquáticas, alumínio

**INTRODUÇÃO:** Arsênio (As), metaloide de ocorrência natural, tem sido considerado de grande interesse público devido a sua aparente carcinogenicidade e outros efeitos prejudiciais à saúde. Embora sua principal fonte no ambiente seja geológica, várias atividades antrópicas como mineração, queima de combustíveis fósseis, uso de pesticidas e herbicidas têm contribuído para o aumento de sua concentração no ambiente. As formas mais comuns de ocorrência do arsênio são arsenito (As(III)) e arsenato (As(V)), podendo estar presentes nos ambientes também na forma de compostos orgânicos. Os compostos orgânicos de arsênio costumam aparecer em águas naturais como resultado de reações de metilação decorrentes de atividade microbiana. A toxicidade destes depende de sua especiação. Em geral, os compostos orgânicos são significativamente menos tóxicos que compostos inorgânicos de arsênio, sendo sua forma trivalente cerca de 60 vezes mais tóxicos que a pentavalente. A mobilidade do arsênio nos ambientes é fortemente controlada pelos processos de adsorção/dessorção e/ou precipitação/dissolução a partir de óxidos metálicos, sendo esses processos controlados principalmente pelo pH e poten-

cial redox (Rothwell et al., 2009; Grafe et al., 2001). No entanto, alguns trabalhos demonstram que o As presente nos ambientes também é afetado pela matéria orgânica natural (Redman et al., 2002; Buschmann et al., 2006), sendo que a formação dos complexos entre arsênio e matéria orgânica (MO) pode partir da interação dos grupamentos presentes na MO ou da ligação de um cátion. Neste sentido, sendo os estudos envolvendo a interação entre arsênio e matéria orgânica ainda escassos, e sabendo da onipresença da MO e ions alumínio nos ambientes, o objetivo desse trabalho foi observar a interação de íons arsenito/arsenato e substâncias húmicas aquáticas (SHA) na presença e ausência de ions alumínio (Al).

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foram coletadas amostras de água no rio Itapanhá em abril de 2011, e as SHA foram extraídas por cromatografia adsorptiva em coluna conforme descrito pela *International Humic Substances Society* (Thurman & Malcolm, 1981). As SHA extraídas foram caracterizadas em um analisador elementar Thermo Finnigan Flash EA 1112. O enriquecimento da amostra de SHA com íons Al foi feito na proporção de 100 mg de Al por grama de SHA. O tempo de equilíbrio ( $t_{eq}$ ) foi feito utilizando 100 mL de solução de SHA 50 mg L<sup>-1</sup> (com e sem Al), e íons arsenito e/ou arsenato na concentração de 1,4  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . O pH foi ajustado para 7,0 utilizando soluções diluídas de HCl e/ou NaOH. Utilizou-se um sistema de ultrafiltração equipado com membrana de 1kDa (47 mm de diâmetro, acetato de celulose, Millipore) para separar as espécies de arsênio "livre" das espécies complexadas pela SHA. Alíquotas de 2 mL foram ultrafiltradas no sistema e retiradas em tempos pré-determinados. As concentrações de As "livre" foram determinadas por absorção atômica por atomização em forno de grafite Varian AA240Z. Para as reações de complexação, titulações de diferentes concentrações de íons As (0,34 a 10,7  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) foram feitas à uma solução de SHA 50 mg L<sup>-1</sup> a cada 60 minutos em três dife-

rentes valores de pH. As amostras foram ultrafiltradas e posteriormente analisadas quanto a seu conteúdo de As em um Varian AA240Z.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Os valores de porcentagem de C, H, O, S e N estão de acordo com os relatados na literatura (Tabela 1). Os valores encontrados para H/C foram superiores a 1, sugerindo que essas amostras são originadas preferencialmente por plantas vasculares. A razão atômica C/N indica a origem da matéria orgânica em ambientes naturais, sendo que valores maiores que 20 indicam que as plantas vasculares (celulose, lignina e taninos) promovem o processo de decomposição, enquanto proporções menores que 20 indicam que a atividade microbiana e/ou plantas não vasculares são responsáveis pelo processo de humificação. A proporção encontrada para a SHA foi superior a 20 sendo, confirmando, portanto que plantas vasculares são responsáveis pelo processo de humificação dessa amostra (Giovanela et al., 2010; Gouveia et al, 2011).

**Tabela 1.** Porcentagens relativas de diferentes grupos de carbonos, composição elementar e respectivas razões atômicas das amostras de SHA extraídas do rio Itapanhaú.

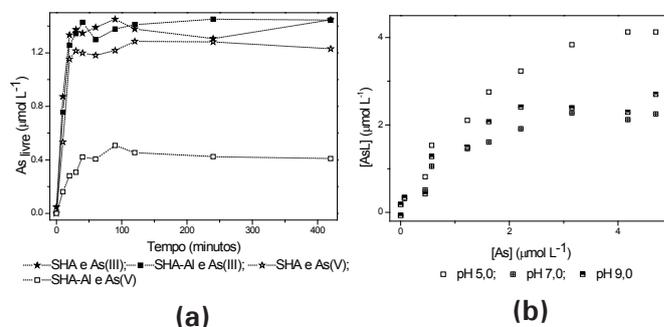
Substâncias Húmicas Aquáticas - SHA							
Análise Elementar							
% C	% H	% N	% S	% Cinzas	% O*	H/C**	C/N**
24,91	2,59	1,00	0,85	38,41	32,13	1,24	29,05

\*%O = 100 - (%C + %H + %N + %S + %Cinzas)

\*\* H/C = [(%H/1,00794)]/[(%C/12,011)]; C/N = [(%C/12,011)]/[(%N/14,0067)]

O tempo de equilíbrio foi determinado a fim de verificar o tempo mínimo necessário para as complexação entre as SHA e íons As. Os resultados obtidos nos experimentos de tempo de equilíbrio (Figura 1a) mostraram que após um período de 420 minutos não foram observadas mudanças nas concentrações iniciais de As(III) e As(V) (Figura 1a) utilizando apenas as SHA como agente complexante, possibilitando concluir que não há interações desses íons com as SHA. Estudos recentes mostram que a formação de complexos As-MOD (arsênio e matéria orgânica dissolvida) pode ser resultado da associação de As com MOD desde que esta possua grupos funcionais como sulfidrilas e aminas (Liu & Cai, 2011; Sharma et al, 2010). Os valores de porcentagens de N e S encontrados para SHA são relativamente baixos (Tabela 1), o que pode justificar a ausência de interação. Estudos recentes têm sugerido que alguns metais desempenham um papel importante na interação arsênio-MO. Ritter et

al. (2006), avaliou a complexação de As com diferentes amostras de MO incorporadas com Fe e observou uma relação entre a quantidade de As(V) complexado dependendo do conteúdo de Fe presente na MO. Similarmente, Shama et al. (2010) observaram a ausência de interação entre As e MO, no entanto na presença de Fe foram observadas consideráveis associações de As com MO. Mikuta & Kretzchmar (2010), ao investigar estruturalmente as interações do As e MO-Fe, relataram a formação de um complexo ternário entre As e íons férricos complexados com ácidos húmicos. Nesse sentido, considerando que alumínio está presente em todos os ambientes em diferentes concentrações, novos ensaios com as amostras de SHA enriquecidas com Al (SHA-Al) foram feitos a fim de se observar possíveis diferenças nas interações entre SHA-Al e íons arsenato/arsenito. De acordo com a Figura 1a, observou-se novamente a ausência de interação entre os íons arsenito e SHA-Al durante o período de 420 minutos. Já para os íons arsenato, cerca 60 minutos foram necessários para a formação dos complexos SHA-Al-As(V). A maior afinidade entre a SHA e os íons arsenato pode ser explicada pela elevada carga formal do íon As(V) (Buschmann et al., 2006).



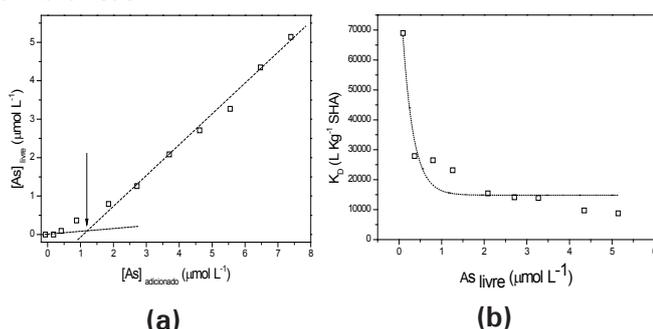
**Figura 1.** (a) Tempo de equilíbrio entre íons arsênio ( $1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e SHA extraídas dos rios Itapanhaú ( $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) a  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH 7,0, na presença ou não de íons Al; (b) Capacidade complexante das SHA-Al extraídas do rio Itapanhaú nos pH 5,0; 7,0 e 9,0 com o íon As(V).

Sabe-se que os mecanismos de complexações de diferentes íons em matéria orgânica são altamente dependentes do pH, desta forma foram conduzidos ensaios em três diferentes valores de pH 5,0; 7,0 e 9,0 para determinar a capacidade complexante de SHA-Al e As(V). A maior capacidade de complexação foi observada em pH 5,0. (Figura 1b). Como os íons Al servem de "pontes" entre os íons arsenato e a SHA, os melhores resultados encontrados em pH levemente ácidos são justificados pela melhor interação de Al com as SHA, já que

em baixos valores de pH os íons Al tendem a estar menos hidroxilados, e portanto são preferencialmente complexados SHA. A avaliação da capacidade complexante dos íons As juntamente com as SHA extraídas do rio Itapanhaú na presença de íons Al foi feita através de titulações e aplicação de modelo de regressão de duas retas lineares (Figura 2a), onde através da intersecção de duas retas se obtêm a concentração de íons complexados. Observou-se que a concentração de íons arsenato complexados pelas SHA-Al foi de  $1,22 \mu\text{mol L}^{-1}$  para  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Na tentativa de um melhor entendimento da complexação do As(V) e SHA-Al, foi feito o cálculo do coeficiente de distribuição (Buschmann et al., 2006) do arsenato ligado a MO utilizando a Equação 1:

$$K_D = \left( \frac{[\text{As}]_{\text{complexado}}}{[\text{As}]_{\text{livre}} \times [\text{SHA}]} \right) \quad \text{Equação 1}$$

onde  $[\text{As}]_{\text{complexado}}$  é a concentração de As complexado a SHA-Al;  $[\text{As}]_{\text{livre}}$  é a concentração de As livre em solução e  $[\text{SHA}]$  concentração da matéria orgânica em  $\text{mg L}^{-1}$ .  $K_D$  é usado para estimar a quantidade de As ligado às SHA (Figura 2b). A faixa encontrada para log de  $K_D$  foi de 4,83 à 3,94, valores estes correlacionados com já relatados na literatura (Liu & Cai, 2010). Os resultados encontrados implicam que as SHA associadas a íons Al possuem boa capacidade complexante frente aos íons As(V), deixando-os, portanto, menos disponíveis nos ambientes.



**Figura 2.** (a) Capacidade complexante das SHA-Al e As(V) à  $25^\circ\text{C}$ , pH 5,0 pelo método da regressão de duas retas (b) Coeficientes de distribuição do As(V) ligado a SHA

**CONCLUSÕES:** A complexação de íons arsênio com substâncias húmicas aquáticas extraídas do rio Itapanhaú, não ocorre na ausência de cátions alumínio. O tempo necessário para a formação dos complexos SHA-Al-As(V) foi 60 minutos, e a quantidade de íons As(V) complexados SHA foi  $1,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Bons resulta-

dos para coeficientes de distribuição ( $K_D$ ) foram obtidos. Por fim, foi possível verificar que as SHA na presença de íons alumínio são compostos que possuem uma capacidade de interagir e complexar íons arsenato, tornando-os menos disponíveis nos ambientes e, assim menos impactante.

**AGRADECIMENTOS:** A Capes, CNPQ, Fapesp pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Buschmann, J.; Kappeler, A.; Lindauer, U.; Kistler, D.; Berg, M.; Sigg, L. Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: influence pH, type of humic acid, and aluminum. *Environmental Science & Technology*, v.40, pp. 6015-6020, 2006.
- Grafe, M.; Eick, J.; Grossl. Adsorption of Arsenate (V) and Arsenite (III) on Goethite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. *Soil Science Society of America Journal*, v. 65, pp. 1680-1687, 2001.
- Giovanela, M.; Crespo, J. S.; Antunes, M.; Adamatti, D.S.; Fernandes, A. N.; Barison, A.; Silva, C. W. P.; Guegan, R.; Motelica-Heino, M.; Sierra, M. M. D. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. *Journal of Molecular Structure*, v. 981, pp. 111–119, 2010.
- Goveia, D.; Rocha, J.C.; Oliveira, L.C.; Morais, L.C.; Campos, V.; Fraceto, L. F.; Rosa, A.H. Caracterização estrutural das substâncias húmicas aquáticas extraídas dos rios itapanhaú e ribeira de iguape. *Química Nova*, v. 34, pp. 753-758, 2011.

Liu, G.; Fernandes, A.; Cai, Y. Complexation of arsenite with humic acid in the presence of ferric iron. *Environmental science and technology*, v.45, pp. 3210-2316, 2011.

Liu, G.; Cai, Y. Complexation of arsenite with dissolved organic matter: conditional, distribution coefficients and apparent stability constants, *Chemosphere*, v. 81, pp. 890-896, 2010.

Mikutta, C.; Kretzchmar, R. Spectroscopic evidence of ternary complex formation between arsenate and ferric iron complexes of humic substances. *Environmental science and technology*, v. 45, pp. 9550-9557, 2011.

Redman, A.; Macalady, D. L.; Ahmann, D. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science & Technology*, v.36, pp. 2889-2896, 2002.

Ritter, K.; Aiken, G. R.; Ranville, J. F.; Bauer, M.; Macalady, D. Evidence for the aquatic binding of arsenate by natural organic matter-suspended Fe(III). *Environmental Science & Technology*, v.40, pp. 5380-5387, 2006.

Rothwell, J. J.; Taylor, K. G.; Ander, E. L.; Evans, M. G.; Daniels, S. M.; Allott, T. E. H. Arsenic retention and release in ombrotrophic peatlands. *Science of the total environment*, v.407, pp. 1405-1417, 2009.

Sharma, P.; Ofner, J.; Kappler. A formation of binary and ternary colloids and dissolved complexes of organic matter, Fe and As. *Environmental Science and Technology*, v. 44, pp. 4659-4665, 2010.

Thurman, E. M.; Malcolm, R. L. *Environment Science Technology*, v. 15, pp.463, 1981.

## AValiação Físico-Química da Metilação do Mercúrio via Matéria Orgânica no Rio Negro

VINÍCIUS MARQUES GOMES<sup>1</sup>, ADEMIR DOS SANTOS<sup>2</sup>, RICARDO MOUTINHO DA SILVA<sup>1</sup>, LUCIANA CAMARGO DE OLIVEIRA<sup>3</sup> e LUIS FABRÍCIO ZARA<sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Químico, Estudante de Doutorado, Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP, [viniciusmarques19@hotmail.com](mailto:viniciusmarques19@hotmail.com); [ricmout@gmail.com](mailto:ricmout@gmail.com); <sup>2</sup>Químico, Pesquisador, Instituto de Química – UNESP – Araraquara – SP, [iquespambiental@gmail.com](mailto:iquespambiental@gmail.com); <sup>3</sup>Química, Docente, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR - Sorocaba – SP, [lcamargo3@yahoo.com.br](mailto:lcamargo3@yahoo.com.br); <sup>4</sup>Químico, Docente, Universidade de Brasília - UNB - Planaltina – GO, [fabriziozara@gmail.com](mailto:fabriziozara@gmail.com)

**RESUMO:** No ambiente aquático, o mercúrio pode ser metilado por processos biológicos e/ou químicos, bem como por processos abióticos. Dentre as espécies de mercúrio, o metilmercúrio (MeHg) é a mais tóxica, o que se deve a sua elevada estabilidade, solubilidade lipídica e propriedades iônicas que lhe permite atravessar membranas de organismos vivos. A metilação do mercúrio e subsequente acúmulo na biota é maior no ambiente aquático do que no terrestre e pode ser considerada a etapa chave para o entendimento do ciclo do Hg. O interesse no estudo do MeHg se deve principalmente à capacidade de ser acumulado através da adsorção em material particulado, na ingestão de alimentos, principalmente de peixes, bem como sua entrada antrópica no ambiente. Neste estudo, verificou-se a formação do MeHg utilizando água e sedimento do Rio Negro – AM, na presença de  $Hg^0$  e  $Hg^{2+}$  ao longo de 25 dias, analisando pH, condutividade, potencial redox ( $E_H$ ) e oxigênio dissolvido (OD), verificando uma relação inversamente proporcional entre formação de mercúrio orgânico e os parâmetros medidos durante o estudo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Mercúrio, Metilação, Matéria Orgânica, Parâmetros Físico-Químicos.

**INTRODUÇÃO:** A presença de Hg nos ecossistemas naturais vem assumindo dimensões preocupantes, principalmente em decorrência de suas múltiplas fontes, dentre elas, as naturais: gaseificação da crosta terrestre, depósitos minerais, emissões vulcânicas e oceânicas; e antropogênicas: indústrias, mineração de ouro, laboratórios e queima de combustíveis fósseis<sup>2</sup>. Dentre as diversas espécies químicas existentes do Hg, podemos destacar como as mais importantes: as formas inorgânicas, como o elementar ou metálico ( $Hg^0$ ) e o iônico ( $Hg^{2+}$ ); e também as formas orgânicas, como o MeHg e o dimetilmercúrio ( $(Me)_2Hg$ ). To-

das as formas químicas do Hg são consideradas tóxicas. Porém, entre as diferentes formas, o Hg orgânico e principalmente o MeHg é o mais importante, devido a sua alta toxicidade e a capacidade de acumulação no organismo. Esta forma orgânica tem origem a partir do Hg inorgânico (pouco bioacumulativo) através de sua metilação. A matéria orgânica (M.O.) interage com o Hg de diversas formas, afetando o transporte, especiação e biodisponibilidade do Hg nos ambientes aquáticos. Uma das reações mais importantes é a formação de ligações iônicas extremamente fortes entre o Hg e os grupos funcionais que contêm enxofre reduzido no solo e na M.O.<sup>5</sup>. A transformação de espécies inorgânicas para as formas metiladas são os primeiros passos para a bioacumulação e biomagnificação. A facilidade do Hg em um corpo aquático ser metilado é largamente determinada pelas ligações com o carbono orgânico dissolvido (COD), principalmente, ácidos húmicos e fúlvicos. Em vista do alto risco deste produto tóxico ao ambiente e a saúde pública, foi determinado em 1975 pelo Ministério da Saúde do Brasil o limite Máximo de  $0,5 \mu g Hg g^{-1}$  em peixes destinados ao consumo humano. A resolução 357 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) recomenda a concentração máxima de  $0,0002 mg Hg L^{-1}$  nas águas destinadas a criação de organismos aquáticos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é montar um ensaio piloto em laboratório visando estimar a produção temporal de mercúrio orgânico na presença de sedimento e água do Rio Negro na presença de  $Hg^0$  e  $Hg^{2+}$  e avaliar o comportamento de alguns parâmetros Físico-Químicos como pH, condutividade, potencial redox ( $E_H$ ) e oxigênio dissolvido (OD), ao longo de 25 dias.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Coleta e preparação das amostras de sedimento - As amostras de sedimento superficial (camada superior – 20 a 25 cm de profundidade) foram coletadas no Rio Ne-



gro – AM, utilizando-se uma draga Birge-Ekman, que é apropriada para coleta de sedimentos não muito consolidados. Cinco amostras simples foram coletadas e após misturar, formaram uma amostra composta. Em seguida, foram secas ao ar e submetidas à degradação em peneira com abertura de dois mm. Montagem dos microcosmos para determinação do potencial de metilação do  $Hg^0$  e  $Hg^{2+}$  na presença de sedimento e água das regiões - Microcosmos são experimentos feitos em laboratório a fim de reproduzir as condições reais encontradas na natureza. Em dois recipientes de vidro previamente descontaminados, adicionou-se sedimento e água do local estudado na relação 1,0 : 5,4 respectivamente (relação escolhida após estudos anteriores). Após percolação mediu-se os valores iniciais de pH, condutividade, OD,  $E_H$  e Hg orgânico. Posteriormente adiciona-se um excesso de  $Hg^0$  e  $Hg^{2+}$  em recipientes diferentes. Esses parâmetros foram acompanhados durante 25 dias e os resultados foram avaliados a fim de determinar o potencial de metilação do Hg a partir dos dados obtidos. Parâmetros físico-químicos - Os parâmetros físico-químicos pH, condutividade,  $E_H$  e OD foram determinados utilizando sonda multiparamétrica YSI 600 QS devidamente calibrada. Determinação do Hg orgânico em amostras de água - As amostras são preparadas utilizando metodologia padrão de metilmercúrio (EPA 1630) para reduzir todo o mercúrio a  $Hg^0$ . Em cada vial foram adicionados 25,0 mL de solução padrão para fazer a curva analítica ou amostra de concentração desconhecida, 100  $\mu$ L de cloreto estano 20% (m/v) e 100  $\mu$ L de cloridrato de hidroxilamina 25% (m/v). As amostras são pré-reduzidas com a adição de cloridrato de hidroxilamina, e depois reduzidas com cloreto estano. Os vials são fechados com tampas contendo septos de Teflon e carregados para o amostrador automático. Colocar água deionizada no vial âmbar até o gargalo, adicionar 200  $\mu$ L de tampão acetato 2 mol  $L^{-1}$  e 50  $\mu$ L de tetraetil borato de sódio 1% (m/v) em hidróxido de potássio 2% (m/v). Completar o volume do vial com água deionizada, tomando cuidado para que não se observe nenhuma bolha. Fechar os vials e homogeneizar a solução. O MeHg é determinado utilizando o Brooks Rand Modelo III, espectrofotômetro de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVAFS). Este sistema semi-automatizado permite a purga simultânea de várias amostras ao mesmo tempo em que a amalgamação previamente carregada é analisada. O resultado é uma taxa de produção

de menos de 5 minutos por amostra.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** De acordo com SPANGLER et al., 1973, a produção de MeHg é maior nos primeiros dias ou semanas após a entrada do Hg. Após essa fase inicial de equilíbrio a produção pode decrescer ou apresentar um padrão cíclico. Pelos resultados das concentrações médias de MeHg nas amostras coletadas ao longo do período estudado (Figura 1), nota-se que no microcosmo contendo  $Hg^0$  em excesso houve uma crescente formação de MeHg q iniciou-se em torno de 4,5  $\mu$ g  $L^{-1}$  no primeiro dia e alcançou uma concentração próxima a 7,5  $\mu$ g  $L^{-1}$  de MeHg no sétimo dia. Em seguida, houve uma queda a 5  $\mu$ g  $L^{-1}$ , finalizando com novo acréscimo estabilizado a 6  $\mu$ g  $L^{-1}$  de MeHg. Já no microcosmo com excesso de  $Hg^{2+}$  sua formação máxima de 210  $\mu$ g  $L^{-1}$  de MeHg foi atingida no quarto dia. Esta concentração caiu para 110  $\mu$ g  $L^{-1}$  no sétimo dia, seguida de novo crescimento que se estabilizou em torno de 130  $\mu$ g  $L^{-1}$ . Quedas na concentração de MeHg deve-se a um processo de desmetilação, ou seja, a decomposição fotolítica do MeHg em  $Hg^0$  e metano na superfície da água. Nos sedimentos, o potencial de metilação aumenta com a entrada de M.O., principalmente na interface sedimento-água. Neste estudo, o sedimento utilizado apresentou um teor de M.O. de 2,52%. Não há um consenso acerca da influência do pH na metilação. No entanto, estudos observaram maior formação de MeHg em sedimentos entre pH 5 e 7, sendo que esta decresce com o aumento do pH<sup>1</sup>. De acordo com a Figura 2, tanto no microcosmo com  $Hg^0$  quanto no com  $Hg^{2+}$ , houve uma variação inversamente proporcional entre as concentrações de MeHg e os valores de pH. Quando o MeHg é formado, a quantidade de íons  $Hg^0$  e  $Hg^{2+}$  no sistema tende a diminuir, desta forma esperava-se uma diminuição na condutividade. Observando os gráficos da Figura 2, verifica-se de fato uma relação inversamente proporcional. A metilação do Hg ocorre tanto em condições óxicas quanto em condições anóxicas, entretanto é maior em condições anóxicas<sup>3</sup>. Desta forma, de acordo com os resultados apresentados, verifica-se uma variação na concentração de OD durante o estudo em ambos os microcosmos, ou seja, outro motivo para a variação na formação de MeHg durante os vinte e cinco dias. Outros estudos demonstram que a degradação do MeHg é maior sobre condições aeróbias e elevado valor de  $E_H$ <sup>4</sup>. Pelos resultados apresentados na Figura 2, em ambos os ca-

tos, os valores de  $E_H$  foram decrescentes quando ocorria a formação de MeHg, o que confirma uma relação também inversamente proporcional.

### Formação de MeHg no Rio Negro na presença de $Hg^0$ e $Hg^{2+}$

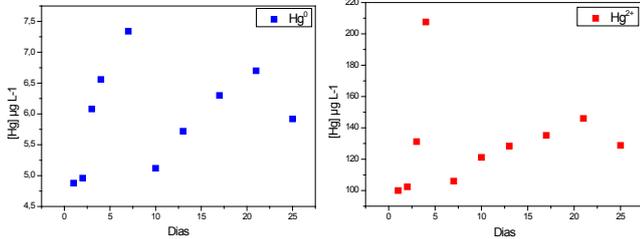


Figura 1. Variação da concentração de MeHg nos dois microcosmos ao longo de 25 dias.

### Avaliação dos parâmetros Físico-Químicos no Rio Negro ao longo de 25 dias

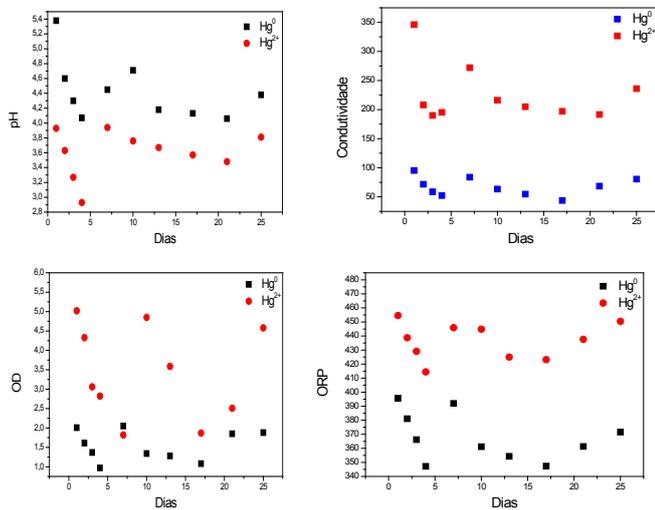


Figura 2. Variação do pH, condutividade, OD e  $E_H$  nos dois microcosmos ao longo de 25 dias.

**CONCLUSÕES:** Pelos resultados obtidos a partir das investigações da formação de MeHg proveniente da interação entre água, sedimento e excesso de mercúrio, pode-se concluir

que a matéria orgânica presente no sedimento exerce uma importante função, disponibilizando grupamentos metil em excesso para reagir com o Hg inorgânico e formar MeHg. Verificou-se também a influência do pH, condutividade, EH e OD na metilação do Hg inorgânico e confirmou-se ser uma relação inversamente proporcional.

### REFERÊNCIAS

- FAGERSTROM, T. & JERNELOV, A. Some aspects of quantitative ecology of mercury. **Water res.**, 6: 1193-1202, 1972.
- HEAVEN, S.; HYSUHCHENKE, M.; TANTON, T. W.; ULLRICH, S. M.; YANIN, E. P. Mercury in the River Nura and its floodplain, Central Kazakhstan. I. River sediments and water. **Sci. Total Environ.**, v.260, p.35-42, 2000.
- OLSON, B. H. & COOPER, R. C. Comparison of aerobic and anaerobic methylation of mercuric chloride by San Francisco bay sediments. **Water res.**, 10: 113-116. 1975.
- OREMLAND, R. S.; CULBERTSON, C. W.; WINFREY, M. R. Methylmercury decomposition in sediments and bacterial cultures: involvement of methanogens and sulfate reducers in oxidative demethylation. **Appl. Environ. Microb.**, 57, 130-137, 1991.
- RAVICHANDRAN, M. Interactions between Mercury and dissolved organic matter – a review. **Chemosphere**, 55: 319-331, 2004.
- SPANGLER, W. J.; SPIGARELLI, J. M.; ROSE, J. M. & MILLER, H. H. Methylmercury: bacterial degradation in lake sediments. **Science**, 180: 192-193, 1973.



## INFLUÊNCIA DO TAMANHO MOLECULAR APARENTE DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS NA EFICIÊNCIA DA COAGULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO E CLORETO E CLORETO FÉRRICO

ELIANE SLOBODA RIGOBELLO<sup>1</sup> & ENY MARIA VIEIRA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Química, doutora em Química, Instituto De Química De São Carlos, Universidade De São Paulo, São Carlos, Brasil; <sup>2</sup>Química, doutora em Química, Professora do Instituto De Química De São Carlos, Universidade De São Paulo, São Carlos, Brasil. E-mail: eny@iqsc.usp.br

**INTRODUÇÃO:** As SH são encontradas em solos, solos turfosos, sedimentos e águas naturais, e são formadas pela degradação química e biológica de resíduos vegetais e de animais e da atividade de síntese de microrganismos (Buffle 1988; Hayes, 1989). As SH podem ser classificadas como substâncias orgânicas biogênicas, polieletrólíticas com propriedades similares à de biocolóides, de coloração escura, de natureza heterogênea, elevada massa molecular, estrutura complexa (Stevenson 1985). Existem propostas das estruturas das SH serem macromoléculas (Swift 1999; Schulten & Schnitzer 1995) ou supramoléculas (Diallo et al. 2003), porém sua estrutura ainda é indefinida. A matéria orgânica natural (MON) de águas superficiais pode ser removida por vários processos, tais como: a coagulação, utilização de membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração), osmose reversa, oxidação, biofiltração, resinas de troca iônica e carvão ativado (Odegaard et al. 1999).

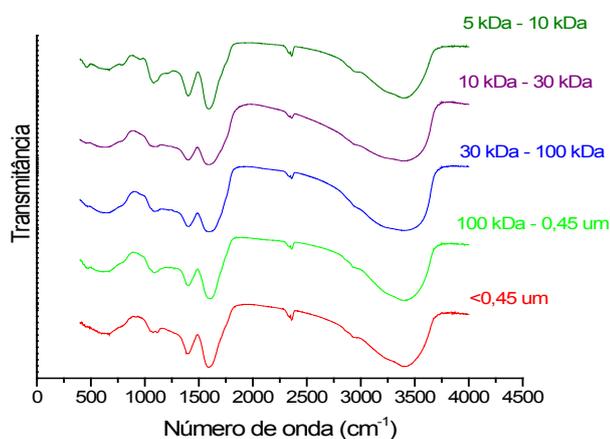
**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção de cor, pH

**MATERIAIS E MÉTODOS:** Extração das substâncias húmicas aquáticas - As SHA utilizadas para caracterização e preparação das águas de estudo, foram extraídas de aproximadamente 3.000 L de água coletada no Rio Itapanhaú, Bertioga-SP, Brasil. Foram analisados os principais parâmetros físico-químicos da água bruta coletada. Para a extração das SHA foi utilizada a resina macroporosa não iônica de éster acrílico (XAD 8), de acordo com procedimento recomendado pela Internatinal Humic Substances Society (IHSS). A água bruta acidificada (pH  $\cong$  2,5) foi percolada em coluna de acrílico preenchida com 30 cm de resina XAD 8 com vazão de aproximadamente 22 mL/min. A saturação da resina foi verificada pela medida da absorvância em 254 nm. A eluição foi feita com solução de NaOH 0,10 mol/L, com vazão aproximadamente 5,0 mL/min. Após a eluição, purificou-se a resina com metanol e lavagens sucessivas com água e iniciando no-

vamente a extração. Os extratos eluídos foram submetidos à diálise para remoção do excesso de sais dissolvidos até teste negativo de cloretos (teste com solução de nitrato de prata 0,10 mol/L). Fracionamento das SHA por ultrafiltração (UF) e liofilização - Os extratos de SHA primeiramente foram diluídos na proporção de 1:4 de água deionizada, e em seguida filtrados á vácuo em membrana de 0,45  $\mu$ m (Millipore) para posterior fracionamento por UF (membranas de *polyethersulfane* Vivaflow 50 com fluxo tangencial, Vivascience). Durante o fracionamento, foi adotado o método de concentração da amostra por recirculação após concentrar 90% da amostra inicial (Duarte et al. 2001). Foram obtidos os extratos com diferentes tamanhos moleculares aparentes: F<sub>1</sub>: menor que 0,45  $\mu$ m, F<sub>2</sub>: entre 100 kDa e 0,45  $\mu$ m, F<sub>3</sub>: entre 30 kDa e 100 kDa, F<sub>4</sub>: entre 10 kDa e 30 kDa; F<sub>5</sub>: entre 5 kDa e 10 kDa e F<sub>6</sub>: menor que 5 kDa. A F<sub>6</sub> não foi caracterizada devido a necessidade de um volume grande para conseguir a massa necessária. Preparação e caracterização das águas de estudo - Foi usada água de poço artesiano e os extratos de SHA fracionados para preparação de aproximadamente 250 L de cada água de estudo, todas com cor verdadeira de aproximadamente 100 uH, turbidez em torno de 5 uT (com adição de caulinita) e pH em torno de 6,0 (ajustado com uma solução de ácido clorídrico 0,1 M), sendo a água de estudo 1 preparada com a F<sub>1</sub> (passada na 0,45  $\mu$ m), a água de estudo 2 preparada com F<sub>2</sub> (entre 100 kDa e 0,45  $\mu$ m), a água de estudo 3 preparada com a F<sub>3</sub> (entre 30 kDa e 100 kDa) e a água de estudo 4 preparada com a F<sub>4</sub>' (menor que 30 kDa). Espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier - As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro com transformada de Fourier, marca Bomem MB-102. Para a análise foram feitas pastilhas do material liofilizado na proporção de 1-100 (1mg de amostra e 100 mg de KBr). Foram realizadas 16 varreduras com 4 cm<sup>-1</sup> de resolução nos espectros obtidos na região de 400 a 4.000 cm<sup>-1</sup>.

Espectroscopia na região do ultravioleta/visível (UV/VIS) - As análises foram feitas em um espectrômetro de UV/VIS Hitachi modelo U3501. Para a análise dissolveu-se 2 mg de SHA em 25 mL de solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ )  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  e determinou-se as razões entre as absorvâncias medidas nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm, referida como razão  $E_4/E_6$ , e nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm, referida como razão  $E_2/E_3$ .

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Análise espectroscópica no infravermelho com transformada de Fourier - Observa-se na Figura 1, banda larga e intensa para todas as frações de SHA, muito peculiar em torno de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ , a qual é atribuída ao estiramento OH de grupamentos carboxílicos, fenólicos, alcoólicos e da água ligada. As bandas em aproximadamente  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , são atribuídas ao estiramento C-H dos grupos metil ou metileno alifáticos, geralmente superpostas a banda larga de estiramento OH. As bandas em  $1600 \text{ cm}^{-1}$  indicam aromaticidade da SHA, característico do estiramento C=C do anel, isto é, às vibrações do anel aromático conjugado com C=O e/ou COO<sup>-</sup>. Essas bandas podem também ser devido ao estiramento anti-simétrico do grupo carboxilato e ao estiramento C=O do grupo COOH, sendo que neste caso o hidrogênio está ligado ao grupo OH em posição orto. Entre  $1370$  e  $1440 \text{ cm}^{-1}$  observam-se bandas devido a grupos C-H alifáticos e vibração OH de álcoois ou ácidos carboxílicos (Stevenson 1994; Ricca et al. 2000), confirmando a menor aromaticidade das SHA, já que a maior porcentagem é de ácidos fúlvicos. Todas as frações de SHA resultaram espectros na região do infravermelho semelhantes.



**Figura 1.** Análise Espectroscópica por Infravermelho das frações de SHA.

Análise espectroscópica por ultravioleta/visível (UV/VIS) - A razão  $E_4/E_6$  correspondente às absorvâncias em 465 e 665 nm, e está relacionada à condensação estrutural, sendo um indicativo do grau de humificação, aromaticidade, massa molecular e conteúdo ácido das SH (Swift 1996). Um baixo valor da razão  $E_4/E_6$ , indica alto grau de condensação dos constituintes aromáticos, enquanto que um alto valor de  $E_4/E_6$  é o inverso e predomina estruturas alifáticas. A razão  $E_4/E_6$  é influenciada pelo tamanho da molécula, pH do meio, pelo conteúdo de oxigênio, carbono, grupos carboxílicos, origem e idade (Stevenson 1982). Os valores das razões  $E_2/E_3$  aumentaram para as frações de menor tamanho molecular aparente, enquanto que para a aromaticidade, ocorreu o inverso. Isso mostra que nas maiores frações a quantidade de anéis condensados é maior em comparação às estruturas alifáticas, em decorrência de um alto grau de humificação. Utilizou-se a equação sugerida por Peuravuori & Pihlaja (1997) para indicar a aromaticidade da molécula, onde:  $\text{aromaticidade} = 52,5 - 6,78 \cdot E_2/E_3$ . Diagramas de coagulação com as espécies hidrolisadas de alumínio - remoção de cor aparente  $\leq 5,0 \text{ U}_h$  - Nas Figuras 2 e 3 estão apresentados os diagramas do logaritmo da concentração de alumínio ( $\log [\text{Al}_{\text{total}}]$ ) versus o pH de coagulação com as espécies hidrolisadas de alumínio.

Observa-se através das Figuras 2 e 3 que os pontos que representam os valores de cor aparente da água filtrada se encontram sobre e entre as retas que representam as espécies hidrolisadas de alumínio e alguns pontos sobre a região do precipitado de hidróxido de alumínio. Possivelmente a coagulação ocorreu pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas com as espécies hidrolisadas de alumínio,  $\text{Al}_x(\text{OH})_4^{n+} / \text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  e por varredura (adsorção das SHA no precipitado de alumínio). Foi observado que o pH de coagulação é um dos fatores mais importantes para maximizar a remoção das SHA. O pH apresenta grande influência na formação das espécies hidrolisadas do coagulante, também pela carga e potencial superficial para muitos colóides em solução, como por exemplo, a sílica e as SHA (Johnson & Amirtharajah 1983). Diagramas de coagulação com as espécies hidrolisadas de ferro - Nas Figuras 4 e 5 estão apresentados os

diagramas do logaritmo da concentração de ferro ( $\log [Fe_{total}]$ ) versus o pH de coagulação com as espécies hidrolisadas de ferro.

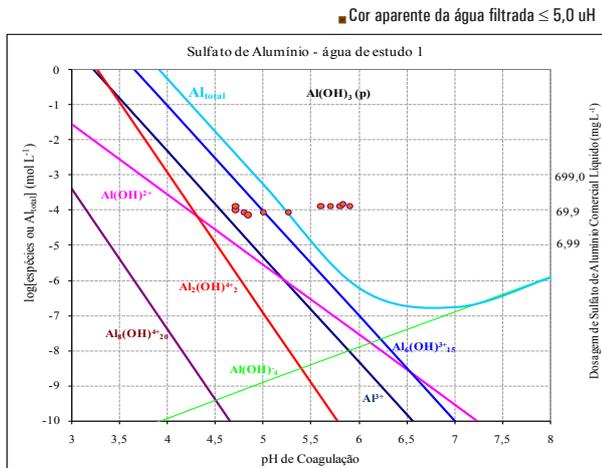


Figura 2. Diagrama de coagulação com as espécies hidrolisadas de alumínio e com a região de cor aparente da água filtrada  $\leq 5$  uH – água de estudo 1.

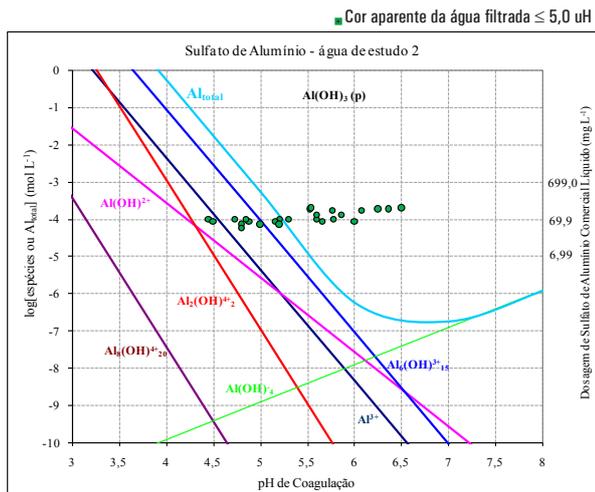


Figura 3. Diagrama de coagulação com as espécies hidrolisadas de alumínio e com a região de cor aparente da água filtrada  $\leq 5$  uH – água de estudo 2.

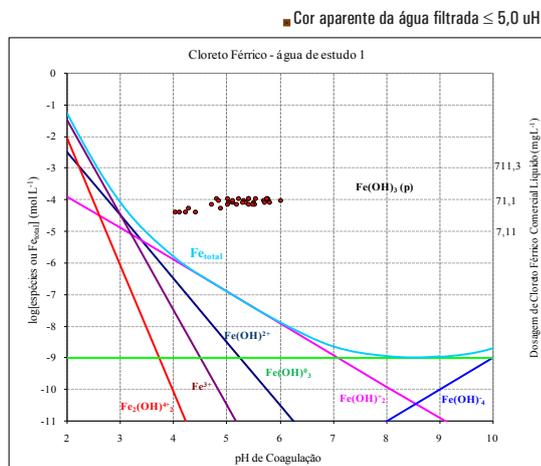


Figura 4. Diagrama de coagulação com as espécies hidrolisadas de ferro e com a região de cor aparente da água filtrada  $\leq 5$  uH – água de estudo 1.

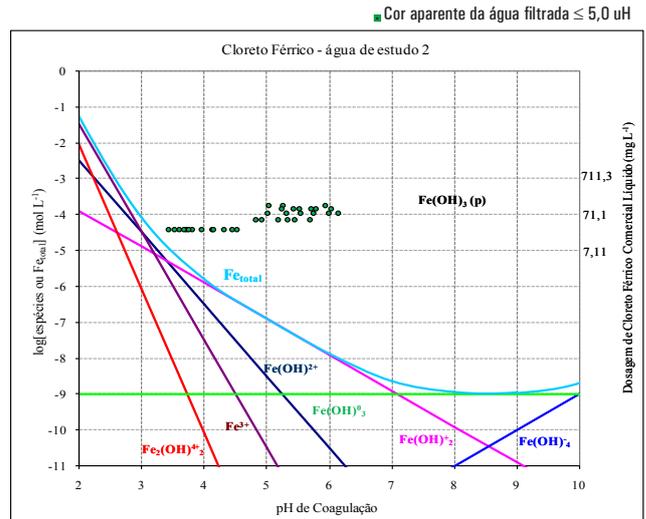


Figura 5. Diagrama de coagulação com as espécies hidrolisadas de ferro e com a região de cor aparente da água filtrada  $\leq 5$  uH – água de estudo 2.

Os resultados para as águas de estudo 1, 2 e 3 apresentadas nas Figuras 4 e 5 respectivamente, apresentaram pH de coagulação em torno de 4,0 a 6,0 e com a água de estudo 4, o pH ficou em torno de 4,0 a 5,2. Nestes diagramas os pontos que representam a cor aparente da água filtrada menor ou igual a 5,0 uH, estão sobre a região do precipitado de hidróxido de ferro. Para estas águas, provavelmente a coagulação prevaleceu no mecanismo de varredura.

**CONCLUSÃO:** Os resultados da caracterização das frações de SHA feitas por meio das técnicas analíticas, espectroscopia de infravermelho e ultravioleta/visível (UV/VIS) mostraram que nas frações menor que 0,45  $\mu\text{m}$  e entre 100 kDa e 0,45  $\mu\text{m}$ , há maior grau de condensação, ou seja, esta fração possui maior teor de anéis aromáticos em relação as menores frações de SHA. As frações de tamanho molecular aparente entre 30 e 100 kDa, entre 10 e 30 kDa e entre 5 e 10 kDa são compostas de cadeias menores e estruturas mais alifáticas que aromáticas e maiores teores de oxigênio ligados, tais como: grupos funcionais carboxílicos, hidroxilas fenólicas, alcoólicas, entre outros, resultando em menor remoção de cor aparente.

## REFERÊNCIAS

AWWA Coagulation Committee. 1989. **Coagulation as an Integrated Water Treatment Process**. Journal AWWA. 81 (10),72-78.

Bufle, J.; Deladoey, P.; Haerdi, W. 1988 **The use of ultra filtration for the separation and fractionation of organic ligands in fresh waters**. Analytica Chimica Acta. 101, 339-357.

Diallo, M. S.; Simpson, A.; Gassman, P.; Faulon, J. L.; Johnson, J. H.; Goddard, W. A.; Hatcher, P. G. 3-D. 2003 **Structural modeling of humic acids through experimental characterization, computer assisted structure elucidation and atomistic simulations**.

Hayes, M. H. B.; Maccarthy, P.; Malcolm R. L.; Swift R. S. 1995 **Humic substances II: in search of structure**. New York: Wiley, 1989. p. 747. Krasner, S. W.; Amy, G. Jar-test evaluations of enhance coagulation. Journal AWWA. 87, 93-107.

Johnson, P.N.; Amirtharajah, A. 1983 **Ferric choride and alum as single and dual coagulants**. **Research and Technology**. Journal AWWA. 75 (5), 232-239.

Malcolm, R.L. Geochemistry of stream fulvic and humic substances. In: Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry isolation and characterization. In: Aiken, G.R.; Mcknight, D.M.; Wershaw, R.L.; Maccarthy, P. (Eds.). **Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization**. New York: Wiley, 1981. p. 527-559.

Odegaard, H., Eikebrokk, B. & Storhaug, R. 1999 **Processes for the removal of humic substances from water – an overview based on Norwegian experiences**. Water Sci. Technol. 40(9), 37–46.

Peuravuori, J.; Pihlaja, K. 1997 **Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances**. Analytica Chimica Acta. 337, 133-149.

Ricca, G.; Severini, F.; Di Silvestro, G.; Yuan, C. M.; Adani, F. 2000 **Derivatization and structural studies by spectroscopic methods of humic acids from Leonardite**. **Geoderma**. 98, 115-125.

Schulten, H. R.; Schnitzer, M. 1995 **Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter**. Naturwissenschaften. 82, 487-498.

Swift, R. S. Organic matter characterization. In: Sparks, D L. **Methods of soil analysis: chemical methods**. Maddison: SSSA, 1996. p.1011-1069



## A FRAÇÃO SÓLIDA DE VERMICOMPOSTO DE ESTERCO BOVINO RETEM Ni<sup>2+</sup> E Pb<sup>2+</sup> EM SISTEMAS AQUOSOS

ANDRÉS CALDERÍN GARCÍA<sup>1</sup>, FERNANDO GURIDI IZQUIERDO<sup>2</sup>, RICARDO LUIS LOURO BERBARA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Licenciado em Química, Doutorando em Agronomia Ciências do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, cg.andres@gmail.com; <sup>2</sup>Licenciado em Química, Professor, Doutor em Agronomia Ciências do Solos. Universidade Agrária da Havana. Mayabeque, Cuba, fguridi@isch.edu.cu; <sup>3</sup>Ingeniero Agrônomo, Professor, PhD em Biologia do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, rberbara@yahoo.com.br

**RESUMO:** Este trabalho teve como objetivo estudar a capacidade para reter cátions dos metais pesados (MP) Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> do material residual que fica depois de isoladas as SH de um vermicomposto. O material residual foi submetido à purificação e o sólido seco e neutro denominado HM, foi caracterizado mediante FTIR, CP/MAS <sup>13</sup>C MNR e MEV. Foram estudados os parâmetros de adsorção mediante tratamentos dos dados segundo as equações de Langmuir e Freundlich. A caracterização espectroscópica mostrou em HM grupos funcionais ionizáveis (-OH, -NH, -COO<sup>-</sup>, -CO) e tipos de carbonos pertencentes a estruturas oxigenadas (O-alquil-C, di-O-Alquil-C, O-Aro, -COOH, -C=O). A adsorção em foi descrita melhor quando os dados foram tratados mediante a isoterma de Freundlich. A  $Q_{máx}$  para Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> foi de 34,1 mg.g<sup>-1</sup> (HM) e 151,1 mg.g<sup>-1</sup> (HM) respectivamente, o  $\Delta G^\circ$  da retenção teve valores de -33,56 KJ.mol<sup>-1</sup> e -28,57 KJ.mol<sup>-1</sup>, mostrando a espontaneidade da adsorção dos MP em HM. A microscopia MEV permitiu visualizar a retenção dos MP na superfície de HM, assim como os espectros de HM com os metais retidos indicaram participação de grupos oxigenados na interação com os metais. HM pode constituir um agromaterial eficiente na produção de um dispositivo para a remoção ecológica de metais pesados em águas residuais.

**PALAVRAS-CHAVE:** residual humificado, descontaminação, metais pesados.

**INTRODUÇÃO:** A contaminação por metais pesados (MP) é um dos principais problemas para o meio ambiente. O agravamento da situação se deve ao crescimento industrial e compromete a qualidade das funções ambientais. De forma geral, a quantidade e a forma química dos MP no ambiente são determinadas hoje pela ação antropogênica. Uma tecnologia ecológica para eliminar a deposição dos MP no ambiente é a sua retenção na saída dos efluentes industriais. Na busca de materiais eficientes para reter metais pesados, os

materiais que provem de processos de humificação são atualmente muito utilizados. Os ácidos húmicos têm sido utilizados para potencializar a capacidade para reter Pb (II) e Cu (II) em zeolitas (Wang et al., 2008) enquanto as substâncias húmicas (SH) são estudadas com fins de modelagem da retenção de Arsênico no solo (Gustafsson, 2006). O vermicomposto (VC) resultou em um material eficiente para a remoção de Cd de biocombustíveis baseados em álcool, alcançando níveis de recuperação de 94-100% (Bianchin et al., 2009). Os materiais humificados (composto e vermicomposto) constituem alternativas tecnológicas sustentáveis a serem utilizados como materiais descontaminadores (Jordão et al., 2011). Esses materiais possuem elevada quantidade de grupos funcionais (-COOH, -OH, -NH<sub>n</sub>, -C=O, entre outros) que potencializam a interação com MP. No entanto, eles apresentam na sua composição SH que são solúveis em meio aquoso com elevada capacidade para reter metais, isto constitui uma desvantagem para serem usados em um escalado maior (Alvarez-Puebla et al., 2004). Um material eficiente para reter cátions de MP em efluentes industriais tem que ser de baixo custo, disponibilidade elevada, de origem natural e com características estruturais que lhe permitam reter elevados conteúdos de MP. Neste trabalho se estudam as potencialidades de um material humificado, obtido a partir de um VC de esterco bovino e previamente caracterizado por técnicas espectroscópicas, para reter Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em sistemas aquosos.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O sólido residual resultante após a extração das SH a um Vermicomposto (VC) foi lavado em meio ácido (HCl, 0,1 mol.L<sup>-1</sup>) até alcançar um pH próximo à neutralidade. A seguir, o sólido foi lavado em abundância com água deionizada para total eliminação dos íons cloreto. As partículas menos densas (fração não humificada) foram eliminadas por centrifugação e o sólido seco a temperatura ambiente (HM). Os espectros infravermelhos (FTIR) do HM foram obtidos em

um aparelho VERTEX 70 FTIR Series Spectrometer Bruker. A espectroscopia CPMAS-<sup>13</sup>C MNR foi realizada em um aparelho Bruker spectrometer UltraShield NMR a 400 MHz. Os experimentos para avaliar os parâmetros de capacidade de sorção foram conduzidos em sistemas monoelementais. As dissoluções foram preparadas a partir de dissoluções padrões de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O e Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (50 mg.L<sup>-1</sup>) em água destilada. As concentrações dos metais iniciais e finais em todos os experimentos foram determinadas mediante espectrofotometria de adsorção atômica (VARIAN 55B Atomic Absorption Spectrometer). O estudo das isotermas de adsorção foi conduzido como segue: Massas de 5 g de HM foram colocadas em contacto com 11 concentrações crescentes de Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (0.5 mg.L<sup>-1</sup> até 5.5 mg.L<sup>-1</sup>) em um volume final de 50 mL e o tempo de agitação foi de 150 min. As suspensões foram filtradas e avaliadas as concentrações dos metais na solução. Aos dados experimentais obtidos foram aplicados os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir. O parâmetro *b* obtido da isoterma de Langmuir foi usado para calcular ΔG° (KJ.mol<sup>-1</sup>) dos processos de adsorção dos metais em HM segundo a equação: ΔG° = -RT ln *b*. Em que: R é a constante universal dos gases (8.314 x 10<sup>-3</sup> KJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) e T é a temperatura experimental em kelvin.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A espectroscopia de infravermelho mostrou na estrutura de HM a presença das seguintes bandas correspondentes a grupos ionizáveis (Figura 1A): 3697.2 cm<sup>-1</sup> (estiramentos νN-H de amino livres e/ou aminoácidos), 3437.4 cm<sup>-1</sup> (vibrações νO-H de fenóis, carboxilas e álcoois, secundariamente vibrações νN-H), 1650.9 cm<sup>-1</sup> (vibrações C=C dos anéis aromáticos, νC=O de quinonas, carboxilas e amidas I, vibrações assimétricas νCOO<sup>-</sup> de íons carboxilatos), 1557.3 cm<sup>-1</sup>-1513 cm<sup>-1</sup> (vibrações δN-H e νC=N de amida II, νC=C de estruturas aromáticas), 1455.0 cm<sup>-1</sup>-1424 cm<sup>-1</sup> (vibrações assimétricas C-H de CH<sub>3</sub>, δO-H e νC-O de fenóis e simétricas COO<sup>-</sup> de íons carboxilatos), 1092.6 cm<sup>-1</sup>-1039.0 cm<sup>-1</sup> (vibrações νC-O de estruturas de polissacarídeos e semelhantes). O espectro CP-MAS <sup>13</sup>C-MNR de HM (Figura 1B) é dominado pela presença de C-alquil (0-60 ppm) e O-alquil-C (60-110 ppm), regiões atribuíveis a carbonos de (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> e CH<sub>3</sub> terminal de compostos lipídicos provenientes de restos de plantas. A região aromática (110-160 ppm) também apresentou presença de picos abundantes, atribuíveis aos distintos carbonos provenientes de restos de ligninas. Um pico intenso foi também mostrado no espectro em 170 ppm, correspondente a grupos

carboxilas, assim como em menor intensidade, o pico sobre 220 ppm atribuído a carbonos de carbonila (Spaccini & Piccolo, 2007). A Figura 2 mostra os gráficos das isotermas de adsorção para Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (2A, 2B) e a modelação da sorção segundo os modelos de Langmuir e Freundlich (2C, 2D, 2E e 2F). As isotermas de sorção para Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em HM podem ser classificadas no grupo das tipo L e subgrupo 4. Segundo esta classificação, o fato da retenção de Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> apresentarem este comportamento pode indicar a ocorrência de diminuição dos sítios ativos indicando a formação de camadas múltiplas de metal retido em HM. Embora a retenção destes metais tenha se ajustado favoravelmente a isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich, a retenção teve o melhor ajuste para os fenômenos de adsorção descritos para a isoterma de Freundlich (ver R<sup>2</sup> na Tabela 1). O parâmetro *b* (L.mg<sup>-1</sup>), relacionado com a energia de adsorção, mostrou baixos valores para ambos os metais, o menor valor de *b* foi expresso para a retenção de Ni<sup>2+</sup> em HM, baixos valores de *b* estão associados a ligações mais fortes entre adsorvente-adsorvato. As quantidades máximas retidas *Q*<sub>máx</sub> (mg.g<sup>-1</sup>) obtidas para a isoterma de Langmuir mostraram uma maior retenção para Ni<sup>2+</sup> em comparação com Pb<sup>2+</sup>, ao mesmo tempo o parâmetro *R<sub>L</sub>*, que indica se um processo de sorção em um sistema é favorável ou não (0 < *R<sub>L</sub>* < 1): sorção favorável segundo Hall et al., (1996), mostrou valores que demonstram uma sorção favorável para ambos os metais, sendo para o Ni<sup>2+</sup> o valor mais próximo à unidade, indicando um processo de sorção mais favorecido para este metal em HM. O parâmetro *k<sub>F</sub>* relacionado à capacidade de adsorção e o parâmetro *n* (para 1 < *n* < 10: adsorção favorável), relacionado à intensidade de adsorção (Bhattacharya et al., 2006), obtidos através da isoterma de Freundlich mostraram os maiores valores para o Ni<sup>2+</sup> quando comparados aos obtidos para o Pb<sup>2+</sup>. Isto reafirma que em HM a adsorção de Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> se encontra favorecida em relação à quantidade e fortaleza da retenção. A energia livre de Gibbs (ΔG, KJ.mol<sup>-1</sup>) representa a espontaneidade dos processos de adsorção, e quanto mais negativa com maior espontaneidade acontecerá o processo. Para ambos os metais em estudo, a energia calculada foi negativa, indicando processos espontâneos de adsorção em HM. Processos com valores de ΔG até -20 KJ.mol<sup>-1</sup> correspondem a processos de interações mediados por adsorção física, não entanto, valores de ΔG mais negativos a -40 KJ.mol<sup>-1</sup>, se correspondem com processos de interações mediados por ligações químicas (ligações de coordenação) (Khan & Singh, 1987). Os valores de ΔG obtidos

neste trabalho mostram valores que oscilam entre os citados na literatura, indicando, porém, valores com tendência maior a interações de tipo químicas que podem ser predominantes diante das do tipo físicas também existentes. As micrografias de HM com os metais retidos (Figura 3) mostram presença de regiões brilhantes na superfície, estas regiões não eram visíveis em HM antes da interação com os metais. Isto significa uma evidência visual da adsorção dos metais estudados na estrutura superficial de HM.

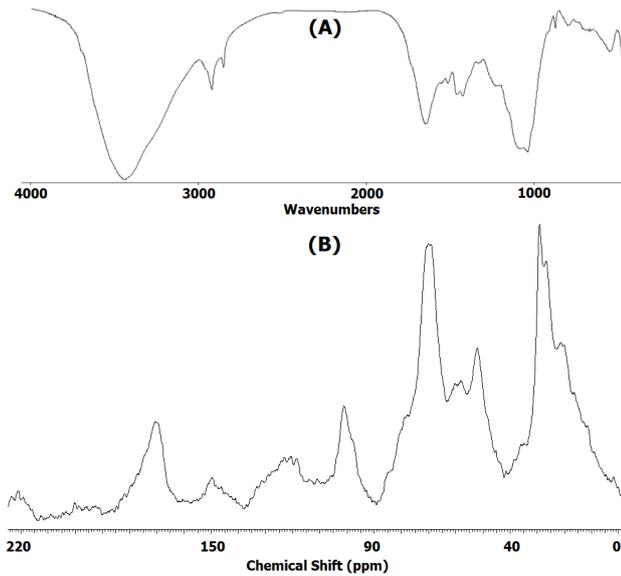


Figura 1. Espectros FTIR (A) e CP-MAS <sup>13</sup>C-MNR (B) do material HM.

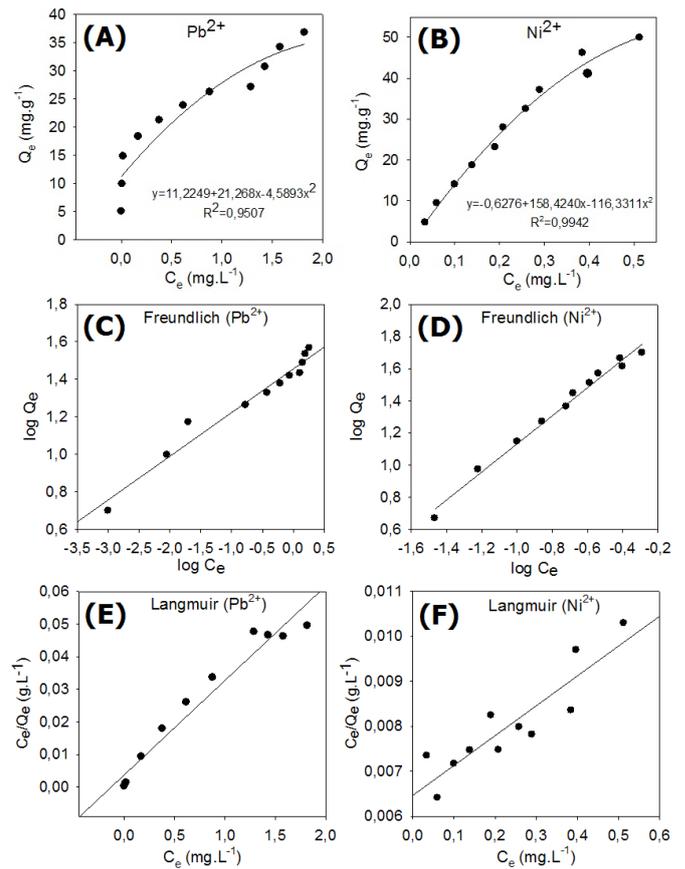


Figura 2. Isothermas de absorção de Ni<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em HM. (A) e (B) Isothermas de sorção para Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> respectivamente. (C) e (D) Isothermas ajustadas à equação linear de Freundlich para Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> respectivamente. (E) e (F) Isothermas ajustadas à equação linear de Langmuir para Pb<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> respectivamente.

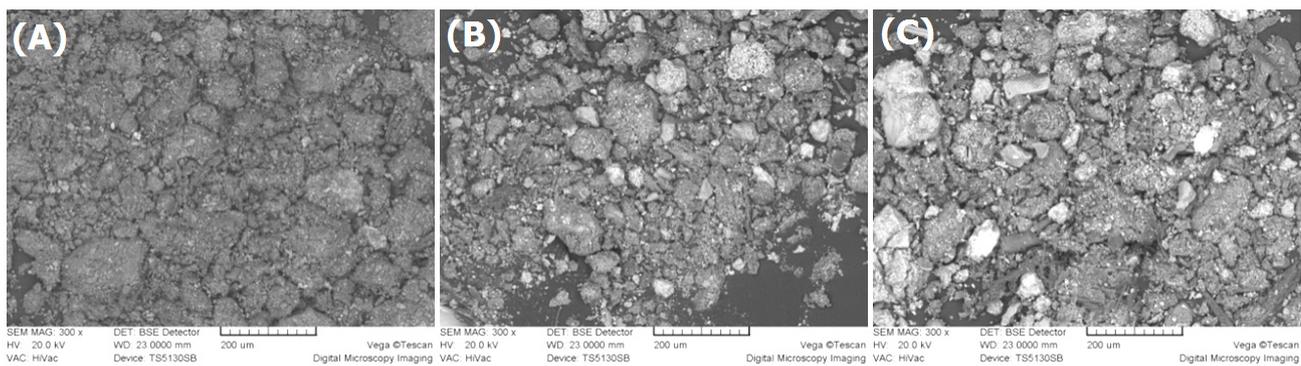


Figura 3. Imagens de microscopia eletrônica do material (A): HM, (B): HM-Ni e (C): HM-Pb.

Tabela 1. Parâmetros de retenção e termodinâmicos obtidos a partir das isothermas de Langmuir e Freundlich.

	Langmuir			Freundlich			Energia livre
	$b$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$Q_{max}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$R_L$	$k_F$	$n$	$\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )
Pb <sup>2+</sup>	0,76052	34,602	0,95	0,0037	1,455	1,23	-33.5645
Ni <sup>2+</sup>	0,10154	151,51	0,80	0,0064	2,277	1,13	-28.5763

**CONCLUSÕES:** O material HM demonstrou ter capacidade para reter cátions de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em sistemas aquosos. Os espectros FTIR e CP-MASS  $^{13}\text{C}$ -MNR de HM mostraram presença de grupamentos funcionais com átomos ionizáveis e estruturas do carbono com elevada presença de fragmentos oxigenados. O estudo da retenção para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em HM se descreveu melhor mediante o ajuste dos dados ao modelo de adsorção da isoterma de Freundlich. A microscopia MEV demonstrou visualmente a retenção destes metais em HM a nível superficial.

**AGRADECIMENTOS:** À Academia de Ciências para o Desenvolvimento Mundial (TWAS) e ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (convênio CNPq-TWAS) pela bolsa de doutorado do primeiro autor (A.C.G.).

## REFERÊNCIAS

WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M.O. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. **Separation and Purification Technology**, v.62, p.64-70, 2008.

GUSTAFSSON, J.P. Arsenate adsorption to soils: Modelling the competition from humic substances. **Geoderma**, v.136, p.320-330, 2006.

BIANCHIN, J.N.; MARTENDAL, E.; MIOR, R.; ALVES, V.N.; ARAÚJO, C.S.T.; COELHO, N.M.M.; CARASEK, E. Development of a flow system for the determination of cadmium in fuel alcohol using vermicompost as biosorbent and flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.78, p.333-336, 2009.

JORDÃO, C.P.; PEREIRA, W.L.; CARARI, D.M.; FERNANDES, R.B.A.; DE ALMEIDA, R.M.; FONTES, M.P.F. Adsorption from Brazilian soils of Cu(II) and Cd(II) using cattle manure vermicompost. **International Journal of Environmental Studies**, v.68, p.719-736, 2011.

ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Cu(II) retention on a humic substance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.270, p.47-55, 2004.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular Characterization of Compost at Increasing Stages of Maturity.1. Chemical Fractionation and Infrared Spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.55, p.2293-2302, 2007.

HALL, K.R.; EAGLETON, L.C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant-pattern conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v.5, p.212-223, 1996.

BHATTACHARYA, A.K.; MANDAL, S.N.; DAS, S.K. Adsorption of Zn (II) from aqueous solution by using different adsorbents. **Chemical Engineering Journal**, v.123, p.43-51, 2006.

KHAN, A.A.; SINGH, R.P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arseno silicate in  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{Ca}^{2+}$  forms. **Colloids and Surface**. v.24, p.33-42, 1987.

# STRUCTURAL STUDY OF DISSOLVED ORGANIC MATTER ISOLATED FROM SURFACE WATER AND PERMAFROST SOURCES OF KOLYMA RIVER BASIN (NORTH-EASTERN SIBERIA, RUSSIA)

ANDREY KONSTANTINOV<sup>1</sup>, VASILY LEBEDEV<sup>2</sup>, IRINA PERMINOVA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Senior Researcher, Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia, konstant@org.chem.msu.ru; <sup>2</sup>PhD Student, Lomonosov Moscow State University, Department of Materials Science, Moscow, Russia, vasya\_lebedev@mail.ru; <sup>3</sup>Leading Researcher, Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia, iperm@org.chem.msu.ru

**ABSTRACT:** Four dissolved organic matter (DOM) samples isolated from riverine and lake water, permafrost meltwater stream and ice in Eastern-Siberian Arctic were characterized using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. A structural marker calculated from <sup>1</sup>H NMR data was proposed for quantifying transformation degree of DOM as a ratio of alkyl long chain protons to alkyl protons of the short bridge-like structures located in  $\alpha$ -position to carbonyl and carboxyl groups or aromatic rings.

**KEYWORDS:** Arctic, DOM, <sup>1</sup>H NMR, molecular markers, permafrost

**INTRODUCTION:** Being formed under permafrost conditions Arctic ecosystems are supposed to be highly sensitive to the global warming processes. At that, permafrost represents a global reservoir of organic carbon due to its very slow degradation rate under low-temperature conditions. So, considerable changing in biogeochemistry processes in Arctic ecosystems because of permafrost thawing and organic carbon release should be expected. In the first place it could be caused by increase of released organic carbon bioavailability (Uhlířová et al., 2007; Holmes et al., 2008). Structural studies of Arctic natural organic matter using modern analytical techniques (e.g. Woods et al., 2011) are of great importance in light of distinctive molecular markers search. This aim achievement would allow to carry out organic carbon release monitoring and obtain more exact estimations of the global carbon cycle under the contemporary climate warming conditions. Thus, 15 bacteriohopanepolyoles contained in Arctic river and estuarine sediments were analyzed using LC-MS technique and demonstrated to be applicable as biomarkers to examine the transportation of terrestrial natural organic matter to the Arctic Ocean, though these com-

pounds were not specific only for permafrost ecosystems (Cooke et al., 2009). So, the objective of the presented work was a structural study of Arctic DOM originated from surface water and permafrost sources using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy.

**MATERIALS AND METHODS:** The DOM sampling took place in July 2012 during the Polaris expedition into the Kolyma river basin (East-Siberian Arctic, Russia). The materials studied in this work are described in Table 1. Two DOM samples were obtained from surface freshwater sources and two others – from permafrost ice and meltwater. All the materials were isolated using Amberlite XAD16 resin according to the standard procedure (Aiken et al., 1992) and transported to the Lomonosov Moscow State University. The samples sorbed on XAD16 resin were eluted with 0.1 M NaOH. The obtained alkaline extracts were passed through the cation-exchanging resin Amberlite 120R in H-form (Rohm and Haas Ltd.). The desalted samples were dried in the vacuum oven at 40°C, and then stored at –15°C in the darkness.

**Table 1.** DOM samples description.

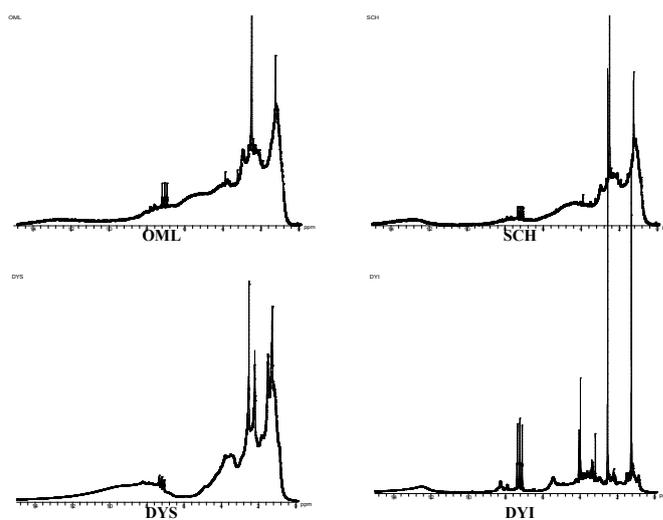
DOM sample cipher	DOM sample source
OML	Omolon river near its confluence with the Kolyma river, from the depth of 3 m
SCH	Schuchie lake, from the surface
DYS	Permafrost meltwater stream at Duvanny Yar ravine, Kolyma riverbank
DYI	An ice wedge included in permafrost at Duvanny Yar ravine, Kolyma riverbank

Proton NMR spectra were acquired using Avance-400 NMR spectrometer (Bruker) operating at 400 MHz proton frequency. A weight of ~10 mg of a DOM sample was placed into 5 mm NMR tube, attached to vacuum line, and dried about 6 hours at 10<sup>-2</sup> Torr for complete

removing of water. The dry sample was then dissolved in 0.7 ml of anhydrous DMSO-d<sub>6</sub> (Merck, 99.95 isotopic purity) under vacuum conditions. The spectra were acquired using 90° pulses, relaxation delay of 2 s, about 100 scans for each spectrum were recorded. Fourier transformation, phase correction and integration of the spectra were performed using MestReC software. A signal of residual protons of DMSO located at 2.5 ppm was used as a reference for proton assignments. The integration of spectral intervals was conducted according to the following assignments (ppm): 0.5-2.05 – protons of alkyl chains (CH<sub>n</sub>); 2.05-2.45 and 2.55-3.2 – protons of alkyl chains located in α-position to carbonyl, carboxyl groups or aromatic rings (α-CH<sub>n</sub>); 3.2-6.0 – protons attached to O or N substituted carbon atoms or to the corresponding heteroatoms (CH<sub>n</sub>-O(N)H and CH<sub>n</sub>-O(N)); 6.0-11.0 – aromatic and phenolic protons (arom-OH and arom-H); 11.5-15.0 – protons of carboxyl groups (COOH).

**RESULTS AND DISCUSSION:** The spectra acquired were characterized by broad partly overlapping bands typical for NMR spectra of DOM and humic substances (Figure 1). All the spectra demonstrated the presence of well resolved and intense resonances in the range of aliphatic protons (0-6 ppm). Contrary to this, spectral bands in the range of aromatic hydrogen (6-11 ppm) were often vastly overlapped with the nearby regions of carboxylic protons or hydrogen atoms of alkoxy groups. The spectra of DOM samples originated from permafrost meltwater and, especially, permafrost ice were characterized by sharp signals of alkyl protons that were absent or weak in the spectra of riverine and lake DOM and indicated low-molecular structures undecomposed under permafrost conditions. Thus, signals at 0.86 and 1.5 ppm could be ascribed to isoleucine δ- and γ-protons; peaks at 3.9 and 8.3 ppm correspond properly to glycine hydrogen atoms attached to C and N correspondingly. The next sharp peaks were presented in all the spectra acquired: a signal about 1.24 ppm indicates methene units of alkyl chains; a triplet at 7.0-7.3 ppm apparently belongs to protons of ammonium groups split on quadrupole <sup>14</sup>N; weak peaks at 7.9 and 8.3 ppm could be ascribed to NH groups of aminoacids; and, at last, a remarkable peak at 2.5 ppm corresponds to re-

sidual hydrogen of DMSO. Percentages of typical structural units of Arctic DOM calculated from its <sup>1</sup>H NMR spectra are presented in Table 2. The overrated value of aromatic hydrogen contribution obtained for the DYS sample is caused by its residual moisture that is confirmed by total overlapping of spectral regions of aromatic and carboxylic hydrogen atoms. The most profound structural feature intrinsic to all samples studied is high content of alkyl-chain hydrogen atoms belonging most probably to hopanes and protein side chains preserved within the permafrost DOM. It leads to significant excess of these protons over α-CH<sub>n</sub> protons located in the nearby region. This feature of Arctic DOM allowed us to introduce a use of CH<sub>n</sub>/α-CH<sub>n</sub> ratio calculated from <sup>1</sup>H NMR spectrum for characterizing transformation degree of molecular complex of DOM. A meaning of this parameter was demonstrated by its calculation for the samples studied (high latitude low transformed DOM) and for two standard IHSS samples isolated from the Suwannee River (low latitude highly transformed DOM). The corresponding data are shown in the right side column of Table 2. It can be seen that Arctic DOM differs according to its origin. It is characterized by a value of CH<sub>n</sub>/α-CH<sub>n</sub> ratio from 1.4 (riverine DOM) to 2.2 (the least degraded DOM originated from permafrost ice) while for the Suwannee River DOM and Fulvic Acids this value comes to 0.7-0.8.



**Figure 1.** <sup>1</sup>H NMR spectra of Arctic DOM isolated from: riverine water (OML); lake water (SCH); permafrost meltwater (DYS); and permafrost ice (DYI). All the samples were dissolved in deuterated DMSO, the signal of residual protons of the solvent are located at 2.5 ppm.

**Table 2.** Percentages of typical structural units of DOM and  $CH_n/\alpha-CH_n$  values calculated from  $^1H$  NMR data. *SR-DOM* and *SRFA* are DOM and Fulvic Acids, respectively, standard IHSS samples isolated from the Suwannee River.

DOM	Percentages of typical structural units of DOM					$CH_n/\alpha-CH_n$
	$CH_n$	$\alpha-CH_n$	$CH_nO + CH_nOH$	H(OH)-arom	COOH	
OML	28.6	21.0	29.7	11.0	8.8	1.4
SCH	35.9	21.7	27.2	8.7	6.5	1.7
DYS	35.1	18.3	21.3	20.2	4.3	1.9
DYI	26.4	12.1	38.5	14.3	8.8	2.2
<i>SRDOM</i>	<i>16.5</i>	<i>23.1</i>	<i>30.8</i>	<i>23.1</i>	<i>6.6</i>	<i>0.7</i>
<i>SRFA</i>	<i>21.7</i>	<i>26.1</i>	<i>23.9</i>	<i>15.2</i>	<i>13.0</i>	0.8

**CONCLUSIONS:** Application of  $^1H$  NMR for structural characterization of DOM isolated from different sources in Eastern-Siberian Arctic (Russia) allowed us to introduce a value of  $CH_n/\alpha-CH_n$  ratio calculated from  $^1H$  NMR data for characterizing transformation degree of molecular complex of DOM. Application of this parameter to high and low latitude DOM showed striking differences in structural features of the corresponding molecular ensembles which were enriched with long-range alkyl chains in case of Arctic DOM ( $CH_n/\alpha-CH_n$  ratio = 1.4-2.2 for the samples studied) and depleted with those structures, but rich in short, highly substituted aliphatic fragments in case of the Suwannee River DOM ( $CH_n/\alpha-CH_n$  ratio = 0.7-0.8).

**ACKNOWLEDGEMENTS:** This work was supported by U.S. National Science Foundation Funding (grant numbers 1044610 and 0732944) and Polaris project ([www.thepolarisproject.org](http://www.thepolarisproject.org)).

## REFERENCES

- AIKEN, G.R.; MCKNIGHT, D.M.; THORN, K.A.; THURMAN, E.M. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins. *Organic Geochemistry*, v. 18, p. 567-573, 1992.
- COOKE, M.P.; VAN DONGEN, B.E.; TALBOT, H.M.; SEMILETOV, I.; SHAKHOVA, N.; GUOE, L.; GUSTAFSSON, Ö. Bacterioplanepolyol biomarker composition of organic matter exported to the Arctic Ocean by seven of the major Arctic rivers. *Organic Geochemistry*, v. 40, n. 11, p. 1151-1159, 2009.
- HOLMES, R.M.; MCCLELLAND, J.W.; RAYMOND, P.A.; FRAZER, B.B.; PETERSON, B.J.; STIEGLITZ, M. Lability of DOC transported by Alaskan rivers to the Arctic Ocean. *Geophysical Research Letters*, v. 35, n. 3, p. L03402, 2008.
- UHLÍŘOVÁ, E.; ŠANTRŮČKOVÁ, H.; DAVIDOV, S.P. Quality and potential biodegradability of soil organic matter preserved in permafrost of Siberian tussock tundra. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 39, n. 8, p. 1978-1989, 2007.
- WOODS, G.C.; SIMPSON, M.J.; PAUTLER, B.G.; LAMOUREUX, S.F.; LAFRENIERE, M.J.; SIMPSON, A.J. Evidence for the enhanced lability of dissolved organic matter following permafrost slope disturbance in the Canadian High Arctic. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 75, n. 22, p. 7226-7241, 2011.

# Palestra



## BLACK TO BROWN - HOW DOES NATURAL CHAR AND BIOCHAR ADDITIONS TO SOILS AFFECT HUMIFICATION AND THE ROLE OF SOIL ORGANIC MATTER IN ENVIRONMENTAL PROCESSES?

HEIKE KNICKER<sup>1</sup>; MARTA VELASCO-MOLINA<sup>1</sup>; MARIA LOPEZ-MARTIN<sup>1</sup>, JOSE MARIA DE LA ROSA<sup>1</sup>, ANNE E. BERNS<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IRNAS-CSIC, Avenida Reina Mercedes, 10, 41080 Sevilla, Spain; knicker@irnase.csic.es; <sup>2</sup>IBG 3 – Agrosphere, Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 – Jülich, Germany; a.berns@fz-juelich.de

**ABSTRACT:** Natural and prescribed vegetation fires lead to the input of considerable amounts of charcoal into soils. This amount will even increase by the application of biochar as a tool to improve soil fertility. Whereas it is well accepted that an immediate effect of charcoal input represents the enhancement of the aromaticity of the soil organic matter (SOM) in particular of the topsoils, our knowledge about the long-term impact of this material on the humification processes is still scarce. Therefore, the present review intends to outline this issue by complementing present knowledge with results of our recent studies. Analyzing the organic matter along profiles of typical soils in Brazil which were frequently exposed to fire since decades and even centuries revealed the presence of charcoal residues down to the C horizons. Interestingly, lower charcoal contributions were found in the topsoils than in the deeper horizons. Most tentatively, charcoal was efficiently oxidized at the surface turning it into a more humus-like substance. Some of the degradation products were either removed by further mineralization or by leaching to deeper soil regions. Solid-state NMR spectroscopy revealed that the SOM of several deeper horizons was almost exclusively composed of charcoal residues, demonstrating a selective preservation of the latter in these soil regions. Possibly, the oxygen depletion in subsoils or the interaction of oxidized PyOM with the mineral phase have increased its biochemical recalcitrance resulting in a preferential degradation of SOM derived from fire-affected sources. Our data clearly show that frequent charcoal addition can have a higher long-term impact on SOM of deeper soil horizons than commonly assumed. It may even represent an essential factor for defining the properties of such subsoil.

**KEYWORDS:** Degradation of pyrogenic organic matter, impact of fire, SOM in subsoils

**INTRODUCTION:** Post-harvest burnings have been applied as efficient soil management for

fertilization, weed-control and to minimize harvest waste since Neolithic times. Together with natural vegetation fires they lead to a considerable input of charred material into SOM. Nowadays, amendment of artificial biochars, derived from the valorization of organic waste is recommended to improve soil fertility and concomitantly increase the C-sequestration potential of soils (Lehmann *et al.*, 2006). However, promoting the concept of charcoal addition to soils, one has to bear in mind that due to the specific chemical nature of this material, alteration of the quantity and quality of SOM will occur. Whereas natural humification processes increase the amount of carboxylated products, thermal treatment removes such functional groups yielding hydrophobic compounds with comparatively reduced solubility and colloidal properties (Almendros *et al.*, 1990; 1992). Thus, without quick oxidation of the char, soils with a frequent and high input of charred material may face problems of inhomogeneous distribution of nutrients due to hydrophobic spots that prevent infiltration of water. Additionally, the lack of polar groups is expected to change sorption properties and therefore retention of soil cations, nutrients or pollutants which may promote their leaching. It can also affect interactions between SOM, clay and metal oxides and thus the stability and formation of aggregates. A further major alteration of soil properties resulting from charcoal input is a darkening (Knicker *et al.*, 2006), which has consequences for the soil temperature and dependent parameters (i.e. biological activity, degradation pattern etc.). Bearing in mind the expected high biochemical recalcitrance of charcoal and the large amount of fire-affected soils, the issue of this material as genetic agents needs certainly more attention. This knowledge is also an important premise in regard to a sustainable and responsible application of artificial biochars as potential soil conditioner.

**CHEMICAL NATURE OF CHARCOAL:** Charred organic residues are often described as a highly condensed aromatic network as it was suggested in the model by Sergides *et al.* (1987) originally developed for soot. However, recent results have shown that charcoal can be seen as a heterogeneous mixtures of partially degraded and heat-altered biomacromolecules, the alteration degree of which depends upon the chemical composition of the source material as well as upon the charring conditions (Knicker *et al.*, 2008). Whereas under the natural conditions of aboveground vegetation fires, organic matter is completely volatilized at temperatures above 500°C, biochar is produced under oxygen-limited pyrolysis conditions allowing higher temperatures before complete combustion of the organic residues occur. In addition, charring in closed systems enables the recondensation of volatilized products, which under the natural conditions of vegetation fires would escape into the atmosphere. Model charcoals produced in the presence of oxygen at 350° or 450° C (Knicker, 2010) and charcoals collected after forest fires (Knicker *et al.*, 2005), showed atomic H/C values > 0.4 indicating that most of their aromatic C occurs in relatively small clusters with an average size of at most six aromatic rings. Due to ongoing condensation reactions, this ratio strongly decreases in chars produced under pyrolytic conditions at higher temperatures (Freitas *et al.*, 1999). During charring, carbohydrates turn into pyranones and benzofurans. Peptides form heterocyclic aromatic structures lead to black nitrogen (BN) which can be considered as an integral part of pyrogenic organic matter (PyOM). Some peptides may even survive moderate heat treatment. Lignin loses its side chains and is demethylated, whereas *n*-alkanes and fatty acids follow the typical break down pattern expected to be induced by heat treatment (Knicker *et al.*, 2013b), with unsaturated fatty acids being more prone to heat degradation than the saturated counterparts. Levoglucosan was reported to strongly deplete with progressive heating. Only under pyrolysis conditions and at higher temperatures recondensation reactions of volatilized products are observed to a larger extent (Sharma *et al.*, 2003; Sharma and Hajaligol, 2003). Note that many biochars are produced under conditions leading to products with much higher aromaticity and condensation degree than PyOM formed under natural wild fire conditions.

**BIOCHEMICAL STABILITY OF CHARCOALS:** Nowadays, more and more evidence for the biochemical degradability of charcoal in soils is reported, although not much is known with respect to the participating organisms. Possibly, lignin degraders are involved as it was proposed for Lignite coals (Fakoussa and Hofrichter, 1999; Rumpel *et al.*, 2006). Since biotic lignin degradation occurs mainly under aerobic conditions, the high abundance of charcoal residues in sediments and at buried archeological sites may be explainable by their selective preservation in such oxygen-limited environments. It was suggested that first catechol-like structures are formed which subsequently can be cleaved increasing the amount of carboxyl/carbonyl C (Hilscher and Knicker, 2011). The latter is in line with the observation of microbial oxidation of charcoal already made by Potter (1908). Such reactions alter the chemical and physical properties of aging chars turning them into more humic substance-like compounds. An increase of the solubility is expected in particular under alkaline conditions, when carboxyl groups occur preferentially in the deprotonated form. Indeed, oxidized charcoal residues were evidenced to contribute to dissolved organic matter in some rivers (Kim *et al.*, 2004). Comparably fast degradation was also observed for BN in <sup>15</sup>N-enriched grass char. Its <sup>15</sup>N was efficiently used for the build-up of new microbial biomass but also as N-source for plant growth (de la Rosa and Knicker, 2011). There are indications that the presence of BN decreases the biochemical recalcitrance of charcoals whereas increasing condensation degree results in higher mean residence times in biologically active soils.

**FIRE-INDUCED CHANGES OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF HUMIC MATERIAL IN NATURAL SOILS:** In natural systems, the low heat conductivity of mineral soils is responsible for a relatively fast decline of the aboveground temperatures with soil depths during a fire. Thus, the alterations of SOM induced by fire are mainly caused by a lower input of fresh and fire-affected litter and accumulation of heat transformed plant residues or humus at the soil surface or within the top few centimeters. Lower charcoal accumulation is observed after intense and very intense fires compared to medium intense burnings which was attributed to a more complete volatilization during severe heating (Knicker *et al.*, 2006). The incorporation of natural charcoals, but also of biochars into

the soil matrix increases the aromaticity of its organic matter (Knicker *et al.*, 2005). However, as shown for a soil from Central Spain, where one year after a severe fire the contribution of carboxyl-substituted aromatic C increased, those aromatic structures are quickly attacked in biologically active soils (Knicker *et al.*, 2006). For the same soil, a 24-year recovery time resulted in a decrease of the contribution of charcoal C to the total organic C. An exponential decay of PyOM after ceasing the prescribed biannual burning has been reported to occur in A horizons of Umbrisols under grassland in the highlands of Southern Brazil (Knicker *et al.*, 2012). Although at a lower rate, a fast and slow decay was observed for the deeper soil region between 10 and 15 cm. However, in spite of the fact that in this area fire management was practiced since the arrival of the first Europeans, the PyOM contributed with less than 9% to the total organic matter of the those soils. Most tentatively, the input of PyOM derived from burning the above ground vegetation was lower than the accumulation of dead roots remaining in the soil after the fires. Faster degradation rates of PyOM in soils than commonly assumed were also evidenced by comparing the biochemical stability of SOM in fire-affected and unaffected soils from Spain during a respiration experiment performed under laboratory conditions over a period of seven months. Respective solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic analysis showed that degradation of the aromatic moieties of the PyOM started already during the initial stage of the respiration experiment and was accompanied by the biosynthesis of new microbial biomass (Knicker *et al.*, 2013a).

**LONG-TERM ALTERATION OF HUMIC MATERIAL COMPOSITION IN SOILS AFFECTED BY CHARCOAL INPUT:** A typical example for a long-term impact of charcoal input on soil properties is given by the Terra preta do Indio, Brazil. However, also other landscapes such as the Cerrado in Central Brazil, or some regions of the Pantanal in the Southwest of the country are characterized by frequent fire events. Analyzing the organic matter composition of selected soils as a function of depths revealed increasing aromaticity most tentatively caused by the accumulation of charcoal residues. The fact that lower charcoal contributions were evidenced in the top soils than in the deeper horizons may be due to degradation processes

and erosion and the substitution of the lost organic matter by continuous input of fresh litter. PyOM which was only partly degraded, may have been transported with the soil solution to deeper horizons, where changes of texture, soil properties or redox stages may have supported their accumulation. Interactions with and adsorption to the mineral phase may have resulted in further stabilization. This process could have been supported by reduced microbial activity and lower oxygen availability in the deeper soil, leading to their selective preservation. Indeed, in some of the deeper horizons, almost all of the SOM is attributed to oxidized PyOM. We have evidence that such processes may have been also of importance for the formation of sombric-like horizons in some Acrisols sampled in the state of Santa Catarina.

**CONCLUSION:** Naturally formed charcoal and artificially produced biochar differ greatly with respect to their chemistry and physical properties from naturally humified SOM. Increasing evidence is available showing that the biochemical recalcitrance of this material has been overestimated and that on a larger time scale degradation processes level out those differences level out these differences. It is expected that the latter are faster for natural charcoal than for biochars produced at high temperatures under pyrolysis conditions. However, once oxidized, the increasing solubility renders the PyOM more accessible for leaching and transport to the deeper soil. Here, it can accumulate due to changes of soil properties such as redox conditions, microbial activity or alteration of texture. Thus, on a long term scale, frequent charcoal addition seems to affect the composition of OM of topsoils to a lower extent than previously assumed but may have a much higher impact on that of deeper soil horizons. Some of the oxidized charcoal residues may even leach into the aquifer, which certainly needs to be considered if environmental sustainability of biochar application or the use fire as an agricultural management practice is desired.

**ACKNOWLEDGEMENT:** The research was supported by a Marie Curie FP7 Integration Grant and the Spanish Ministry for Economy and Competition (MINECO). The European Science Foundation (ESF) Activity " Natural

molecular structures as drivers and tracers of terrestrial C fluxes" (MOLTER) is thanked for enabling the research visit of Marta Velasco Molina at the Forschungszentrum Jülich, Germany. The latter is greatly acknowledged for hosting her and facilitating the use of their NMR instruments. Comparable, the Centro de Investigación Tecnológica e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS) is thanked for providing access to their NMR equipment.

## REFERENCES

ALMENDROS, G., GONZÁLEZ-VILA, F.J., MARTÍN, F. Fire-induced transformation of soil organic matter from an oak forest. An experimental approach to the effects of fire on humic substances. **Soil Science**, v. 149, p. 158-168, 1990.

ALMENDROS, G., GONZÁLEZ-VILA, F.J., MARTÍN, F., FRÜND, R., LÜDEMANN, H.-D. Solid state NMR studies of fire-induced changes in the structure of humic substances. **The Science of The Total Environment**, v. 117/118, p. 63-74, 1992.

DE LA ROSA, J.M., KNICKER, H. Bioavailability of N released from N-rich pyrogenic organic matter: An incubation study. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 2368-2373, 2011.

FAKOUSSA, R.M., HOFRICHTER, M. Biotechnology and microbiology of coal degradation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 52, p. 25-40, 1999.

FREITAS, J.C.C., BONAGAMBA, T.J., EMMERICH, F.G. <sup>13</sup>C high-resolution solid-state NMR study of peat carbonization. **Energy and Fuels**, v. 13, p. 53-59, 1999.

HILSCHER, A., KNICKER, H. Carbon and nitrogen degradation on molecular scale of grass-derived pyrogenic organic material during 28 months of incubation in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, p. 261-270, 2011.

KIM, S., KAPLAN, L.A., BENNER, R., HATCHER, P.G. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples-evidence for the existence of black carbon in DOM. **Marine Chemistry**, v. 92, p. 225-234, 2004.

KNICKER, H., GONZÁLEZ-VILA, F.J., POLVILLO, O., GONZÁLEZ, J.A., ALMENDROS, G. Fire-induced transformation of C- and N- forms in different organic soil fractions from a Dystric Cambisol under a Mediterranean pine forest (*Pinus pinaster*). **Soil Biology and Biochemistry**, v. 37, p. 701-718, 2005.

KNICKER, H., ALMENDROS, G., GONZÁLEZ-VILA, F.J., GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A., POLVILLO, O. Characteristic alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state <sup>13</sup>C NMR study. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 558-569, 2006.

KNICKER, H., HILSCHER, A., GONZÁLEZ-VILA, F.J., ALMENDROS, G. A new conceptual model for the structural properties of char produced during vegetation fires. **Organic Geochemistry**, v. 39, p. 935-939, 2008.

KNICKER, H. "Black nitrogen" - an important fraction in determining the recalcitrance of charcoal. **Organic Geochemistry**, v. 41, p. 947-950, 2010.

KNICKER, H., NIKOLOVA, R., DICK, D.P., DALMOLIN, R.S.D. Alteration of quality and stability of organic matter in grassland soils of Southern Brazil highlands after ceasing biannual burning. **Geoderma**, v. 181-182, p. 11-21, 2012.

KNICKER, H., GONZÁLEZ-VILA, F.J., GONZÁLEZ-VÁZQUEZ, R. Biodegradability of organic matter in fire-affected mineral soils of Southern Spain. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 56, p. 31-39, 2013a.

KNICKER, H., HILSCHER, A., DE LA ROSA, J.M., GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A., GONZÁLEZ-VILA, F.J. Modification of biomarkers in pyrogenic organic matter during the initial phase of charcoal biodegradation in soils. **Geoderma**, v. 197-198, p. 43-50, 2013b.

LEHMANN, J., GAUNT, J., RONDON, M. Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems - a review. **Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change**, v. 11, p. 403-427, 2006.

POTTER, M.C. Bacteria as agents in the oxidation of amorphous carbon. **Proceedings of the Royal Society of London. Series B containing Papers of a Biological Character**, v. 80, p. 239-259, 1908.

RUMPEL, C., ALEXIS, M., CHABBI, A., V., C., RASSE, D.P., VALENTIN, C., MARIOTTI, A. Black carbon contribution to soil organic matter composition in tropical sloping land under slash and burn agriculture. **Geoderma**, v. 130, p. 34-45, 2006.

SERGIDES, C.A., JASSIM, J.A., CHUGHTAI, A.R., SMITH, D.M. The structure of hexane soot, part II, ozonation studies. **Applied Spectroscopy**, v. 41, p. 482-492, 1987.

SHARMA, R.K., CHAN, W.G., SEEMAN, J.I., HAJALIGOL, M.R. Formation of low molecular weight heterocycles and polycyclic aromatic compounds (PACs) in the pyrolysis of  $\alpha$ -amino acids. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 97-121, 2003.

SHARMA, R.K., HAJALIGOL, M.R. Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 66, p. 123-144, 2003.

## PRODUÇÃO DE BIOCARVÕES POR PIRÓLISE LENTA: POTENCIAL AGRÍCOLA E AMBIENTAL

CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br

**INTRODUÇÃO:** Importância do Biocarvão: Quando usado no solo, o carvão é chamado de biocarvão, ou biochar, e pode ser definido como o produto do tratamento térmico da biomassa, em baixa atmosfera de oxigênio, em um processo conhecido como pirólise ou carbonização. O carvão resultante é um material carbonáceo, rico em carbono pirogênico, que se caracteriza por estruturas orgânicas de alta estabilidade e recalcitrância química, isto é, degradam-se lentamente no ambiente, onde podem permanecer por longos períodos de tempo. Assim, além do seu uso para fins energéticos, o carvão vem sendo usado no solo não só para aumentar os estoques de carbono neste compartimento, mas também como condicionador, visto atuar positivamente nas diferentes funcionalidades do solo. Com o potencial de tanto melhorar a produtividade agrícola como de contribuir para a diminuição das emissões de gases de efeito estufa, o uso do biocarvão no solo traz uma nova perspectiva na contabilidade da pegada do carbono: ao estabilizar o carbono já capturado da atmosfera pelas plantas em uma forma semelhante ao carvão, impede-se o carbono de degradar e retornar para o ar (Saran P. Sohi, 2012). Simultaneamente, o biocarvão pode melhorar a fertilidade e sustentabilidade agrícola. O carvão ideal para uso no solo difere do carvão utilizado para energia onde, quanto maior a aromaticidade das estruturas carbonáceas, maior seu potencial de queima, pois quanto maior o estado de redução do carbono no carvão, maior será seu potencial de oxidação e, portanto, maior seu poder calorífico. No biocarvão, ao contrário, a presença de grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas e carboxilas ligadas às estruturas aromáticas (Mangrich, Maia, & Novotny, 2011), tornam-no ativo e funcional, contribuindo para aumentar a capacidade de troca catiônica do solo (CTC). Sua alta porosidade e superfície específica possibilita a interação com os microrganismos do solo, servindo-lhes como habitat e fonte de energia. Naturalmente, tais características dependem não somente do tipo de biomassa, mas também das condições de pirólise

utilizada na produção do biocarvão. Diante das inúmeras fontes disponíveis de biomassa para carbonização e dos diversos processos de pirólise disponíveis para sua obtenção, é fácil perceber que o biocarvão está longe de ser um material homogêneo e as pesquisas para aperfeiçoar e padronizar a produção deste material estão ainda em andamento. Grupos de pesquisa do biocarvão mais maduros, como o do Reino Unido, já começam a falar no biocarvão "sob medida" ou customizado - *bespoke biochar* (Masek & Brownsort, 2010), o qual traz como conceito intrínseco a busca por características específicas no carvão, tais como alta capacidade de retenção hídrica, alta capacidade de troca catiônica e etc, levando a produção de biocarvões com funcionalidades específicas. Materiais lignocelulósicos e carbonização: A caracterização física e química dos biocarvões vem fornecer informações não somente para a avaliação do seu potencial agrícola como também para correlacionar tais características com os processos usados em sua produção, permitindo estabelecer critérios e parâmetros a serem buscados no desenho de novos produtos.

A começar pelas características químicas da biomassa a ser carbonizada, o principal aspecto a considerar é o teor de lignina, visto este componente do tecido vegetal estar fortemente correlacionado com o rendimento em carvão após a pirólise (Sohi et al., 2010; Zhang, Xu, & Champagne, 2010). O teor de lignina nos materiais ligno-celulósicos pode variar de em torno de 10 g.100 g<sup>-1</sup>, como em plantas herbáceas como o aguapé, até valores elevados como 55 g.100 g<sup>-1</sup>, como na fibra de coco (Tabela 1). Nas madeiras, o teor de lignina varia em torno de 25 g.100 g<sup>-1</sup>, sendo que as coníferas tendem a apresentar valores mais elevados deste componente do que as folhosas (Klock et al., 2005). O teor de cinzas é outro parâmetro importante a considerar quando da seleção de resíduos ou biomassa para carbonização. Algumas espécies tendem a acumular cinzas em seus tecidos vegetais como é o caso de algumas espécies de bambu e do aguapé. Outras fontes de biomassa

podem trazer entre seus componentes, resíduos de solos ou outros contaminantes resultantes do manuseio por ocasião de seu descarte ou disposição em aterros. Este pode ser o caso das serragens dispostas ao relento por tempo demorado. Tais características podem gerar carvões com alto teores de cinzas, que, neste caso, não estarão associadas ao potencial neutralizante dos carvões ricos em cinzas vegetais (Ca, K, Mg e Na) e devem ser contabilizadas por ocasião da estimativas de carbono a ser aplicado no solo em áreas experimentais.

**Tabela 1.** Porcentagens de lignina, extrativos, holocelulose e cinzas de diferentes biomassas.

Amostra	Lignina	Extrativos	Holocelulos	Cinzas
Candeia ( <i>Eremanthus erythropappus</i> )*	35,9	11,0	53,1	-
Fibra de coco**	55,6	1,7*	42,7	-
Epicarpo ouriço castanha	37,7	4,7	57,6	-
Endocarpo ouriço castanha	31,9	2,5	64,0	1,6
Bambu ( <i>Guadua</i> sp.)	19,3	4,0	72,6	4,1
Bambu ( <i>Phyllostachys aurea</i> )	26,0	1,7	70,2	2,1
Serragem Acre	28,0	3,0	67,6	1,4
Serragem MT	31,1	2,1	59,6	7,2
Serragem RO branca	35,1	3,2	60,3	1,4
Serragem RO garapeira	32,9	4,0	61,4	1,7
<i>Eucalyptus dunni</i> ***	24,7	-	74,9 <sup>3</sup>	< 1
<i>Eucalyptus urophylla</i> ***	24,3	-	71,5 <sup>3</sup>	< 1
<i>Pinus taeda</i> ***	26,9	-	-	< 1
<i>Pinus caribaea</i> ***	29,7	-	-	< 1
Casca de Macadâmia	47,6 <sup>1</sup>	-	-	-
Aguapé ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	9,9 <sup>2</sup>	-	-	16,4 <sup>2</sup>

\*média de 2 repetições; \*\* média de 3 repetições; \*\*\* madeira sem casca

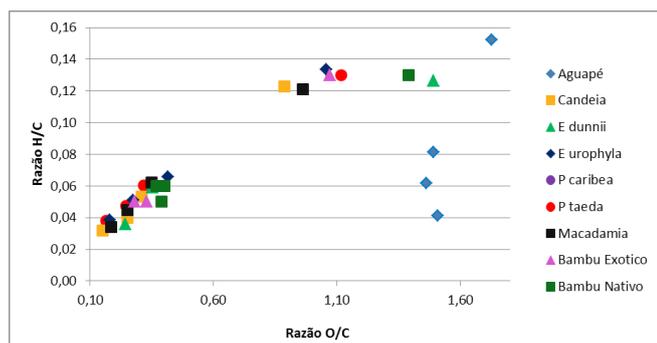
1 (Toles, Marshall, & Johns, 1998); 2 (Poddar, Mandal, & Banerjee, 1991); 3 (Pereira et al., 2000)

As características químicas do material a carbonizar irão refletir na qualidade do carvão obtido. A análise térmica, por exemplo, reflete o teor de lignina, celulose, hemiceluloses e extrativos da biomassa estudada. A temperatura inicial de degradação (*onset temperature*) varia de acordo com o conteúdo e com a qualidade destes componentes no material, sendo tanto maior quanto mais resistente à degradação este componente for. Da mesma forma, a massa residual, após a análise, será maior quanto maior o teor de cinzas. A análise elementar dos carvões também está correlacionada com estes componentes da biomassa, uma vez que a lignina, por exemplo, sendo mais resistente à degradação térmica, se correlaciona fortemente com o teor de carbono e com a razão H/C do material, sendo maior quanto menos aromático for o carvão. Da mesma forma, a presença residual de celuloses e hemiceluloses se refletirá em maiores valores de razão O/C no carvão obtido (Tabela 2).

**Tabela 2.** Análise elementar (%), razões H/C e O/C e pH de diversas biomassas e seus carvões obtidos a diferentes temperaturas de pirólise.

Amostras	C	H	N	O	H/C	O/C	pH
Aguapé	34,45	5,25	0,82	59,48	0,15	1,73	-
Aguapé à 350°C	38,26	3,11	1,61	57,02	0,08	1,49	8,5
Aguapé à 450°C	39,04	2,41	1,5	57,05	0,06	1,46	9,5
Aguapé à 550°C	38,71	1,59	1,33	58,37	0,04	1,51	9,7
Candeia	49,67	6,1	0,13	44,1	0,12	0,89	-
Candeia à 350°C	73,17	3,9	0,24	22,69	0,05	0,31	5,5
Candeia à 450°C	77,2	3,08	0,27	19,45	0,04	0,25	7,7
Candeia à 550°C	84,36	2,68	0,25	12,71	0,03	0,15	8,2
<i>Eucalyptus dunni</i>	38,2	4,83	0,07	56,9	0,13	1,49	-
<i>E. dunni</i> à 350°C	70,61	4,37	0,09	24,93	0,06	0,35	-
<i>E. dunni</i> à 450°C	70,9	4,17	0,08	24,85	0,06	0,35	-
<i>E. dunni</i> à 550°C	78,14	2,8	0,09	18,97	0,04	0,24	-
<i>Eucalyptus urophylla</i>	45,63	6,09	0,08	48,2	0,13	1,06	-
<i>E. urophylla</i> à 350°C	67,52	4,44	0,07	27,97	0,07	0,41	-
<i>E. urophylla</i> à 450°C	75,29	3,85	0,13	20,73	0,05	0,28	-
<i>E. urophylla</i> à 550°C	81,94	3,14	0,2	14,72	0,04	0,18	-
<i>Pinus caribaea</i>	39,71	5,12	0,07	55,1	0,13	1,39	-
<i>P. caribaea</i> à 350°C	72,38	4,41	0,26	22,95	0,06	0,32	-
<i>P. caribaea</i> à 450°C	77,34	3,66	0,52	18,48	0,05	0,24	-
<i>P. caribaea</i> à 550°C	83,21	3,08	0,93	12,78	0,04	0,15	-
<i>Pinus taeda</i>	44,5	5,78	0,07	49,65	0,13	1,12	-
<i>P. taeda</i> à 350°C	71,89	4,34	0,96	22,81	0,06	0,32	-
<i>P. taeda</i> à 450°C	76,59	3,65	0,86	18,9	0,05	0,25	-
<i>P. taeda</i> à 550°C	82,68	3,13	0,58	13,61	0,04	0,16	-
Casca macadâmia	47,86	5,8	0,39	45,95	0,12	0,96	-
Casca macadâmia à 350°C	70,27	4,38	0,74	24,61	0,06	0,35	-
Casca macadâmia à 450°C	76,57	3,44	0,71	19,28	0,04	0,25	-
Casca macadâmia à 550°C	81,47	2,76	0,6	15,17	0,03	0,19	-
Serragem AC	46,22	5,71	0,25	47,82	0,12	1,03	-
Serragem AC 350°C	57,96	4,98	0,26	36,79	0,09	0,63	5,8
Serragem AC 450°C	68,68	4,03	0,31	26,97	0,06	0,39	7,0
Serragem AC 550°C	73,33	3,48	0,33	22,85	0,05	0,31	7,7
Serragem MT	42,87	5,46	0,37	51,29	0,13	1,20	-
Serragem MT 350°C	57,54	4,92	0,52	37,02	0,09	0,64	5,3
Serragem MT 450°C	58,37	3,79	0,69	37,14	0,06	0,64	5,4
Serragem MT 550°C	62,69	3,11	0,63	33,57	0,05	0,54	6,5
Bambu ( <i>Phyllostachys aurea</i> )	45,46	5,77	0,24	48,52	0,13	1,07	-
Bambu ( <i>Phyllostachys aurea</i> ) 350°C	69,39	4,32	0,40	25,88	0,06	0,37	7,97
Bambu ( <i>Phyllostachys aurea</i> ) 450°C	71,88	3,92	0,32	23,88	0,05	0,33	9,53
Bambu ( <i>Phyllostachys aurea</i> ) 550°C	74,99	3,56	0,26	21,19	0,05	0,28	9,54
Bambu ( <i>Guadua</i> sp.)	39,40	5,21	0,54	54,85	0,13	1,39	-
Bambu ( <i>Guadua</i> sp.) 350°C	67,66	4,23	1,03	27,08	0,06	0,40	8,24
Bambu ( <i>Guadua</i> sp.) 450°C	69,34	3,83	0,93	25,90	0,06	0,37	9,12
Bambu ( <i>Guadua</i> sp.) 550°C	68,81	3,34	0,90	26,96	0,05	0,39	9,91

A pirólise é um processo térmico que leva a estruturas quimicamente mais reduzidas, com maior grau de aromaticidade e condensação do que as estruturas presentes na biomassa de partida. Este é basicamente um processo de desidratação, descarboxilação e condensação das estruturas orgânicas, o que pode ser verificado através do diagrama de van Krevelen, onde as razões O/C e H/C são correlacionadas (Figura 1).



**Figura 1.** Diagrama van Krevelen de amostras de biomassa e seus carvões produzidos a diferentes temperaturas de pirólise.

Além das características químicas, alguns dados espectroscópicos serão também mostrados e discutidos ao longo da apresentação.

**CONCLUSÕES:** A base de dados químicos e espectroscópicos de biocarvões gerados a partir de ensaios sistemáticos de pirólise contribui para a definição de parâmetros de pirólise e seleção de fontes de biomassa para a produção de biocarvões com diferentes características e potenciais funcionalidades agrônômicas, de acordo com as necessidades existentes no solo e no sistema produtivo em questão.

## REFERÊNCIAS

Klock, U., Muniz, G. I. B. de, Hernandez, J. A., & Andrade, A. S. (2005). *Química da madeira* (3a Ed., p. 86). Curitiba: UFPR.

Mangrich, A. S., Maia, C. M. B. F., & Novotny, E. H. (2011). Biocarvão - As terras pretas de índios e o sequestro de carbono. *Ciência Hoje*, 47(281), 48–52. Retrieved from <http://ciencia-hoje.uol.com.br/revista-ch/2011/281/terras-pretas-e-ferteis-de-indios>.

Masek, O., & Brownsort, P. (2010). Research on Production of BESPOKE BIOCHAR. *UK Biochar Research Website*. Retrieved August 12, 2103, from <http://www.biochar.ac.uk/abstract.php?id=32>.

Pereira, J. C. D., Sturion, J. A., Higa, A. R., Higa, R. C. V, & Shimizu, J. Y. (2000). Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. *Documentos*, 38, 113 p.

Poddar, K., Mandal, L., & Banerjee, G. C. (1991). Studies on water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) chemical composition of the plant and water from different habitats. *Indian Vet. J.*, 68, 833–837.

Sohi, S P, Krull, E., Lopez-Capel, E., & Bol, R. (2010). A review of biochar and its use and function in soil. In D. L. Sparks (Ed.), *Advances in Agronomy* (Vol. 105, pp. 47–82). Academic Press Inc. doi:10.1016/S0065-2113(10)05002-9.

Sohi, Saran P. (2012). Carbon Storage with Benefits. *Science*, 338(November), 1034–1035.

Toles, C. a., Marshall, W. E., & Johns, M. M. (1998). Phosphoric acid activation of nutshells for metals and organic remediation: process optimization. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72(3), 255–263. doi:10.1002/(SICI)1097-4660(199807)72:3<255::AID-JCT-B890>3.0.CO;2-P.

Zhang, L., Xu, C. (Charles), & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), 969–982. doi:10.1016/j.enconman.2009.11.038

# Apresentação Oral



## CHARACTERISATION OF BIOCHAR PRODUCED FROM CONOCARPUS WASTES BY FTIR, XRD, SEM AND TG

MOHAMMAD I. AL-WABEL\*, ABDULRASOUL AL-OMRAN, AHMED H. EL-NAGGAR, MAHMOUD NADEEM, ADEL R.A. USMAN

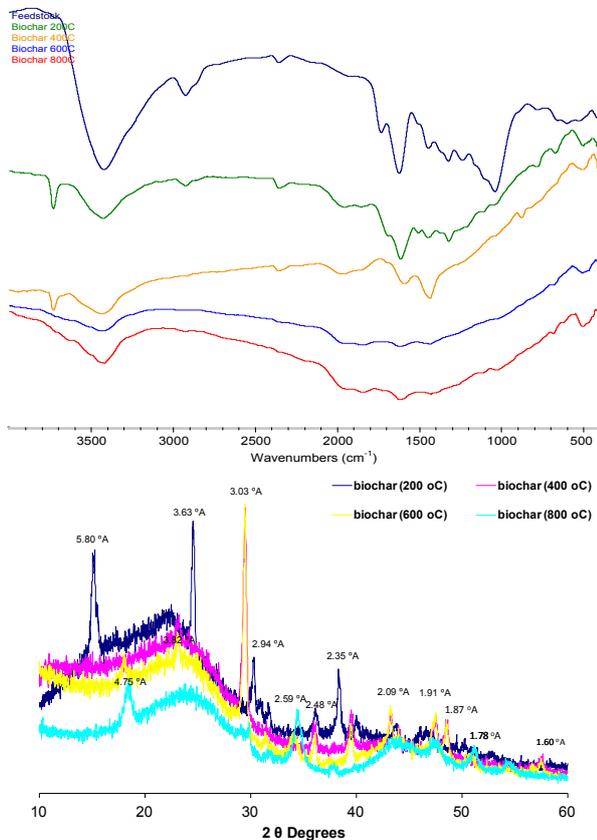
Soil Sciences Department, College of Food & Agricultural Sciences, King Saud University, P.O. Box 2460, Riyadh 11451, Saudi Arabia; Corresponding author: malwabel@ksu.edu.sa; Tell: +966504415145, Fax: +966-1-467-8440

**INTRODUCTION:** Biochar was reported to mitigate global warming, because it is the black solid containing recalcitrant organic carbon (OC). Applying biochar to soils can also contribute to improve soil quality. Thus, carbonization of woody wastes to produce biochar, charcoal like product, has been suggested to avoid negative impacts of direct burning and improve soil quality (Lehmann et al., 2007, Lehmann et al., 2011). Moreover, biochar application in environmental remediation as an effective adsorbent is also reported (Cao & Harris, 2010; Yao et al., 2011). Several studies demonstrated that the quality and chemical composition of biochar depend on feedstock and production conditions (Song & Guo, 2012, Bruun et al., 2012). The introduction of biochar to the environment depends on its characteristics. Therefore, in the current study, conocarpus wastes were pyrolyzed at different temperatures (200-800 °C) to investigate their impact on their characterisation by TG, XRD, SEM and FTIR.

**MATERIALS AND METHODS:** Pyrolysis of conocarpus wastes was performed using a closed system, which was synthesized from stainless steel and has a height of 22 cm and diameter of 7 cm. The pyrolysis process was conducted for 4 h to produce conocarpus biochars at different temperatures of 200 °C, 400 °C, 600 °C and 800 °C under oxygen-limited conditions. The thermogravimetric (TG) analyses of the biochars samples were employed to determine changes in weight of biochar in relation to temperature. The fourier transformation infrared analysis of biochars samples were achieved using FTIR (Nicolet 6700 FTIR) in the range of 500 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  wavenumbers to characterize the surface organic functional groups for biochar samples. X-ray diffraction analysis (XRD-7000 Shimadzu) was also carried out to identify any crystallographic structure in the produced biochars. In addition, two labile fractions of organic carbon were determined including: dissolved organic C and unstable organic C of biochar samples.

**RESULTS AND DISCUSSION:** The results showed that the FTIR analysis of feedstock showed that a high peak at about 3400  $\text{cm}^{-1}$  indicated the presence of O-H stretching and strong hydrogen bonding (Figure 1). However, this peak tended to appear slightly with increasing pyrolysis temperature. The peak at 2925, 1734, 1621  $\text{cm}^{-1}$ , respectively, is evidence for C-H stretching, C=O stretching of the ester bond and C=C stretching in the aromatic ring. In addition, some appeared peaks for feedstock ranged from 700 to 1600  $\text{cm}^{-1}$  suggested the presence of cellulosic and ligneous constituents. The vibrations, which lie in the range of 1500-1640  $\text{cm}^{-1}$ , are mainly responsible for lignin in feedstock. However, these peaks tended to be diminished at a pyrolysis temperature of 600 and 800 °C. The data of TG analysis revealed that higher mass loss was recorded at lower pyrolysis temperature and this loss tended to decline with increasing biochar production temperature (data not shown). The data of fourier transformation infrared (FTIR) indicate an increase in aromaticity and a decrease in polarity of biochar produced at a high temperature. These data in consistent with those of atomic ratios indicate that polar functional groups tended to be diminished with temperature (as indicated by lowest O + N/C ration) (Table 1), resulting in an increase of aromaticity and a decrease in polarity of biochar produced at a highest temperature. The XRD spectra of the produced biochar samples showed different peaks, suggesting the presence of mineral crystals. It was noticed that 200 °C biochar samples have sharp peaks at  $d = 5.80$  and  $3.63$  Å. Sharp peak at  $d = 5.80$  indicates the presence of whewellite [ $\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]. However, these peaks were diminished with higher temperature, indicating the decomposition of cellulose and calcium oxalate. Almost, there was similarity in the XRD patterns of biochar samples produced at 400 and 600 °C, which have sharp peak at  $d = 3.03$  Å, indicating the presence of calcite in

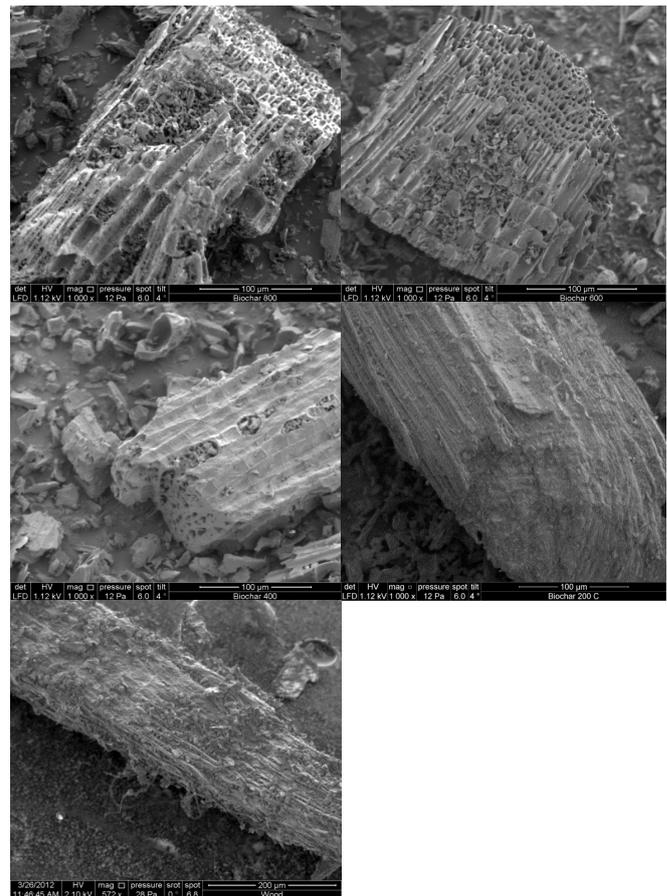
biochar samples pyrolyzed at 400 and 600 °C. However, these peaks were diminished with biochar pyrolyzed at 800 °C, suggesting that decomposition of calcite is possible under higher pyrolysis temperature. SEM revealed that conocarpus biochar underwent clear structural modifications as compared with feedstock image (Figure 2). With increasing pyrolysis temperature, cellulose loss and crystalline mineral components increased, as indicated by XRD analysis and SEM images. Additionally, the fixed carbon (stable pool) increased with increasing pyrolysis. However, unstable organic carbon and dissolved organic carbon decreased with temperature.



**Figure 1.** FTIR analysis (a) and XRD patterns (b) for conocarpus biochars pyrolyzed at different temperatures.

**Table 1.** Effect of pyrolysis temperature on the atomic ratios of biochar.

Atomic ratio	Feedstock	Pyrolysis temperature (°C)			
		200	400	600	800
O/C	1.019	0.414	0.184	0.079	0.057
H/C	0.120	0.062	0.037	0.015	0.007
(O+N)/C	1.033	0.425	0.196	0.088	0.068
(O+N+S)/C	1.095	0.461	0.218	0.099	0.075



**Figure 2.** SEM micrograph for conocarpus biochars particles pyrolyzed at different temperatures.

**CONCLUSION:** The results of this study indicated that pyrolysis temperature is very important factor to control quality and properties of biochars. As pyrolysis temperature increased, overall carbon stability increased while unstable form of organic C. Additionally, an increase in crystalline of mineral components was occurred with increasing pyrolysis temperature. Based on these obtained data, it can be concluded that incorporation of biochar produced at high temperature to the soil might achieve a maximum carbon sequestration. Therefore, it is possible to characterise biochar samples by TG, XRD, SEM and FTIR.

**ACKNOWLEDGMENTS:** The authors are grateful to the National Plan of Science and Technology (NPST). This research was financially supported by the NPST, project No: ENV1592-11, College of Food and Agriculture Sciences, King Saud University, Saudi Arabia.

## REFERENCES

Bruun E.W.; Ambus P.; Egsgaard H.; Hauggaard-Nielsen H. Effects of slow and fast pyrolysis biochar on soil C and N turnover dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, v.46, p.73-79, 2012.

Cao, X.; Harris W. Properties of dairy-manure-derived biochar pertinent to its potential use in remediation. **Bioresource Technology**, v.101, p.5222–5228, 2010.

Lehmann J.; Rillig M.C.; Thies J.; Masiello C.A.; Hockaday W.C.; Crowley D. Biochar effects on soil biota e A review. **Soil Biology and Biochemistry**, V.43, p.1812-1836, 2011.

Lehmann, J. A handful of carbon. **Nature**, v.447, p.143-144, 2007.

Song W.; Guo M. Quality variations of poultry litter biochar generated at different pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, V.94, p.138–145, 2012.

Yao Y.; Gao B.; Inyang M.; Zimmerman A.R.; Cao X.; Pullammanappallil P.; Yang L. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. **Bioresource Technology**, v.102, p.6273–6278, 2011.

## PYROGENIC CARBON APPLICATION AND NATIVE SOIL ORGANIC MATTER DECOMPOSITION IN A SANDY SOIL MATRIX

TATIANA F. RITTL<sup>1</sup>, ETELVINO H. NOVOTNY<sup>2</sup>, FABIANO C. BALIEIRO<sup>3</sup>, ELLIS HOFFLAND<sup>4</sup>, THOMAS W. KUYPER<sup>5</sup>, BRUNO J.R. ALVES<sup>6</sup>, ALINE F. RODRIGUES<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Environmental manager, Ph.D. candidate, Wageningen University, Wageningen 6700 AA (Netherlands), tatiana.rittl@wur.nl; <sup>2</sup>Agronomic engineer, Researcher, Embrapa Solos, Rio de Janeiro 22460-000 (Brazil), etelvino.novotny@embrapa.br; <sup>3</sup>Agronomic engineer, Researcher, Embrapa Solos, Rio de Janeiro 22460-000 (Brazil), fabiano.balieiro@embrapa.br; <sup>4</sup>Biologist, Professor, Wageningen University, Wageningen 6700 AA (Netherlands), ellis.hoffland@wur.nl; <sup>5</sup>Biologist, Professor, Wageningen University, Wageningen 6700 AA (Netherlands), thom.kuyper@wur.nl; <sup>6</sup>Agronomic engineer, Researcher, Embrapa Agrobiologia, Seropedica 23890-000 (Brazil), bruno.alves@embrapa.br; <sup>7</sup>Student of geography, Student, Embrapa Solos, Rio de Janeiro 22460-000 (Brazil), line\_frodrigues@hotmail.com

**ABSTRACT:** Pyrogenic carbon (C) is produced from different biomass and by different pyrolysis processes. These two factors may not only affect the decomposition of pyrogenic C in soil but also the decomposition of the native soil organic matter (SOM). There are some studies on the decomposition rate of pyrogenic C and native SOM, however their results are conflicting. This study aimed to investigate the effect of biomass type on pyrogenic C and native SOM decomposition rate in a sandy soil. For that three feedstocks were pyrolysed by the low-temperature conversion (LTC) pyrolysis process and their pyrogenic C characterized for elemental (CHN) and structural (<sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy) composition. The decomposition rate was measured by CO<sub>2</sub> evolution and each source of CO<sub>2</sub> released was distinguished by the CO<sub>2</sub>-<sup>13</sup>C signatures. Our results showed (i) differences in the C:N ratio and chemical groups of the three pyrogenic C; (ii) differences in CO<sub>2</sub> evolution between treatments and control; (iii) preferential decomposition of compounds present in the pyrogenic C against the native SOM in soil and; (iv) samples richer in amorphous alkyl groups presented a higher decomposition rate of pyrogenic C than samples richer in aryl groups, indicating a preferential decomposition of these aliphatic compounds. As a main conclusion the application of pyrogenic C in this sandy soil resulted in an early negative priming effect in the decomposition of native SOM.

**KEY WORDS:** Priming effect, sandy soil, isotope (<sup>13</sup>C) fractionation, biochar

**INTRODUCTION:** Pyrogenic carbon (C) has a potential to improve soil quality (Lehmann et al., 2003) and increase C sequestration (Whitman

and Lehmann, 2009). Depending on the biomass and pyrolysis process used, the quality of the pyrogenic C may vary. Differences in chemical and physical properties may affect the decomposition rate of pyrogenic C and of native soil organic matter (SOM). On one hand studies have shown that pyrogenic C application can lead to stabilization of labile organic matter (Keith et al., 2011). On the other hand, it was shown that addition of pyrogenic C may promote SOM decomposition and that this effect may be even more significant in soils with low C content (Wardle et al., 2008). Thus, the effect of pyrogenic C addition on SOM needs to be better understood. This study aimed to investigate the relation between the chemical composition of pyrogenic C and its impacts on pyrogenic C and SOM decomposition.

**MATERIALS AND METHODS:** Three cakes from oil extraction (*Glycine max* - i.e. Soybean; *Ricinus communis* - castor bean and; *Jatropha* sp.) were pyrolysed by low-temperature conversion (LTC), in nitrogen atmosphere (N<sub>2</sub>), during 3 h at 380 °C (Vieira et al., 2009). The produced pyrogenic C were characterized by elemental analysis (CHN by Dumas method, CHN analyzer) and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. They were mixed with a sandy soil incubated in sealed jars in a Biochemical Oxygen Demand incubator at 28 °C during 30 days (700 h). All pyrogenic C sources were C<sub>3</sub> and the SOM in the sandy soil was mainly C<sub>4</sub>. To evaluate the decomposition rate and importance of each source on the CO<sub>2</sub>-C released the CO<sub>2</sub>-C efflux was determined and the variations in <sup>13</sup>C isotopic signatures were determined by <sup>13</sup>C natural abundances and compared to controls without pyrogenic C addition. The CO<sub>2</sub> evolution was estimated by the respiration product CO<sub>2</sub> trapped in NaOH

and titrated with HCl (Fernandez and Cadisch, 2003). The C isotope signature was measured by C contents and  $^{13}\text{C}$  natural abundances in two moments. First time, in the pyrogenic carbons and soil matrix. In the second time, on the respiration product  $\text{CO}_2$  trapped in NaOH and precipitated as  $\text{CaCO}_3$ . A simple mixing of two  $^{13}\text{C}$  pools was used to estimate the breakdown of the pyrogenic C and of soil organic matter. Principal component analysis was carried out using the full spectra obtained by  $^{13}\text{C}$  NMR. The differences between  $\text{CO}_2$ -C efflux treatments were analysed by ANOVA.

**RESULTS AND DISCUSSION:** The *Ricinus communis* and *Jatropha* sp. cake had higher C:N ratio than the *Glycine max* pyrogenic C. The *Glycine max* and *Ricinus communis* pyrogenic C were more enriched with alkyl groups, which is saturated hydrocarbon. All pyrogenic C were rich in aromatic groups. Total amount of  $\text{CO}_2$  after 30 days of incubation was 0.0263 g of  $\text{CO}_2$ -C for *Jatropha* sp. cake, 0.0664 g of  $\text{CO}_2$ -C for *Glycine max* and 0.1112 g of  $\text{CO}_2$ -C for *Ricinus communis*. Relative to the initial C content in the soil, the C lost as  $\text{CO}_2$  was larger for the control (14.5%) than for the treatments with pyrogenic carbons (11.37 - 2.53%). The  $^{13}\text{C}$  signatures of  $\text{C}_4$  soil matrix was -15.11‰ and of  $\text{C}_3$  pyrogenic carbons were -26.51‰ for *Glycine max*; -26.60‰ for *Ricinus communis*; and -27.03‰ for *Jatropha* sp. After the time of incubation, the  $^{13}\text{C}$  abundance for the  $\text{CO}_2$ -C emitted from all treatments were around -22‰, despite large differences in total  $\text{CO}_2$ -C flux. The final  $^{13}\text{C}$  signal was closer to that of pyrogenic carbon than to SOM and suggests preferential C degradation of 54 to 68% of the  $\text{C}_3$  pyrogenic carbons against the 31 to 39% of SOM of the  $\text{C}_4$  soil. Matching the  $\text{CO}_2$ -flux with the  $^{13}\text{C}$  signal indicated that the decomposition of pyrogenic C and of soil organic matter were not simple independent additive processes, but that pyrogenic C reduced the decomposition of soil organic matter (negative priming). This effect was strongest for *Jatropha* sp. and weakest for *Ricinus communis*. This may be due to the preferential substrate utilization and/or to the inhibition of microbial activity (Zimmerman et al., 2011). The differences in negative priming suggest that the pyrogenic C that is richer in amorphous alkyl groups results in less negative priming (and higher substrate utilization of that pyrogenic C) than the pyrogenic C that is richer in aromatic groups (*Jatropha* sp.).

Other studies previously reported that pyrogenic C contain substantial amounts of compounds that degrade after a short period of weeks to months (Cheng et al., 2008), and that is related with the type of biomass and pyrolysis. The inhibition of microbial activity can be physical or chemical. Pyrogenic C could sequester native SOM within its pores network, protecting it from degradation. This mechanism has been observed in other studies and seems to be more relevant to soils with low C content and in the later incubation stage (Zimmerman et al., 2011). The toxicity of the pyrogenic C to microorganisms is another possible inhibitor of microbial activity. Biomass combustion products may contain toxic compounds, such as phenols, polyaromatic hydrocarbons or ethylene, which may reduce microbial activity.

**CONCLUSION:** (i) The C:N ratio was not the main driver of pyrogenic C decomposition; (ii) The amorphous alkyl compounds seemed to decompose faster than aromatic groups; (iii) A preferential decomposition of the compounds that are present on the pyrogenic C was observed against the decomposition of the SOM; (iv) The application of pyrogenic C in a sandy soil matrix resulted in an early negative priming effect in the decomposition of the SOM.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** This work was supported by grant from the National Council for the Improvement of Higher Education (CAPES).

## REFERENCES

- CHENG CH, LEHMANN J, THIES JE AND BURTON S. Stability of black carbon in soils across a climatic gradient. **Journal of Geophysical Research (Biogeosciences)** 113, 2008.
- FERNANDEZ, I.; CADISCH, G. Discrimination against  $^{13}\text{C}$  during degradation of simple and complex substrates by two white rot fungi. **Rapid Commun. Mass Spectrom.** (17) 2614–2620, 2003.
- LEHMANN, J.; DA SILVA JR, J. P.; STEINER, C.; NEHLS T.; ZECH, W.; GLASER, B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthroisol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil** (249) 343–357, 2003.



VIEIRA, G.E.E.; ROMEIRO, G.A.; SELLA, S.M.; DAMASCENO, R. N; PEREIRA, R.G. Low temperature conversion (LTC) – An alternative method to treat sludge generated in an industrial wastewater treatment station – Batch and continuous process comparison. **Bioresource Technology** (100) 1544–1547, 2009.

WARDLE, D. A.; NILSSON, M. C.; ZACKRISSON, O. Fire-Derived Charcoal Causes Loss of Forest Humus. **Science** (320) 629-, 2008.

WHITMAN, T.; LEHMANN, J. Biochar—One way forward for soil carbon in offset mechanisms in Africa? **Environmental Science & Policy** (12) 1024 – 1027, 2009.

ZIMMERMAN, A. R.; GAO, B.; AHN, M. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils. **Soil Biology & Biochemistry** (43) 1169-1179.

## ATRIBUTOS BIOLÓGICOS DE ARGISSOLOS SUBMETIDOS À APLICAÇÃO DE CINZA DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

LILIANE PEREIRA CAMPOS<sup>(1)</sup>, DARLENE LOPES AMARAL OLIVEIRA<sup>(2)</sup>, JOSÉ EDUARDO CORÁ<sup>(3)</sup>, DÉBORA MARCONDES BASTOS PEREIRA MILORI<sup>(4)</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Doutoranda do Curso de Pós-Graduação da Universidade Estadual Paulista Prof. Júlio de Mesquita Filho (UNESP), Jaboticabal, SP, lclilianecampos@gmail.com; <sup>2</sup>Química, Professora da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Morão, PR, e-mail: darlene@onda.com.br <sup>3</sup>Professor Associado da UNESP – Campus de Jaboticabal, SP, cora@fcav.unesp.br; <sup>4</sup>Pesquisadora Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, debora.milori@embrapa.br

**RESUMO:** A produção contínua de cinza de bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), gerada pela queima em caldeiras para a produção de energia, especialmente, nas usinas de produção de etanol, açúcar e sucos cítricos, leva a necessidade de avaliação de soluções viáveis para o destino final desse resíduo, que vem sendo aplicado no solo sem critérios técnicos, principalmente nas lavouras de cana-de-açúcar. O presente trabalho objetivou avaliar atributos biológicos em Argissolo Vermelho Amarelo submetido à aplicação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar. Foram conduzidos dois experimentos visando avaliar doses de cinza (0, 5, 10, 20 e 40 Mg ha<sup>-1</sup>) aplicadas ao solo no mês de maio do ano agrícola 2011/2012. Em área localizada no município de Taquaral, SP, os tratamentos consistiram das doses de cinza aplicadas em cobertura na superfície do solo sem incorporação (Figura 1A). No outro experimento, em área localizada no município de Taquaritinga, SP, os tratamentos consistiram das mesmas doses de cinza aplicadas na superfície e incorporadas na camada de 0,00 a 0,15 m do solo, por meio de gradagem (Figura 1B). O delineamento experimental para ambos os experimentos foi em blocos casualizados com cinco repetições. Para ambos os experimentos, foram realizadas amostragens dos solos em duas épocas: chuvosa (março/2012) e seca (setembro/2012). Em ambas as épocas, onde a cinza não foi incorporada, as amostragens do solo foram realizadas nas camadas 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m. Onde a cinza foi incorporada ao solo, as amostragens foram realizadas nas camadas 0,00-0,15 e 0,15-0,30 m. Nas amostras foram avaliados carbono orgânico total (COT); carbono da biomassa microbiana (CBM); quociente microbiano (q-MIC); respiração basal (RB) e quociente metabólico (q-CO<sub>2</sub>). A cinza aplicada ao solo

na superfície sem incorporação ou incorporada não afetou os teores de COT nem tampouco a atividade microbiana, representada pelos teores de CBM e pelos valores de RB. Os valores de q-MIC foram semelhantes para quando a cinza foi incorporada ou aplicada ao solo sem incorporação. Os resultados indicam que a aplicação de cinza ao solo não proporcionou estresse aos microrganismos do solo. Dessa maneira, podendo ter potencial favorável ao sequestro de carbono pelo solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** cinza de caldeira, atividade microbiana, sequestro de carbono.

**INTRODUÇÃO:** As indústrias paulistas, especialmente na área de produção de etanol, açúcar e sucos cítricos, têm como resíduo a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA), gerado na queima em caldeiras para a produção de energia. Para cada tonelada de cana processada, sobram em média 250 quilos de bagaço (Rabelo & Yoneya, 2008) que ao ser incinerado apresenta rendimento de CBCA de 10% (Paula et al., 2008). Segundo informações da União da Agroindústria Canavieira de São Paulo (UNICA, 2012), na safra 2012/2013 a produção de cana poderá chegar a 594 milhões de toneladas, gerando cerca de 148,5 milhões de toneladas de bagaço e 14,8 milhões de toneladas de CBCA, caso todo o bagaço venha a ser incinerado para produção de energia. Nesse contexto, a produção contínua de CBCA leva a necessidade de avaliação de soluções econômica e ambientalmente viáveis para o destino final desse resíduo que vem sendo aplicado ao solo sem critérios agrônomicos, principalmente nas lavouras de cana-de-açúcar. Caracterizações físico-químicas da CBCA tem demonstrado ser um material recalcitrante, com partículas de composição

e dimensão diversas, predominantemente rico em sílica (>80 % Óxido de Silício (SiO<sub>2</sub>)) no estado amorfo e/ou cristalino (Janjaturaphan & Wansom, 2010), com poucos nutrientes, além de alguns metais (Brunelli & Pisani Júnior, 2006). Segundo Melo et al. (2008) a adição de resíduos de natureza orgânica ou inorgânica no solo pode provocar alterações nas substâncias não-humificadas da matéria orgânica do solo, que são as principais fontes de alimento e energia para o desenvolvimento dos microrganismos e para a manutenção da fertilidade natural dos solos. Isso porque cada tipo de resíduo apresenta diferentes graus de humificação e isso pode representar, em curto e médio prazo, possibilidade de imobilização de nutrientes pela microbiota do solo (Wu & Ma, 2002). Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar atributos biológicos em Argissolo Vermelho Amarelo submetido à aplicação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

**MATERIAL E MÉTODOS:** A pesquisa foi desenvolvida em áreas sob Argissolos Vermelho Amarelo, localizados nos municípios de Taquaral e Taquaritinga, ambos no estado de São Paulo. O clima, segundo a classificação de Köppen é do tipo Aw, com precipitação pluvial média anual de 1.425 mm, concentrada no período de outubro a março, com temperatura média anual de 22° C e umidade relativa do ar de 70%. As características granulométricas dos Argissolos se encontram na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características granulométricas dos Argissolos Vermelho Amarelos, localizados nos municípios de Taquaral e Taquaritinga (SP).

Município	Prof. (m)	Areia	Silte ..... g kg <sup>-1</sup> .....	Argila
Taquaral	0,00 – 0,20	782	79	139
	0,20 – 0,40	629	98	273
	0,40 – 0,60	577	99	324
	0,60 – 0,80	613	66	321
	0,80 – 0,100	612	63	325
Taquaritinga	0,00 – 0,20	873	15	112
	0,20 – 0,40	783	26	191
	0,40 – 0,60	695	33	272
	0,60 – 0,80	643	34	323
	0,80 – 0,100	604	36	360

Foram conduzidos dois experimentos visando avaliar o efeito da aplicação de doses de cinza (0, 5, 10, 20 e 40 Mg ha<sup>-1</sup>) nos atributos do solo. Em área localizada no município de Taquaral, SP, os tratamentos consistiram das doses

de cinza aplicadas em cobertura na superfície do solo sem incorporação (Figura 1A). No outro experimento, em área localizada no município de Taquaritinga, SP, os tratamentos consistiram das mesmas doses de cinza aplicadas na superfície e incorporadas na camada de 0,00 a 0,15 m do solo, por meio de gradagem (Figura 1B). Os experimentos foram implantados no mês de maio de 2011.



**Figura 1.** Aspecto geral das áreas sob Argissolos cultivados com citros que receberam a aplicação de cinza de bagaço de cana-de-açúcar.

O delineamento experimental para ambos os experimentos foi em blocos casualizados com cinco repetições. Para ambos os experimentos, foram realizadas amostragens dos solos em duas épocas: chuvosa (março/2012) e seca (setembro/2012). Em ambas as épocas, onde a cinza não foi incorporada, as amostragens do solo foram realizadas nas camadas 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m. Onde a cinza foi incorporada ao solo, as amostragens foram realizadas nas camadas 0,00-0,15 e 0,15-0,30 m. Nas amostras foram avaliados carbono orgânico total (COT); carbono da biomassa microbiana (CBM); quociente microbiano (q-MIC); respiração basal (RB) e quociente metabólico (q-CO<sub>2</sub>). A parcela experimental foi constituída por uma área de 25 m<sup>2</sup>, correspondente a uma linha de cinco plantas de citros, com espaçamento entre plantas de 2,5 m (12,5 m de comprimento) e 2,0 m de largura, correspondente a 1,0 m de cada lado das plantas, totalizando 25 parcelas em cada área experimental. Na área localizada no município de Taquaral, a CBCA foi aplicada quando a cultura apresentava-se com idade de 18 meses. Na área localizada no município de Taquaritinga, a CBCA foi aplicada antes do plantio das mudas de citros. Anteriormente à aplicação, a CBCA foi caracterizada quimicamente e apresentou, umidade de 50%, pH 8,3, saturação por bases de 98%, poder de neutralização de 2,63 %, teor de carbono total de 19% e teor de Óxidos de Silício de 82%. Os grupos estruturais de superfície que compõem a CBCA também foram determinados por ressonância magnética nuclear (RMN) <sup>13</sup>C e estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Distribuição do percentual de carbono para os grupos estruturais da CBCA determinada por ressonância magnética nuclear (RMN <sup>13</sup>C)

Grupos Funcionais %					
Alquil	Subs	Aril	Fenol	Carboxil	Carbonil
13,28	23,27	35,71	8,05	12,32	7,37

A determinação do CBM para ambos os experimentos foi feita pelo método da irradiação-extração. Utilizou-se solução extratora de sulfato de potássio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para as amostras irradiadas (I) e não irradiadas (NI) cuja presença de carbono nos extratos foi feita de acordo Tedesco (1995). Os valores de CBM foram calculados pela expressão:  $CBM = (C_I - C_{NI}) / Kc = \mu g\ g^{-1}$  ou  $mg\ Kg^{-1}$  de C no solo, considerando um  $Kc = 0,33$ . O q-MIC foi definido pela relação entre o CBM e o COT. Para o ensaio da RB, as amostras de terra foram homogeneizadas e passadas através de peneira com malha de 2 mm. Posteriormente, uma alíquota de 150 g de solo, com umidade em torno de 30%, foi transferida para recipiente hermético com volume de 1,350 L e incubadas em ambiente com temperatura controlada de 25° C. As amostras de solo foram incubadas até a estabilidade, sendo o solo de Taquaral incubado pelo períodos em horas de 48, 72, 120, 168, 168, 168, 168, 168, totalizando 1.080 horas (período chuvoso) e 48, 72, 120, 168, 168, totalizando 576 horas (período seco). As amostras de solo da área de Taquaritinga também foram incubadas por 48, 72, 120, 168, 168, 168 totalizando 744 horas (período chuvoso) e 48, 72, 120, 168, 168, 168, totalizando 744 horas (período seco). O Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) foi capturado em solução de 10 mL de Hidróxido de Sódio (NaOH) 0,25 mol L<sup>-1</sup>, adicionado de 5 mL de Cloreto de Bário (BaCl) 0,5 mol L<sup>-1</sup>, que foi titulada com Ácido Clorídrico (HCl) 0,25 mol L<sup>-1</sup> na presença de indicador ácido/base fenolftaleína 1%, seguindo os procedimentos descritos por Silva et al. (2007). O q-CO<sub>2</sub> do solo foi obtido através da razão entre a RB e CBM. **Análise estatística:** Os resultados foram submetidos à análise de variância seguindo delineamento experimental em blocos casualizados, com parcelas subsubdivididas, com cinco tratamentos e cinco repetições. As parcelas principais foram constituídas pelas doses (0, 5, 10, 20 e 40 t ha<sup>-1</sup>), as subparcelas pelas profundidades e as subsubparcelas pelas épocas de amostragem. As médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Utilizou-se para análise estatística o software

AgroEstat (Barbosa & Maldonado, 2011). Os dados obtidos nos experimentos foram analisados separadamente.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Dez meses após a aplicação de CBCA não foram observados efeitos significativos no COT e na atividade microbiana, representada por CBM e RB, tanto quando foi aplicada em cobertura na superfície do solo sem incorporação (Tabela 3), como quando foi incorporada ao solo por meio de gradagem (Tabelas 4). Os resultados podem ser atribuídos à composição da CBCA a qual apresentou estrutura molecular, primordialmente, composta de anéis aromáticos (Aril = 35,71%) (Tabela 2), os quais conferem maior estabilidade e persistência no solo. Segundo Melo et al. (2008), quanto maior a aromaticidade do composto orgânico, maior a estabilidade para a degradação microbiana do resíduo. A aplicação da cinza não causou mudanças quanto ao estresse microbiano (q-CO<sub>2</sub>) (Tabelas 3 e 4), apesar de conter alta saturação por bases (98 %). O fato pode ser explicado pelo baixo poder de neutralização da cinza (2,63 %). Óxidos e hidróxidos presentes em cinzas provenientes da queima de biomassa também podem funcionar como fonte de energia para os microrganismos do solo, entretanto são mais solúveis que os carbonatos presentes em calcários, persistindo pouco tempo no solo (Feitosa et al., 2009). Resultados encontrados por Silveira (2010) em Podzólico Vermelho Escuro, textura média, cultivado com cana-de-açúcar, demonstrou que aos 90 dias após a aplicação da cinza de caldeira, não foram observados efeitos significativos sobre o teor de matéria orgânica, cálcio, magnésio, soma de bases e capacidade de troca de cátions. Porém, a respiração edáfica das amostras de solo apresentou resposta à adição das doses avaliadas por apenas 30 dias. Para ambos os experimentos, os valores de q-MIC foram semelhantes, representando cerca de 1,0 a 1,2% do carbono lábil, caracterizando o mesmo tipo de solo (Tabelas 3 e 4). Houve interação significativa entre profundidade e época apenas para a RB, sendo observada maior atividade para área gradeada de Taquaritinga (Tabelas 3 e 4). De acordo Silva & Mendonça (2007) a matéria orgânica presente nas camadas do solo pode sofrer maior decomposição por microrganismos e conseqüentemente emitir CO<sub>2</sub> quanto maior for à temperatura e a perturbação do ambiente (Silva & Mendonça, 2007).

**Tabela 3.** Resultados da análise de variância (Teste F) para atributos biológicos do Argissolo localizado no município de Taquaral, SP, onde a cinza foi aplicada em cobertura na superfície do solo sem incorporação.

Doses (D)	COT	CBM	q-MIC	RB	q-CO <sub>2</sub>
(t há <sup>-1</sup> cinzas)	(g kg <sup>-1</sup> )	mg CBM kg <sup>-1</sup> solo	%	Taxa acumulada (mg C-CO <sub>2</sub> Kg <sup>-1</sup> solo hora <sup>-1</sup> )	(mg C-CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> C-BMS h <sup>-1</sup> )
0	9,86	114,35	1,17	95,85	0,83
5	9,42	109,84	1,18	85,50	0,79
10	9,48	113,24	1,23	89,17	0,86
20	9,58	114,43	1,19	93,00	0,83
40	9,64	111,52	1,16	91,05	0,82
F	0,21 n.s.	0,16 n.s.	0,12 n.s.	0,75 n.s.	0,16 n.s.
CV (%)	17,53	19,35	30,77	22,22	34,75
-----Profundidades (P)-----					
0,00-0,05 m	9,78 a	112,78	1,17	94,36	0,87
0,05 – 0,10 m	9,41 b	112,57	1,20	87,46	0,78
F	8,43 **	0,00 n.s.	0,65 n.s.	4,29 n.s.	2,39 n.s.
CV (%)	6,71	16,49	19,21	18,31	36,26
Interações D x P	1,23 n.s.	2,17 n.s.	1,88 n.s.	1,14 n.s.	1,51 n.s.
-----Épocas (E)-----					
Chuvosa	10,10 a	128,70 a	1,30 a	112,83 a	0,88
Seca	9,10 b	96,65 b	1,07 b	69,00 b	0,77
F	27,51 **	71,82 **	22,49 **	172,63 **	3,07 n.s.
CV (%)	9,95	16,78	20,70	18,35	37,89
Interações D x E	1,19 n.s.	0,39 n.s.	0,31 n.s.	0,99 n.s.	0,36 n.s.
P x E	0,15 n.s.	0,17 n.s.	0,32 n.s.	6,07 *	3,63 n.s.
D x P x E	0,97 n.s.	1,85 n.s.	2,18 n.s.	1,18 n.s.	1,85 n.s.

n.s.: não significativo (P > 0,05); \*: significativo (P < 0,05); \*\*: significativo (P < 0,01); COT - Carbono Orgânico Total; CBM - Carbono da Biomassa Microbiana; q-MIC - Quociente microbiano; RB - Respiração Basal; q-CO<sub>2</sub> - Quociente Metabólico.

**Tabela 4.** Resultados da análise de variância (Teste F) para atributos biológicos do Argissolo, localizado no município de Taquaritinga, SP, onde a cinza foi incorporada ao solo por meio de gradagem.

Doses (D)	COT	CBM	q-MIC	RB	q-CO <sub>2</sub>
(t há <sup>-1</sup> cinzas)	(g kg <sup>-1</sup> )	mg CBM kg <sup>-1</sup> solo	%	Taxa acumulada (mg C-CO <sub>2</sub> Kg <sup>-1</sup> solo hora <sup>-1</sup> )	(mg C-CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> C-BMS h <sup>-1</sup> )
0	10,23	109,93	1,08	128,85	1,32
5	10,03	110,04	1,04	121,20	1,53
10	9,13	104,47	1,17	124,05	1,50
20	10,12	120,46	1,27	126,30	1,23
40	10,22	98,18	1,01	126,15	1,50
F	0,80 n.s.	0,78 n.s.	0,41 n.s.	0,32 n.s.	0,67 n.s.
CV (%)	23,29	38,37	65,86	17,98	50,58
-----Profundidades (P)-----					
0,00-0,05 m	11,77 a	124,96 a	1,07	143,53 a	1,36
0,05 – 0,10 m	8,12 b	92,27 b	1,16	107,08 b	1,48
F	141,90 **	22,16 **	1,23 n.s.	87,38 **	1,03 n.s.
CV (%)	15,41	31,96	35,38	15,56	45,65
Interações D x P	1,51 n.s.	0,60 n.s.	1,79 n.s.	1,44 n.s.	0,62 n.s.
-----Épocas (E)-----					
Chuvosa	10,36 a	135,95 a	1,42 a	123,90	1,11 b
Seca	9,53 b	81,29 b	0,80 b	126,72	1,73 a
F	4,36 *	39,32 **	41,67 **	0,41 n.s.	15,57 **
CV (%)	19,84	40,13	42,73	17,62	55,64
Interações D x E	0,61 n.s.	0,37 n.s.	0,31 n.s.	0,35 n.s.	0,30 n.s.
P x E	0,77 n.s.	0,84 n.s.	3,69 n.s.	22,94 **	0,35 n.s.
D x P x E	0,33 n.s.	1,95 n.s.	1,79 n.s.	1,24 n.s.	1,60 n.s.

n.s.: não significativo (P > 0,05); \*: significativo (P < 0,05); \*\*: significativo (P < 0,01); COT - Carbono Orgânico Total; CBM - Carbono da Biomassa Microbiana; q-MIC - Quociente microbiano; RB - Respiração Basal; q-CO<sub>2</sub> - Quociente Metabólico.

**CONCLUSÕES:** A cinza aplicada ao solo na superfície sem incorporação ou incorporada não afetou os teores de carbono orgânico total (COT) nem tampouco a atividade microbiana, representada pelos teores de carbono da biomassa microbiana (CBM) e pelos valores de respiração basal (RB). Os valores de quociente microbiano (q-MIC) foram semelhante para quando a cinza foi incorporada ou aplicada ao solo sem incorporação. Os resultados indicam que a aplicação de cinza ao solo não proporcionou estresse aos microrganismos do solo. Dessa maneira, podendo ter potencial favorável ao sequestro de carbono pelo solo.

**AGRADECIMENTOS:** À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela bolsa de estudo do primeiro autor, à Embrapa Instrumentação Agropecuária, pela realização de análises e colaboração de pesquisadores e Usina Colombo pelo fornecimento da cinza e apoio logístico e financeiro.

## REFERÊNCIAS

BARBOSA, J. C. & MALDONADO JR, W. **AgroEstat - Sistema para Análises Estatísticas de Ensaio Agrônomicos**, Versão 1.1.0.626, 2011.

BRUNELLI, A. M. M. P.; PISANI JÚNIOR, R. Proposta de Disposição de Resíduo Gerado a partir da Queima do Bagaço de Cana em Caldeiras como Fonte de Nutriente e Corretivo do Solo. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 30., 2006, Punta del Leste. **Anais...** Punta del Leste : Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, 2006. v. 1. p. 1-8.

FEITOSA, D. G.; MALTONI, K. L.; SILVA, I. P. F. Avaliação da cinza, oriunda da queima do bagaço da cana de açúcar, na substituição da adubação química convencional para produção de alimentos e preservação do meio ambiente. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n.2, p. 2412-2415, 2009.

JANJATURAPHAN, S.; WANSOM, S. Pozzolan activity of industrial sugar cane bagasse ash. **Suranaree Journal of Science & Technology**, v. 17, n. 4, p. 349-357, 2010.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n.1, p. 101-110, 2008.

NKANA, J.C.V.; DEMEYER, A.; VERLOO, M.G. Effect of wood ash application on soil solution chemistry of tropical acid soils: incubation study. **Bioresource Technology**, n. 3, v. 85, p. 323-325, 2002.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 13, n. 3, p. 353-357, 2008.

RABELO, T.; YONEYA, F. 2008. **Geração de energia, venda de créditos de carbono e, no futuro, o álcool celulósico fazem do bagaço nobre insumo**. Disponível em: < <http://www.estadao.com.br/noticias/suplementos,bagaco-de-cana-residuo-cada-vez-mais-lucrativo,235392,0.htm> >. Acesso em: 19 abr. 2013.

SILVA, I. R. & MENDONÇA, E. S. Matéria Orgânica do Solo. Coord. In: NOVAIS, R. F.; ALVA-REZ, V. H.; BARROS, N. F. de.; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Editores. **Fertilidade do Solo** - Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa- MG, 2007. 1017p.

SILVA, E. E.; AZEVEDO, P. H. S.; DE-POLLI, H. Determinação da respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (qCO<sub>2</sub>). Seropédica: Embrapa Agrobiologia, 2007. 4 p. (Embrapa Agrobiologia. **Comunicado Técnico 99**).

SILVEIRA, T. **Avaliação de cinza de caldeira de indústria de concentrados de frutas cítricas sobre as propriedades de solo degradado e solo cultivado com cana-de-açúcar**. 2010. 45p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Campus de Jaboticabal, Jaboticabal. 2010.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO -UNICA. 2012. **Dados e cotações – estatísticas**. Disponível em: < <http://www.unica.com.br/dadosCotacao/estatistica/> > Acesso em: 12 mai. 2013.

WU, L.; MA, L. Q. Relationship between compost stability and extractable organic carbon. **Journal of Environmental Quality**, v. 31, n. 4, p. 1323-1328, 2002.

# Poster



## INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO $\text{HNO}_3$ SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ADSORTIVAS DE FINOS DE CARVÃO VEGETAL FUNCIONALIZADOS

LILIAM CRISTINA ANGELO <sup>1</sup>, MARTA ELIANE DOUMER <sup>2</sup>, ANTONIO SALVIO MANGRICH <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Química Industrial, Doutoranda, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR [liliam.angelo@gmail.com](mailto:liliam.angelo@gmail.com); <sup>2</sup> Química Ambiental, Doutoranda, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR [mar-taelianedoumer@gmail.com](mailto:mar-taelianedoumer@gmail.com); <sup>3</sup> Bacharel em Química, Pesquisador, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, [asmangrich@gmail.com](mailto:asmangrich@gmail.com)

**RESUMO:** A funcionalização de estruturas de finos de carvão vegetal oriundos do rejeito de indústrias metalúrgicas tem sido um desafio químico, pois necessita da introdução de grupos químicos funcionais na superfície do material. Este processo visa obter um material capaz de mimetizar a matéria orgânica do solo, servindo como condicionador do solo. Verificou-se a partir dos espectros de FTIR que os tratamentos com  $\text{HNO}_3$  levaram a formação de grupos  $\text{C}-\text{COOH}$ ,  $\text{C}-\text{O}$  e  $\text{C}-\text{NO}_2$ . Estes grupos funcionais aumentam de carga negativa na superfície dos carvões, e, conseqüentemente, aumentam a capacidade de troca iônica entre a superfície e os íons metálicos. A análise elementar mostrou um aumento da porcentagem de O e N com o processo de oxidação. Além disso, verificou-se com a análise das curvas termogravimétricas que os grupos funcionais formados sofrem termodegradação no intervalo de 250-550 °C. Os dados de EPR sugerem a produção de material com estrutura aromática condensada, com radicais livres orgânicos localizados sobre átomos de carbono.

**PALAVRAS-CHAVE:** carvão vegetal, funcionalização química, CTC, condicionador de solo.

**INTRODUÇÃO:** As ações decorrentes das atividades econômicas e industriais têm provocado alterações significativas na biosfera, resultando na quase duplicação da concentração de gases de efeito estufa (GEE). O setor siderúrgico está entre uma das atividades econômicas que mais poluem o meio ambiente. Esse fato se deve à alta produtividade e ao baixo nível de tecnologia empregado nos processos. Apesar desse ponto negativo, o setor siderúrgico está entre os que mais geram benefícios à sociedade, através de empregos gerados em toda sua cadeia produtiva e impostos arrecadados. A siderurgia brasileira está entre as maiores do mundo em volume de produção e qualidade de produto (Sampaio e Lopes, 1995). No cenário

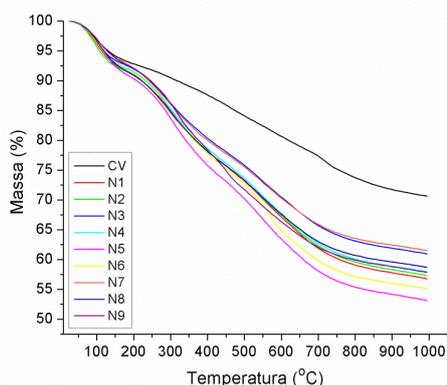
mundial, o Brasil está em 9º lugar com uma produção de aço bruto de 35,2 milhões de toneladas (Instituto Aço Brasil, 2013). Atualmente, a preocupação por parte de vários segmentos da sociedade em conter os desequilíbrios ecológicos provocados pelo descarte de resíduos urbanos e industriais, tem levado ao desenvolvimento de pesquisas no sentido de se buscar soluções para a utilização econômica desses resíduos. Neste contexto, tem sido investigada a possibilidade do uso agrônômico como material condicionador de solo ou mesmo como fertilizante, de diferentes tipos de resíduos como o composto de lixo urbano, lodo de esgoto, resíduo de bauxita, cinza de caldeira, lodo da indústria de celulose e papel, finos de carvão e outros (Souza et al., 1996). Muitos trabalhos de pesquisa recentes, brasileiros e estrangeiros, têm avaliado o uso de carvão de origem vegetal como condicionador de solos, com o objetivo de aumentar os teores de matéria orgânica e a capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, melhorar a eficiência no uso de fertilizantes, entre outras características agronomicamente desejáveis. A possibilidade de se usar o carvão como condicionador de solos surgiu ao se observar que certas características químicas das Terras Pretas de Índio (TPI) amazônicas, como maiores teores de matéria orgânica do solo, nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio, maior CTC, valores mais altos de pH devem-se à presença na fração orgânica destes solos de grandes quantidades de carvão, resultado da adição de material carbonizado por populações pré-colombianas ao longo de muito tempo. Um problema comum a tratamentos que utilizem materiais orgânicos como condicionadores de solo é a inevitável decomposição. Deste modo, o trabalho realizado pelo nosso grupo de pesquisa, visa introduzir grupos funcionais orgânicos a partir da oxidação dos finos de carvão com ácidos inorgânicos, como o ácido nítrico, que permitem sua permanência no solo por períodos relativamente

longos de tempo, complementando o processo de aproveitamento de rejeitos de biomassa.

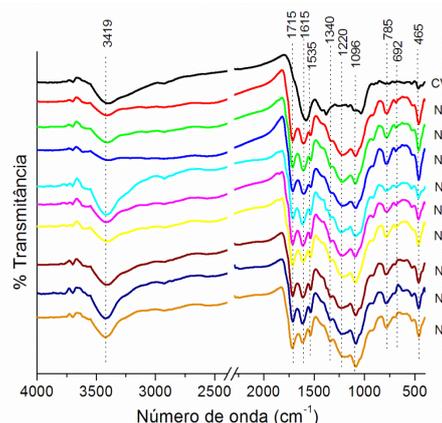
**MATERIAL E MÉTODOS:** O processo de oxidação/nitração foi realizado adicionando-se 5 g de finos de carvão vegetal a cada um de três balões de duas bocas. Em seguida gotejou-se sob agitação constante 50 mL de ácido nítrico (Quemis), de três diferentes concentrações: 6, 9 e 12 mol.L<sup>-1</sup> as massas de carvão contidas em cada balão. As misturas foram mantidas em refluxo em três diferentes períodos de tempo: 1, 3 e 6 horas, todas na temperatura de 90 °C. Após o resfriamento, as misturas foram lavadas sucessivas vezes com água destilada, até ser alcançado pH ~ 7. Na sequência, as mesmas foram levadas a estufa para secagem a 110 °C por 12 horas. Os carvões oxidados foram submetidos a estudos de adsorção de azul de metileno (AM), que infere sobre a estrutura de mesoporosidade e capacidade de troca de cátions (CTC) com a superfície. Empregou-se uma adaptação do procedimento CEFIC: European Council of Chemical Manufacturers' Federations (2011), para a realização deste ensaio. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopias de FTIR, EPR, além de obtidas as curvas termogravimétricas (TGA) e análise C, H e N dos produtos oxidados finais.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A Figura 1A mostra os espectros de FTIR das amostras do carvão vegetal - amostra controle (CV), e as amostras submetidas ao tratamento de funcionalização a partir da nitração (N). Os espectros revelam que todas as amostras de carvão tratadas com ácido nítrico apresentaram um maior número de bandas no espectro quando comparadas a amostra controle, evidenciando a funcionalização química promovida pelo processo oxidativo.

(A)



(B)



**Figura 1.** (A) Espectros de FTIR das amostras controle (CV) e nitradas (N: concentração do HNO<sub>3</sub> - tempo de nitração) - N1: 6M-1h; N2: 6M-3h; N3: 6M-6h; N4: 9M-1h; N5: 9M-3h; N6: 9M-6h; N7: 12M-1h; N8: 12M-3h; N9: 12M-6h. (B) Curvas termogravimétricas das amostras controle (CV) e nitradas (N).

O espectro da amostra CV é dominado pela banda de absorção em 1615 cm<sup>-1</sup>, que corresponde ao estiramento C=C de anéis aromáticos, e deformação C-H de CH<sub>3</sub>. Observa-se que todos os espectros exibem uma banda larga em 3419 cm<sup>-1</sup>, devido à deformação axial de O-H de vários grupos, tais como, ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis e água adsorvida presentes na estrutura do carvão vegetal (Dick, et al., 2002; Mahalakshmy, et al., 2009). A banda de absorção em 1715 cm<sup>-1</sup> presente nas amostras tratadas pode ser atribuída ao estiramento C=O de grupos carboxílicos (COOH). Bandas de estiramento C-O de COOH, e estiramento assimétrico C-O-H também de COOH, são observadas na região de 1220 cm<sup>-1</sup> (Stainsack, et al., 2003). A banda de absorção por volta de 1096 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento C-O e ao modo de dobramento O-H de alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos (Dick, et al., 2002; Mahalakshmy, et al., 2009). Bandas características de grupos Φ-NO<sub>2</sub> em 1535 e 1340 cm<sup>-1</sup> se tornam mais definidas nas amostras com maior tempo de reação sob meio oxidante/nitrante. Essas bandas correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo nitro e mostram que a reação de nitração ocorre simultaneamente com as reações de oxidação (Dick, et al., 2002; Mahalakshmy, et al., 2009). As curvas termogravimétricas para a amostra CV e as amostras nitradas são apresentadas na Figura 1B. As curvas mostram uma perda referente à água adsorvida nos materiais, em temperaturas até cerca de 150 °C. Observa-se uma significativa perda de massa para a amostra CV nas temperaturas entre 650 e 900 °C. Esta perda pode estar relacionada com a

decomposição de grupos do tipo fenol e cetonas (Puri, 1970). Os carvões tratados mostraram perdas de massa significativas no intervalo de 250 – 550 °C, sendo que as amostras N5 e N6 tratadas com HNO<sub>3</sub> durante 3 e 6 horas, ambas sob a concentração de 9 mol.L<sup>-1</sup>, perderam a maior quantidade de voláteis até 550 °C (± 20%). Estas perdas de massa estão provavelmente relacionadas à decomposição de grupos superficiais do tipo –COOH formando CO<sub>2</sub> e –NO<sub>2</sub> formando NO<sub>2</sub>, os quais foram formados pela reação do carvão com HNO<sub>3</sub> (Nasser e Hendawy, 2003). Outra perda ocorreu em torno de 750 °C, esta, pode estar relacionada com perda de grupos CO, que pode ser produto da decomposição térmica de quinonas, hidroquinonas e fenóis presentes na superfície do carvão funcionalizado (Puri, 1970). A composição elementar e as razões atômicas (C/N, H/C e O/C) dos carvões tratados com HNO<sub>3</sub> são mostrados na Tabela 1. Os teores de carbono encontrados estão de acordo com os valores médios normalmente encontrados para ácido húmicos (AH) extraídos de solos, que é de cerca de 55 % (Steelink, 1985). Observa-se que a maior parte do nitrogênio do material foi adicionada pelo tratamento com ácido nítrico, quando comparamos as amostras tratadas com a amostra controle (CV). Os baixos valores de hidrogênio indicam a alta aromaticidade desses materiais. É possível verificar que as amostras submetidas ao maior tempo de refluxo apresentaram maiores porcentagens de oxigênio, indicando que o tempo é um fator determinante na oxidação dos materiais.

**Tabela 1.** Análise elementar das amostras controle (CV) e nitradas (N).

Amostra	C%	H%	N%	O%	H/C	N/C	O/C
CV	53,92	2,63	1,28	13,13	0,59	0,02	0,18
N1	54,70	2,39	3,10	11,81	0,52	0,05	0,16
N2	52,44	2,17	2,50	14,39	0,50	0,04	0,20
N3	50,81	2,20	2,86	16,1	0,52	0,05	0,24
N4	53,78	2,25	3,16	12,68	0,50	0,05	0,18
N5	50,92	2,30	3,01	16,27	0,54	0,05	0,32
N6	48,23	2,07	2,82	21,38	0,52	0,05	0,44
N7	47,18	1,8	2,80	21,82	0,46	0,05	0,46
N8	44,49	1,96	2,61	28,55	0,53	0,05	0,49
N9	38,56	1,99	2,28	32,97	0,62	0,05	0,64

Os resultados dos cálculos das razões atômicas nos mostram redução da razão H/C e aumento da razão N/C, sugerindo a presença de estruturas aromáticas condensadas com grupos nitro (NO<sup>2+</sup>) como substituintes além dos grupos COOH. Excepcionalmente a amostra N9, apresenta razão H/C superior à amostra controle, sugerindo a formação de uma estrutura mais alifática, porém, apresenta-se com um nível maior de funcionalização química, pois as razões N/C e O/C desta

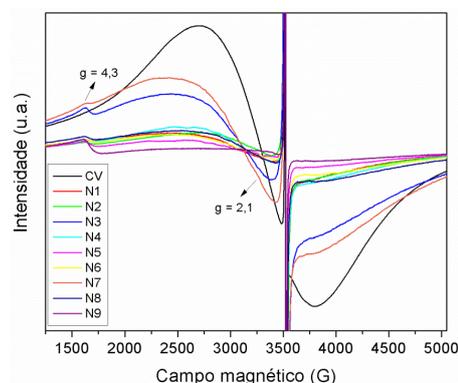
amostra, são superiores a todas as outras. Em relação às razões atômicas O/C os maiores valores apresentados pelas amostras tratadas à medida que a concentração de HNO<sub>3</sub> e o tempo de reação aumentam, revelam presença de grupos oxigenados, tais como: hidroxilas, carboxilas, carbonilas, ésteres e éteres (Stevenson, 1994).

Os espectros de EPR das amostras controle (CV) e nitradas (N), obtidos a temperatura ambiente são mostrados na Figura 2. Observa-se que além da linha estreita de radical livre orgânico para todas as amostras analisadas (~ 3500 G), existe uma linha larga centrada, mais evidente para a amostra controle (CV), bem como para as amostras N3 e N7. Esta linha está relacionada com a presença de íons Fe<sup>3+</sup> em domínios concentrados, possivelmente de estruturas de óxidos e oxihidróxidos de ferro (Allard, et al., 2004).

Observa-se presença significativa de número de spins (Tabela 2), o que contribui para a reatividade via RLO, uma vez que, quanto maior o número de spins por grama, maior o número de elétrons desemparelhados capazes de interagir com outros átomos ou grupos químicos presentes no solo (Mangrich, et al., 2005).

**Tabela 2.** Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e nitradas (N).

Amostra	Spin.g <sup>-1</sup>	Fator g	ΔH <sub>pp</sub> (G)
CV	3,53 x 10 <sup>17</sup>	2,0029	4,50
N1	2,73 x 10 <sup>17</sup>	2,0032	2,10
N2	3,65 x 10 <sup>17</sup>	2,0031	2,15
N3	2,04 x 10 <sup>17</sup>	2,0032	2,50
N4	3,19 x 10 <sup>17</sup>	2,0031	1,65
N5	1,48 x 10 <sup>17</sup>	2,0032	2,45
N6	1,83 x 10 <sup>17</sup>	2,0031	2,00
N7	3,97 x 10 <sup>17</sup>	2,0031	2,30
N8	3,11 x 10 <sup>17</sup>	2,0031	2,10
N9	1,48 x 10 <sup>17</sup>	2,0031	1,75



**Figura 2.** Espectros de EPR da amostra controle (CV) e tratadas com HNO<sub>3</sub> (N) com varredura de campo de 5000 G.

Os radicais livres orgânicos (RLO) das amostras nitradas apresentaram valores de g variando entre 2,0031 a 2,0032, correspondendo a radicais livres

orgânicos com densidade de spin localizada sobre os átomos de carbono. Quando comparamos as amostras tratadas com a amostra controle, observamos a diminuição da largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ). A relação fator  $g$  com  $\Delta H_{pp}$  sugere a produção de material com estrutura aromática condensada, com RLO cujos elétrons estão desemparelhados encontrando-se deslocados sobre átomos de carbono (Novotny, et al., 2006). Ainda na Figura 2, podemos observar que a maioria das amostras apresenta uma diminuição do teor de ferro trivalente em domínios concentrados, destacando-se a amostra submetida às condições extremas do tratamento, N9, (12 mol.L<sup>-1</sup>, em refluxo por 6 horas). Esta diminuição pode ser consequência da quelação dos íons Fe<sup>3+</sup> pelas estruturas de catecolatos formados principalmente na nitração. A diminuição de intensidade da linha larga em  $g \sim 2$  e aumento da intensidade da linha fina em  $g \sim 4,3$  para a amostra N9, indica que os óxidos e oxi-hidróxidos de Fe<sup>3+</sup> foram destruídos pela ação do ácido nítrico deixando os íons de ferro trivalentes em sítios isolados. Isto pode ter ocorrido também por oxidação de ferro divalente em domínios diluídos (Senesi, 1990). Os resultados dos testes de adsorção de azul de metileno (AM) são apresentados na Tabela 3. Comparou-se a possível modificação na porosidade das amostras submetidas ao tratamento de funcionalização, com a amostra controle e também analisamos uma amostra de carvão ativado comercial (CAP 106/90), para estabelecermos um padrão de qualidade. Comparando-se os resultados podemos verificar que todas as amostras apresentaram valores de X/M, que duplicam, e até mesmo triplicam em relação à amostra controle (38,487 mg/g). É possível verificar que as amostras N6, N8 e N9 exibem maior índice de AM retido, vale destacar, que a amostra N9 alcançou um resultado muito próximo à amostra de carvão ativado comercial CAP 106/90 (120 mg/g), confirmando o padrão de qualidade pretendido com o tratamento (Li et al., 2002).

**Tabela 3.** Valores de índice de AM para as amostras nitradas.

Amostras	Média X/M (massa de AM retida) (mg/g)	Remoção (%)
Carvão Vegetal (CV)	38,487	33,30
Carvão ativado (CA)	120	100
N1 (6 mol.L <sup>-1</sup> - 1h)	69,081	57,96
N2 (6 mol.L <sup>-1</sup> - 3h)	81,897	68,64
N3 (6 mol.L <sup>-1</sup> - 6h)	75,786	63,63
N4 (9 mol.L <sup>-1</sup> - 1h)	78,313	65,63
N5 (9 mol.L <sup>-1</sup> - 3h)	74,044	62,12
N6 (9 mol.L <sup>-1</sup> - 6h)	100,532	84,30
N7 (12 mol.L <sup>-1</sup> - 1h)	90,513	76,10
N8 (12 mol.L <sup>-1</sup> - 3h)	109,307	91,85
N9 (12 mol.L <sup>-1</sup> - 6h)	117,602	99,13

**CONCLUSÕES:** Os resultados das análises espectroscópicas nos mostraram que o HNO<sub>3</sub> foi um eficiente agente funcionalizante do carvão vegetal. As curvas termogravimétricas revelaram termodegradação provavelmente relacionadas à decomposição de grupos superficiais formados pela reação do carvão com HNO<sub>3</sub>. As análises de C, H e N, revelaram que o tratamento de funcionalização aumentou o teor de nitrogênio e oxigênio nos finos de carvão. Os testes de adsorção de AM revelaram significativo aumento da mesoporosidade e capacidade de troca catiônica do carvão com o tratamento.

## REFERÊNCIAS

- ALLARD, T.; MENGUY, N.; SALOMON, J.; CALLIGARO, T.; WEBER, T.; CALAS, G.; BENEDETTI, M.F. Revealing Forms of Iron in River-Borne Material from Major Tropical Rivers of the Amazon Basin (Brazil). *Geochim. Cosmochim. Acta*, v. 68 (14), p. 3079-3094, 2004.
- DICK D.P.; MANGRICH, A.S.; MENEZES, S.M.C. PEREIRA, B.F. Chemical and Spectroscopical Characterization of Humic Acids from two South Brazilian Coals of Different Ranks. *Braz. Chem. Soc.*, v. 13, n. 2, p. 177-182, 2002.
- FRANCIOSO, O.; SANCHEZ-CORTES, S.; BONORA, S.; ROLDÁN, M.L.; CERTINI, G. Structural characterization of charcoal size-fractions from a burnt *Pinus pinea* forest by FT-IR, Raman and surface-enhanced Raman spectroscopies. *Journal of Molecular Structure*, v. 994, p. 155-162, 2011.
- INSTITUTO AÇO BRASIL. Disponível em: <[www.acobrasil.org.br](http://www.acobrasil.org.br)>. Acesso em 19/02/2013.
- LI, Y.H.; WANG, S.; WEI, J.; ZHANG, X.; XU, C.; LUAN, Z.; WU, D.; WEI, B. Lead adsorption on carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 357, p. 263-266, 2002.
- MAHALAKSHMY, R.; INDRANEEL, P.; VISWANATHAN, B. Surface functionalities of nitric acid treated carbon – A density functional theory based vibrational analysis. *Indian Journal of Chemistry*, 48 A, p. 352-356, 2009.

PURI, B. R., In: P. L. Walker Jr., Chemistry and Physics of Carbon. 2<sup>nd</sup> ed, Vol. 6, New York: Dekker, 1970.

MANGRICH, A.S.; GIANNONI, R.A.; LOMBARDI, K.C.; PEREIRA, B.F.; OLENDZKI, R.N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C.R.; NOVOTNY, E.H.; ANJOS, A.; SILVA, F.A.; SANTOS, J.C.P.; VALLE, T. Do.; VUGMAN, N.V. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. *Met. Mater.Process.* v. 17, p. 243-248, 2005.

NASSER, A.A.; HENDAWY, E. Influence of HNO<sub>3</sub> oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon. *Carbon*, v. 41, p. 713-722, 2003.

NOVOTNY, E.H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L.A.; NETO, L.M. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids. *Org. Geochem.*, v. 37, p. 1562-1572, 2006. SAMPAIO, R. S.; LOPES, L. E. F. A produção de ferro com uso de biomassa plantada. São Paulo, SP, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, *Rev. Metalurgia & Materiais*, v. 32, p. 492-502, 1995.

SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. Springer-Verlag New York Inc. *Advances in Soil Science*, v. 14, p. 77-130, 1990.

SOUZA, C.M., FIGUEIREDO, M.S., COSTA, L.M. & GALVÃO, J.C.C. Uso do lodo primário da indústria de celulose e papel em povoamentos de eucalipto. In: XXII Reunião brasileira de fertilidade do solo e nutrição de plantas. Resumo. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p.537-538, 1996.

STAINSACK, J.; MANGRICH, A. S.; MAIA C. M. B. F.; MACHADO, V. G.; SANTOS, J. C. P.; NAKAGAKI, S. Spectroscopic investigation of hard and soft metal binding sites in synthetic melanin. *Inorganica Chimica Acta*, 356, p. 243-248, 2003.

STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, G. R., et al. (Eds.). *Humic substances in soil, sediment and water*. New York: John Wiley e Sons, Inc., p. 457-476, 1985.

STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2<sup>nd</sup> ed, New York: Wiley, 1994.

## CARACTERIZAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS DE BIOCÁRVÕES PRODUZIDOS A PARTIR DA BIOMASSA DE PINUS

AMANDA ARAUJO DE FRANÇA<sup>1</sup>, PAULO ANDRÉ TRAZZI<sup>2</sup>, ANTONIO SALVIO MANGRICH<sup>3</sup>, ANTONIO RIOYEI HIGA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Mestranda em Química, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Curitiba, PR, a.araujodefranca@gmail.com; <sup>2</sup>Doutorando em Eng. Florestal, UFPR, Curitiba, PR, patrazzi@gmail.com; <sup>3</sup>Professor do Departamento de Química, UFPR, Curitiba, PR, mangrich@ufpr.br; <sup>4</sup>Professor do Departamento de Eng. Florestal, UFPR, Curitiba, PR, antoniohiga@gmail.com

**RESUMO:** Caracterizou-se os biocárvoes produzidos a partir de quatro diferentes biomassas de *Pinus taeda*, por meio de análises espectroscópicas, FTIR e EPR. Os tratamentos consistiram dos biocárvoes produzidos no campo e em condições controladas em laboratório (300 °C/30min; 350 °C/30min; 300 °C/60min; e 350 °C/60min). Os espectros de FTIR para todos os biocárvoes apresentaram bandas características semelhantes. Nas análises de EPR, pode-se verificar a presença de radicais livres orgânicos próximos a átomos de carbono para todas as amostras, porém em maior quantidade nos biocárvoes produzidos em condições controladas com maior temperatura (350 °C). A ausência de oxigênio durante o processo de pirólise realizado em forno mufla no laboratório indicou a ocorrência de oxidação da matéria orgânica, reduzindo o Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>.

**PALAVRAS-CHAVE:** biocárvão, pirólise, FTIR, EPR

**INTRODUÇÃO:** A técnica de carbonizar resíduos vegetais vem sendo resgatada e avaliada como alternativa para o melhoramento das condições do solo. O produto gerado, conhecido como biocárvão, parece contribuir para a manutenção ou aumento da fertilidade do solo. Existe um consenso científico de que através da biomassa parcialmente carbonizada é possível se obter materiais que mimetizam a matéria orgânica do solo, a exemplo do que ocorre com as Terras Pretas de Índio (TPI) da Amazônia. A TPI é altamente fértil, devido principalmente à alta capacidade de troca de cátions (CTC) e aos altos teores de matéria orgânica e nutrientes, tais como nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio. Apresenta-se em pequenas porções na Região Amazônica e foi formada através da decomposição de restos de plantas e animais, em locais onde índios nômades do período pré-colombiano habitavam (Glaser *et al.*, 2001; Novotny *et al.*, 2009). O biocárvão é o produto formado a partir da decomposição térmica da biomassa, em ambiente fechado, através de suprimento limitado de oxigênio e de temperaturas relativamente baixas.

Este processo, chamado de pirólise, promove um rearranjo dos átomos de carbono, proporcionando melhoria nas propriedades químicas do material produzido (Lehmann & Joseph, 2009). Diversas técnicas espectroscópicas têm sido amplamente utilizadas em estudos dos solos, buscando o avanço em tópicos relevantes desta ciência, através de um maior entendimento de inúmeras e complexas reações do solo e suas interfaces (Abreu Jr. *et al.*, 2009). O objetivo deste trabalho foi caracterizar, por meio de análises espectroscópicas, os biocárvoes produzidos a partir de diferentes tipos de biomassas residuais de *Pinus taeda*, através de pirólise em campo e em laboratório.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As matérias primas utilizadas para produção dos biocárvoes foram provenientes de quatro tipos de biomassa de resíduos de *Pinus taeda*: a) cavaco; b) maravalha; c) cascas; e d) serragem. Os biocárvoes foram produzidos em campo e em laboratório. Para a produção em campo (tratamento 1), foi utilizado um forno fabricado artesanalmente em um tanque cilíndrico com aproximadamente 2,4 m de comprimento e 1,0 m de diâmetro, com capacidade volumétrica aproximada de 2 m<sup>3</sup>. Os biocárvoes produzidos em laboratório foram preparados com o uso de um forno mufla, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Os tratamentos consistiram de duas temperaturas de pirólise e dois tempos de permanência da biomassa: a) 300 °C por 30 minutos (tratamento 2); b) 350 °C por 30 minutos (tratamento 3); c) 300 °C por 60 minutos (tratamento 4); e d) 350 °C por 60 minutos (tratamento 5). Os biocárvoes obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR). Para as medidas de FTIR, foram utilizadas pastilhas de KBr (99 mg de KBr para 1 mg da amostra) e os espectros foram registrados em um espectrofotômetro da série Excalibur Biorad FTS 3500 GX, na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>. Os espectros de EPR foram registrados em

temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker EMX, operando em banda X (~9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação e 2 G de amplitude de modulação.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Todos os espectros de FTIR das diferentes amostras de biocarvão apresentam bandas características semelhantes, variando algumas vezes apenas na porcentagem da transmitância (Figura 1). As bandas contidas entre 3750 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a ligações O-H, pertencentes aos grupos fenol, álcool e carboxílico (Brewer *et al.*, 2009). Pode-se observar que os tratamentos 4 e 5, que permaneceram no forno mufla por 1 hora, tiveram uma diminuição nestas bandas, indicando a perda de hidroxilas de carboidratos (celulose e hemiceluloses) e da lignina. Quanto maior o tempo de pirólise, mais completa é esta etapa, resultando em um carvão com menor índice de grupos funcionais oxigenados. Grupos O-H participando de ligações de hidrogênio absorvem na região de 3200 a 3550  $\text{cm}^{-1}$ , apresentando bandas largas de absorção, enquanto que os grupos que não participam deste tipo de ligação absorvem perto de 3600  $\text{cm}^{-1}$  com bandas finas (Silvertein *et al.*, 2005). As bandas localizadas em torno de 2915  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a grupos C-H de cadeias alifáticas (deformação axial  $\nu_s \text{CH}_3$ ) e praticamente não são observados nos biocarvões que receberam tratamento com temperatura controlada no laboratório. A região de 1750 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  apresenta picos de uma grande diversidade de grupos funcionais: as bandas em torno de 1720 a 1700  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação axial de C=O de ésteres e de ácidos carboxílicos; as bandas em torno de 1425  $\text{cm}^{-1}$  e 1360  $\text{cm}^{-1}$ , podem representar a deformação angular no plano de C-O-H e a deformação axial de C=O de carboxilatos, respectivamente (Lee *et al.*, 2010). Todos estes grupos resistiram ao tratamento de 300 °C no laboratório, em maior ou menor grau. Contudo, a maioria destas bandas diminuiu com o aquecimento a 350 °C, indicando que nesta temperatura aqueles grupos funcionais são perdidos. O grupo C=C dos compostos aromáticos (1600-1400  $\text{cm}^{-1}$ ) pouco variou entre os tratamentos. As bandas entre 1600 e 1585  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações de esqueleto do benzeno, ao passo que as bandas entre 1500 a 1400  $\text{cm}^{-1}$  podem representar deformação axial das ligações C-C do anel (Steinbeiss *et al.*, 2009). Estas bandas podem ser observadas com maior intensidade nos biocarvões produzidos no forno de mufla, sugerindo que estes possuem um maior índice de aromaticidade, em re-

lação aos produzidos pelo tratamento 1. Bandas em torno de 900 e 675  $\text{cm}^{-1}$  podem provir da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. As bandas entre 500 - 830  $\text{cm}^{-1}$  podem indicar a presença de ligações do Si, como Si-C; Si-N; Si-O, ao passo que a banda em 475  $\text{cm}^{-1}$  refere-se à deformação de Si-O-Si (Umeda & Kondoh, 2010). Quanto aos espectros de EPR dos linha estreita de radical livre orgânico (RLO ~3500 G). Verificou-se também que os biocarvões das diferentes matérias-primas produzidos no tratamento 1 apresentaram  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados, representados pela linha larga com centro em ~2750 G, o que não pode ser observado na maior parte dos outros tratamentos, indicando que a ausência de oxigênio durante o processo de pirólise realizado no forno mufla pode ter oxidado a matéria orgânica as custas da redução dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . A tabela 1 apresenta os parâmetros de EPR para as linhas estreitas de RLO: densidade de spins ( $\text{spins g}^{-1}$ ), fator g e largura de linha ( $\Delta H_{pp}$ ). Os valores do fator g ~ 2,003 para todas as amostras analisadas, indicam a presença de RLO próximo a átomos de carbono, pertencentes a cadeias de anéis aromáticos (Mangrich *et al.*, 2013). As amostras dos biocarvões produzidos no forno mufla em temperatura de 350 °C (tratamentos 3 e biocarvões produzidos (Figura 2), em todas as amostras analisadas pode-se observar a 5) apresentaram valor mais elevado de densidade de spin ( $\text{spin g}^{-1}$ ) que as demais, indicando maior presença de RLO, devido a um maior número de estruturas aromáticas condensadas, resultante da mais alta temperatura deste tratamento (Joseph *et al.*, 2010). As larguras de linha encontradas mostram que os RLO estão ligados às estruturas orgânicas.

**Tabela 1.** Parâmetros de EPR dos biocarvões produzidos.

Amostra	Spin $\text{g}^{-1}$	Fator g	$\Delta H_{pp}$
<b>Cavaco</b>			
Trat. 1	$2.79 \times 10^{18}$	2.0028	6.944
Trat. 2	$3.25 \times 10^{18}$	2.0032	4.943
Trat. 3	$5.15 \times 10^{18}$	2.0030	4.793
Trat. 4	$2.93 \times 10^{18}$	2.0030	4.330
Trat. 5	$3.75 \times 10^{18}$	2.0030	5.025
<b>Serragem</b>			
Trat. 1	$3.77 \times 10^{18}$	2.0031	5.964
Trat. 2	$3.36 \times 10^{18}$	2.0033	5.065
Trat. 3	$4.22 \times 10^{18}$	2.0028	6.127
Trat. 4	$2.69 \times 10^{18}$	2.0031	4.616
Trat. 5	$1.14 \times 10^{19}$	2.0029	6.454
<b>Casca</b>			
Trat. 1	$6.51 \times 10^{18}$	2.0030	6.536
Trat. 2	$3.55 \times 10^{18}$	2.0033	5.188
Trat. 3	$8.03 \times 10^{18}$	2.0029	5.842
Trat. 4	$4.12 \times 10^{18}$	2.0030	4.943
Trat. 5	$4.59 \times 10^{18}$	2.0030	5.065
<b>Maravalha</b>			
Trat. 1	$5.06 \times 10^{18}$	2.0032	5.474
Trat. 2	$3.79 \times 10^{18}$	2.0030	4.739
Trat. 3	$9.08 \times 10^{18}$	2.0028	6.046
Trat. 4	$3.42 \times 10^{18}$	2.0030	4.412
Trat. 5	$8.24 \times 10^{18}$	2.0029	6.209

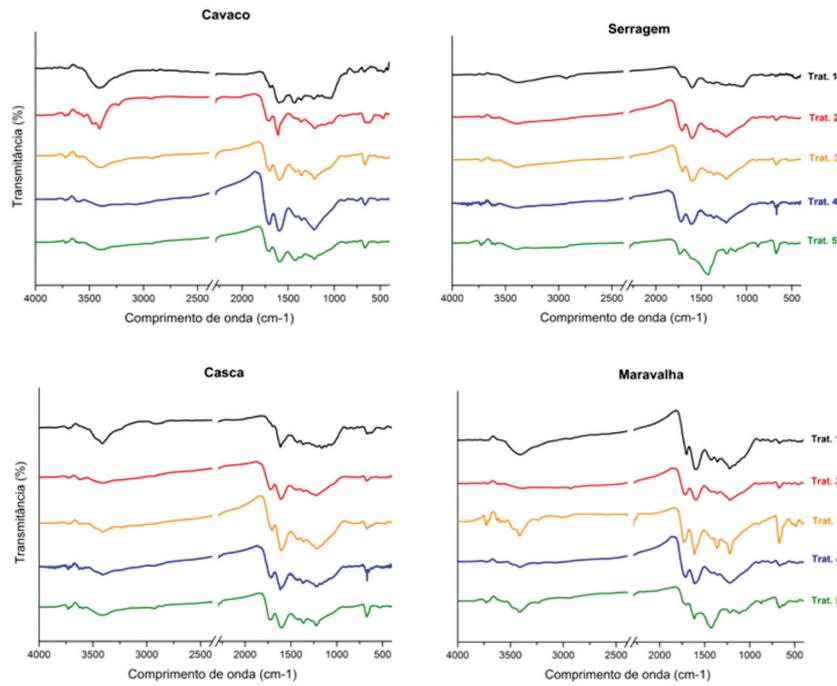


Figura 1. Espectros de FTIR dos biocarvões produzidos nos diferentes tratamentos.

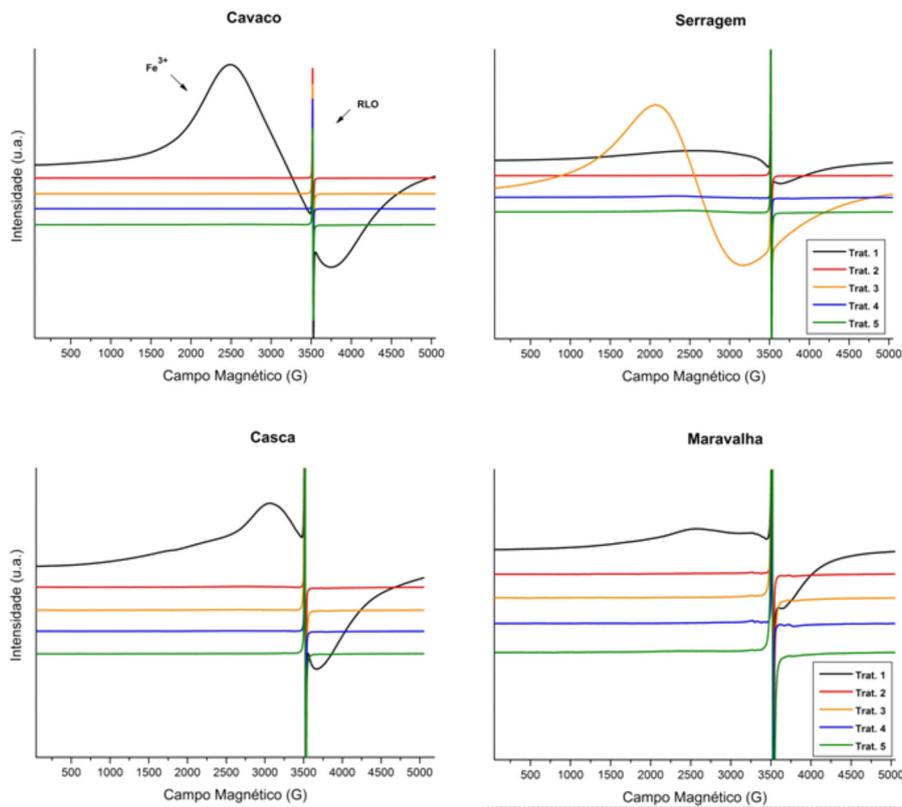


Figura 2. Espectros de EPR dos biocarvões produzidos nos diferentes tratamentos

**CONCLUSÕES:** Até esta fase do presente estudo, foi observado que os biocarvões produzidos no forno mufla apresentaram características mais desejáveis quanto a sua estrutura, como maior quantidade de radicais livres orgânicos e aumento no índice de aromaticidade.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pela concessão das bolsas de estudos; e à Battistella Florestal pelo apoio à pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- ABREU JUNIOR, C.H.; MARTIN NETO, L.; MILO-RI, D.M.B.P.; SIMÕES, M.L. & SILVA, W.T.L.. Métodos analíticos utilizados em química do solo. In: MELO, V.F. & ALLEONI, LR.F. eds. Química e mineralogia do solo - Parte II. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p. 529-685.
- BREWER, A.E.; SCHMIDT-ROHR, K.; SATRIO, J.A.; BROWN, R.C. Characterisation of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 28, n.3, p. 386-396, 2009.
- GLASER, B.; HAUMAIER, L.; GUGGENBERGER, G.; ZECH, W. The 'Terra Preta' phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics. **Naturwissenschaften**, v.88, p. 37-41, 2001.
- JOSEPH, S.D.; CAMPS-ARBESTAIN, M.; LIN, Y.; MUNROE, P.; CHIA, C.H.; HOOK, J.; VAN ZWIETEN, L.; KIMBE. An investigation into the reactions of biochar in soil. **Australian Journal of Soil Research**, v.48, p.505-513, 2010.
- LEE, J.W.; KIDDER, M.; EVANS, B.R.; PAIK, S., BUCHANAN III, A.C.; GARTEN, C.T.; BROWN, R.C. Characterization of biochars produced from cornstovers for soil amendment. **Environmental Science Technology**, v.44, p.7970-7974, 2010.
- LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: An Introduction. In: LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: Science and Technology**. Earthscan, London. 2008. p. 1-12.
- MANGRICH, A. S., ANGELO L. C., MANTOVANI K. M. Biochar Produced from Chemical Oxidation of Charcoal. **Functions of Natural Organic Matter in Changing Environment**, Springer Netherlands, 2013, XXXII, 1149 p.
- NOVOTNY, E.; HAYES, M. H. B.; MADARI, B. E.; BONAGAMBA, T. J.; AZEVEDO, E. R. de; SOUZA, A. A. de; SONG, G.; NOGUEIRA, C. M.; MANGRICH, A. S. Lessons from the Terra Preta de Índios of the Amazon Region for the utilisation of charcoal for soil amendment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 6, p. 1003-1010, 2009.
- SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 4th Edn., John Wiley and Sons, 510p., UK, 2005.
- STEINBEISS, S.; GLEIXNER, G.; ANTONIETTI, M. Effect of biochar amendment on soil carbon balance and soil microbial activity. **Soil Biology & Biochemistry**, v.41, p. 1301-1310, 2009.
- UMEDA, J.; KONDOH, K. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal. **Ind. Crops Prod.**, 32: 539-544, 2010.



## TEOR DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE ÁCIDOS HÚMICOS DE CARVÃO MINERAL

DICK, DEBORAH P.<sup>1</sup>; LEITE, ANDERSON J. B.<sup>2</sup>; NEBENZAHL, ARIELLI<sup>3</sup>; BROCCHI, EDUARDO de A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professora Associada, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brasil. Departamento de Ciência do Solo UFRGS, Brasil. debby.dick@gmail.com; <sup>2</sup> Mestrando em Química, Instituto de Química, UFRGS, Brasil, barcellos2903@gmail.com; <sup>3</sup> Bolsista de Iniciação Científica, graduanda em Engenharia Química, Instituto de Química, UFRGS Brasil. ariellidjany@gmail.com; <sup>4</sup> Professor Associado, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio. Marquês de São Vicente, 225, 22451-900. Rio de Janeiro, Brasil. ebrocchi@pucrio.br

**RESUMO:** O presente trabalho teve como objetivo investigar o efeito da nitratação em amostras carbonosas no teor de substâncias húmicas (SH) e na composição de ácidos húmicos (AH). Amostras de carvão *Run of Mine ROM* (C-MTR) e de seus rejeitos (R-MTR, R-FOR e R-BC) foram tratadas com solução de HNO<sub>3</sub> 25% e os ácidos húmicos (AH) extraídos pelo método da IHSS, das amostras nitradas e das amostras sem tratamento. A composição química dos AH foi determinada por análise elementar e espectroscopia de FTIR. O teor de SH aumentou após a nitratação, sendo esse aumento mais acentuado na fração de AH do que na de ácidos fúlvicos (AF). O valor de razão C/N dos AH das amostras nitradas foi comparável ao observado para AH de solos. Conclui-se, portanto, que o método de nitratação de amostras carbonosas é uma técnica promissora para incrementar o seu teor de SH.

**PALAVRAS-CHAVE:** Rejeito de carvão, nitratação, composição elementar.

**INTRODUÇÃO:** Substâncias húmicas (SH) constituem a fração coloidal da matéria orgânica do solo contribuindo em até 90% de seu teor (Dick et al., 2009). As propostas mais recentes para a estrutura de SH consideram que esses compostos são supramoléculas ou micelas formadas por moléculas menores, que orientam as estruturas hidrofóbicas para o interior da micela e a parte hidrofílica para fora (Piccolo, 2002). Em função de sua importância no ambiente, a adição de material orgânico humificado ou parcialmente decomposto a áreas degradadas tem sido uma estratégia adotada para melhorar a qualidade do solo e restaurar sua sustentabilidade (Tejada e Gonzalez, 2007). A exploração de carvão na região sul do Brasil gera uma grande quantidade de rejeito que são acondicionados a céu aberto em pilhas (Campos et al., 2010). Esses materiais, em geral, contêm pirita e outros minerais sulfetados, que quando expostos ao ar e à chuva oxidam-se facilmente e geram a

chamada drenagem ácida de mina (DAM) (Machado e Schneider, 2008) que é extremamente prejudicial ao ambiente. Devido ao seu relativamente elevado teor de carbono orgânico, materiais carbonosos podem representar uma fonte alternativa para fornecimento de SH. Dessa forma, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o potencial do carvão *ROM* e de rejeitos como fonte de SH antes e após o processo de nitratação.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Foram estudadas amostras de carvão *ROM* (C-MTR) e de rejeitos obtidos no beneficiamento do carvão (R-MTR, R-FOR e R-BC), obtidas da região carbonífera de Santa Catarina. As amostras sólidas foram secas ao ar, peneiradas para < 2 mm, trituradas em gral de ágata e posteriormente secas em estufa a 60<sup>o</sup> C durante 12 horas. Todas as análises foram realizadas em duplicata. A nitratação das amostras em sistema de refluxo foi realizada com 2,0 g de amostra adicionada em balão de 500 ml e tratada com 100 ml de HNO<sub>3</sub> 25% durante 4 horas sob ebulição (Trompowski et al, 2005). Após a nitratação, a amostra contida no balão foi vertida para um béquer e a solução ácida foi deixada em repouso durante a noite para que ocorresse resfriamento e decantação da amostra carbonosa. O sobrenadante foi separado da amostra por centrifugação e o extrato ácido foi coletado e estocado, tendo seu volume medido. A extração de substâncias húmicas (SH) foi realizada com as amostras de C-MTR, R-MTR, R-FOR e R-BC não-tratadas e após nitratação (Dick et al., 1998). A extração de AH das amostras foi realizada segundo procedimento de Dick et al (2002). A 1,0 g de amostra foram adicionados 30 ml de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> sob agitação mecânica durante 3 horas. O extrato alcalino foi separado por centrifugação (10 minutos, 2500 rpm) e estocado em frasco de polietileno. Esse procedimento foi realizado até o extrato sair incolor indicando extração exaustiva de SH. Para as amostras carbonosas não-nitradas foi realizada uma extração e para as nitradas

foram necessárias cinco extrações. Após cada extração o extrato foi acondicionado no mesmo frasco e ao término o extrato teve seu volume total medido. Após a retirada de uma alíquota de 5 mL para a quantificação de SH, o extrato alcalino foi acidificado com HCl 4 mol L<sup>-1</sup> até pH 2, e após 24 horas de repouso, a fração de AH precipitado foi separado de ácidos fúlvicos (AF) por centrifugação. As frações C<sub>SH</sub> e C<sub>AF</sub> foram quantificadas por determinação da absorvância a 580 nm após oxidação com dicromato de potássio em meio ácido à 60 ° C durante 4 horas (Dick et al., 1998). O teor de C contido na forma de AH (C<sub>AH</sub>) foi calculado a partir da equação: C<sub>AH</sub> = C<sub>SH</sub> - C<sub>AF</sub>, onde C<sub>SH</sub> é o teor de C contido na forma de substâncias húmicas e C<sub>AF</sub> é o teor de C contido na forma de AF. As amostras de AH, após separação dos AF, foram purificadas com solução de HF/HCl 5% / 5% sob agitação mecânica de 2 horas, repetindo-se três vezes o procedimento (Dick et al., 1998). Os AF foram purificados por passagem em resina XAD-8. Os teores de C e de N dos AH purificados e das amostras carbonosas foram determinados por análise elementar (Perkin Elmer, 2400). Os espectros de FTIR de AH e AF foram obtidos em pastilhas de KBr (1 mg de amostra : 100 mg de KBr) com varredura do espectro de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e acúmulo de 32 scans.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O teor de C<sub>SH</sub> das amostras carbonosas variou entre 1,86 e 5,54 g kg<sup>-1</sup> representando 0,5 a 3,4 % do teor de carbono total presente na amostra (Tabela 1). Esses resultados são coerentes com amostras carbonosas onde o C se encontra predominantemente na forma reduzida. Nessas amostras, os teores de C<sub>AH</sub> foram relativamente baixos e não ultrapassaram o valor de 2,8 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 1). Os rejeitos apresentaram maiores teores de C<sub>SH</sub> e maior valor para C<sub>SH</sub>/C<sub>T</sub> do que o carvão ROM. Portanto no processo de beneficiamento do carvão, o rejeito separado, apesar de ser mais rico em fração inorgânica, apresenta a fração orgânica menos condensada e mais oxidada do que o que o carvão ROM. Esse enriquecimento se dá principalmente na fração de AH, uma vez a razão C<sub>AH</sub>/C<sub>SH</sub> é maior nas três amostras de rejeito em comparação à de carvão ROM (Tabela 1). O teor de C<sub>SH</sub> aumentou após a nitratação em todas as amostras e variou de 19 a 35 g kg<sup>-1</sup> (Tabela 1), corroborando os resultados obtidos por Fong et al, (2006) em carvões da Malásia. Portanto, a oxidação das amostras por meio do tratamento de nitratação resultou em aumento do teor de SH. O enriquecimento em SH após nitratação foi de 3,4 a 8,6 para os rejeitos e de 15 vezes para o carvão ROM.

A proporção C<sub>SH</sub>/C<sub>T</sub> conseqüentemente aumentou oscilando entre 7,6 e 31% nas amostras nitradas. Apesar do maior enriquecimento em SH após nitratação, a amostra C-MTR 25% apresentou a menor razão C<sub>SH</sub>/C<sub>T</sub> do grupo estudado, indicando maior resistência em gerar substâncias húmicas após a nitratação. O aumento no teor de SH ocasionado pela nitratação se manifestou nas duas frações analisadas (AF e AH) sendo, porém, mais pronunciado na fração de AH. A proporção C<sub>AH</sub>/C<sub>SH</sub> que oscilou entre 5 a 48 % nas amostras carbonosas originais passou a 60 e 84% após a nitratação (Tabela 1).

**Tabela 1.** Teor de C alocado nas substâncias húmicas (C<sub>SH</sub>), nos ácidos fúlvicos (C<sub>AF</sub>) e nos ácidos húmicos (C<sub>AH</sub>), proporção de C<sub>SH</sub> em relação ao C da amostra total (C<sub>SH</sub>/C<sub>T</sub>) e proporção de C<sub>AH</sub> das SH (C<sub>AH</sub>/C<sub>SH</sub>) nas amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e R-BC e após tratamento com solução HNO<sub>3</sub> 25%, indicadas por 25%. Os desvios padrões são dados entre parêntesis.

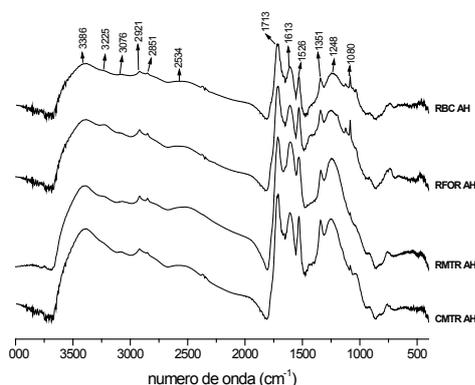
Matrizes	C <sub>SH</sub>	C <sub>AF</sub>	C <sub>AH</sub>	C <sub>SH</sub> /C <sub>T</sub>	C <sub>AH</sub> /C <sub>SH</sub>
	(g kg <sup>-1</sup> )				
C-MTR	1,86 (0,05)	1,76 (0,11)	0,10	0,45	5,4
C-MTR <sub>25%</sub>	27,9 (0,99)	10,7 (1,03)	17,2	7,6	62
R-MTR	5,54 (0,7)	2,70 (0,6)	2,84	3,4	49
R-MTR <sub>25%</sub>	19,1 (0,96)	3,64 (0,44)	15,4	15,7	81
R-FOR	2,63 (0,41)	2,40 (0,2)	0,23	3,9	8,7
R-FOR <sub>25%</sub>	22,5 (0,61)	3,69 (0,25)	18,8	28,2	84
RBC	4,89 (1,71)	3,18 (0,18)	1,71	4,2	35
RBC <sub>25%</sub>	34,6 (1,25)	14,2 (5,4)	20,4	30,6	60

Os teores de C e de N nos AH extraídos após a nitratação foram semelhantes entre as amostras e oscilaram entre 54 e 59 % e entre 3,7 e 3,9 %, respectivamente (Tabela 2). A razão C/N variou entre 14 e 16. Esses valores são coerentes com os valores usualmente observados para AH de solos. As principais bandas de absorção nos espectros de FTIR (Figura 1) identificadas nas amostras dos AH nitrados, e suas respectivas atribuições foram: um pico na região de 3393 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento dos grupos O-H; banda em 3225-3070 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento assimétrico C-H dos grupos aromáticos; 2921-2844 cm<sup>-1</sup> estiramento simétrico C-H dos grupos alifáticos; banda em torno de 1713 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento C=O do grupo carbonila; banda em 1603 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento C=C de aromáticos; banda em 1526 e 1533 cm<sup>-1</sup> relativo ao estiramento C-N do grupo NO<sub>2</sub> ligado ao anel aromático; banda em 1248 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento C-O e deformação O-H, ambos de grupos COOH. A presença da banda em 1526 cm<sup>-1</sup> evidencia que durante o tratamento com solução de HNO<sub>3</sub> 25% ocorreu incorporação do grupo NO<sub>2</sub> no AH conforme já verificado em outros carvões do sul do Brasil (Dick et al, 2002).

**Tabela 2.** Composição elementar de ácidos húmicos extraídos das matrizes carbonosas após nitratação.

Matriz	C (%)	N (%)	C/N
AH C-MTR <sub>25%</sub>	56,8	3,94	14
AH R-MTR <sub>25%</sub>	58,4	3,72	16
AH R-FOR <sub>25%</sub>	54,0	3,92	14
AH RBC <sub>25%</sub>	54,1	3,71	15

O valor de intensidade relativa (IR) obtida para uma dada banda foi em geral semelhante entre as amostras R-FOR<sub>25%</sub> e R-BC<sub>25%</sub>, indicando que após nitratação os AH dessas matrizes apresentam composição química semelhante. Esses resultados corroboram os dados da razão C/N (Tabela 2). Já o AH de C-MTR<sub>25%</sub> apresentou menores valores para IR<sub>1713</sub> e IR<sub>1630</sub> e maior valor para IR<sub>1526</sub> do que o R-MTR<sub>25%</sub>. Esses resultados ao lado dos valores de razão C/N indicam que o AH do rejeito, que apresenta maior proporção de grupos aromáticos, foi mais suscetível à oxidação, porém incorporou menos nitrato do que o AH do respectivo carvão ROM (Tabela 2). Adicionalmente, o índice  $I_{C=C}/I_{C-H}$  (Gerzabek et al., 2006) foi maior para AH de R-MTR, seguindo o mesmo comportamento observado para a fração orgânica das matrizes carbonosas (dados não mostrados).



**Figura 1.** Espectros de FTIR de AH nitrados com solução de HNO<sub>3</sub> 25% das amostras C-MTR, R-MTR, R-FOR e R-BC.

**CONCLUSÃO:** O processo de nitratação com solução de HNO<sub>3</sub> 25% aumentou o teor de SH de 4 a 9 vezes. Os rejeitos de carvão responderam melhor à nitratação em relação à incorporação de N e à geração de SH do que a amostra de carvão ROM. Os AH obtidos de amostras previamente nitradas de rejeito apresentaram proporção de grupos nitrogenados semelhantes à observada para AH de solos.

## REFERÊNCIAS

CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A.; SILVEIRA, C. B.; GATIBONI, L. C.; ALBUQUERQUE, J. A.; MAFRA, A. L.; MIQUELLUTI, D. J.; FILHO, O. K.; SANTOS, J. C. P. Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeito de carvão mineral. **Rev. Ci. Agrovet.**, v.9, nº2, p.198-205, 2010.

DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. **Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e lodos orgânicos.** R. Bras. Ci. Solo, 22: 603, 1998.

DICK, D. P.; MANGRICH, A. S.; MENEZES, S. M. C.; PEREIRA, B. F. Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of different ranks. **J.Braz. Chem. Soc.**, Vol. 13, No.2, 177-182, 2002.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. **Química da matéria orgânica do solo, Capítulo XI. In: Química e mineralogia do solo, parte II. Aplicações.** Melo, V.F. & Alleoni, R.F., eds. 2009.

FONG, S. S.; SENG, L.; MAJRI, N. B.; MAT, H. B. **A comparative evaluation on the oxidative approaches for extraction of humic acids from low rank coal of Mukah, Sarawak.** J. Braz. Chem. Soci. 2007,18, 34.

GERZABEK, M. H.; ANTIL, R. S.; KOÜGEL-KNABNER, I.; KNICKER, H.; KIRCHMANN, H.; HABERHAUER, G. Howare soiluse andmanagement reflected by soil organiPMatter characteristics: a spectroscopic approach. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 485-494, 2006.

MACHADO, L. A.; SCHNEIDER, I. A. H., Ensaio estatísticos e cinéticos para a prevenção da geração de drenagem ácida de minas de mineração de carvão com escória de aciaria. R. Esc. Minas,Ouro Preto 61(3): 329-335, jul. set. 2008.

PICCOLO, A. The supramoleular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and imploication sin soil science. **Adv. Agron.** 75: 57-134, 2002.

TEJADA, M.; GONZALEZ, J. L., Influence of organic amendments on soil structure and soil loss under simulated rain. **Soil & Tillage Research** 93 (2007) 197-205.

TROMPOWSKY, P. M.; BENITES, V. M.; MADARI, B. E.; PIMENTA, A. S.; HOCKADAY, W. C.; HATCHER, P. G., Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry** 36 (2005) 1480-1489.

## RELAÇÃO ENTRE TEMPERATURA DE PIRÓLISE E A POROSIDADE DO MESOCARPO DE FRUTOS DA CASTANHEIRA-DO-BRASIL

PAULO M.V. PAIVA<sup>1,2</sup>, IVAN BERGIER<sup>3</sup>, ETELVINO H. NOVOTNY<sup>4</sup>, CLAUDIA M. B. de F. MAIA<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Eng. Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Amapá, Macapá, AP, paulo.paiva@embrapa.br; <sup>2</sup>PhD. Student, Dept. of Soil Quality, Wageningen University, paulo.verasdepaiva@wur.nl; <sup>3</sup>Biólogo, Pesquisador, Embrapa Pantanal, Corumbá, MS, ivan.bergier@embrapa.br; <sup>4</sup>Eng. Agrônomo, Pesquisador, Embrapa Solos, RJ, RJ, etelvino.novotny@embrapa.br; <sup>5</sup>Eng. Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br

**RESUMO:** A casca dos frutos de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) é um resíduo abundante, mas praticamente sem aproveitamento nas regiões extrativistas da Amazônia. Sendo assim, trata-se de uma matéria-prima com potencial para a produção de carvão para uso agrônômico. Neste trabalho, avalia-se por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura o desenvolvimento da porosidade em carvões obtidos a partir das cascas dos frutos de castanha-do-Brasil pirolisadas a 350, 450 e 550°C. Devido às particularidades morfológicas deste tecido vegetal, a porosidade do carvão aumenta com a temperatura, independente da fração granulométrica analisada.

**PALAVRAS-CHAVE:** resíduos, biocarvão, MEV.

**INTRODUÇÃO:** Por sua alta porosidade, os carvões têm potencial de melhorar os atributos físicos (DOWNIE *et al.*, 2009) e biológicos dos solos (LEHMANN *et al.*, 2011), além de propiciar uma grande superfície específica para reações químicas (LIANG *et al.*, 2006). A incorporação de carvão no solo, ou biocarvão, tem sido indicada particularmente para solos com baixos teores de matéria orgânica, baixa capacidade de troca de cátions e baixa capacidade de retenção de água, típicos da maior parte da região Amazônica (GLASER *et al.*, 2002). A casca dos frutos de castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) é matéria-prima potencial para a produção de carvão para uso agrônômico. Esse resíduo é abundante nas vastas regiões extrativistas, e praticamente sem aproveitamento econômico. A casca do fruto da castanha, ou ouriço, é um material lenhoso e resistente, composto por dois tecidos distintos, o epicarpo e o mesocarpo. A parte externa, o epicarpo, é uma camada mais fina e esponjosa, que se decompõe em

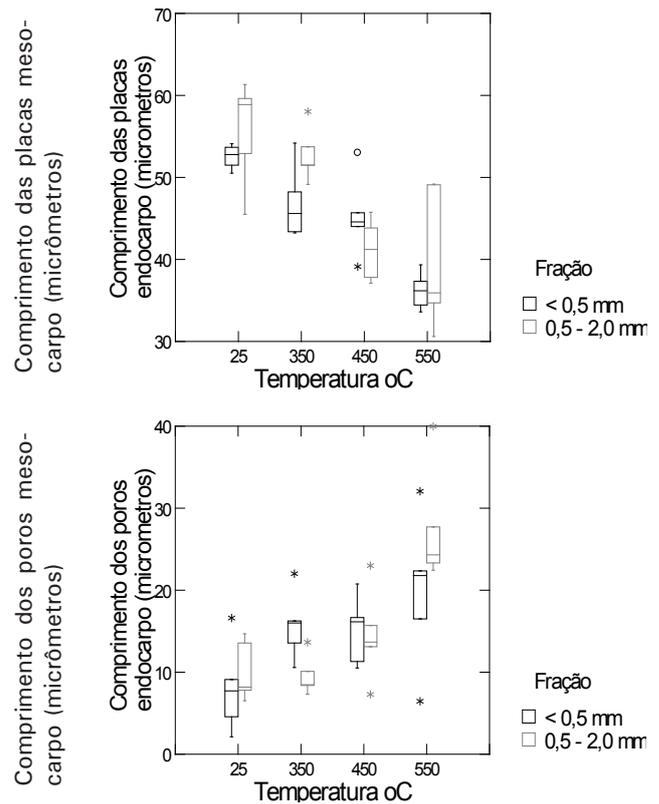
poucos meses no chão da floresta. Já a parte interna, o mesocarpo, é um tecido lenhoso e espesso, capaz de resistir por vários anos à degradação biológica, mesmo quando exposto à intemperes sobre o solo da floresta. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito de diferentes temperaturas de pirólise sobre a porosidade final do carvão obtido do mesocarpo do fruto da castanha-do-Brasil, sobre sua micromorfologia e seu potencial para incremento da produtividade de solos agrícolas.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Cascas de 10 frutos da castanha-do-Brasil foram obtidas diretamente em uma região extrativista, localizada no sul do Estado do Amapá, Amazônia Oriental (52°13'25" O; 0°34'40" S), durante a safra de 2012. Desses frutos, separou-se o epicarpo (não utilizado neste estudo) e o mesocarpo para secagem em estufa e posterior trituração em moinho de martelos. O mesocarpo triturado foi peneirado para separar as frações de tamanho entre 2,0 e 0,5 mm e menor que 0,5 mm. Amostras de cerca de 40 g das duas frações foram secas em estufa a 110°C por 24 h. A pirólise foi conduzida em forno mufla adaptado, em atmosfera controlada de oxigênio, com taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas finais de 350, 450 ou 550°C por 1 h. Os aspectos morfológicos e a porosidade dos materiais foram avaliados por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens foram obtidas com um MEV FEI Quanta 250, fonte de tungstênio, em alto vácuo, com detectores ETD e LFD, no formato TIFF 24-bits em tons de cinza, com magnificações entre 50 e 24.000 vezes. Foram analisados tanto o material *in natura* quanto o material pirolisado, para as duas frações granulométricas. Após seleção de quatro imagens do mesocarpo *in natura* e pirolisados (fração <0,5 e 0,5-2,0 mm), procedeu-se a interpretação visual e fizeram-se medidas li-

neares das estruturas observadas (eixo longitudinal das placas e maior dimensão axial dos poros interplacas). Foram tomadas cinco medidas de placas e poros para cada imagem, no próprio MEV. Com base nessas medidas, foram testadas as seguintes hipóteses: há diferenças nas medidas i) entre as duas frações e ii) entre as diferentes temperaturas de pirólise e o material *in natura*.

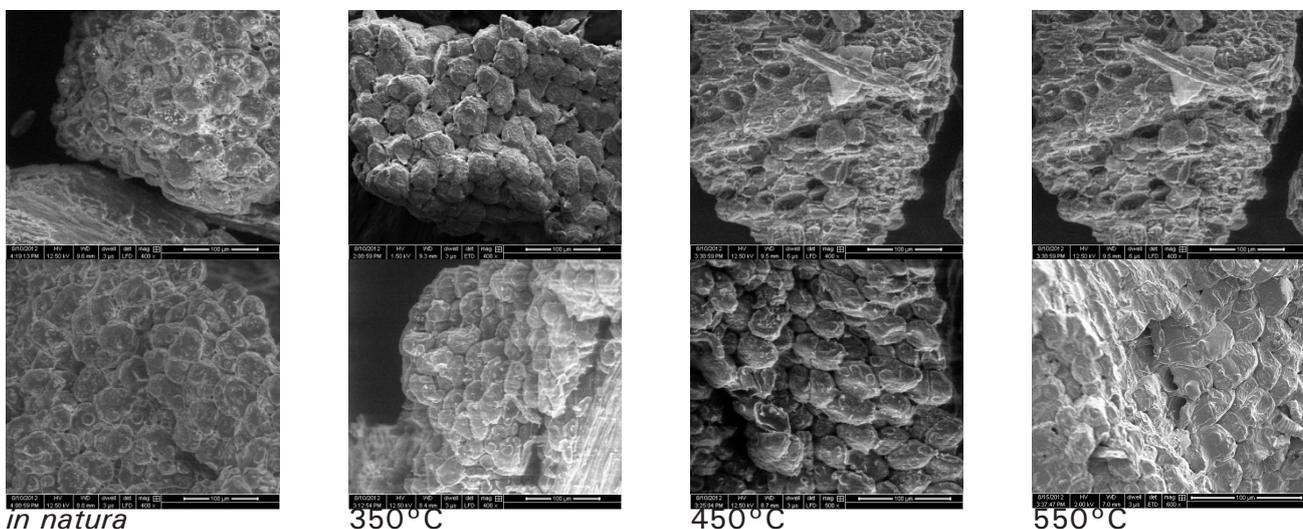
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** O mesocarpo dos frutos de castanheira-do-Brasil é formado por aglomerados de placas ou grânulos de tamanho e forma característica. A forma ovalada dessas placas faz com que a área de contato entre elas apresente uma grande quantidade de espaços vazios, formando um tecido poroso (Figura 1).

No material *in natura*, as placas estão muito próximas umas das outras. Com a retração das placas no processo de conversão termoquímica, há uma diminuição significativa no seu comprimento longitudinal (Kruskal-Wallis: 22,693;  $p < 0,001$ ), e um aumento significativo no maior comprimento axial dos poros formados entre elas (Kruskal-Wallis: 16,451;  $p = 0,001$ ). Ambas as frações analisadas (<0,5 e 0,5-2,0 mm) apresentaram comportamento similar em função da temperatura final de pirólise, tanto na redução do comprimento das placas (Mann-Whitney:  $U = 0,637$ ;  $p = 0,425$ ) quanto no aumento dos poros interplacas (Mann-Whitney:  $U = 0,005$ ;  $p = 0,946$ ) (Figura 2).

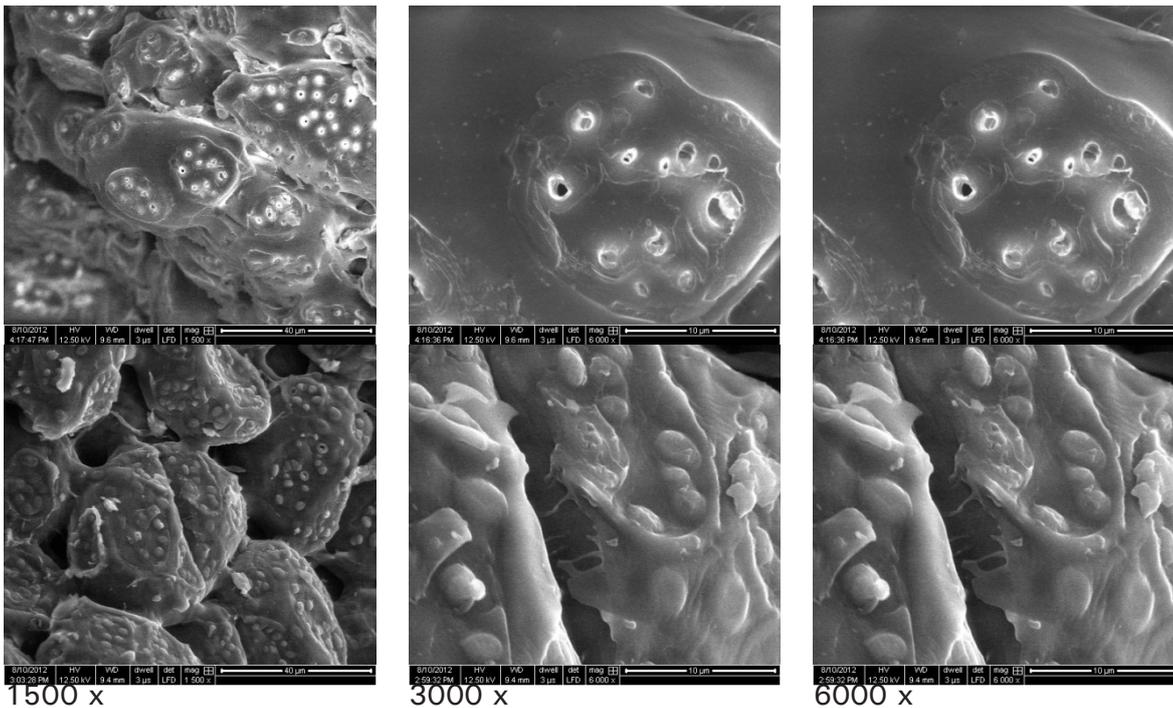


**Figura 2.** Redução no comprimento das placas e aumento do diâmetro dos mesoporos com o aumento da temperatura de pirólise para duas frações de partículas do mesocarpo de frutos de castanheira.

Outra observação que merece destaque é que o mesocarpo *in natura* é um tecido vegetal cravejado de microporos com dimensões lineares de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. No material *in natura* os microporos apresentam bordas com contornos bem definidos, e estão invariavelmente abertos (Figura 3, imagens superiores). Já nas imagens do material pirolizado a 350°C, os mi-



**Figura 1.** MEV mostrando o efeito da temperatura de carbonização na redução do tamanho das placas e aumento do diâmetro dos mesoporos do mesocarpo do fruto da castanheira.



**Figura 3.** Imagens do mesocarpo do fruto da castanheira *in natura* (acima) e do respectivo carvão produzido à 350°C (abaixo).

croporos aparecem parcial ou totalmente obstruídos (Figura 3, imagens inferiores). O fechamento dos microporos pode ser consequência da fusão das estruturas, ou da obstrução desses espaços por voláteis condensáveis emanados da própria biomassa durante a conversão termoquímica.

**CONCLUSÕES:** Devido às particularidades do tecido vegetal que forma o mesocarpo do fruto da castanheira-do-Brasil, a porosidade de seu carvão tende a aumentar com a temperatura de pirólise, seguindo a tendência geral observada para outros materiais (KOOKANA *et al.*, 2011). Por outro lado, a decomposição termoquímica parece favorecer a obstrução de grande parte dos microporos que cobrem as superfícies do material *in natura*, quando pirolisado a 350°C. A proporção entre microporos abertos e obstruídos com o aumento da temperatura de pirólise deverá ser mais bem detalhada em estudos futuros. Considerando-se apenas o ganho agrônomo potencial em função do aumento da porosidade interplacas, recomenda-se a pirólise em temperaturas mais elevadas que 350°C.

**AGRADECIMENTOS:** À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária e ao Programa Terra Preta da Universidade de Wageningen.

## REFERÊNCIAS

DOWNIE, A. E.; CROSKY, A.; MUNROE, P. Physical properties of biochar. In: LEHMANN, JOHANNES; JOSEPH, S. (Eds.). **Biochar for environmental management: science and technology**. 1. ed. London: Earthscan, 2009. p. 13-32.

GLASER, B.; LEHMANN, JOHANNES; ZECH, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal - a review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 35, n. 4, p. 219-230, jun 2002.

KOOKANA, R. S.; SARMAH, A. K.; ZWIETEN, L. VAN; KRULL, E. Biochar Application to Soil : Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. **Advances in Agronomy**. 1. ed. [S.I.]: Elsevier Inc., 2011. v. 112p. 103-143.

LEHMANN, JOHANNES; RILLIG, M. C.; THIES, JANICE; *et al.* Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 9, p. 1812-1836, maio 2011.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D. *et al.* Black Carbon Increases Cation Exchange Capacity in Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 70, n. 5, p. 1719, 2006.

## CARVÃO VEGETAL COMO COMPONENTE DE SUBSTRATO PARA PRODUÇÃO DE MUDAS DE SABIÁ

ALINE BARBOSA NEGREIROS<sup>1</sup>, EDSON DE OLIVEIRA SANTOS<sup>2</sup>, EMANUEL FRANÇA ARAÚJO<sup>2</sup>,  
RAFAELA SIMÃO ABRAHÃO NÓBREGA<sup>3</sup>, JÚLIO CÉSAR AZEVEDO NÓBREGA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Bióloga, mestranda em Solos e Nutrição de Plantas, Campus Bom Jesus, Universidade Federal do Piauí, Bom Jesus, Piauí; alineb\_negreiros@yahoo.com.br; <sup>2</sup> Engenheiro Florestal, Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal do Piauí/Campus Bom Jesus (UFPI/CPCE), Bom Jesus, PI; ed\_o.s@hotmail.com; emanuelfa.bj@hotmail.com; <sup>3</sup> Professor (a) Dr.(a) do Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, UFPI/CPCE, Bom Jesus, PI; rafaela.nobrega@gmail.com; juliocnobrega@gmail.com

**RESUMO:** Para a recuperação de áreas degradadas, a utilização de mudas com qualidade é fundamental, pois essas áreas apresentam, principalmente na fase inicial do processo de recuperação, sérias limitações para o restabelecimento da vegetação. Objetivou-se avaliar o efeito do carvão vegetal como componente de substrato para a produção de mudas de sabiá (*Mimosa caesalpinifolia* Benth). O experimento foi instalado em viveiro telado com sombrite 50%, na Universidade Federal do Piauí (UFPI). Utilizou-se para confeccionar os substratos, amostras de um Latossolo Amarelo na profundidade maior que 0,50 m, com carvão vegetal nas proporções: (v/v): 0; 20:80; 40:60; 60:40 e 80:20%. O experimento foi disposto em delineamento inteiramente casualizado com dez repetições. Ao final do experimento foram avaliados os índices biométricos das mudas de sabiá: altura, diâmetro, relação altura/diâmetro e o índice de qualidade de Dikson. De maneira geral, os substratos acrescidos de 20% de carvão vegetal e 80% de solo proporcionaram os melhores resultados de crescimento vegetativo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão vegetal, índices biométricos, *Mimosa caesalpinifolia* Benth.

**INTRODUÇÃO:** Existem variados tipos de substratos no mercado, mas nem sempre os substratos disponíveis comercialmente são os melhores ou os mais indicados para determinada espécie. Assim, é comum à prática da mistura ou combinação de um ou mais compostos de fácil aquisição regional que juntos formam um substrato alternativo, visando à produção de mudas de boa qualidade. Uma das opções de melhoria da qualidade do substrato é a utilização de condicionadores de solos através da sua habilidade de reter nutrientes e umidade (Laviola et al., 2006). Entre estes condicionadores está o carvão vegetal, material orgânico com elevado teor de carbono, produzido através do processo de car-

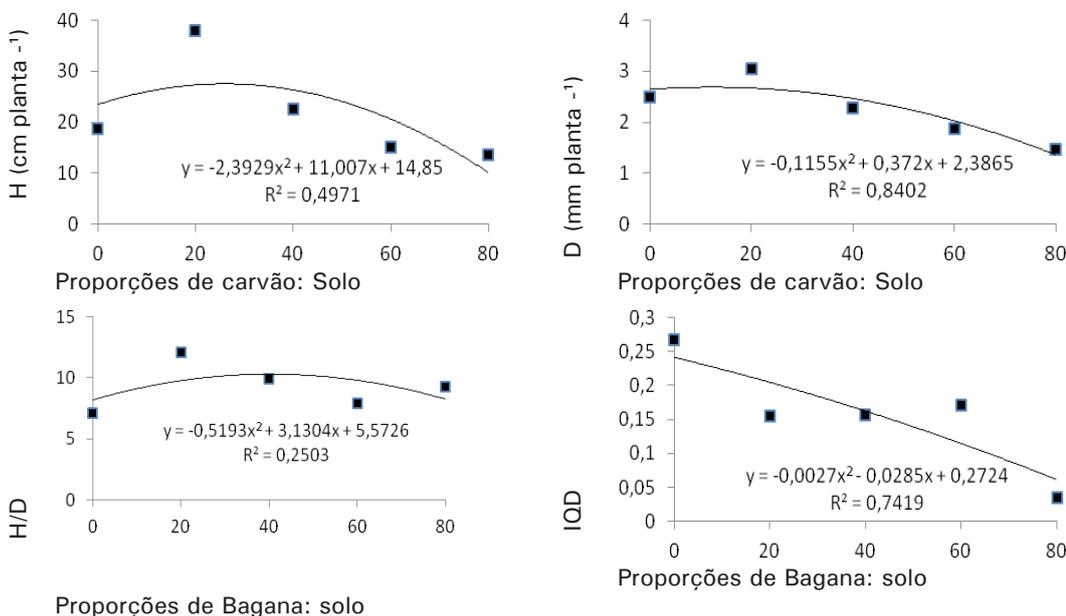
bonização durante a queima da madeira (Pinheiro, 2006). Segundo Glasser et al. (2000), sua adição ao solo aumenta o nível de matéria orgânica e a capacidade de retenção de nutrientes, reduzindo perdas por lixiviação e aumentando a disponibilidade de nutrientes às plantas. O carvão vegetal não se degrada rapidamente, com isso sua estrutura poderá ser mantida por centenas de anos (Casselmann, 2007). Alguns trabalhos mostram (Gomes et al., 2003, Zanetti et al., 2003, Arruda et al., 2007) que ao utilizarem o carvão vegetal buscando a melhoria das propriedades físico-químicas de substratos, verificaram os pesquisadores melhorias significativas na produção de mudas, no entanto, estudos dessa natureza são escassos no Piauí, Estado que apresenta elevada demanda por mudas com qualidade para a recuperação de áreas desertificadas, principalmente na região de Gilbués. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do uso de carvão vegetal como componente de substrato no desenvolvimento e na qualidade de mudas de sabiá.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi instalado em viveiro telado com sombrite 50%, na Universidade Federal do Piauí, situado no município de Bom Jesus, Piauí. Os substratos foram constituídos de uma mistura de subsolo proveniente do horizonte B (>0,50 cm) de um Latossolo Amarelo, onde as características químicas foram: pH em H<sub>2</sub>O (1:2,5) 4,5; P (Mehlich 1) 2,0 mg dm<sup>-3</sup>; K<sup>+</sup> 0,50 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> 5,5 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Al<sup>3+</sup> 0,4 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; H+Al 2,9 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; matéria orgânica 1,2 g kg<sup>-1</sup>, acrescidas de carvão vegetal, com as seguintes características da análise química imediata: 69,07% de carbono fixo (TCF), 28,26% de matérias voláteis (TMV) e 2,88% de teor de cinzas (TCZ). As proporções (v/v) foram: 100% de solo; 20% de carvão vegetal + 80% de solo; 40% de carvão vegetal + 60% de solo; 60% de carvão vegetal + 40% de solo e; 80% de

carvão vegetal + 20% de solo, sem a aplicação de fertilizante mineral. O experimento foi disposto em delineamento inteiramente casualizado, com 10 repetições, constituindo 50 parcelas experimentais. O carvão vegetal utilizado para a confecção dos substratos foi proveniente da Fazenda Ipoeira da Empresa Bee Happy, sendo utilizadas espécies nativas da região oriundo do desbaste das mesmas, oriunda da cidade de Curimatá, PI. As sementes de *Mimosa caesalpinifolia* Benth foram provenientes de várias matrizes do município de Bom Jesus, PI. Foram semeadas três sementes em sacos de polietileno perfurados de cor preta com capacidade de 1 kg. Após 15 dias da semeadura, foi realizado o desbaste deixando uma planta mais vigorosa e central por recipiente. A irrigação foi realizada conforme as necessidades das mudas, geralmente duas vezes ao dia no período da manhã e da tarde. Aos 75 dias da semeadura, cinco parcelas de cada tratamento foram coletadas para a determinação do diâmetro do colo (D), altura da parte aérea (H), a relação entre o diâmetro do colo e a altura da parte aérea (H/D) e o índice de qualidade de Dickson (IQD). Os resultados das variáveis estudadas foram submetidos a comparações múltiplas de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade e regressão polinomial, utilizando o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2011).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Houve efeito ( $p < 0,05$ ) entre o carvão vegetal e suas proporções para as variáveis altura (H), diâmetro (D), altura/diâmetro (H/D) e índice da qualidade de Dickson (IQD). Para a H e o D, houve efeito quadrático para as proporções de bagana e solo (Figura 01). No que se refere a H, a máxima obtida foi de 38,0 e a mínima de 13,5 cm

planta<sup>-1</sup>. O máximo D foi de 3,45 mm e o mínimo de 1,46, ambos na proporção 20:80 (carvão: solo), o que implica dizer que quanto mais carvão vegetal é adicionado ao solo a muda responde de forma negativa. Esse comportamento pode ter ocorrido em decorrência do tempo de avaliação, haja vista que o resíduo apresenta características que o torna uma alternativa economicamente viável para ser usado como substrato, tais como: baixa densidade, porosidade, aeração e a capacidade de retenção de água (Zanetti et al., 2003; Nunes, 2010). A relação entre altura e diâmetro do colo (H/D) indica a qualidade da muda em qualquer fase do período de produção, devendo situar-se entre os limites de 5,4 a 8,1 (Carneiro, 1995). No presente estudo, o valor encontrado foi superior ao limite permitido, sendo este de 12,09 na proporção 20:80 (carvão: solo). Altos valores de relação H/D não são indicados, visto que mudas que apresentam crescimento muito excessivo e não acompanhado de aumento do diâmetro do colo, tornam-se sensíveis aos fatores climáticos como vento e chuva (Nóbrega et al., 2007). O IQD tem sido considerado com um bom indicador da qualidade das mudas, por considerar a robustez e o equilíbrio da distribuição da fitomassa, sendo levados em consideração para o seu cálculo, vários parâmetros morfológicos importantes, como H, D do coleto e massa seca das plantas (Fonseca, 2002). Quanto maior o IQD, melhor a qualidade da muda (Bernardino et al., 2005). No presente estudo a melhor proporção foi 0:100 (carvão : solo), o valor 0,27 encontrado nessa proporção foi menor do que o encontrado por Rodrigues (2007), ao avaliar cinco substratos para a produção de mudas de Sabiá, isso implica dizer que a adição do carvão em estudo para compor o substrato é prejudicial para a muda.



**Figura 1:** Altura (H), diâmetro (D), relação altura da parte aérea com diâmetro (H/D) e índice de qualidade de Dickson (IQD). Variações de mudas de *Mimosa caesalpinifolia* Benth em função das proporções de carvão e solo utilizadas para compor o substrato de cultivo.

**CONCLUSÕES:** Os substratos constituídos do carvão vegetal, a proporção 20: 80 (carvão: solo) é a mais indicada para a produção de mudas de *Mimosa Caesalpinifolia* Benth por influenciar positivamente na altura, diâmetro e na relação altura/diâmetro.

## REFERÊNCIAS

ARRUDA, M. R.; PEREIRA, J. C. R.; MOREIRA, A.; TEIXEIRA W. G. Enraizamento de estacas herbáceas de guaranazeiro em diferentes substratos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 31, n. 1, p. 236-24, 2007.

BERNARDINO, D. C. S. et al. Crescimento e qualidade de mudas de *Anadenanthera macrocarpa* (Benth.) em resposta à saturação por bases do substrato. **Revista Árvore**, v.29, n.6, p.863-70, 2005.

CARNEIRO, J. G. de A. **Variações na metodologia de produção de mudas florestais afetam os parâmetros morfofisiológicos que indicam a sua qualidade**. Curitiba: FUPEF, 1995. p. 1-40. (FUPEF. Série Técnica, n. 12).

CASSELMAN, A. Special Report: Inspired by Ancient Amazonians, a Plan to Convert Trash into Environmental Treasure. **Scientific American**, New York, v. 67, p. 2, 2007.

FERREIRA, D. F. Sisvar: um sistema computacional de análise estatística. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v.35 p. 1039-1042, 2011.

FONSECA, E.P.; VALERI, S.V.; MIGLIORANZA, E.; FONSECA, N.A.N.; COUTO, L. Padrão de qualidade de mudas de *Trema micrantha* (L.) Blume, produzidas sob diferentes períodos de sombreamento. **Revista Árvore**, Viçosa, v.26, n.4, p.515-523, 2002.

GLASER, B.; BALASHOV, E.; HAUMAIER, L.; et al. Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, n. 7/8, p. 669-678, 2000.

GOMES, J. M. et al. Crescimento de mudas de *Eucalyptus grandis* em diferentes tamanhos de tubetes e fertilização N-P-K. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 113-127, 2003.

LAVIOLA, B. G.; LIMA, P. A.; WAGNER JÚNIOR, A.; MAURI, A. L.; VIANA, R. S.; LOPES, J. C. Efeitos de diferentes substratos na germinação e no desenvolvimento inicial de jiloeiro (*Solanum gilo* Raddi), cultivar verde claro. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 3, p. 415 - 421, 2006.

NÓBREGA, R. S.A.; BOAS, R. C.V.; NÓBREGA, J. C. A.; PAULA, A.M.; MOREIRA, F. M. S. Utilização de biossólido no crescimento inicial de mudas de aroeira (*Schinustere bynthifolius* Raddi). **Revista Árvore**, Viçosa v.31, n.2, 2007.

NUNES, M. M. Carvão Vegetal como Componente de Substrato para Produção de Mudas de Castanheira-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* H. B. K.). 2010. 84f. (**Dissertação de Mestrado**). Universidade Federal do Amazonas. Manaus, Amazonas. 2010.

PINHEIRO, P.C.C. **A produção de carvão vegetal: teoria e prática**. / Elmo Viana, Maria Emília Antunes de Rezende, Paulo César da Costa Pinheiro, Ronaldo Santos Sampaio. 1ª. ed. Belo Horizonte: Edição do Autor, 2006.

RODRIGUES, R.R.; MARTINS, S.V.; GANDOLFI, S. (Ed.). **High diversity forest restoration in degraded areas: methods and projects in Brazil**. New York: Nova Science Publishers, 2007. 273p.

ZANETTI, M. et al. Uso de subprodutos de carvão vegetal na formação do porta-enxerto limoeiro "cravo" em ambiente protegido. **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal, v. 25, n. 3, p. 508-512, 2003.

## SOIL ORGANIC MATTER OVER 4 GROWING SEASONS OF AEROBIC RICE ON A CLAY AND SANDY SOIL AMENDED WITH HARDWOOD BIOCHAR IN THE BRAZILIAN SAVANNAH

MÁRCIA THAÍS DE MELO CARVALHO<sup>1,6</sup>, BEÁTA EMOKE MADARI<sup>1</sup>, WESLEY GABRIEL DE OLIVEIRA LEAL<sup>2</sup>, DIEGO MENDES DE SOUZA<sup>2</sup>, MELLISSA ANANIAS DA SILVA SOLER<sup>1</sup>, ALINE DE HOLLANDA NUNES MAIA<sup>3</sup>, FABIANO ANDRÉ PETTER<sup>4</sup>, JOÃO CARLOS MEDEIROS<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Agronomic Engineer, Researcher, Embrapa Rice and Beans, Santo Antônio de Goiás, GO, marcia.carvalho@embrapa.br; beata.madari@embrapa.br; mellissa.soler@embrapa.br; <sup>2</sup>Chemist, Annalist, Embrapa Rice and Beans, Santo Antônio de Goiás, GO, wesley.leal@embrapa.br; diego.souza@embrapa.br; <sup>3</sup>Agronomic Engineer, Researcher, Embrapa Environment, Jaguariúna, SP, aline.maia@embrapa.br; <sup>4</sup>Agronomic Engineer, Professor, Federal University of Mato Grosso, Sinop, MT, petter@ufmt.br; <sup>5</sup>Agronomic Engineer, Post-doc fellow, Embrapa Rice and Beans, Santo Antônio de Goiás, GO, medeiros.jc@gmail.com; <sup>6</sup> PhD Candidate, Centre for Crop Systems Analysis, Wageningen University, The Netherlands

**ABSTRACT:** In the Brazilian savannah (Cerrado), soils are highly weathered, acidic, with low soil organic matter (SOM) levels, requiring additions of lime and fertiliser for agricultural use. In these soils, improving quantity and quality of SOM is pivotal for efficiency and sustainability gains in crop production. However, building SOM under tropical conditions is challenging due to the fast decomposition of organic material. Here we investigated if SOM levels under aerobic rice systems in the Cerrado could be enhanced through the addition of hardwood biochar, a by-product of bioenergy production rich in resilient, pyrogenic C (70-80% of its weight). The aim of this study was to test the effect of hardwood biochar (char) rates combined with different rates of synthetic N on SOM over 4 growing seasons of aerobic rice after a single application of char to a sandy and a clay soil in the Cerrado. The SOM increased with 0.07% per Mg ha<sup>-1</sup> of char, at 0.1 year after applying char to the sandy soil. In the clay soil, SOM increased with 0.26 and 0.23% per Mg ha<sup>-1</sup> of char at 2.5 and 3.5 years after char application, respectively. The increase in SOM is likely to be related to the porosity of char, where SOM can be absorbed and physically protected. Residue added via crop rotation was likely to be the main source of organic material related to an increase in SOM in the clay soil over seasons, the opposite of what was observed in the sandy soil, where no extra source of organic matter, other than char, was added to soil after establishment of field trial.

**KEY WORDS:** soil amendment, pyrogenic C, char, Ferralsol, Plinthosol, *Oryza sativa*

**INTRODUCTION:** In the Brazilian savannah (Cerrado), soils are highly weathered, acidic, with low soil organic matter (SOM) levels, requiring additions of lime and fertiliser for agricultural use. In these soils, improving quantity and quality of

SOM is pivotal for efficiency and sustainability gains in crop production. Beneficial effects of SOM are increased water and nutrient retention (Fageria, 2001). In the Cerrado, one common strategy to increase organic C levels is the no-tillage system with grass-legume rotation (Barreto et al., 2009). However, building SOM under tropical conditions is challenging due to the fast decomposition of organic material. Also in the Cerrado, around 20-40% of total soil organic C under areas of soybean-based crop rotation and pasture has been regarded as of pyrogenic origin and resilient due to charred material (Roscoe et al., 2001; Jantalia et al., 2007). Here we investigated if SOM level under aerobic rice systems in the Cerrado can be improved through the addition of hardwood biochar, a by-product of bioenergy production rich in resilient, pyrogenic C (70-80% of its weight). Pieces of charcoal made of *Eucalyptus* sp. timber by slow pyrolysis (450-550 °C) which are smaller than 8 mm are not suitable for industrial or domestic uses and could be recycled as soil amendment. High specific surface areas, microporosity (such as presented in Figure 2), and ion-charge characteristics can make biochar very efficient sorbent for a range of organic chemicals which are of agronomic and environmental importance; but such characteristics may change over time due to a myriad of biogeochemical interactions that biochar is likely to undergo in soil (Kookana et al., 2011). Addition of organic material with high C/N ratio, such as hardwood biochar, also requires addition of extra N fertiliser, in order to enhance positive effects on SOM. The aim of this study was to test the effect of rates of hardwood biochar (char) combined with rates of synthetic N on SOM over 4 growing seasons of aerobic rice after a single application of char to a sandy and a clay soil in the Cerrado.

**MATERIAL AND METHODS:** In December 2008, a permanent field trial was established without

irrigation on a sandy Dystric Plinthosol (17% clay, 76% sand, 7% silt) at Estrela do Sul Farm, in Nova Xavantina, Mato Grosso, Brazil. Before the establishment of the field trial, the area was used as pasture for around 15 years, without synthetic fertilization or rotation, covered with brachiaria (*Urochloa ruziziensis*) as the dominant species of grass. After the establishment of the field trial, rice (*Oryza sativa*) was cultivated during summer, followed by fallow during winter. A similar experiment under center pivot irrigation was established in June 2009 on a clayey Rhodic Ferralsol (57% clay, 33% sand, 10% silt) at Embrapa Rice and Beans, Capivara Farm, in Santo Antônio de Goiás, Goiás, Brazil. Before the establishment of the field trial, the area had been cultivated with corn (*Zea mays* L.) + brachiaria (*Urochloa* sp.) (summer) in succession with irrigated common beans (*Phaseolus vulgaris*) (winter) since 2001. After the establishment of the field trial, irrigated common beans was cultivated as the first crop. Over seasons, rice was always cultivated during summer in rotation with irrigated common beans during winter, with an additional crop in 2009 and in 2010, when rice and millet, respectively, were cultivated immediately after harvesting rice. Rice was direct seeded. Crop residues and weeds were controlled using herbicide. Every plot received the same rate of P and K together with the seed, and synthetic N amounts were always fractioned for use in three applications: at sowing and around 25 and 45 days after emergence (DAE). Biochar (char) was applied only once: in December 5, 2008 to the sandy soil; and in June 9, 2009 to the clay soil. Char was milled to pass a 2-mm mesh sieve, spread manually on the soil surface, and incorporated within 0.15 m soil depth using a harrow. Soil organic matter (SOM) was quantified from 500-g samples collected in 3 points within each plot between rows of rice during the flowering stage (around 75 DAE). The SOM was determined by the Walkley–Black method (Nelson and Sommers, 1996), without external heating, using sulphuric acid to generate internal heat for the reaction. On both sites combinations of 4 rates of char (0, 8, 16, 32 Mg ha<sup>-1</sup>) and synthetic N (0, 30, 60, 90 kg ha<sup>-1</sup>) were tested. Char rates were randomly allocated to plots of 40 m<sup>2</sup> within four blocks. On the sandy soil, N rates were applied in sequential strips across each of the four blocks every growing season. On the clay soil, some plots had to be placed out the track of pivot wheels resulting in incomplete blocks, and N rates were applied in sequential strips across the four blocks every growing season. Due to incomplete randomization of N rates, which was an unavoidable operational feature in these field trials, the linear mixed model

was used to analyse data. Mixed model accounts for potential spatial autocorrelation among plots via the restricted maximum likelihood method (Littell et al., 2006). Location of plots were included as random effects (rows and columns in the clay soil, and blocks and rows within blocks in the sandy soil), and the predictors (char, N, interaction and respective quadratic terms) were included as fixed effects. To identify continuous patterns of response of SOM to char and N rates, surface responses were fitted to the data. A complete quadratic surface response model in which all predictors (char, N, interaction and respective quadratic terms) were included was the start point. To select the appropriate surface response model, predictors with the highest *p*-value (for *p* > 0.10) were progressively excluded. Linear terms were retained whenever interactions or quadratic terms were significant (MacCullagh and Nelder, 1983). Analyses were performed using the mixed procedure (Proc MIXED) of the statistical software SAS/STAT® (SAS Institute Inc., 2008).

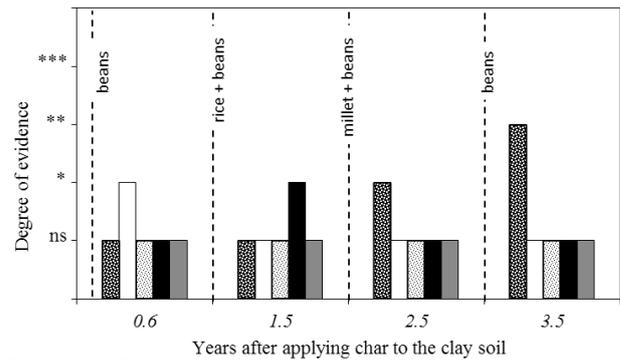
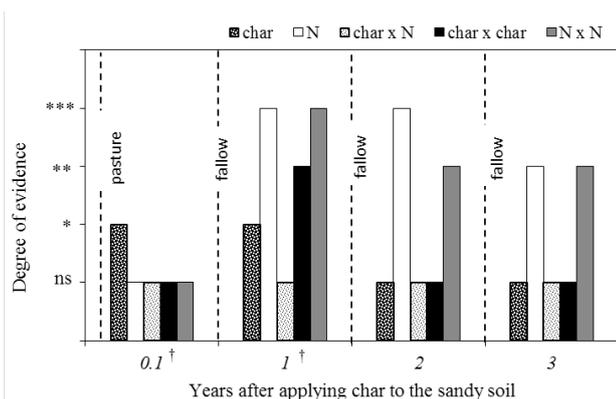
**RESULTS AND DISCUSSION:** There was no interaction effect of biochar (char) with the synthetic N on SOM for both soil types over growing seasons. In the sandy soil, in 2008, SOM increased with 0.07% per Mg ha<sup>-1</sup> of char applied; in 2009, SOM increased in a quadratic trend with char rates higher than 16 Mg ha<sup>-1</sup>; in 2010 SOM increased in a quadratic trend with N rates higher than 60 kg ha<sup>-1</sup>; and in 2011 SOM increased with N rates up to 60 kg ha<sup>-1</sup>. In the clay soil, in 2009, SOM increased linearly with N rates; in 2010, SOM increased in a quadratic trend with char rates higher than 16 Mg ha<sup>-1</sup>; and in 2011 and 2012, SOM increased linearly with char rates, with 0.26 and 0.23% per Mg ha<sup>-1</sup> of the char applied, respectively (Table 1).

**Table 1.** Parameter estimates (± standard error) for fitted surface response models representing the quantitative effect of rates of hardwood biochar (char) and synthetic nitrogen (N) on soil organic matter (SOM, g dm<sup>-3</sup>) at 0.2 m soil depth in a clayey Rhodic Ferralsol and in a sandy District Plinthosol over 4 growing seasons (years after applying char) of aerobic rice in the Brazilian savannah.

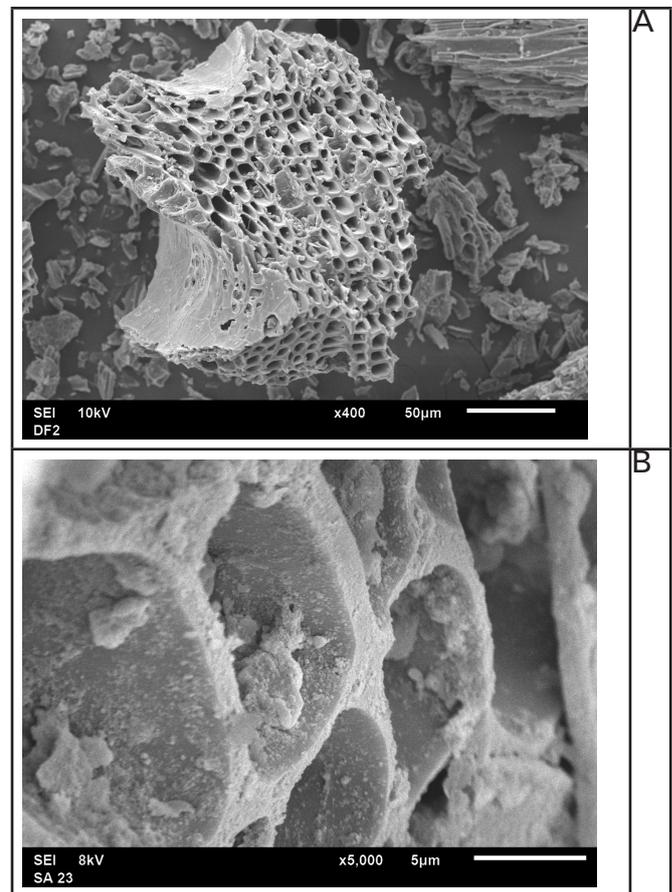
Seasons	Fitted models	R <sup>2</sup>
-----Sandy soil-----		
2008† (0.1 yr)	12.45 (0.10) + 0.008246 (0.004631) char	0.21
2009† (1 yr)	7.46 (0.31) - 0.0528 (0.0299) char + 0.0393 (0.0103) N + 0.0019 (0.0009) char <sup>2</sup> - 0.0003 (0.0001) N <sup>2</sup>	0.79
2010 (2 yr)	9.92 (0.70) - 0.0684 (0.0255) N + 0.00068 (0.00027) N <sup>2</sup>	0.50
2011 (3 yr)	9.65 (1.53) + 0.1925 (0.0768) N - 0.00204 (0.00082) N <sup>2</sup>	0.38
-----Clay soil-----		
2009 (0.6 yr)	15.56 (0.32) + 0.00894 (0.00497) N	0.15
2010 (1.5 yr)	25.39 (1.16) - 0.1338 (0.09956) char + 0.005224 (0.002874) char <sup>2</sup>	0.12
2011 (2.5 yr)	25.50 (0.67) + 0.06684 (0.03388) char	0.16
2012 (3.5 yr)	29.87 (0.64) + 0.06892 (0.03291) char	0.37

Biochar rates: 0, 8, 16, 32 Mg ha<sup>-1</sup>; N rates: 0, 30, 60, 90 kg ha<sup>-1</sup>; values between brackets correspond to standard error of estimate; significance values for estimates presented in Figure 1; R<sup>2</sup>: squared Pearson correlation coefficient between observed and predicted values. †Adapted from Petter et al. (2010).

The temporal dynamics in the sandy soil showed a positive response of SOM to char rates at 0.1 and 1 year after applying char, followed by no response to char rates at 2 and 3 years after applying char. To the contrary, the temporal dynamics in the clay soil showed no response of SOM to char rates at 0.6 years after applying char, followed by a positive response of SOM to char rates at 1.5, 2.5 and 3.5 years after applying char (Figure 1). Effects on SOM due to char application might be related to the intrinsic absorption capacity of char, and a consequence of the different agronomic management adopted on the sandy and clay soil over seasons. The SOM decreased around 22% in the sandy soil, whereas increased around 92% in the clay soil under control treatments (0 char, 0 N) after 4 growing seasons (Table 1). The combination of char with fresh organic matter (added via crop residues) seemed to be the key component related to an increase in SOM in the clay soil over seasons, the opposite of what was observed in the sandy soil, where no extra source of organic matter, other than char and rice residues, was added to the soil. Particles of SOM can be physically protected within pores of char, whose size is around 5  $\mu\text{m}$  (Figure 2). In the sandy soil, SOM response to char rates was positive immediately after establishment of the field trial in 2008 (0.1 year after applying char), when the area was converted from pasture to agriculture; and in 2009 (1 year after applying char), probably as a result of the lasting effect of the organic material added to the soil after conversion. Since rice was cultivated followed by fallow, no input of crop residues or other source of organic material was added to the soil, therefore no effect of char rates on SOM was observed after 1 year of its application to the sandy soil. In the clay soil, to the contrary, a positive response of SOM to char rates was continuously observed from the second season on (1.5, 2.5 and 3.5 years after applying char). The remaining positive effect of char on SOM raises the question whether the physical interaction of char with SOM is influencing size of aggregates and C accumulation within aggregates in the clay soil.



**Figure 1.** Patterns of response of soil organic matter to hardwood biochar (char) and synthetic nitrogen (N) rates over 4 growing seasons of aerobic rice on a sandy District Plinthosol and clayey Rhodic Ferralsol in the Brazilian savannah. Patterns were represented by the degree of evidence ( $^*0.05 < p \leq 0.10$ ,  $^{**}0.01 < p \leq 0.05$ ,  $^{***}p \leq 0.01$ ,  $^{ns}p > 0.10$ ) on fitted linear, interaction and quadratic effects as presented in Table 1. Dotted lines represent rotations between growing seasons of rice. <sup>†</sup>Adapted from Petter et al. (2010).



**Figure 2.** High resolution images of hardwood biochar: the intrinsic porosity (400x) (a); and the interaction with soil particles 1.5 years after application into a clay soil (5000x) (b).

**CONCLUSIONS:** SOM increased with 0.07% per  $\text{Mg ha}^{-1}$  of char, at 0.1 year after applying char to the sandy soil. In the clay soil, SOM increased with 0.26-0.23% per  $\text{Mg ha}^{-1}$  of char at 2.5 and 3.5 years after char application, respectively. The

increase in SOM is likely to be related to the porosity of char, where SOM can be absorbed and physically protected. Residue added via crop rotation was likely to be the main source of organic material related to an increase in SOM in the clay soil over seasons, the opposite of what was observed in the sandy soil, where no extra source of organic matter, other than char and rice residues, was added to the soil after establishment of the field trial.

**ACKNOWLEDGMENTS:** To the Brazilian Agricultural Research Corporation (Embrapa), for providing scholarship for the first author, funds and facilities for the establishment of field trials, data sampling and analysis. To CNPq for providing fellowship on research and development for the second author. We are thankful to Carlos Alberto Petter and family who supported the establishment of the field trial at Estrela do Sul Farm in Nova Xavantina, Mato Grosso, Brazil. We want to acknowledge the Institute of Physics at Federal University of Goiás (UFG) where high resolution images of biochar were made.

## REFERENCES

BARRETO, R.C.; MADARI, B.E.; MADDOCK, J.E.L.; MACHADO, P.L.O.A.; TORRES, E.; FRANCHINI, J., da COSTA, A.R. The impact of soil management on aggregation, carbon stabilization and carbon loss as CO<sub>2</sub> in the surface layer of a Rhodic Ferralsol in Southern Brazil Agriculture. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Elsevier, v.132, p.243-251, 2009.

FAGERIA, N.K. Nutrient management for improving upland rice productivity and sustainability. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.32, p.2603-2629, 2001.

JANTALIA, C.P.; RESCK, D.V.S.; ALVES, B.J.R.; ZOTARELLI, L.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M. Tillage effect on C stocks of a clayey Oxisol under a soybean-based crop rotation in the Brazilian Cerrado region. **Soil & Tillage Research**, Elsevier, v.95, p.97-109, 2007.

KOOKANA, R.S.; SARMAH, A.K.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. **Advances in Agronomy**, Elsevier, v.112, p.103-143, 2011.

LITTELL, R.C. **SAS for mixed models**. Cary, NC, US, SAS Institute. 2006.

MACCULLAGH, P.; NELDER, J.A. **Chapter 3: models for continuous data with constant variance**. In: McCullagh, P., Nelder, J.A. (Eds.), **Generalized Linear Models**. Chapman and Hall, New York, 1983. pp. 35 – 71.

NELSON, D.W.; SOMMERS, L.E. **Total carbon, organic carbon, and organic matter**. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T.; SUMMER, M.E. (Eds.), **Methods of soil analysis. Part 3 – chemical methods**. Madison, Soil Science Society of America Inc., 1996. pp. 961 – 1010.

PETTER, F.A. **Biochar as soil amendment – agronomic and environmental aspects of its application in soils of the Brazilian savanna (Cerrado)**. Thesis (PhD in Agronomy: Plant Production) – School of Agronomy and Food Engineering, Federal University of Goiás, Goiânia, 2010. 129 p. (abstract in English)

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; VELTHORST, E.J.; VASCONCELLOS, C.A. Soil organic matter dynamics in density and particle size fractions as revealed by the C/C isotopic ratio in a Cerrado's Oxisol. **Geoderma**, Elsevier, v.104, p.185-202, 2001.

SAS INSTITUTE INC. **SAS Version 9.2 © 2002-2008**. Cary, NC, USA, 2008.

## EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIOCARVÃO

FABRICIO AUGUSTO HANSEL<sup>1</sup>, CARLOS FRANCISCO BRAZÃO VIEIRA ALHO<sup>2</sup>, CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Químico, Analista, Embrapa Florestas, Colombo, PR, fabricio.hansel@embrapa.br; <sup>2</sup> Mestrando de Ciências Florestais, UFRRJ, Bolsista Itaguaí, RJ; <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br

**RESUMO:** Entre as diferentes fontes de biomassa para a produção de carvão destacam-se as madeiras e seus resíduos. Além do uso energético, o carvão vem sendo usado no solo como condicionador (biocarvão). Biocarvão com presença de grupos funcionais (e.g. ácidos carboxílicos, álcoois) ligados a grupos recalcitrantes (i.e. aromáticos) é interessante. Considerando que um modelo ideal de biocarvão possua grupos funcionais recalcitrantes, e que a estrutura de lignina possuem grupos semelhantes, espera-se que uma carbonização parcial da madeira permita a produção de um biocarvão. Para verificar essa hipótese madeiras de *E. dunnii* foram pirolisadas 3 diferentes temperaturas (350°C, 450°C e 550°C) e as unidades aromáticas foram investigadas por pirólise-cromatografia gasosa-espectrometria de massa. No total foram identificados 39 compostos contendo estruturas aromáticas, as quais foram classificadas em 4 classes: guaiacila (G), siringila (S), aromáticos oxigenados (AO) e aromáticos (A). Na carbonização a 350°C o produto produzido ainda apresentava monômeros oriundos da estrutura da lignina (guaiacila e siringila). Nas temperaturas de 450°C 550°C somente as classes "A" e "AO" foram identificadas, sendo que em 550°C a estrutura aromática (recalcitrante) é bastante pronunciada no material. Considerando a proposta de produção de um biocarvão funcionalizado, as melhores condições de carbonização seriam as temperaturas de 350°C e 450°C.

**PALAVRAS-CHAVE:** carvão, condicionante, solo, pirólise.

**INTRODUÇÃO:** Entre as diferentes fontes de biomassa para a produção de carvão, destacam-se as madeiras, e seus resíduos, proveniente de florestas plantadas tais como o pinus e o eucalipto. Além do uso energético, o carvão vem sendo usado no solo como condicionador (biocarvão), para aumentar a capacidade de retenção hídrica, diminuir a lixiviação de nutrientes e intensificar a atividade biológica do solo, resul-

tando no aumento de produtividade e dos estoques de carbono no solo. O carvão ideal para uso no solo difere do carvão utilizado para fins energéticos, onde quanto maior a aromaticidade das estruturas carbonáceas, maior seu potencial de queima, quanto maior o estado de redução do carbono no carvão, maior será seu potencial de oxidação e, portanto, maior seu poder calorífico. No biocarvão para uso no solo, ao contrário, a presença de grupos funcionais oxigenados, tais como hidroxilas e carboxilas ligadas a grupos recalcitrantes (i.e. aromáticos), torna-o ativo e funcional. Isso contribui para a capacidade de troca catiônica do solo (CTC) e possibilita sua interação com os microorganismos do solo, servindo como fonte de energia para os mesmos. Tais características dependem não somente do tipo de biomassa usada na carbonização, mas também das condições usadas na pirólise durante o processo de produção. A lignina de folhosas (angiospermas) apresentam majoritariamente em sua composição unidades siringila e guaiacila. Considerando que um modelo ideal de biocarvão possua grupos recalcitrantes funcionalizados, e que a estrutura de lignina possuem esses atributos, espera-se que uma carbonização parcial da madeira permita a fabricação de um biocarvão com a manutenção de uma estrutura aromática parcialmente funcionalizada. Este estudo visou caracterizar e comparar o comportamento da lignina após a pirólise da madeira de *Eucalyptus dunnii* em 3 diferentes temperaturas (350°C, 450°C e 550°C), com ênfase na presença/ausência das unidades aromáticas.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As amostras de *E. dunnii* foram secas em estufa a 110°C por 24h, moídas e peneiradas a 2 mm. A pirólise para a produção dos carvões foi conduzida em forno mufla adaptado, em baixa concentração de oxigênio, utilizando as seguintes temperaturas de 350, 450 e 550°C, taxa de aquecimento 10°C min<sup>-1</sup>, isoterma de 60 min na temperatura final. A caracterização do material foi realizada através da técnica hifenada de pirólise-

cromatografia gasosa-espectrometria de massa (P-CG-EM), nas seguintes condições: a pirólise foi realizada a 700°C por 10s - condições extras: interface 290°C, forno 290°C, linha de transferência 290°C. Os monômeros liberados através da pirólise foram separados em linha com um cromatógrafo gasoso no modo split (1:50) equipado com a coluna TR5MS (60m x 0.25mm, 25µm espessura de filme) com a seguinte programação do forno: 40°C (isoterma 5 min) com taxa de aquecimento de 7°C min<sup>-1</sup> até 300°C (isoterma 15 min) – condições extras: injetor 290°C e linha de transferência 300°C. Os compostos foram analisados com um espectrômetro de massa no modo positivo a 70eV, na faixa de m/z 50-650, com tempo total de varredura de 0,58s e emissão de corrente de 250mA.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Nas amostras analisadas foram identificados 39 compostos contendo estruturas aromáticas, as quais foram classificadas em quatro classes de monômeros: guaiacila (G), siringila (S), aromáticos oxigenados (AO) e aromáticos (A) (Tabela 1). Os compostos presentes nas duas primeiras classes “G” e “S” são os monômeros da lignina comumente identificados pela análise de P-CG-EM (Barbosa et al., 2008). Na classe “AO” estão presentes os compostos sem uma fonte definida, podendo ser produtos de decomposição oriundos da lignina/celulose. A classe “A” designa os monômeros identificados devido ao processamento de carbonização, e estão presentes os grupos aromáticos não funcionalizados simples (e.g. benzeno e tolueno) ou condensados (e.g. naftaleno) provenientes tanto da celulose como da lignina. Na madeira de *E. dunnii* estão presentes as classes “G”, “S” e “AO”, nenhum compostos da classe “A” foi identificado. Os compostos majoritários identificados na amostra in natura foram siringol (10,4%), 4-vinil-siringol (12,5%) e trans-4-propenil-siringol (10,6%) pertencentes à classe S. As unidades de guaiacila também estão presentes, mas em menor proporção, sendo o trans-4-propenil-guaiacol o composto majoritário (Tabela 1). As diferentes temperaturas de carbonização produziram materiais com características distintas em relação aos grupos aromáticos identificados. Na temperatura de formação do biocarvão à 350°C, algumas estruturas aromáticas originais da lignina estão presentes, embora a distribuição dos monômeros detectados seja diferente.

Os monômeros contendo grupos substituintes complexos não estão mais presentes no material, sendo os compostos majoritários das classes “G” e “S”, os componentes alquidados ou não substituídos (i.e. guaiacol e siringol). A classe “AO” apresenta composição similar ao material in natura, embora as relações sejam diferentes (Tabela 1). O material carbonizado a 350°C passa a apresentar estruturas aromáticas classe “A”, indicando um início da carbonização do material (Pastorova et al., 1994).

**Tabela 1.** Distribuição relativa dos monômeros (%)<sup>d</sup> presentes na estrutura macromolecular da amostra de *E. dunnii* in natura e carbonizada em diferentes temperaturas.

Compostos	classe <sup>a</sup>	in natura	350°C	450°C	550°C
guaiacol	G	1,7	4,5	-	-
metil-guaiacol <sup>b</sup>	G	3,7	10,5	-	-
dimetil-guaiacol <sup>c</sup>	G	-	3,9	-	-
4-vinil-guaiacol	G	3,7	-	-	-
trans-4-propenil-guaiacol	G	5,5	-	-	-
acetoguaiacona	G	1,9	-	-	-
4-(3-hidroxi-1-propenil)-guaiacol	G	2,7	-	-	-
siringol	S	10,4	21,7	-	-
metil-siringol <sup>b</sup>	S	5,7	8,9	-	-
dimetil-siringol <sup>c</sup>	S	1,4	2,2	-	-
4-vinil-siringol	S	12,5	1,1	-	-
4-alil-siringol	S	3,9	-	-	-
cis-4-propenil-siringol	S	2,3	-	-	-
siringaldeído	S	3,7	-	-	-
trans-4-propenil-siringol	S	10,6	-	-	-
siringona	S	2,4	-	-	-
aldeído sinapílico	S	3,1	-	-	-
álcool sinapílico	S	5,1	-	-	-
fenol	AO	1,1	2,6	14,4	5,4
benzofurano	AO	-	-	4,2	2,9
metil-fenol <sup>b</sup>	AO	3,4	9,3	15,2	-
dimetil-fenol <sup>c</sup>	AO	-	1,2	1,4	-
metil-benzofuran <sup>b</sup>	AO	-	-	2,1	-
dimetil-benzofurano <sup>c</sup>	AO	-	-	1,1	-
metil-benzenodiol <sup>b</sup>	AO	1,1	8,4	-	-
metoxi-benzenodiol	AO	3,1	9,3	-	-
metoxi-metil-fenol	AO	-	2,5	-	-
dimetoxi-phenol	AO	2,2	3,9	-	-
2,3-dihidro-6,7-dimetoxi-3-metil-1-indenona	AO	-	-	1,3	2,2
dibenzofurano	AO	-	-	2,0	1,8
benzeno	A	-	-	15,8	36,3
tolueno	A	-	1,9	17,8	21,3
dimetil-benzeno <sup>c</sup>	A	-	1,2	6,7	7,5
trimetil-benzeno <sup>b</sup>	A	-	-	-	1,4
naftaleno	A	-	-	7,2	9,1
metil-naftaleno	A	-	-	5,6	1,2
bifenil	A	-	-	1,9	2,6
fluoreno	A	-	-	1,1	-
fenantreno/antraceno	A	-	-	1,0	1,6

a: G - unidades de guaiacila, S- unidades de siringila; AO - unidades aromáticas oxigenadas e A - unidades aromáticas; b - soma dos isômeros contendo grupos metilas; c - soma dos isômeros contendo grupos metilas e etilas; d - no tratamento dos dados somente compostos com intensidade relativa superior a 1% da soma da área total dos picos foram considerados no cálculo.

Nas temperaturas de formação do biocarvão de 450°C e 550°C não existe mais a presença dos grupos guaiacila e siringila do material de partida (classes "G" e "S"), a carbonização do material é confirmada pela alta presença dos compostos da classe "A". Os compostos majoritários em ambas as temperaturas de carbonização foram benzeno e tolueno (Tabela 1). A maior diferença entre as temperaturas de 450°C e 550°C é em relação à distribuição da classe "AO". Na carbonização a 450°C existe maior diversidade de compostos, principalmente os benzofuranos. A formação dos compostos da classe "AO" está relacionado ao processo de carbonização da madeira na qual está inserida principalmente a celulose e a lignina (Pastorava et al., 1994; Camarero et al., 1999). A figura 2 apresenta a distribuição das 4 diferentes classes nas amostras analisadas. A ausência da classe "A" e alta abundância das classes "G" e "S" são características da amostra in natura. Os grupos siringila são os mais sensíveis ao aumento da temperatura que os grupos guaiacila, pois na carbonização a 350°C a perda da classe "S" é mais visível que a classe "G". A classe "AO" tem um aumento relativo nas temperaturas 350°C e 450°C em relação ao material de partida e a temperatura de 550°C. Essa última apresenta uma elevada proporção de grupos aromáticos (classe "A"), os quais apresentaram um aumento relativo à medida que a temperatura de carbonização aumenta (Figura 2); formando assim um produto altamente aromático e recalcitrante. Considerando a produção de um biocarvão como condicionante de solo, espera-se que as carbonizações entre 350°C e 450°C produza um material parcialmente carbonizado e com características funcionais desejáveis. Entretanto, o material produzido a 350°C é menos recalcitrante (teor de unidades aromáticas, classe "A") e, portanto poderia ser facilmente degradado em condições de campo.

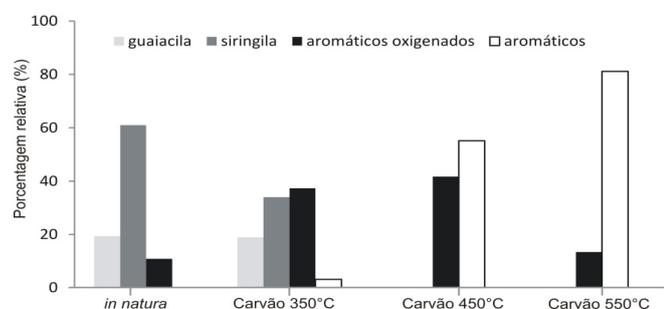


Figura 1. Porcentagem relativa das classes de monômeros identificados nas amostras de *E. dunnii* in natura e carbonizada em diferentes temperaturas.

**CONCLUSÕES:** (i) os grupos siringila são mais susceptíveis a degradação por tratamento térmico que os grupos guaiacila; (ii) as temperaturas de 350°C e 450°C produziram um produto parcialmente carbonizado, mantendo alguns grupos funcionais, o qual poderia apresentar melhor performance como condicionante de solo; (iii) a temperatura de 350°C ainda mantém parte da estrutura da lignina, embora o material apresente poucos monômeros aromáticos recalcitrantes, classe "A".

#### AGRADECIMENTOS:

Embrapa e Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

#### REFRÊNCIAS

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM). *Química Nova*, v. 31, p. 2035-2041, 2008.

CAMARERO, S.; BOCCHINI, P.; GALLETI, G. C.; MARTÍNEZ, A. T. Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Analysis of Phenolic and Etherified Units in Natural and Industrial Lignins. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 13, p. 630-636, 1999.

PASTOROVA, I.; BOTTO, R. E.; ARISZ, P. W.; BOON, J. J. Cellulose char structure: a combine analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study. *Carbohydrate Research*, v. 262, p. 27-47, 1994.

## EFEITO DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO SOBRE CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DOS CARVÕES DE DUAS ESPÉCIES DE BAMBU

CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA<sup>1</sup>, RICARDO LUÍS BARATTO<sup>2</sup>, MARCELA GUIOTOKU<sup>3</sup>, FRANCIELY CRISTINA DE JESUS SIQUEIRA<sup>4</sup>, BEATA EMOKE MADARI<sup>4</sup>, WESLEY GABRIEL DE OLIVEIRA LEAL<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Eng<sup>a</sup> Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br; <sup>2</sup>Estudante de Agronomia, UFPR, Curitiba, PR, rlbaratto@gmail.com; <sup>3</sup>Bacharel em Química, Analista, Embrapa Florestas, Colombo, PR, marcela.guiotoku@embrapa.br; <sup>4</sup>Estudante de Química, UFG, Goiânia, GO, thanty\_91@hotmail.com; <sup>5</sup>Eng<sup>a</sup> Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Sto Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; <sup>6</sup>Licenciado em Química, Analista, Embrapa Arroz e Feijão, Sto Antônio de Goiás, GO, wesley.leal@embrapa.br

**RESUMO:** Por sua alta eficiência fotossintética e conversão em biomassa, o bambu tem grande potencial para a produção de carvão de uso agrícola (biocarvão). Este trabalho comparou os carvões produzidos a diferentes temperaturas de pirólise a partir do colmo de duas espécies de larga ocorrência no sul do país: *Phyllostachys aurea* (uma espécie exótica) e *Guadua sp.* (nativa do sul do Brasil). Os resultados mostraram diferenças entre as duas espécies, a começar pelo teor de lignina e de voláteis dos colmos *in natura*, sendo que a espécie exótica mostrou maiores teores de lignina e menores de extrativos. Estas diferenças se refletem no processo de pirólise e nas características químicas dos carvões, sendo que a espécie exótica produz carvões com maiores teores de carbono.

**PALAVRAS-CHAVE:** biocarvão, pirólise lenta, TGA, DRIFT

**INTRODUÇÃO:** O uso de carvões no solo (biocarvão), além de estocar carbono em uma forma estável, contribui para o aumento da capacidade de retenção hídrica e diminui as perdas de nutrientes por lixiviação (Sohi et al., 2010). Para ser economicamente viável, a produção de biocarvão deve estar associada ao aproveitamento de resíduos de biomassa e geração de energia. Em vários países da Ásia e da África, o bambu é uma importante matéria-prima para diversos usos industriais e energéticos. No Brasil, embora ainda pouco explorado e estudado, o bambu apresenta grande potencial de uso pela sua alta eficiência de conversão em biomassa, com mais de 130 espécies nativas ocorrendo em seu território. Poucos trabalhos sobre o carvão produzido por espécie deste gênero estão publicados. Este trabalho comparou as características químicas da matéria-prima e dos carvões produzidos a três diferentes temperaturas de duas espécies

de bambu: *Phyllostachys aurea* (uma espécie exótica) e *Guadua sp.* (nativa do Brasil).

**MATERIAL E MÉTODOS:** As duas espécies de bambu foram obtidas na Floresta Nacional de Irati, PR: uma exótica *Phyllostachys aurea* e outra nativa *Guadua sp.*, provavelmente *angustifolia*. As amostras de um indivíduo de cada espécie, com idade não determinada, foram secas em estufa a 110 °C por 24h, moídas e peneiradas a 2 mm. A pirólise foi feita em forno mufla adaptado, sob baixa concentração de oxigênio, a 350, 450 e 550 graus, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, por 1 h na temperatura final. As amostras *in natura* foram analisadas quanto aos teores de lignina e extrativos, segundo as normas ABNT NBR 7989/03 e NBR 14853/02, respectivamente. Os carvões foram submetidos à análise imediata, para determinação dos teores de umidade, cinzas, material volátil e carbono fixo, segundo a norma ABNT NBR 8112/86. A análise termogravimétrica das amostras *in natura* e pirolisadas foi feita em analisador DTG – 60H (Shimadzu), sob N<sub>2</sub>, com fluxo de 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> da temperatura ambiente até 600 °C. O pH foi determinado de acordo com o Rajkovich et al. (2011). A análise elementar de todas as amostras foi realizada em analisador PE2400 CHNS/O (Perkin Elmer). A espectroscopia no infravermelho por refletância difusa na região 4000-400 cm<sup>-1</sup> foi realizada em equipamento IR-660 (Varian) com acessório EasyDiff (Pike), adquirindo-se 64 varreduras por espectro com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. As amostras (1%) foram diluídas em KBr grau espectroscópico. Os espectros foram registrados por absorvância, com correção da linha base, e alisados pelo método Savitzky-Golay.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** *P. aurea* apresentou a maior porcentagem de lignina (26%) e a

menor de extrativos (1,7%). O teor de lignina de *Guadua sp.* (19%) está dentro da faixa encontrada por Brito et al. (1987) mas, para *P. aurea*, o valor está acima dos mencionados nesse trabalho (20%) e próximo ao teor de lignina mencionado para *Eucalyptus urophylla* (25%). Gomide et al. (1981) mostrou que o teor de lignina tende a aumentar com a idade do bambu, enquanto o teor de extrativos diminui. Tal fato e as diferentes metodologias de extração da lignina poderiam explicar as diferenças encontradas na literatura para estas características. Brito et al. (1987), por exemplo, estudou amostras de *G. angustifolia* de ~3 anos de idade e encontrou teor de lignina de 20,1%. Já Xavier et al (2005) encontrou o teor de 36,7% de lignina em amostras de *P. aurea*, sem idade definida. Os rendimentos em carvão variaram entre 52,1% a 31% para o bambu exótico e entre 39,6% e 31,1% para o bambu nativo (Tabela 1), diminuindo com o aumento da temperatura carbonização. A 550°C, o rendimento das duas espécies foi semelhante, porém a análise imediata mostrou um teor elevado de cinzas nos carvões de *Guadua sp.*, principalmente nos carvões obtidos à 450 e 550 graus. O elevado teor de cinzas nos carvões de bambu está associado à composição química dos colmos, que nestas espécies apresenta teores elevados de sílica (Brito et al., 1987). O pH das amostras mostrou valores próximos para as duas espécies, aumentando com a temperatura final de carbonização.

**Tabela 1.** Análise imediat\* a das amostras de carvões de duas espécies de bambu (Exótico, *Phyllostachys aurea* e Nativo, *Guadua sp.*) pirolisadas a 350, 450 e 550°C.

Tratamento	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	C. Fixo (%)	pH	Rendimento (%)
<b>Exótico – <i>Phyllostachys aurea</i></b>						
350°C	3,4	3,5	41,2	51,9	8,0	52,1
450°C	3,4	2,7	36,5	57,4	9,5	34,3
550°C	3,9	4,3	31,3	60,5	9,5	31,0
<b>Nativo – <i>Guadua sp.</i></b>						
350°C	4,8	5,0	31,6	58,7	8,2	39,6
450°C	5,0	11,7	24,3	59,1	9,1	34,2
550°C	4,1	9,6	23,9	62,5	9,9	31,1

\* média de 3 repetições

A análise elementar dos carvões mostra teores crescentes de C com o aumento da temperatura de carbonização (Tabela 2). A redução das razões O/C e H/C revela o processo de desfuncionalização e aromatização da estrutura carbonácea, respectivamente, após a pirólise. Nas curvas termogravimétricas (Figura 1), observa-se a perda de massa em ~110°C, correspondente à perda de água, em todas as amostras.

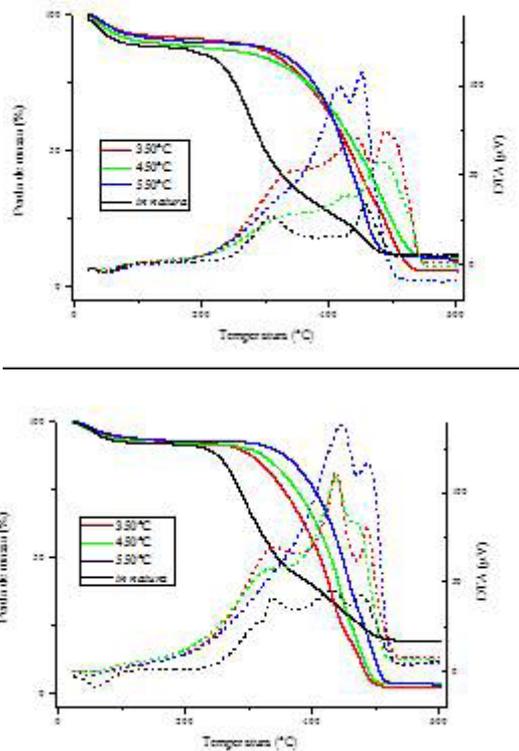
Além desse, são observados mais três eventos térmicos nas amostras pirolisadas a 350 e 450°C e dois eventos térmicos na amostra pirolisada a 550°C, para ambos os bambus (exótico e nativo). A primeira perda de massa relaciona-se com a degradação da hemicelulose e celulose e inicia-se em 330°C e 340°C para os carvões obtidos a 350°C do bambu exótico e do nativo, respectivamente. Nas amostras pirolisadas a 450°C, esse evento é deslocado para valores menores (325°C e 315°C para o bambu exótico e nativo), indicando que o aumento da temperatura de pirólise ocasiona a perda de moléculas menores e/ou mais lábeis nos carvões. Esse fato é também indicado pela ausência desse pico nas amostras pirolisadas a 550°C, onde a primeira perda de massa ocorre em temperaturas mais elevadas (450 e 415°C, para os bambus exótico e nativo, respectivamente).

**Tabela 2.** Análise elementar\* dos colmos *in natura* e dos carvões de duas espécies de bambu (*Phyllostachys aurea* e *Guadua sp.*).

Amostra	C%	H%	N%	O%	H/C	O/C
BE350	68,46 (0,41)	4,50 (2,12)	0,33 (3,03)	26,71 (1,08)	0,07	0,39
BE450	70,90 (1,39)	3,94 (3,03)	0,25 (4,00)	24,91 (4,42)	0,06	0,35
BE550	73,75 (1,96)	3,63 (2,68)	0,25 (6,19)	22,38 (6,97)	0,05	0,30
BEin**	44,43 (0,26)	5,81 (1,99)	0,20 (5,00)	49,55 (0,18)	0,13	1,12
BN350	67,06 (0,28)	4,36 (0,87)	1,01 (0,57)	27,57 (0,73)	0,06	0,41
BN450	69,43 (0,30)	4,02 (0,90)	0,93 (0,62)	25,63 (0,80)	0,06	0,37
BN550	67,81 (1,24)	3,32 (2,11)	0,90 (1,11)	27,97 (3,23)	0,05	0,41
BNin**	39,24 (1,53)	5,08 (2,31)	0,56 (4,10)	55,11 (0,99)	0,13	1,40

\* Média de três repetições; \*\* material *in natura*; Números entre parênteses = coeficiente de variação % BEx = bambu exótico, *P.aurea*, x = temperatura de pirólise; BNx = bambu nativo, *G.sp.*, x = temperatura de pirólise;

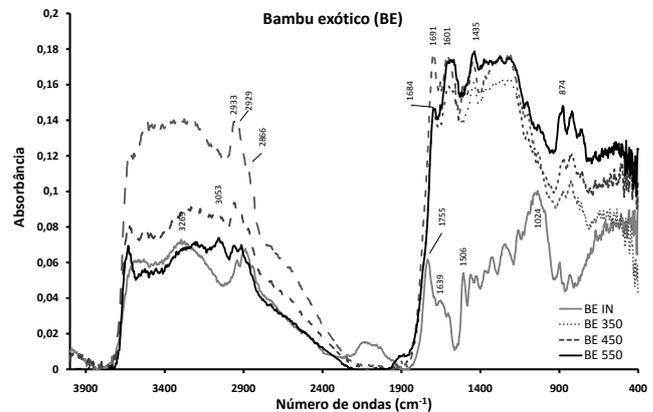
O aumento da temperatura de degradação nas amostras pirolisadas a 550°C corresponde à degradação de resíduos de celulose e início da degradação da lignina e indica que os materiais produzidos nessa temperatura são mais resistentes termicamente, ou seja, mais aromatizados, que os pirolisados em temperaturas menores. Esse comportamento é observado nas amostras pirolisadas das duas espécies. A última perda de massa corresponde à degradação da lignina e ocorre em temperaturas maiores. Na amostra de bambu exótico, essa perda ocorre a temperaturas maiores, provavelmente devido à maior quantidade desse componente na amostra *in natura*, em relação ao bambu nativo, o que concorda com os resultados da análise química.



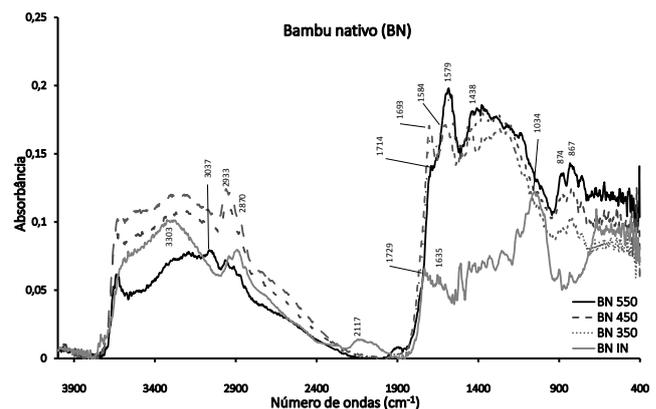
**Figura 1.** Perda de massa e curva termo diferencial (DTA) de amostras in natura e dos carvões de duas espécies de bambu (A. exótico *P.aurea*; B.nativo *Guadua sp.*)

Os espectros (Figura 2 e 3) dos bambus *in natura* são típicos de materiais lignocelulósicos, com bandas características do estiramento O-H e N-H ( $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , Leng et al. 2011), grupos funcionais oxigenados (C-O de polissacarídeos,  $\sim 1039\text{ cm}^{-1}$ , Niemeyer et al. 1992), cetonas, aldeídos alifáticos ( $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ , Golonka et al. 2005), amidas ( $1660\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ , Golonka et al. 2005; Stevenson 1994). Nos espectros das duas espécies de bambu, estão presentes bandas a  $\sim 1510\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C=C aromático - vibração de anéis aromáticos, Wu et al. 2011) que desaparecem nos espectros dos carvões. Nesses, outras bandas estão presentes, atribuídas a estiramento de C-H alifático ( $\sim 2930\text{ cm}^{-1}$ , Stevenson 1994) e a estiramento simétrico de  $\text{CH}_3$  em metoxila ( $\sim 2863\text{ cm}^{-1}$ , Sharma et al. 2004). As bandas em  $\sim 1695\text{ cm}^{-1}$  indicam grupos carboxílicos (estiramentos em aromáticos, Leng et al., 2011). Esses grupos surgem às temperaturas de pirólise mais baixas (350 e  $450^\circ\text{C}$ ). A intensidade desta banda diminui a  $550^\circ\text{C}$  com relação à banda a  $1602\text{ cm}^{-1}$ , de estruturas aromáticas (Golonka et al., 2005), também indicadas pelas bandas em  $3050\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-H aromático, Leng et al., 2011). Estas bandas resultam do processo de carbonização, pois não estão presentes no material *in natura*, tornam-se mais intensas com o aumento da temperatura e a

$550^\circ\text{C}$  dominam o espectro, refletindo um material altamente aromático, sem grupos funcionais reativos.



**Figura 2.** Espectros de absorvância do bambu exótico *Phyllostachis aurea* in natura (BE IN) e carbonizado a 350, 450 e  $550^\circ\text{C}$ .



**Figura 3.** Espectros de absorvância do bambu nativo *Guadua sp.* in natura (BN IN) e carbonizado a 350, 450 e  $550^\circ\text{C}$ .

Esta mudança na composição e estrutura molecular pode ser expressa com índices relativos, calculados dos espectros. A razão entre a absorvância a  $\sim 3050\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$  indica a relação entre estruturas aromáticas e alifáticas. Quanto maior for este número, maior é a proporção de aromáticos e, portanto, maior é a estabilidade do material contra decomposição biológica e bioquímica. Outro índice é a razão entre as bandas a  $\sim 1731\text{-}1695\text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 1610\text{-}1510\text{ cm}^{-1}$  que quanto maior for, maior é a proporção de grupos ácidos em relação aos aromáticos. Na Figura 4 pode observa-se que com o aumento na temperatura da carbonização, aumenta a estabilidade do material e a reatividade química diminui.

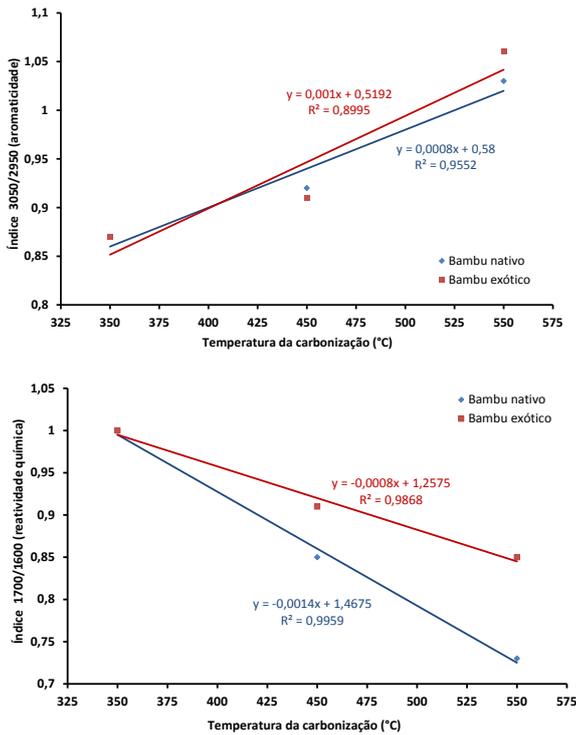


Figura 4. Presença relativa de estruturas aromáticas e alifáticas (A) e estruturas reativas e aromáticas (B) em função da temperatura da carbonização.

**CONCLUSÕES:** Os carvões do colmo de duas espécies de bambu apresentam características potencialmente adequadas para uso agrícola. Os carvões obtidos a 550 graus mostraram maior teor em C. Os carvões das duas espécies mostraram diferenças quanto ao teor de cinzas e voláteis, sendo que o carvão nativo apresenta maiores teores em cinzas e o exótico maior teor em voláteis. À medida que a temperatura de pirólise aumenta, os carvões apresentam maior resistência à degradação e caráter mais aromático, com menos grupos funcionais que os carvões pirolisados em temperaturas menores. Tais diferenças levariam a diferentes atividades neutralizantes (cinzas) e de troca iônica quando usados no solo. Considerando os maiores teores de cinzas e de carbono nos carvões das duas espécies, pode-se esperar um maior potencial de estoque de C se carvões de *P. aurea* forem incorporados no solo.

**AGRADECIMENTOS:** À Embrapa, pela bolsa do estudante Ricardo Luís Baratto.

## REFERÊNCIAS

BRITO, J. O.; TOMAZELLO FILHO, M.; SALGADO, A. L. B. Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. *IPEF*, Piracicaba, v. 36, p. 13-17, 1987.

GOLONKA, I., CZECHOWSKI, F., JEZIERSKI, A. EPR characteristics of heat treated complexes of metals with demineralised humic brown coal in air and ammonia atmospheres. *Geoderma*, Amsterdam, v. 127, p. 237-252, 2005.

GOMIDE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. DE; COLODETTE, J. L. Influência da idade do *Bambusa vulgaris* nas suas características químicas e anatômicas visando a produção de polpa celulósica. In: ABTCP (Ed.); Anais do Congresso Anual da ABCP 1981. *Anais...* p.5-29, 1981. São Paulo: ABTCP.

LENG, L. Y., HUSNI, M. H. A., SAMSURI, A. W. Comparison of the carbon-sequestering abilities of pineapple leaf residue chas produced by field burning. *Bioresour Tecnology*, v. 102, p. 10759-10762, 2011.

NIEMEYER, J., CHEN, Y., BOLLARG, J. M. Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, v. 56, p. 135-140, 1992.

RAJKOVICH, S.; ENDERS, A.; HANLEY, K.; HYLAND, C.; ZIMMERMAN, A. R.; LEHMANN, J. Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to 31 a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils*.

SHARMA, R. K.; WOOTEN, J. B.; BALIGA, V. L.; XUEHAO, L.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, v. 83, p. 1469-1482, 2004.

SOHI, S. P.; KRULL, E.; LOPEZ-CAPEL, E.; BOL, R.A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. In DONALD L. SPARKS editor: *Advances in Agronomy*, v. 105, Burlington: Academic Press, 2010, pp.47-82.

STEVENSON, F. J. Humic chemistry. Genesis, composition, reactions. 2nd ed. Toronto: Wiley, 1994.

WU, H., ZHAO, Y., LONG, Y., ZHY, Y., WANG, H., LU, W. Evaluation of the biological stability of waste during landfill stabilization by thermogravimetric analysis and Fourier transform infrared spectroscopy. *Bioresour Tecnology*, v. 102, p. 9403-9408, 2011.

XAVIER, L. M.; COLLI, A.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; NASCIMENTO, A. M. Caracterização química de duas espécies de bambu *Phyllostachys aurea* e *Bambusa tuldoides*. In: SBPC (Ed.); Anais da 57ª Reunião Anual da SBPC. *Anais...* p.1-2, 2005. Fortaleza: SBPC.



## CULTIVO SOB AMBIENTE MICROAEROFÍLICO NA OBTENÇÃO DE BACTÉRIAS DO BIOCHAR DE TERRA PRETA DA AMAZÔNIA

FERNANDA MANCINI NAKAMURA<sup>1</sup>, ROSINEIDE CARDOSO DE SOUZA<sup>2</sup>, SIU MUI TSAI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bióloga, Mestranda, Laboratório de Biologia Celular e Molecular do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP, fnakamura@cena.usp.br; <sup>2</sup>Bióloga, Mestranda, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, AM, rosineidesouza@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Agrônoma, Prof. Titular, Laboratório de Biologia Celular e Molecular do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP, tsai@cena.usp.br

**RESUMO:** Devido aos altos teores de húmus e matéria orgânica queimada (carvão), os solos de Terra Preta da Amazônia apresentam uma dinâmica diferente de outros solos, com hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em grandes quantidades. O estudo das comunidades bacterianas desses locais é de interesse na busca por revelações da alta fertilidade destes solos e de que modo o carvão presente influencia a relação planta-solo-microrganismo. Diversos estudos já avaliaram genes de interesse, como *bph* (Brossi, 2012) e  $\alpha$ -ARHDs (Germano, 2011), porém o gene *alk* ainda não fora explorado neste ambiente. Como também, nenhum isolamento bacteriano deste carvão foi realizado até o momento e o presente trabalho teve esta abordagem inovadora para os solos de TPA. O carvão foi separado, diluído e plaqueado em cinco meios de cultivo (Extrato de solo, AIA, BHI, TSA, GA), com posterior incubação microaerofílica (2% O<sub>2</sub>, 2% CO<sub>2</sub>, 96% N<sub>2</sub>). Ao final da obtenção e purificação dos isolados, uma seleção de singularidade de morfologia dos isolados foi feita a fim de se trabalhar com riqueza de tipos bacterianos. Na primeira leva de isolados, 22 foram identificados sendo pertencentes principalmente aos gêneros *Burkholderia*, *Ralstonia*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Lysinibacillus*, *Arthrobacter* e *Streptomyces*. O extrato de solo TPA comprovou ser um método com boa eficiência para isolamento de quantidade e variedade de bactérias do carvão, sendo pertencentes aos filos Proteobacteria, Firmicutes e Actinobacteria, corroborando os dados moleculares do solo e do carvão de TPA feitos por Germano et al. (2012). Testes com os genes *alk* e *bph* para detecção dos genes para biodegradação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, respectivamente, foram realizados, devendo ser usados para o screening das bactérias com atividades de degradação destes compostos.

**PALAVRAS-CHAVE:** gene *alk*, gene *bph*, cultivo microaerofílico, extrato de solo

**INTRODUÇÃO:** Os solos de Terra Preta da Amazônia (TPA) são antrossolos associados a assentamentos da era pré-Colombiana na região amazônica e são exemplos de como as atividades antrópicas podem sustentar populações nativas em meio ao ambiente tropical severo para o estabelecimento humano, mesmo sem ter a intenção de formar manchas de um solo antrópico. Tais solos hoje são mundialmente conhecidos pelos seus altos estoques de matéria orgânica e carvão vegetal (biochar), que se reflete num solo fértil e de alta diversidade microbiana em meio aos solos pobres da Amazônia. Por estas características, há um enorme interesse em se desvendar os processos biogeoquímicos a fim de recriar esses solos modelo sob ambiente tropical para fins agrícolas. Inúmeros trabalhos indicam a participação do carvão no desenvolvimento das plantas, porém seu real papel no solo ainda não foi bem elucidado. Uma hipótese é o *biochar* ser um micro-habitat para micro-organismos de importância aos ciclos biogeoquímicos do solo e à interação planta-solo-microrganismo. Muitos pesquisadores encontraram bactérias de interesse agrícola e biotecnológico nos solos de TPA e no carvão, sendo que neste último, os filos representativos foram Proteobacteria, Firmicutes e Actinobacteria (Germano et al., 2012). O presente trabalho é uma abordagem inédita aos solos de TPA que objetivou isolar bactérias do *biochar* para avaliar o método de isolamento por microaerofilia e se os fragmentos de carvão podem ser uma fonte de novos tipos de bactéria e também de novas enzimas destinadas à biodegradação.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O local de estudo foi o município de Iranduba, AM, de onde foram coletados solos de cinco áreas de Terra Preta da Amazônia (TPA) – Laguinho (L), Barroso

(B), Lago Grande (LG), Açutuba (Açu) e Hatahara (Hat), sendo esta com três diferentes coberturas vegetais, a capoeira, canavial e pastagem – e uma área adjacente às TPAs. A coleta se deu em campanha de campo em outubro de 2012. O desenho se sucedeu por três pontos por área espaçados de 15m e 3 subpontos espaçados de 2m e a coleta dos solos foi por meio de sacos e cilindros na profundidade de 0-30cm. As amostras de solo foram trazidas refrigeradas ao Laboratório de Biologia Celular e Molecular do CENA/USP, Piracicaba, SP e ficaram armazenadas a 4°C até a manipulação do solo. Tais solos tiveram seus fragmentos visíveis de carvão separados manualmente com auxílio de pinça e lupa e obtiveram-se 100mg de carvão de cada ponto que foram diluídos em solução salina a 0,85%. Diluições de  $10^3$  a  $10^6$  foram plaqueadas em triplicata pelo método de *drop-plating* (Herigstad et al., 2001) adaptado, em que 2µl de diluição foram pipetadas cinco vezes em cada quadrante de placas de Petri divididas em quatro. Foram utilizados cinco tipos de meios seletivos, sendo para isolamento de bactérias em geral os meios BHI (Brain Heart Infusion) (Merck Microbiology) e TSA (Trypticase Soil Agar); para isolamento de actinobactérias, os meios AIA (Actinomyces Isolation Agar) (Difco) e GA (Glycerol-arginine Agar); e por último o Extrato de solo de TPA para isolamento de bactérias capazes de crescer na composição complexa dos solos de TPA. O meio Extrato de solo de TPA foi elaborado segundo Hamaki et al. (2005), havendo a alteração na diluição do solo, o qual ficou duas vezes mais diluído, e o GA foi elaborado conforme (El-Nakeeb et al., 1963). As placas foram acondicionadas em dispositivos de anaerobiose, os quais foram sacos grandes e espessos de E.V.A com borracha adaptada por onde a agulha é inserida para se retirar e injetar gases no saco de anaerobiose. O ar do dispositivo foi extraído com bomba de vácuo e uma mistura de gases com 2% de  $O_2$ , 2% de  $CO_2$  e 96% de  $N_2$  foi inserida. As placas ficaram a 32°C por uma semana no escuro. A incubação escolhida visou mimetizar o ambiente microaerofílico do solo. Nas purificações dos isolados ocorreram outras duas incubações até que se obtivessem isolados puros. Ao final da obtenção dos isolados, uma seleção de singularidade de morfologia foi feita a fim de se trabalhar com a riqueza de tipos bacteri-

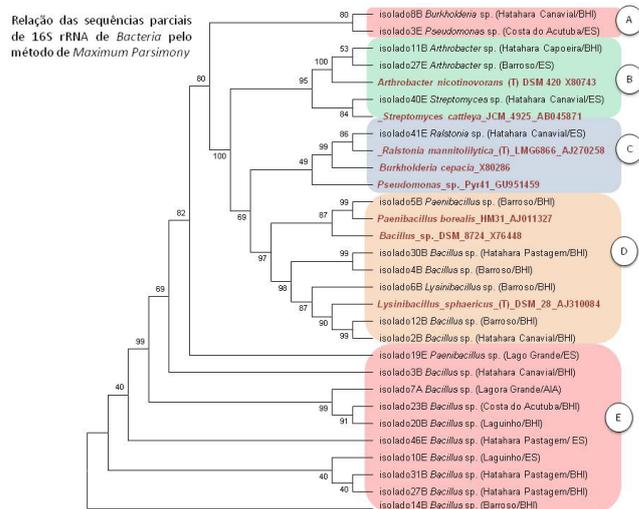
nos. Os isolados foram crescidos em meio NB para a concentração de células que se destinariam à extração de DNA genômico pelo método de Stirling (2003). A qualidade e quantidade dos DNAs foram verificadas em gel de agarose a 1% e em aparelho Nanodrop (Thermo Scientific) e diluições foram realizadas. Os DNAs foram amplificados por PCR convencional com a utilização dos *primers* FD1 e RD1 (Weisberg et al., 1991), universais para o grupo *Bacteria*. As amostras foram purificadas para então serem submetidas à reação de sequenciamento e enviadas ao sequenciador automático ABI 3130 (Applied Biosystems). As sequências geradas foram editadas para obtenção de sequências consenso, removendo as bases menores que 20 (de baixa qualidade) e tamanhos de contigs menores que 400pb através do programa Phred/Phrap/Consed em sistema operacional Linux (Ewing & Green, 1998; Ewing et. al., 1998; Gordon et. al., 1998). As sequências foram comparadas com a base de dados especializada em sequências ribossomais, o RDP (Ribossomal Database Project < <http://rdp.cme.msu.edu/> >), e confirmados na base de dados EZTaxon-e (Kim et al., 2012). Ao mesmo tempo, amplificações com os genes *alkF* e *alkR* (Kuhn et al, 2009) e BPHD-f3 e BPHD-r1 (Iwai et al., 2010) foram realizadas para identificar quais tipos de sequências os isolados possuem, que serão sequenciadas no ABI 3130 e analisadas pelo BLASTn e BLASTx contra a base de dados do NCBI (< <http://www.ncbi.nlm.nih.gov> >) e Fungene (< <http://fungene.cme.msu.edu/index.spr> >), alinhamento no Bioedit Alignment Sequence Editor (Clustal W) (Hall, 1999). No final, será feita a construção de árvores filogenéticas no programa MEGA versão 5 (Tamura et al., 2011) pelos métodos de relação entre as sequências *Maximum Likelihood* (ML) e *Maximum Parsimony* (MP), para agrupar os organismos quanto às sequências dos genes analisados.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Conforme a hipótese, o método de microaerofilia e os meios de cultivo AIA, BHI, TSA, Extrato de solo de TPA e GA foram capazes de isolar dos fragmentos de carvão de todas as áreas uma primeira leva de isolados. Destes, 22 isolados tiveram seu DNA extraído e as amplificações e sequenciamentos bem sucedidos, sendo que esta primeira leva contém apenas isolados dos

meios AIA, BHI e Extrato de solo. Os melhores meios sob as condições de microaerofilia até então analisados em relação à riqueza de isolados foram o Extrato de solo de TPA (ES) e o BHI. Os isolados foram identificados e os dados estão na Tabela 1. Bactérias dos gêneros *Burkholderia*, *Ralstonia*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Paenibacillus*, *Lysinibacillus*, *Arthrobacter* e *Streptomyces* foram identificadas. Tais gêneros correspondem basicamente aos filos Firmicutes, Bacillus e Actinobacteria, anteriormente descritos nas bioprospecções realizadas em solos e do carvão de TPA por métodos estritamente moleculares (Germano et al., op.cit.). Os gêneros *Burkholderia*, *Ralstonia* e *Pseudomonas* são conhecidos por serem fixadoras de nitrogênio, promotoras de crescimento de plantas e atuarem na biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos, assim como os *Bacillus*. *Paenibacillus* também atuam como fixadoras de nitrogênio, promotoras de crescimentos de plantas, solubilizadoras de fosfato, sintetizam proteases e amilases de uso industrial, como também, antimicrobianos e sideróforos. *Lysinibacillus* e *Bacillus* podem produzir enzimas inseticidas quando atuam como patogênicas de insetos. O Filo Actinobacteria atua na biodegradação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, como *Arthrobacter*, e também contribuem enormemente com a indústria farmacêutica por serem as bactérias que mais produzem antimicrobianos, como as diversas espécies de Actinobacteria e principalmente *Streptomyces* que, além disso, sintetizam sideróforos e imunossuppressores, sendo responsáveis por mais de 60% dos antibióticos conhecidos. *Pseudomonas* e *Bacillus* também são capazes de sintetizar metabólitos secundários que atuam como antimicrobianos. Nas análises filogenéticas do gene 16S rRNA parcial, no método de *Maximum Likelihood* e no *Maximum Parsimony*, houve 304 posições possíveis. Na visualização da árvore consenso de MP (Figura 1), podem-se observar os agrupamentos adequados dos gêneros com suas respectivas sequências externas obtidas do RDP (letras B, C e D). Porém, a posição de algumas sequências não está bem definida, como indicado pelas letras A e E. O sequenciamento completo do gene 16S rRNA virá a solucionar tal questão. O screening dos genes para biodegradação de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, os *bph* e *alk*, respectivamente, também estão quase finalizados.

**Tabela 1.** Relação da identidade dos isolados obtidos do carvão das sete áreas amostradas de TPA, realizada pela comparação de sequências parciais de 16S rRNA de *Bacteria* com os bancos de dados RDP e EZTaxon-e.

Área	Identidade (Filo, Gênero)	Nº isolados	Meio cultivo	Similaridade	Tam. Seq (pb)
Laquinho	Firmicutes; <i>Bacillus</i> sp.	2	ES/BHI	100%	595pb
Barroso	Actinobacteria; <i>Arthrobacter</i> sp.	1	ES	99,6%	538pb
Barroso	Firmicutes; <i>Bacillus</i> sp.	3	BHI	100%	615pb
Barroso	Firmicutes; <i>Lysinibacillus</i> sp.	1	BHI	100%	597pb
Barroso	Firmicutes; <i>Paenibacillus</i> sp.	1	BHI	100%	477pb
Lago Grande	Firmicutes; <i>Bacillus</i> sp.	1	AIA	94%	448pb
Lago Grande	Firmicutes; <i>Paenibacillus</i> sp.	1	ES	100%	449pb
Costa do Acutuba	Proteobacteria; <i>Pseudomonas</i> sp.	1	ES	98%	551pb
Costa do Acutuba	Firmicutes; <i>Bacillus</i> sp.	1	BHI	100%	589pb
Hatahara Capoeira	Actinobacteria; <i>Arthrobacter</i> sp.	1	BHI	98,4%	467pb
Hatahara Canavial	Firmicutes; <i>Bacillus</i> sp.	2	BHI	100%	660pb
Hatahara Canavial	Proteobacteria; <i>Burkholderia</i> sp.	1	BHI	100%	439pb
Hatahara Canavial	Proteobacteria; <i>Ralstonia</i> sp.	1	ES	100%	468pb
Hatahara Canavial	Actinobacteria; <i>Streptomyces</i> sp.	1	ES	100%	626pb
Hatahara Pastagem	Filo Firmicutes; <i>Bacillus</i> sp.	4	ES/BHI	100%	627pb



**Figura 1.** Relações das sequências parciais de 16S rRNA de Bacteria dos isolados com sequências externas, extraídas do RDP, pelo método de Maximum Parsimony Tree (MP) com 1000 de bootstrap e modelo evolutivo de Kimura 2 (Kimura, 1980) realizado no programa MEGA 5 (Tamura, 2011). (a, e) sequências de isolados sem posição definida; (b, c, d) sequências dos isolados com agrupamento adequado com as sequências externas. (b) agrupamento do filo Actinobacteria; (c) agrupamento do filo Proteobacteria; (d) agrupamento do filo Firmicutes.

**CONCLUSÕES:** Os meios Extrato de Solo e BHI com a técnica de incubação em microaerofilia foram satisfatórios na obtenção de importantes gêneros de *Bacteria* nos fragmentos de *biochar*, demonstrando assim que os fragmentos de carvão são um micro-habitat para micro-organismos, especialmente dos filos Proteobacteria, Firmicutes e Actinobacteria, corroborando com os dados moleculares do carvão de TPA realizados por Germano e colaboradores (2012). O sequenciamento completo das sequências é necessário para validar os resultados encontrados neste trabalho.

**AGRADECIMENTOS:** Apoios financeiros FAPESP (2011/50914-3) e CNPq (Proc. 485801/2011-6; 304713/2010-4)

## REFERÊNCIAS

BROSSI, M. J. L. Diversidade de genes catabólicos em solos de "Terra Preta de Índio" da Amazônia sob diferentes coberturas vegetais. Tese (Doutorado) PPG-Ciências – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, **Universidade de São Paulo**, Piracicaba, 2012, p.164.

EL-NAKEEB, M. A.; H. LECHEVALIER, A. Selective Isolation of Aerobic Actinomycetes. **Applied Microbiology**, v.11, n.2, p.75, 1963.

EWING, B.; GREEN, P. Based-calling of automated sequencer traces using Phred. II. Error probabilities. **Genome Research**, Woodbury, v.8, p.186-194, 1998.

EWING, B.; HIJJIER, L.; WENDL, M.C.; GREEN, P. Based-calling of automated sequencer traces using Phred. I. Accuracy assessment. **Genome Research**, Woodbury, v.8, p.175-185, 1998.

GERMANO, M.G. Diversidade funcional em solos de Terra Preta de Índio da Amazônia e carvão pirogênico. Piracicaba. Tese (Doutorado) PPG-Ciências - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, **Universidade de São Paulo**, Piracicaba, p.187, 2011.

GERMANO, M.G.; CANNAVAN, F.S.; MENDES, L.W.; LIMA, A.B.; TEIXEIRA, W.G.; PELLIZARI, V.H.; TSAI, S.M. Functional diversity of bacterial genes associated with aromatic hydrocarbon degradation in anthropogenic dark earth of Amazonia. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.47, n.5, p.654-664. 2012.

GORDON, D.; ABAJIAN, C.; GREEN, P. Consed: a geographic tool for sequence finishing. **Genome Research**, Woodbury, v.8, p.195-202, 1998.

HALL, T.A. BioEdit: a user-friendly biological sequence alignment editor and analysis program for Windows 95/98/NT. **Nucl. Acids. Symp. Ser.** v.41, p.95-98, 1999.

HAMAKI, T.; SUZUKI, M.; FUDOU, R.; JOJIMA, Y.; KAIJURA, T.; TABUCHI, A.; SEN, K.; SHIBAI, H. Isolation of Novel Bacteria and Actinomycetes Using Soil-Extract Agar Medium. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.99, n.5, p.485-492, 2005.

HERIGSTAD, B.; HAMILTON, M.; HEERSINK, J. How to optimize the drop plate method for enumerating bacteria. **Journal Microbiol Meth**, v.44, n.2, p. 121-129, 2001.

IWAI S.; CHAI B.; SUL W.J.; COLE J.R.; HASHSHAM S.A.; TIEDJE J.M. Gene-targeted-metagenomics reveals extensive diversity of aromatic dioxygenase genes in the environment. **The ISME Journal**, v.4, p.279-285, 2010.

KIM O.S.; CHO Y.J., LEE K.; YOON S.H.; KIM N.H.; PARK S.C.; JEON Y.S.; LEE J.H.; YE H.; WON S.; CHUN J. Introducing EzTaxon-e: a prokaryotic 16S rRNA Gene sequence database with phylotypes that represent uncultured species. **Int. J Syst Evol Microbiol.** v.62, p.716-721, 2012.

KIMURA, M. A simple method for estimating evolutionary rate of base substitutions through comparative studies of nucleotide sequences. **Journal of Molecular Evolution.** v.16, p.111-120, 1980.

KUHN E.; BELLICANTA G.S.; PELLIZARI V.H. **Environmental Microbiology**, v.11, n.3, p.669-67, 2009.

KUTZNER, H. J. The family Streptomycetaceae. p. 2028-2090, 1986. In M. P. Starr, H. Stolp, H. G. Tru"pper, A. Balows, and H. G. Schlegel (ed.), *The prokaryotes, a handbook on habitats, isolation, and identification of bacteria*. Springer-Verlag, New York, NY. vol. 2.

STIRLING, D. DNA extraction from fungi, yeast and bacteria. In: J. M. S. Bartlett and D. Stirling, *Methods in Molecular Biology: PCR Protocols*, second edition, © Humana Press Inc., Totowa, **NJ**, cap.13, p.53-54, 2003.

TAMURA, K.; PETERSON, D.; PETERSON, N.; STECHER, G.; NEI M.; KUMAR, S. MEGA5: Molecular Evolutionary Genetics Analysis using Maximum Likelihood, Evolutionary Distance, and Maximum Parsimony Methods. **Molecular Biology and Evolution.** v. 28 ,p. 2731-2739, 2011.

WEISBURG W. G., BARNES S. M., PELLETIER D. A. LANE D. J. 16S Ribosomal DNA amplification for phylogenetic study. **Journal of Bacteriology**, v.173, n.2, p. 697-703, 1991.

## FORMAÇÃO DE MUDAS DE TECA (*Tectona grandis* L. f.) A PARTIR DE SUBSTRATO COMPOSTO COM BIOCARVÃO

FABIANA ABREU DE REZENDE<sup>1</sup>, VICTOR ALEXANDRE HARDT FERREIRA DOS SANTOS<sup>2</sup>, CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA<sup>3</sup>, THAIS ROSALINO<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop, MT, fabiana.rezende@embrapa.br; <sup>2</sup>Graduando de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Mato Grosso-UFMT, Sinop, MT; <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Florestas, Colombo, PR, claudia.maia@embrapa.br; <sup>4</sup>Graduanda de Ciências Econômicas, Universidade do Estado de Mato Grosso-UNEMAT, Sinop, MT

**RESUMO:** Diante da grande necessidade de expandir o plantio de espécies florestais em Mato Grosso, objetivou-se com este estudo buscar substratos de qualidade e que resultem em mudas com alta qualidade e que atendam a demanda da teca (*Tectona grandis* L. f.). A adição de biocarvão ativado ao substrato, quando comparado ao substrato com biocarvão sem ativação mostrou os melhores resultados para os parâmetros de desenvolvimento das mudas. O tratamento com 50% casca de arroz carbonizada e 50% substrato comercial se apresentou, juntamente aos tratamentos que receberam carvão ativado, os melhores resultados de desenvolvimento das mudas.

**PALAVRAS-CHAVE:** mudas, espécie florestal, Mato Grosso, biocarvão ativado.

**INTRODUÇÃO:** São cada vez maiores as limitações enfrentadas para o uso/exploração de madeira nativa, especialmente ao se tratar de madeira proveniente de florestas amazônicas. De acordo com Lima et al. (1999), o desmatamento intensivo e indiscriminado das florestas tropicais, além de diminuir o estoque madeireiro, tem causado perdas irreversíveis da biodiversidade. Estes fatores vão de encontro à necessidade de expansão dos plantios com espécies florestais, realidade esta também presente no estado de Mato Grosso. Reis e Paludzyszyn (2001) afirmam que florestas plantadas são alternativas para reduzir a pressão de desmatamento em áreas nativas da Amazônia e Cerrado, além de contribuir para o sequestro de carbono e serem excelentes para a recuperação do potencial produtivo de áreas degradadas. Segundo dados da SEMA (2012), a teca (*Tectona grandis* L. f.) é a segunda espécie florestal mais plantada no Mato Grosso e dentre as muitas características da espécie podem-se destacar a alta qualidade da madei-

ra, alto valor agregado, adaptação ao clima do Mato Grosso, demandas para o mercado interno e externo. Esses fatores mostram o grande potencial da espécie, o que faz com que pesquisas para um melhor desenvolvimento de seus cultivos sejam cada vez mais importantes. Base para o bom desenvolvimento do setor, a fase de viveiro e formação das mudas deve ser priorizada para a obtenção de mudas de qualidade, fator que irá se refletir no plantio e no desenvolvimento das mesmas a campo. De acordo com Laviola et al. (2006), deve-se, em função de cada espécie, verificar qual melhor substrato ou combinação destes que proporcionem a formação de mudas de melhor qualidade. Para tanto, a busca por substratos específicos para determinadas culturas é de fundamental importância, já que existem inúmeras possíveis combinações de substratos comerciais com materiais como a casca de arroz carbonizado, serragem, vermiculita e, especificamente para este estudo, o biocarvão. Petter et al. (2012) afirmam que uma das opções de melhoria das qualidades do substrato é a utilização de condicionadores de solo. Desta forma, o uso do biocarvão pode trazer melhorias na fase de produção de mudas de teca e no cultivo de espécies florestais (LYNCH et al. 2010), já que esse material apresenta propriedades (químicas e físico-hídricas) desejáveis à essas duas etapas produtivas. Desta forma objetivou-se com este estudo buscar a melhor composição de substratos que atendam a demanda da espécie e que resultem em mudas com alta qualidade.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Este experimento foi conduzido em viveiro de mudas, localizado em Sinop/MT (11°51'S, 55°30'O), altitude de 380m, de dezembro de 2012 a março de 2013. O clima da região é tropical com estação seca do tipo Aw, de acordo com a classifica-

ção de Köppen. As mudas foram produzidas via enraizamento de propágulos vegetativos (miniestacas), clone de teca (*Tectona grandis*) Proteca A1 em tubetes com capacidade para 50 cm<sup>3</sup>. Os tubetes foram mantidos em bandejas contendo 70 mudas cada, sendo 20 úteis. O delineamento experimental foi o de blocos ao acaso, constituindo cada bandeja um bloco, com dez tratamentos (Tabela 1) e quatro repetições.

**Tabela 1.** Composição dos substratos utilizados.

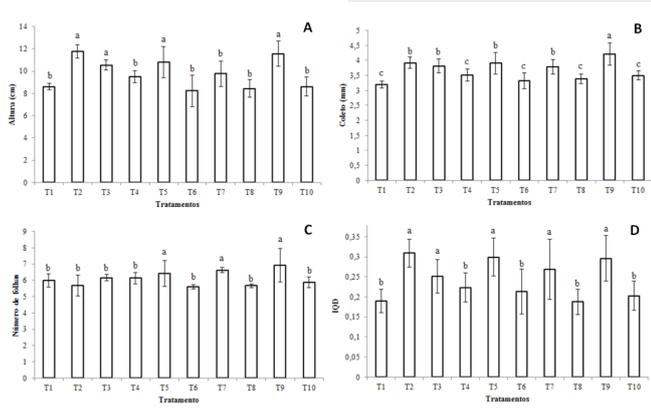
Treatamento	Composição de cada tratamento
T1	100% Substrato comercial*
T2	100% Substrato usado pelo viveirista
T3	75% Substrato comercial + 25% Biocarvão ativado
T4	75% Substrato comercial + 25% Biocarvão sem ativação
T5	50% Substrato comercial + 50% Biocarvão ativado
T6	50% Substrato comercial + 50% Biocarvão sem ativação
T7	25% Substrato comercial + 75% Biocarvão ativado
T8	25% Substrato comercial + 75% Biocarvão sem ativação
T9	100% Biocarvão ativado
T10	100% Biocarvão sem ativação

Constituição do substrato comercial N = 10,02 (g.kg<sup>-1</sup>); P = 2,68 (g.kg<sup>-1</sup>); K = 9,49 (g.kg<sup>-1</sup>); Ca = 6,53 (g.kg<sup>-1</sup>); Mg = 9,31 (g.kg<sup>-1</sup>); S = 3,28 (g.kg<sup>-1</sup>); B 41,86 (mg.kg<sup>-1</sup>); Cu = 8,00 (mg.kg<sup>-1</sup>); Fe = 5668 (mg.kg<sup>-1</sup>); Mn = 330 (mg.kg<sup>-1</sup>); Zn = 51,6 (mg.kg<sup>-1</sup>) (Quevedo et al., 2003).

O substrato comercial utilizado foi o Mec Plant<sup>®</sup> (empresa Mec Prec) e o substrato utilizado pelo viveirista foi constituído de 50% de Mec Plant<sup>®</sup> e 50% de casca de arroz carbonizada. O biocarvão foi produzido a partir de pó de serra de espécies nativas obtido em empreendimento madeireiro localizado em Sinop/MT. Processou-se o pó de serra em reator de pirólise lenta, com 25 minutos de residência no forno, à 450 °C para obtenção do biocarvão não ativado. Para obtenção do biocarvão ativado foi necessário aumentar a temperatura do reator de pirólise para 650 °C e injetar vapor de água durante o processo. As diferentes composições de substrato foram misturadas em betoneira elétrica e acrescidas de adubação de base igual para todos os tratamentos (FH Eucalipto da empresa Heringer e Basacote 3M e 6M da empresa Compo<sup>®</sup>). As mudas foram irrigadas por aspersão duas vezes ao dia ou conforme a necessidade, já que o período de condução deste ensaio foi o período chuvoso. O experimento foi conduzido por 90 dias e, após este período, mediu-se a altura das mudas, diâmetro do coleto e o número de folhas. Em seguida, as mudas foram retiradas do viveiro para a separação da

raiz, caule e folhas e pesagem e avaliação da fitomassa seca. Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo as médias das variáveis significativas comparadas pelo teste de Scott e Knott, a 5% de significância. Para os parâmetros da fitomassa foi feito o cálculo do Índice de Qualidade de Dickson – IQD (Dickson et al., 1960) utilizando a equação  $IQD = \frac{\text{Fitomassa Seca Total (g)}}{[(\text{altura (cm)})/(\text{diâmetro (mm)})] + [(\text{fitomassa seca parte aérea (g)})/(\text{fitomassa seca raízes (g)})]}$ .

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Pode-se observar, de acordo com a Figura 1, que os tratamentos utilizando biocarvão ativado e o tratamento contendo 50% substrato comercial e 50% casca de arroz carbonizado foram os que mais se destacaram no desenvolvimento das mudas. Os tratamentos com biocarvão sem ativação e 100% substrato comercial apresentaram resultados inferiores. As plantas que se desenvolveram no substrato T9 (100% de biocarvão ativado) tiveram os melhores resultados de diâmetro do coleto seguida do T2, T3, T5 e T7. Os tratamentos T1, T4, T6, T8 e T10 tiveram resultados inferiores para diâmetro do coleto. Quanto ao número de folhas, podemos observar que os tratamentos T5, T7 e T9 se destacaram dos demais. De maneira similar, a altura das mudas também teve um padrão onde os tratamentos T2, T3, T5 e T9 se destacaram dos outros. A adição de biocarvão ativado aos substratos trouxe efeitos positivos no desenvolvimento das mudas, assim como a adição de casca de arroz carbonizado. Para o IQD, os tratamentos que obtiveram melhores resultados e desenvolvimento foram o T2 e aqueles com biocarvão ativado T3, T5, T7 e T9. Os que menos se destacaram para IQD foram T1, T4, T6, T8 e T10. A relação entre altura e diâmetro de uma muda sugere sua robustez (ALT/DC), assim como, a relação entre a fitomassa seca da parte aérea e a fitomassa seca radicular indica o equilíbrio da distribuição da fitomassa (MSPA/MSR). Portanto o uso contíguo destes indicadores, formando o IQD, é apontado como um bom indicador da qualidade de mudas de espécies florestais em geral (FONSECA, 2000; CALDEIRA et al., 2007; GOMES et al., 2002), sendo igualmente representativo do padrão de mudas de teca (CALDEIRA et al., 2012; GOMES et al., 2013), sendo que quanto maior este índice, maior é a qualidade das mudas.



**Figura 1.** Desenvolvimento de mudas de teca para diferentes composições de substrato, parâmetros: A - altura (cm); B - diâmetro do coleto (mm); C - número de folhas; e D - Índice de qualidade de Dickson (IQD). T 1) 100% Substrato comercial; T 2) 100% Substrato usado pela Flora Sinop; T 3) 75% Substrato comercial + 25% Biocarvão ativado; T 4) 75% Substrato comercial + 25% Biocarvão sem ativação; T 5) 50% Substrato comercial + 50% Biocarvão ativado; T 6) 75% Substrato comercial + 25% Biocarvão sem ativação; T 7) 25% Substrato comercial + 75% Biocarvão ativado; T 8) 25% Substrato comercial + 75% Biocarvão sem ativação; T 9) 100% Biocarvão ativado e T 10) 100% Biocarvão sem ativação

**Tabela 2.** Fitomassa seca da parte aérea, radicular e total.

Tratamento	Fitomassa (g)			Altura (cm)
	Aérea	Radicular	Total	
T1	22,44 <sup>b</sup>	8,72 <sup>b</sup>	31,16 <sup>b</sup>	8,6 <sup>b</sup>
T2	38,15 <sup>a</sup>	16,36 <sup>a</sup>	54,51 <sup>a</sup>	11,76 <sup>a</sup>
T3	31,95 <sup>a</sup>	13,05 <sup>a</sup>	45,00 <sup>a</sup>	10,54 <sup>a</sup>
T4	25,07 <sup>b</sup>	10,74 <sup>b</sup>	35,81 <sup>b</sup>	9,49 <sup>b</sup>
T5	37,29 <sup>a</sup>	16,04 <sup>a</sup>	53,33 <sup>a</sup>	10,8 <sup>a</sup>
T6	26,32 <sup>b</sup>	10,8 <sup>b</sup>	37,12 <sup>b</sup>	8,24 <sup>b</sup>
T7	34,02 <sup>a</sup>	14,75 <sup>a</sup>	48,77 <sup>a</sup>	9,76 <sup>b</sup>
T8	28,46 <sup>b</sup>	11,35 <sup>b</sup>	39,81 <sup>b</sup>	8,43 <sup>b</sup>
T9	36,00 <sup>a</sup>	16,37 <sup>a</sup>	52,37 <sup>a</sup>	11,71 <sup>a</sup>
T10	27,75 <sup>b</sup>	12,4 <sup>b</sup>	40,15 <sup>b</sup>	8,61 <sup>b</sup>

Médias seguidas da mesma letra dentro de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Scott e Knott a 5% de significância. T 1) 100% Substrato comercial; T 2) 100% Substrato usado pela Flora Sinop; T 3) 75% Substrato comercial + 25% Biocarvão ativado; T 4) 75% Substrato comercial + 25% Biocarvão sem ativação; T 5) 50% Substrato comercial + 50% Biocarvão ativado; T 6) 75% Substrato comercial + 25% Biocarvão sem ativação; T 7) 25% Substrato comercial + 75% Biocarvão ativado; T 8) 25% Substrato comercial + 75% Biocarvão sem ativação; T 9) 100% Biocarvão ativado e T 10) 100% Biocarvão sem ativação.

**CONCLUSÕES:** O tratamento com a mistura de 50% casca de arroz carbonizada e 50% substrato comercial se apresentou, juntamente aos tratamentos que receberam carvão ativado, os melhores resultados de desenvolvimento das mudas. A adição de biocarvão ativado ao subs-

trato, quando comparado ao substrato com biocarvão sem ativação, mostrou resultados superiores.

**AGRADECIMENTOS:** À FAPEMAT – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso e ao CNPq pelo apoio financeiro, ao Viveiro de mudas Flora Sinop pelo apoio na implantação e condução deste ensaio, à Empresa Pro-teca por disponibilizar o clone utilizado neste ensaio e à Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária por tornar possível a execução desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

CALDEIRA, M. V. W.; MARCOLIN, M.; MORAES, E.; SCHAADT, S. S. Influência do resíduo da indústria do algodão na formulação de substrato para produção de mudas de *Schinus terebinthifolius* Raddi, *Archontophoenix alexandreae* Wendl. et Drude e *Archontophoenix cunninghamiana* Wendl. et Drude. **Ambiência**, Guarapuava, v. 3, p. 1 - 8, 2007.

CALDEIRA, M. V. W.; DELARMELINA, W. M.; LÜBE, S. G.; GOMES, D. R.; GONÇALVES, E. O.; ALVES, A. F. Biossólido na composição de substrato para a produção de mudas de *Tectona grandis*. **Flor-esta**, Curitiba, PR, v. 42, n. 1, p. 77 - 84, 2012.

DICKSON, A.; LEAF, A. L.; HOSNER, J. F. Quality appraisal of white spruce and white pine seedling stock in nurseries. **Forestry Chronicle**, v. 36, p. 10-13, 1960.

GOMES, D. R.; CALDEIRA, M. V. W.; DELARMELINA, W. M.; GONÇALVES, E. O.; TRAZZI, P. A. Lodo de esgoto como substrato para produção de mudas de *Tectona grandis* L. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 1, p. 123-131, 2013.

GOMES, J. M.; COUTO, L.; LEITE, H. G.; XAVIER, A.; GARCIA, S. L. R. Parâmetros morfológicos na avaliação da qualidade de mudas de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 26, n. 6, p. 655 - 664, 2002.

FONSECA, E. P. Padrão de qualidade de mudas de *Trema micrantha* (L.) Blume., *Cedrela fissilis* Vell. E *Aspidosperma polyneuron* Müll. Arg. produzidas sob diferentes períodos de sombreamento. 2000. 113 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2000.

LAVIOLA, B.G. et al. Efeito de diferentes substratos na germinação e no desenvolvimento inicial de jiloeiro (*Solanum gilo* RADDI), cultivar verde claro. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 3, p. 415-421, 2006.

LIMA, R. M.; HIGA, A. R.; AZEVEDO, C. P. de; ROSSI, L. M. B.; MOUCHIUTTI, S.; SANTOS, S. H. M. dos; VIEIRA, A. H.; SCHWENGBER, D. R.; ARCOVERDE, M. F. Zoneamento edafo-climático para plantio de espécies florestais de rápido crescimento na Amazônia. In: **PROGRAMA PILOTO PARA A PROTEÇÃO DAS FLORESTAS TROPICAIS DO BRASIL**. Brasília, DF: Ministério da Ciência e Tecnologia, p. 309-332, 1999.

LYNCH, J.; STEPHEN, J.; MUNROE, P. **Investigation of potting mixes containing biochar and biochar mineral complexes for the horticultural industry**. In: 3rd International Biochar Conference – IBI 2010: Progressing from Terra Preta de Índios to the world. Rio de Janeiro, Brazil. Anais... p. 181, 2010.

PETTER, F. A.; ANDRADE, F. R.; MARIMON Jr., B. H.; GONÇALVES, L. G.; SCHOSSLER, T. R. Biochar como condicionador de substrato para a produção de mudas de eucalipto. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 25, n. 4, p. 44-51, 2012.

QUEVEDO, F. F.; VIVIAN, J. A. C.; THOMAS, R.; CORROCHE, P. do C.; HOPPE, J. M.; SCHUMACHER, M. V.; GIRELLI, D.; SEGANFREDO, F. S. S. **Avaliação dos diferentes tipos de substratos para produção de mudas de *Pinus elliottii* Engelm.** In: CONGRESSO FLORESTAL ESTADUAL DO RIO GRANDE DO SUL, 9., 2003, Nova Prata, RS. Floresta: função social: anais. Nova Prata: Prefeitura Municipal, 2003.

REIS, C. A. F.; PALUDZYSZYN FILHO, E. **Estado da arte de plantios com espécies florestais de interesse para Mato Grosso**. Documentos / Embrapa Florestas, Colombo, PR, 2011. 63 p.

SEMA – Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Florestas plantadas no Mato Grosso** 13/03/2012. Obtido em: [http://www.sema.mt.gov.br/attachments/article/1503/AREFLORESTA\\_TERRASUSTENTAVEL.pdf](http://www.sema.mt.gov.br/attachments/article/1503/AREFLORESTA_TERRASUSTENTAVEL.pdf); acesso em: 23/04/2013.

## DESENVOLVIMENTO DE PLANTAS DE QUIABEIRO SUBMETIDAS À APLICAÇÃO DO BIOCHAR NO SULCO DE PLANTIO

FABRÍCIO RIBEIRO ANDRADE<sup>1</sup>, FABIANO ANDRE PETTER<sup>2</sup>, THIAGO RODRIGO SCHOSSLER<sup>3</sup>,  
BIANCA OLIVEIRA<sup>4</sup>, ALAN MARIO ZUFFO<sup>5</sup>, BEN HUR MARIMON JUNIOR<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutorando em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, fabricioandradeagro@gmail.com; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor, Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop, MT, petter@ufpi.edu.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutorando em Agronomia (Ciências do Solo), Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, schoessler@hotmail.com; <sup>4</sup>Bióloga, Mestranda em Ecologia e Conservação, Universidade do Estado de Mato Grosso, Nova Xavantina, MT, bibica\_89@hotmail.com; <sup>5</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutorando em Produção Vegetal, Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, TO, zuffo@hotmail.com; <sup>6</sup>Engenheiro Florestal, Professor, Universidade do Estado de Mato Grosso, Nova Xavantina, MT, bhmjunior@gmail.com

**RESUMO:** O quiabeiro (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) é uma hortaliça da família Malvacea muito cultivada no Brasil. Objetivou-se com o presente trabalho avaliar o potencial do biochar como condicionador de solo, visando melhor desempenho das plantas de quiabeiro. O experimento foi desenvolvido a campo em Latossolo Amarelo distrófico, entre dezembro de 2010 e abril de 2011 na área experimental da Universidade do Estado de Mato Grosso, campus de Nova Xavantina – MT. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro repetições, sendo os tratamentos constituídos por quatro doses de biochar (5,2; 10,4; 20,8 e 41,6 Mg ha<sup>-1</sup>) e a testemunha que não recebeu biochar. O plantio foi realizado através da semeadura direta da cultivar Santa Cruz 47, sendo as parcelas constituídas por três fileiras de seis covas no espaçamento de 1,2 x 0,4 m, com duas plantas por cova. Aos 45 dias após a semeadura (DAS) foi realizada o corte de seis plantas por parcela para determinação da massa seca e aos 45, 65 e 125 DAS procedeu-se a mensuração do diâmetro basal, altura e contagem do número de folhas. O diâmetro de coleto, altura de plantas, número de folhas e fitomassa seca da parte aérea aos 45 DAS apresentaram os maiores valores para as respectivas variáveis quando se adicionou 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar. O biochar demonstrou ter efeitos positivos no desenvolvimento vegetativo de plantas de quiabeiro.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench; condicionador; carvão vegetal.

**INTRODUÇÃO:** O quiabeiro (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) é uma hortaliça da família Malvacea, sendo uma hortícola de alto va-

lor nutritivo, ciclo rápido, fácil condução e de alta rentabilidade (Costa et al., 1981). O Brasil possuiu excelentes características para a produção dessa cultura, já que é uma planta rústica, tolerante ao calor e não exige tecnologia muito avançada para seu cultivo, sendo mais explorado nas regiões Nordeste e Sudeste (Mota et al., 2005). Com o passar do tempo e o uso intensivo do solo com a falta de práticas conservacionistas, pode ocorrer elevado grau de degradação nas propriedades físicas, químicas e biológicas relacionadas à fertilidade. Os solos do Cerrado apresentam predominância de argilas de baixa atividade, o que resulta em reduzida CTC, baixa capacidade de retenção de água e elevada adsorção de fosfatos (Watanabe et al., 2005). Aliado a estes fatores, por muitos anos se praticou o revolvimento do solo através de aração e gradagem, que promoveram a redução do estoque de C orgânico (Perez et al., 2004). Desta forma, a incorporação de restos vegetais visando um aumento na quantidade de matéria orgânica (MO) no solo passou a ser uma prática indispensável para o sucesso da agricultura, principalmente pela liberação gradativa dos nutrientes, no entanto, essa prática reduz a médio prazo os teores de C orgânico no solo, principalmente de material com baixa relação C/N (Pacheco & Petter, 2011). Nesse sentido a utilização de compostos de origem vegetal pode proporcionar e/ou auxiliar no fornecimento adequado de nutrientes bem como ganhos em qualidade e produtividade das culturas, podendo ser uma alternativa para a racionalização de insumos. Dentre esses compostos, o carbono pirogênico (carvão vegetal), recentemente denominado de “Biochar”, se destaca devido às suas propriedades físico-químicas que podem atuar como condicionante no solo (Lehmann et al., 2003).

Segundo Petter et al. (2012), possui características como reatividade, tempo de degradação, estrutura química da molécula, a qual apresenta uma estrutura aromática, superfície específica, hidrofobicidade entre outras, faz com que este material seja considerado relativamente inerte no solo e de alta estabilidade, aumentando a capacidade catiônica (CTC) do solo (Madari et al., 2009). No presente trabalho, objetivou-se avaliar o potencial do biochar como condicionante no solo, visando melhorias no desenvolvimento de plantas de quiabeiro.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O trabalho foi desenvolvido a campo em Latossolo Amarelo distrófico (Embrapa, 2006) no período de dezembro de 2010 a abril de 2011 na área experimental da Universidade do Estado de Mato Grosso, campus de Nova Xavantina - MT (14° 41' 25'' S; 52° 20' 55'' W), com altitude de 306 m. A área utilizada para o plantio do quiabeiro encontrava-se em pousio há dois anos. O delineamento experimental foi em blocos ao acaso, com quatro repetições, sendo os tratamentos constituídos por quatro doses de biochar (5,2; 10,4; 20,8 e 41,6 Mg ha<sup>-1</sup>) e a testemunha que não recebeu biochar. As parcelas foram constituídas por três fileiras de seis covas, no espaçamento de 1,2 x 0,4 m, com duas plantas por cova. A área útil da parcela, com 5 m<sup>2</sup>, constituiu-se de doze covas, descartando as plantas iniciais e finais de cada linha da parcela. O carvão vegetal foi aplicado ao solo uma única vez antes do plantio e incorporado no sulco de plantio juntamente com o fertilizante mineral (05-25-15) na dosagem de 125 g por metro de sulco. Antes da incorporação ao solo, o mesmo foi moído para passar em peneira de 2,0 mm. Realizou-se a análise química prévia do solo na profundidade de 0-20 cm, antes da aplicação dos tratamentos (Tabela 1). O solo apresentou teores de argila: 181 g kg<sup>-1</sup>; silte: 66 g kg<sup>-1</sup> e areia: 753 g kg<sup>-1</sup>. O plantio foi realizado dia 23 de dezembro de 2010, através da semeadura direta utilizando a cultivar Santa Cruz 47, deixando quatro sementes por cova. Aos 30 dias após a semeadura foi realizado o desbaste deixando-se três plantas por cova. Durante o ciclo da cultura realizou-se capinas sempre que necessário e o controle de pragas com o inseticida piretroide cypermethrin. Foi realizado uma adubação de cobertura aos 50 DAS com 5 g por cova de Uréia e no momento que antecedia a floração foi realizada a aplicação do Adubo Foliar Base® 10-10-10. Sempre que necessário, foram feitas irrigações por aspersão, geral-

mente três vezes por semana. Aos 45 dias após a semeadura (DAS) foi realizada o corte de seis plantas por parcela para determinação da massa seca, as plantas foram escolhidas aleatoriamente coletando-se apenas uma por cova, e as sobressalentes foram descartadas de forma que ao final todas as covas continham duas plantas. Aos 45, 65 e 125 dias após a semeadura procedeu-se a mensuração do diâmetro basal, altura e contagem do número de folhas sendo o diâmetro coletado na altura do colo da muda com um paquímetro digital Clarke® graduado em milímetros com precisão de 0,01mm. Para a altura de plantas utilizou-se uma régua graduada em centímetros, tomando como referência à distância do colo ao ápice da muda. Os dados foram submetidos à análise de variância, sendo as médias das variáveis significativas comparadas pelo critério de Tukey a 5% de significância, utilizando-se o programa estatístico Sisvar (Ferreira, 2008).

**Tabela 1.** Análise química do Latossolo Amarelo distrófico (LAd) e Biochar (BH) utilizados no plantio do quiabeiro.

	pH H <sub>2</sub> O	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	H+Al	SB	CTC	P	K	V
		.....Cmol.dm <sup>-3</sup> .....						...mg dm <sup>-3</sup> ...		%
LVA <sup>1</sup>	6,0	1,7	0,6	0,0	2,0	2,4	4,3	17,4	22	54,3
BH <sup>1</sup>	5,8	2,1	0,9	0,0	1,6	3,8	5,4	9,9	330	71,0
BH <sup>2</sup>	....	0,30	....	....	....	1,83	....	1,82	0,04	....

<sup>1</sup>Metodologia de análise de solos Embrapa 1997; <sup>2</sup>Metodologia de análise de fertilizantes (valores em %).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Apenas o diâmetro do coleto aos 65 e 125 DAS não foi significativamente influenciado pela aplicação do biochar (Tabela 2). Ao analisar o diâmetro de coleto aos 45 DAS o maior valor para essa variável foi alcançado com a dose de 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar, porém não se verificou diferença significativa para as doses de 5,2 e 20,8 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar aplicado no plantio. Apesar de não apresentar diferença estatística para o diâmetro do coleto aos 65 e 125 DAS, a dose de 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> manteve-se a tendência de se sobressair perante as demais (Tabela 3). Paula et al. (2011), trabalhando com a mesma cultivar de quiabeiro do presente estudo verificou incremento no diâmetro do coleto das plantas quando submetidas a adição de biochar ao canteiro de cultivo, sendo que, de acordo com o aumento nas doses de biochar, verificava-se o incremento no diâmetro das plantas. Para a variável altura de plantas analisada aos 45 e 65 DAS verifica-se a maior altura com a adição de 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar, porém não se diferenciou das doses de 5,2 e 20,8 Mg ha<sup>-1</sup> biochar aos 45 DAS enquanto que aos 65 DAS, a altura das plantas não apresentou diferença significativa entre as doses de 5,2, 20,8 e 40,6 Mg ha<sup>-1</sup>

de biochar. Ao final do experimento (125 DAS) as plantas que alcançaram a maior altura foram aquelas que receberam 5,2 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar, apesar de não se observar diferença estatística para o tratamento com 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar (Tabela 3). Resultados semelhantes aos obtidos no presente trabalho foram observados em plantas de soja, onde se verificou o incremento na altura de plantas quando cultivadas em um Latossolo Vermelho Amarelo submetido à aplicação de biochar (Petter, 2010). Os maiores valores de fitomassa seca da parte aérea foram verificados com a aplicação de 5,2 e 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar (Tabela 4). O elevado acúmulo de fitomassa pode estar relacionado ao fato do biochar contribuir para uma maior absorção de nutrientes do substrato. O acúmulo de fitomassa pela adição de biochar já foi evidenciado por Madari et al. (2006) e Salgado et al. (2011), que observaram que a adição de biochar no solo de cultivo promove o incremento de fitomassa em plantas de arroz e milho. O número de folhas nas plantas de quiabeiro aos 45 DAS foi influenciada pela adição de biochar, sendo que a dose de 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> verificou-se a maior quantidade de folhas por plantas, porém se diferenciou estatisticamente das plantas que receberam 5,2 e 20,8 Mg ha<sup>-1</sup> biochar. Aos 65 DAS, a dose de 40,6 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar apresentou o maior número de folhas por plantas, mas não se diferenciou estatisticamente da testemunha e da dose 20,8 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar no plantio. Na ocasião da última colheita aos 125 DAS, verificou-se que o menor número de folhas foi encontrado nas plantas submetidas à aplicação de 5,2 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar, porém não se diferenciou estatisticamente da testemunha e a dose de 40,6 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar (Tabela 4). Dados obtidos nesse trabalho diferem dos encontrados por Zanetti et al. (2003), que não verificou alteração no número de folhas de plantas de porta-enxerto de limoeiro "cravo" quando submetidos a adição de biochar ao substrato. Os resultados positivos da utilização do biochar como condicionante do solo para o cultivo do quiabeiro pode estar relacionado ao efeito eletrofisiológico do biochar para as plantas, que resultaria em redução na energia gasta pelas plantas para a absorção da quantidade necessária de nutrientes (Petter, 2010), efeito similar ao observado também para as substâncias húmicas (Nardi et al., 2002). Estes resultados indicam existência de potencial do biochar como condicionante de solo para o cultivo do quiabeiro, justificando a condução de futuros trabalhos para avaliar a produtividade da cultura em diferentes condições edafoclimáticas no Brasil.

Tabela 2. Análise de variância (valores de F) para os diferentes efeitos no desenvolvimento de plantas de quiabeiro submetidas à aplicação de biochar no sulco de plantio.

F.V.	DC 45 DAS	DC 65 DAS	DC 125 DAS	AP 45 DAS	AP 65 DAS
Bloco	0,75 <sup>ns</sup>	0,52 <sup>ns</sup>	7,74 <sup>**</sup>	1,46 <sup>ns</sup>	2,48 <sup>ns</sup>
Biochar	7,17 <sup>*</sup>	0,43 <sup>ns</sup>	2,17 <sup>ns</sup>	8,50 <sup>*</sup>	5,14 <sup>**</sup>
C.V.	7,94	5,76	2,61	8,18	5,85
F.V.	AP 125 DAS	NF 45 DAS	NF 65 DAS	NF 125 DAS	FSPA 45 DAS
Bloco	0,25 <sup>ns</sup>	3,37 <sup>ns</sup>	1,07 <sup>ns</sup>	0,66 <sup>ns</sup>	2,06 <sup>ns</sup>
Biochar	7,21 <sup>*</sup>	5,80 <sup>*</sup>	5,17 <sup>**</sup>	4,26 <sup>*</sup>	12,86 <sup>*</sup>
C.V.	5,77	6,23	4,27	5,55	10,65

\* e \*\* significativo a 1 e 5% respectivamente; <sup>ns</sup>-não significativo; F.V: Fontes de Variação; C.V.: Coeficiente de Variação; DAS: dias após a semeadura; DC: diâmetro do coleto; AP: altura de plantas; NF: número de folhas; FSPA: fitomassa seca da parte aérea.

Tabela 3. Diâmetro do coleto e altura de plantas de quiabeiro aos 45, 65 e 125 dias após a semeadura (DAS), submetidas à aplicação de biochar no sulco de plantio.

Biochar (Mg ha <sup>-1</sup> )	DC 45 DAS (mm)	DC 65 DAS (mm)	DC 125 DAS (mm)	AP 45 DAS (m)	AP 65 DAS (m)	AP 125 DAS (m)
0	10,47 b	23,97 a	31,80 a	0,39 bc	0,75 b	2,11 bc
5,2	11,98 ab	23,46 a	31,44 a	0,47 ab	0,85 ab	2,41 a
10,4	13,08 a	24,27 a	32,24 a	0,58 a	0,89 a	2,31 ab
20,8	12,03 ab	23,16 a	30,75 a	0,43 abc	0,79 ab	2,01 c
40,6	10,10 b	23,99 a	30,98 a	0,38 c	0,79 ab	2,07 bc

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

Tabela 4. Número de Folhas em plantas de quiabeiro aos 45, 65 e 125 dias após a semeadura (DAS) e fitomassa seca parte aérea (FSPA) aos 45 DAS, submetidas à aplicação de biochar no sulco de plantio.

Biochar (Mg ha <sup>-1</sup> )	FSPA 45 DAS (g)	NF 45 DAS (unidades)	NF 65 DAS (unidades)	NF 125 DAS (unidades)
0	0,121 c	9,05 b	14,10 ab	14,99 ab
5,2	0,158 ab	9,95 ab	13,40 b	14,01 b
10,4	0,186 a	10,42 a	13,60 b	15,95 a
20,8	0,136 bc	9,30 ab	13,90 ab	15,90 a
40,6	0,121 c	8,65 b	15,15 a	14,44 ab

Médias seguidas pelas mesmas letras minúsculas nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

**CONCLUSÕES:** A adição de biochar ao solo se mostra como uma alternativa para obtenção de plantas de quiabeiro melhor desenvolvidas. A dose de 10,4 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar aplicado no plantio se mostrou a melhor para promover o desenvolvimento das plantas, sendo as dose de 5,2 e 20,8 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar consideradas intermediárias. A utilização da dose de 40,6 Mg ha<sup>-1</sup> de biochar não se configura como uma boa alternativa, por causar redução no desenvolvimento das plantas de quiabeiro, podendo em algumas variáveis ser inferior à testemunha. Os resultados apontam para um bom potencial do biochar como condicionante de solo para o quiabeiro, justificando futuros trabalhos para avaliação da produtividade.

**AGRADECIMENTOS:** Os autores expressam seus agradecimentos ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro concedido ao Projeto Biochar (CNPq nº 575019/2008-5) coordenado por BH Marimon-Ju-

nior a CAPES pela concessão de bolsas, à Companhia Agro São Gabriel LTDA, à Universidade do Estado de Mato Grosso pelo apoio logístico.

## REFERÊNCIAS

COSTA, M. C. B.; OLIVEIRA G. D.; HAAG, H. P. Nutrição mineral de hortaliças - Efeito da omissão dos macronutrientes e do boro, no desenvolvimento e na composição química de hortaliças. In: HAAG, H.P.; MINAMI, K. **Nutrição mineral em hortaliças**. Campinas: Fundação Cargil, cap.6, p.257-276, 1981.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

FERREIRA, D. F. SISVAR um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**, Lavras, v. 6, p. 36-41, 2008.

LEHMANN J.; SILVA, J. P.; STEINER C.; NEHL, S. T.; ZECH, W.; GLASER B. Nutrient availability and leaching in an archaeological Anthrosol and a Ferralsol of the Central Amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. **Plant and Soil**, v.249, p.343-357, 2003.

MADARI, B. E.; CUNHA, T. J. F.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BENTES, V. M.; COELHO, M. R.; SANTOS, G. A. Matéria Orgânica dos Solos Antrópicos da Amazônia (Terra Preta de Índio): suas características e papel na sustentabilidade da Fertilidade do Solo. In: TEIXEIRA, W. G.; KERN, D. C.; MADARI, B. E.; LIMA, H. N.; WOODS, W. (Eds.). **As Terras Pretas de Índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, p.172-188, 2009.

MOTA, W. F.; FINGER, F. L.; SILVA, D. J. H. G.; CORRÊA, P. C.; FIRME, L. P.; NEVES, L. L. M. Caracterização físico-química de frutos de quatro cultivares de quiabo. **Horticultura Brasileira**, Campinas, v.23, n.3, p.722-725, 2005. NARDI, S. Physiological effects of humic substances on higher plants. **Soil Biology & Biochemistry**, v.34, p.1527-1536, 2002.

PACHECO, L. P.; PETTER, F. A. Benefits of Cover Crops in Soybean Plantation in Brazilian Cerrados. In: NG, T. B. (Ed.). **Soybean – Applications and Technology**. 2011. p. 67-94.

PAULA, M. S. L.; SILVA, I. S.; MATTAR, E. P. L.; NAGY, A. C.; OLIVEIRA, E.; FRADE JUNIOR, E. F.; CLEMENTE, J. C. N.; RIBEIRO, L. S. Incorporação de carvão vegetal na cultura do quiabo Santa Cruz 47 (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 33, 2011, Uberlândia, **Anais...** Uberlândia: SBCS, 1CD, 2011.

PEREZ, K. S. S.; RAMOSE, M. L. G.; MCMAJUS, C. Carbono da biomassa microbiana em solo cultivado com soja sob diferentes sistemas de manejo nos Cerrados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.39, p.567-573, 2004.

PETTER, F. A. **Biomassa carbonizada como condicionador de solo: aspectos agronômicos e ambientais do seu uso em solos de cerrado**. Goiânia: Universidade Federal de Goiás. 130p. (Tese Doutorado), 2010.

PETTER, F. A. ; MADARI, B. E. ; SILVA, M. A. S. ; CARNEIRO, M. A. C. ; CARVALHO, M. T. M. ; MARIMON JUNIOR, B. H. ; PACHECO, L. P. . Soil fertility and upland rice yield after biochar application in the Cerrado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 47, p. 699-706, 2012.

SALGADO, G. M.; COSTA, M.; PORTELA, S. B.; ZELARAYÁN, M. L. C.; GEHRING, C. Resposta do milho (*Zea mays*) a associação do resíduo do carvão vegetal (biochar) com diferentes fontes de adubação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 33, 2011, Uberlândia, **Anais...** Uberlândia: SBCS, 1CD. 2011.

WATANABE, R. T.; FIORETTO, R. A.; FONSECA, I. B.; SEIFERT, A. L.; SANTIAGO, D. C.; CRESTE, J. E.; HARADA, A.; CUCOLOTTO, M. Produtividade da cultura da soja em função da densidade populacional e da porcentagem de cátions (Ca, Mg e K) no complexo sortivo do solo. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.26, p.477-484. 2005.

ZANETTI, M.; CAZETTA, J. O.; MATTOS JÚNIOR, D.; CARVALHO, S. A. Uso de subprodutos de carvão vegetal na formação do porta-enxerto limoeiro 'cravo' em ambiente protegido. **Revista Brasileira Fruticultura**, Jaboticabal, v.25, p.508-512, 2003.

## BIOCHAR STABLE FRACTION QUANTIFICATION BY THERMO-CHEMICAL OXIDATION AND ASSESSEMENT BY $^{13}\text{C}$ NMR SPECTROSCOPY

CARLOS FRANCISCO BRAZÃO VIEIRA ALHO<sup>1</sup>, ANDREW CROOS<sup>2</sup>, SARAN SOHI<sup>2</sup>, RUBEN AUC-CAISE ESTRADA<sup>3</sup>, ETELVINO HENRIQUE NOVOTNY<sup>3</sup>, CLAUDIA MARIA BRANCO DE FREITAS MAIA<sup>4</sup>, ROBERTO CARLOS COSTA LELIS<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Wageningen University, Wageningen, the Netherlands, alhojunior@gmail.com; <sup>2</sup>United Kingdom Biochar Research Centre, Edinburgh, United Kingdom; <sup>3</sup>Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ; <sup>4</sup>Embrapa Florestas, Colombo, PR; <sup>5</sup>Universidade Federal Rural Rio de Janeiro, Seropédica, RJ

**ABSTRACT:** Although biochar is often regarded as inert, it can be oxidized, and finally mineralized into carbon dioxide. However, it is unclear how much of this material is rapidly oxidized, that is, how much remain in the soil for longer periods. Efforts have been undertaken to develop methodologies to quantify the stable fraction present in biochar, quickly, easily reproducible, and that somehow represents real field conditions. Therefore, the aim of this study was to evaluate the effect of different pyrolysis final temperatures on the stability of biochar produced from *Eucalyptus dunnii* wood by analyzing biochar samples before and after a thermo-chemical oxidation using  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. Stable-C fraction increased as higher pyrolysis final temperature was. Thermo-chemical oxidation was responsible for removing labile structures still present as well as aromatic structures less resistant to degradation. Thermo-chemical oxidation was also responsible for the functionalization of biochars, being this effect milder as higher pyrolysis final temperature was. The balance between C storage (Stable-C fraction) and agronomic benefits (functionalization) of biochar should be carefully evaluated, as its characteristics can vary depending on the conditions by which it was produced.

**KEYWORDS:** biochar, carbon sequestration, stability, thermo-chemical oxidation, functionalization

**INTRODUCTION:** The term biochar was recently proposed after studies with regard to the quality of Terra Preta de Índio's (TPI) soil organic matter as a model for sustainable use of soils in agreement with climate changes and carbon (C) sequestration issues (LEHMANN & JOSEPH, 2009). The term is used for lingo-cellulosic materials undergoing pyrolysis (environments with little or no oxygen supply), similar to the process for charcoal production. However, biochar distinguishes from charcoal and other similar

materials, since it is produced to be applied to soils in order to improve their chemical, physical and biological characteristics. Its distinct use presents some requirements and challenges (MAŠEK et al, 2011). Although biochar is often regarded as inert, it can be oxidized, and finally mineralized into carbon dioxide (GOLDBERG, 1985). However, it is unclear how much of this material is rapidly oxidized, that is, how much remain in the soil for longer periods. Some authors have proposed methods using high temperatures aerobic oxidation (TOLES et al., 1999), reaction with strong oxidizing chemicals (MORENO-CASTILLA et al, 2000), or ozone oxidation (SERGIDES et al, 1987; KAWAMOTO et al, 2005), which demonstrates that biochar can be abiotically oxidized in the short term. Other authors suggested that abiotic oxidation can occur through chemical adsorption of oxygen by aging processes (PURI, 1963, PURI, 1970; BILLINGE & EVANS, 1984; ADAMS et al, 1988). However, the short term oxidation under ambient temperature and atmosphere has not been recognized and/or sufficiently quantified, and the extent of both effects (biotic and abiotic) oxidation is still not sufficiently clear (CHENG et al, 2006). Therefore, efforts have been undertaken to develop methodologies to quantify the stable fraction present in biochar, quickly, easily reproducible, and that somehow represents real field conditions. Therefore, the aim of this study was to evaluate the effect of different pyrolysis final temperatures on the stability of biochar produced from *Eucalyptus dunnii* wood by analyzing biochar samples before and after a thermo-chemical oxidation using  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy.

**MATERIAL AND METHODS:** *Eucalyptus dunnii* (DUN) wood samples were obtained from experimental plantations in Embrapa Florestas (Colombo, Brazil). Wood samples were ground-

ed in a knife mill and then sorted for greater uniformity of particle size. The fraction retained between sieves of 0.5 and 2.00 mm was used. Initially, wood samples were dried at 103 °C for 48 h for moisture removal before pyrolysis. Approximately 10 g of wood samples were weighed and placed in commercial aluminum foil then placed in metal tubes. Pyrolysis was performed in triplicate in a muffle furnace (Quimis, model 319) with limited oxygen supply, equipped with heat indicator (Incon, model CNT 110) at a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup> (slow pyrolysis) to three final temperature (350, 450, and 550 °C) maintained for 60 min. After this time the muffle furnace was turned off for gradual cooling of samples.

Thermo-chemical oxidation was performed according to CROSS & SOHI (2012), as a proposed accelerated aging of biochar aiming to oxidize unstable fraction (labile) and to evaluate biochar stability by quantifying the remaining (stable) C content after oxidation. Initially biochar samples were pulverized in a ball mill to increase particles physical exposure and then dried at 80 °C for 24 h. Approximately 0.2 g sample were weighed in a test tube, then 7 mL of 5% hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) solution was added under stirring. Samples were then kept in an oven at 80 °C for 48 h under periodical stirring (approximately every 2 h). After this period, samples were dried at 105 °C for 24h. Samples were then placed in a desiccator for approximately 60 min before weighing to obtain Stable-C yield gravimetrically. Elemental analysis was performed (C content) before and after thermo-chemical oxidation.

Solid-state <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained in a 500 MHz spectrometer (Varian), using a 4 mm triple resonance probe (T3 NB HXY) to implement VACP-MAS (Variable Amplitude Cross Polarization - Magic Angle Spinning) experiment to detect the <sup>13</sup>C nuclei of biochar samples before and after oxidation. The speed of rotors was 15 kHz under compressed dry air at room temperature. The time of π/2 pulses calibration for H nuclei was 3.4 μs, C signal acquisition time was 16 ms, and repetition time was 500 ms. Initially, equipment calibration was proceeded using glycine sample as a reference, C methyl at 43.7 ppm, and the speed of rotors of 5 kHz, under compressed dry air at room temperature. Subsequently, the data were processed in software VNMRJ<sup>®</sup> version 3.1 (Agilent).

**RESULTS AND DISCUSSION:** It is observed that as higher pyrolysis final temperature was, higher was the Stable-C content, ranging from 73.86, 80.79 and 86.67% for 350, 450 and 550°C, respectively. For the lowest pyrolysis final temperature (350 °C), it is observed that thermo-chemical oxidation was responsible for removing part of the labile structures still present in biochars as well as remove aromatic structures less resistant to degradation, which may be evidenced by a decrease in the frequency and narrowing of the region corresponding to aromatic structures, which explains the higher mass loss of these samples after oxidation, which also result in lower levels of Stable-C fraction. Thus, there was no selective oxidation observed as both labile and non-labile (in this case, aromatic) underwent oxidation. For biochars produced at 450 and 550°C, there was a predominance of aromatic structures therefore thermo-chemical oxidation acted mainly on these structures. However, in a much milder way, occurring only slight decrease in the frequency of aromatic structures, being this effect even lower when comparing biochars produced at 550°C to 450°C. Thermo-chemical oxidation was responsible for the functionalization of biochars, which can be evidenced by signal at 172 ppm, related to the carboxylic groups, giving the similar structure of TPI's humic acids as reported by NOVOTNY et al. (2007), as being structures that ensure the high fertility of TPI's as well as its sustainability, since these functional groups are bonded directly to the aromatic structure of these materials. However, this effect is much less evident at temperatures of 450 to 550°C (Figure 1). Similar effect is expected to occur in natural environments through biotic (microorganisms) and abiotic (weathering) oxidation acting on biochars once applied to soil. However, these results suggest that, although more stable, biochars produced at higher temperatures (above 400-450 °C), oxidation of peripheral aromatic structures and appearance of carboxylic groups linked to aromatic matrix may take longer. In this sense, when thinking about producing biochar, and especially the effects of pyrolysis final temperature on the properties of biochar, the balance between C storage and agronomic benefits must be well understood. It is possible that biochars are produced with different functions (or C sequestration or agronomic benefits) and, biochars combining the two characteristics, which is preferable.

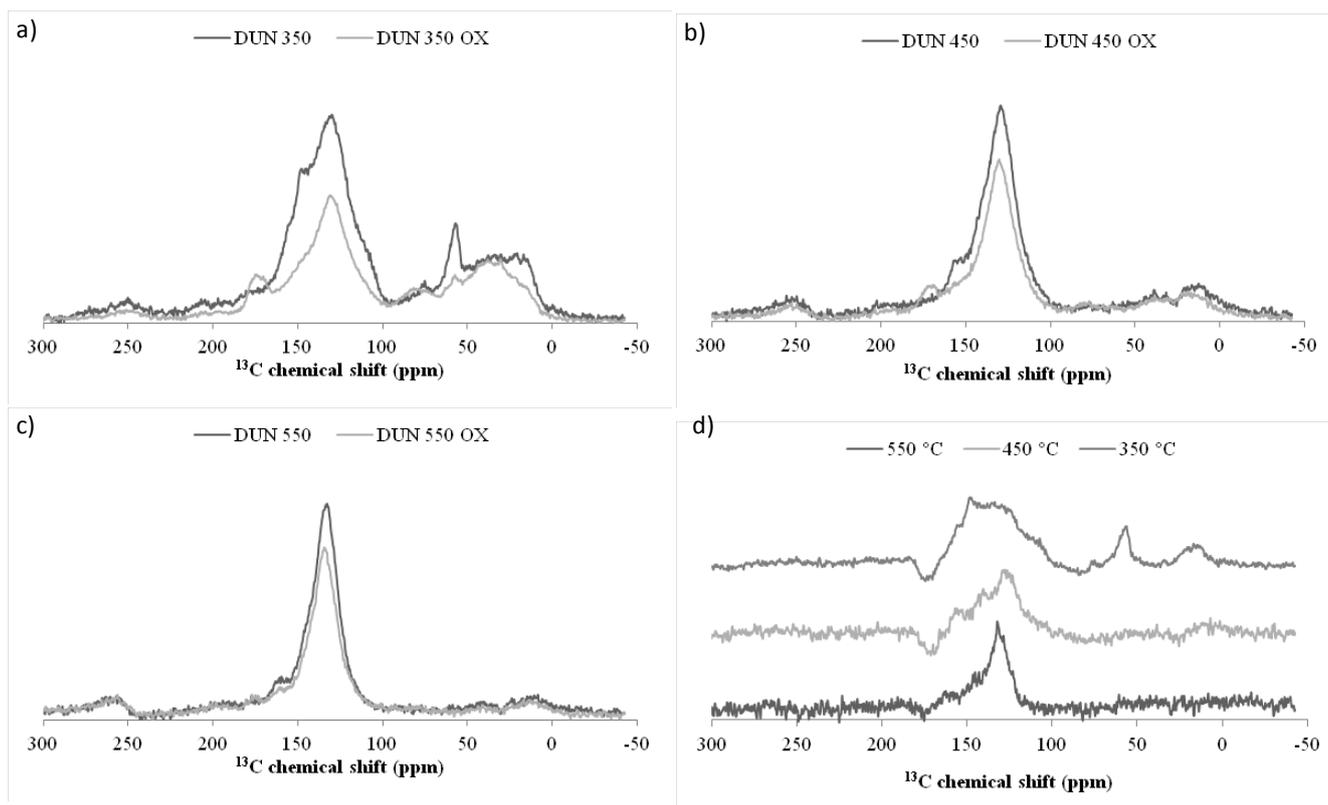


Figure 1. Solid state  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for the different temperatures (a to c) and the spectra of the differences (d).

**CONCLUSIONS:** Thermo-chemical oxidation was responsible for removing labile structures still present as well as aromatic structures less resistant to degradation. Thermo-chemical oxidation was also responsible for the functionalization of biochars, being this effect milder as higher pyrolysis final temperature was. The balance between C storage (Stable-C fraction) and agronomic benefits (functionalization) of biochar should be carefully evaluated, as its characteristics can vary depending on the conditions by it was produced.

**ACKNOWLEDGEMENTS:** International Humic Substances Society for providing financial support through a Training Award to the author. Dr. Edson Alves de Lima and Dr. Ananda Virginia de Aguiar, Embrapa Forests, for providing the wood samples. BSc. Ann Mennim for the elemental analysis (C) results. Dr. Clare Peters, University of Edinburgh, for providing training in the use of laboratory assays.

## REFERENCES

ADAMS, L.B.; HALL, C.R.; HOLMES, R.J.; NEWTON, R.A. An examination of how exposure to humid air can result in changes in the adsorption properties of activated carbons. *Carbon* v. 26, p. 451–459, 1988.

BILLINGE, B.H.M.; EVANS, M.G. The growth of surface oxygen complexes on the surface of activated carbon exposed to moist air and their effect on methyl iodide-131 retention. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, v. 81, p. 779–784, 1984.

CHENG, C.H.; LEHMANN, J.; THIES, J.E.; BURTON, S.D.; ENGELHARD, M.H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Organic Geochemistry*, v. 37, p. 1477–1488, 2006.

CROSS, A.; SOHI, S.P. A method for screening the relative long-term stability of biochar. *GCB Bioenergy*, v. 5, p. 215–220, 2012.

GOLDBERG, E.D. *Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution*. Wiley, New York, 1985.

KAWAMOTO, K.; ISHIMARU, K.; IMAMURA, Y. Reactivity of wood charcoal with ozone. *Journal of Wood Science*, v. 51, p. 66–72, 2005.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. *Biochar for Environmental Management*, p. 1–5, 2009.

MAŠEK, O.; BROWNSORT, P.; CROSS, A.; SOHI, S. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. **Fuel**, in press, 2011.

MORENO-CASTILLA, C.; LOPEZ-RAMONS, M.V.; CARRASCO-MARIN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, p. 1995–2001, 2000.

NOVOTNY, E.H.; DE AZEVEDO, E.R.; BONAGAMBA, T.J.; CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; HAYES, M.H.B. Studies of the compositions of humic acids from Amazonian Dark Earth soils. **Environmental and Science Technology**, v. 41, p. 400-405, 2007.

PURI, B.R. Chemistry and physics of carbon. Walker, P.L., Jr.Jr. (Ed.), **Chemistry and Physics of Carbon**, p. 191–282, 1970.

PURI, B.R. Surface oxidation of charcoal at ordinary temperatures. In: Fifth Carbon Conference. Proceedings. **Symposium Publications Division**, Pergamon Press, p. 165–170, 1963.

SERGIDES, C.A.; JASSIM, J.A.; CHUGHTAI, A.R.; SMITH, D.M. The structure of hexane soot. Part III: ozonation studies. **Applied Spectroscopy**, v. 41, p. 482–492, 1987.

TOLES, C.A.; MARSHALL, W.E.; JOHNS, M.M. Surface functional groups on acid activated nut-shell carbon. **Carbon**, v. 38, p. 1207–1214, 1999.

## MÉTODOS DE OXIDAÇÃO DE REJEITO DE CARVÃO PARA OBTENÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

COSME, RENZON<sup>1</sup>, BROCCHI; EDUARDO de A.<sup>2</sup>, DICK; DEBORAH P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Doutorando, <sup>2</sup>Professor Associado, Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio. Marquês de São Vicente, 225, 22451-900. Rio de Janeiro, Brasil. ebrocchi@pucRio.br; <sup>3</sup> Professora Associada, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brasil. Departamento de Ciência do Solo UFRGS, Brasil. debby.dick@gmail.com

**RESUMO.** Este trabalho tem como foco principal o desenvolvimento de tecnologias para a obtenção de ácidos húmicos (AH) a partir do rejeito de carvão mineral, que poderão ser usados como condicionadores de solos degradados como também no tratamento de efluentes líquidos contendo metais pesados (Pb, Zn, etc.). O rejeito de carvão (RJ) estudado apresentou 25% de material volátil (MV), 71% de cinzas e 16% de carbono fixo. As amostras de RJ foram submetidas a três métodos de oxidação: Processos Químicos (PQ), Eletroquímico (ELE) e Alta Pressão (PRESS). Os AH foram extraídos de amostras de rejeito pré-tratados com solução de NaOH 0,1 M, e o rendimento da obtenção de AH foi determinada gravimetricamente. O método PQ (HNO<sub>3</sub> 40% sob refluxo) apresentou o maior rendimento, de 18%. Pelo método ELE que emprega eletrodo Pt/Ir, a 1,2V (V vs SCE), em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 40% a 80°C, o rendimento foi de 12%. Pelo método PRESS onde a extração com NaOH 0,1 M ocorre a 18Bar sob 200°C, a eficiência foi de 9,3% de AH. O rendimento sem tratamento prévio da amostra foi de apenas 3,5 % de AH. Os AH-PQ apresentaram 55% C, 3,4% H, 4% N e 0,2% S e os AH-ELE apresentaram 57% C, 4,2% H, 2% N e 0% S. Em contrapartida os AH-PRESS apresentaram 63 % C, 4,3 % H, 3% N e 0,05% S. A razão de H/C foi de 0,7, 0,9 e 0,8 para AH-PQ, AH-ELE e AH-PRESS respectivamente. Os três métodos de oxidação prévia do rejeito de carvão apresentam-se como uma estratégia promissora para incrementar o rendimento de AH a partir dessa matriz. No entanto, o método PQ empregando solução de HNO<sub>3</sub> 40% originou AH com composição mais próxima a de AH de solos.

**PALAVRAS-CHAVE:** eletroquímico, nitratação, alta pressão.

**INTRODUÇÃO:** No Brasil, o carvão é uma importante fonte geradora de energia, porém seu uso causa graves impactos ao meio ambiente. Com o aumento de sua exploração, são geradas elevadas

quantidades de rejeito (RJ) (30 a 40 % do carvão ROM), com elevado teor de enxofre (pirita) e metais pesados (Pb, Zn, Cu e Si). A estocagem do rejeito a céu aberto gera as chamadas *drenagem ácida de mina* (DAM) (pH < 3) que é extremamente agressiva para o ambiente, desmatando toda a área por onde transcorre (Mari et al., 2010). Adicionalmente ocorre a acidificação do solo e aumento considerável de cátions básicos (Ca, Mg, K entre outros) e metais traços (Al, Fe e Pb, entre outros) na solução do solo, o que é tóxico para as plantas e dificultando assim o desenvolvimento de vegetação. Visando dar um destino sustentável ao rejeito de carvão, este trabalho teve como objetivo principal testar três métodos de oxidação de RJ para a obtenção seqüencial de AH. Os métodos testados foram: processo químico (PQ) onde ocorre nitratação da amostra sob refluxo; processo eletroquímico (ELE) e processo de altas pressão e temperatura (PRESS). Foram determinadas a eficiência do rendimento em AH extraído com solução de NaOH 0,1 M e a composição elementar dos AH obtidos por cada método.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O rejeito do carvão mineral analisado foi fornecido pela COPELMI, Estado de Santa Catarina. A amostra de RJ foi seca previamente a 60°C durante 24h, e a seguir moída até um tamanho menor que 250 mesh. A oxidação do RJ foi realizada segundo os seguintes métodos: **Método PQ** – a oxidação do RJ foi baseada e adaptada de Trompowsky et. al. (2005). Usou-se um sistema de refluxo, contendo 2,0 g de RJ, em suspensão em 50 mL de quatro meios diferentes: HNO<sub>3</sub> a 40%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 40%, HCl 40% e NaOH 1M. Após reação foi realizada a extração com solução de NaOH 0,1 M. **Método ELE** – o RJ foi submetido à eletrooxidação segundo Lalvani et al. (1985) (Patente nº 4.592.814 descrita por Vaughan, et al.. (1986) e adaptada na metodologia da produção de hidrogênio de Carrette et al. (2001) com apenas 0.21V. Nesse caso os valores termodinâmicos são mais favoráveis à produção de H por eletrólise

da suspensão de carvão do que da eletrólise da água (1,23V). A eletrólise foi realizada numa célula eletroquímica que consistia em 3 compartimentos (ânodo, cátodo e referência (SCE)), com um potencial de 1,2V(V vs SCE). A concentração de carvão foi mantida a 0,015 g/ml. O íon  $Fe^{2+}$  (100 mM) e  $Fe^{3+}$  (100 mM) foram adicionados à solução anódica que consistia de 40%  $H_2SO_4$  para incrementar a oxidação de carvão, conforme recomendado por Dhooze et al. (1992) e Patil et al. (2006). **Método PRESS** – a oxidação do RJ foi realizada em reator batelada automatizado, marca Parr, acoplado a um termopar, agitador, manômetro e condensador. A 2g de RJ, foram adicionados 100 mL de solução de NaOH 0.5M + HCl 0.5M +  $HNO_3$  0.05 M, e a reação ocorreu durante 5h a 200°C e 18 bar de pressão. Na otimização deste processo, avaliou-se o efeito das variáveis independentes: Tempo de reação(t) e concentração do oxidante. **Neutralização. Extração e fracionamento dos AH** - a extração do AH foi baseada na metodologia de SWIFT et al., 1996. Após a oxidação do RJ pelos três métodos, a amostra foi transferida para erlenmeyer de 500ml, lavada 3 vezes com água destilada e depois a suspensão foi centrifugada a 5500 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi descartado e o sólido foi alcalinizado com 40ml de NaOH 1 M até pH 10 sob agitação durante 4h. Este extrato (substância húmica (SH)) foi separado por centrifugação (10min a 5500rpm) e transferido para um erlenmeyer de 1000 mL. Repetiu-se a extração alcalina 10 vezes e a seguir o extrato alcalino foi acidificado com HCl 6 M até pH 2. A suspensão foi deixada em repouso por 12 h e o sobrenadante, AF-like, foi separado do precipitado, AH, por centrifugação. As amostras de AH foram purificadas com 25ml da solução de HF/HCl 5% (Dick et al., 2002) sob agitação durante 2 h e depois foram lavadas com água destilada, sob agitação por 20 min. Este procedimento foi repetido 3 vezes. As amostras sólidas foram dialisadas com membranas Spectra/Por em água destilada (5 sacolas por bateria), sendo a água trocada quatro vezes ao dia, até pH 6 ou para condutividade atingir condição da água deionizada. Finalmente, o AH foi congelado, liofilizado e pesado para o cálculo da eficiência de cada método. **Análise Elementar** - a composição elementar dos AH foi determinada em analisador elementar (Flash EA 1112, série CHNS-O, Thermo Electron Corporation®). O padrão de referência foi a acetanelida (C: 70,19%, H:4,15%, N: 10,19%), obtido por combustão seca no analisador elementar. A partir dos resultados, foram calculadas a relação C:N e a razão atômica H:C.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** No método PQ o parâmetro mais influente no rendimento de AH foi a concentração dos oxidantes. As condições de operação que forneceram o melhor rendimento foram: 5h de refluxo na temperatura ebulição e volume de 50 mL de  $HNO_3$  40%. O aumento na concentração de  $HNO_3$  de até 40% (v/v) aumenta o rendimento de AH até 22% (Figura 1<sup>a</sup>). A reação com  $H_2SO_4$  ou com HCl promoveu menor rendimento de AH (máximo de 20% de AH) em comparação à solução de  $HNO_3$  para todas as concentrações testadas (Figura 1<sup>a</sup>). A reação com solução de NaOH 1 M promoveu um rendimento máximo de 6% de AH. O rendimento de AF-like foi baixo (menor do que 5%) para todos os reagentes testados a 40% (Figura 1b). No método ELE, a variável mais influente foi o tempo de reação e os parâmetros de trabalho que resultaram em maior rendimento foram;  $H_2SO_4$  a 40%, temperatura de reação de 80°C, 400 mL de solução e 1,2V (V Vs SCE) no ânodo. Por esse método o rendimento de AH foi de 6% para a reação com NaOH 0,5 M durante 5 h (Figura 1 c e 1d). Este valor foi inferior ao obtido com a solução de  $H_2SO_4$  a 40%, que foi gerou 8% de AH. Com a adição de íons de  $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+2}$  a esse sistema, o rendimento de AH aumentou para 9% e 12%, respectivamente. Esses íons atuaram como catalisador na eletrooxidação (Patil et al. 2007). No método PRESS, a variável mais influente foi a concentração e os parâmetros de trabalho que produziram maior rendimento de AH foram: temperatura de 200°C a 18bar durante 5 h. O rendimento de AH foi de 4% para a solução de HCl 0.5 M (Figura 1e), que é inferior ao obtido com a solução de NaOH 0.1M de 13% de AH. Considerando-se os mesmos parâmetros, testou-se a obtenção de AH com a solução  $HNO_3$  0.01 e 0.05 M, obtendo-se 3,7 e 4,5% de AH respectivamente (Figura 1f). Estes resultados indicam que a pressão atuou como catalisador. Em ausência de alta pressão nessa mesma concentração ( $HNO_3$  0.05 M) obteve-se 1% AH (Figura 1g). Por outro lado, a comparação das eficiências médias na produção de AH pelos métodos PQ (18%), ELE (12%) e PRESS (9%) mostraram eficiência superior ao 100% de AH em relação à extração com NaOH 0.5M sem pré-tratamento (Figura 1h). A composição elementar dos AH obtidos consta na tabela 1. Os teores de C variaram entre 55 e 33% e os de N entre 2 e 4 %. A relação C:N variou entre 14 e 28 e apenas o AH-PQ apresentou valor semelhante a de AH de solos. A razão atômica H:C variou entre 0,73 e 0,88, que são valores inferiores aos usualmente observados em solos, indicando maior aromaticidade.

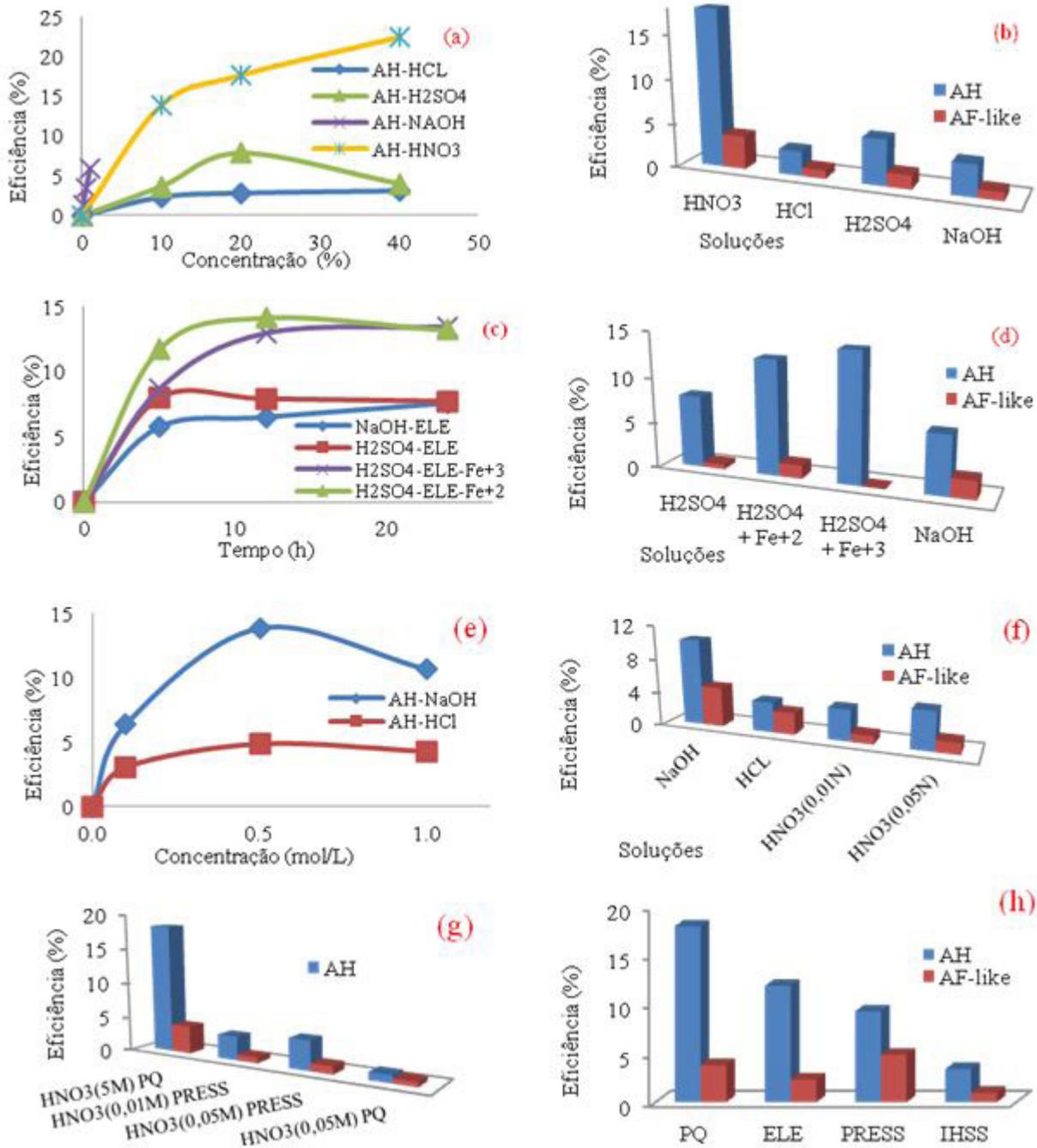


Figura 1. Rendimento de AH e AF -Like obtido nos diferentes métodos

Tabela 1. Composição elemental e relação C:N e razão atômica H:C do RJ e dos AH obtidos pelos métodos PQ, ELE e PRESS (média,  $\pm$  desvio padrão, n=4)

Métodos	C H N			C:N	H:C
	%				
AH-PQ	55,22 $\pm$ 6,21	3,38 $\pm$ 0,54	3,96 $\pm$ 0,64	13,9 $\pm$ 0,21	0,73 $\pm$ 0,11
AH-ELE	56,78 $\pm$ 6,72	4,15 $\pm$ 0,96	2,05 $\pm$ 0,53	28,4 $\pm$ 0,15	0,88 $\pm$ 0,04
AH-PRESS	62,62 $\pm$ 3,34	4,3 $\pm$ 0,99	2,8 $\pm$ 0,14	22,4 $\pm$ 0,27	0,82 $\pm$ 0,06
RJ	16,53 $\pm$ 1,22	1,8 $\pm$ 0,42	0,6 $\pm$ 0,09	27,6 $\pm$ 0,037	1,31 $\pm$ 0,08

**CONCLUSÃO:** A oxidação prévia do rejeito de carvão para obtenção de AH se mostrou eficiente em aumentar o rendimento de AH em comparação ao rendimento obtido sem tratamento prévio. O método químico que emprega  $\text{HNO}_3$  40% PQ- $\text{HNO}_3$  apresentou maior eficiência (20,18% de AH) em relação aos demais métodos, com os parâmetros otimizados. Conclui-se que a concentração e a temperatura influenciaram significativamente na produção do AH. Os resultados obtidos com o método PRESS indicaram que a pressão teve influência significativa na produção de AH para todos os reagentes empregados (NaOH, HCL e  $\text{HNO}_3$ ). Quando o reagente foi  $\text{HNO}_3$  0,05M, obteve-se uma eficiência de 4,19% de AH sob pressão de 18 bar (PRESS) e de 1,05% de AH em pressão atmosférica (1bar) e na temperatura de ebulição (PQ). O método ELE apresentou uma eficiência de 11,97% e superior ao produzido pelo método PQ (7,1%), na produção de AH, com a mesma solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ao adicionar íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ , aumentou-se significativamente a eficiência da produção de AH em relação aos demais métodos (PQ e PRESS). Os AH obtidos foram em geral mais aromáticos e menos nitrogenados do que AH de solos, com exceção do AH-PQ obtido com  $\text{HNO}_3$  40 % em que a relação C:N foi comparável a de AH de solos

## REFERÊNCIAS

- CARRETTE, L.; FRIEDRICH, K. A.; STIMMING, U., "Fuel Cells-Fundamentals and Applications", **Fuel Cells**. 2001, v. 1(1), p. 5-39.
- COUGHLIN R. W, FAROOQUE M., Consideration of electrodes and electrolytes for electrochemical gasification of coal by anodic oxidation, **J Appl Electrochem**, 1980, v. 10(6), p. 729-740.
- DICK, D. P; MANGRICH, A. S.; MENEZES, S. M. C.; PEREIRA, B. F., Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two south brazilian coals of different ranks. **J.Braz. Chem. Soc**, 2002, v. 13, n.2, p. 177-182.
- DHOOGHE P. M, SYILWELL D. E, PARK S. M. Electrochemical studies of coal slurry oxidation mechanisms. **J Electrochem Soc**, 1982, v. 129(10) p. 1719-1724.
- LALVANI S, MILAN, P, COUGHLIN, Electrochemical oxidation of lignite in basic, 1986, 65.
- MURPHY O, J., BOCKRIS J O, LATER D W. Products found in the anodic oxidation of coal, **International Journal of Hydrogen Energy**, 1985, v. 10 (7-8) p. 453-474.
- MARI L. C., ET AL., Impactos no solo provocados pela mineração e depósito de rejeitos de carvão mineral, *Revista de Ciências Agroveterinárias*. Lages, 2010, v.9, n.2, p. 198-205.
- PATIL, P.; DE ABREU, Y.; BOTTE, G.G. Electrooxidation of Coal Slurries on Different Electrode Materials. **J. Power Sources** 2006, v. 158, p. 368-377.
- SANTIAGO ET AL., Humic substances increase the effectiveness of iron sulfate and vivianite preventing iron chlorosis in White lupin. **Biol Fertil Soils**, 2008, v.44, p. 875-883.
- SWIFT, R.S., Organic matter characterization. In: SPARKS, D., ed. *Methods of soil analysis. Part 3: Chemical methods*. Madison, SSSA, 1996, p.1011-1069.
- TREMBLAY, L., GAGNÉ, J.P., Distribution and biogeochemistry of sedimentary humic substances in the St. Lawrence Estuary and the Saguenay Fjord, Québec. **Organic Geochemistry**, 2007, v.38, p.682-699.
- TROMPOWSKY, P. M. ET AL., Characterization of humic like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Organic Geochemistry**, 2005, v. 36, p.1480-1489.
- VAUGHAN R. J., Electrochemical Synthesis of Humic Acid and other partially oxidized Carbonaceous Materials, 1986, **patente n. 4,592,814**.

## EFEITO DA BIOCARVÃO APÓS SEIS ANOS DE CULTIVO DE SOJA (*Glycine max* L.) NA BIOMASSA MICROBIANA DO SOLO, EM CERRADO

JANNE LOUIZE SOUSA SANTOS<sup>1</sup>, BEATA EMOKE MADARI<sup>2</sup>, SIU MUI TSAI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Doutoranda em Agronomia (Solo e Água), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, agroize@gmail.com; <sup>2</sup>Engenheira agrônoma, Ph.D. em Ciência do solo, pesquisadora da Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; <sup>3</sup>Engenheira agrônoma, Ph.D. em Ciência do solo, professora no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), USP, Piracicaba, SP, tsai@cena.usp.br

**RESUMO:** A aplicação do biocarvão no solo pode melhorar as propriedades biológicas do solo, dentre elas a biomassa microbiana, que exerce importante papel no solo, pois atua principalmente na decomposição e na ciclagem dos nutrientes. O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de diferentes doses de biocarvão (2; 4; 8 e 16 Mg ha<sup>-1</sup>), após seis anos de cultivo de soja (*Glycine max* L.), sobre a biomassa microbiana do solo. Observou-se que o carbono da biomassa microbiana aumentou até a dose de 4 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão aplicada, se estabilizando nos mesmo patamares nas doses superiores. Por outro lado, um indicador de estabilidade do C do solo, o quociente metabólico (qCO<sub>2</sub>) não apresentou diferenças significativa em relação ao tratamento testemunha.

**PALAVRAS-CHAVE:** respiração basal, carvão, quociente metabólico.

**INTRODUÇÃO:** O carvão vegetal é um material relativamente inerte no solo, e de alta estabilidade. Contudo, devido a sua elevada área de superfície, ele interage com outros componentes do solo. Esse comportamento faz dele um bom condicionador, melhorando as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo (Madari et al., 2004). O processo de produção do biocarvão é conhecido como pirólise e resulta em um material muito estável e rico em carbono, sendo não somente capaz de melhorar as propriedades físicas e químicas do solo, e (recentemente) a produtividade, mas também aumentar em grande quantidade e por longo período de tempo o estoque de carbono do solo (Kookana et al., 2011). Biocarvão constitui um refúgio de colonização de fungos e de bactérias e altera a atividade de outros micro-organismos presentes no solo (Warnock et al., 2007). Mudanças na composição da comunidade microbiana induzida pelo uso do biocarvão no solo não só

afeta o ciclo de nutrientes e crescimento da planta, mas também o ciclo da matéria orgânica do solo (Liang et al., 2010). A biomassa microbiana do solo (BMS) é definida como a parte da matéria orgânica do solo, incluindo bactérias, actinomicetos, fungos, protozoários, algas e microfauna, excluindo-se raízes de plantas e animais do solo maiores do que 5x10<sup>3</sup> μm<sup>3</sup> (Jenkinson & Ladd, 1981). Dentre as características biológicas do solo a biomassa microbiana exerce importante papel, pois atua principalmente na decomposição e na ciclagem dos nutrientes e, por isso, é considerada um excelente indicador biológico da qualidade do solo (Doran & Linn 1994). Dentro desse contexto o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de diferentes doses de biocarvão sobre a biomassa microbiana do solo, no sexto ano de cultivo de soja (*Glycine max* L.).

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento de campo foi instalado em Nova Xavantina, Mato Grosso, no bioma Cerrado, em setembro de 2006 (14° 35' 36" de latitude e 52° 24' 04" de longitude e altitude de 310 m). O solo foi classificado como Latossolo Amarelo distrófico (LAd, Embrapa, 2006), textura Franco Argilo Arenosa. Antes da implantação a área do experimento foi utilizada para produção de soja (*Glycine max*, L.) por vários anos em plantio direto, seguindo sucessão soja – pousio. O delineamento experimental utilizado foi o de blocos ao acaso e os tratamentos consistiram de quatro doses de carvão vegetal como fonte de carbono pirogênico (2; 4; 8 e 16 Mg ha<sup>-1</sup>) e a testemunha (0 kg ha<sup>-1</sup>). Cada parcela foi composta por nove linhas da cultura com 10 m de comprimento, totalizando 40,50 m<sup>2</sup>, sendo a área útil para as avaliações, os 25,20 m<sup>2</sup> centrais. O carvão vegetal foi aplicado ao solo uma única vez (safra 2006/2007) incorporando a uma

profundidade de 0-15 cm, dois meses antes da semeadura da cultura da soja. Em 2012, após seis anos de cultivo na área, na época do florescimento da soja (fevereiro), foram realizadas coletas de solo, na profundidade de 0-10 cm, onde amostras compostas foram encaminhadas para câmara fria a 4°C, para posterior análise da biomassa microbiana do solo. O carbono da biomassa microbiana foi determinado pelo método da fumigação-extração (Vance et al., 1987) e o nitrogênio da biomassa microbiana foi analisado de acordo com Joergensen & Brookes (1987). A respiração basal foi estimada pela liberação de CO<sub>2</sub> capturado em KOH (Anderson, 1992). O quociente metabólico foi expresso pelo raio entre a respiração basal e o carbono da biomassa microbiana (Anderson and Domsch, 1993). O quociente microbiano foi determinado pelo raio entre o carbono da biomassa microbiana e o carbono orgânico total (Sparling, 1992). A matéria orgânica do solo foi determinada utilizando-se o método Walkey-Black modificado (Nelson and Sommers, 1973). Posteriormente foi feita a análise da variância dos dados, e a comparação das médias, usando o teste de Duncan a 5%, utilizando-se o programa estatístico SAS (SAS Inc. 2002).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** No sexto ano de cultivo de soja, ocorreram diferentes comportamentos da biomassa microbiana do solo, com relação às diferentes doses de biocarvão adicionado ao solo (Tabela 1). Ocorreu aumento nos valores de carbono da biomassa microbiana do solo proporcionalmente

à aplicação de biocarvão no solo, sendo a dose 8 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão, a melhor dose a ser considerada para o desenvolvimento carbono da biomassa microbiana do solo. Foi observado que a aplicação de doses de biocarvão, na dose de 16 Mg ha<sup>-1</sup> ocasionou diminuição nos valores de carbono da biomassa microbiana do solo, embora essa diferença não tenha sido significativa em relação a anterior (8Mg ha<sup>-1</sup>). Comparativamente, os valores de quociente microbiano, que é um indicador que representa a fração de C lábil do solo, também apresentaram valores maiores na dose 8 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão, sendo seu menor valor observado na testemunha, sem a adição de biocarvão. O quociente metabólico, que indica o nível de estresse da biomassa (biomassa microbiana sob estresse apresenta quocientes metabólicos mais altos, indicando maior consumo de energia) apresentou maiores valores no tratamento testemunha e coincidentemente no tratamento 4 Mg ha<sup>-1</sup>. De acordo com Kolb et al. (2008), aplicações de doses crescentes de biocarvão no solo aumentam a biomassa microbiana, assim como a respiração basal no solo. Este último resultado não foi observado nesse estudo. O que Kolb et al., (2008) sugerem é que a adição de biocarvão ao solo melhora e aumenta a atividade de micro-organismos no solo. E o que esse trabalho indica é que o biocarvão estimula a conservação do C no solo, como observado no aumento do teor do carbono da biomassa microbiana após seis anos de aplicado no solo. No entanto doses acima de 8 Mg ha<sup>-1</sup> de biocarvão diminuem esse efeito.

**Tabela 1.** Respiração basal, quociente metabólico, carbono e nitrogênio da biomassa microbiana do solo no sexto ano do experimento com diferentes doses de biocarvão aplicado ao solo.

Doses Mg.ha <sup>-1</sup>	CBM	NBM	RESP	qCO <sub>2</sub>	qMIC		MO
	mg C g <sup>-1</sup> <sub>solo seco</sub>	mg N g <sup>-1</sup> <sub>solo seco</sub>	mg CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> <sub>solo seco</sub>	C-CO <sub>2</sub> g <sup>-1</sup> <sub>CBM</sub>	mg <sub>CBM</sub>	mg <sup>-1</sup> <sub>MO</sub>	g.kg <sup>-1</sup>
0	0,34 c	0,032 a	1,03 a	2,58 a	0,013 b		30,71 a
2	0,39 b	0,029 a	0,80 a	1,97 b	0,015 ab		26,07 a
4	0,41 ab	0,042 a	1,07 a	2,59 a	0,016 ab		25,58 a
8	0,48 a	0,041 a	0,96 a	2,02 ab	0,018 a		27,63 a
16	0,45 ab	0,038 a	0,86 a	1,86 b	0,015 ab		30,08 a
CV %	12,76	30,53	21,27	16,55	14,92		14,79
F	4,17 *	1,43 ns	1,96 ns	3,68 *	2,68 *		1,25 ns

CBM (Carbono da biomassa microbiana do solo), NBM (Nitrogênio da biomassa microbiana do solo), RESP (Respiração basal), qCO<sub>2</sub> (Quociente metabólico do solo), qMIC (Quociente microbiano do solo) e MO (Matéria orgânica do solo). Médias seguidas pela mesma letra, na coluna, são estatisticamente iguais pelo teste de Duncan a 5 % de probabilidade.

**CONCLUSÕES:** O biocarvão estimulou o crescimento microbiano (carbono da biomassa microbiana) e parece favorecer os mecanismos de conservação de C solo (indicados pela redução do  $qCO_2$ ) após seis anos de aplicado no solo. No entanto doses acima de  $8 \text{ Mg}\cdot\text{ha}^{-1}$  de biocarvão diminuem esse efeito. Sugere-se que doses entre  $8$  e  $12 \text{ M ha}^{-1}$  sejam estudadas para que recomendações futuras sejam mais precisas.

**AGRADECIMENTOS:** Embrapa Arroz e Feijão; Laboratório de Biologia Celular e Molecular, CENA, USP; CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas.

## REFERÊNCIAS

- BROOKES, P.C.; LANDMAN, A.; PRUDEN, G. & JENKINSON, D.S. Chloroform fumigation and the release of soil nitrogen: a rapid extraction method to measure microbial biomass nitrogen in soil. **Soil Biology and Biochemistry**, v.17, p. 837-842, 1985.
- DORAN, J. W. & D. M. LINN. Microbial ecology of conservation management systems. In: J. L. Hatfield & B. A. Stewart (Ed.). **Soil Biology: Effects on soil quality**. **Advanced Soil Science**, p. 3-21, 1994.
- JENKINSON, D.S. & LADD, J.N. Microbial biomass in soil: measurement and turnover. In: PAUL, E.A. & LADD, J.N., eds., **Soil Biology and Biochemistry**, v.5, p. 415-471, 1981.
- JOERGENSEN, R.G.; BROOKES, P.C. 1990. Ninhydrin-reactive nitrogen measurements of microbial biomass in  $0,5 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ . **Biology and Biochemistry**, 22:1023-1027. 1987
- Kolb SE, Fermanich KJ, Dornbush ME (2009) Effect of charcoal quantity on microbial biomass and activity in temperate soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, p. 1173-1181.
- KOOKANA, R.; SARMAH, A.; VAN ZWIETEN, L.; KRULL, E.; SINGH, B. Biochar application to soil: agronomic and environmental benefits and unintended consequences. **Advances in Agronomy**, v. 112, p. 103-43, 2011.
- LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOHI, S. P.; THIES, J. E.; O'NEILL, B.; TRUJILLO, L.; GAUNT, J.; SOLOMON, D.; GROSSMAN, J.; NEVES, E. G. Black carbon affects the cycling of non-black carbon in soil. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 2, p. 206-213, 2010.
- MADARI, B. E.; SOMBROEK, W. G.; WOODS, W. I. Research on Anthropogenic Dark Earth soils. Could it be a solution for sustainable agricultural development in the Amazon. **Amazonian Dark Earths: Explorations in Space and Time**, p. 170-181, 2004.
- Nelson, D.W. and L.E. Sommers,. Deterination of total N in plant material. **Agronomy Journal**, v. 65, p. 109-112,1973.
- SAS – **Statistical Analysis System**, SAS User`s guide: Statistical, ver. 8. Cary: SAS Institute Inc. 1999.
- VANCE, E.D., BROOKES, P.C. & JENKINSON, D.S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 19, p.703-707, 1987.
- WARNOCK, D. D.; LEHMANN, J.; KUYPER, T. W.; RILLIG, M. C. Mycorrhizal responses to biochar in soil–concepts and mechanisms. **Plant and soil**, v. 300, n. 1, p. 9-20, 2007.

## ANÁLISE FUNCIONAL DAS COMUNIDADES DO DOMÍNIO BACTERIA EM SOLOS DE TERRA PRETA DA AMAZÔNIA DA REGIÃO DE IRANDUBA-AM

JOÃO AUGUSTO CRUZ LOPES<sup>1</sup>, PAULA CRUZ LOPES<sup>2</sup>, FERNANDA MANCINI NAKAMURA<sup>3</sup>, ROSINEIDE CARDOSO DE SOUZA<sup>4</sup>, SIU MUI TSAI<sup>5</sup>.

<sup>1</sup>Graduando em Ciências Biológicas, bolsista CNPq, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP, jaolopes\_a@hotmail.com; <sup>2</sup>Graduanda em Ciências Biológicas, bolsista USP, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP, paulacruzlopes@hotmail.com; <sup>3</sup>Bióloga, Mestranda, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP, fnakamura@cena.usp.br; <sup>4</sup>Bióloga, Mestranda, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, SP e INPA-AM, rosineide.souza@gmail.com; <sup>5</sup>Eng. Agrônoma, Prof. Titular, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba- SP, tsai@cena.usp.br

**RESUMO:** Devido aos altos teores de húmus e matéria orgânica queimada (carvão), os solos de Terra Preta da Amazônia (TPA) apresentam uma dinâmica diferente de outros solos, com hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos em grandes quantidades. O estudo das comunidades bacterianas desses locais é de interesse na busca por revelações da alta fertilidade destes solos e de que modo o carvão presente influencia a relação planta-solo-microrganismo. Diversos estudos já avaliaram genes de interesse, como *bph* e  $\alpha$ -ARHDs, porém o gene *alk* ainda não foi explorado neste ambiente. Portanto, este estudo teve como objetivo acessar as estruturas das comunidades do domínio *Bacteria* em amostras de solos de TPA e de fragmentos de carvão em cinco sítios de TPA, utilizando as técnicas moleculares de T-RFLP (*Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism*) e PCR quantitativo (qPCR) para estimar a abundância de gene *alk*, a fim de se obter uma comparação dos dois ambientes, solo e fragmentos de carvão. Os resultados obtidos revelaram que as estruturas das comunidades bacterianas em solos de TPA são distintas dos solos de origem, identificados como solos adjacentes (ADJ), nos diferentes sítios estudados sob capoeira denotando influências físico-químicas dos solos de origem.

**PALAVRAS-CHAVE:** T-RFLP, qPCR, gene *alk*

**INTRODUÇÃO:** Os solos de Terra Preta da Amazônia (TPA) são amplamente conhecidos pelos altos teores de matéria orgânica e fragmentos de carvão vegetal (biochar) pré-Colombiano que originaram manchas de um solo fértil e de alta diversidade microbiana em meio aos solos pobres da Amazônia. Por estas características, tais solos vêm sendo estudados no intuito de entender seus compartimentos e levar tais características a outros solos inférteis. Inúmeros trabalhos indicam a participação do carvão no desenvolvimento vegetal, porém seu real papel no solo ainda não foi bem elucidado. Uma hipótese é o *biochar* ser um micro-habi-

tat para microrganismos de importância aos ciclos biogeoquímicos do solo e à interação planta-solo-microrganismo. O objetivo do presente estudo foi avaliar a diversidade das comunidades bacterianas em solos de TPA em comparação com os fragmentos de carvão puro utilizando a técnica de T-RFLP para o gene 16S rRNA de *Bacteria* pelas enzimas *HhaI* e *MspI* e quantificações do gene *alk*.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O presente trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Biologia Celular e Molecular do Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo, CENA/USP, Piracicaba-SP. Para a realização do estudo, foram escolhidas cinco áreas com TPA localizadas no município do Iranduba-AM: Laquinho (L), Barroso (Bar), Lago Grande (LG) Açutuba (Açu) e Hatahara (Hat). Em todas as áreas sob cobertura de capoeira foram coletados amostras de solos de TPA e um solo adjacente a todas as áreas de TPA. Amostras de solos foram coletadas em pontos demarcados nas áreas com TPA, em campanha de campo realizada durante o ano de 2012. Os pontos de coleta foram georeferenciados e foram demarcados três pontos por mancha de TPA sob capoeira com distância de 15m entre si e 3 subpontos distantes 2m de entre si. As amostras de solos foram encaminhadas ao laboratório sob refrigeração, e mantidos em freezer a -20°C. Fragmentos de carvão foram segregados sob lupa à partir de amostras de TPA com o auxílio de pinça de ponta fina esterilizada. A segregação do carvão foi feita em triplicata para cada sítio utilizando um cooler para manutenção dos fragmentos de carvão selecionados e mantidos sob baixa temperatura. As amostras de solo e de carvão de 250mg cada amostra foram, então, destinadas à extração de DNA genômico utilizando-se do Kit PowerLyzer DNA Isolation (MOBio). Em seguida, os DNAs foram amplificados por PCR convencional com a utilização dos *primers* FD1 e RD1 (Weisberg et al., 1991), universais para o grupo *Bacteria*. Após a visualização dos resultados

da amplificação em gel de agarose 1%, as amostras foram purificadas para então serem utilizadas na reação de restrição. Utilizou-se duas enzimas de restrição, a *HhaI* e a *MspI*. A determinação do comprimento dos fragmentos terminais de restrição foi feita através do sequenciador automático ABI 3130 (Applied Biosystems). Para a análise de fragmentos no sequenciador, o produto de digestão purificado foi ressuscitado com formamida HiDi e com o padrão de comprimento GeneScan ROX 500 (Applied Biosystems). Os arquivos gerados pelo Data Collection, foram analisados com o programa Peak Scanner 1.0 (Applied Biosystems) para determinação do comprimento dos fragmentos terminais de restrição (T-RFs) através de comparação com os fragmentos do padrão de comprimento. Os dados foram exportados em uma matriz para o programa Excel (Microsoft), sendo convertidos em uma matriz onde cada coluna representa uma amostra e cada linha representa um tamanho de T-RF específico. A avaliação dos T-RFs foi realizada pela análise em escala multidimensional (*multidimensional scaling*, MDS), utilizando o coeficiente de similaridade de Bray-Curtis com o programa Primer 6 (Plymouth Marine Laboratory, PrimerE, Reino Unido). Foi realizada análise de similaridade (ANOSIM) para determinar diferenças estatísticas entre as amostras estudadas (CLARKE, 1993). Posteriormente serão realizadas quantificações por qPCR dos genes 16S rRNA de *Bacteria* e do gene *alk*, que codifica para enzima que degrada alcanos.

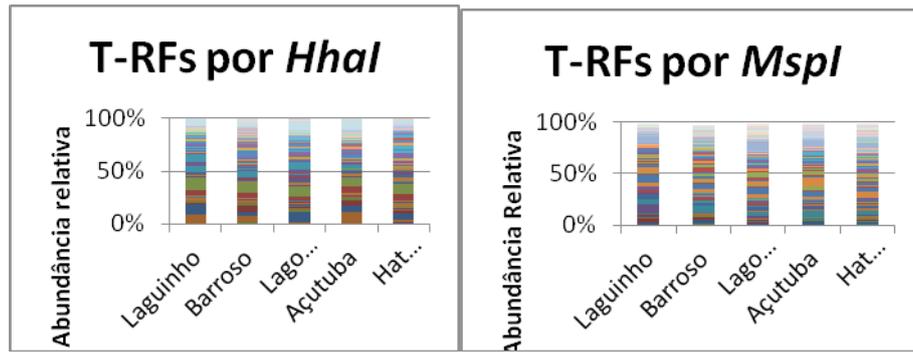
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** No presente estudo foram analisadas algumas propriedades químicas dos solos de Terra Preta da Amazônia (TPA) e do solo adjacente (ADJ) que podem ser visualizados na Tabela 1. Com base na caracterização dos atributos químicos do solo os resultados indicaram al-

tos teores de Ca, P e Mg, e elevados valores de CTC, pH, SB e M.O em amostras de solos TPA das áreas do Barroso, Lago grande, Açutuba e Hatahara quando comparados ao solo adjacente (Latossolo) e a área do Laguinho (TPA) sendo que, este último apresenta uma área bastante perturbada pelo manejo agrícola. Contudo os solos de TPA apresentam uma alta fertilidade, o que pode caracterizar como uma fonte de germoplasma microbiano (Tsai et al., 2003). Com a análise visual dos eletroferogramas das enzimas *HhaI* e *MspI* (Figura 1) e das abundâncias relativas do fragmentos identificados (Gráfico 1), percebe-se uma nítida diferença em quantidade de T-RFs entre as diferentes áreas de TPA com a mesma formação vegetal, a capoeira. Em adição, através das duas enzimas utilizadas é possível ver picos exclusivos em cada sítio, indicando a existência de grupos bacterianos distintos. Apesar disso, as amostras de TPA em diferentes locais e formas de manejo, apresentam certa similaridade em relação às comunidades bacterianas como observado nos Gráficos 2 e 3. O índice de Pielou (J') (Pielou, 2000) apresentado na Tabela 2, revelou que todas as amostras apresentam boa equitabilidade, o que garante confiabilidade e robustez às análises. No entanto, pela análise visual do Gráfico 2 pode-se concluir que a enzima *MspI* foi capaz de representar melhor a comunidade bacteriana dos solos estudados. Na visualização das análises químicas e físicas das cinco manchas de TPA e de uma área de solo adjacente, percebe-se nítida diferença dos tipos de solos pela origem (ADJ) de solo e influências ambientais diferentes, o que acarretou em densidades diferentes entre os solos, que afetam na aeração e umidade, e nos teores de nutrientes. São características que acabam por influenciar diferentemente nas comunidades bacterianas (MORALES, 2010).

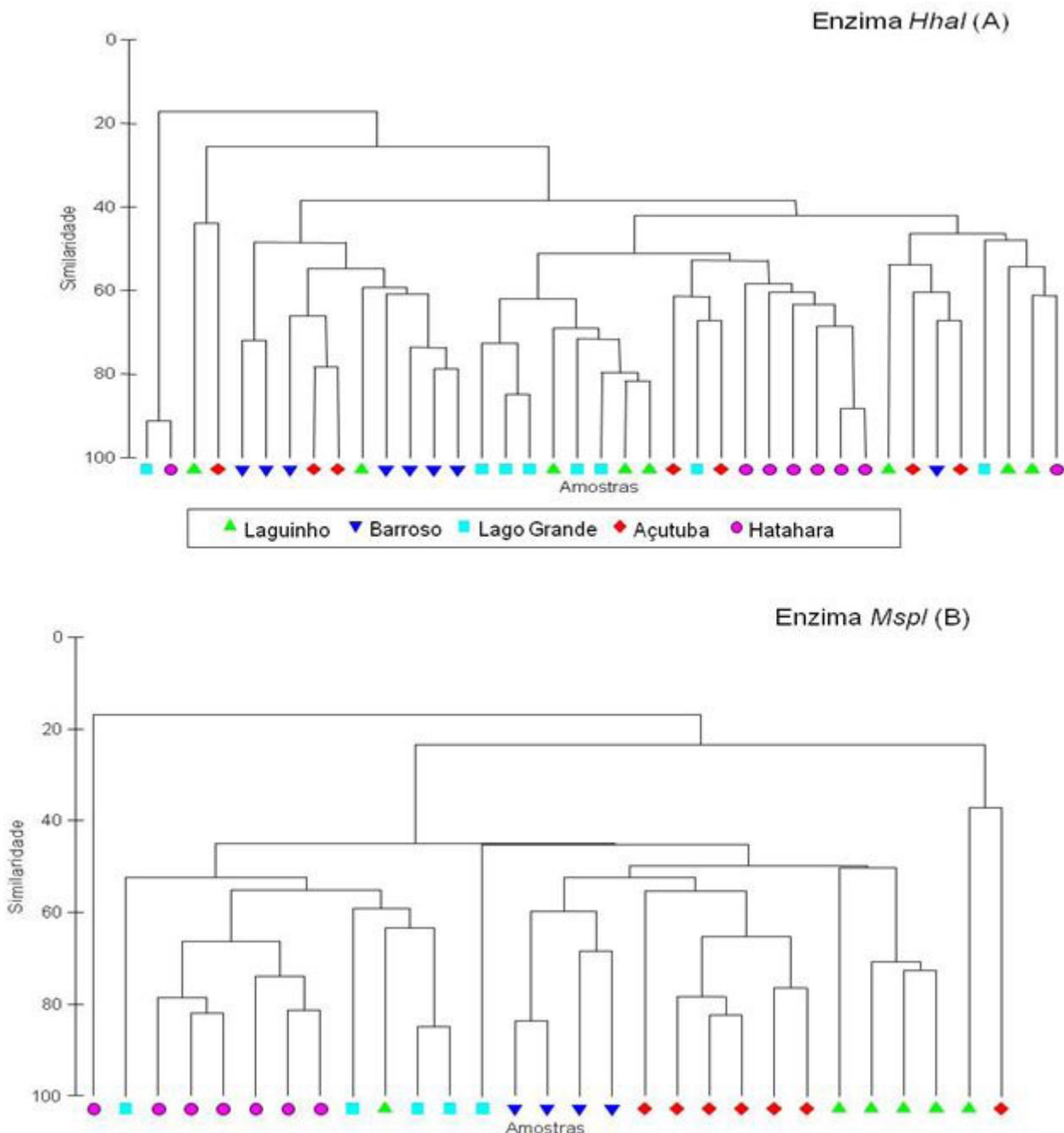
**Tabela 1.** Atributos químicos e físicos dos solos de Terra Preta de Índio das cinco áreas e da adjacente.

Área	pH H <sub>2</sub> O	P	K	Ca	Mg	Al	H+Al	SB	CTC	M.O g/kg	Classe textura	Dp g/cm <sup>3</sup>	Ds g/cm <sup>3</sup>	Pt cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>
Laguinho	5,3	53	0,4	41	10	3	35	51,2	87	29	Média arenosa	2,587	1,33	0,4977
Barroso	5,2	751	0,5	48	9	4,5	52	54,7	127,3	41	Média arenosa	2,564	1,29	0,5017
Lago Grande	5,7	927	0,6	128	16	<1	51	145,3	196	53	Argilosa	2,496	0,93	0,6290
Açutuba	5,6	294	1,2	74	10	6	49	84,4	133,3	40	Média arenosa	2,530	1,17	0,5203
Hatahara	6,3	927	2,8	166	21	<1	27	187,5	213,9	61	Argilosa	2,523	1,10	0,5598
<b>Adjacente</b>	<b>3,9</b>	<b>4</b>	<b>0,4</b>	<b>5</b>	<b>1</b>	<b>24</b>	<b>55</b>	<b>2,5</b>	<b>61,1</b>	<b>32</b>	<b>Média argilosa</b>	<b>2,632</b>	<b>1,29</b>	<b>0,5053</b>

P (mg.Kg-1); K, Ca, Mg, Al, H+Al, SB, CTC (mmolc Kg-1); V e m (%). SB: Soma de bases trocáveis; CTC: Capacidade de troca de cátions. Classe de textura: Argila (c/ dispersante) até 149 g/kg = arenosa (ar); de 150 a 249 g/kg = média arenosa (md-ar); de 250 a 349 g/kg = média argilosa (md-arg); de 350 a 599 g/kg = argilosa (arg); de 600 g/kg ou superior - muito argilosa (m-arg). Densidade real (Dr) = Dens. partículas (Dp) - picnometro; Densidade aparente (Da) = Dens. do solo (Ds) - anel volumétrico; Pt = porosidade total.



**Gráfico 1.** Abundância relativa dos T-RFs das comunidades de Bactéria dos cinco solos dos sítios de Terra Preta de Índio. Os fragmentos possuem abundância relativa > 1% e foram obtidos pela clivagem por *HhaI* e *MspI*.

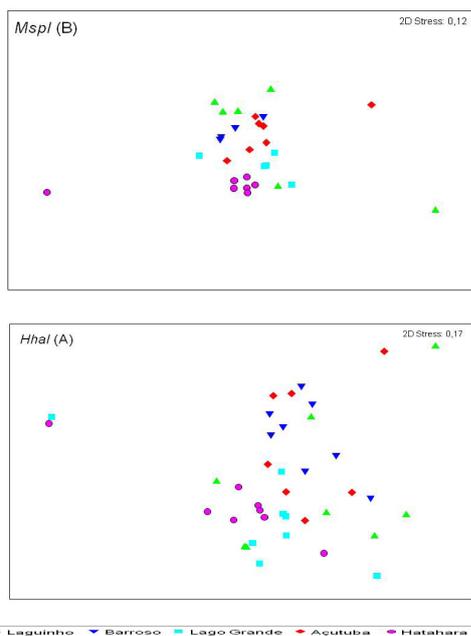


**Gráfico 2.** Grau de similaridade entre as amostras de solo de Terra Preta da Amazônia obtidos através da clivagem de *HhaI* (A) e *MspI* (B), a partir da análise de CLUSTER no programa *Primer6* (Plymouth Marine Laboratory, PrimerE, Reino Unido).

**Tabela 2.** Equitabilidade<sup>a</sup> das amostras obtidas no T-RFLP dos solos sem carvão.

Ambiente	Hhal	MspI
Laguinho	0,8689	0,9
Barroso	0,9051	0,8916
Lago Grande	0,8997	0,9311
Costa do Açutuba	0,888	0,9292
Hatahara	0,9085	0,9267

<sup>a</sup>Índice de Pielou, quanto mais próximo de 1, maior a equitabilidade das amostras.



**Gráfico 3.** Grau de similaridade entre as comunidades bacterianas de diferentes locais e manejo do solo de Terra Preta da Amazônia obtidos através da clivagem de *Hhal* (A) e *MspI* (B), a partir da análise de MDS no programa *Primer6* (Plymouth Marine Laboratory, PrimerE, Reino Unido).

**CONCLUSÕES:** O emprego da técnica molecular de T-RFLP revelou que a ação antropogênica nos diferentes ambientes estudados tem efeito sobre as estruturas das comunidades bacterianas, uma vez que tais áreas já foram manejadas diferentemente e hoje há a capoeira. Tais resultados revelaram que as estruturas das comunidades bacterianas em amostras de solos de TPA apresentaram-se diferentes entre essas réplicas verdadeiras, denotando a influência das características físicas e químicas em decorrência

das origens e pressões ambientais únicas a cada uma das manchas de TPA analisadas. TPAs das áreas de Hatahara e Lago Grande estão agrupados mais distintamente de Laguinho, Costa do Açutuba e Barroso, sendo esses últimos mais utilizados para produção hortícola. Estes resultados sugerem possibilidade de caracterizar as comunidades bacterianas contrastantes em amostras de solo e carvão pela técnica de T-RFLP, assim como caracterizar o gene *alk* pela técnica de qPCR e posterior construção de biblioteca deste gene e análises filogenéticas.

**AGRADECIMENTOS:** Apoios financeiros FAPESP (2011/50914-3) e CNPq (Proc. 485801/2011-6; 304713/2010-4)

## REFERÊNCIAS

CLARKE, K.R. Non-parametric multivariate analysis of changes in community structure. **Australian Journal of Ecology**, Canberra, v. 18, p. 117-143, 1993.

MORALES, M.M. Efeito do biocarvão sobre o comportamento da matéria orgânica e do fósforo em solo degradado. Tese (Doutorado) - **Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP, Botucatu, SP.** p. 1-5, 2010.

PIELOU E.C. The interpretation of ecological data – a primer on classification and ordination. **New York: John Wiley & Sons**, 263p, 2000.

TSAI, S.M.; CANNAVAN, F.S.; SILVA JUNIOR, J.P.; CHAVES, M.G.; PASSIANOTO, C.C.; BORGES, C.P. Diversidade bacteriana em terra preta de índio baseada em sequenciamento do gene 16S rRNA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, v.29, 2003, Ribeirão Preto. **Anais...** Ribeirão Preto: SBCS, 2003. 1 CD-ROM.

WEISBURG, W.G.; BARNES S.M.; PELLETIER D.A.; LANE D.J. 16S Ribosomal DNA Amplification for Phylogenetic Study. **Journal of Bacteriology**, p.697-703, 1991.

## MUDANÇAS NA FERTILIDADE DE UM LATOSSOLO DE CERRADO E NA PRODUTIVIDADE DE FEIJOEIRO COMUM IRRIGADO PELO USO DE BIOMASSA CARBONIZADA

MELLISSA ANANIAS SOLER DA SILVA<sup>1</sup>, BEÁTA EMÖKE MADARI<sup>2</sup>, MÁRCIA THAIS DE MELO CARVALHO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, mellissa.soler@embrapa.br; <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, beata.madari@embrapa.br; <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Pesquisadora, Embrapa Arroz e Feijão, Santo Antônio de Goiás, GO, marcia.carvalho@embrapa.br

**RESUMO:** Para manutenção da produtividade agrícola em solos tropicais são necessárias aplicações de elevadas quantidades de calcário e fertilizantes minerais. O sistema de produção de feijoeiro comum irrigado demanda uso intensivo de água e de N mineral (cerca de 245 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) para manter produtividades em torno de 3,5 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>. Práticas de manejo que visem à adição e fixação de C ao solo, melhorando sua qualidade química e física, podem diminuir a demanda por recursos externos para manter a produtividade de grãos. Por fixar C no solo e melhorar sua fertilidade, a biomassa carbonizada ou *biocarvão*, pode ser uma opção sustentável para manter e aumentar a produção de grãos com menor uso de recursos naturais e fertilizantes sintéticos. Biocarvão é um material obtido a partir da transformação da biomassa vegetal em carvão por combustão parcial em ambiente deficiente em oxigênio. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do biocarvão sobre as propriedades químicas do solo e a produtividade do feijoeiro comum irrigado em uma única safra conduzida imediatamente após a incorporação de biocarvão ao solo. Esse material foi incorporado na camada 0-20 cm em um Latossolo Vermelho no município de Santo Antônio de Goiás, GO, bioma Cerrado, em junho de 2009. O feijoeiro foi semeado sobre tratamentos oriundos da combinação entre 4 doses de N (0, 30, 60 e 90 kg ha<sup>-1</sup>), e 4 doses de biocarvão (0, 8, 16 e 32 Mg ha<sup>-1</sup>). O uso do biocarvão aumentou o pH, apresentou efeito positivo sobre a MOS, Ca, CT e K e, efeito negativo sobre a disponibilidade de Al do solo. A interação entre biocarvão e fertilizante nitrogenado aumentou a produção de massa seca. O fertilizante nitrogenado mineral foi o fator mais importante na produtividade de grãos de feijoeiro no primeiro ano da aplicação. O biocarvão favoreceu o aumento significativo dos teores de Cu, Fe, P e Mn nos grãos de feijão.

**PALAVRAS-CHAVE:** Nitrogênio, C pirogênico, biochar, propriedades químicas do solo.

**INTRODUÇÃO:** Os Latossolos do cerrado brasileiro são, em geral, altamente intemperizados, com baixa fertilidade, baixos teores de matéria orgânica e elevados níveis de acidez. Na manutenção de sua fertilidade para o cultivo agrícola são necessárias, anualmente, aplicações de elevadas quantidades de calcário e fertilizante minerais. Os fertilizantes contendo nitrogênio sofrem transformações que podem modificar a disponibilidade de nitrato e amônio no solo e a produção de óxido nitroso em função do tipo de manejo, cultura e clima da região, o que pode causar a poluição ambiental quando da saída de N do sistema solo:cultura (Webb et al. 2000). Porém, a atividade agrícola pode também ser um reservatório de carbono por meio do sequestro de carbono na biomassa de plantas/micro-organismos e na matéria orgânica do solo (Johnson et al. 2007). Nesse sentido, o uso do carbono pirogênico ou biocarvão vem sendo explorado como opção tanto para melhorar a fertilidade do solo e aumentar a produtividade das culturas quanto para fixar carbono no solo. O biocarvão mais disponível no Brasil seria o resíduo (pedaços menores que 8 mm) da produção de carvão vegetal a partir de florestas plantadas de eucalipto. Esse biocarvão é composto basicamente por C, H e N, com uma estrutura aromática rica em grupos C-aryl, sendo altamente estável no solo (Madari et al. 2010, Petter et al. 2012). O uso de biocarvão como condicionador de solo nas culturas agrícolas comerciais poderia representar parte significativa no esforço em reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>. O uso de biocarvão como condicionador de solo nesse sistema poderia aumentar o uso eficiente de água e nitrogênio mineral mantendo sua alta produtividade de grãos. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da aplicação de biocarvão sobre as propriedades químicas do solo e sobre a produtividade do feijoeiro comum irrigado em um Latossolo Vermelho distrófico no Cerrado.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido no município de Santo Antônio de Goiás, GO, na Fazenda Capivara, da Embrapa Arroz e Feijão, no bioma Cerrado. A localização geodésica é 16°28'00" S e 49°17'00" W Gr, e 823 m de altitude, em um Latossolo Vermelho distrófico, com textura (g kg<sup>-1</sup>): argila (574), silte (100), e areia (326). O clima da região é do tipo Aw. A área experimental vinha sendo conduzida com um sistema de plantio direto com feijoeiro irrigado (*Phaseolus vulgaris* L.) cv. Pérola no inverno, sucedido por milho (*Zea mays*) + braquiária (*Urochloa ruziziensis*) no verão há 6 anos. O biocarvão, um resíduo de carvão vegetal de *Eucalyptus* sp., foi moído para passar em peneira de 2 mm, espalhado manualmente sobre o solo e incorporado na camada de 0-20 cm com o uso de grade aradora antes da semeadura do feijão. Os tratamentos avaliados são: 4 doses de N (0, 30, 60 e 90 kg ha<sup>-1</sup>), e 4 doses de biocarvão (0, 8, 16 e 32 Mg ha<sup>-1</sup>), com 4 repetições em parcelas de 32 m<sup>2</sup>. A composição elementar do biocarvão é a seguinte: N: 9,6 g kg<sup>-1</sup>; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 1,0 g kg<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>O: 8,0 g kg<sup>-1</sup>; Ca: 16 g kg<sup>-1</sup>; Mg: 2,8 g kg<sup>-1</sup>; S: 1,0 g kg<sup>-1</sup>; Cu: 10 mg kg<sup>-1</sup>; Fe: 7200 mg kg<sup>-1</sup>; Mn: 240 mg kg<sup>-1</sup>; Zn: 20 mg kg<sup>-1</sup>; Mo: 10 mg kg<sup>-1</sup>; Co: 10 mg kg<sup>-1</sup>; B: 20 mg kg<sup>-1</sup>; CO: 35%; umidade: 75 g kg<sup>-1</sup>; material mineral: 205 g kg<sup>-1</sup> e relação C:N: 43,5. A adubação de plantio foi realizada com a aplicação de 100 kg ha<sup>-1</sup> da fórmula de NPK 5-15-20 para todos os tratamentos. O N restante foi fornecido na forma de ureia, em cobertura aos 25 dias após o plantio. A coleta de solo para análise das propriedades químicas foi realizada antes da instalação do experimento verificando-se a seguinte composição: pH: 5,13; P: 10,43 mg dm<sup>-3</sup>; K: 0,24 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Ca: 1,59 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Mg: 0,58 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; Al: 0,17 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; H + Al: 4,82 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; V: 33,34%; CTC 7,23 cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>; MOS: 20 g dm<sup>-3</sup>; Fe: 60,33 mg dm<sup>-3</sup>; Mn: 9,67 mg dm<sup>-3</sup>; Zn: 11,43 mg dm<sup>-3</sup>; Cu: 1,80 mg dm<sup>-3</sup>. As seguintes propriedades químicas do solo foram avaliadas no presente estudo: pH (Embrapa 2009); Fósforo foi determinado pelo método colorimétrico (Embrapa 2009), Cálcio e Mg foram determinados por espectrofotometria atômica e K por espectrometria de emissão de chama (Embrapa 2009). Alumínio de acordo com Embrapa (2009). A acidez potencial (H + Al) foi de acordo com Embrapa (2009). A capacidade de troca de cátions foi obtida através da soma de Ca, Mg e K (Embrapa 2009). A textura do solo foi com hidrômetro padrão com escala de Bouyoucos (Gee & Bauder 1996) e a textura foi identificada como argilosa. A quanti-

ficação do teor de C e N totais do solo foi obtida através do método Dumas (Nelson & Sommers 1996). A matéria orgânica do solo (SOM) foi determinada pelo método de Walkley-Black (Embrapa 2009) sem calor externo, usando ácido sulfúrico para criar calor interno para a ocorrência da reação. A massa seca de plantas foi obtida pela secagem das plantas em temperatura de 65 °C, por 72 horas (Embrapa 2009). A produtividade do feijoeiro foi quantificada por meio da colheita de duas linhas de três metros (2,7 m<sup>2</sup>) por parcela. Nas análises estatísticas do presente estudo utilizaram-se modelos mistos para investigar possíveis funções, lineares ou quadráticas, entre os níveis dos efeitos de N e biocarvão e interação entre essas variáveis. A análise estatística foi realizada utilizando os pacotes NLME, LME e MuMIn do programa estatístico R (Team 2013).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Devido às suas características particulares, que devem variar de acordo com o material de origem, o biocarvão pode promover alterações no pH do solo (Kookana et al. 2011b). Observou-se que com o aumento das doses de biocarvão aplicadas, houve aumento no pH do solo (Tabela 1) concordando com Kookana et al. (2011a). Esse incremento foi mantido mesmo com aumento nas doses de N, atenuando significativamente o efeito acidificante desse fertilizante mineral, especialmente quando a dose de 90 kg ha<sup>-1</sup> de N foi aplicada. Observou-se redução também do Al trocável e da acidez potencial com uso de biocarvão, com efeito significativo da interação entre os fatores biocarvão x N na redução do Al disponível (Tabela 1), mesmo com aumento das doses de N, concordando com Van Zwieten et al. (2010). A aplicação de biocarvão afetou a disponibilidade de cálcio nas condições experimentais estudadas (Tabela 1), com aumento significativo na concentração de Ca com o aumento das doses de carvão, concordando com Van Zwieten et al (2010), que observaram aumento das concentrações de Ca e Mg com aplicação de biocarvão. Nos tratamentos com aplicação de biocarvão, observou-se pequeno incremento nos níveis de MOS, com interação positiva entre N e biocarvão (Tabela 1). A aplicação de biocarvão aumentou significativamente os teores de K disponível no solo havendo diferença estatística, entre os valores observados na dose de 32 Mg ha<sup>-1</sup> e as demais, dentro das doses de N avaliadas (Tabela 1). Esse aumento de K disponível tem sido observado em vários estudos, com diferentes fontes de biocarvão e tipos de solo (Madari et al.

2006, Oguntunde et al. 2004, Yao et al. 2009). O biocarvão favoreceu o aumento dos níveis de matéria orgânica, com efeito positivo significativo para a interação entre N e biocarvão. Observou-se também efeito positivo desse material sobre os teores totais de Carbono no solo, com efeito quadrático do biocarvão sobre esses teores (Tabela 1). Verificou-se efeito positivo da interação entre adubação nitrogenada e biocarvão sobre a produção de massa seca das plantas (Tabela 1), sendo que uma das hipóteses para isso seria o favorecimento do crescimento radicular em virtude do aumento do pH do solo, conforme relatado por Marimon Junior et al. (2012), em cultivo de mudas de jiló com uso de biochar associado à solo e outros resíduos orgânicos, bem como a diminuição nos teores de Al trocáveis, ressaltando mais um importante aspecto positivo do uso desse material. Embora o biocarvão apresente efeitos benéficos sobre a fertilidade do solo, o efeito significativo positivo ( $R^2 = 0,84$ ) da adubação nitrogenada sobre a produtividade da cultura do feijoeiro é mais importante, especialmente nesse primeiro ano da utilização do carvão como condicionante do solo (Tabela 1). Os resultados relacionados à composição nutricional dos grãos do feijoeiro refletem e explicam, em boa medida, alguns dos resultados obtidos nas análises de fertilidade de solo. As modificações no pH do solo geradas pelo biocarvão possivelmente favoreceram a absorção de quantidades e formas diferenciadas de alguns elementos. É interessante observar que, embora não tenha havido efeito significativo de biocarvão na disponibilidade de Cu, P, Fe e Mn no solo, houve aumento nas concentrações desses elementos nos grãos de feijão, com efeito significativo (lineares e/ou quadráticos) do componente biocarvão nas equações de regressão (Tabela 1). De acordo com Dechen et al. (1991), esse efeito pode estar relacionado à exportação desses elementos pela cultura, já que há correlação positiva entre aumento na concentração de Mn, Cu e Fe no solo e redução de pH (Dechen et al. 1991) favorecido pelo uso de fertilizantes nitrogenados. Assim, pode ter havido maior mineralização desses elementos contidos no biocarvão, tornando-os disponíveis e possibilitando posterior exportação para os grãos. No caso do P, o processo pode ter se dado de forma diferente, isto é, segundo Ernani (2008), a acidez do solo influencia a disponibilidade de P às plantas porque ela afeta o desenvolvimento de raízes e a concentração de P na solução do solo. Assim, se houver restrição no crescimento radicular ocorrerá diminuição na

absorção de P pelas plantas, uma vez que o P é o nutriente com a mais baixa mobilidade no solo e, portanto, o mais dependente do crescimento das raízes (Ernani 2008). Com o incremento na produção de massa seca favorecido pela adubação nitrogenada, é admissível que também tenha havido maior crescimento radicular, aumentando assim a absorção do fósforo (Tabela 1,  $R^2$ : 0,53), especialmente nas parcelas com biocarvão, resultando em grãos com mais elevada concentração de P (Tabela 1,  $R^2$ : 0,96). A adubação nitrogenada afetou a concentração de Zn nos grãos do feijoeiro, com efeito linear positivo, embora não significativo estatisticamente (Tabela 1).

**Tabela 1.** Atributos químicos e teor de matéria orgânica do solo, composição química, produção de massa seca e produtividade de grãos de feijoeiro comum irrigado sob diferentes doses de biocarvão e N mineral, inverno 2009, em Santo Antônio de Goiás, GO.

Parâmetro	Solo (0-20 cm)	R <sup>2</sup> (m)	R <sup>2</sup> (c)
pH	4.8-0.01N* + 0.01char*	0.55	0.88
Al	0.21 + 0.005N* - 0.003char - 0.00009Nchar*	0.52	0.96
H+Al	5.41 + 0.02N* - 0.02char*	0.41	0.77
Ca	1.23-0.02N + 0.008char* + 0.0002N2*	0.18	0.95
Mg	0.43-0.0062N* - 0.002char + 0.00006N2* + 0.0002char2* - 0.00004Nchar	0.67	0.92
P	12.87-0.13N + 0.002N2*	0.25	0.53
K	95.07-0.51N* + 2.16char*	0.60	0.69
Cu	1.93-0.006N-0.007char + 0.00005N2 + 0.00007char2 + 0.00005Nchar	0.56	0.86
Zn	11.82-0.09N-0.14char + 0.0008N2 + 0.003char2 + 0.0006Nchar	0.69	0.89
Fe	55.51-0.41N* - 0.22char + 0.004N2* + 0.009char2 - 0.0009Nchar	0.90	0.90
Mn	8.75-0.10N* + 0.04char + 0.001N2* + 0.0007char2 - 0.00006Nchar	0.79	0.87
CT	20.3 + 0.05char* - 0.0001char2*	0.65	0.74
SOM	20.23-0.04N + 0.05char + 0.0003N2 - 0.00char2* + 0.0007Nchar*	0.45	0.83
<b>Parâmetro</b>	<b>Plantas</b>	<b>R<sup>2</sup> (m)</b>	<b>R<sup>2</sup> (c)</b>
MST	24.75 + 0.13N* - 0.83char* + 0.02char2* + 0.005Nchar*	0.56	0.81
Prod	2595.28 + 67.63N* - 0.36N2*	0.79	0.84
<b>Parâmetro</b>	<b>Grãos</b>	<b>R<sup>2</sup> (m)</b>	<b>R<sup>2</sup> (c)</b>
Ca	2.19-0.003N	0.11	0.91
Cu	8.76 + 0.14char* - 0.0036char2*	0.14	0.93
Fe	13.17 + 0.37char* - 0.01char2*	0.18	0.95
K	6.37-0.01N-0.03char + 0.0002N2 + 0.001char2 - 0.0002Nchar	0.11	0.99
Mg	2.24 + 0.0005N-0.003char - 0.000004N2 + 0.00009char2 + 0.00001Nchar	0.02	0.99
Mn	13.17 + 0.37char* - 0.01char2*	0.18	0.95
P	5.02-0.0097N* + 0.04char* - 0.0008char2*	0.59	0.96
Zn	41.63 + 0.06N + 0.16char - 0.0008N2 - 0.005char2 + 0.001Nchar	0.04	0.93

<sup>1</sup> R<sup>2</sup>(m): Variação explicada pelos fatores fixos; R<sup>2</sup>(c): Variação explicada pelos fatores fixos + aleatórios; N: Fertilizante nitrogenado; char: Biocarvão; CT: Carbono Total; SOM: Matéria Orgânica do Solo; MST: Matéria Seca Total; Prod: Produtividade.

**CONCLUSÕES:** O uso do biocarvão aumentou o pH, apresentou efeito positivo sobre a MOS, CT, Ca e K e, efeito negativo sobre a disponibilidade de Al do solo. A interação entre fertilizantes mineral e biocarvão favoreceu a produção de massa seca pelas plantas de feijoeiro. O fertilizante nitrogenado foi o fator mais importante na produtividade de grãos de feijoeiro no primeiro ano da aplicação. O biocarvão permitiu o aumento do teor de Cu, Fe, P

e Mn nos grãos de feijão, favorecendo seu enriquecimento, principalmente, em micronutrientes. Estudos relacionados aos efeitos do uso desse material ainda se fazem necessários, especialmente com a finalidade de avaliar a evolução nas modificações químicas e físicas do biocarvão e suas implicações na agricultura de regiões tropicais.

**AGRADECIMENTOS:** CNPq; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Capes; Embrapa Arroz e Feijão.

## REFERÊNCIAS

Dechen AR, Haag HP, Carmello QAC (1991): Mecanismos de absorção e de translocação de micronutrientes. In: Ferreira ME, Cruz MCP (Editors), *Micronutrientes na agricultura*. POTAFOS/CNPq, Piracicaba, SP, pp. 79-97.

Embrapa (2009): *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Embrapa Informação Tecnológica, 627 p.

Ernani PR (2008): *Química do solo e disponibilidade de nutrientes*. Autor, Lages, SC, 230 p.

Gee GW, Bauder JW (1996): Particle-size Analysis. In: Sparks DL (Editor), *Methods of soil analysis: Chemical Methods (part 3)*. book series nº 5. SSSA, Madison, Wisconsin, p. 383-411.

Johnson JMF, Franzluebbers AJ, Weyers SL, Reicosky DC (2007): Agricultural opportunities to mitigate greenhouse gas emissions. *Environmental Pollution*, 107-124.

Kookana RS, Sarmah AK, Van Zwieten L, Krull E, Singh B (2011a): Chapter three - Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. In: Donald LS (Editor), *Advances in Agronomy*. Academic Press, pp. 103-143.

Kookana RS, Sarmah AK, Van Zwieten L, Krull E, Singh B (2011b): Biochar Application to Soil: Agronomic and Environmental Benefits and Unintended Consequences. *Advances in Agronomy* 112, 103-143.

Madari BE, Costa AR, Castro LM, Santos JLS, Benites VM, Rocha AO, Machado PLOA (2006): Carvão vegetal como condicionador de solo para arroz de terras altas (cultivar Primavera): um estudo prospectivo, *Comunicado Técnico*. Embrapa Arroz e Feijão: Comunicado Técnico, p. 2.

Madari BE, Petter FA, Carvalho MTM, Machado DM, Silva OM, Freitas FC, Otoni RF (2010): Biomassa carbonizada como condicionante de solo para a cultura do arroz de terras altas, em solo arenoso, no cerrado: efeito imediato para a fertilidade do solo e produtividade das plantas. In: Feijão EAe (Hrsg.). *Embrapa Arroz e Feijão: Comunicado Técnico*, p. 8.

Marimon Junior BH, Petter FA, Andrade FR, Madari BE, Marimon BS, Schossler TR, Gonçalves LG, Belém R (2012): **Produção de mudas de jiló em substrato condicionado com Biochar**. 3, 108-114.

Nelson DW, Sommers LE (1996): Total carbon, organic carbon and organic matter, *Methods of Soil Analysis: Chemical Methods (part 3)*. SSSA, Madison, Wisconsin, pp. 961-1010.

Oguntunde PG, Fosu M, Ajayi aE, Giesen Nv (2004): Effects of charcoal production on maize yield, chemical properties and texture of soil. *Biol Fertil Soils*, 295-299.

Petter FA, Madari BE, da Silva MAS, Carneiro MAC, Carvalho MTD, Marimon B, Pacheco LP (2012): Soil fertility and upland rice yield after biochar application in the Cerrado. *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 47, 699-706.

Team RC (2013): *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria.

Van Zwieten L, Kimber S, Morris S, Chan YK, Downie A, Rust J, Joseph S, Cowie A (2010): Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* 327, 235-246.

Webb J, Harrison R, Ellis S (2000): Nitrogen fluxes in three arable soils in the UK. *European Journal of Agronomy*, 207-223.

Yao FX, Arbestain MC, Virgel S, Blanco F., Arostegui J, Macia-Agullo JA, Macias F (2009): Simulated geochemical weathering of a mineral ash-rich biochar in a modified Soxhlet reactor. *Chemosphere* 80, 724-732.

## CONTRIBUIÇÃO DO PROCESSO DAS TERRAS QUEIMADAS PARA A FORMAÇÃO DAS TERRAS PRETAS DE ÍNDIO EM QUINTAIS URBANOS E RURAIS NA AMAZÔNIA

NEWTON PAULO DE SOUZA FALCAO<sup>1</sup>, DANIELLE MONTEIRO DE OLIVEIRA<sup>2</sup>, ANTOINETTE M. G.A. WINKLERPRINS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Pesquisador titular III, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, nfalcao@inpa.gov.br; <sup>2</sup> Pesquisadora Bolsista CT-PETRO, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, dmoliveira@gmail.com ; <sup>3</sup>Associate Professor. Department of Geography. Michigan State University, antoinet@msu.edu

**RESUMO:** Com o objetivo de **avaliar a contribuição do processo de formação das terras queimadas para a melhoria da fertilidade dos solos de alguns quintais urbanos e rurais e se esta técnica pode ser usada como modelo para a recriação das terras pretas de índio**, este estudo piloto analisou a forma de manejar a fertilidade desses solos, em cinco quintais urbanos do município de Santarém, no Estado do Pará e mais dez pequenas propriedades rurais nos municípios de Manacapuru e Rio Preto da Eva, ambos no Estado do Amazonas. Foram comparados alguns atributos químicos de amostras de solos formadas por meio da biocarbonização lenta e a baixa temperatura, dos resíduos orgânicos depositados na superfície desses solos, conhecidos regionalmente como terras queimadas (TQ) com os solos adjacentes (SA). Os resultados mostraram que a TQ apresentou muito mais alta Capacidade de Troca de Cátions (CTC); teor de carbono orgânico, pH e altos teores de nutrientes quando comparadas com os solos adjacentes. O teor de carbono orgânico na TQ foi 50% superior ao valor encontrado no SA até 30 cm de profundidade. Este estudo piloto em pequena escala reforça a hipótese de que o uso de TQ pelos povos indígenas e pequenos produtores da Amazônia no passado pode ter contribuído para a formação das terras pretas de índio, considerando que as características químicas da TQ é muito semelhante às das TPI's. Por fim, este processo de criação e utilização das TQ pode ter implicações para a melhoria da fertilidade e produção dos quintais urbanos e das pequenas propriedades rurais nas regiões tropicais, considerando que este processo é uma forma de adubação orgânica de baixo custo com utilização de resíduos orgânicos descartados e de fácil manejo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fertilidade do solo, terra preta de índio.

**INTRODUÇÃO:** Pesquisas realizadas nos últimos anos confirmam que os Índios foram responsáveis pela formação de TPI's há mais de 500 a 2.500 anos atrás. O que ainda não é bem entendido é como essas TPI's foram formadas inicialmente e como elas poderiam continuar a serem formadas por indígenas e outros moradores locais na atualidade. A manutenção de altos ní-

veis de matéria orgânica estável e de nutrientes disponíveis em solos de Terra Preta está associada a uma grande e prolongada entrada de carvão pirogênico ou biochar (Glaser et al., 2001; Lehmann et al., 2002, 2003b). A persistência do carvão pirogênico (biochar ou biocarvão) por um longo período sob condições tropicais úmidas e altas taxas de mineralização se deve à estabilidade química causada por sua estrutura aromática, o que limita a ação dos microorganismos decompositores do solo (Seiler & Crutzen, 1980; Glaser et al., 1998; Schmidt et al., 1999; Trompowsky et al., 2005). Pesquisas recentes na Amazônia (WinklerPrins 2002; WinklerPrins & de Sousa 2005; WinklerPrins & Falcão, 2010) tem documentado um processo de manejo dos solos dos quintais urbanos, regionalmente conhecido como as terras queimadas (TQ). Esta prática consiste em varrer os quintais todos os dias, acumulando restos orgânicos de vegetais (folhas, galhos, sementes, cascas e resíduos domésticos) e animais (restos de peixes e ossos de galinhas e gados), posteriormente esse amontoado de resíduos é queimado lentamente durante vários anos. Os autores acima citados defendem a hipótese de que essa técnica pode ser considerada como uma das formas que os índios utilizavam para manejar, conservar e até mesmo produzir as terras pretas, acumulando grandes quantidades de carvão pirogênico e repondo nutrientes minerais importantes tais como N,P,K,Ca,Mg,etc. Porém, o que ainda não está bem esclarecido é qual seria a melhor maneira de combinação e utilização dos conhecimentos tradicionais e das tecnologias mais modernas a fim de criar uma terra preta por um período mais curto de tempo e que a mesma apresente as características semelhantes as encontradas atualmente. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a contribuição do processo de formação das terras queimadas para a melhoria da fertilidade dos solos de alguns quintais urbanos e rurais e se esta técnica pode ser usada como modelo para a recriação das terras pretas de índio, considerando a hipótese de que

as terras queimadas apresentam elevados níveis de fertilidade semelhantes aos encontrados nas terras pretas de índio.

**MATERIAL E MÉTODO:** A pesquisa de campo foi realizada em cinco quintais urbanos do município de Santarém, no Estado do Pará, cinco propriedades rurais no município de Manacapuru e mais cinco propriedades rurais no município de Rio Preto da Eva, ambos no Estado do Amazonas. Em cada quintal foram retiradas uma amostra no centro das lixeiras (Terra Queimada) e uma amostra do solo adjacente a lixeira (Solos Adjacentes). Cada amostra foi coletada nas profundidades de 0-10 cm; 10-20 cm e 20-30 cm de profundidade. As amostras foram destorroadas e passadas em peneira com malha de 2,00 mm de diâmetro para a obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). As determinações químicas realizadas foram: pH em (H<sub>2</sub>O) e pH em KCl, P, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> e H + Al. A partir dos resultados obtidos do complexo sortivo, foram calculados os valores de soma de bases (SB), capacidade de troca de cátions efetiva (t), capacidade de troca de cátions a pH 7,0 (T), saturação por bases (V) e saturação por alumínio (m) (Embrapa, 1997). Os dados foram tabulados, processados e analisados por meio de estatística descritiva, utilizando-se o programa estatístico ASSISTAT 8.0.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Muitas pesquisas estão concentradas na agrodiversidade dos quintais urbanos e seus papéis na conservação da biodiversidade, mas o manejo dos solos de quintais urbanos podem também contribuir com o melhor entendimento da formação das TPI's. Neste contexto, inúmeros trabalhos relatam o uso de um processo localmente conhecido como Terra Queimada (TQ). Esta prática consiste da manutenção dos quintais onde as pessoas que os manejam varrem duas ou três vezes por semana as folhas, galhos, cascas e sementes de frutos e também restos das cozinhas como ossadas de galinhas e peixes para uma parte mais remota do quintal onde tudo é queimado, criando a TQ. Este processo de queima desse lixo caseiro tem duas funções: 1) dar fim ao lixo orgânico doméstico; e 2) o processo gera um condicionador físico, químico e biológico do solo rico em matéria orgânica e nutrientes que é usado como fertilizante para plantas de jardins. Na Tabela 1. Pode-se constatar como essa prática de manejo dos resíduos dos quintais urbanos pode produzir um material rico em macronutrientes importan-

tes para as plantas cultivadas. Os valores médios de pH em água encontrados nas camadas de 0-20 e 20-40 cm das terras queimadas são considerados extremamente altos e revelam o efeito direto da queima dos resíduos na produção de carvão pirogênico e cinzas, responsáveis pela neutralização da atividade tanto do Al<sup>3+</sup> com também do H<sup>+</sup>. A elevação do pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> influenciou diretamente na diminuição da acidez trocável, mostrando valores de Al<sup>3+</sup> entre 0,07 e 0,19 cmolc kg<sup>-1</sup>, para as amostras coletas no Município de Manacapuru e valores entre 0,03 e 0,21 cmolc kg<sup>-1</sup> nas amostras coletadas no Município de Rio Preto da Eva. Os Latossolos são extremamente ácidos e em geral apresentam pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> entre 4,0 e 5,0 (Sombroek, 1966). Amostras de Latossolo Amarelo distrófico, coletadas na Fazenda Aruanã, Município de Itacoatiara, revelaram valores médios de pH de 4,20 para camada superficial e 4,24 para amostras analisadas na camada de subsuperfície (Falcão & Silva, 2004), a mesma tendência foi verificada por Moreira & Malavolta (2002), no mesmo tipo de solo cultivado com cupuaçuzeiro e mandioca (Tabela 1). Amostras de Argissolos Vermelhos Amarelos coletadas da camada de 0-20 cm, em plantios agroflorestais do município de Manacapuru, mostraram valores de pH<sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> em torno de 4,5 (Falcão et al., 2001).

**Tabela 1.** Valores médios dos atributos químicos de diferentes tipos de solos (0-20 cm) do Estado do Amazonas.

Solo	Sítios	pH	C	N	C/N	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Al <sup>+++</sup>
Tipo	Coletados	H <sub>2</sub> O	g kg <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>		Cmolc kg <sup>-1</sup>		
LA	Fazenda Aruanã	4,44	15,90	13,40	1,19	5,75	0,27	0,29	0,12	0,55
TPI	Costa do Laranjal	5,52	71,30	29,65	2,40	285,76	0,17	9,38	1,30	0,05
TQ	Munic. Santarem	6,42	18,21	0,97	19,19	474,91	0,61	4,48	0,86	0,07
AS	Munic. Santarem	5,23	11,22	4,20	29,39	54,04	0,06	0,62	0,06	0,54

**Tabela 2.** Atributos químicos determinados em terra queimada (TQ) e solo adjacente (SA) do Município de Santarém - Pará.

Atributos		pH	C	N	C/N	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>
Solo	Prof Parâmetros	H <sub>2</sub> O	g kg <sup>-1</sup>			mg kg <sup>-1</sup>	cmolc kg <sup>-1</sup>		
TQ	0-20 X	6,42	18,21	0,97	19,19	474,91	0,61	4,48	0,86
	σ	0,57	9,05	0,33	6,73	272,70	0,49	2,24	0,47
TQ	20-40 X	6,62	14,89	0,71	23,94	274,01	0,37	2,84	0,58
	σ	0,82	6,60	0,36	13,22	250,98	0,37	1,95	0,47
SA	0-20 X	5,68	11,59	0,47	26,94	72,40	0,07	0,81	0,08
	σ	1,09	6,30	0,26	15,41	76,25	0,05	0,87	0,08
SA	20-40 X	5,06	10,77	0,40	29,31	47,93	0,06	0,52	0,06
	σ	0,80	5,20	0,18	12,70	55,77	0,07	0,67	0,08

**Tabela 3.** Atributos químicos determinados em amostras de terra queimada (TQ) coletadas nos Municípios de Manacapuru e Rio Preto da Eva – Amazonas

Atributos	Parâ-	pH	C	N	C/N	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>
Solo	Prof	metros	H <sub>2</sub> O	g kg <sup>-1</sup>		mg kg <sup>-1</sup>	cmolc kg <sup>-1</sup>		
TQ (Manac.)	0-20	X	6,21	-	-	75,56	1,32	2,28	0,79
		σ	0,94	-	-	43,95	1,09	1,76	0,39
TQ (Manac.)	20-40	X	5,47	-	-	23,74	1,09	0,83	0,51
		σ	0,69	-	-	27,56	1,07	0,52	0,29
TQ (R.P. Eva)	0-20	X	7,38	-	-	115,06	0,67	8,49	1,14
		σ	0,81	-	-	79,69	0,12	4,38	0,13
TQ (R.P. Eva)	20-40	X	5,98	-	-	14,54	0,41	1,82	0,64
		σ	1,25	-	-	20,37	0,39	1,16	0,33

Parâmetros como a capacidade de troca de cátions efetiva (CTC), a soma de bases (SB), a saturação por Bases (V) apresentam valores muito mais altos nas terras queimadas quando comparados com os solos adjacentes. Esses elevados valores da CTC não são somente resultados do alto teor de material orgânica presente, mas também de uma maior densidade de cargas por unidade de carbono (Sombroek et al., 1993; Liang et al., 2006). Esta propriedade do carbono orgânico é específica para solos com alto conteúdo de carvão pirogênico como a TPI (Glaser et al., 2001; Cunha et al., 2007, neste volume). As razões para uma elevada eficiência do carvão pirogênico reter nutrientes são: (a) o carvão pirogênico apresenta maior superfície específica do que o carvão resultante da queima da madeira em temperaturas mais elevadas e (b) apresenta maior densidade de carga negativa por unidade de área superficial, conseqüentemente uma maior densidade de carga (Liang et al., 2006). Os valores dos atributos químicos apresentados na tabela 1 para a terra queimada mostram que esta apresenta propriedades e características dos solos muito semelhantes as das terras pretas de índio, provavelmente devido à queima lenta dos resíduos por longos anos. Com base nos valores das variáveis (Ca, Mg, K e Al) mencionadas na tabela 1, pode-se constatar que os parâmetros de fertilidade dos solos, tais como CTC, SB, %V da terra queima são bem mais elevados que dos solos adjacentes. Sombroek (1966) estudando perfis de TPI da região de Belterra, encontrou elevados teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total tanto na camada superficial como de subsuperfície, observou também que os valores mais altos foram encontrados nas TPI que apresentaram textura muito argilosa.

No presente estudo foram encontrados valores de P disponíveis muito altos nas terras queimadas. Esses resultados reforçam a hipótese de que grande quantidade de ossos de animais foram queimadas, resultado na acumulação de grande quantidade de P disponível às plantas. O Potássio apresentou valores considerados altos nas terras queimadas e muito baixos nos solos adjacentes. Um outro elemento nutriente que apresentou valores muito altos nas terras queimadas foi o Zn, quando comparado com os valores encontrados nos solos adjacentes. Diante dos resultados encontrados para as amostras de terra queimada e para as amostras de solos adjacentes pode-se concluir que a prática de manejo desses solos de quintais por meio da terra queimada reforça a hipótese de que essa prática, provavelmente, foi utilizada pelos povos indígenas para a formação desses solos (TPI's) de origem antrópica.

**CONCLUSÃO:** As terras queimadas apresentam altos níveis de fertilidade do solo, semelhantes a fertilidade das terras pretas de índio; o processo de formação das terras queimada pode ser considerado uma técnica de manejo da fertilidade do solo e reposição dos nutrientes essenciais para melhorar a produção de alimentos pela pequena propriedade rural.

**AGRADECIMENTOS:** Grupo de Pesquisa Terra Preta Nova (GTPN-COTI-INPA), FAPEAM, NSF. Pequenos produtores do ramal do Banco, Município de Rio Preto da Eva, pequenos produtores do Ramal do Banco, Município de Rio Preto da Eva e as famílias dos quintais Urbanos do Município de Santarém.

## REFERÊNCIAS

- CUNHA, T.J.F.; NOVOTRY, E.H.; MADARI, B.E.; MELO, V.B.; MARTIN-NETO, L.; PEIXOTO, R.T. Carbono pirogênico. In: TEIXEIRA, W.G. et al. (Eds.). Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, 2007.
- FALCÃO, N.P.S.; CARVALHO, E.J.M.; COMERFORD, N. 2001. Avaliação da fertilidade de solos antropogênicos da Amazônia Central. In: *Congresso da Sociedade de Arqueologia Brasileira, XI*. Grupo de trabalho: Terras Pretas Arqueológicas na Amazônia: Estado da Arte. Rio de Janeiro. 2 páginas.

FALCÃO, N.P.S.; COMERFORD, N.; LEHMANN, J. Determining nutrient bioavailability of Amazonian Dark Earth soils; methodological challenges. In: LEHMANN, J.; KERN, D.C.; GLASER, B.; WOODS, W.I. (Eds.). Amazonian Dark Earths; origin, properties, managements. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. p.255-270.

FALCÃO, N.P.S.; SILVA, J.R.A. Características de adsorção de fósforo em alguns solos da Amazônia Central. Acta Amazônica, v.34, p.337-342, 2004.

LIANG, B.; LEHMANN, J.; SOLOMON, D.; KINYANGI, J.; GROSSMAN, J.; O'NEILL, B.; SKJEMSTAD, J.O.; THIES, J.; LUIZÃO, F.J.; PETERSEN, J.; NEVES, E.G. Black carbon increases cations exchange capacity in soils. Soil Science Society of America Journal, v.70. p.1719-1730, 2006.

SOMBROEK, W.G. Amazon Soils - A reconnaissance of the soils of the Brazilian Amazon region. Center for Agriculture Publications and Documentation Wageningen. PUDOC. 1966.

# Palestra



## OXIDAÇÃO DE CARVÕES VEGETAIS NO PREPARO DE CONDICIONADOR ORGÂNICO DE SOLO

ANTONIO SALVIO MANGRICH<sup>1</sup>, MARTA ELIANE DOUMER<sup>2</sup>, LILIAM CRISTINA ANGELO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Bacharel em Química, Pesquisador, UFPR, Curitiba, PR; UFS, São Cristóvão, SE; INCT E&A, Salvador, BA, [asmangrich@gmail.com](mailto:asmangrich@gmail.com); <sup>2</sup>Química, Doutoranda, UFPR, Curitiba, PR, [martaelianedoumer@gmail.com](mailto:martaelianedoumer@gmail.com);

<sup>3</sup>Química Industrial, Doutoranda, UFPR, Curitiba, PR, [liliam.angelo@gmail.com](mailto:liliam.angelo@gmail.com)

**RESUMO:** O carvão vegetal é muito utilizado no Brasil pela indústria metalúrgica. O material muito fino, chamado de “moinha” ou de finos de carvão vegetal (CV), é rejeitado e por vezes deixado no meio ambiente como potencial poluidor. No nosso laboratório preparamos biochar a partir de finos de CV por reação com ácido nítrico, mistura sulfato-nítrica, mistura  $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  em meio aquoso e por processo eletroquímico. Neste trabalho apresentaremos a oxidação de CV por dióxido de selênio/peróxido de hidrogênio. Espectroscopias de FTIR, EPR e DRUV-VIS foram usadas para caracterizar os materiais produzidos. A oxidação com  $\text{SeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  fez aumentar o teor de grupos carboxílicos e fenólicos e dobrar a quantidade de radicais livres orgânicos (RLO), quando comparado com o CV de partida, e com o elétron não emparelhado em orbitais p de estruturas aromáticas conforme os parâmetros de EPR determinados. O material oxidado obtido é mais eficiente na complexação com íons metálicos classificados como ácidos duros por apresentarem maiores teores de grupos funcionais fenólicos e carboxílicos. Os estudos por espectroscopia de EPR mostraram ainda a presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em domínios concentrados, nos produtos preparados, que poderão atuar como receptores de elétrons minimizando as reações de redução de íons  $\text{NO}_3^-$  no solo. Os RLO caracterizados nos materiais obtidos podem atuar também como atiradores de elétrons (*electron shuttle*) facilitando a redução de óxido nítrico a  $\text{N}_2$  nos solos sob atividades agrícolas.

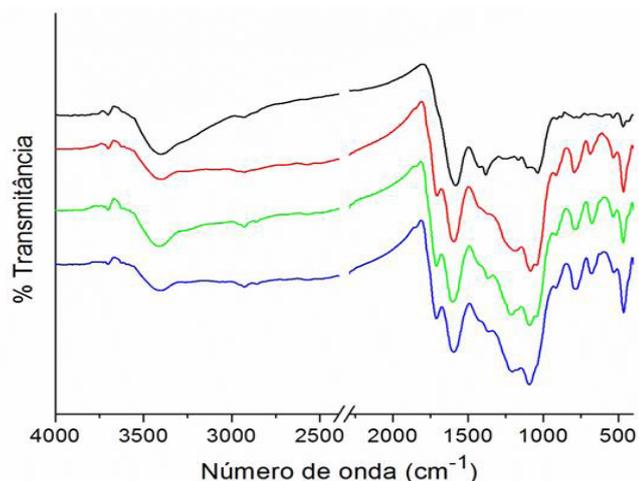
**PALAVRAS-CHAVE:** carvão vegetal, biochar, *electron shuttle*, condicionador de solo.

**INTRODUÇÃO:** O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de carvão vegetal, principalmente para uso na indústria metalúrgica. O material de tamanhos pequenos chamados de finos de carvão vegetal (CV), ou moinha, não é adequado para usos na indústria metalúrgica porque diminui a eficiência dos fornos siderúrgicos, obstruindo a passagem de gás (Sampaio et al., 1995). Quando aplicado aos solos como condicionador

orgânico o carvão vegetal pode ser qualificado como biochar. A aplicação de biochar tem sido sugerida para diminuir a toxicidade em solos contaminados com metais e melhorar a retenção de nutrientes em ecossistemas agrícolas. As relações entre a sorção de íons metálicos e propriedades do biochar como a capacidade de troca catiônica sugerem que a sorção é determinada majoritariamente por coordenação dos íons metálicos com grupos funcionais da matéria orgânica (Borchard et al. 2012). Biochar com grandes capacidades de troca de cátions permite maior sorção de íons metálicos nas suas superfícies. No entanto, continuam a serem pouco claros os mecanismos específicos de retenção de íons metálicos em biochar (Beesley et al. 2011). A carga de funções orgânicas superficiais oxigenadas dos biochars varia de valores mais elevados para os materiais preparados a baixas temperaturas até valores muito baixos em biochars preparados a temperaturas mais altas (Mukehrjee et al. de 2011). Mais recentemente a mistura reagente de dióxido de selênio com peróxido de hidrogênio foi utilizada para oxidar estruturas orgânicas resistentes. O dióxido de selênio ataca ligações duplas da estrutura carbonácea dos materiais numa sequência de reações que promove a oxidação de ligações duplas,  $\text{C} = \text{C}$ , periféricas de resíduos alifáticos, resultando na formação de funções oxigenadas orgânicas e libertando  $\text{Se}^{2+}$ . Na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{Se}^{2+}$  é re-oxidado a  $\text{SeO}_2$ , que entra novamente no ciclo de reações com uma outra parte da estrutura periférica da matéria orgânica (Ghosh et al. 2012, Kovganko et al. de 2011). Na estrutura do material obtido, grupos funcionais fenólicos e de ácidos carboxílicos, e outros que podem coordenar com diferentes íons metálicos são formados. Somente técnicas analíticas, tais como espectroscopias de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), e ultravioleta-visível por refletância difusa (DRUV-VIS) são eficientes na determinação das diferenças sutis entre os materiais de partida e os produtos obtidos (Stainsack et al., 2003).

**MATERIAIS E MÉTODOS:** *Obtenção do carvão vegetal (CV)* - A amostra CV foi preparada em fornos de carvão baseado no desenho tradicional, feito de tijolos, em que o fornecimento de oxigênio é controlado por aberturas na parte inferior, e os gases de pirólise são libertados através de orifícios localizados nos lados do forno. A produção de carvão vegetal se dá a partir de plantações sustentáveis de eucalipto para a indústria do aço (Patrick et al. 2.011). No laboratório, o material sólido foi triturado e passado por peneira de malhas 200. *Preparação do CFSe* - Finos de carvão (5 g), 0,1 g de  $\text{SeO}_2$ , Vetec, 12, 20 ou 40 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) pró-análise, Vetec, e 100 ml de água bi-destilada, foram adicionados a um balão de fundo redondo. Esta mistura foi submetida a refluxo durante 1 hora a  $40^\circ\text{C}$ . Após esfriamento a amostra preparada foi lavada com água bi-destilada até que pH  $\sim 7$  fosse alcançado, centrifugada e seca em estufa a  $110^\circ\text{C}$ , durante 12 horas.

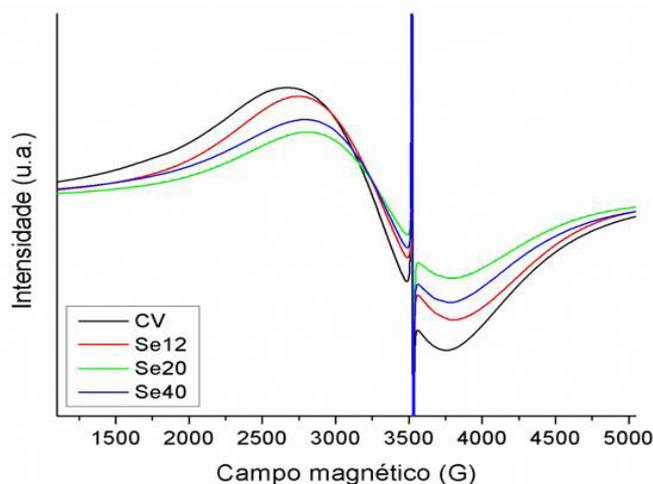
**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A Figura 1 mostra os espectros de FTIR das amostras do carvão vegetal - amostra controle, CV, e as amostras submetidas ao tratamento de funcionalização a partir da reação com dióxido de selênio e água oxigenada (Se12, Se20 e Se40). Os espectros revelam que todas as amostras de carvão tratadas com a mistura oxidante apresentaram maior número de bandas no espectro quando comparadas a amostra controle, evidenciando a funcionalização química promovida pelo processo oxidativo.



**Figura 1.** Espectros de FTIR das amostras controle (CV) e oxidadas pela mistura, dióxido de selênio (0,1 g) /água oxigenada (30%) nas proporções de 12 mL(Se12), 20 mL (Se20) e 40 mL (Se40) para 100 mL de solução.

O espectro da amostra CV é dominado pela banda de absorção em  $1615\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento  $\text{C}=\text{C}$  de anéis aromáticos, defor-

mação angular de grupos  $\text{R}-\text{C}-\text{H}$ , de  $\text{R}-\text{CH}_3$ , e de água, e estiramento assimétrico de grupos  $\text{C}=\text{O}$  de carboxilatos. Observa-se que todos os espectros exibem uma banda larga em  $3419\text{ cm}^{-1}$ , devido à deformação axial de  $\text{O}-\text{H}$  de vários compostos, tais como, ácidos carboxílicos, fenóis, alcoóis e água adsorvida, presentes no carvão vegetal (Dick, et al., 2002; Mahalakshmy, et al., 2009). A banda de absorção em  $1715\text{ cm}^{-1}$  presente nas amostras tratadas pode ser atribuída ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de ácidos carboxílicos (COOH). Bandas de estiramento  $\text{C}-\text{O}$  de COOH, e estiramento assimétrico  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  também de COOH, são observadas na região de  $1320 - 1220\text{ cm}^{-1}$  (Stainsack, et al., 2003). A banda de absorção por volta de  $1090\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento  $\text{C}-\text{O}$  de carboidratos e ao modo de dobramento  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  de alcoóis, fenóis e ácidos carboxílicos (Dick, et al., 2002; Mahalakshmy, et al., 2009). Duas bandas de combinação alargadas e, em consequência, pouco profundas são vistas em todos os espectros na região de  $2000\text{ cm}^{-1}$  correspondentes a aproximadamente duas vezes a energia de absorção de estiramento  $\text{C}-\text{O}$  de carboidratos ( $1096\text{ cm}^{-1}$ ), e nos espectros Se12, Se20 e Se40, na região de  $2500\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao dobro da energia de estiramento simétrico de  $\text{C}-\text{O}$  ( $1250\text{ cm}^{-1}$ ) de ácidos carboxílicos. Os espectros de EPR das amostras controle (CV) e oxidadas (Se), obtidos a temperatura ambiente são mostrados na Figura 2.



**Figura 2.** Espectros de EPR das amostras controle (CV) e oxidadas pela mistura dióxido de selênio (0,1 g) /água oxigenada (30%) nas proporções de 12 mL(Se12), 20 mL (Se20) e 40 mL (Se40) para 100 mL de solução.

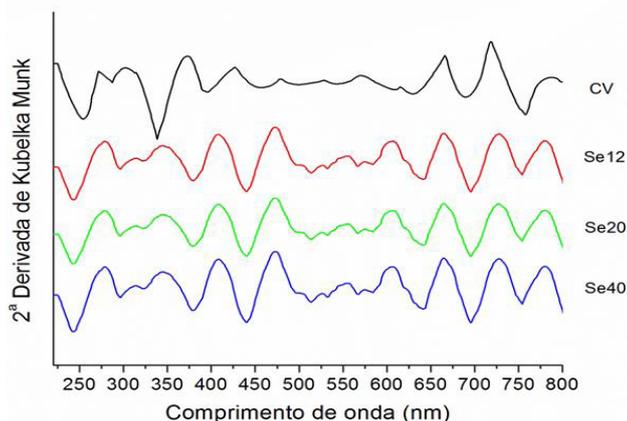
Observa-se que a linha estreita de radical livre orgânico (RLO) para todas as amostras analisadas aparece sobre linha larga, mais evidente para a

amostra controle (CV), de íons  $Fe^{3+}$  em domínios concentrados, possivelmente de estruturas de óxidos e oxi-hidróxidos de ferro (Allard, et al., 2004). As linhas finas de RLO correspondem a significativos números de spins (Tabela 2), o que contribui para a reatividade via RLO, uma vez que, quanto maior o número de spins por grama, maior o número de elétrons desemparelhados capazes de interagir com outros átomos ou grupos químicos presentes no solo (Mangrich, et al., 2005).

**Tabela 1.** Parâmetros de EPR das amostras controle (CV) e oxidadas pela mistura dióxido de selênio (0,1 g) /água oxigenada (30%) nas proporções de 12 mL(Se12), 20 mL (Se20) e 40 mL (Se40) para 100 mL de solução.

Amostra	Spin .g <sup>-1</sup>	Fator g	$\Delta H_{pp}$ (G)
CV	$3,53 \times 10^{17}$	2,0029	4,50
Se12	$6,25 \times 10^{17}$	2,0029	4,75
Se20	$5,24 \times 10^{17}$	2,0029	4,40
Se40	$6,14 \times 10^{17}$	2,0029	4,45

Os RLO da amostra controle (CV) e das amostras oxidadas apresentaram valor do fator g = 2,0029, correspondendo a densidades de spin localizadas sobre átomos de carbono. Todas as amostras também apresentaram valores das larguras de linha ( $\Delta H_{pp}$ ) similares correspondendo, possivelmente, a RLO próximos de íons metálicos como os de ferro trivalentes (Novotny, et al., 2006).



**Figura 3.** Espectros de DRUV-VIS, no modo de segunda derivada da função de Kubelka-Munk (máximo de absorção voltado para baixo) das amostras controle (CV) e oxidadas pela mistura dióxido de selênio (0,1 g) /água oxigenada (30%) nas proporções de 12 mL (Se12), 20 mL (Se20) e 40 mL (Se40) para 100 mL de solução.

Na Figura 3 são vistos os espectros de DRUV-VIS da amostra controle (CV) e dos carvões oxidados, Se12, Se20 e Se40. Todas as amostras

apresentam transição de transferência de carga ligante metal (LMCT) em 240 nm, possivelmente correspondentes as transições,  $O^{2-} Fe^{3+}$ . As amostras oxidadas apresentam ainda duas bandas intensas em 375 e 440 nm, típicas de absorção de estruturas aromáticas com grupos OH como substituintes.

**CONCLUSÕES:** Os resultados das análises espectroscópicas nos mostraram que a mistura  $SeO_2/H_2O_2$  foi um eficiente agente funcionalizante do carvão vegetal. Os Espectros de FTIR mostraram a formação de grupos carboxílicos no carvão vegetal. Os espectros de DRUV-VIS mostraram a presença de grupos fenólicos no material oxidado. Os estudos por espectroscopia de EPR mostraram a presença de íons  $Fe^{3+}$  em domínios concentrados, que poderão atuar como receptores de elétrons, minimizando as reações de redução de grupos  $NO_3^-$  no solo. Pela mesma técnica detectaram-se também razoáveis teores de RLO, que praticamente dobraram de valor com as reações de oxidação. Esses RLO podem atuar como atiradores de elétrons (*electron shuttle*) participando, por exemplo, dos processos de redução de óxido nitroso a nitrogênio nos solos submetidos a atividades agrícolas.

## REFERÊNCIAS

- SAMPAIO, R. S.; LOPES, L. E. F. A produção de ferro com uso de biomassa plantada. São Paulo, SP, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, **Rev. Metalurgia & Materiais**, v. 32, p. 492, 1995.
- BORCHARD, N.; PROST, K.; KAUTZ, T.; MÖLLER, A.; SIEMENS, J. Sorption of copper (II) and sulphate to different biochars before and after composting with farmyard manure. **Eur. J. Soil Sci.** DOI: 10.1111/j.1365-2389.2012.01446.x, 2012.
- BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L.; HARRIS, E.; ROBINSON, B.; SIZMUR, T. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. **Environ Pollut**, v. 159, p.3269, 2011.

MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A.R.; HARRIS, W. Surface chemistry variations among a series of laboratory-produced biochars. **Geoderma**, v. 163, p.247, 2011.

GHOSH, P.; DAS, J.; SARKAR, A.; NG, S. W.; TIEKINK, E.R.T. Oxidation with selenium dioxide: the first report of solvent-selective steroidal aromatization, efficient access to 4 $\beta$ ,7 $\alpha$ -dihydroxy steroids, and syntheses of natural diaromatic ergosterols. **Tetrahedron**, v. 68, p.6485, 2012.

KOVGANKO, N.V.; SOKOLOV, S.N.; CHERNOV, Y.G.; BARANOVSKII, A.V. Synthesis of (Z)- and (E)-3-(2-chloropyridin-5-ylmethyl)oximino-(22E,24R)-ergosta-4,7,22-trienes and their oxidative transformations. **Chem Nat Comp**, v. 47 p.592, 2011.

PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, p. 3533, 1963.

STAINSACK, J.; MANGRICH, A. S.; MAIA C. M. B. F.; MACHADO, V. G.; SANTOS, J. C. P.; NAKAGAKI, S. Spectroscopic investigation of hard and soft metal binding sites in synthetic melanin. **Inorg. Chim. Acta**, v. 356, p. 243, 2003.

DICK, D.P.; MANGRICH, A.S.; MENEZES, S.M.C.; PEREIRA, B.F. Chemical and Spectroscopical Characterization of Humic Acids from two South Brazilian Coals of Different Ranks. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 13, p. 177, 2002.

MAHALAKSHMY, R.; INDRANEEL, P.; VISWANATHAN, B. Surface functionalities of nitric acid treated carbon – A density functional theory based vibrational analysis. **Indian J. Chem.** v. 48 A, p. 352, 2009.

ALLARD, T.; PONTHEU, M.; WEBER, T.; FILIZOLA, N.; GUYOT, J.L.; BENEDETTI, M. Nature and properties of suspended solids in the Amazon basin. **Bull. Soc. Géol. France.** p. 173, 2002.

MANGRICH, A.S.; GIANNONI, R.A.; LOMBARDI, K.C.; PEREIRA, B.F.; OLENDZKI, R.N.; GUIMARÃES, E.; BUDZIAK, C.R.; NOVOTNY, E.H.; ANJOS, A.; SILVA, F.A.; SANTOS, J.C.P.; VALLE, T. D.; VUGMAN, N.V. Clay minerals from two tropical soils and their interaction with the herbicide atrazine. **Met. Mater.Process.** v. 17, p. 243, 2005.

NOVOTNY, E.H.; KNICKER, H.; COLNAGO, L.A.; NETO, L.M. Effect of residual vanadyl on the spectroscopic analysis of humic acids. **Org. Geochem.**, v. 37, p. 1562, 2006.

SOUZA, C.M., FIGUEIREDO, M.S., COSTA, L.M. & GALVÃO, J.C.C. Uso do lodo primário da indústria de celulose e papel em povoamentos de eucalipto. In: XXII Reunião brasileira de fertilidade do solo e nutrição de plantas. Resumo. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, p.537-538, 1996.

# Apresentação Oral



## VOLATILIZAÇÃO DE $\text{NH}_3$ DO SOLO COMO RESULTADO DA APLICAÇÃO DE URÉIA ASSOCIADA A ÁCIDOS HÚMICOS E/OU VINHAÇA CONCENTRADA

JOSÉ MARCOS LEITE<sup>(1)</sup>; PAULO RICARDO CASAGRANDE LAZZARINI<sup>(1)</sup>; HUGO HENRIQUE BATA-  
GELLO<sup>(2)</sup>; ALBSON MERCÊS DE SOUZA<sup>(3)</sup>; GEAN CARLOS SILVA MATIAS<sup>(4)</sup>; CARLOS EDUARDO FA-  
RONI<sup>(5)</sup>; PAULO CESAR OCHEUZETRIVELIN<sup>(6)</sup>

<sup>(1)</sup> Estudante de Pós-graduação, Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - ESALQ/USP, Av. Pádua Dias, 11-Piracicaba, SP, CEP: 13418-900; jmleite@cena.usp.br e lazzarini@cena.usp.br; <sup>(2)</sup> Especialista de laboratório do Laboratório de Isótopos estáveis; Centro de Energia Nuclear na Agricultura-CENA/USP; Av. Centenário, 303, C. Postal 9, CEP: 13.418-900, Piracicaba, SP; batagello@cena.usp.br; <sup>(3)</sup> Auxiliar de Experimentação, Agrolatino Biotecnologia S.A. - Estrada Fazenda Recreio, s/n - Taquaral - Rincão/SP; experimentos@agrolatino.com.br; <sup>(4)</sup> Gerente de Pesquisa e desenvolvimento, Agrolatino Biotecnologia S.A. Rua Elias Raimundo de Brito, 596-Monte Carlo, CEP: 15.991-151, Matão-SP; gean@agrolatino.com.br; <sup>(5)</sup> Gerente de Desenvolvimento Técnico e Inovação, Agrolatino Biotecnologia S.A. Rua Elias Raimundo de Brito, 596-Monte Carlo, CEP: 15.991-151, Matão-SP; faroni@agrolatino.com.br; <sup>(6)</sup> Professor Associado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura-CENA/USP, Av. Centenário, 303, C. Postal 9, CEP: 13.418-900, Piracicaba, SP; pcotrive@cena.usp.br

**RESUMO:** A aplicação de uréia sobre a palha de cana-de-açúcar favorece a perda por volatilização de amônia ( $\text{NH}_3$ ). Por isso, é de grande importância a busca de alternativas para reduzir essas perdas, a fim de aumentar a eficiência de uso do N-uréia pela cultura. A mistura de uréia associada ao ácido húmico (AH) e/ou vinhaça concentrada (VC) podem retardar a hidrólise da uréia e contribuir para reduzir as perdas de amônia. Para quantificá-las, utilizou-se um coletor aberto com uma espuma embebida com solução ácida para capturar a  $\text{NH}_3$  volatilizada. Este coletor foi colocado em bandejas com solos, onde foram aplicados os tratamentos: T1: controle (sem aplicação de N); T2: vinhaça concentrada (VC); T3: uréia perolada (UR) T4: vinhaça concentrada misturada com uréia (VC+UR); e T5: vinhaça concentrada (VC) misturada com ácido húmico (AH) e uréia (UR) (VC+UR+AH). Todos os fertilizantes nitrogenados foram aplicados superficialmente, em filete contínuo. A dose equivalente foi de  $60 \text{ kg ha}^{-1}$  de N, exceto o tratamento controle e VC. As maiores perdas de N- $\text{NH}_3$  ocorreram na primeira semana após a fertilização e os tratamentos UR e VC+UR apresentaram as maiores perdas. A aplicação de uréia misturada à vinhaça concentrada (VC+UR) não reduziu a taxa de perda máxima nem a volatilização acumulada de  $\text{NH}_3$  do solo quando comparada a aplicação somente da uréia. O tratamento (VC+UR+AH) proporcionou a redução de perdas de  $\text{NH}_3$  tanto na taxa máxima como no N- $\text{NH}_3$  volatilizado acumulado até aos 35 dias após a aplicação dos fertilizantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** substâncias húmicas, cana-de-açúcar, fontes de nitrogênio, perdas de nitrogênio

**INTRODUÇÃO:** O Brasil, nos últimos anos, tornou-se dependente da importação de fertilizantes, sendo que mais de 75% dos fertilizantes nitrogenados consumidos são provenientes de outros países. Dentre os fertilizantes mais utilizados destaca-se a uréia que é a fonte mais concentrada em nitrogênio (N), cerca de (44 a 46% m/m), além de possuir diversas vantagens em termos de custo e disponibilidade. Entretanto, quando aplicada na superfície de solos recobertos com palhada e resíduos culturais de cana-de-açúcar apresenta um elevado potencial de perdas de  $\text{NH}_3$  por volatilização (Costa et al., 2003; Cantarella et al., 2008). Por isso, a uréia quando aplicada em superfície tem menor eficiência agrônômica que outros fertilizantes nitrogenados. Com o intuito de reduzir tais perdas é necessário incorporar o fertilizante ao solo, porém essa prática tem custo elevado e baixo rendimento operacional (Cantarella et al., 2008). Dessa forma, é necessária a busca de novas tecnologias para aumentar a eficiência da adubação com uréia. Entre elas, destacam-se a mistura de uréia com resíduos da indústria canavieira, por exemplo: vinhaça concentrada (VC). Ela é aplicada ao solo como fonte de potássio (K), mas contém outros nutrientes em sua composição, tais como: N, P, Ca, Mg, S e micronutrientes. Outra possível alternativa é a mistura de uréia com ácidos húmicos (AH) (Donget al., 2009). Os AH devido ao seu poder complexante apresentam a função de regular a disponibilidade de  $\text{NH}_3$  (Mackowiak et al., 2001). Este composto mantém o N em sua estrutura de duas formas: diretamente, complexando-o por meio de reações químicas, pelo elevado poder tamponante, ou indiretamente pela redução da atividade enzima urease (Donget al., 2009). Objetivou-se com este experimento avaliar a volatilização de  $\text{NH}_3$  do solo causada pela aplicação de uréia associada ao AH e/ou VC.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido durante o período de 17 de dezembro de 2012 a 21 de janeiro de 2013, em casa de vegetação da empresa Agrolatino, localizada no município de Rincão-SP. O solo foi coletado na camada de 0-20 cm em um LATOSSOLO VERMELHO AMARELO (LVA) que apresentou pH (CaCl<sub>2</sub>) de 4,8. Foi seco ao ar e peneirado antes da instalação do experimento. Foram usadas bandejas, contendo 3 kg de solo, com as seguintes dimensões: 30 x 20 x 10 cm, respectivamente, de comprimento, largura e altura. A umidade do solo foi mantida em 60% da capacidade de máxima retenção de água. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com cinco tratamentos: T1: controle (sem aplicação de N); T2: vinhaça concentrada (VC); T3: uréia perolada (UR) T4: vinhaça concentrada misturada com uréia (VC+UR); T5: vinhaça concentrada misturada com ácido húmico e uréia (VC+UR+AH). Cada tratamento constou de cinco repetições. A aplicação foi em superfície sobre o solo, na forma de filete contínuo, em dose equivalente a 60 kg ha<sup>-1</sup> (2.713 mg de N/bandeja). A mistura e a caracterização química foram realizadas logo após a mistura dos produtos e antes da aplicação nas unidades experimentais. O teor de N total (Método Kjeldahl), pH e densidade dos produtos utilizados estão descritas na Tabela 1. Para capturar a amônia volatilizada utilizou-se um coletor aberto adaptado de Mariano et al. (2012), construído com placa rígida de PVC, nas dimensões de 14 x 14 x 7 cm, que se apresentava como uma caixa, aberta somente em um lado (maior base/área), que ficou voltado para o solo. No interior do coletor, fixou-se uma espuma de polietileno com 15 cm de diâmetro, 2 cm de espessura e densidade de 0,02 g cm<sup>-3</sup>, embebidas com 25 mL de ácido fosfórico (solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> contendo 5% de glicerol). Os coletores ficaram suspensos a 1 cm acima da superfície do solo, com o apoio de quatro bases de plásticos. As amostragens constituíram-se de coletas e trocas das espumas que foram realizados aos 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 16, 19, 22, 25, 29 e 35 dias da aplicação dos tratamentos. Para determinação da amônia retida nas espumas, realizou-se, primeiramente, a extração com 400 mL de água deionizada. Analisou-se uma alíquota do extrato por meio de um sistema por injeção em fluxo (FIA) para a determinação da concentração de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Durante o período de condução do experimento foram coletados os dados de temperatura e umidade do ambiente exterior a estufa, a cada 15 minutos, sendo realizado uma média diária conforme Figura

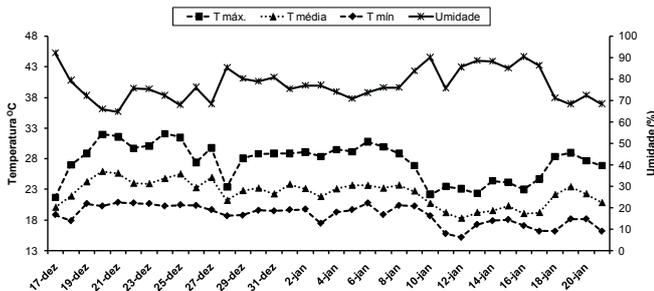
1. Os resultados de volatilização de N-NH<sub>3</sub> foram submetidos à análise de variância e ao teste de Scott-Knott, a 5% probabilidade.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A volatilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> em 35 dias após a aplicação dos fertilizantes (Figura 2), foi de 25 e 283 mg parcela<sup>-1</sup>, nos tratamentos com controle e VC + UR, respectivamente. Houve redução de aproximadamente 20 % do N perdido quando a uréia foi misturada com AH em relação a VC + UR até os 35 dias da aplicação dos fertilizantes, sendo o efeito de redução na volatilização mais expressivo (48 %) até os 13 dias da aplicação do fertilizante (Tabela 2). O uso de AH associada à uréia contribui na redução das perdas de amônia por volatilização, principalmente no período inicial em que a taxa de volatilização foi mais intensa (Tabela 2). Resultados semelhantes foram encontrados por Donget al. (2009) que obteve redução na atividade da enzima urease, quando a uréia foi aplicada juntamente com AH ao solo. Desde o início até os 35 dias após a aplicação dos fertilizantes os tratamentos UR e UR+VC foram os que apresentaram as maiores perdas de NH<sub>3</sub>, diferindo dos demais tratamentos (Tabela 2). Por outro lado, pode-se observar que até os 22 dias após a aplicação dos fertilizantes, houve diferença de perda de NH<sub>3</sub> no fertilizante com AH. Até os 7 dias o tratamento VC+UR+AH resultou em redução de perda de mais de 100% em relação ao tratamento VC+UR. Essa diferença pode ser atribuída ao efeito do poder tamponante dos AH que após a hidrólise da uréia evita o aumento de pH do solo e conseqüentemente reduz tais perdas de N-NH<sub>3</sub> (Dong et al., 2009). O pH no solo próximo à uréia aumenta após a hidrólise da fonte amídica, sendo esse aumento de pH mais importante para a volatilização de NH<sub>3</sub> que o pH do solo (Cantarella, et al., 2008), o poder tamponante dos AH ameniza esse aumento (Dong et al 2009). A volatilização de NH<sub>3</sub> só ocorre após a decomposição do carbonato de amônio produzido após a hidrólise da uréia, por ação da urease. O pH ótimo do solo para a maior atividade da enzima urease está entre 7,0 a 9,0 (Fanand Mackenzie, 1993; Polacco et al., 2012). O carbonato de amônio, como visto, é resultado da hidrólise da uréia e resulta em aumento do pH do solo ao redor do grânulo da uréia, promovendo a dissociação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> para NH<sub>3</sub> elevando as perdas de NH<sub>3</sub>. Dois fatores podem interferir diretamente neste processo, o pH inicial do solo e a CTC como poder tampão que irão impedir a elevação do pH e conseqüentemente a redução dessas perdas (Krajewska, 2009).

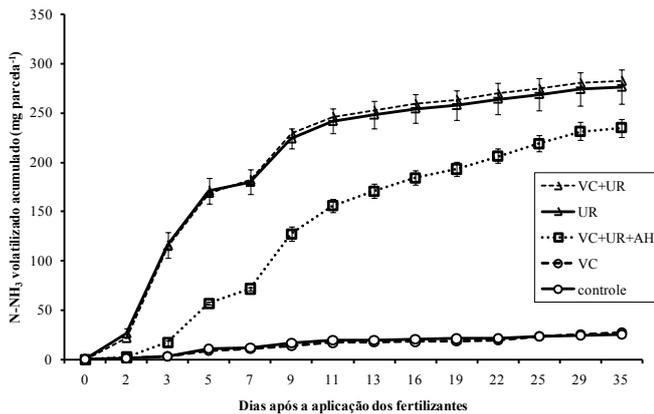
**Tabela 1.** Caracterização química das soluções de fertilizantes antes da aplicação nas bandejas

Fontes	pH	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	N (%)
VC	3,79	1,03	0,15
VC + UR	4,62	1,12	13,40
AH + UR	6,80	1,12	16,00
VC + UR + AH*	4,60	1,05	0,70

\*Obs: A mistura foi de 390 mL de solução de AH + UR com 9.610 mL da VC.



**Figura 1.** Dados climáticos de temperatura ambiente (T, °C) máxima, mínima, média e umidade relativa do ar (%) durante o período experimental na região do município Rincão-SP.



**Figura 2.** N-NH<sub>3</sub> volatilizada acumulado (mg parcela<sup>-1</sup>) proveniente da aplicação de uréia associada com vinhaça e ácidos húmicos em solo e estimado pelo coletor aberto. As barras verticais indicam desvios padrões das médias para n = 5. Os tratamentos correspondem: VC = vinhaça concentrada; UR = uréia; VC + UR = vinhaça concentrada + uréia; VC + UR + AH = vinhaça concentrada + uréia + ácido húmico e controle = tratamento sem adição de N.

**Tabela 2.** Volatilização acumulada de N-NH<sub>3</sub> proveniente da aplicação de fontes nitrogenadas e estimada por coletores abertos em diferentes períodos.

Tratamentos	Períodos após a adubação			
	0 a 7 dias	0 a 13 dias	0 a 22 dias	0 a 35 dias
	N-NH <sub>3</sub> volatilizado (mg parcela <sup>-1</sup> )			
Controle	12,1 a	19,9 a	21,3 a	25,4 a
VC	10,3 a	17,2 a	19,5 a	27,1 a
VC + UR + AH	71,5 b	170,6 b	206,3 b	234,8 b
UR	179,9 c	248,0 c	264,2 c	276,3 c
VC + UR	181,9 c	252,2 c	269,5 c	282,4 c
Média	91,1	141,6	156,2	169,2
CV (%)	15,60	12,70	12,40	12,40

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem (Scott-Knott, 5%).

**CONCLUSÕES:** A aplicação de uréia misturada à vinhaça concentrada (VC + UR) não reduziu a taxa de perda máxima nem a volatilização acumulada de NH<sub>3</sub> do solo quando comparada a aplicação somente da uréia. A aplicação de ácido húmico (AH) associado com vinhaça concentrada (VC) e uréia (UR) proporcionou a redução de perdas de NH<sub>3</sub> tanto na taxa máxima como no NH<sub>3</sub> volatilizado acumulado até aos 35 dias após a aplicação dos fertilizantes.

**AGRADECIMENTOS:** À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de estudos concedida ao primeiro autor (Processo 2011/21532-5). À empresa Agrolatino Biotecnologia S.A. pelo apoio financeiro, logístico e fornecimento de matériaprima para a condução do experimento.

## REFERÊNCIAS

- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P.C.O.; CONTIM, T.L.M.; DIAS, F.L.F.; ROSSETTO, R.; MARCELINO, R.; COIMBRA, R.B. & QUAGGIO, J.A. Ammonia volatilisation from urease inhibitor-treated urea applied to sugarcane trash blankets. *Sci. Agric.*, 65:397-401, 2008.
- COSTA, M.C.G.; VITTI, G.C. & CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH<sub>3</sub> de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 27:631-637, 2003.
- DONG, L.; KREYLOS, A. L.; YANG, J.; YUANA, H.; COWB, K. M. Humic acids buffer the effects of urea on soil ammonia oxidizers and potential nitrification. *Soil Biol Biochem*, Oxford, v. 4, p.1612-1621, 2009.
- MARIANO, E.; TRIVELIN, P.C.O.; VIEIRA, M. X.; LEITE, J. M.; OTTO, R.; FRANCO, H.C.J. Ammonia losses estimated by an open collector from urea applied to sugarcane straw. *Rev. Bras. Ci. Solo* .2,36; 411-419, 2012.

FAN, M.X; MACKENZIE, P.K. Urea and phosphate interactions in fertilizer microsites: Ammonia volatilization and pH changes. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 839-845, 1993

KRAJEWSKA, B. Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 59: 9–21, 2009.

POLACCO, J. C.; MAZZAFERA, P.; TEZZOTO, T. Opinion – Nickel and urease in plants: Still many knowledge gaps *Plant Science* 199– 200 79– 90, 2013.



# Poster



## BIOATIVIDADE DE ÁCIDOS HÚMICOS SOBRE PLÂNTULAS DE *Rhizophora mangle* L.

JULIANO DE OLIVEIRA BARBIRATO<sup>1</sup>, FABÍOLA SCHUNK DE SOUZA ARÇARI<sup>2</sup>, LEONARDO BARROS DOBBS<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Mestre em Ecologia de Ecossistemas, Doutorando do Curso de Pós-graduação em Ecologia de Ecossistemas, Universidade Vila Velha, ES, julianoobster@gmail.com; <sup>2</sup>Bióloga, Universidade Vila Velha, ES, biosintony@gmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Doutor em Produção Vegetal, Professor Efetivo do Curso de Pós-graduação em Ecologia de Ecossistemas, Universidade Vila Velha, ES, leonardo.dobbss@uvv.br

**RESUMO:** Diante da constante e intensa degradação do manguezal, alguns trabalhos que visam à reintrodução de plântulas a este ecossistema vêm sendo desenvolvidos. Para o sucesso de tal iniciativa, um bioestimulante vegetal que tem se mostrado eficiente são as substâncias húmicas (SH), que podem possuir ação tipo hormonal, ao estimular o crescimento e, principalmente, o enraizamento de plantas. Até o momento, não existem registros científicos de estudos relacionando a utilização de ácidos húmicos (AH) no tratamento de plântulas de mangue, para posterior reintrodução no ecossistema. Objetivou-se, com isso, avaliar a bioatividade de AH extraídos de vermicomposto sobre plântulas de *Rhizophora mangle* Linnaeus. O tratamento dos propágulos foi realizado com cinco soluções contendo AH isolado de vermicomposto, nas seguintes concentrações de C: 1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 mmol L<sup>-1</sup>, mais o tratamento controle. O desenvolvimento das plântulas foi analisado a partir das seguintes características morfológicas: altura da haste, diâmetro do caule, quantidade de pares de folhas e número e comprimento de raízes e rizóforos. O AH mostrou-se bioativo, incrementando a maioria das características avaliadas em plântulas de *R. mangle*, com a dose ótima obtida de 6,76 mmolL<sup>-1</sup> de C-AH. Foram observadas diferenças significativas para o diâmetro (15,4% de estímulo), altura da haste (29,1% de estímulo) e comprimento de raízes e rizóforos (46,1% de estímulo), em relação ao controle, no final do experimento. Os dados obtidos refletem os encontrados em literatura e que demonstram a bioatividade dos AH sobre o crescimento e desenvolvimento vegetal. As possibilidades de sucesso na reintrodução de plântulas de *R. mangle* para a restauração do ecossistema manguezal, provavelmente, podem ser aumentadas a partir do tratamento prévio com AH.

**PALAVRAS-CHAVE:** restauração do manguezal, bioestimulante, halófitas, substâncias húmicas.

**INTRODUÇÃO:** O manguezal vem sofrendo um intenso processo de degradação, tendo suas ca-

racterísticas alteradas em vários aspectos relacionados à sua vegetação, desde a germinação das até o final do ciclo vegetativo (Bernine & Rezende 2010; Barbirato, 2012; McKee, 1995; Oliveira, 2005). Possíveis alternativas para lidar com esses problemas são as substâncias húmicas (SH), que têm sido amplamente utilizadas como bioestimulantes do crescimento vegetal (Dobbss *et al.*, 2010; Zandonadi *et al.*, 2010; Canellas *et al.*, 2012). As SH também atuam na compensação do estresse salino, podendo melhorar a adaptação das plantas às condições adversas do manguezal, além de promoverem o incremento na absorção de nutrientes (Asik *et al.*, 2009). A ação bioestimulante das SH acontece principalmente devido ao estímulo à enzima H<sup>+</sup>-ATPase, que regula o fluxo de prótons da bomba localizada tanto na membrana plasmática quanto no tonoplasto. Neste trabalho, utilizou-se o material húmico (ácidos húmicos - AH) oriundo de vermicomposto, uma vez que este possui reconhecida atividade biológica sobre plantas, podendo, possivelmente, também ser utilizado como um bioestimulante do crescimento vegetal de plantas do ecossistema manguezal. De acordo com o exposto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a bioatividade dos AH extraídos de vermicomposto sobre o crescimento de plântulas de *Rhizophora mangle* Linnaeus.

**MATERIAL E MÉTODOS:** Propágulos de *R. mangle* foram coletados de diferentes indivíduos dentro da Estação Ecológica Ilha do Lameirão (EEMIL) Vitória - ES, ainda presos às árvores mãe. O experimento foi realizado na casa de vegetação e no laboratório de microbiologia ambiental e biotecnologia (LMAB) da Universidade Vila Velha (UVV). Todo procedimento de extração das substâncias húmicas alcalino-solúveis proveniente de vermicomposto seguiu o protocolo recomendado pela IHSS (International Humic Substances Society), conforme protocolo descrito em Zhang *et al.*, (2011). O AH utilizado no experimento possuiu 35% de C, valor obtido após análise prévia de sua composição elementar. Os propágulos foram plantados individualmente em vasos de Leonard contendo areia, conforme o

método utilizado por Scheffer-Basso *et al.*, (2001). Foram preparadas cinco soluções utilizando-se AH de vermicomposto, as quais continham as seguintes concentrações de C: 0 (controle) 1,5; 3,0; 6,0 e 12,0 mmol L<sup>-1</sup>. Foram realizadas nove repetições, para cada tratamento, sendo um propágulo por vaso, totalizando 45 vasos. O tempo de exposição ao tratamento foi de dois meses, sendo que a solução de cultivo trocada a cada mês. O desenvolvimento das plântulas foi avaliado mensalmente, mensurando-se as seguintes características das plântulas: altura da haste (medida com auxílio de uma trena), diâmetro do caule (medido com auxílio de um paquímetro) e quantidade de pares de folhas. O número e comprimento de raízes e rizóforos foram determinados ao final do experimento pelo programa digital de análise de imagens *Image J*. Os resultados obtidos foram analisados com o emprego do programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2000) e as médias comparadas pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade. Para todas as características avaliadas, o delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado, sendo cada tratamento representado por nove repetições.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A partir das curvas de regressão quadráticas geradas visando determinação das doses de AH ao crescimento das plântulas de *Rhizophora*, a dose ótima de C-AH, para máximo crescimento das plântulas, foi de 6,76 mmol L<sup>-1</sup> (Tabela 1). Quanto ao estímulo proporcionado pela dose ótima obtida, em relação ao controle, o diâmetro do caule foi 15,4% maior e a altura da haste, 29,1% (Figura 1A). Com relação ao número de pares de folhas, foi verificado um aumento de 17,9% em relação ao tratamento controle (Figura 1A); com relação às análises realizadas nas raízes e rizóforos, puderam ser observados incrementos ainda maiores. Por exemplo, com relação ao número de raízes e rizóforos, o tratamento com AH proporcionou um estímulo de 32,8%, enquanto que para o comprimento foram observados 46,1% de incremento, em comparação ao tratamento controle (Figura 1B). De acordo com a literatura, os ácidos húmicos (AH) atuam como auxinas exóge-

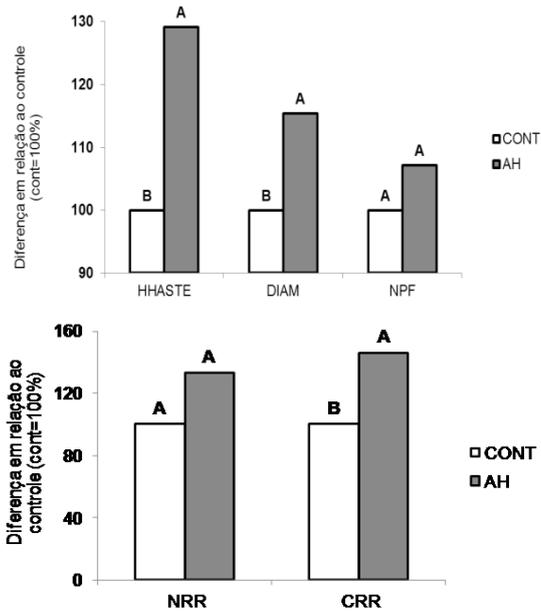
A

nas, regulando o crescimento vegetal, quando em concentrações relativamente baixas (BOTTOMLEY, 1917 e DOBBSS, 2010). Segundo Pinheiro *et al.*, (2010), as melhores doses de estímulo geralmente são reguladas pela fonte de matéria orgânica, bem como pela espécie vegetal em estudo. A extrusão de ácidos orgânicos pelas raízes das plantas pode desmontar a aparentemente complicada estrutura dos AH e gerar subunidades potencialmente ativas capazes de alterar o metabolismo celular por meio da ativação da H<sup>+</sup>-ATPase da membrana plasmática, induzindo o alongamento celular (Baldotto *et al.*, 2009), teoria que pode explicar, pelo menos parcialmente, os estímulos promovidos pelos AH observados neste trabalho. O desenvolvimento de raízes e rizóforos auxilia a planta na exploração de um maior volume de solo, promovendo maior adaptação ao ecossistema manguezal (Dobbss *et al.*, 2007). Segundo Zandonadi *et al.*, (2010), a auxina (hormônio do crescimento vegetal) presente nos próprios AH (tal presença foi obtida através de imunoenaios e espectroscopia de massas) também pode estar envolvida no estímulo ao crescimento das plantas observado neste trabalho. Plantas de manguezal possuem crescimento lento, principalmente, devido ao processo de adaptação das plantas às condições adversas a que os manguezais estão expostos (Godoy *et al.*, 1997). Uma característica importante dos AH que auxilia o desenvolvimento de plantas nesta condição é a capacidade de compensar o estresse salino. Portanto, além do crescimento e enraizamento, as plântulas tratadas com tal material húmico apresentam uma tendência a melhor adaptação às condições ambientais do que as plântulas controle. Em meio salino, a grande maioria das plantas ficam deficientes em relação a uma variedade de elementos químicos, pois, neste ambiente, vários nutrientes tornam-se menos solúveis. No entanto, outro benefício do tratamento de plântulas com materiais húmicos é que esses estimulam os vegetais a absorverem íons em maior quantidade, uma vez que as SH solúveis possuem ação surfactante e interação com fosfolípidos da membrana plasmática, alterando a sua permeabilidade (Asik *et al.*, 2009).

**Tabela 1.** Equação de dose-resposta, coeficiente de correlação (R<sup>2</sup>), desvio-padrão da regressão (DP), nível de significância da regressão (p) e ponto de inflexão para os parâmetros de altura da haste caulinar (HHASTE), diâmetro (DIAM) e comprimento de raízes e rizóforos (CRR) de plântulas de *Rhizophora mangle*, após tratamento com diferentes doses de C-AH de vermicomposto.

Característica Avaliada	Equação de dose resposta ( $y = b_2x^2 + b_1x + b_0$ )	R <sup>2</sup>	DP	P	Ponto de inflexão ( $dx/dy: b_1 + 2(b_2)x = 0$ )
HHASTE	$y = -0,0284x^2 + 0,4327x + 8,9412$	0,8834	7,02	<0,0001	7,62
DIAM	$y = -0,004x^2 + 0,0463x + 4,3234$	0,9402	5,24	<0,0001	5,78
CRR	$y = -0,2745x^2 + 3,7735x + 40,172$	0,9268	2,59	<0,0001	6,87
	Média				6,76





**Figura 1. A:** Análise comparativa entre o controle (100%) e a melhor dose de C-AH e sua influência sobre a altura, diâmetro de caule e número de pares de folha de *Rhizophora mangle* no final do experimento. HHASTE: altura da haste caulinar, DIAM: diâmetro do caule e NPF: número de pares de folha. **B:** Análise comparativa entre o controle (100%) e a melhor dose de AH nas raízes e rizóforos de *Rhizophora mangle* no final do experimento. NRR: número de raízes e rizóforos e CRR: comprimento de raízes e rizóforos.

**CONCLUSÕES:** A utilização de AH na concentração de 6,76 mmol L<sup>-1</sup> de C propicia maior vigor vegetativo às plântulas de *Rizophora mangle*, em sua fase inicial de crescimento. A utilização de mudas tratadas com AH pode se tornar boa prática para a revegetação de áreas de manguezal. Esta nova técnica mostrou-se eficiente para a produção de mudas de espécies deste ecossistema.

**AGRADECIMENTOS:** Ao Laboratório de Microbiologia Ambiental e Biotecnologia (LMAB) da Universidade Vila Velha (UVV), à Fundação de amparo a Pesquisa do Espírito Santo (FAPES) e à Secretaria de Meio Ambiente da Prefeitura Municipal de Vitória (SEMMAM/PMV).

## REFERÊNCIAS

AZIK, B. B.; TURAN, M. A.; ÇELIK, H.; KATKAT, A. V. Effects of Humic Substances on Plant Growth and Mineral Nutrients Uptake of Wheat (*Triticum durum* cv. Salihli) Under Condition of Salinity. *As. Jour. of Croup Sci.* v. 1, n. 2, p.87-95, 2009.

A

BALDOTTO, L. E. B.; BALDOTTO, M. A.; GIRO, V. B.; CANELLAS, L. P. OLIVARES, F. L. & BRESSAN-SMITH, R. Desempenho do abacaxizeiro "vitória" em resposta à aplicação de ácidos húmicos durante a aclimação. *Rev. Bras. Ci. Solo*, v. 33, p.979-990, 2009.

B

BARBIRATO, J. O. Estrutura vegetal e biomonitoramento do manguezal na Estação Ecológica Municipal Ilha do Lameirão, Vitória - ES. Vila Velha, Universidade Vila Velha, 2012. 81p. (Tese de mestrado).

BERNINE, E. & REZENDE, C. E. Variação estrutural em florestas de mangue do estuário do rio Itabapoana, ES-RJ. *Rev. Biot.*, v.23, n.1, p.49-60, 2010.

BOTTOMLEY, W.B. Some effects of organic-promotion substances auxinones) on the growth of *Lema minor* in mineral cultural solutions. *Roy. Soc. Proc., B. London*, v. 89, n. 481-507, 1917.

CANELLAS, L.P.; DOBSS, L.B.; OLIVEIRA, A. L.; CHAGASSA, J. G.; AGUIAR, N. O.; RUMJANEKC, V. M.; NOVOTNYD, E. H.; OLIVARES, F. L.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Chemical properties of humic matter as related to induction of plant lateral roots. *Eur. Jour. of Soil Sci.*, v.63, p.315-324, 2012.

DOBSS, L.B.; CANELLAS, L.P.; OLIVARES, F.L.; AGUIAR, N.O.; PERES, L.E.P.; AZEVEDO, M.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; FAÇANHA, A.R. Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth. *Jour. of Agric. and Food Chem.*, v.58, p.3681-3688, 2010.

DOBSS, L.B.; MEDICI, L. O.; PERES, L. E. P.; PINO-NUNES, L. E.; RUMJANEK, V. M.; FAÇANHA, A. R.; CANELLAS, L. P. Canelas Changes in root development of *Arabidopsis* promoted by organic matter from Oxisols. *Ann. Appl. Biol.*, v.151, p.199-211, 2007.

GODOY, S. A. P.; MAYWORM, M. A. S; KURT, V. L., SALATINOI, A.; SCHAEFFER-NOVELLI, Y. Teores de ligninas, nitrogênio e taninos em folhas de espécies típicas do mangue. *Rev. Bras. Bot.*, v.20, n.1, p.35-40, 1997.



MCKEE, K.L. Seedlings recruitments patterns in a Belizean mangrove forest effects of establishment ability and physico-chemical factors. *Rev. Oec*, v.101, p.448-460, 1995.

OLIVEIRA, V. F. Influência do estresse hídrico e salino na germinação de propágulos de *Avicennia schaueriana* Stapf e *Leachman ex Moldenke* e *Laguncularia racemosa* (L.) Gaertn. f. *Inst. de Pesq. Jardim Botânico do Rio de Jan. Esc. Nac. de Bot. Trop.*, 2005.

MCKEE, K.L. Seedlings recruitments patterns in a Belizean mangrove forest effects of establishment ability and physico-chemical factors. *Rev. Oec*, v.101, p.448-460, 1995.

PINHEIRO, G. L.; SILVA, C. A.; NETO, A. E. F. Crescimento e nutrição de clone de eucalipto em resposta à aplicação de concentrações de C-ácido húmico. *Rev. Bras. Ci. Solo*, v.34, p.1217-1229, 2010.

SCHEFFER-BASSO, S. M.; VOSS, M.; JACQUES, A. V. A. Nodulação e Fixação Biológica de Nitrogênio de *Adesmia latifolia* e *Lotus corniculatus* em Vasos de Leonard. *Rev. Bras. Zootec.*, v.30, n.3, p. 687-693, 2001.

ZANDONADI, D. B.; SANTOS, M. P.; DOBBSS, L. B.; OLIVARES, F. L.; CANELLAS, L. P.; BINZEL, M. L.; OKOROKOVA-FAÇANHA, A. L.; FAÇANHA, A. R. Nitric oxide mediates humic acids-induced root development and plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase activation. *Rev. Planta*, v.231, p.1025–1036, 2010.

ZHANG, Y. D. J.; ZHANG, F.; ZHANG, J. Y. Y. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: The Qinglan area of Hainan Island, China. *Rev. Estuar., Coast. and Shelf Sci.*, v.92, p.180-187, 2011.

## CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO E DE LIBERAÇÃO DE MICRONUTRIENTES EM AMOSTRAS DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DE TURFAS

CAMILA DE ALMEIDA MELO<sup>1</sup>, LILIAN KARLA DE OLIVEIRA<sup>2</sup>, LEONARDO FERNANDES FRACETO<sup>3</sup>, ANDRÉ HENRIQUE ROSA<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Química Ambiental, Doutoranda, Universidade Estadual Paulista, campus Sorocaba, Sorocaba, SP, camila.sjrp@gmail.com; <sup>2</sup>Química, Doutoranda, Universidade Estadual Paulista, campus Sorocaba, Sorocaba, SP, l.koliveira@yahoo.com.br; <sup>3</sup>Químico, Professor, Universidade Estadual Paulista, campus Sorocaba, SP, leonardo@sorocaba.unesp.br; <sup>4</sup>Químico, Professores, Universidade Estadual Paulista, campus Sorocaba, SP, ahrosa@sorocaba.unesp.br

**RESUMO:** A produtividade agrícola depende de diversos fatores como por exemplo um solo de boa qualidade rico em matéria orgânica, irrigação e disponibilidade de nutrientes. Assim, visando uma possível aplicação na agricultura, este trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de complexação de substâncias húmicas extraídas de amostras de turfas frente aos principais micronutrientes essenciais as plantas, bem como investigar a liberação dos mesmos na presença de um micronutriente de troca. Para isso, duas amostras de turfas foram coletadas no estado de Sergipe e as substâncias húmicas extraídas. Experimentos de capacidade de complexação foram feitos utilizando a técnica de titulação e ultrafiltração. Os experimentos de liberação foram feitos com o micronutriente cobre. Os resultados mostraram diferenças entre as duas amostras de substâncias húmicas de turfas, sendo os micronutrientes complexados em maior quantidade na amostra TSA. O micronutriente ferro apresentou uma constante de troca instável, sendo este portanto passível de troca com o cobre.

**PALAVRAS-CHAVE:** turfas, substâncias húmicas, micronutrientes

**INTRODUÇÃO:** O crescimento e a produtividade de plantas estão associados principalmente à disponibilidade de água e nutrientes. Os micronutrientes são elementos essenciais para o crescimento das plantas, sendo que em concentrações relativamente pequenas auxiliam no transporte de outras substâncias, porém concentrações elevadas podem ser tóxicos e prejudicar o desenvolvimento das plantas. Os principais micronutrientes que podem ser citados são o cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco. A matéria orgânica também é fundamental para o crescimento de plantas e conservação do solo. Solos que contêm grande quantidade de matéria orgânica são capazes de reter maior quantidade

de água, além de reter e disponibilizar nutrientes (Melo e Alleoni, 2009). Uma fração importante da matéria orgânica do solo são as substâncias húmicas (SH). Estas são resultantes da decomposição de restos vegetais e animais, têm como característica a coloração escura, elevada massa molecular e estrutura química não definida. Estudos recentes tem avaliado a capacidade das SH de solo em interagir com outros compostos afetando assim a disponibilidade destes no ambiente (Botero et al., 2010; Minihan et al., 2004). A capacidade das SH complexar espécies metálicas tem sido avaliada, porém como a estrutura das SH é uma característica intrínseca de cada local em função do tipo de vegetação, umidade e temperatura, é necessário investigar cada amostra de SH diferentemente. Devido a essa capacidade de complexar espécies metálicas as SH podem ser uma alternativa como fertilizante orgânico, aliando a quantidade de matéria orgânica e os micronutrientes complexados em sua estrutura. Os micronutrientes uma vez complexados à SH são de difícil remoção e/ou liberação da estrutura. Esta liberação tende a ocorrer em função de alguns fatores, como pH, temperatura, força iônica e a presença de outro elemento de maior ou menor afinidade à estrutura química. Para uma possível aplicação na agricultura, é de extrema importância que os micronutrientes não fiquem complexados às SH, e sim, sejam liberados de forma gradual para as plantas conforme a matéria orgânica for sendo degradada ou alterada. Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi verificar a capacidade complexante de SH extraídas de duas amostras de turfa frente a micronutrientes, assim como avaliar a liberação destes na presença de mecanismo de troca.

**MATERIAL E MÉTODOS:** As amostragens foram feitas em dois locais diferentes no estado de Sergipe, Brasil: Turfeira de Santo Amaro das Brotas - TSA (36°58'52"W; 10°49'3"S) e Tur-

feira da Serra de Itabaiana - TSI (37°20'25"W; 10°45'29"S). As substâncias húmicas das duas turfeiras (denominadas TSA-SH e TSI-SH) foram extraídas usando o procedimento de extração alcalina. Uma massa de 300 g de turfa foi separada em um béquer e adicionou-se 3,0 L de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>, obedecendo-se assim a proporção de 1:10 (turfa/base). Em seguida o béquer foi mantido sob agitação por 4 horas e posteriormente esperou-se a decantação por 24 horas. As substâncias húmicas (sobrenadante) foram separadas e levadas em rotaevaporador para concentração. Em seguida as amostras de SH foram secas em estufa de circulação fechada a 40°C. A capacidade de complexação das substâncias húmicas com os micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco foi feita a fim de se conhecer a concentração máxima que as substâncias húmicas conseguem complexar cada micronutriente. Foi avaliado quatro diferentes valores de pH, 2,5; 4,5; 6,0 e 8,0 para identificar onde ocorre a maior capacidade de complexação. Assim, em erlenmeyers de 100 mL foram adicionadas as amostras TSA-SH e TSI-SH na concentração de 100,0 mg L<sup>-1</sup> os quais foram mantidos em agitação em um sistema de ultrafiltração equipado com membrana de acetato de celulose de 1kDa, a qual permite a passagem apenas dos micronutrientes na forma "livre", ou seja, os micronutrientes não complexados a SH. Alíquotas de cerca de 2 mL foram coletadas primeiramente das soluções contendo as substâncias húmicas sem a adição dos micronutrientes, o que foi considerado como tempo zero. Em seguida, os micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco foram sendo adicionados em alíquotas sucessivas de concentração final 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 8,0 mg L<sup>-1</sup> a cada 20 minutos (tempo de equilíbrio). A cada adição foram coletadas alíquotas de cerca de 2 mL dos filtrados e também das soluções para posterior análise dos micronutrientes por emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES, Agilent, 720). Os experimentos foram feitos em triplicata. Os ensaios de liberação foram feitos em erlenmeyers de 100 mL contendo as amostras TSA-SH e TSI-SH na concentração de 100,0 mg L<sup>-1</sup> e os micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco na concentração encontrada no experimento de capacidade de complexação, ou seja, 6,0; 5,0; 6,0; 4,0; 4,0 e 0,5 mg L<sup>-1</sup>, para a amostra TSA-SH e de 4,0; 3,0; 6,0; 3,0; 2,0 e 0,3 mg L<sup>-1</sup>, para a amostra TSI-SH. O pH foi ajustado para

o melhor pH encontrado no experimento de CC. Uma alíquota de cerca de 2 mL foi coletada do filtrado sem a adição do micronutriente de troca, tomando este ponto zero. Em seguida, alíquotas do micronutriente de troca foram adicionadas sucessivamente nas concentrações finais de 0,2; 0,6; 1,0; 1,4; 1,8; 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 mg L<sup>-1</sup>. O experimento de liberação foi feito apenas com o micronutriente cobre.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na Figura 1 estão apresentados os comportamentos obtidos para a capacidade de complexação das substâncias húmicas TSA-SH e TSI-SH com o micronutriente cobre nos quatro valores de pH avaliados, bem como os gráficos de Scatchard para o experimento obtido no melhor pH observado. Para os demais micronutrientes cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco foram construídos os mesmos gráficos apresentados na Figura 1. A Equação 1 descreve o modelo de Scatchard usado para os cálculos da capacidade de complexação (Scatchard, 1949). Quando se tem uma estequiometria 1:1 assumindo-se um sítio de ligação, o gráfico gerado é uma reta, e o valor de Kc é obtido a partir do coeficiente angular. Já o valor de L é obtido pelo coeficiente linear dividido pelo Kc. Quando se obtém um gráfico com duas retas distintas, assume-se um modelo de dois ou mais sítios de complexação. Os valores de Kc1 e Kc2 são obtidos pelos coeficientes angular de cada reta e os valores de L1 e L2 são obtidos a partir da divisão do coeficiente linear com Kc1/Kc2. Conhecendo-se a concentração L2, a capacidade de complexação (CC) pode ser calculada (Equação 2).

$$\frac{[M]}{[M]} = L \times K - K \times [M] \quad \text{Equação 1,}$$

Onde [ML] é a concentração do metal complexado, [M] é a concentração do metal livre, L é a concentração dos sítios de complexação e kc é a constante de estabilidade do complexo.

$$C = \frac{L}{P} \quad \text{Equação 2,}$$

Onde CC é a capacidade de complexação, L é a concentração dos sítios de complexação e P é a concentração do ligante em g L<sup>-1</sup>.

Com relação os pH avaliados, pode se observar que as melhores capacidades de complexação foram obtidas em pH 4,5 para todos os micronutrientes avaliados em ambas as amostras estudadas. Em pH 2,5 é esperado que o grupos

funcionais presentes nas substâncias húmicas estejam protonados e portanto, isto dificulta a complexação de espécies catiônicas, uma vez que haverá uma repulsão de cargas positivas. Também neste pH a solubilidade dos micronutrientes é alta. Já em pH 4,5, 6,0 e 8,0, os grupos funcionais tendem a estar ionizados e portanto, bastante disponíveis para complexar espécies catiônicas, a fim de neutralizar as cargas eletrostáticas. Cabe observar que no pH 4,5 os grupos carboxílicos, principais constituintes das substâncias húmicas, estão preferencialmente ionizados. Com relação a solubilidade dos micronutrientes, em pH 6,0 é possível observar a precipitação e/ou hidrólise de alguns elementos, como o ferro e manganês. Já em pH 8,0 a precipitação aumenta e os elementos cobre e zinco tornam-se pouco solúveis em solução. A Tabela 1 apresenta os valores de CC calculados para os micronutrientes em ambas amostras TSA-SH e TSI-SH. Observa-se

que as amostras TSA-SH foram capazes de complexar concentrações maiores dos micronutrientes. Esta diferença é explicada pelas diferenças estruturais nas amostras que foram evidenciadas na caracterização por RMN de  $C^{13}$ , infravermelho e CHN já relatadas em trabalhos anteriores (Melo et al., 2011). Também pode-se verificar a ordem de complexação dos micronutrientes. A ordem de complexação é a seguinte para ambas as amostras TSA-SH e TSI-SH:  $Fe^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} = Ni^{2+} > Zn^{2+}$ . A ordem de afinidade dos micronutrientes é passível de ser explicado pela teoria de Pearson, onde os ácidos duros tendem a interagir com as bases duras e os ácidos moles com as bases moles. Botero et al. (2010) observou uma ordem de afinidade semelhante para amostras de substâncias húmicas de turfas sendo o cobre o elemento com maior capacidade de complexação e o zinco apresentando menor capacidade de complexação.

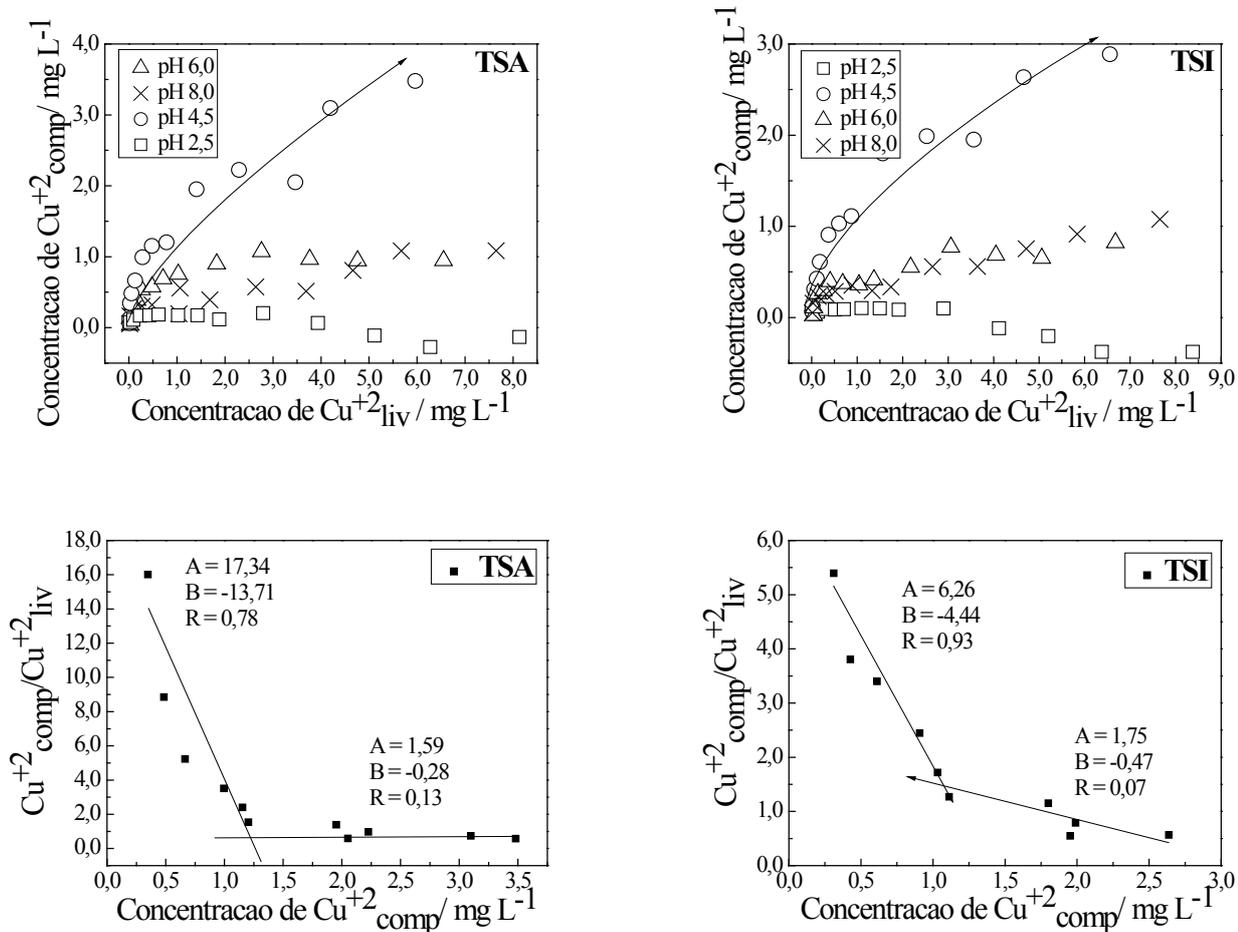
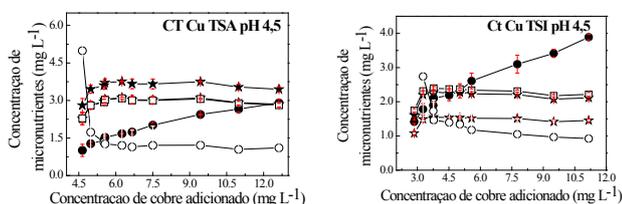


Figura 1. Capacidade de complexação do micronutriente cobre com as amostras de substância húmicas extraídas das turfeiras TSA e TSI; Aplicação do modelo de Scatchard para cálculo da CC.

**Tabela 1.** Capacidade de complexação entre os micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco com as substâncias húmicas de turfas TSA-SH e TSI-SH.

mg g <sup>-1</sup>	TSA-SH	TSI-SH
<b>Cobre</b>	56,8	37,2
<b>Cobalto</b>	47,5	23,6
<b>Ferro</b>	59,8	57,4
<b>Manganês</b>	35,3	21,7
<b>Níquel</b>	32,7	19,4
<b>Zinco</b>	3,1	1,7

Uma vez estabelecidas as capacidades de complexação, os experimentos de troca foram feitos a fim de avaliar a liberação dos micronutrientes frente a outro micronutriente. Na Figura 2 é possível visualizar os comportamentos obtidos para os experimentos de capacidade de troca do micronutriente cobre.



**Figura 2.** Comportamento obtido no experimento de capacidade de troca com o cobre nas amostras de substâncias húmicas TSA-SH e TSI-SH em pH 4,5. cobalto (★), ferro (●), manganês (□), níquel (☆) e zinco (○).

O modelo matemático simplista de Scatchard descreve que:



onde M é a concentração do metal, X é a concentração do metal de troca adicionada, SH-M é a concentração de substâncias húmicas complexadas com o metal M e SH-X é a concentração de substâncias húmicas complexadas com o metal de troca adicionado.

A constante de troca Kt é dada por:

$$K = \frac{[\text{SH} - \text{X}] [\text{M}]}{[\text{SH} - \text{M}] [\text{X}]} \quad \text{Equação 4,}$$

e pode ser calculada a partir da linearização do gráfico  $[\text{M}]/[\text{SH-M}]$  versus  $[\text{X}]/[\text{SH-X}]$  onde a Kt é encontrada pelo coeficiente angular.

As constantes de troca calculadas estão apresentadas na Tabela 2. A estabilidade do complexo SH-X é inversamente proporcional a constante de troca, ou seja, quanto maior o Kt mais instável é o complexo. Os resultados de Kt mostraram complexos estáveis com cobalto, níquel e manganês. Já

o complexo com ferro apresentou valores maiores que 0,55 (1,04 para TSA-SH), mostrando a instabilidade deste complexo. Desta maneira, pode se concluir que há uma troca do ferro com o cobre na estrutura das SH. A estabilidade e a afinidade estão relacionadas com o raio iônico dos elementos. Araújo et al. (2002) ao avaliar a capacidade de troca entre si dos elementos alumínio, ferro, cobre e cobalto verificou que os complexos SH-Al e SH-Fe são os mais estáveis quando comparado com os complexos SH-Cu e SH-Co e atribuiu este comportamento a valência dos íons, onde íons trivalentes como o  $\text{Al}^{+3}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  apresentam uma dependência menor na estabilidade em função do tamanho molecular.

**Tabela 2.** Constantes de troca entre cobre (adicionado) e espécies metálicas originalmente complexadas pelas amostras de substâncias húmicas TSA-SH e TSI-SH.

Amostras	Metal adicionado	Cobre Kt	Cobalto Kt	Ferro Kt	Manganês Kt	Níquel Kt	Zinco Kt
TSA	Cobre	..	0,03	1,04	0,04	0,04	-0,18
TSI			0,01	0,55	0,01	0,02	-0,13

**CONCLUSÕES:** As amostras de SH extraídas de turfas apresentaram capacidade de complexar os micronutrientes cobre, cobalto, ferro, manganês, níquel e zinco. As melhores capacidades de complexação foram observadas em pH 4,5. Foi possível observar diferentes capacidades de complexação para as duas amostras de SH de turfas avaliadas, o que confirma a necessidade em se investigar o comportamento de SH de diferentes lugares devido as suas diferenças de formação. A amostra de SH da turfa TSA apresentou valores de capacidades de complexação maiores do que a amostra de SH da turfa TSI. O micronutriente ferro é passível de troca com o micronutriente cobre em ambas as amostras de SH de turfas. Desta forma, em ambientes contendo concentrações maiores de cobre, este provavelmente estará presente complexado as SH enquanto que os demais micronutrientes serão disponibilizados para o ambiente.

**AGRADECIMENTOS:** À FAPESP (2010/12210-1; 2010/11570-4), CNPq, CAPES e FUNDESP por bolsas e apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

SCATCHARD, G. The attractions of proteins for small molecules and ions. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 51, n. 4, p. 660-672, 1949.



ALLEONI, L. R. F.; MELO, V. F. Química e mineralogia de solos. 2.ed., SBCS:Vicososa, 2009, 685p (II).

ARAUJO, A.B.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; ROMAO, L.P.C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. *Química Nova*, v. 25, n. 6b, p. 1103-1107, 2002.

BOTERO, W.G.; OLIVEIRA, L.C.; ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; SANTOS, A. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: competition between nutrients and non-essential metals presents on tropical soils. ***Journal of Hazardous Materials***, v.177, p. 307-311, 2010.

MELO, C.A.; OLIVEIRA, L.K.; CUNHA, B.B.; OLIVEIRA, L.C.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. Caracterização química e espectroscópica de turfeiras do estado de Sergipe, Brasil. XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

MINIHAN, M.M.; MCCANN, E.; LEAHY, J.J. Metal ion adsorption by peat and solvent-extracted peat. ***Adsorption Science & Technology***, v. 22, n. 10, p. 783-793, 2004.

## O CRESCIMENTO DE PLÂNTULAS DE TOMATEIRO É AFETADO POR EXTRATOS DE VERMICOMPOSTO

TÁRCIO TAKANORI TAKAKI<sup>1</sup>, RONESSA BARTOLOMEU DE SOUZA<sup>2</sup>, DAMIÃO FERNANDES DA CUNHA<sup>3</sup>, DANIEL BASÍLIO ZANDONADI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Estudante de Agronomia, FAV, Universidade de Brasília, Brasília, DF, <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, roneessa.souza@embrapa.br, <sup>3</sup>Assistente, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, damião.cunha@embrapa.br, <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, daniel.zandonadi@embrapa.br

**RESUMO:** Extratos de vermicomposto possuem características químicas e biológicas interessantes para o desenvolvimento vegetal. O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito de extratos de vermicomposto sobre a morfologia da parte aérea e radicular de plântulas de tomateiro. As plântulas foram tratadas por 96h com extrato de vermicomposto extraído em água (TEA) ou extraído em NaOH 0,1 mol/L (HUM) em diferentes concentrações (0, 5, 25 e 50%). O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições e oito plântulas por repetição. Observou-se um aumento linear significativo da área foliar (AF) e massa foliar fresca (MFF). As características de crescimento das raízes foram afetadas pelos tratamentos, entretanto somente o número de raízes laterais (NRL) e o comprimento da raiz principal (CRP) apresentaram comportamento ajustado a regressão quadrática. Nessas doses o tratamento TEA apresentou maior NRL e CRP em comparação ao tratamento HUM. Parte desses efeitos podem estar relacionados a presença de ácido 3-indol acético (AIA) nos tratamentos. A utilização de extratos de vermicomposto possui grande potencial como bioestimulante de plantas.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Solanum lycopersicum* L., substâncias húmicas, auxina.

**INTRODUÇÃO:** A vermicompostagem é um processo em que o resíduo orgânico passa pelo trato digestivo de minhocas, resultando em um produto de alta qualidade de nutrientes e de compostos reguladores de crescimento vegetal (Arancon et al., 2008). Os materiais para a produção de vermicomposto são simples e de fácil acesso para produtores rurais. O vermicomposto é um produto rico em substâncias húmicas (SHs) e pode conter substâncias semelhantes ao hormônio vegetal auxina (ácido indol-3-acético), responsável pela expansão e das células vegetais e pelo crescimento de raízes laterais (Zandonadi et al., 2007; 2010), onde se situa a maior parte de

absorção de água e nutrientes. Além dos benefícios para as plantas, as SHs também melhoram a estrutura do solo e aumentam a capacidade de troca de cátions e disponibilidade de nutrientes. Este trabalho teve como objetivo avaliar as respostas morfológicas e fisiológicas de plântulas de tomate (*Solanum lycopersicum* L. cv. BRS Nagai) em diferentes concentrações de extratos de vermicomposto, extraídas de duas formas, em água e do modo convencional com NaOH.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi realizado no laboratório de nutrição de plantas, localizado na Embrapa Hortaliças. O delineamento utilizado foi inteiramente casualizado, com três repetições e oito plântulas por repetição. As sementes germinaram em caixas do tipo "gerbox" com papel filtro umedecido com 10 mL de água destilada. As caixas foram colocadas na câmara de germinação com temperatura à 25°C e fotoperíodo de 12h com 100  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$  de densidade de fluxo de fótons fotossintéticos. Após quatro dias do início da germinação foi realizado o tratamento das plântulas de tomate com os extratos de vermicomposto (TEA e HUM) por 96h. Após esse período, as plântulas foram fotocopiadas em um *scanner* para as avaliações de área foliar (AF), área radicular (AR) comprimento da raiz principal (CRP) e número de raízes laterais (NRL), cujas imagens foram analisadas por meio do programa de computador *ImageJ*<sup>TM</sup>. A massa foliar fresca (MFF) e a massa radicular fresca (MRF) foram realizadas em balança de precisão. A quantificação do hormônio vegetal AIA foi estimada conforme o protocolo de Gordon e Weber (1951) com algumas modificações relativas a especificidade da matriz utilizada.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** As plântulas de tomate tratadas com extrato de vermicomposto em água (TEA) a 50% apresentaram área foliar (AF) 60% maior e um estímulo de 55% da massa foliar fresca (MFF) em relação ao controle (Figura 1). As variáveis AF e MFF foram ajustadas

em modelo de regressão linear. Para as características de área radicular (AR) e massa da raiz fresca (MRF), as plântulas tratadas com TEA 5% obtiveram estímulos de cercade 25% em média em relação ao controle (Figura 2). As variáveis AR e MRF não obtiveram ajuste de regressão, embora apresentem comportamento quadrático, corroborando com uma característica de resposta própria de extratos ricos em substâncias húmicas (SHs), como observado por Arancon et al. (2012). O estímulo da AF e MFF em tratamento com extrato de vermicomposto isolado em NaOH 0,1 mol/L (HUM) foi de cerca de 70% em relação ao controle (Figura 2). As variáveis AR e MRF foram 22 e 10% maiores em relação ao controle, no tratamento HUM a 5%. A morfologia radicular é muito sensível a presença de SHs e reguladores de crescimento vegetal, e as características químicas dos extratos utilizados no presente trabalho corroboram para uma ação dependente da concentração dessas substâncias (Tabela 1). O estímulo ao crescimento das plântulas de tomate provavelmente está relacionado com a atividade

das SHs e hormônios presentes, promovendo a atividade da enzima transmembrana H<sup>+</sup>-ATPase (Zandonadi et al., 2007; 2010). A H<sup>+</sup>-ATPase realiza o bombeamento de H<sup>+</sup> para o apoplasto, as custas de ATP, gerando um gradiente eletroquímico na membrana e possibilitando a turgidez necessária para expansão celular e auxiliando a absorção de nutrientes. As plântulas de tomateiro foram submetidas a avaliação da extrusão de H<sup>+</sup> e foi possível observar aumento significativo da acidificação radicular específica à enzima ATPase (Figura 2). O mecanismo de ação de TEA e HUM pode estar relacionada a concentração de SHs e AIA, embora outros reguladores de crescimento não estudados no presente trabalho possam estar envolvidos nos efeitos observados (Elena et al., 2009; Zandonadi et al., 2010). A utilização de extratos de vermicomposto pode ser uma alternativa viável para o tomateiro, tendo em vista os estímulos observados em parte aérea e radicular nas diferentes concentrações no laboratório. Testes de campo necessitam ser realizados para confirmar essa hipótese.

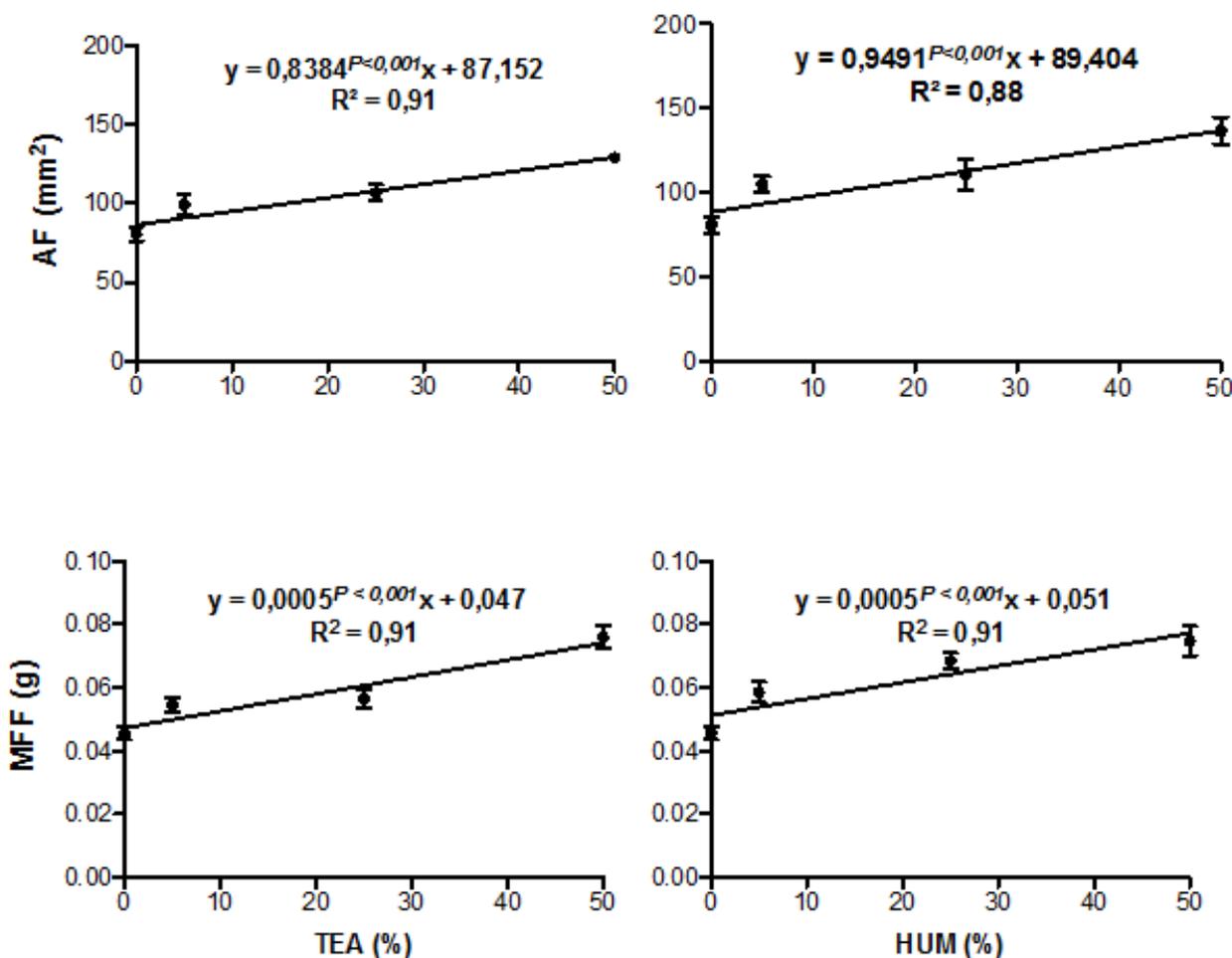
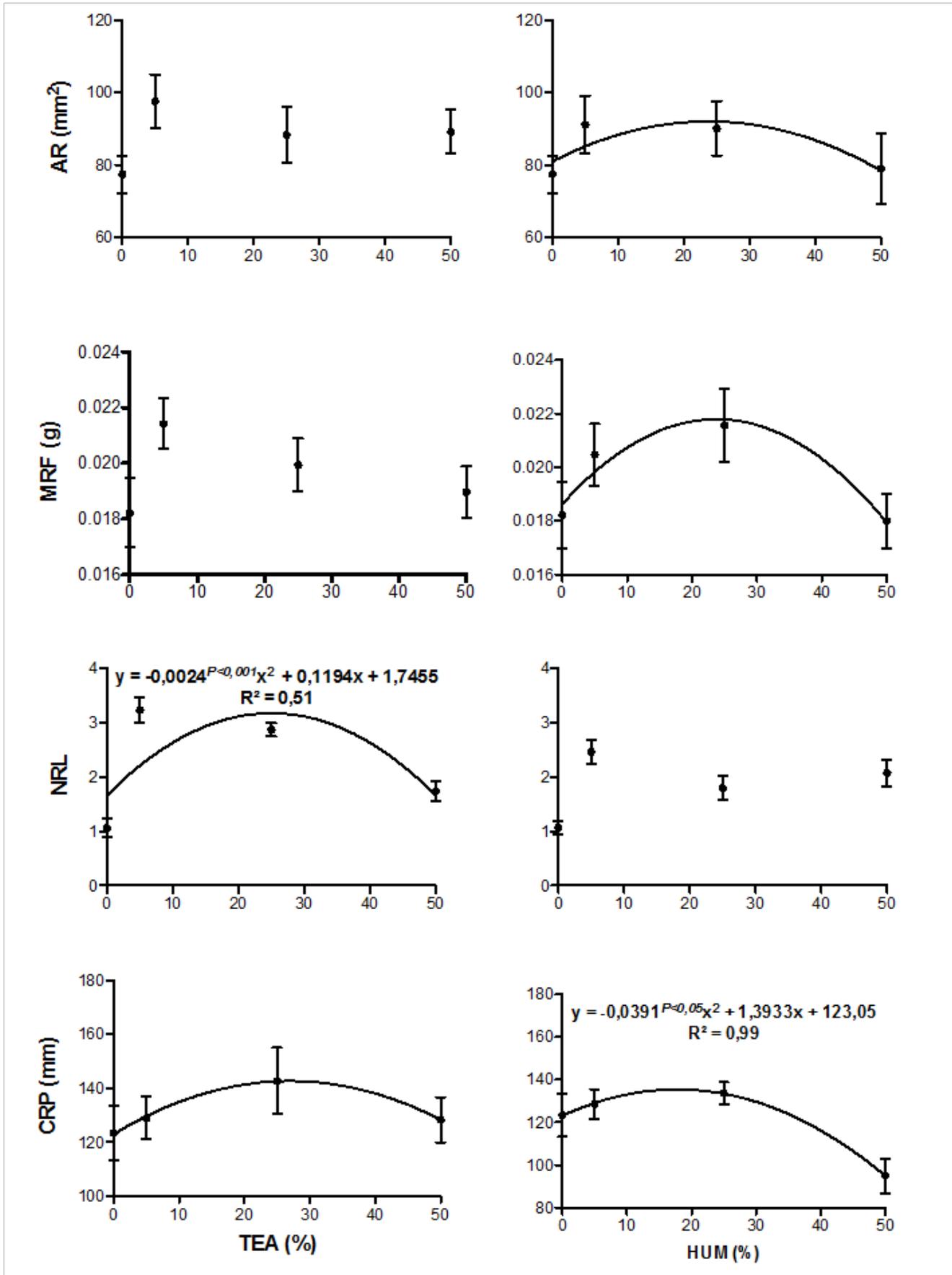


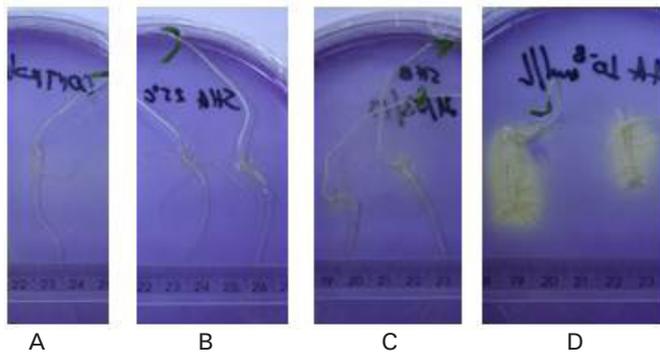
Figura 1. Características de crescimento de parte aérea de plântulas de tomateiro. Área foliar (AF) e massa foliar fresca (MFF) de plântulas de tomateiro tratadas com TEA e HUM nas concentrações 0, 5, 25 e 50%. As barras representam o erro padrão da média. Os coeficientes das equações de regressão são significativos nos níveis apresentados nas figuras.



**Figura 2.** Características de crescimento de raízes de plântulas de tomateiro. Área radicular (AR), massa radicular fresca (MRF), número de raízes laterais (NRL) e comprimento da raiz principal (CRP) de plântulas de tomateiro tratadas com TEA e HUM nas concentrações 0, 5, 25 e 50%. As barras representam o erro padrão da média. Os coeficientes das equações de regressão são significativos nos níveis apresentados nas figuras.

**Tabela 1.** Concentração de substâncias húmicas totais (SHs), ácidos fúlvicos (AFs), ácidos húmicos (AHs) e auxina (ácido 3-indol acético, AIA) nas soluções estoque (100%) dos biofertilizantes utilizados: extrato de vermicomposto extraído em água (TEA) e extrato de vermicomposto extraído em NaOH 0,1 mol/L (HUM).

	SHs	AFs (mg/L de C)	AHs	AIA µg/mL
TEA	23,1	2,7	20,4	0,70
HUM	34,9	3,0	31,9	3,96



**Figura 2.** Acidificação radicular de plântulas de tomateiro tratadas com TEA (B), HUM (C) e controle negativo (A) e controle positivo (D) com AIA (10 nmol/L). Escala das imagens em cm. A região do gel em cor amarela denota a acidificação radicular.

**CONCLUSÕES:** Parte da ação de estímulo do crescimento e da acidificação radicular das plântulas de tomate promovida por TEA e HUM está relacionada com a presença de auxina e SHs nos tratamentos.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

ARANCON, N. Q., PANT, A., RADOVICH, T., HUE, N. V., POTTER, J. K., & CONVERSE, C. E. Seed Germination and Seedling Growth of Tomato and Lettuce as Affected by Vermicompost Water Extracts (Teas). *HortScience*, v. 47, p. 1722-1728, 2012.

ARANCON, N. Q., EDWARDS, C. A., BABENKO, A., CANNON, J., GALVIS, P., & METZGER, J. D. Influences of vermicomposts, produced by earthworms and microorganisms from cattle manure, food waste and paper waste, on the germination, growth and flowering of petunias in the greenhouse. *Applied Soil Ecology*, v. 39, p. 91-99, 2008.

ELENA A, DIANE L, EVA B, MARTA F, ROBERTO B, ZAMARREÑO M, GARCÍA-MINA JM. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. *Plant Physiol. Biochem.* v. 47, p.215-223, 2009.

GORDON, S.A.; WEBER, R.P. Colorimetric estimation of indoleacetic acid. *Plant Physiology*, v.26, p.192-195, 1951.

GUTIÉRREZ-MICELI, F. A., LLAVEN, M. A. O., NAZAR, P. M., SESMA, B. R., ÁLVAREZ-SOLÍS, J. D., DENDOOVEN, L. (2011). Optimization of vermicompost and worm-bed leachate for the organic cultivation of radish. *Journal of Plant Nutrition*, v.34, p.1642-1653.

RODDA, M.R.C., CANELLAS, L. P., FAÇANHA, A. R., ZANDONADI, D.B., GUERA, J.G.M., ALMEIDA, D.L., SANTOS, G. A. Estímulo no crescimento e na hidrólise de ATP em raízes de alface tratadas com humatos de vermicomposto: I - efeito da concentração. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, v. 30 649-656, 2006.

ZANDONADI, D. B., & BUSATO, J. G. Vermicompost humic substances: technology for converting pollution into plant growth regulators. *IJESER*, v.3, p.73-84, 2012.

ZANDONADI, D.B., et al. (2007). Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H<sup>+</sup>-pumps activation. *Planta*, v.225, p.1583-1595.

ZANDONADI, D.B., et al. (2010). Nitric oxide mediates humic acids-induced root development and plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase activation. *Planta*, v.231, p.1025-1036.

## A GERMINAÇÃO DE ALFACE ROMANA É AFETADA POR DIFERENTES EXTRATOS DE VERMICOMPOSTO

RAFAELA DE ASSIS NEVES<sup>1</sup>, ALESSANDRO COUTINHO RAMOS<sup>2</sup>, RONESSA BARTOLOMEU DE SOUZA<sup>3</sup>, DANIEL BASÍLIO ZANDONADI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Estudante de Biologia, Universidade Católica de Brasília, Brasília, DF, rafa\_assis\_neves@hotmail.com, <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Universidade Vila Velha, Vila Velha, ES, alessandro.ramos@uvv.edu.br. <sup>3</sup>Engenheira Agrônoma, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, ronezza.souza@embrapa.br, <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, daniel.zandonadi@embrapa.br

**RESUMO:** A vermicompostagem é uma tecnologia viável para a conversão de resíduos orgânicos em substâncias ricas em reguladores de crescimento vegetal. Diante da necessidade iminente de novos processos e tecnologias relacionadas a sementes para a agricultura orgânica, alternativas eficazes precisam ser estudadas. No presente trabalho avaliou-se os efeitos de dois diferentes extratos de vermicomposto (TEA 50% e HUM 25%) e um tipo de lixiviado de vermicomposto (LV 25%) sobre a germinação e crescimento inicial de alface romana. Foi realizada a quantificação de ácido 3-indol acético (AIA) nos tratamentos. O potencial de germinação de 95% das sementes foi mantido nos diferentes tratamentos, com exceção do tratamento LV que reduziu em cerca de 20% a germinação. O crescimento inicial das radículas foi estimulado pelos tratamentos TEA e HUM, mas foi reduzido por LV. Já a área foliar das plântulas de alface foram estimuladas em cerca de duas vezes por todos os tratamentos. A concentração de AIA nos tratamentos TEA, LV e HUM foi de 0,70, 0,80 e 0,99 µg/mL, respectivamente. Não foi detectada contaminação por *Escherichia coli* em nenhum tratamento. Apesar do potencial dos extratos, novos ensaios necessitam ser realizados para determinação das doses mais eficientes de cada tratamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** *Lactuca sativa* cv. Branca de Paris, substâncias húmicas, vermicompostagem

**INTRODUÇÃO:** A preocupação com o meio ambiente e com a qualidade de vida estão cada vez maiores e assim diversas alternativas ecológicas são buscadas com o intuito de amenizar os impactos sofridos pela ação humana na agricultura. O uso de compostos orgânicos tem sido uma das alternativas para mitigar esses problemas, uma vez que sua utilização

diminui o uso de fertilizantes de alta solubilidade, permitindo uma menor dependência econômica, com menos impactos negativos sobre os recursos naturais. Dentre as práticas importantes para manutenção da fertilidade dos solos está a utilização de adubos orgânicos, como o vermicomposto e seus derivados. Os extratos aquosos de vermicomposto também conhecidos como “chá de vermicomposto” (TEA, em inglês) ou húmus líquido, e os lixiviados de vermicomposto também chamados de chorume (*leachates*, em inglês), podem ser utilizados na produção vegetal, com destaque para hortaliças (Arancon et al., 2012; Zandonadi & Busato, 2012). Por outro lado, a utilização de humatos de vermicomposto, extraídos por meio da ação de um solvente alcalino como NaOH, KOH e outros, também possui efeitos sobre a fisiologia vegetal (Rodda et al., 2006), mas não podem ser utilizados no sistema orgânico de produção de acordo com a legislação. O vermicomposto é um produto rico em substâncias húmicas (SHs) e pode conter reguladores de crescimento vegetal como o hormônio auxina, responsável, entre outros fenômenos, pela expansão e turgescência das células vegetais e pelo crescimento de raízes laterais (Zandonadi et al., 2007; 2010), influenciando a absorção de água e nutrientes pelas plantas. O objetivo do presente trabalho foi avaliar a germinação e crescimento inicial de plântulas de alface (*Lactuca sativa* cv. Branca de Paris) tratadas com dois diferentes extratos de vermicomposto e um lixiviado de vermicomposto.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, com três repetições e vinte e cinco sementes por repetição. Os dados foram submetidos a análise de variância e a diferença entre as médias foi avaliada pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. As sementes de alface foram germinadas sobre papel de filtro em

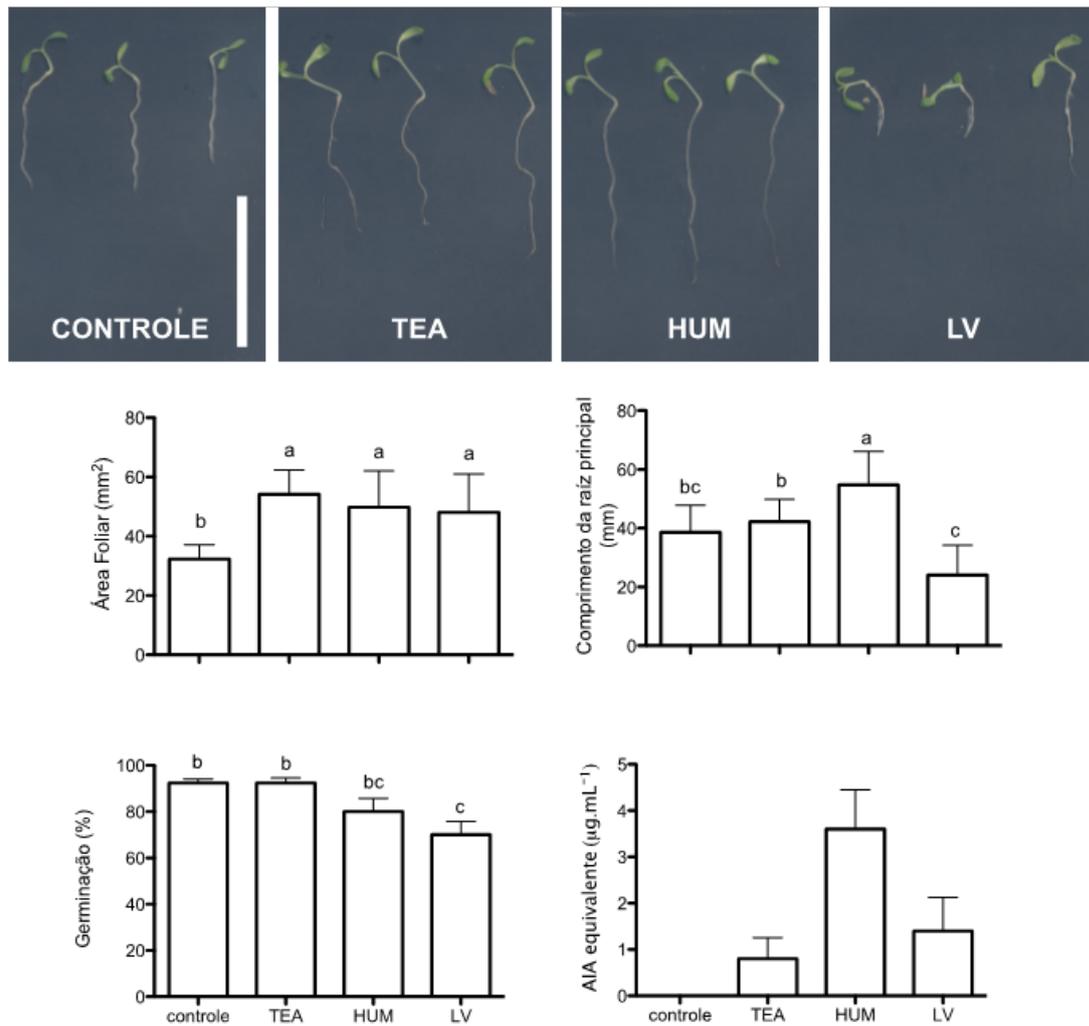
caixas de germinação de acrílico com 10 mL das soluções de tratamento: extrato de vermicomposto extraído em água (TEA) a 50%, extrato de vermicomposto extraído em NaOH 0,1 mol/L (HUM) a 25%, lixiviado de vermicomposto (LV) a 25% e o controle (água destilada). O vermicomposto foi elaborado conforme Zandonadi & Busato (2012). A germinação foi avaliada e após de 7 dias, as plântulas foram coletadas para avaliação da área foliar e do comprimento e área radicular o programa para análise digital de imagens ImageJ™. O procedimento para avaliação do pH da rizosfera e estimativa da extrusão de prótons foi realizado conforme Zandonadi et al. (2010). A quantificação do hormônio vegetal AIA foi estimada conforme o protocolo de Gordon e Weber (1951), com modificações relativas a especificidade da matriz utilizada. A detecção de bactérias totais e termotolerantes foi realizada conforme protocolo da *American Public Health Association* (APHA), 1998.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Todos os tratamentos utilizados apresentaram níveis de bactérias totais e termotolerantes dentro do limite estabelecido para fertilizantes orgânicos pela legislação vigente. O potencial de germinação de 95% das sementes foi mantido nos diferentes tratamentos, com exceção do tratamento LV que reduziu em cerca de 20% a germinação (Figura 1). O crescimento inicial das radículas foi estimulado pelos tratamentos TEA e HUM, mas foi reduzido por LV. Ayanlaja et al. (2001) relataram que TEA de vermicomposto pode estimular a radícula primária de plântulas de juta (*Chorchorus olitorius* L.), conforme observado no presente trabalho. O LV também pode estimular essa característica dependendo da concentração (Gutiérrez-Miceli et al., 2011). Esses autores observaram, no entanto, que LV a 40% pode reduzir a germinação e o crescimento de rabanete (*Raphanus sativus* L.). A área foliar das plântulas de alface foram estimuladas em cerca de duas vezes por todos os tratamentos. Tanto a alteração da germinação como do crescimento inicial das plântulas de alface provavelmente estão relacionados com a presença de SHs e reguladores de crescimento, os quais modulam a atividade da enzima H<sup>+</sup>-ATPase de membrana plasmática (Zandonadi et al., 2007; 2010). As soluções de tratamento TEA, HUM e LV continham respectivamente 11,6, 8,8 e 5,8 mg/L de C de SHs, 1,4, 0,8 e 1,0 mg/L

de C de AFs e 10,2, 8,0 e 4,8 mg/L de C de AHs. A concentração de AIA nos tratamentos TEA, HUM E LV foi de 0,70, 0,99 e 0,80 mg/L, respectivamente nas doses utilizadas. A ação dos diferentes tratamentos pode estar relacionada a concentração de SHs e AIA. Entretanto, existem outros reguladores de crescimento que podem estar envolvidos, tais como ácido abscísico, giberelinas, etileno e óxido nítrico (Elena et al., 2009; Zandonadi et al., 2010). A ativação da ATPase por auxina, óxido nítrico e AHs gera um gradiente eletroquímico na membrana responsável pela absorção de nutrientes e expansão celular (Elena et al., 2009; Zandonadi et al., 2010). As plântulas de alface foram submetidas a avaliação da extrusão de H<sup>+</sup> e observou-se aumento significativo da acidificação radicular específica à enzima ATPase (dados não apresentados). A utilização do chá de vermicomposto e similares já ocorre em propriedades de agricultura orgânica do Distrito Federal, com resultados positivos em relação a produção de alface e morango (comunicação pessoal, agricultores). Pelos efeitos positivos de TEA sobre a área foliar e presença de AIA em quantidade significativa, seu potencial pode ser mais explorado para aplicação em áreas de agricultura orgânica. A utilização de HUM em situações de campo não é permitida para fins de agricultura orgânica. Dessa maneira, apesar de efeitos mais pronunciados sobre a raiz e a maior concentração relativa de AIA em comparação a TEA, a aplicação em cultivos orgânicos não poderia ser recomendada. Novos ensaios serão realizados para determinação das doses mais eficientes de cada tratamento em laboratório e campo. A utilização desses derivados da vermicompostagem pode ser uma boa alternativa para o tratamento de sementes e estímulo do crescimento inicial de alfaces, principalmente pelo aumento de área foliar observado.

**Tabela 1.** Concentração de substâncias húmicas totais (SHs), ácidos fúlvicos (AFs), ácidos húmicos (AHs) e auxina (ácido 3-indol acético, AIA) nas soluções estoque (100%) dos biofertilizantes utilizados: extrato de vermicomposto extraído em água (TEA), extrato de vermicomposto extraído em NaOH 0,1 mol/L (HUM) e lixiviado de vermicomposto (LV).

	SHs	AFs (mg/L de C)	AHs	AIA µg/mL
TEA	23,1	2,7	20,4	0,70
HUM	34,9	3,0	31,9	3,96
LV	23,0	3,8	19,2	1,59



**Figura 1.** Aspecto visual, área foliar, comprimento da raiz principal, germinação e quantificação de AIA em extrato de vermicomposto extraído em água (TEA), extrato de vermicomposto extraído em NaOH 0,1 mol/L (HUM) e lixiviado de vermicomposto (LV). Letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste Tukey ( $P < 0,05$ ). As barras representam o erro padrão.

**CONCLUSÕES:** A presença de auxina e SHs nos tratamentos corrobora para hipótese de uma ação semelhante a dos reguladores de crescimento vegetal dos extratos e do lixiviado de vermicomposto.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington, D.C., 1998.

ELENA A, DIANE L, EVA B, MARTA F, ROBERTO B, ZAMARREÑO M, GARCÍA-MINA JM. The root application of a purified leonardite humic acid modifies the transcriptional regulation of the main physiological root responses to Fe deficiency in Fe-sufficient cucumber plants. **Plant Physiol. Biochem.** v. 47, p.215-223, 2009.

GORDON, S.A.; WEBER, R.P. Colorimetric estimation of indoleacetic acid. **Plant Physiology**, v.26, p.192-195, 1951.

GUTIÉRREZ-MICELI, F. A., LLAVEN, M. A. O., NAZAR, P. M., SESMA, B. R., ÁLVAREZ-SOLÍS, J. D., DENDOOVEN, L. (2011). Optimization of vermicompost and worm-bed leachate for the organic cultivation of radish. **Journal of Plant Nutrition**, v.34, p.1642-1653.

RODDA, M.R.C., CANELLAS, L. P., FAÇANHA, A. R., ZANDONADI, D.B., GUERA, J.G.M., ALMEIDA, D.L., SANTOS, G. A. Estímulo no crescimento e na hidrólise de ATP em raízes de alface tratadas com humatos de vermicomposto: I - efeito da concentração. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 30 649-656, 2006.

ZANDONADI, D. B., & BUSATO, J. G. Vermicompost humic substances: technology for converting pollution into plant growth regulators. **IJESER**, v.3, p.73-84, 2012.

ZANDONADI, D.B., et al. (2007). Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H<sup>+</sup>-pumps activation. **Planta**, v.225, p.1583–1595.

ZANDONADI, D.B., et al. (2010). Nitric oxide mediates humic acids-induced root development and plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase activation. **Planta**, v.231, p.1025-1036

## PRODUÇÃO ORGÂNICA DE ALFACE ROMANA COM BIOFERTILIZANTES ENRIQUECIDOS COM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

DANIEL BASÍLIO ZANDONADI<sup>1</sup>, RONESSA BARTOLOMEU DE SOUZA<sup>2</sup>, JADER GALBA BUSATO<sup>3</sup>, JUSCIMAR DA SILVA<sup>4</sup>, LEONORA MANSUR MATTOS<sup>5</sup>, RICARDO LUIZ VASCONCELOS RIBEIRO<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, daniel.zandonadi@embrapa.br, <sup>2</sup>Engenheira Agrônoma, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, roneessa.souza@embrapa.br, <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor da Universidade de Brasília, Brasília, DF, jaderbusato@unb.br, <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, juscimar.silva@embrapa.br, <sup>5</sup>Química, Embrapa Hortaliças, Brasília, DF, leonora.mattos@embrapa.br, <sup>6</sup>Químico, Embrapa Hortaliças, Brasília, ricardo.ribeiro@embrapa.br

**RESUMO:** A agricultura moderna enfrenta desafios relacionados ao aumento da demanda por alimentos, num contexto de preços elevados de fertilizantes, problemas ambientais e possibilidade de esgotamento de jazidas minerais que formam a base da indústria de fertilizantes solúveis no mundo. Em contra-partida, o crescente mercado de produtos orgânicos tem gerado a necessidade de tecnologias novas, diminuindo ou mesmo substituindo o uso de materiais de origem não-renovável. No presente trabalho foi avaliado o efeito da aplicação, isolada ou em conjunto, de diferentes biofertilizantes (Hortbio<sup>®</sup> nas doses 0, 25, 50, 75 e 100 kg/ha de nitrogênio (N), HLA na dose 10%, como ou sem Hortbio<sup>®</sup> e HLB na dose 0,2% com ou sem Hortbio<sup>®</sup>), sobre o crescimento de plantas de alface romana (*Lactuca sativa* cv. Branca de Paris) totalizando 15 tratamentos. O biofertilizante HLA apresentou 2,31 mg/L de C na forma de substâncias húmicas totais (SHs), sendo 2,04 mg/L de C proveniente de ácidos húmicos (AHs) e 0,17 mg/L de C de ácidos fúlvicos (AFs). O biofertilizante HLB apresentou 0,18 mg/L de C na forma de SHs, sendo 0,16 mg/L de C proveniente de AHs e 0,02 mg/L de C de AFs. A melhor dose de Hortbio<sup>®</sup> (100 kg de N/ha) promoveu um aumento de cerca de três vezes a área foliar (AF) e massa foliar fresca (MFF) em relação ao controle. Na ausência de Hortbio<sup>®</sup>, HLA aumentou duas vezes essas características, mas HLB não apresentou diferença em relação ao controle. O uso combinado de Hortbio<sup>®</sup> e HLA ou HLB não promoveu efeitos diferentes do uso de Hortbio<sup>®</sup> isolado. Detectou-se a presença de ácido 3-indol acético (AIA) em todos os tratamentos, entretanto o Hortbio<sup>®</sup> apresentou cerca de 70 vezes mais AIA do que HLA e HLB. Nesse estudo, adotando-se como base o teor de N, observou-se que a dose adequada de Hortbio<sup>®</sup> para produção de alface romana foi de 100 kg/ha.

**PALAVRAS-CHAVE:** insumos orgânicos, vermicomposto, Hortbio<sup>®</sup>

**INTRODUÇÃO:** O consumo de fertilizantes minerais de alta solubilidade tem aumentado mundialmente, assim como os preços dos alimentos (FAO, 2011). Essa ligação forte entre preço de fertili-

zantes e de alimentos é um problema econômico, político, ambiental e de segurança alimentar para as futuras gerações. Para o Brasil, especificamente, isto é claramente observado na avaliação dos números que retratam a demanda do país por importações de matérias-primas para o abastecimento da indústria de fertilizantes solúveis. Cerca de 90% do potássio, 75% do nitrogênio e 50% do fósforo são importados (Seae, 2011). São milhões de toneladas desses insumos depositados anualmente nos solos, podendo causar sérios passivos ambientais, tais como: salinidade do solo e contaminação de águas subterrâneas. E mais, numa perspectiva preocupante, alguns cientistas sugerem que, caso modelos agrícolas mais sustentáveis não sejam adotados, as jazidas de rochas fosfatadas podem desaparecer num prazo não superior a 100 anos (Cordell et al., 2009). Existem alternativas mais sustentáveis (de baixo custo econômico e energético, e ambientalmente corretas) para reduzir a utilização de fertilizantes solúveis (Yadav & Garg, 2011). Dentre essas alternativas estão os produtos oriundos da compostagem, vermicompostagem e biofertilizantes. Tais produtos utilizam como matéria-prima resíduos orgânicos como esterco animal e/ou restos vegetais e são fertilizantes naturais ricos em microrganismos (Gutiérrez-Miceli et al., 2008; Busato et al., 2012) que podem aumentar os teores de matéria orgânica do sistema, resultando em maior disponibilidade de nutrientes e efeitos de regulação de crescimento vegetal (Zandonadi et al., 2007). Tem sido sugerido que parte importante dos efeitos benéficos observados a partir da aplicação desses fertilizantes orgânicos é devido à presença de substâncias húmicas (SHs). Entretanto, informações relacionadas ao processamento desses produtos, que resultem em boa reprodutibilidade em nível de campo, são ainda escassas. Esse fato é ainda mais importante no cenário atual de crescimento da agricultura orgânica, que demanda novas tecnologias e compreensão dos processos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a ação de fertilizantes orgânicos sobre o crescimento de alface romana (*Lactuca sativa* cv. Branca de Paris) em sistema orgânico de produção.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O cultivo de alface romana (*Lactuca sativa* cv. Branca de Paris) foi realizado em 2012, no campo experimental de agricultura orgânica da Embrapa Hortaliças. Os seguintes tratamentos foram realizados: (tratamento 1) controle (adubação de plantio com 1 kg de composto orgânico/m<sup>2</sup> e cobertura com 0,5 kg de composto orgânico/m<sup>2</sup>), (tratamentos 2, 3, 4, 5) Hortbio<sup>®</sup> (adubação de plantio e cobertura com composto orgânico mais aplicações do biofertilizante Hortbio<sup>®</sup> até as doses de 25, 50, 75 e 100 kg de N por ha), (tratamentos 6, 7, 8, 9, 10) HLA 10% (sem Hortbio<sup>®</sup> e com Hortbio<sup>®</sup>), (tratamentos 11, 12, 13, 14, 15) HLB 0,2% (sem Hortbio<sup>®</sup> e com Hortbio<sup>®</sup>) totalizando 15 tratamentos. O fracionamento das SHs foi realizado conforme procedimento da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas - IHS. O delineamento utilizado foi em blocos casualizados (quatro), com oito repetições por tratamento. Após o cultivo, foram avaliadas a área foliar (AR) e a massa foliar fresca (MFF) utilizando-se, respectivamente, o medidor de área foliar LI-COR 3100 e balança analítica de precisão Sartorius. Os dados foram analisados por meio de ANOVA, seguida de teste para os coeficientes das regressões. Pontos isolados das curvas também foram avaliados por meio de teste t. O Hortbio<sup>®</sup> foi elaborado conforme manual da Embrapa Hortaliças (disponível em: [www.cnph.embrapa.br/organica](http://www.cnph.embrapa.br/organica)). Os produtos HLA e HLB, em processo de registro, são produzidos a base de vermicomposto e estão de acordo com a legislação de produtos para a agricultura orgânica. A detecção e quantificação do fitormônio auxina (ácido 3-indol acético, AIA) nos biofertilizantes foi realizada por meio de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) utilizando o equipamento LC10AT Shimadzu.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A utilização de biofertilizantes líquidos na agricultura a tem sido empregada com relativo sucesso (Gutiérrez-Miceli et al., 2008). O emprego de produtos ricos em SHs é menos conhecido no Brasil, mas ainda assim é bastante promissor. As características químicas dos biofertilizantes empregados são apresentadas na Tabela 1. HLA e HLB apresentaram pH próximo à neutralidade, enquanto Hortbio<sup>®</sup> foi ligeiramente mais ácido. A condutividade elétrica de ambos foi próxima, variando entre 6,41 e 6,79 mS/cm. As características AF e MFF foram particularmente influenciadas pelo aumento das doses do biofertilizante Hortbio<sup>®</sup> e aumentos na ordem de três vezes nessas variáveis foram observados quando uma dose relativa à aplicação de 100 kg/ha de N na forma de Hortbio<sup>®</sup> foi realizada (Figuras 1 e 2). Na ausência de Hortbio<sup>®</sup>, HLA aumentou essas ca-

racterísticas significativamente em duas vezes, mas HLB não teve efeito diferente do controle. As equações de regressão referentes a doses crescentes de Hortbio<sup>®</sup> isolado ou na presença de HLA ou HLB foram significativas (Tabela 2). Os modelos ajustados foram lineares, com exceção da característica AF no tratamento HLA, que foi quadrático. O enriquecimento do Hortbio<sup>®</sup> com SHs por meio dos tratamentos HLA e HLB não resultou em interação positiva nas doses utilizadas (10% e 0,2%, respectivamente). Cerca de 20 mg/L e 2 mg/L de C de SHs foram adicionadas nos tratamentos HLA e HLB, respectivamente ao final do experimento. Provavelmente as doses utilizadas não forneceram SHs em quantidades suficientes para a observação de efeitos mais pronunciados (Tabela 3). Interessante observar que na dose de 100 kg/ha de N, o Hortbio<sup>®</sup> possui cerca de setenta vezes mais auxina (AIA), quando comparado aos tratamentos HLA e HLB. Ainda que se utilizasse doses máximas de HLA ou HLB não se alcançaria a quantidade de hormônio do tratamento com Hortbio<sup>®</sup>. Ainda assim, novos experimentos com diferentes doses dos tratamentos HLA e HLB serão necessários para a determinação do seu desempenho em campo em alface e outras espécies, uma vez que em laboratório os efeitos positivos de SHs totais e suas frações isoladas (Rodda et al., 2006; Zandonadi et al., 2007), ou em extratos de vermicomposto, já foram comprovados (Zandonadi & Busato, 2012).

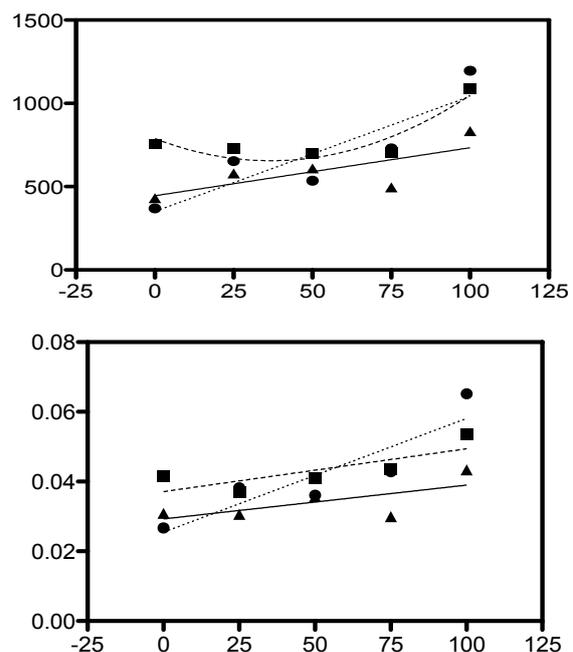


Figura 1. Área foliar e massa foliar fresca de plantas de alface romana cv. Branca de Paris tratadas ou não com os Biofertilizantes Hortbio<sup>®</sup>, HLA e HLB.

**Tabela 1.** Características químicas dos biofertilizantes utilizados no momento da aplicação em cultivo protegido.

Tratamento	pH	Eh mV	OD mg/L	CE mS/cm	Salinidade mg/L
Controle	6,59	92,1	4,92	0,04	0,02
Hortbio®	6,35	-151,1	0,00	6,79	3,73
HLA	6,87	-5,5	0,25	6,41	3,52
HLB	7,09	-166,0	0,00	6,66	3,64

Eh- Potencial de oxirredução, OD – Oxigênio Dissolvido, CE – Condutividade Elétrica.

**Tabela 2.** Equações de regressão referentes a doses de Hortbio® isolado ou na presença de HLA ou HLB.

Variável	Tratamento	Equação de regressão	R <sup>2</sup>
AF	Hortbio® (Tx)	$y = 351,37 + 6,91^{***}X$	77,6
	HLA	$y = 788,62 + 0,098X - 7,23^{*}X^2$	85,6
	HLB	$y = 445,38 + 2,88^{*}X$	55,2
MFF	Hortbio®	$y = 0,025 + 0,0003^{***}X$	81,6
	HLA	$y = 0,028 + 0,00009^{***}X$	41,5
	HLB	$y = 0,037 + 0,000013^{*}X$	63,1

AF = Área Foliar, MFF = Massa Foliar Fresca; \* P < 0,05 e \*\*\* P < 0,0001

**Tabela 3.** Concentração de substâncias húmicas (SHs) nos biofertilizantes de Hortbio®, HLA e HLB nas doses utilizadas no experimento.

	SHs	AFs (mg de C / L)	AHs	AIA ng/L
Hortbio®	nd	nd	nd	4626
HLA	2,31	0,27	2,04	63
HLB	0,18	0,02	0,16	53

\*Dose 100 Kg/ha de N, SHs – Substâncias húmicas totais, AFs – ácidos fúlvicos, AHs – ácidos húmicos, nd - não determinado

**CONCLUSÕES:** A utilização de Hortbio® é recomendada para a produção de alface romana na dose de 100 kg /ha de N. Não houve interação do biofertilizante Hortbio® com os produtos HLA ou HLB, os quais também alteraram a área foliar e massa foliar fresca. Como o HLA e o HLB foram testados em apenas uma dose cada, novos ensaios devem ser realizados para determinação dos seus efeitos com doses mais elevadas.

**AGRADECIMENTOS:** Ao CNPq pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

BUSATO, J.G., LIMA, L., AGUIAR, N.O., CANELLAS, L.P., OLIVARES, F.L. Changes in labile phosphorus forms during maturation of vermicompost-enriched with phosphorus-solubilizing and diazotrophic bacteria, **Bioresource Technology**, v. 110, p. 390-395, 2012.

DANA CORDELL, D., DRANGERT, J., WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, p.292-305, 2009.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, FAO. **Current world fertilizer trends and outlook to 2015**, 2011.

GUTIÉRREZ-MICELI, F.A., GARCÍA-ROMERO, R.C., RINCÓN-ROSALES, R., ABUD-ARCHILA, M., OLIVA-LLAVEN, M.A., GUILLEN-CRUZ, M.J. AND DENDOOVEN, L. (2008). Formulation of a liquid fertilizer for sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) using vermicompost leachate. **Bioresource Technology**, 2008.

RODDA, Maria Rita Cardoso et al. Estímulo no crescimento e na hidrólise de ATP em raízes de alface tratadas com humatos de vermicomposto: I - efeito da concentração. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, v. 30 649-656, 2006.

SECRETARIA DE ACOMPANHAMENTO ECONÔMICO - SEAE, MINISTÉRIO DA FAZENDA 2011. **Panorama do mercado de fertilizantes – Maio/2011**. Disponível em: [www.seae.fazenda.gov.br](http://www.seae.fazenda.gov.br).

YADAV A., GARG V.K. Recycling of organic wastes by employing Eisenia fetida. **Bioresource Technology**, v.102, p.2874-2880, 2011.

ZANDONADI DB, BUSATO JG. Vermicompost humic substances: technology for converting pollution into plant growth regulators. **IJESER**, v.3, p.73-84, 2012.

ZANDONADI DB, CANELLAS LP, FAÇANHA. Indolacetic and humic acids induce lateral root development through a concerted plasmalemma and tonoplast H<sup>+</sup>-pumps activation. **Planta** v. 225, p.1583-1595, 2007.

ZANDONADI, D.B., SANTOS, M.P., DOBBS, L.B., OLIVARES, F.L., CANELLAS, L.P., BINZELL, M.L. OKOROKOVA-FAÇANHA, A.L., FAÇANHA, A.R. Nitric oxide mediates humic acids-induced root development and plasma membrane H<sup>+</sup>-ATPase activation. **Planta**, v. 231, p. 1025-1036, 2010.



## AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ENGEO PLENO E ACTARA 250 WG ASSOCIADO AO AGROLMIN SUPER N NO CONTROLE DE *Mahanarva fimbriolata* (HEMIPTERA: CERCOPIDAE) EM MUDAS DE CANA-DE-AÇUCAR EM CONDIÇÕES CONTROLADAS

ALEXANDRE COUTINHO VIANNA LIMA<sup>1</sup>, WILLIAN BUCKER MORAES<sup>2</sup>, EDUARDO MATTOS DE SOUZA<sup>3</sup>, CARLOS FREDERICO WILCKEN<sup>4</sup>, GEAN CARLOS SILVA MATIAS<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Florestal, Pesquisador, Silvicontrol, Botucatu, SP, acvlima@silvicontrol.com.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, Pesquisador, Silvicontrol, Botucatu, SP, wbmoraes@silvicontrol.com.br; <sup>3</sup>Tecnólogo em Silvicultura, Técnico, Silvicontrol, Botucatu, SP, esmatos@silvicontrol.com.br; <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo, Professor, FCA/UNESP, Botucatu, SP, cwilcken@fca.unesp.br; <sup>5</sup>Engenheiro Agrônomo, Dr. Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento, Agrolatino Biotecnologia S.A. Matão-SP; gean@agrolatino.com.br

**RESUMO:** O Brasil é um dos maiores produtores de cana-de-açúcar, devido aos cultivares e manejos que propiciaram uma alta produção em suas áreas plantadas. A colheita é um dos processos mais tecnificados de manejo, propiciando sua colheita de “cana crua”. Devido aos resíduos da colheita e aumento da umidade do solo, observou-se que a cigarrinha-da-raiz encontrou ambiente ideal para seu desenvolvimento, se tornando uma das principais pragas de cana-de-açúcar. O presente trabalho mostra a interação de inseticidas e fertilizantes foliares aplicados de forma pulverizada no controle deste inseto em condições controladas. Os resultados mostraram que o produto Tiametoxam + Lambda-cialotrina (Engeo Pleno), na dose testada e na associação com água e Agrolmin Super N e Tiametoxam (Actara 250 WG), na dose testada e na associação com água, Agrolmin Super N e Agrolmin pH 9,0, aplicados de forma pulverizada mostrou-se eficiente acima de 80% no controle de *M. fimbriolata* em mudas de cana-de-açúcar em condições controladas. Mostrando que não houve interferência dos produtos Agrolmin Super N e Agrolmin pH 9,0 na eficiência da ação inseticida dos princípios ativos avaliados (Tiametoxam + Lambda-cialotrina e Tiametoxam) e que, nenhum dos produtos, causou sintomas de fitotoxicidade às mudas de cana-de-açúcar.

**PALAVRAS-CHAVE:** Praga de *Saccharum officinarum*, Inseticidas, Fertilizante foliar

**INTRODUÇÃO:** O Estado de São Paulo é o maior produtor de cana-de-açúcar com 51,82% (4.419,46 mil hectares), seguido por Goiás com 8,69% (741,38 mil hectares), Minas Gerais com 8,46% (721,86 mil hectares), Paraná com 7,13% (608,38 mil hectares), Mato Grosso do Sul com 6,50% (554,29 mil hectares), Alagoas com 5,26% (448,86 mil hectares) e Pernambuco com 3,63% (309,74 mil hectares). Em função

de novas tecnologias de colheita, o manejo deste processo foi modificado para colheita sem queima, denominado “cana crua”, habitat esse que propiciou o desenvolvimento da cigarrinha-da-raiz *Mahanarva fimbriolata* (Stal, 1854) (Hemiptera: Cercopidae), tornando-a umas das pragas de maior importância para a cana-de-açúcar. Os danos causados pelo inseto praga geram perdas consideráveis. (GALLO et al. 2002). Tão significativos quando não utilizado produtos para o controle, chegando a condições que áreas atacadas pelo inseto, produziram 32% a mais quando tratados com inseticidas (DINARDO-MIRANDA et al. 2001). Outros tratamentos culturais na cana-de-açúcar são realizados durante seu manejo e como modo de aproveitar esses processos na pulverização de adubos foliares e maturadores de solo o presente estudo tem por objetivo mostrar a associação de Agrolmin Super N e Agrolmin pH 9,0 nos inseticidas Engeo Pleno e Actara 250 WG no controle de *M. fimbriolata* em condições controladas de laboratório.

**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido no Laboratório da empresa Silvicontrol, empresa Incubada na Prospecta, Incubadora Tecnológica de Botucatu, pertencente à Faculdade de Ciências Agrônômicas, UNESP – Campus de Botucatu. Para instalação do experimento, foram obtidas mudas do Centro de Tecnologia Canavieira – CTC, do cultivar CTC 15, acondicionadas em copos plásticos de cor branca. Posteriormente, as mudas foram colocadas em copos plásticos de cor preta e mantidas em casa de vegetação para induzir o desenvolvimento radicular das mudas. Para acondicionar as ninfas de *M. fimbriolata* nas mudas, o fundo dos copos plásticos foram retirados e as mudas colocadas em placa de pétri de (9 cm de diâmetro) para exposição da raiz. Os insetos foram coletadas em área de cultivo comercial de cana-de-açúcar, onde se faz a colheita de “cana crua”, sem nenhum tratamento para o controle da

praga (Área de plantio, localizada no município de Igarçu do Tietê - SP). Após a coleta, as ninfas foram acondicionadas em potes plásticos contendo folhas e raízes de cana-de-açúcar e levados ao laboratório, onde, foram separados grupos de cinco ninfas por vaso de mudas de cana-de-açúcar. As ninfas ficaram em condições controladas, sendo que a média da temperatura na sala foi de 25 °C, com umidade em torno de 60 % e fotoperíodo de 12 x 12. O equipamento utilizado na aplicação foliar foi o pulverizador manual de pressão acumulada modelo Practical 1500 (Brudden), sendo a pressão de trabalho de 0,5 a 2,1 Kgf/cm<sup>2</sup> com capacidade de calda de 1,5 L, com bico tipo cone regulável e comprimento da lança de 280 mm. A aplicação do produto foi realizada um dia após o estabelecimento das ninfas nas raízes da mudas de cana-de-açúcar, as ninfas foram retiradas para aplicação, sendo o produto aplicado somente na planta e raiz, após a secagem as ninfas foram colocadas novamente nas placas com as raízes. A aplicação foi realizada no dia 04/03/2013 das 14:00 às 16:00 horas, com condições de poucas nuvens, temperatura de 27,2 ° C, umidade em torno de 63,10 % e velocidade do vento de 0,2 m/s. O experimento foi instalado seguindo o delineamento inteiramente casualizado, com 6 tratamentos e 5 repetições. Foi considerado cada repetição (copos plásticos com mudas de cana-de-açúcar), com 5 insetos, totalizando 30 insetos por tratamento. Os tratamentos empregados foram: Testemunha, Engeo Pleno + Agrolmin Super N (Tiametoxam + Lambda-cialotrina + Organominerais) na dosagem equivalente do p.c. 250 mL ha<sup>-1</sup> + 43 L ha<sup>-1</sup>, Actara 250 WG + Agrolmin Super N (Tiametoxan + Organominerais) 800 mL ha<sup>-1</sup> + 43 L ha<sup>-1</sup>, Engeo Pleno + água (Tiametoxam + Lambda-cialotrina) 250 mL ha<sup>-1</sup> + 43 L ha<sup>-1</sup>, Actara 250 WG + água (Tiametoxam) 800 mL ha<sup>-1</sup> + 43 L ha<sup>-1</sup> e Actara 250 WG + Agrolmin pH 9,0 (Tiametoxan + Organominerais) 800 mL ha<sup>-1</sup> + 43 L ha<sup>-1</sup>. As avaliações consistiram na contagem de ninfas vivas e ninfas mortas, sendo realizadas diariamente. Para a confirmação da morte das ninfas foi utilizado um microscópio estereoscópico. Foram realizadas 4 avaliações pós-aplicação, nas seguintes datas: 05/03/2013 (1 DAA), 06/03/2013 (2 DAA), 07/03/2013 (3 DAA) e 08/03/2013 (4 DAA). As avaliações foram interrompidas devido à morte de todos os tratamentos onde se utilizou os produtos. Com relação à aplicação dos produtos, foram avaliados possíveis sintomas de fitotoxicidade, observando manchas nas bordas ou no limbo foliar e/ou deformações nos ponteiros das folhas das mudas de cana-de-açúcar.

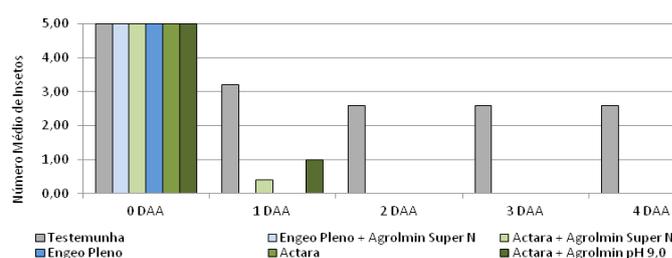
Os resultados obtidos a partir da contagem do número médio de ninfas de *M. fimbriolata* vivas nas raízes foram submetidos à análise de variância e comparados pelo Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) e eficiência de controle dos produtos foi corrigida pela fórmula de Abbott.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Na análise do número médio de insetos vivos, os dados mostraram que um dia após a aplicação (1 DAA) do produto todos os tratamentos diferiram estatisticamente da testemunha. E assim permaneceu nas demais avaliações até o quarto dia após a aplicação (4 DAA) (Tabela 1 e Figura 1). Mostrando que o produto foi eficaz no controle de ninfas de *M. fimbriolata* após 24 horas de sua aplicação e que todos os tratamentos foram eficientes com 100% de mortalidade de ninfas de *M. fimbriolata* com dois dias após a aplicação (2 DAA) (Tabela 2 e Figura 2).

**Tabela 1.** Número médio de insetos (ninfas) de *M. fimbriolata* por tratamento. Laboratório Silvicontrol, Botucatu-SP, 04 - 07/03/2013.

Tratamentos	Número Médio de Insetos				
	0 DAA	1 DAA	2 DAA	3 DAA	4 DAA
Testemunha	5,0	3,2 a	2,6 a	2,6 a	2,6 a
Engeo Pleno + Agrolmin Super N	5,0	0,0 b	0,0 b	0,0 b	0,0 b
Actara + Agrolmin Super N	5,0	0,4 b	0,0 b	0,0 b	0,0 b
Engeo Pleno	5,0	0,0 b	0,0 b	0,0 b	0,0 b
Actara	5,0	0,0 b	0,0 b	0,0 b	0,0 b
Actara + Agrolmin pH 9,0	5,0	1,0 b	0,0 b	0,0 b	0,0 b
F	.	14,66	64,96	64,96	64,96
CV %	.	83,70	67,95	67,95	67,95

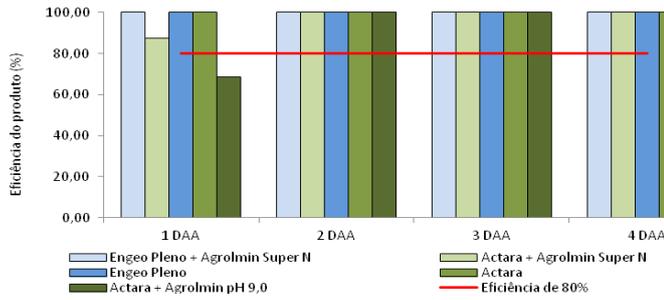
Obs.: Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo Teste de Tukey, a 5 % de probabilidade. Dados transformados em " $\arcsen(x/100)^{1/2}$ ".



**Figura 1.** Número médio de insetos (ninfas) de *M. fimbriolata* por tratamento. Laboratório Silvicontrol, Botucatu-SP, 04 - 07/03/2013.

**Tabela 2.** Eficiência (%) média dos diferentes tratamentos inseticidas no controle de *M. fimbriolata* em mudas de cana-de-açúcar em condições controladas. Laboratório Silvicontrol, Botucatu-SP, 04 - 07/03/2013.

Tratamento	Eficiência do produto (%)			
	1 DAA	2 DAA	3 DAA	4 DAA
Engeo Pleno + Agrolmin Super N	100.00	100.00	100.00	100.00
Actara + Agrolmin Super N	87.50	100.00	100.00	100.00
Engeo Pleno	100.00	100.00	100.00	100.00
Actara	100.00	100.00	100.00	100.00
Actara + Agrolmin pH 9,0	68.75	100.00	100.00	100.00



**Figura 2.** Eficiência (%) média dos diferentes tratamentos inseticidas no controle de *M. fimbriolata* em mudas de cana-de-açúcar em condições controladas. Laboratório Silvicontrol, Botucatu-SP, 04 - 07/03/2013.

**CONCLUSÕES:** O produto Tiametoxam + Lambda-cialotrina (Engeo Pleno), na dose testada e na associação com água e Agrolmin Super N e Tiametoxam (Actara 250 WG), na dose testada e na associação com água, Agrolmin Super N e Agrolmin pH 9,0, aplicados de forma pulverizada mostrou-se eficiente no controle de *M. fimbriolata* em mudas de cana-de-açúcar em condições controladas. Mostrando que não houve interferência dos produtos Agrolmin Super N e Agrolmin pH 9,0 na eficiência da ação inseticida dos princípios ativos avaliados (Tiametoxam + Lambda-cialotrina e Tiametoxam) e que, nenhum dos produtos, nas doses testadas, causou sintomas de fitotoxicidade às mudas de cana-de-açúcar, nas condições em que o experimento foi conduzido.

**AGRADECIMENTOS:** Agrolatino Biotecnologia S.A., Silvicontrol e FCA/UNESP – Campus de Botucatu.

## REFERÊNCIAS

- CENTRO DE TECNOLOGIA CANAVIEIRA. **Pragas da cana-de-açúcar.** Piracicaba: CTC, 2008.
- DINARDO-MIRANDA, L.L.; MOSSIM, G.C.; DURIGAN, A.M.P.R.; BARBOSA, V. Controle químico de cigarrinha-das-raízes em cana-de-açúcar. **STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.19, n. 4, p.20-23, 2001b.
- MENDONÇA, A.F.; BARBOSA, G.V.S.; MARQUES, E.J. As cigarrinhas da cana-de-açúcar no Brasil. **Pragas da cana-de-açúcar. 1996.** Maceió. 1996. p.169-192.
- GALLO, D. et al. **Entomologia Agrícola.** FEALQ, Piracicaba: Manual de entomologia. 2002

## EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FERTILIZANTE ORGANOMINERAL FOSFATADO EM SOLOS COM DIFERENTES CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

GEAN CARLOS SILVA MATIAS<sup>1</sup>; ALBSON MERCÊS DE SOUZA<sup>2</sup>; CARLOS EDURADO FARONI<sup>3</sup>; JOÃO PAULO CAMPOS DE ARAÚJO<sup>4</sup>, LUIZ AUGUSTO ARTIMONTE VAZ<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Engenheiro Agrônomo, MSc. Dr. Gerente de Pesquisa e Desenvolvimento, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão-SP; gean@agrolatino.com.br; <sup>2</sup>Graduando em Agronomia no Centro Universitário de Araraquara (UNIARA), Auxiliar de Experimentação, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão-SP; albson\_souza@hotmail.com; <sup>3</sup>Engenheiro Agrônomo; MSc. Dr. Gerente de Desenvolvimento Técnico e Inovação, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, faroni@agrolatino.com.br; <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo; MSc. Dr. Gerente de Desenvolvimento de Mercado, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, joao\_araujo@agrolatino.com.br; <sup>6</sup>Engenheiro Agrônomo; Diretor Técnico Comercial, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, guto@agrolatino.com.br

**RESUMO:** Várias práticas de manejo têm sido utilizadas com o objetivo de aumentar a eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatos. Por outro lado, as indústrias de fertilizantes têm buscado tecnologias com objetivo de obter formas de fósforo protegido e assim reduzir os processos de adsorção do nutriente ao solo. A utilização de matéria orgânica humificada, associada aos fosfatos acidulados, tem sido uma alternativa para obtenção de fertilizantes organominerais fosfatados. Entretanto, faltam resultados de pesquisas que comprovem a eficiência agronômica destas fontes. Com o objetivo de avaliar a eficiência agronômica do fertilizante organomineral fosfatado (FOP) em relação ao fertilizante mineral acidulado (monoamônio fosfato - MAP), em solos com diferentes capacidades de adsorção, foi conduzido um estudo utilizando um LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO distrófico (LVAd) e um LATOSSOLO VERMELHO distroférico (LVdf), com capacidades máximas de adsorção de P de 438 e 1238 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. As fontes foram caracterizadas e apresentaram teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total de 17,39 % para o FOP e 63,1 % para o MAP. O delineamento experimental foi em blocos casualizados, com 2 tipos de solo (LVAd e LVdf), 2 fontes de P (FOP e MAP) e 5 doses de P cada fonte (0, 25; 50; 100 e 200 mg kg<sup>-1</sup> de P). As fontes de P foram misturadas às amostras de solo e homogeneizadas, sendo aplicadas com base no P total e nas formas peletizada e farelada para o FOP e MAP respectivamente. Considerando a amplitude das doses utilizadas, houve aumento significativo (P ≤ 0,05) nos parâmetros avaliados (matéria seca da parte aérea - MSPA e P acumulado na planta) para a fonte FOP quando comparado ao MAP no primeiro e segundo cultivos. A Eficiência Agronômica Relativa - EAR calculada com base na MSPA e no P acumu-

lado foi maior para o FOP quando comparado ao MAP em ambos os solos e cultivos. Para o parâmetro MSPA o aumento da EAR no primeiro cultivo avaliado para o FOP, em relação ao MAP, foi de 39 % e 29 % para o solo LVAd e LVdf respectivamente. No segundo cultivo a avaliação do efeito residual do FOP demonstrou que para o mesmo parâmetro EAR de 35 % (LVAd) e 53 % (LVdf) maior do que o fosfato acidulado (MAP). Estes resultados comprovam o potencial de utilização dos fertilizantes organominerais fosfatados como alternativa para o aumento da eficiência agronômica dos fertilizantes fosfatados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fertilizante organomineral, matéria orgânica, adsorção de fósforo.

**INTRODUÇÃO:** Os solos tropicais caracterizam-se pela predominância de minerais de argila 1:1 e óxidos de Fe e de Al. Estes minerais atuam diretamente nos processos de adsorção<sup>1</sup> de fósforo por meio da troca de ligantes OH da superfície dos oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio por fosfato, conseqüentemente diminuindo a concentração de P na solução do solo, tornando este nutriente o mais limitante à produção agrícola, exigindo grande quantidade de fertilizantes fosfatados nas adubações. As principais fontes de fósforo utilizadas na agricultura são os fosfatos acidulados, obtidas industrialmente pelo processo de acidulação de rochas fosfáticas, apresentando elevada solubilidade em água. No entanto, a eficiência da adubação fosfatada é baixa, sendo explicada pelo processo de adsorção de P. Resultados de pesquisa têm mostrado que a matéria orgânica pode promover modificações importantes na adsorção de P nos solos, aumentando a efi-

<sup>1</sup> O termo adsorção é aqui empregado englobando os fenômenos de adsorção e precipitação, como tem sido mais usado na literatura (Novais; Smyth, 1999).

ciência agrônômica dos fertilizantes fosfatados (Matias, 2010). A presença de ácidos orgânicos que apresentam elevada afinidade pelos mesmos sítios de adsorção de P, bloqueia estes sítios, reduzindo assim à adsorção deste nutriente. Em face destes resultados, recentemente tem surgido no mercado várias fontes de fertilizantes organominerais fosfatados, produzidos a partir da associação de fertilizantes minerais com a matéria orgânica, seguindo as exigências estabelecidas na legislação Brasileira de fertilizantes (Brasil, 2007). Estes fertilizantes são considerados de eficiência aumentada, devido à proteção física da fração mineral pela matéria orgânica e a redução dos processos de adsorção de fósforo. Os mecanismos que explicam estes efeitos são: (i) adsorção competitiva; (ii) formação de compostos com fósforo na solução do solo (iii) formação de superfície protetora ao redor de óxidos de Fe e de Al (Stevenson, 1986). Solos com elevada capacidade de adsorção de P diminuem a eficiência da adubação fosfatada, principalmente das fontes aciduladas de elevada solubilidade em água. Assim sendo, a adição de fertilizantes organominerais fosfatados pode aumentar a eficiência agrônômica nestes solos quando comparado aos fertilizantes minerais. No entanto, faltam resultados de pesquisas que comprovem e quantifiquem a eficiência agrônômica dos fertilizantes organominerais em diferentes solos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência agrônômica relativa do fertilizante organomineral fosfatado em solos com diferentes capacidades de adsorção de fósforo.

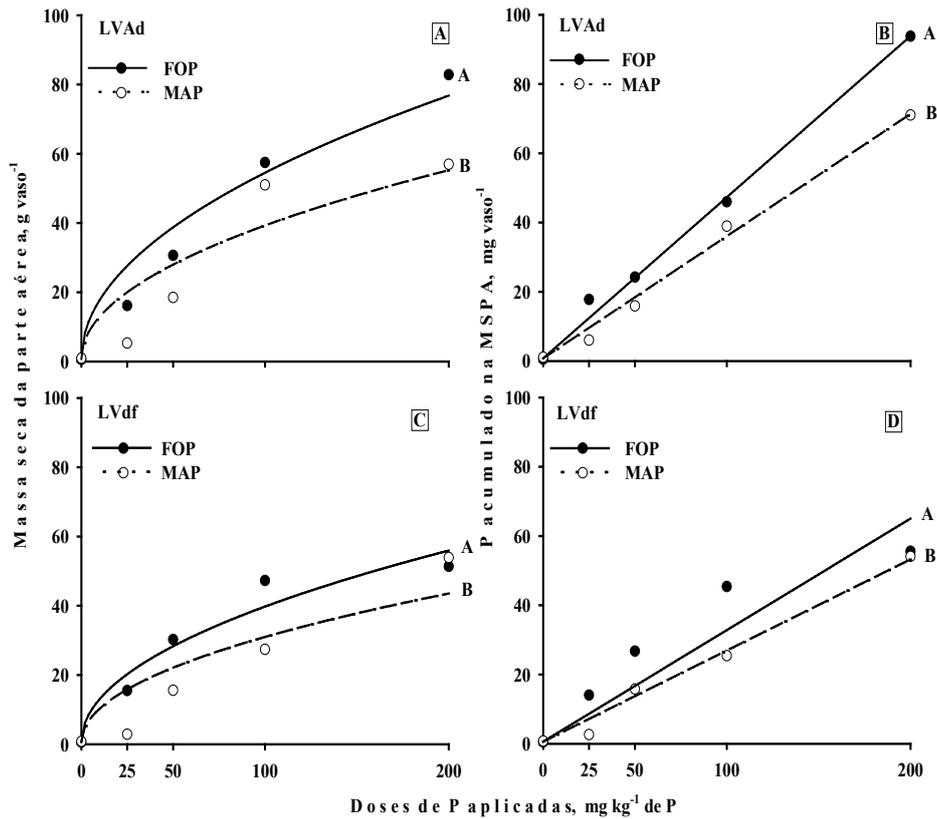
**MATERIAL E MÉTODOS:** O experimento foi conduzido em casa de vegetação localizada no município de Rincão – SP, utilizando vasos contendo 3 kg de solo classificados como LATOSSOLO VERMELHO AMARELO distrófico (LVAd) e LATOSSOLO VERMELHO distroférrico (LVdf). A escolha destes solos é justificada por apresentarem capacidade máxima de adsorção de P (CMAP) distintas, sendo de 438 mg kg<sup>-1</sup> (LVAd) e 1238 mg kg<sup>-1</sup> (LVdf) (Matias, 2010). Além disso, apresentam baixo teor de fósforo disponível (3 mg kg<sup>-1</sup>) determinado pelo método da resina. A caracterização quanto a granulometria foi realizado pelo método do densímetro e revelou 720 e 60 g kg<sup>-1</sup> de areia, 40 e 190 g kg<sup>-1</sup> de silte e 240 e 750 g kg<sup>-1</sup> de argila para LVAd e LVdf respectivamente.

Considerando o objetivo do trabalho, as fontes de fósforo escolhidas foram: (i) Fertilizante Organomineral Fosfatado – FOP fornecido pela empresa Agrolatino Biotecnologia S.A., conhecido comercialmente como Superadubo® 00-15-00, obtidos a partir da mistura do fertilizante mineral MAP com turfa estabilizada e posterior peletização e (ii) Monoamônio Fosfato (MAP) fonte padrão de elevada solubilidade em água. A caracterização das fontes de P foi feita segundo Brasil (2007), sendo que os teores determinados nas frações de P indicaram 17,39 % e 63,1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> total, 6,33 e 62,12 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em água, 16,83 e 62,05 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel citrato neutro de amônio + água (CNA + H<sub>2</sub>O) e 17,31 e 62,21 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solúvel em ácido cítrico 2 %, para as fontes FOP e MAP respectivamente. Além disso, o FOP apresentou 8,2 % de carbono orgânico total. Para condução do experimento, os solos foram incubados por 20 dias com calcário para elevar a saturação por bases a 60 %. Os tratamentos constaram de 2 tipos de solo (LVAd e LVdf), 2 fontes de P (FOP e MAP) e 5 doses de P (0, 25; 50; 100 e 200 mg kg<sup>-1</sup> de P). As fontes de P foram misturadas às amostras de solo e homogêneas, sendo aplicadas com base no P total e na forma peletizada e farelada para o FOP e MAP respectivamente. Os demais nutrientes foram adicionados nas quantidades de 200 mg kg<sup>-1</sup> de N na forma de ureia e 200 mg kg<sup>-1</sup> de K na forma de KCl. Os micronutrientes foram fornecidos na forma de solução contendo as seguintes doses: 10 mg kg<sup>-1</sup> de Mn, Zn e Fe; 5 mg kg<sup>-1</sup> de B e Cu e 1 mg kg<sup>-1</sup> de Mo. Os vasos foram arranjados em um delineamento de blocos casualizados com três repetições. Nove sementes de milho (*Zea mays* L) híbrido foram semeadas por vaso e após a germinação as plantas foram desbastadas permanecendo apenas duas plantas por vaso, oito dias após a emergência, sendo conduzido por dois cultivos consecutivos de 45 dias. O teor de P na parte aérea das plantas foi determinada após a digestão da amostra com HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> pelo método molibdovanadato. Os parâmetros avaliados foram: produção de massa seca da parte aérea (MSPA), P acumulado na planta, e eficiência agrônômica relativa (EAR) das fontes de fósforo. Foram testados três modelos matemáticos de regressão (Raiz quadrática, linear e logarítmico) utilizando o pacote estatístico SAS, sendo escolhido aquele com maior coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>). As cur-

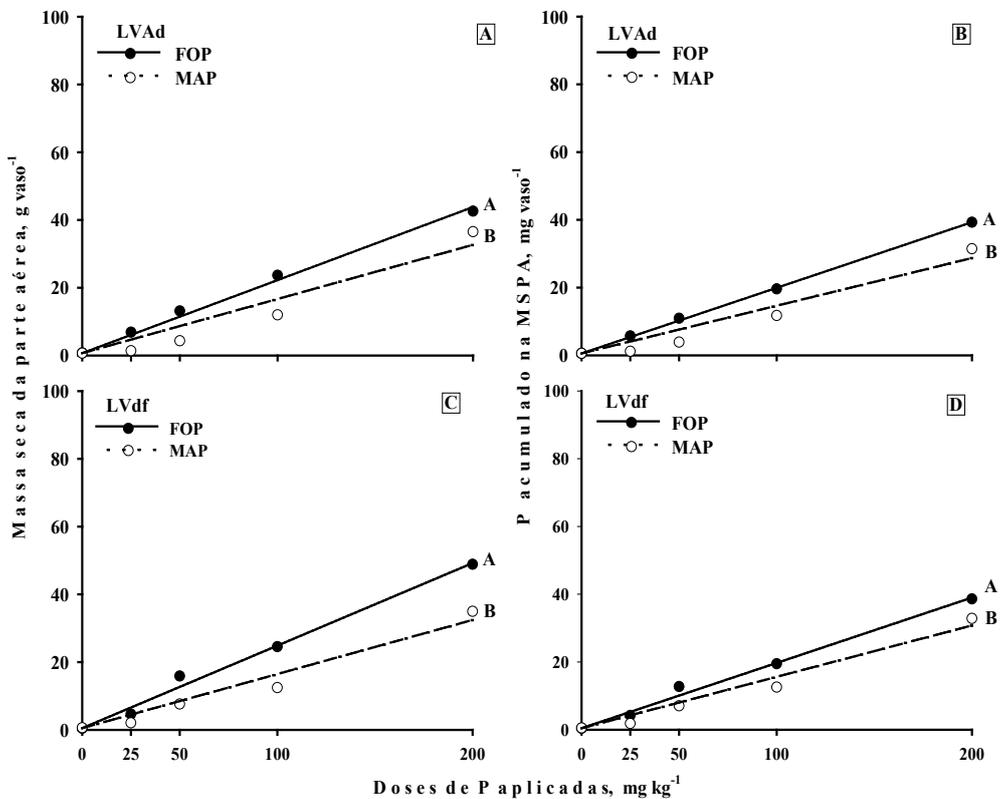
vas foram ajustadas pelo Software Sigma Plot® para avaliar o efeito de fontes e doses de P em cada solo. A eficiência agrônômica relativa (EAR) das fontes foi calculada utilizando os coeficientes do modelo de regressão de melhor ajuste,  $EAR = (\beta_i/\beta_{MAP}) \times 100$ , onde  $\beta_i$  é o coeficiente angular da fonte testada e  $\beta_{MAP}$  o coeficiente angular da fonte padrão (MAP). A comparação destas razões permite classificar a fonte testada em relação à fonte padrão de P em termos de eficiência potencial para produzir resposta (Chien; et al., 1990).

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** Dentre os modelos de regressão testados o modelo raiz quadrático e o modelo linear apresentaram melhor ajuste para produção de MSPA e P acumulado, respectivamente no primeiro cultivo nos dois solos avaliados. Já no segundo cultivo o modelo linear teve melhor ajuste para ambos os parâmetros avaliados nos dois solos (Tabela 1). Considerando a amplitude das doses utilizadas, houve aumento significativo ( $P \leq 0,05$ ) nos parâmetros avaliados (MSPA e P acumulado) para a fonte FOP quando comparado ao MAP no primeiro e segundo cultivos (Figura 1 e 2). Este resultado está relacionado à presença de matéria orgânica humificada na fonte FOP, o que confere uma proteção física, diminuindo o contato do fósforo com os minerais de argila, e proteção química, reduzindo a adsorção do fósforo e a formação de compostos de baixa solubilidade com Fe e Al na solução do solo, aumentando assim a disponibilidade deste nutriente para as plantas. Resultados semelhantes foram observados por Matias, (2010) que comprovou o aumento na produção MSPA de e P acumulado por plantas de milho para a fonte superfosfato triplo após adição de turfa em solos com diferentes capacidade de adsorção. No primeiro cultivo avaliado os maiores resultados de produção de MSPA para a FOP quando comparado a fonte padrão (MAP) foi observado no solo LVAd, em relação ao solo LVdf (Figura 1A e 1C), sendo explicado pelo efeito da matéria orgânica presente no FOP na redução da adsorção de P no solo com menor capacidade de adsorção (LVAd). Andrade et. al., (2003) verificaram que no solo com menor superfície de adsorção que o LV, a presença dos ácidos orgânicos foi mais eficiente em bloquear os sítios de adsorção e com isto reduziu a adsorção do fosfato. Entretanto, a avaliação do efeito residual da fonte FOP, por meio do segundo cultivo, mostrou que a maior produção

de MSPA foi observada para o solo LVdf com maior capacidade de adsorção ( $1238 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o que pode está relacionado a maior adsorção de P da fonte mineral (MAP) com o passar do tempo, quando comparado a fonte organomineral (FOP) (Figura 2A e 2C), indicando maior eficiência agrônômica para esta fonte. Andrade et. al., (2003) observaram que houve redução na adsorção de P com o aumento das doses de ácidos orgânicos e ácidos húmicos, tanto para o solo LV como para LVAd. Assim como nos demais parâmetros avaliados, também houve diferença significativa ( $P \leq 0,05$ ) na EAR calculada pela estimativa dos parâmetros da regressão com base na MSPA e no P acumulado para fonte FOP quando comparado ao MAP em ambos os solos e cultivos. Um exemplo neste sentido foi o aumento da EAR no primeiro cultivo avaliado para o FOP em relação ao MAP de 39 % e 29 % para o solo LVAd e LVdf respectivamente. A maior EAR para o FOP no solo LVAd está relacionado redução na adsorção de P e aumento da disponibilidade de nutrientes para as plantas, o que refletiu também na maior EAR calculada com base na quantidade de P acumulado pelas plantas. Matias, (2010) já havia observado aumento significativo na EAR de fonte de fósforo acidulado após adição de turfa. No segundo cultivo a avaliação do efeito residual do FOP demonstrou que a EAR foi 35 % e 53 % maior do que o fosfato acidulado MAP para o solo LVAd e LVdf respectivamente, sendo que na média geral, a EAR foi de 39%. A maior EAR da fonte FOP no solo LVdf (44% na média dos dois cultivos) demonstra claramente o potencial desta fonte em reduzir os processos de adsorção de P com o passar do tempo e de aumentar a disponibilidade do nutriente para as plantas, refletindo diretamente no maior efeito residual desta fonte. Além disso, a aplicação da fonte FOP na forma peletizada (cilindro de 5 mm de diâmetro por 6 mm de comprimento) contribuiu para reduzir o contato do fósforo com os minerais de argila devido a menor superfície específica. A utilização de matéria orgânica humificada com elevada capacidade de troca de cátions (CTC) associada a fontes minerais pode se tornar uma alternativa viável para aumentar a EAR das fontes aciduladas de elevada solubilidade, em solos com diferentes capacidade de adsorção. Bolan et al. (1994) verificaram que houve aumento na EAR do fosfato acidulado na presença de ácidos orgânicos.



**Figura 1.** Efeitos de doses de P e na produção de massa seca da parte aérea e quantidade de P acumulado pelas plantas de milho, para as fontes FOP e MAP nos solos LVAd (A e B) e LVdf (C e D) no primeiro cultivo. Modelos seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente ( $P \leq 0,05$ ).



**Figura 2** – Efeitos de doses de P e na produção de massa seca da parte aérea e quantidade de P acumulado pelas plantas de milho, para as fontes FOP e MAP no solo LVAd (A e B) e LVdf (C e D) no segundo cultivo. Modelos seguidos de mesma letra não diferem estatisticamente ( $P \leq 0,05$ ).

**Tabela 1.** Estimativas dos parâmetros da equação de regressão ajustadas para variável massa seca da parte aérea (MSPA) e quantidade de P acumulado pelas plantas de milho e os respectivos valores de Eficiência Agronômica Relativa (EAR) no primeiro e segundo cultivo.

Fontes de P <sup>1</sup>	Parâmetros da equação <sup>2</sup>	Estimativa dos Parâmetros		EAR (%) <sup>3</sup>		Estimativa dos Parâmetros		EAR (%)	
		MSPA	P acum	MSPA	P acum	MSPA	P acum	MSPA	P acum
<b>Latossolo vermelho amarelo (LVAd)</b>									
----- 1º cultivo -----									
MAP	$\beta_0$	0,75000	0,79000			0,68000	0,56300		
	$\beta_i$	3,85443	0,35290	100 B	100 B	0,15983	0,14066	100 B	100 B
FOP	$\beta_i$	5,37667	0,46529	139 A	132 A	0,21564	0,19363	135 A	138 A
R <sup>2</sup>		0,95	0,99			0,97	0,96		
----- 2º cultivo -----									
<b>Latossolo vermelho distroférrico (LVdf)</b>									
----- 1º cultivo -----									
MAP	$\beta_0$	0,70000	0,62000			0,50000	0,43600		
	$\beta_i$	3,02877	0,26322	100 A	100 A	0,15962	0,15164	100 B	100 A
FOP	$\beta_i$	3,90613	0,32207	129 B	122 B	0,24359	0,19275	153 A	127 A
R <sup>2</sup>		0,95	0,94			0,98	0,97		

<sup>1</sup>FOP: Fertilizante Organomineral Fosfatado; MAP: Monoamônio Fosfato; <sup>2</sup> $\beta_0$  é o ponto comum de intersecção das regressões com o eixo Y;  $\beta_i$  é o coeficiente angular da regressão para a fonte i; Modelo para MSPA:  $Y = \beta_0 + \beta_i X^i$  e para P acumulado:  $Y = \beta_0 + \beta_i X$  no 1º cultivo nos dois solos avaliados e para MSPA e P acumulado:  $Y = \beta_0 + \beta_i X$  no 2º cultivo nos dois solos avaliados; <sup>3</sup>EAR =  $(\beta_i / \beta_i \text{MAP}) \times 100$ . Letras seguidas iguais não diferem estatisticamente ( $P \leq 0,05$ ). MSPA: Massa seca da parte aérea; Pacum: P acumulado; LVd: LATOSSOLO VERMELHO AMARELO distrófico; LVdf: LATOSSOLO VERMELHO distroférrico.

**CONCLUSÕES:** A EAR com base na produção de MSPA do FOP foi 39 % superior ao MAP na média dos dois solos e dos dois cultivos. Já a EAR foi maior (41%) no solo com maior capacidade de adsorção de P (LVdf), em comparação com o solo de menor capacidade de adsorção (37% no LVAd). A aplicação de fertilizante organomineral fosfatado (FOP) aumentou a produção de massa seca da parte aérea e o fósforo acumulado quando comparado ao fertilizante mineral (MAP).

## REFERÊNCIAS

ANDRADE, F.V.; MENDONÇA, E.S.; ALVAREZ, V.H.; NOVAIS, R.F. Adição de ácidos orgânicos e húmicos em latossolos e adsorção de fosfato. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, p.1003-1011, 2003.

BOLAN, N.S.; NAIDU, R. MAHIMAIRAJA, S. BASKARAN, S. Influence of flow molecular weight organic acids on the solubilisation of phosphates. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v.18, p. 311-319, 1994.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, Divisão de Corretivos e Fertilizantes. Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura: **legislação e fiscalização**. Brasília, 2007. 127 p.

CHIEN, S.H.; SALE, P.W.G.; HAMMOND, L.L. Comparison of the effectiveness of phosphorus fertilizer products. In: International Symposium On Phosphorus Requirements For Sustainable Agriculture In Asia And Oceania, 1990. Manila. Proceedings ... Manila: **IRRI**, 1990. p. 143-156.

MATIAS, G.C.S. Eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados em solos com diferentes capacidades de adsorção de fósforo e teores de matéria orgânica. 2010. 174p. **Tese** (Doutorado) - Universidade de São, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2010.

STEVENSON, F.J. **Cycles of: Carbon, nitrogen, phosphorus, sulphur, micronutrients**. New York: John Wiley, 1986. 380 p.

## PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA CLASSIFICAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS EMPREGADAS EM FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS

FERNANDA SOUZA KRUEK<sup>1</sup>, GEAN CARLOS SILVA MATIAS<sup>2</sup>, MARCOS YASSUO KAMOGAWA<sup>3</sup>, CARLOS EDURADO FARONI<sup>4</sup>; JOÃO PAULO CAMPOS DE ARAÚJO e LUIZ AUGUSTO ARTIMONTE VAZ<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Acadêmica de Engenharia Agrônoma, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, fernanda.krupek@usp.br; <sup>2</sup>Engenheiro Agrônomo, MSc. Dr. Gerente de pesquisa e desenvolvimento, Agrolatino Biotecnologia S.A. Matão, SP, gean@agrolatino.com.br; <sup>3</sup>Químico, Pesquisador, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, kamogawa@usp.br; <sup>4</sup>Engenheiro Agrônomo; MSc. Dr. Gerente de Desenvolvimento Técnico e Inovação, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, faroni@agrolatino.com.br; <sup>5</sup>Engenheiro Agrônomo; MSc. Dr. Gerente de Desenvolvimento de Mercado, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, joao\_araujo@agrolatino.com.br; <sup>6</sup>Engenheiro Agrônomo; Diretor Técnico Comercial, Agrolatino Biotecnologia S.A., Matão, SP, guto@agrolatino.com.br

**RESUMO:** Em função do surgimento de vários produtos a base de agentes complexantes no mercado e o uso crescente destes na agricultura existem a necessidade de se estudar os parâmetros químicos que definem o padrão de qualidade dos condicionadores de solo e fertilizantes organominerais. A caracterização dos agentes complexantes e o conhecimento dos fatores químicos que influenciam a qualidade dos produtos são de fundamental importância para garantir a padronização dos condicionadores de solo. O desenvolvimento de metodologia que classifique e qualifique os produtos organominerais, diferenciando os que usam substâncias húmicas, aminoácidos e outros ligantes, torna-se imprescindível para diferenciar os produtos no mercado e seus resultados poderão ser usados por empresas do segmento para elevar o padrão de qualidade e obter maior controle sob o processo, definindo critérios técnicos para escolha e utilização da matéria prima. Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho foi desenvolver procedimento analítico que permitam classificar os agentes complexantes, e.g. substâncias húmicas, quanto sua capacidade de complexação do íon cobre em solução. Para tanto foram preparadas soluções contendo misturas de substâncias húmicas (SH) e íon cobre em diferentes concentrações, e após período de equilíbrio químico, o cobre na forma iônica quantificado por potenciometria com eletrodo de íon seletivo. A resposta analítica em milivolts, correlacionada ao número de mols de cobre adicionado, permitem inferir a capacidade de complexação das substâncias húmicas ou misturas. Estudos para definir a massa de complexante, concentração de cobre, tempo de equilíbrio e método de quantificação foram avaliados. A capacidade de complexação para as substâncias húmicas puras apresentaram valores de 1,0

mmol<sub>c</sub> g<sup>-1</sup> em média e 5,0 mmol<sub>c</sub> g<sup>-1</sup>, para misturas de SH e substâncias como ureia. Amostras contendo aminoácidos reduziram estes valores para 0,36 mmol<sub>c</sub> g<sup>-1</sup>, além de apresentar curvas de complexação discrepantes das SH. Demonstrando a viabilidade de quantificar a capacidade complexante de substâncias húmicas nas condições usuais de preparo dos fertilizantes organominerais e permite discriminar de forma simples produtos produzidos com SH e aminoácidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** turfa, complexo, potenciometria

**INTRODUÇÃO:** As substâncias húmicas (SH) são misturas heterogêneas de polieletrólitos, amorfos com estrutura, composição e massas moleculares variados. São formadas durante a decomposição microbiológica da biomassa em águas e em solos, geralmente em ambiente anóxicos (Rosa, et al., 2000). As SH por ser derivada de compostos orgânicos, originalmente constituídos de macromoléculas polipeptídicas, possuem alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas (Rocha, et al, 2000). Estes grupos funcionais possuem como características capacidade de atuar como ligantes de espécies catiônicas em solução. Conferindo às SH papel importante na reatividade e transporte de espécies orgânicas e inorgânicas. Os complexos formados entre SH e espécies metálicas (SH-M) possuem diferentes estabilidades, as quais são altamente dependentes de parâmetros como o pH, a espécies metálicas, a força iônica, concentração de SH e condições redox (Araújo, et al., 2002). Neste foco, a definição de procedimentos analíticos que permitam avaliar a capacidade de formação de complexos SH-M, torna-se importante para definir parâmetros de estabilidade termo-

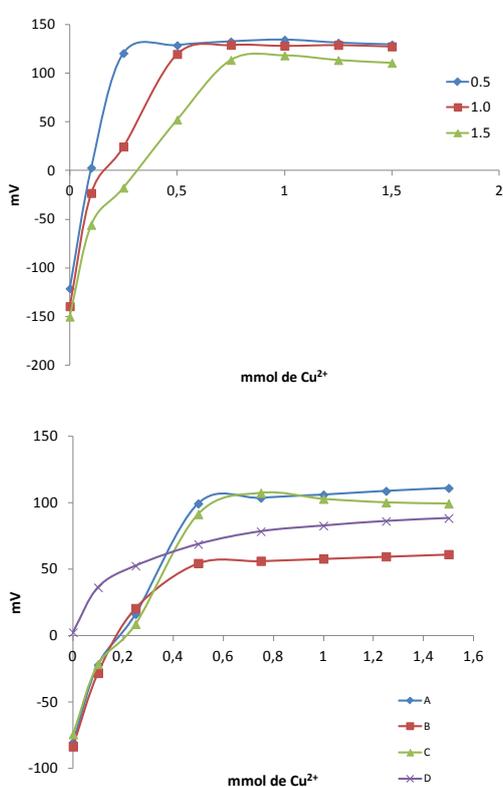
dinâmica e cinética. Sendo este último, descrito na literatura como um dos principais fatores na reação de troca-iônica. A formação e estabilidade do complexo SH-M possui ampla variabilidade, devido à natureza da SH, que varia em tamanho molecular, grupos funcionais e arranjo espacial. Torna-se importante o desenvolvimento de procedimentos analíticos para caracterizar as SH, definindo parâmetros como a capacidade de troca catiônica, afinidade química e influência do pH nos grupos funcionais. Técnicas modernas como ressonância magnética, cromatografia líquida de alta eficiência, espectrometria de massas tem sido utilizadas para definir estes parâmetros de qualidade, entretanto o custo e acessibilidade ainda não compatíveis com as demanda do setor produtivo. Procedimentos alternativos, empregando modelos de complexação, isotermas de complexação também têm sido aplicados na investigação das reações de metais e SH. Estas metodologias baseiam-se na alteração do equilíbrio químico entre SH e espécies metálicas originalmente complexadas. A caracterização da constante de estabilidade entre espécies metálicas com as frações húmicas com diferentes características é uma nova contribuição para o entendimento das interações entre metais e matéria orgânica. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um procedimento analítico que permitam classificar os ácidos húmicos quanto sua qualidade, focando a produção de fertilizantes organominerais.

**MATERIAL E MÉTODOS:** A capacidade complexante foi determinada usando concentrações crescentes de íons Cu (II) até um excesso, a uma suspensão de substâncias húmicas e a concentração de cobre "livre" ou iônica foi quantificada por sensor íons seletivo potenciométrico. Métodos similares são propostos na literatura em que é realizado o ajuste do potencial hidrogênionico (pH) a faixas alcalinas, para obter o máximo de complexação, entretanto de modo geral os fertilizantes organominerais são comercializados em pH próximo a neutralidade ou levemente ácido. Por este motivo o pH da amostra foi mantido em sua condição original, como o objetivo de avaliar a capacidade complexante em condições próximas ao produto final. Para determinação da capacidade complexante, foi pesado 2 g do produto condicionador de solo (substância húmica) e da substância húmica + nitrogênio conhecidos comercialmente como Agrolmin® e Agrolmin Nitro 15®, ambos fornecidos pela Empresa Agrolatino Biotecnologia S.A, além disso, foi pesado 2 gra-

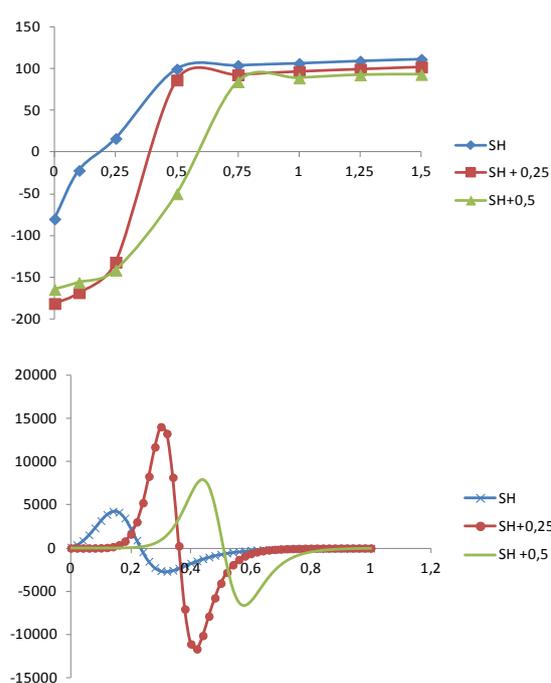
mas de uma solução de aminoácidos. Todos os produtos foram pesados diretamente em tubos de centrífuga de polipropileno de 50 mL e adicionado solução estoque de cobre necessária para obtenção das quantidades de 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 e 1,5 mmol de  $\text{Cu}^{2+}$  no volume final de 50 mL, ajustado com água purificada (condutividade menor que  $2 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Os frascos fechados e posicionados na posição vertical foram agitados por 24 horas com movimento circular horizontal a 200 rpm. Após a agitação cada tubo foi analisado por potenciometria com eletrodo íon seletivo de cobre e os valores de diferença de tensão, plotados em um gráfico de mmol de cobre por mv. Empregando um modelo de regressão não linear foi determinado o valor de mmol de cobre necessário para saturar os sítios de complexação. Estudos prévios como tempo de complexação, influência da agitação, concentração do metal e SH, foram realizadas para definir as melhores condições analíticas.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO:** A alcalinização do meio é fundamental para a máxima capacidade de complexação, entretanto o ajuste do pH na produção de fertilizantes organomineral em uma planta industrial é uma condição de difícil realização, devido a capacidade tamponante e volumes necessários. Desta forma, definir a capacidade complexante nas condições originais de pH e força iônica das SH é desejável para estabelecer parâmetros semelhantes a produção. Entretanto, nesta condição a cinética de complexação necessitou de 16 horas para estabelecimento do equilíbrio químico, visando melhorar a precisão foi definido um tempo de agitação de 24 horas. Soluções com até 4,5 mmol de  $\text{Cu}^{2+}$  foram avaliadas, verificando que para massas de até 2 g de SH, a máxima complexação foi obtida em valores menores que 1,0 mmol de  $\text{Cu}^{2+}$ . Desta forma, definiu-se as quantidades de 0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 e 1,5 mmol de  $\text{Cu}^{2+}$  para a determinação. O aumento da massa de SH de 0,5; 1,0 e 1,5 g, observado na Figura 1A, desloca proporcionalmente o início do patamar de saturação de 0,25; 0,5 e 0,75 mmol de  $\text{Cu}^{2+}$  respectivamente. Uma massa de 2 g de SH foi adequada para a maioria das amostras avaliadas, desta forma padronizando esta massa em todos os testes. A Figura 1B, mostra os resultados de cinco amostras sendo: A) 1 g substância húmica sem misturas; B) 2 g de Substância húmica + Nitrogênio (Agrolmin nitro 15) data 11/09/12; C) 2 g Substância húmica + Nitrogênio (Agrolmin nitro 15) data 05/10/12;

D) 2 g de solução de aminoácidos. A capacidade complexante foram respectivamente 0,56; 0,25; 0,25 e 0,13 mmol g<sup>-1</sup> de produto adicionado. A maior capacidade complexante das substâncias húmicas pura, pode está relacionada à ausência de outros íons, deixando os sítios de adsorção livre, que serão ocupados pelo íon Cu<sup>2+</sup>. A adição de nitrogênio diminuiu a capacidade complexante de Cu<sup>2+</sup> em 50 %, o que pode está relacionado a presença de N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ocupando os sítios de troca, uma vez que a atividade enzimática da urease presente na substância húmica oriunda de turfas, atua na hidrólise da ureia convertendo parte do N-amídico em N-mineral, que posteriormente são retidos pelos radicais carboxílicos e fenólicos. Segundo Masini (1998), estes grupos funcionais são os sítios ionizáveis mais abundantes nos AH e são eles que determinam o caráter ácido, a CTC e a capacidade tampão da acidez. Para validar a relação estequiométrica entre o cobre e os sítios de adsorção das SH, foram adicionados 0,25 e 0,5 mmol de EDTA a substância húmica pura, como observado na figura 2. Realizando a derivada segunda, determinamos o valor de 0,56; 0,74 e 1,02 mmol g<sup>-1</sup> respectivamente para a SH pura, SH acrescida de 0,25 mmol de EDTA e SH acrescida de 0,5 mmol de EDTA. Confirmando a recuperação do complexante adicionado.



**Figura 1.** Curvas de complexação de cobre por substâncias húmicas. A) Aumento da massa de SH. B) Amostras, A-C substâncias húmicas provenientes de turfa, D, aminoácidos.



**Figura 2.** Curvas de complexação de cobre por substâncias húmicas acrescidas de EDTA. A) Curva de complexação com SH pura e acrescidas de 0,25 e 0,5 mmol de EDTA. B) segunda derivada das curvas de complexação.

**CONCLUSÕES:** A capacidade de complexação pode ser adequadamente determinada de forma simples e robusta com o procedimento desenvolvido, este permite que substâncias húmicas possam ser classificadas indicando a matéria prima mais adequada no preparo de fertilizantes organominerais complexados. A diferença da capacidade de complexação permite ainda discriminar materiais primas como aminoácidos e substâncias húmicas. O maior valor de capacidade complexante foi observado para substância húmica pura.

**AGRADECIMENTOS:** Fundação de amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo processo n<sup>o</sup> 2011/19944-3; processo n<sup>o</sup> 2012/08205-8 e a Agrolatino Biotecnologia S.A.

## REFERÊNCIAS

ARAÚJO, A.B.; ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; ROMÃO, L.P.C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. *Química Nova*, Vol. 25, No. 6B, 1103-1107, 2002.

MASINI, J.C.; ABATE, G.; LIMA, E.C.; HAHN, L.C.; NAKAMURA, M.S.; LICHTIG, J. & NAGA-

TOMY, H. R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic in humic acids. **Anal. Chim. Acta**, 364:223-233, 1998.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M.; substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova** 2000, 23, 472.

ROCHA, J. C.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SARGENTINI JR., E.; BURBA, P. Substâncias húmicas: sistema de fracionamento sequencial por ultrafiltração com base no tamanho molecular. **Química Nova** 2000, 23, 410.

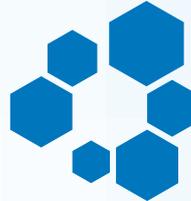
## PROMOÇÃO e REALIZAÇÃO



GRUPO BRASILEIRO DA  
SOCIEDADE INTERNACIONAL  
DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

**Embrapa**

**Arroz e Feijão**



**UFG**  
UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE GOIÁS

## PATROCÍNIO

