

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

TALITA MARTINS

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO POR  
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DRX

PONTA GROSSA  
2009

TALITA MARTINS

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO POR  
TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DRX

Dissertação apresentada para obtenção do  
título de mestre na Universidade Estadual  
de Ponta Grossa, Área de Química  
Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab

PONTA GROSSA  
2009

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

M386c Martins, Talita  
Caracterização mineralógica e da matéria orgânica do solo por técnicas espectroscópicas e DRX. / Talita Martins. Ponta Grossa, 2009.  
177 f.  
Dissertação ( Mestrado em Química Aplicada ) - Universidade Estadual de Ponta Grossa.  
Orientador: Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab  
1. Humificação. 2. FIL. 3. Minerais . I. Saab, Sérgio da Costa. II. T

CDD: 547

## TERMO DE APROVAÇÃO


TALITA MARTINS

### “CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DRX”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:

  
Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab  
Departamento de Física,UEPG/PR

  
Dr.ª Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
EMBRAPA/Instrumentação Agro-Pecuária,São Carlos/SP

  
Prof.ª Dr.ª Christiana Andrade Pessôa  
Departamento de Química,UEPG/PR

Ponta Grossa, 07 de abril de 2009.

*Dedico a Deus pelas bênçãos que tenho recebido ao longo da minha vida. Aos meus pais Ciro e Ana Maria por quem tenho um grande amor e gratidão por tudo o que fizeram e ainda fazem por mim, pela dedicação, carinho e força. Pai, mãe não existem palavras que demonstrem o amor e a admiração que sinto por vocês. Muito obrigada por terem feito de mim a pessoa que sou.*

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela vida, pela força e persistência para alcançar meus objetivos.

À minha família e à minha irmã pelo exemplo que é para mim de pessoa e profissional.

Ao meu amigo Rodrigo pelo companheirismo e incentivo. Ao Thiago e Daniele pelas conversas e momentos de descontração.

Aos amigos do grupo FASCA, Elisandra, Vanessa e Wellington, pela ajuda na realização das análises e pela companhia.

Às minhas colegas de turma Joelma, Juliane e Rosana, com as quais passei muitas tardes estudando Cristalografia e que foram fundamentais em muitas ocasiões.

Ao Prof. Dr. André Maurício Brinatti por toda ajuda e carinho com o qual sempre me tratou.

À Embrapa Instrumentação Agropecuária e à Prof. Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori pelas análises de FIL.

Ao LIMAC do Departamento de Engenharia de Materiais e ao técnico Douglas pelas medidas de FRX.

Ao Laboratório de Matéria Orgânica do Departamento de Ciências do Solo e Engenharia Agrícola pelas análises de C e N.

Ao IAPAR, Ponta Grossa,PR e ao Jadir Aparecido Rosa pelas amostras de solo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

E por fim, ao Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab pela confiança e por ter sido mais que um professor e orientador, foi um grande amigo e incentivador, tranquilizando-me nos momentos mais críticos, pela sua paciência e seu jeito descontraído de conduzir as coisas.

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

*O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.*  
*(Fernando Pessoa)*



## RESUMO

A matéria orgânica é o principal agente constituinte do solo, por ser responsável pela disponibilidade de nutrientes para as plantas, evitar processos erosivos, aumentar a estabilidade dos agregados, agir como um dreno do CO<sub>2</sub> atmosférico, entre outras. Portanto, existe uma preocupação em adotar práticas de manejo que favoreçam maiores aportes de matéria orgânica do solo (MOS) e consequentemente aumentando sua qualidade e fertilidade. Entre os sistemas de manejo adotados, estão os sistemas conservacionistas que mantêm ou aumentam as taxas de matéria orgânica principalmente na superfície e o plantio convencional que utiliza intenso revolvimento e limpeza do solo. Utilizou-se amostras de Latossolo Vermelho distrófico da região de Ponta Grossa, PR (Campos Gerais) em diferentes sistemas de manejo: plantio direto (PD), plantio convencional (PC) e preparo mínimo (PM) com profundidades 0-5, 5-10, 10-15 e 15-20 cm. Além das amostras de solo inteiro (sem nenhum tratamento físico ou químico) analisou-se também as suas frações obtidas através de fracionamento físico granulométrico: < 2 µm (argila), 2-20 µm (silte) e 20-1000 µm (areia). As amostras de solo inteiro e suas frações foram analisadas mineralogicamente utilizando a espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) e Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), além da Difração de Raios X (DRX). Foram determinados onze minerais nas amostras de solo inteiro, Cau, Ha, Mt, Gb, Ve, An, Gt, Qz, He, Mag e Rt. Em relação aos sistemas de manejo e profundidades não foram observadas diferenças qualitativas nos minerais. Para determinar o grau de humificação da MOS utilizou-se a espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) e a razão C/N. No geral as amostras de solo inteiro sob PC apresentaram os maiores índices de humificação e menores razões C/N indicando maior humificação em comparação com os demais sistemas de manejo. Em contrapartida, as amostras sob PD e profundidade 0-5 cm foram as que apresentaram maior teor de C e menor grau de humificação. Para as frações do solo, a fração areia apresentou-se como a mais humificada e a fração argila menos humificada. Em todos os casos, as amostras de profundidades menores (0-5 cm) apresentaram menores índices de humificação. O PD mostrou-se favorável à acumulação de matéria orgânica, aumentando a estabilidade dos agregados, fato observado pela maior dificuldade em separar a fração argila das demais frações através do fracionamento físico granulométrico.

Palavras-chave: Humificação, FIL, minerais.

## ABSTRACT

Organic matter is the main agent present in the soil due to some of its actions, for example: responsible by source of nutrient for the plants, avoid erosive process, improve the aggregates stability, and act as a drain to atmospheric CO<sub>2</sub>, among others. Therefore, there are some management practices to enforce an increase in the percentage of soil organic matter, increasing the soil quality and the fertility. Among the management systems used, being conservation management system that increase or keep the same rate of organic matter mainly on the surface, and Conventional Management that use a high rotation and cleanup the soil. In this work were used samples of Distrofic Red Latossol from Ponta Grossa – PR region, at different management systems: Conventional Tillage (CT), Reduced Tillage (RT) and No-Tillage (NT) at 0-5, 5-10, 10-15 and 15-20 cm of depth. Beyond the samples without any treatment (whole soil) it was analyzed parts obtained by granulometric physical fraction according: smaller than 2 µm (clay), between 2-20 µm (silt) and between 20-1000 µm (sand). All the samples were analyzed by X-ray fluorescent (XRF) and Fourier transform infrared (FTIR) and X-ray diffraction. It was determined eleven different minerals in the samples: Cau, Ha, Mt, Gb, Ve, An, Gt, Qz, He, Mag and Rt. In relation to management systems and depth were not find qualitative differences at the minerals. Humification indexes were determined in the soil organic matter by laser induced fluorescent (LIF) and the C/N ratio. CT samples showed larger humification and lower C/N ratio than others systems. In the other hand, NT collected between 0-5 cm depths showed larger percentage of C and lower humification than others systems. Sand fraction showed larger humification than other fractions soil studied. All cases presented lower humification in the superficial samples (0-5 cm depth). NT samples showed more favorable for organic matters accumulated, it was observed due to the difficulty to separate the sand fraction from the others fractions by the granulometric physical fraction.

Keywords: Humification, LIF, minerals.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Porcentagem “ideal” para cada fase que compõe o solo .....	22
Figura 2.2	Esquema do perfil do solo .....	24
Figura 2.3	Representação esquemática da estrutura do mineral gibbsita.....	26
Figura 2.4	Modelo biomacromolecular de uma possível estrutura de ácido húmico (AH) desenvolvido por Schulten e Schnitzer em 1993 ...	30
Figura 2.5	Modelo biomacromolecular em 3D, proposto por Schulten e Schnitzer em 1997 para o AH .....	31
Figura 2.6	Modelo supramolecular para substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002) .....	32
Figura 2.7	Solo cultivado sob PD – Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Ponta Grossa, PR .....	35
Figura 2.8	Solo cultivado sob PM – Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Ponta Grossa, PR .....	37
Figura 2.9	Solo cultivado sob PC – Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Ponta Grossa, PR .....	38
Figura 2.10	Espectro de EPR retirado de Bayer; Martin-Neto e Saab (2003)	44
Figura 2.11	Espectro de RMN <sup>13</sup> C obtido em Ferreira et al. (2004) .....	46
Figura 2.12	Espectro de FIL retirado de González-Pérez et al. (2007) .....	49
Figura 2.13	Modelo de difratograma de DRX retirado de Alves; Mascarenhas e Vaz (2008) .....	50
Figura 2.14	Espectro de FTIR da fração mineral de um solo inteiro, retirado de Gonçalves et al. (2008b) .....	52
Figura 3.1	Diagrama de Jablonski .....	55
Figura 3.2	Transição eletrônica (triplete – transição proibida) .....	55
Figura 3.3	Sistema para medidas de FIL .....	58
Figura 3.4	Possíveis tipos de vibrações moleculares .....	59
Figura 3.5	Espectros produzidos por raios X (a) contínuo; (b) de linhas .....	61
Figura 3.6	Difração de raios X de um composto cristalino .....	62
Figura 3.7	Esquema do funcionamento da FRXED (a) dentro do átomo; (b) funcionamento do aparelho .....	64
Figura 4.1	Perfil representativo de um Latossolo Vermelho .....	66
Figura 4.2	Fluxograma com procedimento detalhado do fracionamento físico granulométrico .....	70
Figura 4.3	Tubos de PVC usados no processo de sedimentação natural ...	71
Figura 4.4	Determinador elementar de C e N LECO, do Laboratório de Matéria Orgânica do Departamento de Ciências do Solo e Engenharia Agrícola .....	72
Figura 4.5	Porta-amostras para medidas de FRX por energia dispersiva ....	74
Figura 4.6	Porta-amostra utilizado nas medidas de FIL para solo pastilhado e em pó .....	75
Figura 4.7	Mesa óptica montada no Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, para medidas de FIL .....	77
Figura 5.1	Comparação entre as porcentagens de fração (a) < 2 µm e (b) 2-20 µm apenas na superfície (0-5 cm de profundidade) .....	85

Figura 5.2	Relação entre profundidades de cada fração em PD e PC. Em (a) < 2 µm; (b) 2-20 µm; (c) 20-53 µm e (d) 53-1000 µm .....	87
Figura 5.3	Picos de DRX para a amostra PD 0-5 .....	94
Figura 5.4	Picos de DRX para a amostra PC 0-5 .....	94
Figura 5.5	Picos de DRX para a amostra PM 0-5 .....	95
Figura 5.6	Espectro de FTIR do solo inteiro PD 0-5 .....	98
Figura 5.7	Espectro de FTIR do solo inteiro PD 0-5. Em vermelho, o espectro do solo à temperatura ambiente e em verde, do solo calcinado a 350°C .....	99
Figura 5.8	Espectro de FTIR da fração < 2 µm da amostra PD 0-5. Em vermelho, o espectro do solo à temperatura ambiente e em verde, do solo calcinado a 350°C .....	101
Figura 5.9	Comparação entre as amostras da fração 2-20 µm, em verde PC 0-5, vermelho PD 0-5 e azul PM 0-5 .....	102
Figura 5.10	Comparação entre as amostras da fração 2-20 µm, em vermelho PD 15-20, azul PM 15-20 e verde PC 15-20 .....	103
Figura 5.11	Espectro de FTIR da fração 20-53 µm da amostra PD 15-20 .....	104
Figura 5.12	Espectro da fração 53-1000 µm da amostra PD 15-20 .....	105
Figura 5.13	Comparação entre os espectros de FIL das profundidades das amostras sob PD .....	107
Figura 5.14	Comparação entre os espectros de FIL das profundidades das amostras sob PC .....	108
Figura 5.15	Comparação entre os espectros de FIL das profundidades das amostras sob PM .....	108
Figura 5.16	Comparação entre os espectros de FIL nos diferentes sistemas de manejo na profundidade de 0-5 cm .....	109
Figura 5.17	Comparação entre a amostra tratada com peróxido de hidrogênio (a) e calcinada (b) com a amostra sem tratamento ...	110
Figura 5.18	Índice de humificação comparativo entre os sistemas de manejo e profundidades .....	112
Figura 5.19	Comparação entre as frações < 2 µm, 2-20 µm e 20-1000 µm na profundidade 0-5 cm das amostras (a) PD; (b) PC e (c) PM ..	114
Figura 5.20	Comparação entre os índices de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para as amostras da fração < 2 µm .....	116
Figura 5.21	Comparação entre os índices de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para as amostras da fração 2-20 µm .....	117
Figura 5.22	Comparação entre os índices de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para as amostras da fração 20-1000 µm .....	117
Figura 5.23	Correlação entre a razão C/N e o índice de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para as amostras de solo inteiro .....	119
Figura 5.24	Correlação entre a razão C/N e o índice de humificação (H <sub>FIL</sub> ) para as frações do solo. Em (a) fração < 2 µm; (b) 2-20 µm e (c) 20-1000 µm .....	120

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Identificação das 12 amostras de solo .....	67
Tabela 4.2	Rotações de cultura por ano em cada sistema de manejo .....	68
Tabela 4.3	Amostras submetidas a calcinação em forno mufla a 350°C/2h .....	73
Tabela 5.1	Teor de C e N para as amostras de solo inteiro e fracionado ..	79
Tabela 5.2	Razão C/N do solo inteiro e fracionado .....	83
Tabela 5.3	Quantificação das frações em cada amostra de solo .....	85
Tabela 5.4	Porcentagem dos principais metais presentes nas amostras de solo inteiro .....	90
Tabela 5.5	Comparação entre os valores de <i>d</i> teórico e observado dos minerais detectados por DRX para as amostras de solo inteiro	92
Tabela 5.6	Índice de humificação das amostras de solo inteiro .....	111
Tabela 5.7	Índice de humificação calculado para as frações do solo .....	116

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACF	Área sobre a curva de fluorescência
AF	Ácido fúlvico
AH	Ácido húmico
An	Anatásio
Cau	Caulinita
Cfb	Subtropical úmido mesotérmico
C <sub>T</sub>	Carbono total
COT	Carbono orgânico total
CTC	Capacidade de troca de cátions
C/N	Razão entre carbono e nitrogênio
D	Diâmetro da partícula (lei de Stokes)
DD	Defasagem Dipolar
d <sub>l</sub>	Densidade do líquido (lei de Stokes)
d <sub>p</sub>	Densidade da partícula (lei de Stokes)
DRX	Difração de raios X
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
FASCA	Física aplicada a solos e ciências ambientais
FIL	Fluorescência induzida por laser
FLL	Fração leve livre
FLO	Fração leve oclusa
FP	Fração pesada
FRXED	Fluorescência de raios X por energia dispersiva
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
g	Força da gravidade (lei de Stokes)
Gb	Gibbsita
Gt	Goethita
h	Altura do cilindro (lei de Stokes)
H <sub>FIL</sub>	Índice de humificação (ACF/C <sub>T</sub> )
Ha	Haloisita
He	Hematita
HU	Humina
IAPAR	Instituto Agrônomo do Paraná
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
LVd	Latossolo Vermelho distrófico
MB	Mössbauer
Mag	Magnetita
MOS	Matéria orgânica do solo
MR	Método de Rietveld
Mt	Montmorilonita
PC	Plantio convencional
PD	Plantio direto
PM	Preparo mínimo
Qz	Quartzo
RLS	Radical livre semiquinona
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância magnética eletrônica de <sup>13</sup> C

RMN CP/MAS <sup>13</sup> C	Polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico
Rt	Rutilo
SH	Substâncias húmicas
t	Tempo de sedimentação (lei de Stokes)
UV-visível	Ultravioleta na região do visível
Ve	Vermiculita
η	Viscosidade da água (poise) (lei de Stokes)

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>21</b>
2.1	O solo .....	22
2.1.1	Perfil do solo .....	23
2.1.2	Classificação do solo .....	24
2.2	Minerais do solo .....	24
2.3	Matéria orgânica do solo .....	26
2.3.1	Fração ativa ou lábil .....	27
2.3.2	Fração estável ou substâncias húmicas .....	28
2.3.2.1	Ácido húmico, ácido fúlvico e humina .....	28
2.3.2.2	Modelos estruturais para as SH .....	29
2.3.3	Importância da MOS .....	32
2.4	Sistemas de manejo do solo .....	34
2.4.1	Plantio direto (PD) .....	34
2.4.2	Preparo mínimo (PM) .....	36
2.4.3	Plantio convencional (PC) .....	37
2.5	Métodos de análise do solo .....	38
2.5.1	Técnicas para análise da MOS .....	39
2.5.1.1	Fracionamento da MOS .....	39
2.5.1.2	Análise elementar e razão C/N .....	41
2.5.1.3	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	42
2.5.1.4	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>13</sup> C) .....	44
2.5.1.5	Razão E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> .....	46
2.5.1.6	Espectroscopia de Fluorescência e Fluorescência Induzida por Laser (FIL) .....	47
2.5.2	Técnicas para análise dos minerais .....	49
2.5.2.1	Difração de Raios X (DRX) e Método de Rietveld (MR) .....	49
2.5.2.2	Espectroscopia Fluorescência de Raios X (FRX) .....	51
2.5.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	51
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....</b>	<b>53</b>
3.1	Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) .....	54
3.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	59
3.3	Difração de Raios X (DRX) .....	60
3.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX) .....	63
<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>65</b>
4.1	Amostras de solo .....	66
4.2	Análises do solo .....	68
4.2.1	Fracionamento físico granulométrico da MOS .....	68



4.2.2	Análise elementar (C e N) .....	72
4.2.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	73
4.2.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRXED) .....	74
4.2.5	Difração de Raios X (DRX) .....	75
4.2.6	Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) .....	75
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>78</b>
5.1	Análise elementar (C e N) .....	79
5.1.1	Razão C/N .....	82
5.2	Fracionamento físico granulométrico da MOS .....	84
5.3	Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRXED) .....	89
5.4	Difração de Raios X (DRX) .....	92
5.5	Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	96
5.5.1	FTIR solo inteiro .....	96
5.5.2	FTIR solo fracionado .....	100
5.6	Fluorescência Induzida por Laser (FIL) .....	106
5.6.1	FIL solo inteiro .....	106
5.6.2	FIL solo fracionado .....	113
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>121</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>.....</b>	<b>124</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>GRÁFICOS DE DRX DO SOLO INTEIRO .....</b>	<b>135</b>
<b>ANEXO B</b>	<b>GRÁFICOS DE FTIR DO SOLO INTEIRO E SUAS FRAÇÕES .....</b>	<b>140</b>
<b>ANEXO C</b>	<b>GRÁFICOS DE FIL DO SOLO INTEIRO E SUAS FRAÇÕES .....</b>	<b>161</b>

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

A matéria orgânica do solo (MOS) vem sendo largamente estudada por vários autores (BAYER; SCHNEIDER, 1999; COSTA et al., 2003; SEGNINI, 2007), pois representa um papel fundamental na qualidade e fertilidade do solo, além de trazer benefícios ao meio ambiente. Isso tudo porque a matéria orgânica está intimamente ligada aos processos químicos, físicos, biológicos e mineralógicos do solo.

A degradação dos solos agrícolas diminui a sua qualidade, por isso a preocupação em utilizar técnicas de manejo que minimizem esse efeito destrutivo. Dentre os vários sistemas de manejo, existem o plantio direto (PD), plantio convencional (PC) e preparo mínimo (PM), sendo que o PD e o PM são sistemas conservacionistas, chamados assim por manterem os resíduos vegetais na superfície do solo e, portanto, aumentando os teores de MOS nessa camada. Altos teores de MOS favorecem a disponibilidade de nutrientes para as plantas, diminui processos erosivos, aumenta a estabilidade dos agregados do solo e contribui com a diminuição do efeito estufa por servir como um dreno de CO<sub>2</sub> (SOUZA; MELO, 2003; PINHEIRO, et al. 2003). Já o PC além de eliminar os restos vegetais da superfície ainda utiliza métodos de intenso revolvimento do solo, aumentando a sua degradação.

Por todos os benefícios da MOS, esta se tornou principal alvo de estudos e para determinar a sua qualidade são muitos os métodos utilizados, dentre eles, existem métodos químicos e espectroscópicos. Os métodos químicos englobam análise elementar, razão C/N e fracionamento químico ou físico. Favoretto (2007), analisou amostras de Latossolo fracionadas fisicamente, demonstrando a relação das frações com o grau de humificação da MOS. O fracionamento físico é um método importante para separar o solo em partes menos complexas e com isso facilitar o

estudo da matéria orgânica, sendo que cada fração responde de forma distinta às práticas de manejo (PINHEIRO et al., 2004).

Dentre os métodos espectroscópicos, a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Fluorescência são bastante utilizadas para a determinação do grau de humificação da matéria orgânica (ZSOLNAY et al., 1998; MILORI et al., 2002; SAAB; MARTIN-NETO, 2003; GONZÁLES-PÉREZ et al., 2004). Canellas et al. (2007) determinaram a qualidade da MOS de amostras de Cambissolo através da técnica de RMN<sup>13</sup>C, EPR e Fluorescência. Encontraram uma grande relação entre as técnicas e concluíram que há um grau maior de aromaticidade nas amostras com preservação do palhiço (restos vegetais).

Porém, os Latossolos apresentam grande quantidade de ferro em sua composição dificultando a caracterização por essas técnicas exigindo, portanto, tratamento prévio da amostra para a retirada do Fe<sup>3+</sup>, que é um íon paramagnético e interfere nas medidas espectroscópicas. Recentemente, Milori; Martin-Neto e Bayer (2002) demonstraram a viabilidade de uma nova técnica espectroscópica, a Fluorescência Induzida por Laser (FIL) que tem se mostrado promissora no estudo do grau de humificação da MOS. A espectroscopia FIL apresenta algumas vantagens sobre as técnicas acima citadas, não exige tratamento prévio da amostra, diminuindo o tempo e o custo da análise, isso porque utiliza um laser de argônio com um comprimento de onda específico que excita apenas os componentes aromáticos do solo, ou aqueles que apresentam ligações conjugadas. Além de não haver a necessidade de eliminar o íon paramagnético Fe<sup>3+</sup>, a FIL possibilita a análise do solo inteiro, ou seja, sem necessidade de fracioná-lo química ou fisicamente, analisando

a MOS próximo ao seu estado natural, tornando-se mais rápida, econômica e não gera resíduos.

Além da MOS, os minerais presentes no solo podem contribuir para a sua estabilidade. Ferreira; Fernandes e Curi (1999) ao estudarem Latossolos, determinaram que os minerais caulinita e gibbsita foram os que mais influenciaram nas propriedades físicas do solo, dentre elas a estabilidade dos agregados. Para o estudo dos minerais do solo, Brinatti (2001), Gonçalves (2008a), entre outros, utilizaram as técnicas de Difração de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), todas elas consolidadas e extremamente eficazes na identificação desses compostos, principalmente quando utilizadas em conjunto.

Este trabalho tem por objetivo contribuir com os estudos realizados até o momento acerca da matéria orgânica e dos minerais do solo, já que ambos são fundamentais em termos de fonte de nutrientes e estabilidade dos agregados do solo. Através de análises químicas, espectroscópicas e DRX, será determinado o grau de humificação da MOS e os minerais constituintes do solo inteiro e suas frações obtidas por fracionamento físico, comparando as profundidades e os sistemas de manejo do solo. Favoretto (2007) analisando amostras de Latossolo com e sem fracionamento físico, encontrou resultados mais significativos a respeito do grau de humificação da MOS na camada de 0-20 cm. Nossas amostras serão, portanto, retiradas da camada mais superficial do solo, de 0 a 20 cm, subdividas em 4 profundidades distintas, 0-5, 5-10, 10-15 e 15-20 cm de 3 sistemas de manejo, PD, PM e PC.

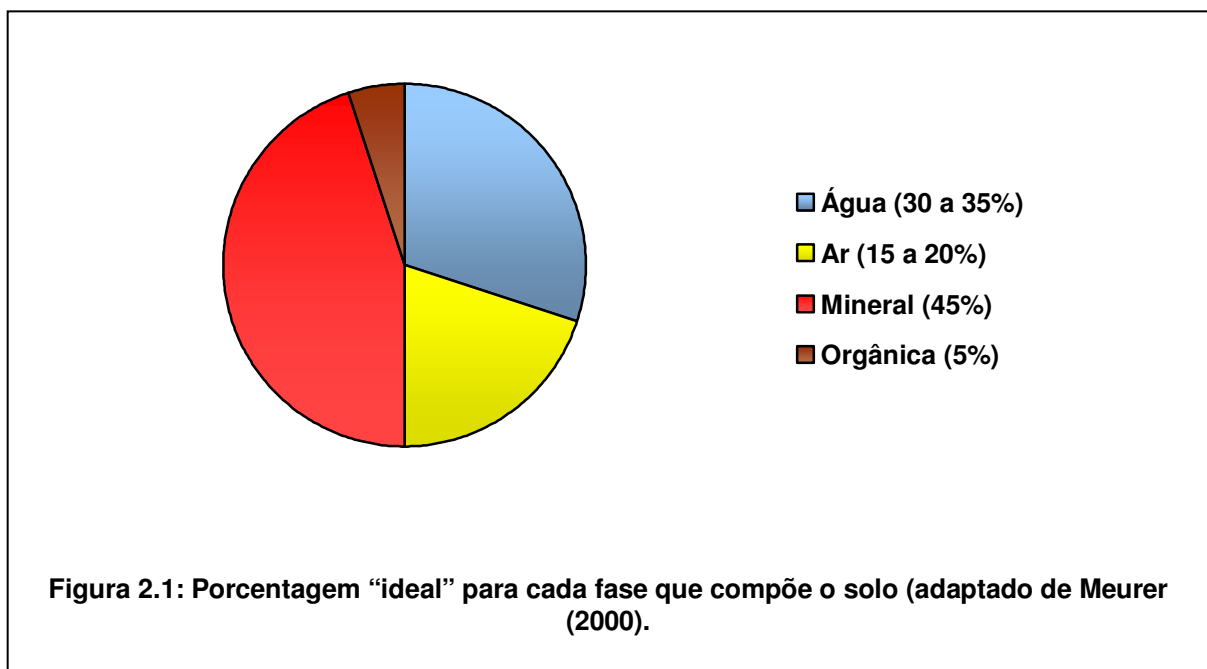
Através de amostras de um solo brasileiro, classificado como Latossolo Vermelho distrófico da região dos Campos Gerais, coletado no Instituto Agronômico

do Paraná – IAPAR, busca-se determinar a influência do sistema de manejo e da profundidade em propriedades importantes para a qualidade de solos agrícolas, como o grau de humificação e a estabilidade dos agregados.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO DE LITERATURA**

## 2.1 O SOLO

O solo é um corpo natural da superfície terrestre, formado a partir da desintegração de rochas consolidadas pela ação do clima, organismos vivos, material de origem e relevo, tornando-se capaz de sustentar plantas, reter água, armazenar e transformar resíduos tal como se formou ou modificado como resultado da sua utilização pelo homem. É composto principalmente por minerais, que até uma profundidade variável, está associado à matéria orgânica, podendo variar essa proporção dependendo do tipo de solo. Essa é a chamada fase sólida. Consta também de água com substâncias dissolvidas (fase líquida) que é a solução do solo e ar que preenche o espaço aéreo do solo (fase gasosa), sendo que contém de 10 a 100 vezes mais  $\text{CO}_2$  que o ar atmosférico. A porcentagem de cada uma dessas fases, segundo Meurer (2000), é mostrada na figura 2.1, porém é importante ressaltar que esses valores são considerados “ideais” para o crescimento das plantas, mas dependendo do tipo de solo pode haver variação nesse percentual.





### 2.1.1 PERFIL DO SOLO

O solo é formado, além da camada superficial, por camadas mais profundas, chamadas de horizontes que podem ser observados através de um corte vertical chamado perfil do solo. Esses horizontes se diferenciam pela cor, espessura, textura e estrutura, refletindo o histórico da evolução do solo. Os horizontes dependem do tipo de solo e podem ser O, A, B, C e R e estão ilustrados na figura 2.2.

O *horizonte O* é denominado orgânico por apresentar matéria orgânica fresca ou em decomposição, é o mais superficial e apresenta coloração escura.

O *horizonte A* vem em seguida e é constituído de grande quantidade de material orgânico misturado aos minerais, apresentando alta atividade biológica e coloração escura. Se houver perda intensa de material nessa camada, outro horizonte pode surgir abaixo deste, caracterizado por uma coloração mais clara com menor teor de argila e denominado horizonte E.

O *horizonte B* apresenta acúmulo de argila, ferro, alumínio e pouca matéria orgânica, caracterizado por uma coloração mais clara que o horizonte A.

O *horizonte C* é a camada de material não consolidado e sofre pouca influência de organismos vivos, tendo composição semelhante à do material do qual foi originado.

O *horizonte R* é a rocha inalterada ou rocha-mãe, de onde o solo se desenvolveu (MEURER, 2000; COSTA, 1979).

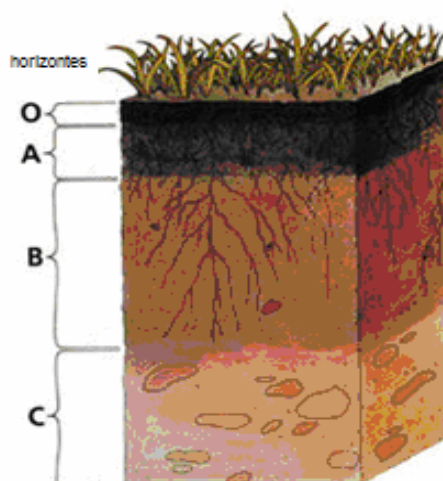


Figura 2.2: Esquema do perfil do solo, adaptado de Meurer 2000.

### 2.1.2 CLASSIFICAÇÃO DO SOLO

Os solos são classificados para facilitar a organização de suas características. O solo analisado neste trabalho é classificado como um Latossolo, que são solos bem amadurecidos, ou seja, em avançado estágio de intemperização. Estes são, portanto, solos muito evoluídos por terem sido submetidos a intensas e energéticas transformações do material constitutivo. São normalmente muito profundos, ácidos, com alto teor de argila, influenciados pelo clima e biosfera, sendo encontrados em regiões de clima quente, temperado e tropical (VIEIRA; VIEIRA, 1983, EMBRAPA, 1999).

### 2.2 MINERAIS DO SOLO

Mineral é um sólido homogêneo, com uma composição química definida e um arranjo iônico ordenado. Em termos agronômicos, os minerais são fundamentais para o fornecimento de nutrientes às plantas, que depende principalmente do clima

e da facilidade das plantas em absorver esses nutrientes. A riqueza do solo em quantidades de elementos como Ca, Mg, K, P e S depende da composição química e mineralógica da rocha matriz (VIEIRA, 1988). Os minerais são classificados de acordo com sua composição aniônica, podendo ser carbonatos, sulfatos, óxidos, fosfatos, entre outros. Podem ser divididos ainda em minerais primários e secundários, sendo que os *primários* são aqueles ainda não alterados quimicamente, formados em temperaturas elevadas e aparecem com mais frequência nas frações silte e areia. Estes são importantes, pois fornecem informações sobre o grau de evolução do solo e sua reserva mineral. Dentre eles estão o quartzo e os feldspatos. Os minerais *secundários* são resultantes da intemperização de um mineral primário e originam-se em baixas temperaturas. Alguns minerais secundários comuns são a gibbsita, caulinita, carbonatos, entre outros (VIEIRA, 1988; KLAMT; MEURER, 2000).

Os Latossolos apresentam mineralogia predominantemente gibbsítica (FERREIRA; FERNANDES; CURI, 1999), apresentando também minerais como, quartzo, caulinita, haloisita, montmorilonita, goethita, hematita, magnetita (BRINATTI, 2001; GONÇALVES, 2008a).

A gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) é o óxido de alumínio mais importante em solos e encontra-se abundantemente em Latossolos brasileiros. Sua estrutura é mostrada na figura 3.

A caulinita ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) é um filossilicato que predomina na fração argila dos solos. É, juntamente com os óxidos de ferro e alumínio, o principal argilomineral presente em solos tropicais e subtropicais. A haloisita ( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ) apresenta estrutura semelhante a da caulinita, mas não é tão frequente em solos, existe outro tipo de haloisita que apresenta moléculas de água entre as camadas, a endelita

( $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). A montmorilonita é também um filossilicato de fórmula  $(\frac{1}{2}\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

O quartzo é um silicato de fórmula ( $\text{SiO}_2$ ), o qual aparece em grande quantidade na fração areia dos solos e influencia nas propriedades físicas do mesmo, tais como textura. Quanto mais quartzo, mais arenosa é a textura do solo em questão.

A goethita ( $\text{FeOOH}$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) são óxidos de ferro. Dentre os óxidos de ferro a goethita é a forma mineral mais estável e sua formação ocorre em regiões de baixas temperaturas. A hematita forma-se em regiões de clima quente e úmido, conferindo coloração vermelha ao solo pelo seu alto poder de pigmentação. A magnetita pura é raramente encontrada na natureza e tem propriedades magnéticas. (BRINATTI, 2001; KLAMT; MEURER, 2000; GADSDEN, 1975).

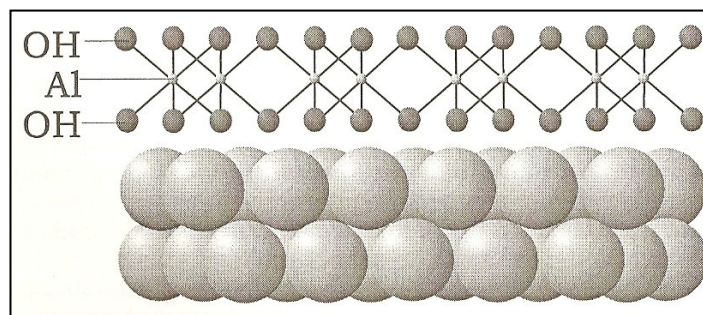


Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura do mineral gibbsita (Meurer, 2000).

### 2.3 MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Resulta da deposição de resíduos animais e vegetais que são decompostos pelos microrganismos produzindo carbono que em parte é liberado para a atmosfera na forma de  $\text{CO}_2$  e o restante torna-se integrante da MOS (BAYER, 1996). A MOS é

todo material que contém carbono orgânico no solo, podendo estar em vários estágios de decomposição. Do ponto de vista agrônomo, a MOS pode se dividir em duas frações principais: *ativa* ou *lábil* e *estável* ou *substâncias húmicas* (STEVENSON, 1994).

### 2.3.1 Fração ativa ou lábil

A *fração ativa* é de grande importância para o solo, pois é ela que disponibiliza nutrientes (N, P e S) para as plantas e divide-se em *liteira*, *fração leve*, *biomassa microbiana* e *substâncias não-húmicas*.

**Liteira:** é o material orgânico depositado na superfície do solo e é de fundamental importância para a ciclagem de nutrientes e conservação do solo. Aparece em áreas cultivadas sob plantio direto, onde os resíduos vegetais são mantidos na superfície do solo (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000; STEVENSON, 1994).

**Fração leve:** composta pelos resíduos vegetais em vários estágios de decomposição, localizados no interior do solo e correspondem a cerca de 30% da MOS de alguns solos. Pela sua rápida rotatividade, serve como fonte de nutrientes para o crescimento das plantas. Tem sido usada em estudos para comparar os efeitos de preparos de solo e tipo de cobertura vegetal, através de fracionamento físico densimétrico (PINHEIRO, 2004).

**Biomassa microbiana:** são os microrganismos vivos presentes no solo e atua de duas formas: primeiro como agente de decomposição de resíduos, concorrendo com as plantas pelos nutrientes e segundo, liberando rapidamente os nutrientes às plantas (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000; STEVENSON, 1994).

**Substâncias não-húmicas:** apresentam composição e estrutura química bastante conhecida e se originam a partir da ação sintética dos microrganismos ou são

liberadas pelas raízes. Entre elas estão os carboidratos, aminoácidos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000; STEVENSON, 1994).

### **2.3.2 Fração estável ou substâncias húmicas**

A *fração estável* ou *substâncias húmicas* atuam como um reservatório de nutrientes e ainda mantém por longo tempo o equilíbrio do solo. São substâncias extremamente complexas, de coloração escura, alto peso molecular e correspondem à quase totalidade da MOS. Estas são altamente reativas e por esse motivo estão intimamente ligadas às reações químicas no solo. As substâncias húmicas são consideradas o estágio final da evolução do carbono no solo, ou seja, são os componentes mais recalcitrantes da MOS (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000; STEVENSON, 1994).

As substâncias húmicas (SH) podem ser separadas em três frações distintas ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (HU) através de propriedades de solubilidade em ácidos e bases fortes. Este procedimento (fracionamento químico, que será discutido a seguir) é usado para facilitar a análise da MOS mais humificada do solo (SAAB; MARTIN-NETO, 2004).

#### **2.3.2.1 Ácido húmico, ácido fúlvico e humina**

O ácido húmico (AH) é o material orgânico solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido, apresenta alto peso molecular, pois tem uma maior quantidade de átomos de carbono por apresentar mais grupos aromáticos, porém apresenta menos átomos de oxigênio ligados a grupos fenólicos em relação ao

ácido fúlvico. Os ácidos húmicos assumem um papel importante na qualidade do solo, pois é esta fração que mais sofre alterações estruturais durante o processo de humificação (CUNHA et al., 2005).

O ácido fúlvico (AF) é a fração da SH que é solúvel em qualquer pH, apresenta menor peso molecular, pois tem menos átomos de carbono aromático na sua estrutura, e ainda, comparando com o ácido húmico, o AF apresenta mais oxigênios ligados à carbonos fenólicos.

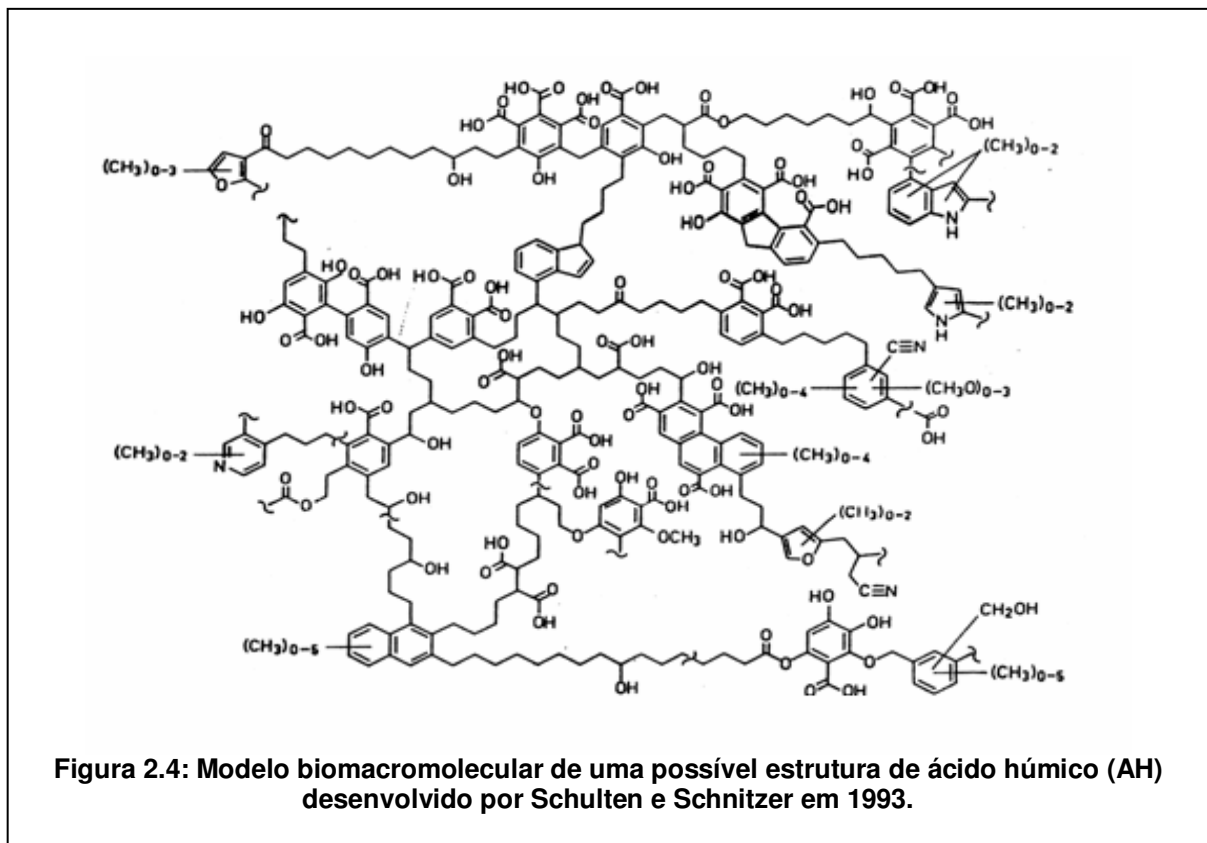
O AH e AF também afetam o solo de formas diferentes. O ácido húmico está relacionado com a agregação e retenção de água, já o ácido fúlvico afeta processos químicos do solo, como formação de complexos de íons metálicos e aumento da CTC (capacidade de troca de cátions). Estas características estão diretamente relacionadas com o maior teor de carbono e de oxigênio entre as duas frações ácidas.

A humina é a fração insolúvel em qualquer pH e sofre poucas modificações por não ser separada da fração mineral do solo. (STEVENSON, 1994; SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000; CLASEN et al., 1998).

### **2.3.2.2 Modelos estruturais para as SH**

Para se conhecer a estrutura molecular das SH muitas pesquisas utilizando várias técnicas foram realizadas, isto porque é útil conhecer o modelo das SH para poder entender os seus efeitos sobre a química e a física do solo. Porém, apesar da importância, há uma grande dificuldade em estabelecer uma estrutura que tenha uma aceitação científica por causa da alta complexidade dessas substâncias (SCHULTEN; SCHNITZER, 1997).

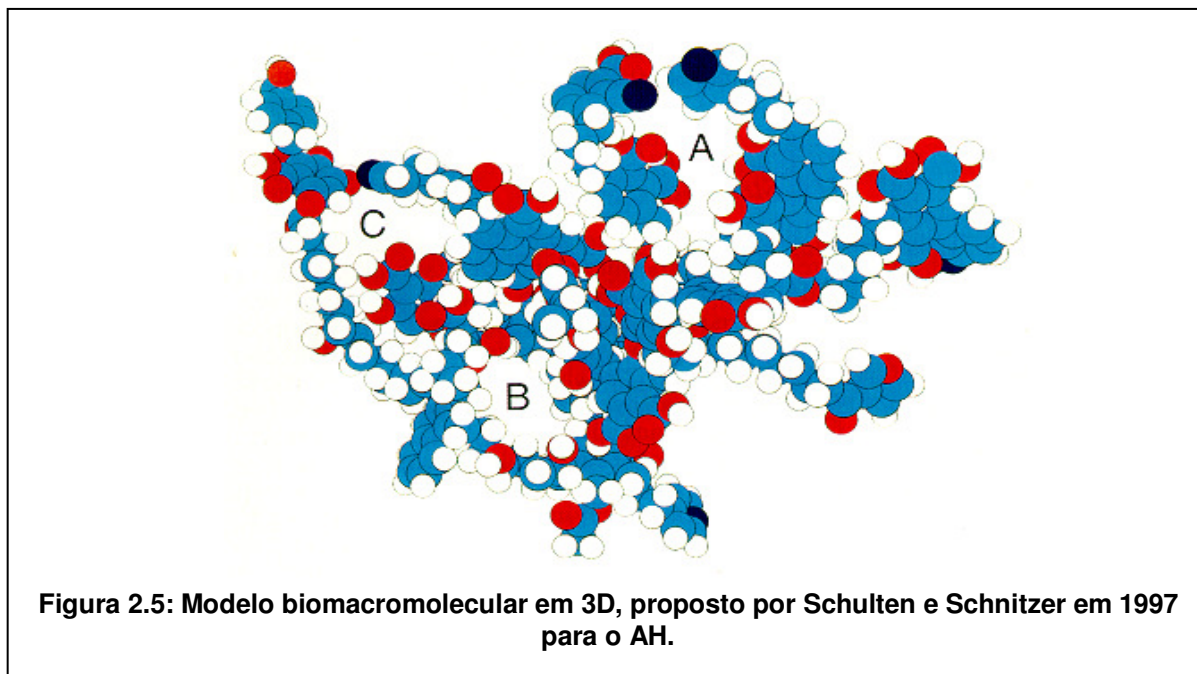
Através de técnicas de pirólise, degradação oxidativa, cromatografia gasosa, espectrometria de massa e ressonância magnética nuclear (RMN<sup>13</sup>C), Schulten e Schnitzer (1993) propuseram uma suposta estrutura para o AH (extraído das SH) em duas dimensões. Neste modelo *biomacromolecular*, mostrado na figura 2.4, demonstraram uma estrutura de alto peso molecular (segundo os autores, 6650,831 g/mol), formada por vários átomos de carbono na forma de anéis aromáticos e grandes cadeias alifáticas substituídos por grupos carboxila, fenol, éster, éter, cetona, nitrila, estruturas heterocíclicas, entre outros, unidos entre si por ligações covalentes.



Schulten e Schnitzer (1997), com o intuito de aprimorar o modelo demonstrado em 1993 e melhor entender as reações que ocorrem no solo,



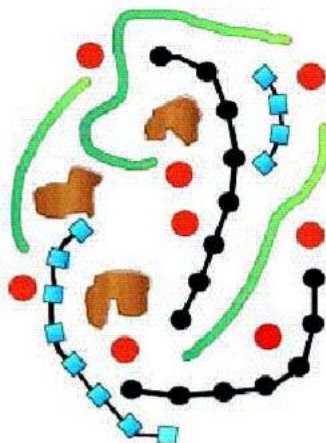
publicaram uma nova estrutura biomacromolecular em três dimensões para o AH (mostrada na figura 2.5) a partir dos dados obtidos no estudo de 1993.



A figura do modelo biomacromolecular em 3D mostra o carbono em azul, oxigênio em vermelho, nitrogênio em preto e hidrogênio em branco, e ainda, os espaços indicados por A, B e C seriam os espaços vazios provavelmente presentes na estrutura das SH e que podem unir outros componentes orgânicos como carboidratos e proteínas e inorgânicos como argilominerais e óxidos.

Conte e Piccolo (1999) através de análise cromatográfica determinaram que as SH dissolvidas são associações de moléculas relativamente pequenas, estabilizadas por forças intermoleculares fracas, como ligações de hidrogênio e/ou forças hidrofóbicas. A partir dessa confirmação, um novo modelo para a estrutura molecular das SH surgiu, o modelo *supramolecular*. Neste modelo as SH são moléculas heterogêneas, relativamente pequenas e de várias origens que se auto-organizam, unidas entre si por forças intermoleculares fracas, explicando o grande tamanho molecular aparente das SH (PICCOLO, 2001). Em seguida este modelo foi

sustentado por Simpson et al. (2002) que demonstraram um modelo supramolecular para as SH, mostrado na figura 2.6, sendo agregados formados na presença de cátions metálicos de ocorrência natural.



**Figura 2.6: Modelo supramolecular para substâncias húmicas proposto por Simpson et al. (2002). As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as pretas os polissacarídeos, as azuis os polipeptídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.**

### 2.3.3 Importância da MOS

A matéria orgânica é reconhecidamente o principal componente do solo, pois influencia suas características químicas, físicas e biológicas (BAYER; BERTOL, 1999). Embora esteja em menor quantidade é o principal responsável pela boa estrutura do solo, seu funcionamento adequado e sustentabilidade do ecossistema (MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETTA, 1996).

Silva et al. (2006) determinaram a estabilidade dos agregados do solo em amostras de profundidade e sistemas de manejo distintos. Concluíram que o sistema de manejo que favorece um maior aporte de matéria orgânica no solo é importante para aumentar a estabilidade de agregados na camada superficial. Six et al. (1999) também discutiram a maior estabilidade de agregados em solos submetidos a

maneios sem revolvimento, demonstrando que há uma relação entre agregação e matéria orgânica. Beutler et al. (2001) determinaram o tamanho dos agregados do solo, concluindo que este aumenta em sistemas com alto teor de MOS. Costa et al. (2003) estudaram várias propriedades físicas do solo e compararam com os sistemas de manejo com e sem revolvimento do solo, ou seja, com menores e maiores taxas de carbono orgânico e determinaram que para muitas delas a MOS é fundamental na definição de seus parâmetros.

Desta forma pode-se dizer que a MOS serve como fonte de nutrientes (N, S e P) e energia (C) para os organismos do solo, aumenta a CTC do solo, age como um tampão evitando variações bruscas de pH, estabiliza e aumenta o tamanho dos agregados do solo, evitando processos erosivos, aumenta a infiltração e retenção de água, pela sua coloração escura promove o aquecimento do solo, sendo portanto, fundamental para a fertilidade do solo (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000).

Além de ser fundamental para o solo em termos agronômicos, a MOS é importante também para a qualidade ambiental. Ultimamente, tem-se ouvido muito falar em efeito estufa, que é resultante do aumento da concentração de alguns gases na atmosfera, principalmente CO<sub>2</sub>. O solo pode atuar como dreno ou fonte de CO<sub>2</sub> para a atmosfera dependendo do seu manejo. Amado et al. (2001) estudaram amostras de Argissolo Vermelho distrófico de diferentes profundidades e sistemas de manejo em um experimento de até 8 anos. Neste trabalho os autores concluíram que quanto maiores os estoques de MOS no solo, maior é a sua capacidade de sequestrar C na forma de CO<sub>2</sub> da atmosfera. Costa et al. (2008) estudando este mesmo tipo de solo num experimento de longa duração também ressaltaram a importância da MOS como dreno de CO<sub>2</sub>.

Pode-se perceber, contudo que a MOS é fundamental para manter a qualidade do solo e do meio ambiente. Mas para que o solo acumule grandes estoques de MOS é necessário que sejam utilizados métodos de preparo do solo que favoreçam esse acúmulo de MOS, que são chamados de sistemas de manejo do solo.

## **2.4 SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO**

Como visto nos trabalhos citados anteriormente, a MOS é sensível às transformações desencadeadas pelos sistemas de manejo (BAYER; BERTOL, 1999). Por ser de grande importância e estar diretamente ligada à qualidade e fertilidade dos solos agrícolas, a matéria orgânica é um parâmetro ideal para determinar como os sistemas de manejo interferem na estrutura do solo (BAYER; SCHNEIDER, 1999). Sistemas conservacionistas, que não envolvem revolvimento do solo e mantêm a palha da cultura anterior, juntamente com o tipo de solo e condições climáticas, são responsáveis pelo aumento do teor de MOS, ou pelo menos por manter estes estoques, e conseqüentemente pela qualidade do solo (SOUZA; MELO, 2003; COSTA et al., 2004).

Dentre os sistemas de manejo existentes, os estudados neste trabalho são: plantio direto (PD), preparo mínimo (PM) e plantio convencional (PC).

### **2.4.1 Plantio Direto (PD)**

A prática do PD (mostrado na figura 2.7) iniciou-se na década de 60 no Rio Grande do Sul e na região de Ponta Grossa, na década de 70 com o “Clube da Minhoca” que disseminou o plantio direto nos Campos Gerais. É uma prática de

cultivo que não envolve preparo físico do solo. O seu revolvimento é o mínimo possível durante a semeadura e mantêm-se os restos de palha da cultura anterior.



**Figura 2.7: Solo cultivado sob PD – Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Ponta Grossa – PR (FAVORETTO, 2007).**

Por esse motivo, o plantio direto também é conhecido como *plantio direto na palha*, expressão que ressalta a importância da palha na conservação do solo, pois aumenta a atividade biológica (GASSEN; GASSEN, 1996). O PD fornece várias vantagens ao solo cultivado, dentre elas estão a agregação do solo e a CTC.

O acúmulo de material orgânico na superfície do solo preparado sob PD aumenta os teores de MOS que serve como fonte de energia aos microrganismos, atuando como um agente de estabilização dos agregados. Beutler et al. (2001), estudando Latossolo Vermelho distrófico do Estado de Minas Gerais, concluíram que o PD aumentou tanto a estabilidade quanto o tamanho dos agregados na camada superficial comparando com o sistema de plantio convencional (PC). Wendling et al. (2005) chegaram a mesma conclusão quando estudaram um Latossolo Vermelho, porém ressaltaram que em relação à mata nativa (área não

cultivada), o solo sob PD apresentou um decréscimo nos índices de agregação, concluindo que o solo cultivado é degradado mesmo utilizando técnicas com pouco ou nenhum revolvimento.

A estabilidade e o tamanho dos agregados são fundamentais para a diminuição do risco de erosão, pois quanto maiores os agregados, maiores os espaços porosos entre eles e isso acarreta em maior infiltração de água e menores processos erosivos (SILVA; CURI; BLANCANEAUX, 2000).

A CTC é a capacidade que um íon retido eletrostaticamente a MOS tem de ser trocado por outro de forma estequiométrica, ou seja, deve ser trocado por um íon de carga proporcional ao trocado, para manter a neutralidade do sistema. A CTC é responsável pela disponibilidade de nutrientes para as plantas (SILVA; CAMARGO; CERETTA, 2000). Ciotta et al. (2003) determinaram a CTC de um Latossolo bruno com argila de atividade baixa e detectaram um aumento expressivo na CTC da camada superficial do solo, onde ocorre maior teor de MOS em PD. Destacando que o efeito do manejo é dependente do tipo de solo.

Com tudo isso, pode-se notar a importância do sistema conservacionista para a sustentabilidade dos solos agrícolas.

#### **2.4.2 Preparo Mínimo (PM)**

O PM, assim como o PD, também é um sistema conservacionista, porém utiliza revolvimento superficial do solo com gradagens leves em relação ao PC. Este sistema apresenta características intermediárias entre o plantio direto e o plantio convencional e está ilustrado na figura 2.8.





**Figura 2.8: Solo cultivado sob PM – Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Ponta Grossa – PR (FAVORETTO, 2007).**

### **2.4.3 Plantio Convencional (PC)**

O PC (mostrado na figura 2.9) é uma prática que utiliza aração, escarificação e gradagem para descompactar e preparar a terra para a semeadura, porém segundo Gassen e Gassen (1996), na prática o que acontece é a desestruturação e a compactação do solo que dificultam a infiltração e penetração de água e o crescimento de raízes. A palha retirada elimina a formação do horizonte orgânico nestes solos, havendo homogeneização da camada arável, incorporação da palha através da aração e perda de carbono na forma de CO<sub>2</sub>.

Diferentemente ao PD, o PC, pelo intenso revolvimento, reduz os estoques de carbono orgânico do solo, conseqüentemente ocorre a destruição dos agregados. Solos descobertos (PC) também diminuem a estabilidade dos agregados, pela formação de um selamento superficial que impede a infiltração de água e permite a ação de enxurradas e processos erosivos (WENDLING et al., 2005).



**Figura 2.9: Solo cultivado sob PC – Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Ponta Grossa – PR (FAVORETTO, 2007).**

Através da compressão das partículas do solo em PC, ocorre a formação de agregados maiores nas camadas subsuperficiais (acima de 20 cm) em relação ao PD, segundo Silva e Mielniczuk (1998), a formação dos torrões ocorre por forças compressivas, porém não há estabilização. Desta forma, apesar de maiores, os agregados nas camadas subsuperficiais no PC, são de qualidade inferior e não implicam estabilidade ao solo.

Os estudos sobre o solo e sua qualidade de acordo com a quantidade de MOS são facilitados pelo uso de técnicas analíticas e espectroscópicas, que juntas, auxiliam na compreensão das características do solo.

## **2.5 MÉTODOS DE ANÁLISE DO SOLO**

Existem vários métodos para análise tanto da matéria orgânica do solo quanto dos minerais.



### **2.5.1 Técnicas para análise da MOS**

Para o estudo da matéria orgânica do solo, principalmente, vários métodos analíticos são utilizados, entre eles técnicas de fracionamento, análise elementar e razão C/N. O fracionamento também é bastante utilizado no estudo dos minerais do solo.

#### **2.5.1.1 Fracionamento da MOS**

Com o intuito de facilitar a caracterização da matéria orgânica, dois métodos podem ser utilizados para dividi-la em partes menos complexas, mas distinguíveis entre si, a partir do solo inteiro. Estes métodos são o fracionamento químico e o físico (SEGNINI, 2007).

O fracionamento químico separa as frações da MOS levando em consideração as propriedades de solubilidade de cada fração em diferentes pH. Para tal procedimento, utiliza-se o método sugerido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), onde se usa soluções extratoras que devem retirar totalmente as SH (CANELLAS et al., 2005). Tais substâncias são NaOH e HCl 0,1 mol/L. As frações obtidas de acordo com a solubilidade de cada uma são os ácidos húmicos, fúlvicos e huminas.

Vários autores utilizam o fracionamento químico para obtenção do ácido húmico (AH) para realizar diversos estudos em conjunto com técnicas espectroscópicas. Saab e Martin-Neto (2004) utilizaram o método de fracionamento químico sugerido pela IHSS para comparar a aromaticidade de ácidos húmicos, fúlvicos e humina extraídos de gleissolos com amostras de solo inteiro. Bayer et al. (2002a) também utilizaram a técnica para comparar o grau de humificação do ácido húmico em diferentes sistemas de manejo.

Apesar de sua grande utilização, o fracionamento químico tem se mostrado um método destrutivo, podendo haver modificação dos constituintes orgânicos do solo e para diminuir e/ou eliminar essa perda, métodos alternativos estão sendo usados para fracionar a MOS. Tais métodos, chamados não destrutivos, são os fracionamentos físicos da MOS (ROCHA, 2003).

O fracionamento físico, diferente do químico, não separa a fase orgânica da mineral (SOHI et al., 2001), sendo um procedimento ideal para relacionar a MOS com a agregação e estabilidade de agregados. Dois métodos de fracionamento físico são utilizados tanto separados quanto em combinação, o densimétrico e o granulométrico (ROSCOE; MACHADO, 2002).

O fracionamento densimétrico baseia-se na diferença de densidade entre a fração orgânica e mineral. Pode-se obter três frações distintas: fração leve livre (FLL) ou interagregados que é composta principalmente por restos vegetais e se decompõe facilmente; fração leve oclusa (FLO) ou intra-agregados que compreende um conjunto de diversos compostos orgânicos com grau de decomposição mais avançado que a FLL; fração pesada (FP) composta por materiais orgânicos em estágio avançado de decomposição e fortemente ligados a fração mineral do solo (ROSCOE; MACHADO, 2002; CONCEIÇÃO et al., 2008).

Estudos do solo utilizando o método densimétrico são fundamentais para determinar a influência da proteção física da MOS obtida através da interação com os minerais. Conceição et al. (2008) concluíram que a proteção física da MOS por oclusão em agregados estabiliza e acumula C orgânico em solos tropicais e subtropicais sob sistema plantio direto e pastagem. Enquanto que segundo o estudo de Pinheiro et al. (2004) a FLL é mais sensível à degradação pelo cultivo em diferentes tipos de manejo do solo.

O fracionamento físico granulométrico baseia-se na separação do solo em quatro frações de diferentes tamanhos de partícula, chamadas argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ), silte ( $2-20 \mu\text{m}$ ), areia fina ( $20-53 \mu\text{m}$ ) e areia grossa ( $53-1000 \mu\text{m}$ ). Essa separação inicia-se com peneiramento úmido seguido pelo processo de sedimentação. O fracionamento granulométrico apresenta uma vantagem em relação ao fracionamento químico, por não utilizar ácidos e bases fortes, diminuindo-se a possibilidade de alteração dos componentes da MOS, sendo portanto, um método menos destrutivo (BAYER et al., 2000a, CHRISTENSEN, 1992). Além disso, diminui-se a complexidade do estudo da MOS e juntamente com técnicas espectroscópicas, contribui significativamente com os estudos relacionados à proteção física da MOS em solos tropicais e subtropicais (COSTA et al., 2004).

Bayer et al. (2000b) utilizaram o fracionamento físico granulométrico para determinar o grau de humificação da MOS nas diferentes frações do solo através da técnica de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) e obtiveram resultados satisfatórios. Vitorino et al. (2003) determinaram a influência da composição mineralógica e química do solo da fração argila e silte, obtidas por fracionamento granulométrico.

### **2.5.1.2 Análise elementar e razão C/N**

A análise elementar abrange a determinação de diversos constituintes do solo, sendo os principais e, em maior proporção no solo, o carbono (C), nitrogênio (N), hidrogênio (H), oxigênio (O) e enxofre (S). Mesmo não sendo possível determinar a fórmula molecular de ácidos húmicos ou ácidos fúlvicos, a análise elementar é importante, pois fornece uma noção da composição geral da molécula.

Através dessa análise é possível determinar a relação entre C e N em

amostras de solo. A razão C/N é importante na medida que estabelece a disponibilidade de nitrogênio para as plantas e microrganismos, colabora na determinação do grau de humificação da MOS, indicando a aromaticidade da SH, determinando o grau de estabilidade da MOS, e ainda, estabelece uma previsão da taxa de decomposição da SH. Isso é possível porque os microrganismos necessitam de carbono como fonte de energia para sintetizar biomoléculas e de nitrogênio para sintetizar proteínas. Então, durante a decomposição da MOS o consumo de carbono é maior que o de nitrogênio, conseqüentemente ocorre um aumento da taxa de nitrogênio e, por conseguinte, diminui a relação C/N e quanto maior for essa relação menor será o grau de humificação da MOS (NARIMOTO, 2006; FAVORETTO, 2007; SEGNINI, 2007).

### **2.5.1.3 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)**

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) vem sendo amplamente utilizada para a caracterização e quantificação do grau de humificação de diversos tipos de solo. Essa técnica está baseada na absorção de energia de elétrons não emparelhados de um átomo, molécula ou íon quando se encontram submetidos a um campo magnético de alta intensidade, na região de radiofrequência. Permite a utilização de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Detecta radicais livres do tipo semiquinonas, presentes nas SH, portanto, a maior humificação está diretamente relacionada com a aromaticidade do composto. Estima-se que quanto maior a quantidade de compostos aromáticos na SH, maior será o grau de humificação dessas SH (BAYER et al., 2002a; BAYER; MARTINETO; SAAB, 2003; FIALHO, 2007). Como detecta moléculas, átomos ou íons desemparelhados, a presença de  $Fe^{3+}$ , interfere nos resultados da análise,

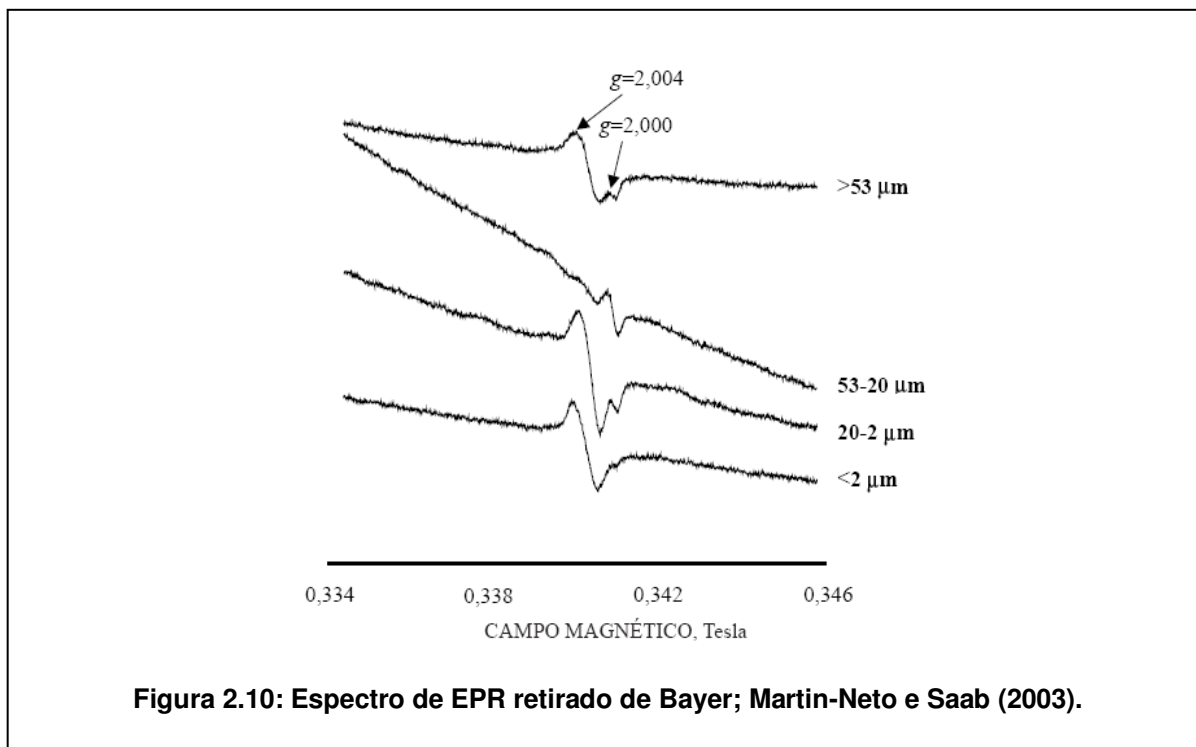
diminuindo a sensibilidade e confiabilidade dos resultados, sendo necessário fazer um tratamento da amostra com ácido fluorídrico 10% removendo o íon paramagnético  $\text{Fe}^{3+}$  (DIECKOW et al., 2005).

Porém, alguns trabalhos já foram realizados com sucesso, utilizando a técnica de EPR em conjunto com o fracionamento físico granulométrico. Bayer et al. (2000b), utilizaram EPR para determinar os radicais livres tipo semiquinona (RLS) presentes em amostras de solo fracionadas fisicamente, sem tratamento para a remoção do  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste trabalho, os pesquisadores conseguiram determinar os RLS através da subtração dos espectros obtidos por EPR das amostras tratadas com peróxido de hidrogênio, para a remoção da matéria orgânica, e sem tratamento. Com isso conseguiram eliminar a interferência da fração mineral e obter resultados duas a três vezes maiores para a concentração de RLS em comparação com os resultados obtidos por EPR nas amostras fracionadas quimicamente.

Bayer; Martin-Neto e Saab (2003) avaliaram o efeito de três sistemas de manejo (PC, PD e PM) sobre o grau de humificação da MOS nas frações granulométricas da camada superficial do solo, utilizando o mesmo procedimento adotado por Bayer et al. (2000b). Neste estudo, determinaram maior humificação na fração silte (2-20  $\mu\text{m}$ ) e menor humificação no ambiente menos oxidativo, ou seja, no sistema de plantio direto (PD) (um exemplo de espectro de EPR é apresentado na figura 2.10).

O referido espectro mostra o sinal de EPR da MOS nas frações granulométricas de um Cambissolo Húmico cultivado há 8 anos em PD sem necessidade de tratamento prévio da amostra para remoção do íon paramagnético  $\text{Fe}^{3+}$ .

Saab e Martin-Neto (2008) estudando Gleissolos, concluíram que foi possível a análise de solo inteiro através de EPR por causa do alto teor de C deste solo e baixo teor de íons paramagnéticos (principalmente  $\text{Fe}^{3+}$ ).



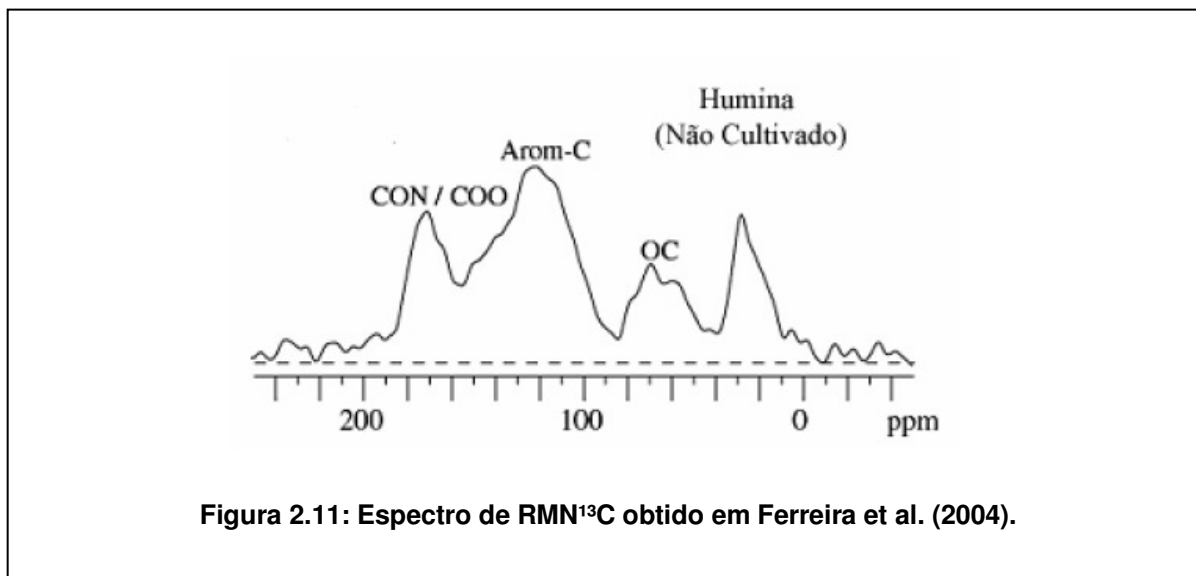
#### 2.5.1.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ( $\text{RMN}^{13}\text{C}$ )

A RMN é uma técnica de identificação de compostos orgânicos e é uma das mais importantes para determinação de estruturas. Esta está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência de cerca de 4 a 900 MHz. Detecta spin de núcleos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{27}\text{Al}$ . Quando um campo magnético externo é aplicado, ocorre uma separação entre as orientações de spin ( $\alpha$  e  $\beta$ ), sendo esta separação proporcional à intensidade do campo aplicado. Quando a separação entre os dois níveis de energia é igual à energia de um campo de radiofrequência, ocorre uma forte absorção de radiação que leva a um pico no espectro de RMN (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A intensidade do sinal é

referente à quantidade do grupo funcional analisado (CANELLAS et al., 2001).

Existem algumas limitações quantitativas da metodologia da técnica de RMN, principalmente em medidas no estado sólido (MARTIN-NETO et al., 1998). No caso de amostras de solo além de ser necessário tratamento químico da amostra com ácido fluorídrico para remoção do  $\text{Fe}^{3+}$ , o que pode interferir nos resultados das análises, (DIECKOW, 2005) os núcleos detectados não são muito abundantes na natureza (SAAB; MARTIN-NETO, 2007; FAVORETTO, 2007; NARIMOTO, 2006). Muitos autores (MARTIN-NETO et al, 1998; NARIMOTO, 2006; FERREIRA et al., 2004) utilizam a técnica de RMN para avaliar a qualidade da MOS, por meio da quantificação de C aromáticos e da proporção de outros grupos funcionais presentes (CANELLAS et al., 2007).

Ferreira et al. (2004) utilizaram, dentre outras técnicas, a espectroscopia de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  e através dessa técnica determinaram que existe uma grande diferença na composição da humina em relação aos ácidos húmico e fúlvico, concluindo que, em termos de sequestro de carbono, a humina deve ser considerada como a fração mais significativa como reserva de carbono orgânico no solo. O espectro obtido no trabalho está mostrado na figura 2.11 e indica os sinais de carbono na molécula da HU de um solo não cultivado. Em Martin-Neto et al. (1998), os resultados de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  corroboraram com os obtidos por EPR, demonstrando uma maior aromaticidade na fração organomineral do tamanho de silte (2-20  $\mu\text{m}$ ).



#### 2.5.1.5 Razão $E_4/E_6$

A razão  $E_4/E_6$  é a razão entre as absorvâncias em 465 e 665 nm, medidas através de espectroscopia de absorção eletrônica na região do UV-visível. Assim como as demais técnicas (EPR, RMN, FIL), a razão  $E_4/E_6$  é usada para avaliar o grau de humificação da MOS. Chen; Senesi e Schnitzer (1977) avaliaram a influência da razão  $E_4/E_6$  sobre vários parâmetros com o intuito de melhor compreender a importância desse método e contribuir com estudos posteriores. Após o estudo, concluíram que não existe nenhuma relação direta entre a razão  $E_4/E_6$  e a concentração de anéis aromáticos condensados em AH e AF, porém demonstraram a influência do tamanho e do peso destes materiais nesta razão.

No entanto, Saab e Martin-Neto (2007) estudaram a correlação entre os resultados obtidos por RMN CP/MAS<sup>13</sup>C (polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico) juntamente com a técnica de defasagem dipolar (DD), com EPR e razão  $E_4/E_6$ , determinando que a razão  $E_4/E_6$  está associada aos anéis aromáticos condensados medidos pela técnica de RMN CP/MAS<sup>13</sup>C e DD. Quanto maior a



razão  $E_4/E_6$  menor o grau de condensação dos ácidos húmicos e assim menor a humificação.

#### **2.5.1.6 Espectroscopia de Fluorescência e espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL)**

As espectroscopias de fluorescência e fluorescência induzida por laser são outros dois métodos usados para a determinação do grau de humificação da MOS. A fluorescência é a emissão de luz por moléculas excitadas por radiação de alta frequência. Observa-se a fluorescência, frequentemente, na região do visível do espectro quando uma substância é iluminada com radiação ultravioleta (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Esta técnica foi utilizada com êxito por autores como Milori et al. (2002), que determinaram o grau de humificação da MOS de amostras de solo de diferentes sistemas de manejo e González-Pérez et. al (2004) que encontraram maior humificação em amostras de solo cultivado sobre plantio convencional.

A espectroscopia FIL é uma técnica promissora que está baseada na emissão de fluorescência de componentes aromáticos presentes na MOS, utilizando um laser de frequência na região do azul para excitar a amostra. Assim como na fluorescência, na espectroscopia FIL quanto maior a intensidade de fluorescência maior o grau de humificação da MOS. Por diminuir o tempo das análises, por não necessitar tratamento prévio da amostra, nem fracionamento (físico ou químico), autores como Fialho (2007); Segnini (2007); Favoretto et al. (2008); Narimoto (2006), optaram em utilizar a FIL para a análise da matéria orgânica em solos inteiros.

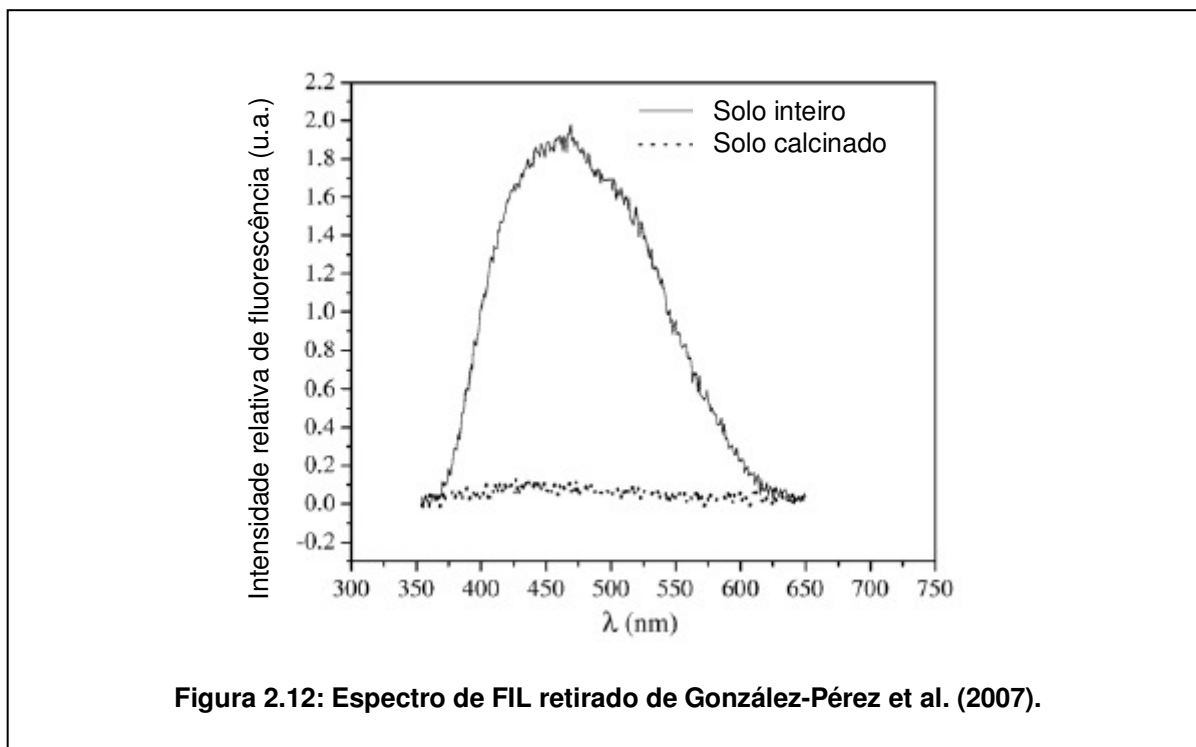
Milori; Martin-Neto e Bayer (2002) realizaram testes preliminares para avaliar a viabilidade da espectroscopia FIL. Para tanto, utilizaram amostras de Latossolo

Vermelho submetidas a sistemas de manejo distintos, com revolvimento intenso do solo e sistema conservacionista, além do cerrado nativo, que é um solo não cultivado usado como referência. Concluíram que o plantio convencional (envolvendo intenso revolvimento do solo) apresenta maior grau de humificação principalmente na superfície (até 10 cm de profundidade) em comparação com o sistema conservacionista e cerrado nativo. Nas duas últimas amostras o grau de humificação foi menor devido à maior concentração de MOS leve ou em estágio inicial de decomposição. Algumas amostras foram calcinadas e tratadas com peróxido de hidrogênio com o intuito de eliminar a matéria orgânica e com isso comprovar que o sinal obtido através do espectro de FIL é referente a MOS.

Milori et al. (2006) também demonstraram a viabilidade da técnica em relação às outras espectroscopias, utilizando o solo inteiro para as medidas. Analisaram Latossolos em várias profundidades e sistemas de manejo, concluindo que há uma maior humificação nas amostras de solo cultivado sob plantio convencional e essa diferença se torna mais significativa na superfície do solo. As amostras de plantio direto e cerrado nativo, por apresentarem maiores teores de C orgânico em estágio inicial de decomposição, tiveram um baixo grau de humificação em relação ao plantio convencional.

González-Pérez et al. (2007) utilizaram a FIL para avaliar a MOS em diferentes tipos de preparo de solo, confrontando os resultados da análise de FIL com RMN e EPR demonstrando uma alta correlação entre os resultados das análises. O modelo de espectro de FIL de uma amostra de solo inteiro é ilustrado na figura 2.12 e demonstra a intensidade de fluorescência de uma amostra de solo não cultivada e a mesma amostra calcinada. No estudo, a intensidade de fluorescência

do solo não cultivado é inferior à intensidade encontrada para as demais amostras de solo cultivado sob PD e PC.



## 2.5.2 Técnicas para análise dos minerais

Serão descritos a seguir alguns resultados encontrados na literatura a respeito de técnicas utilizadas para a análise dos minerais presentes em amostras de solo.

### 2.5.2.1 Difração de Raios X (DRX) e Método de Rietveld (MR)

A DRX e o MR são dois métodos muito utilizados na determinação dos minerais presentes nas amostras de solo. Brinatti (2001) utilizou várias técnicas espectroscópicas na análise de vários tipos de solo, dentre elas a DRX e o MR. As duas técnicas se complementam na identificação de minerais presentes nos solos

estudados. Neste sentido, Brinatti (2001) para facilitar a identificação dos minerais realizou alguns testes, queimando as amostras a várias temperaturas. Com este procedimento conseguiu certificar-se da presença dos minerais que porventura se sobrepuseram nos espectros. Por exemplo, submetendo a amostra a uma temperatura de 100°C confirmou a presença de haloisita, a 350°C de gibbsita, entre outros. Alves; Mascarenhas e Vaz (2008) compararam as quantidades de caulinita e gibbsita presentes em amostras de argila de um Latossolo. Através de DRX e MR determinaram que além de caulinita e gibbsita, as amostras também eram constituídas por anatásio e algumas delas por rutilo. O espectro de DRX desses resultados está ilustrado na figura 2.13, onde os autores mostram os picos de DRX dos minerais encontrados em amostras de Latossolo.

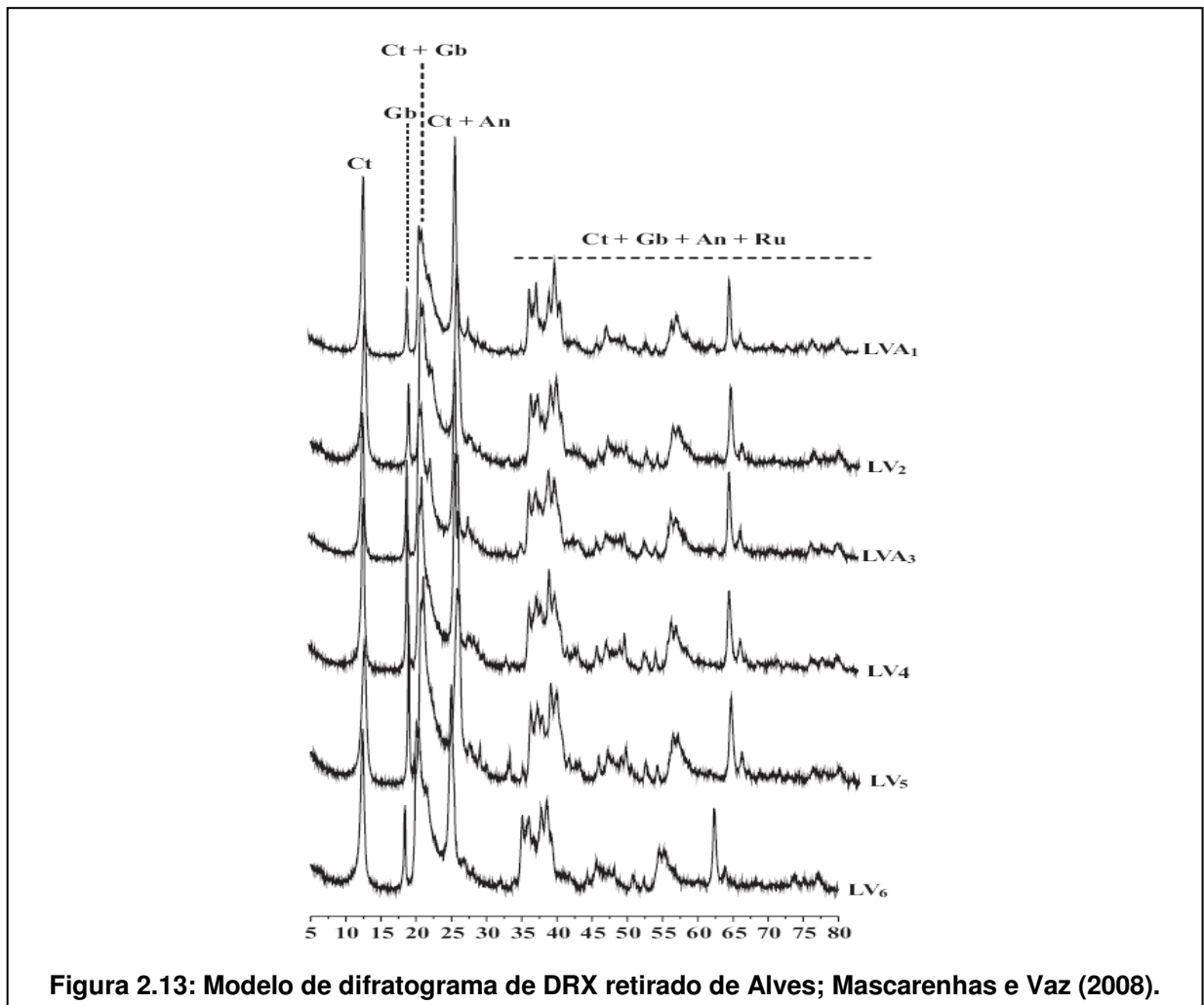


Figura 2.13: Modelo de difratograma de DRX retirado de Alves; Mascarenhas e Vaz (2008).

Em outro estudo, Vitorino et al (2003) avaliaram a influência da composição mineralógica do solo, determinando a presença de gibbsita, caulinita e quartzo nas frações de um Latossolo através de DRX.

#### **2.5.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)**

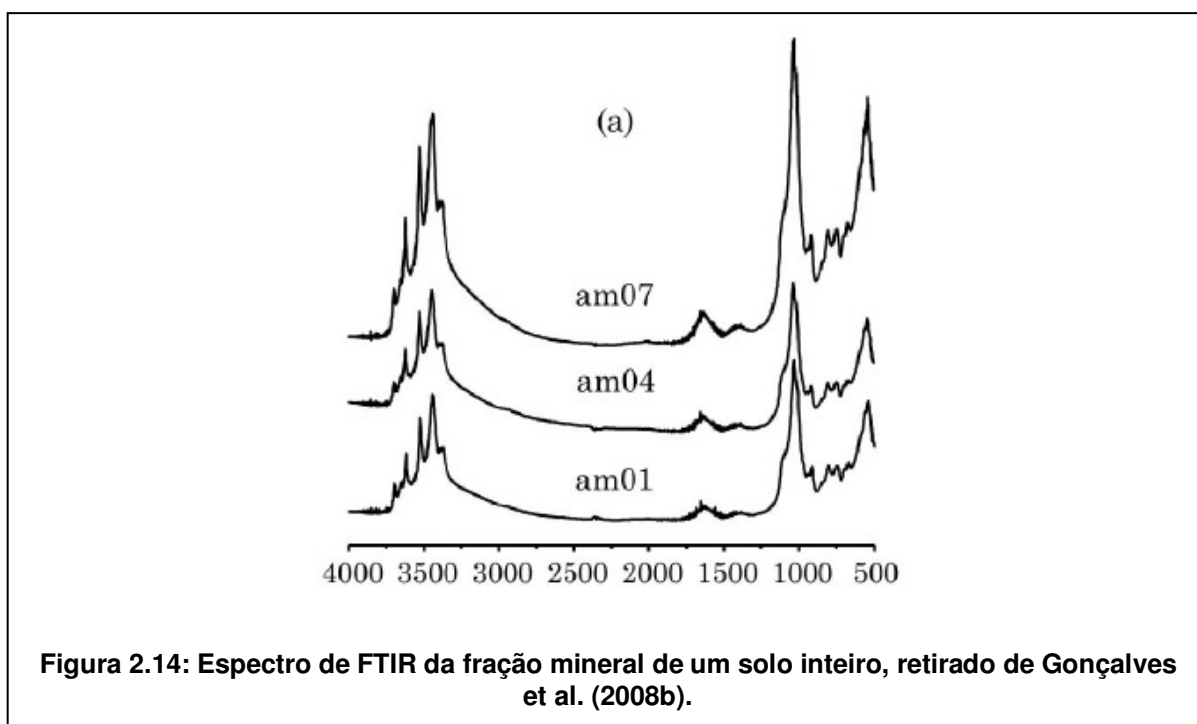
A FRX é um método utilizado para a quantificação dos óxidos presentes nas amostras de solo. A partir dessa quantificação pode-se estimar quais são os minerais presentes no solo. Esta técnica é bastante eficaz em conjunto com DRX, MR e FTIR. Alves, Mascarenhas e Vaz (2008) determinaram quantitativamente os teores de Si e Al através de FRX. Gonçalves (2008a) em sua dissertação de mestrado determinou a presença predominante de alumínio, silício, ferro e titânio em ordem decrescente de porcentagem do óxido em amostras de Latossolo Vermelho distrófico, porém não encontrou diferença significativa da quantidade de óxido comparando sistemas de manejo e profundidades. Carneiro e Nascimento Filho (1996) utilizaram a FRX por energia dispersiva para determinar simultaneamente a concentração de vários elementos em amostras geológicas.

#### **2.5.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A FTIR é muito utilizada, principalmente para informações qualitativas em relação aos grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas, alguns resultados semiquantitativos são possíveis, principalmente para grupos oxigenados (DIAS, 2005). O estudo das SH através de FTIR tem por objetivo determinar a pureza das amostras, ou seja, se não há contaminantes minerais, determinar interações das moléculas com metais pesados. Para a determinação dos grupos

funcionais presentes nas SH, faz-se necessário o fracionamento químico das amostras de solo. Narimoto, 2006 em sua dissertação de mestrado, utilizou esta técnica para obter informações sobre os grupos funcionais presentes nas amostras de AH e obteve espectros com maior intensidade de pico na região entre 3600 e 3070  $\text{cm}^{-1}$ , região referente aos grupos OH presentes em abundância nos AH.

A FTIR é usada também na análise mineralógica do solo em conjunto com técnicas de DRX e FRX. Gonçalves (2008a) e Gonçalves et al. (2008b) identificaram através de FTIR bandas características de vibração de vários minerais presentes em amostras de Latossolos (sem fracionamento), dentre eles estão a gibbsita, caulinita, vermiculita, montmorilonita, goethita, quartzo, hematita, entre outros. Os resultados foram certificados com o auxílio das técnicas de FRX e DRX. Um exemplo de espectro de FTIR é mostrado na figura 2.14, onde se percebe que não há diferença qualitativa em relação aos minerais presentes nas amostras: am07 (PD 0-20 cm), am04 (PM 0-20 cm) e am01 (PC 0-20 cm).



## **CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

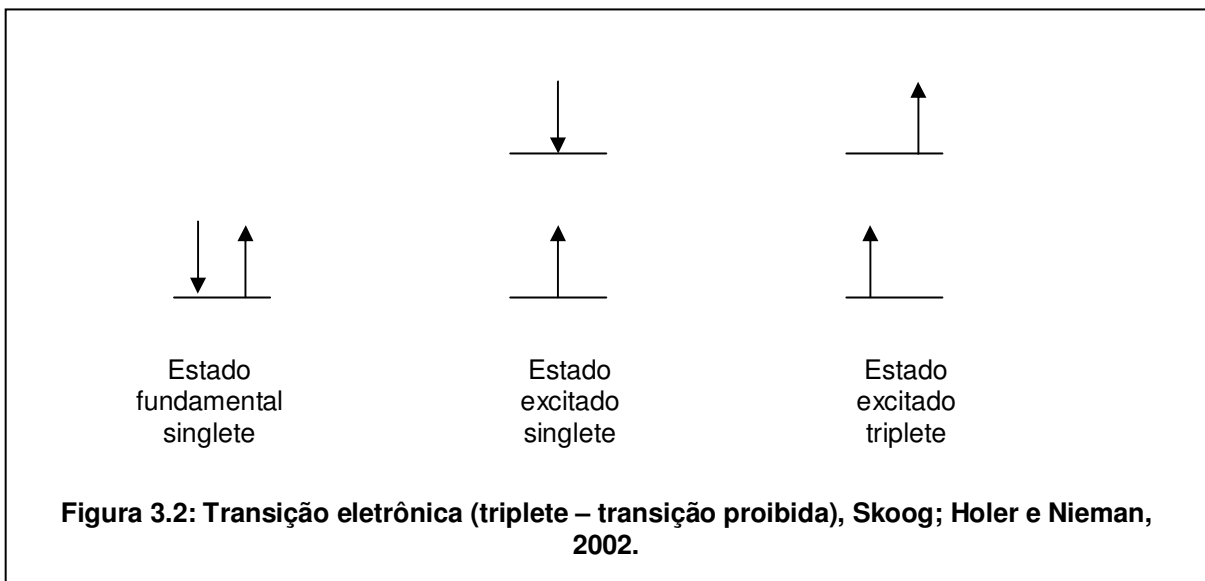
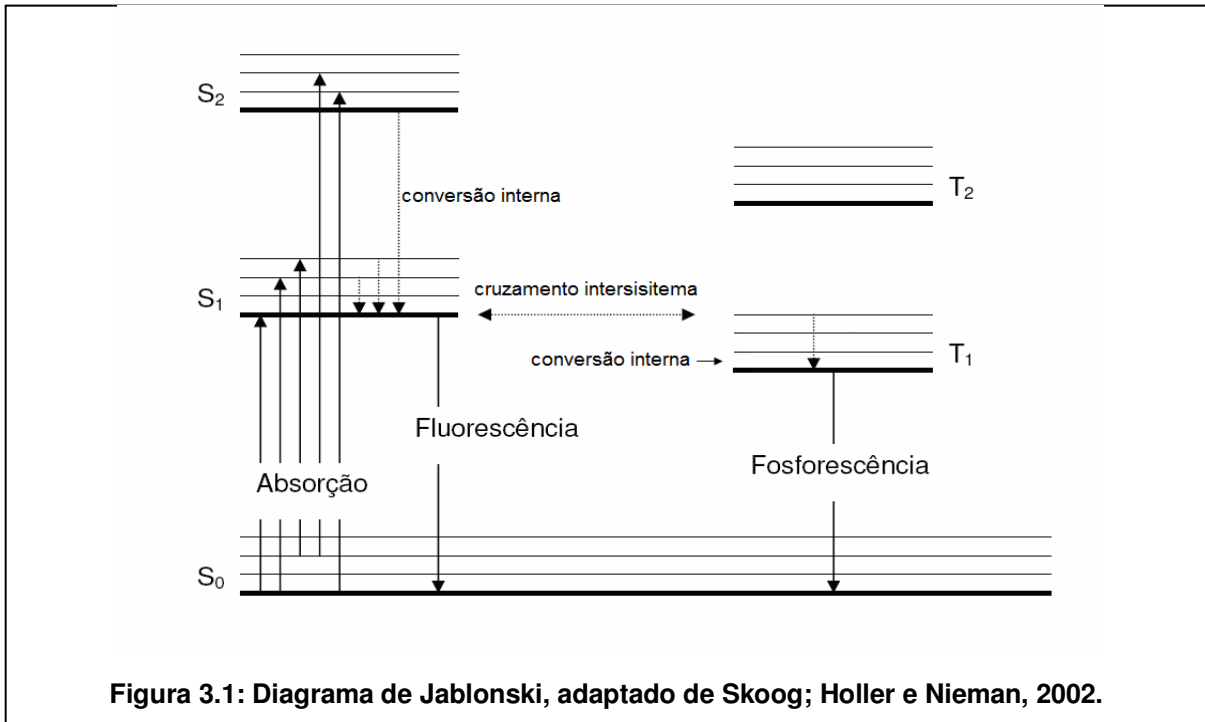
### 3.1 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (FIL)

Luminescência é a propriedade que algumas substâncias têm de emitir luz sob efeito de uma excitação que pode ser mecânica, térmica, elétrica, química, biológica, ou luminosa, causada por radiação ultravioleta ou na região do visível. A fluorescência é a emissão de luz por moléculas excitadas por radiação de alta frequência.

Observa-se a fluorescência, frequentemente, na região do visível do espectro quando uma substância é iluminada com radiação ultravioleta. Ocorre quando há decaimento radiativo resultante do retorno de um elétron excitado ( $S_1$ ) para o seu estado fundamental ( $S_0$ ). Portanto, existe uma necessidade que a molécula de interesse esteja no estado excitado. Estas transições envolvem transição de elétrons não ligantes ( $n$ ) ou ligantes ( $\pi$ ) para orbitais antiligantes ( $\pi^*$ ).

O diagrama de Jablonski ou diagrama de níveis de energia (ilustrado na figura 3.1) mostra os vários processos envolvidos na emissão de energia de uma molécula fotoluminescente. Inicialmente a molécula está no seu estado de mais baixa energia, chamado estado fundamental ou *singlete* ( $S_0$ ), ao absorver uma determinada quantidade de energia (*quantum*), “salta” para níveis energéticos mais elevados que podem ser níveis eletrônicos *singletes* ( $S_1$ ,  $S_2$ , etc.), ou vibracionais, representados na figura pelas linhas finas acima do nível eletrônico. Uma transição direta a um estado eletrônico *tripleto* ( $T_1$ ) é “proibida” devido a baixa probabilidade de ocorrência, pois necessita de uma mudança de multiplicidade, ou seja, inversão de spin, originando spins paralelos (este processo é mostrado na figura 3.2) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).





Após absorver energia, a molécula passa pelo processo de emissão ou processos de desativação que levará a molécula novamente ao estado fundamental. São vários os processos de desativação que podem ocorrer radiativos ou não radiativos. O favorecido será aquele de menor tempo de desativação. Os radiativos ocorrem com emissão de um fóton de radiação (fluorescência e fosforescência) e os

não-radiativos (relaxação vibracional) não envolvem emissão de luz. Dentre esses processos estão relaxação vibracional, conversão interna e cruzamento intersistema.

**Relaxação vibracional:** Uma molécula pode emitir energia na forma de calor quando sai de um nível vibracional de maior para outro de menor energia, isso ocorre porque as moléculas colidem umas com as outras quando a energia de excitação é substituída pela energia cinética. Este processo é rápido e, portanto, favorecido. Neste mesmo processo de desativação, a partir do nível eletrônico mais baixo ( $S_1$ , por exemplo), a molécula pode emitir um fóton de luz, ou seja, o processo de desativação envolve uma radiação, a fluorescência. A fluorescência tem um tempo de vida curto e se completa após  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s do início da excitação. Ocorre com maior probabilidade em sistemas moleculares contendo átomos com pares de elétrons não compartilhados, como oxigênio, nitrogênio e estruturas aromáticas, ou ainda, sistemas que contenham deslocalização de elétrons, que é o caso das substâncias húmicas (SEGNINI, 2007; MARTIN-NETO et al., 2005).

**Conversão interna:** Na conversão interna, uma molécula passa para um estado eletrônico de menor energia sem emitir radiação, como mostrado na figura 3.1. Acontece com maior probabilidade que a fluorescência quando dois níveis eletrônicos estão suficientemente próximos para que haja superposição dos níveis de energia vibracionais.

**Cruzamento intersistema:** Neste caso a multiplicidade do spin é invertida e essa transição tem uma pequena probabilidade de ocorrência. Geralmente acontece quando átomos pesados como bromo ou iodo estão presentes na molécula. Como

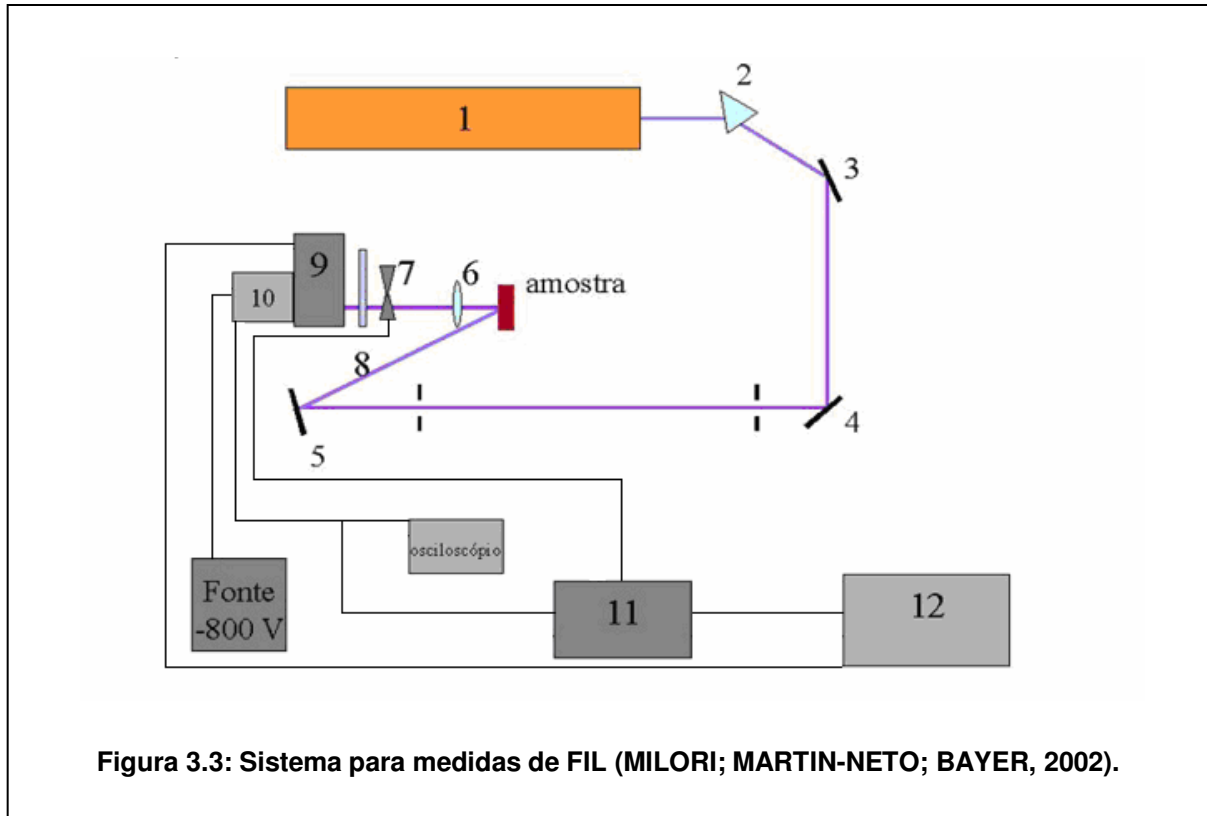
na conversão interna, a probabilidade de existência desse processo é aumentada quando um estado *singlete* de maior energia está bastante próximo do estado *tripleto* (por exemplo,  $S_1$  e  $T_1$ , ver figura 3.1), possibilitando a interpenetração dos níveis vibracionais de ambos os estados.

Ocorrido o cruzamento intersistema, uma nova desativação pode ocorrer do *tripleto* ( $T_1$ ) ao *singlete* ( $S_0$ ), a fosforescência. A fosforescência é uma radiação com tempo de vida superior à fluorescência e permanece ativa por minutos até mesmo horas após a irradiação ter cessado. Já a fluorescência deixa de existir assim que a irradiação é cessada, cerca de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; SHARMA; SCHULMAN, 1999).

A FIL pode ser utilizada por causa da fluorescência do solo proveniente da matéria orgânica humificada (MILORI; MARTIN-NETO; BAYER, 2002) permitindo medir a estabilidade do carbono a partir do grau de humificação do solo (MARTIN-NETO et al., 2005) por conter grupos funcionais que fluorescem, como os radicais semiquinona, grupos COOH, C=O (FAVORETTO, 2007). O espectro proveniente da excitação dos fluoróforos com um laser azul-ultravioleta próximo é uma banda alargada de intensidade proporcional à quantidade de estruturas rígidas aromáticas condensadas. Por isso, consegue-se avaliar o grau de humificação ( $H_{FIL}$ ) e de recalcitrância da matéria orgânica (MILORI et al., 2006; SEGNINI, 2007).

Uma montagem experimental para análises de FIL é mostrada na figura 3.3. É constituído de um laser de argônio (1), um prisma para separação de emissão laser da fluorescência do gás (2), espelhos planos para condução da excitação até a amostra do solo (3, 4 e 5), lente convergente (6), modulador óptico (optical chopper) (7), filtro para suprimir a excitação no sistema de detecção (8), monocromador (CVI,

L=25 cm) (9), fotomultiplicadora (10), amplificador Lock-in (11) e microcomputador dotado de placa de aquisição e software de controle e aquisição de dados (12).



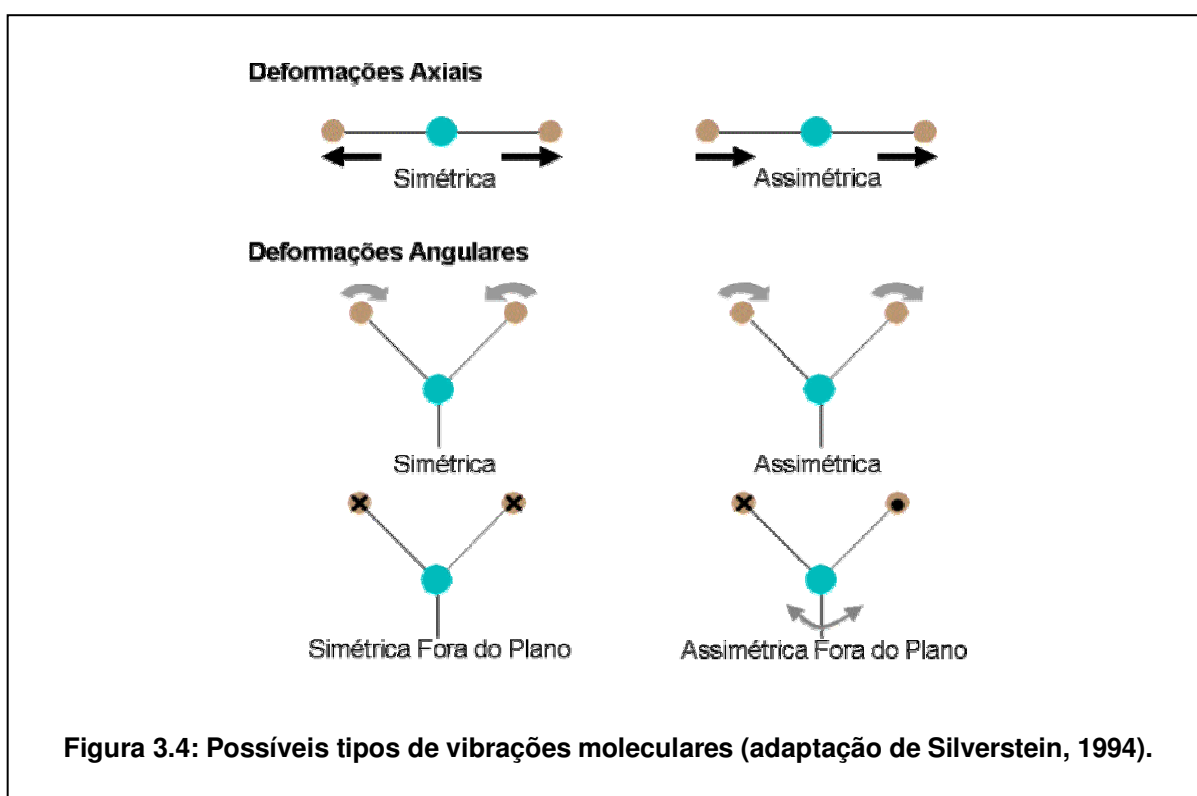
Para determinar o índice de humificação da MOS  $H_{FIL}$ , o método proposto por Milori et al. (2006) e usado por outros autores (SEGNINI, 2007; FAVORETTO, 2007) é através da fórmula:

$$H_{FIL} = (ACF) / (C_T)$$

onde ACF é a área sobre a curva de emissão de fluorescência, com excitação em 458 nm e  $C_T$  é o conteúdo de carbono total presente na amostra de solo com o objetivo de normalizar a relação entre a intensidade de emissão e a concentração de fluoróforos presentes na MOS analisada. A área sobre a curva de fluorescência (ACF) é usada como parâmetro para a estimativa da humificação (índice de humificação  $A_{465}$ ) baseada na metodologia proposta por Milori; Martin-Neto e Bayer (2002) e Milori et al. (2006).

### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) tem como princípio a vibração das moléculas na região do infravermelho em comprimentos de onda característicos de cada grupo funcional e apenas as que apresentam um momento dipolo podem ser determinadas. Existem basicamente dois tipos de vibração: axial e angular. As vibrações estão ilustradas na figura 3.4 (SILVERSTEIN, 1994).



A vibração axial ou de estiramento, envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Já a vibração angular acontece com a variação do ângulo entre duas ligações. Como visto na figura 3.4, são quatro os tipos de deformação angular, existem nomes específicos para cada uma delas: tesoura (simétrica), balanço (assimétrica), sacudida (simétrica

fora do plano) e torção (assimétrica fora do plano) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A região espectral de maior interesse está situada entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (STEVENSON, 1994). A espectroscopia de FTIR tem sido muito usada em análises de SH e também de minerais, porém no caso dos minerais, pela sua baixa pureza, a caracterização se torna difícil, pois a impureza pode modificar o espectro de infravermelho. Ainda assim, a FTIR é bastante vantajosa, por ser uma técnica consolidada, de rápida obtenção dos dados, econômica, pois requer pouca quantidade de amostra (BRINATTI, 2001).

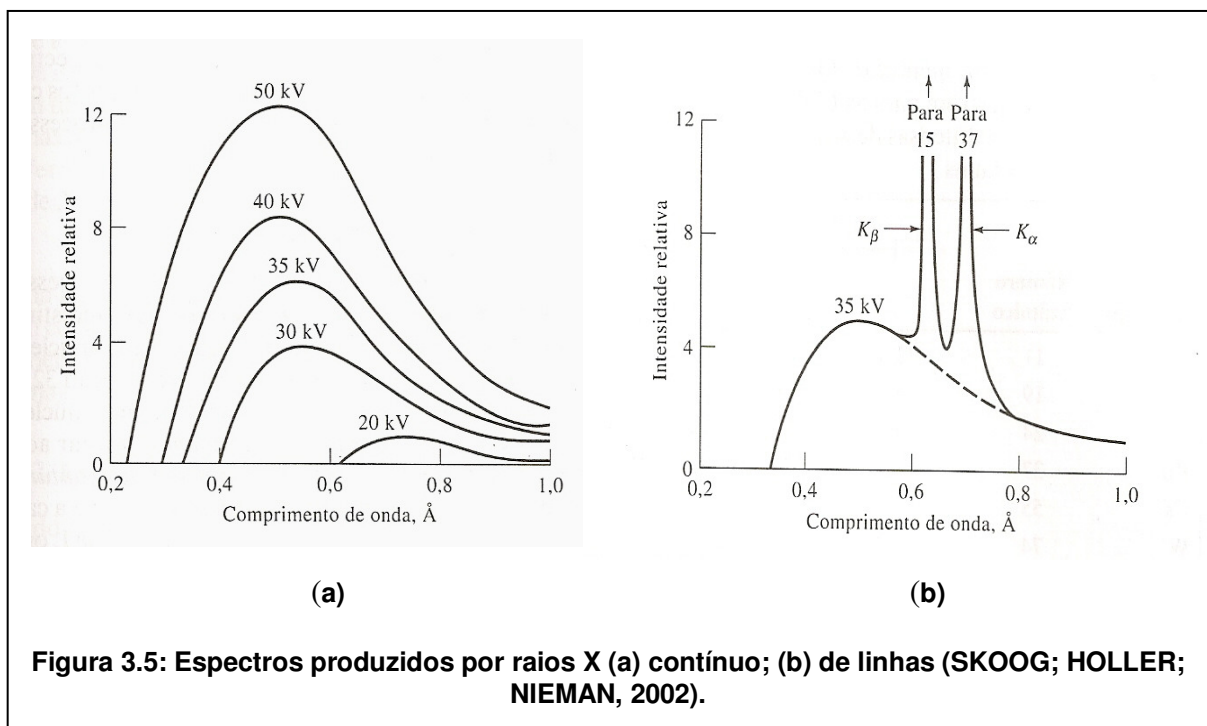
Com o intuito de melhorar ainda mais a técnica de infravermelho, adicionou-se a transformada de Fourier que é usada para o processamento de dados e torna a análise ainda mais rápida e sensível, melhora a definição e a resolução dos sinais, conseqüentemente aumenta a precisão e exatidão da análise dos comprimentos de onda (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; NARIMOTO, 2006).

### **3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)**

Os raios X constituem uma radiação eletromagnética de pequenos comprimentos de onda descobertos por Wilhelm Röntgen, em 1895. Trata-se de uma radiação altamente energética, produzida quando há uma aceleração de partículas carregadas como os elétrons.

A partir da aceleração de elétrons produzidos em um cátodo aquecido e projetados para um alvo (um ânodo metálico), podem-se obter dois tipos de espectros, contínuo e de linha (os espectros são mostrados na figura 3.5). O espectro contínuo (figura 3.5a) independe do material de que é feito o alvo, mas depende da voltagem. Portanto, para dois alvos diferentes na mesma voltagem, o

espectro será o mesmo. Em um espectro de linhas (figura 3.5b) ocorre a superposição do espectro de linha em um espectro contínuo. Este tipo de espectro se forma a partir das transições eletrônicas dos orbitais atômicos mais internos. Os símbolos  $K_\alpha$  e  $K_\beta$  mostrados na figura, referem-se a linha K, mais interna, em dois níveis de energia diferentes (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; JENKINS, 1999).



A DRX pode ser usada para caracterizar materiais cristalinos, ou seja, que tenham uma regularidade na sua estrutura, um padrão de difração que é único para cada substância. Materiais cristalinos apresentam uma ordem de arranjo de átomos ou moléculas que se repetem em três dimensões e são chamadas de células unitárias.

A lei de Bragg é de fundamental importância, pois explica o fenômeno de difração e é escrita como:

$$n\lambda = 2d \sin$$

onde  $n$  é um número inteiro;  $\lambda$  é o comprimento de onda;  $d$  é a distância interplanar do cristal;  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

Na figura 3.6, está apresentado um esquema da produção de difração de raios X que está relacionada com a lei de Bragg discutida acima. Ocorre quando um feixe de raios X atinge um material cristalino em um ângulo  $\theta$ , parte dessa radiação é espalhada na superfície atômica, parte penetra na segunda camada de átomos e o fenômeno se repete, penetrando na terceira camada a radiação não-espalhada. Para que a difração aconteça é necessário que a distância interplanar seja aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação e que os centros espalhadores estejam num arranjo espacial altamente regular (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002; JENKINS, 1999).

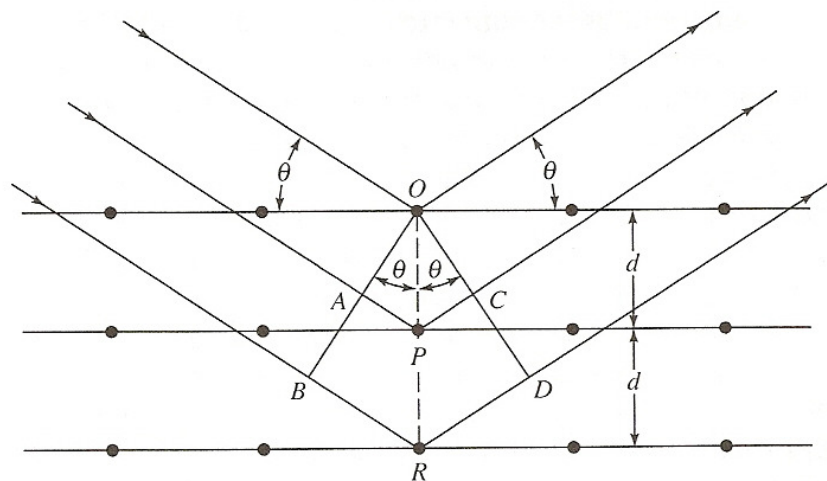


Figura 3.6: Difração de raios X de um composto cristalino (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

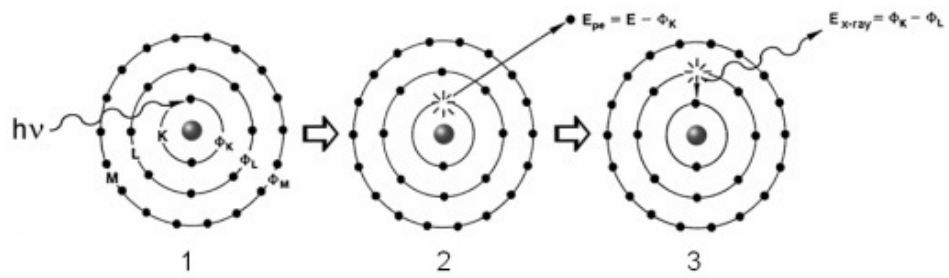


### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

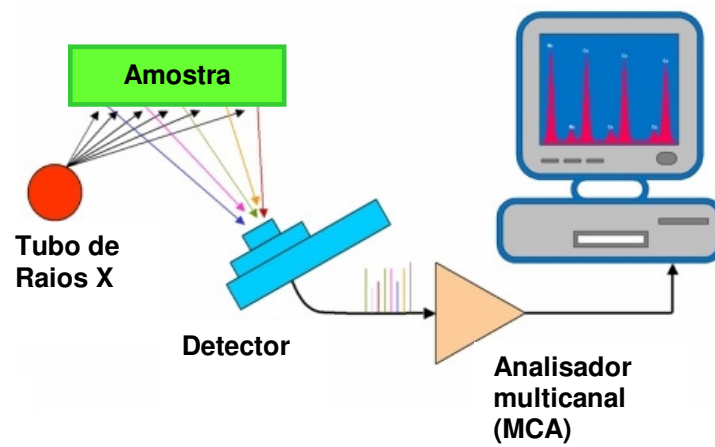
A FRX é uma técnica para determinação multielementar, podendo ser usada para análise quantitativa ou qualitativa de diversos tipos de amostras, tanto sólidas quanto líquidas. Não é uma técnica destrutiva e a preparação da amostra é fácil e rápida, sem necessidade de tratamento extensivo. Porém pode haver sobreposição de linhas espectrais de elementos com números atômicos muito próximos, exigindo o uso de métodos matemáticos complexos para a minimização desses efeitos (SCHIMIDT; BUENO; EINZWEILER, 1999).

A figura 3.7 mostra esquematicamente como a amostra se comporta ao absorver uma energia no comprimento de onda dos raios X e o funcionamento de um espectrômetro de FRX por energia dispersiva. Ao ser excitada por um fóton de energia suficientemente alto, um elétron é ejetado de uma camada mais interna (K), formando uma vacância. Um elétron de uma camada mais externa (L, por exemplo) pode preencher esse espaço livre, nessa transição um fóton de energia pode ser emitido, é a fluorescência (RIGAKU AMERICAS PRODUCTS). Existem dois métodos de análise de FRX, por energia dispersiva e por comprimento de onda. O método discutido aqui será FRX por energia dispersiva.

A FRX por energia dispersiva utiliza duas unidades básicas: uma fonte de excitação e um sistema de detecção. O detector é uma fonte de Si(Li) que separa os vários comprimentos de onda das radiações emitidas. Um analisador multicanal (MCA) produz um espectro de intensidade em função da energia (CULLITY, 1978). A intensidade das linhas de emissão de fluorescência de raios X refere-se à quantidade do metal presente na amostra em questão (MORAES, 2004).



(a)



(b)

Figura 3.7: Esquema do funcionamento da FRXED (a) dentro do átomo; (b) funcionamento do aparelho (adaptado de Rigaku Américas Products).

## **CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

#### 4.1 AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo foram coletas no dia 4 de setembro de 2007 na Estação Experimental do Pólo Regional de Pesquisa do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) localizado na cidade de Ponta Grossa – PR. De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – EMBRAPA (1999), o solo estudado é classificado como um Latossolo Vermelho distrófico (LVd), na figura 4.1 é mostrado o perfil representativo de um Latossolo Vermelho.

As coordenadas geográficas da área de coleta são: latitude 25°13'S, longitude 50°01'W e altitude de 875 m. O clima, segundo a classificação de Köppen, é o Cfb – subtropical úmido mesotérmico com verões frescos, sem estação seca e com geadas severas. A temperatura média do mês mais frio é menor que 18°C e a do mês mais quente maior que 22°C. A precipitação total anual situa-se entre 1300 mm a 1800 mm, com chuvas bem distribuídas ao longo do ano.



**Figura 4.1: Perfil representativo de um Latossolo Vermelho (EMBRAPA, 1999).**

As amostras foram coletadas a partir do perfil do solo, medindo-se com uma fita métrica parcelas de 0-5, 5-10, 10-15 e 15-20 cm em três pontos diferentes de cada parcela referente aos três sistemas de manejo (plantio direto, preparo mínimo e plantio convencional). Totalizando 12 amostras de solo inteiro (tabela 4.1).

Tabela 4.1: Identificação das 12 amostras de solo.

<b>Amostra</b>	<b>Sistema de Manejo</b>	<b>Profundidade (cm)</b>
PD 0-5	Plantio direto	0-5
PD 5-10	Plantio direto	5-10
PD 10-15	Plantio direto	10-15
PD 15-20	Plantio direto	15-20
PC 0-5	Plantio convencional	0-5
PC 5-10	Plantio convencional	5-10
PC 10-15	Plantio convencional	10-15
PC 15-20	Plantio convencional	15-20
PM 0-5	Preparo mínimo	0-5
PM 5-10	Preparo mínimo	5-10
PM 10-15	Preparo mínimo	10-15
PM 15-20	Preparo mínimo	15-20

Este solo está sendo submetido a plantio de várias culturas diferentes há 27 anos. No plantio convencional (PC) o solo vem sendo preparado com uso de arado de disco, hidráulico e reversível, da marca LAVRALE, seguido de duas gradagens leves, com grade hidráulica de 24 discos, feitas com a finalidade de criar condições favoráveis para o estabelecimento da cultura. No preparo mínimo (PM) o solo foi preparado com uso da grade aradora ROME, seguida de duas gradagens leves. E finalmente, no plantio direto (PD) entre os anos de 1981-1988 utilizou-se uma alternância de preparo com uso da aração e gradagem e plantio direto em três ocasiões. A partir de 1989 esta parcela passou a ser cultivada sempre em plantio direto. Os preparos do solo e plantio foram realizados sempre em nível e a colheita realizada com colhedora automotriz. A tabela 4.2 mostra a rotação de cultura utilizada no decorrer dos anos, desde 1981, nos três sistemas de manejo.

Tabela 4.2: Rotações de cultura por ano em cada sistema de manejo.

Ano	Rotação de Cultura: Plantio Convencional e Preparo Mínimo	Rotação de Cultura: Plantio Direto
1981-1990	trigo e soja	milho / aveia / soja / trigo / soja / tremoço / milho / aveia / soja / trigo / soja / tremoço / milho / aveia / soja / trigo / soja
1990-1995	aveia preta / soja / aveia preta / milho / trigo / soja / aveia preta / soja / tremoço / milho	Mesma adota em PC e PM
1995-2000	aveia preta / soja / trigo / soja / aveia + ervilhaca / milho / aveia preta / soja / trigo / milho	Mesma adotada em PC e PM
2000-2005	aveia + ervilhaca / milho / aveia / soja / aveia / soja / aveia + ervilhaca / milho / aveia / soja / aveia + ervilhaca	Mesma adotada em PC e PM
2005-2007	aveia / milho / aveia / soja / aveia	Mesma adotada em PC e PM
2007-2008	Aveia / milho	Mesma adotada em PC e PM

As amostras coletadas foram homogeneizadas e colocadas em sacos plásticos devidamente identificados.

## 4.2 ANÁLISES DO SOLO

### 4.2.1 Fracionamento físico granulométrico da MOS

Inicialmente prepararam-se as amostras de solo. Secou-se uma pequena parcela das amostras em estufa a 60°C e peneirou-se com malha de 1 mm, moendo-se os torrões e retirando-se folhas e galhos. Em seguida procedeu-se com o fracionamento físico detalhado na figura 4.2.

O fracionamento físico granulométrico separa as amostras de solo em quatro frações de diferentes tamanhos de partícula areia grossa (53-1000 µm), areia fina

(20-53  $\mu\text{m}$ ), silte (2-20  $\mu\text{m}$ ) e argila (< 2  $\mu\text{m}$ ). O procedimento para esse método consiste em separar as frações do solo por meio de peneiramento úmido da fração acima de 53  $\mu\text{m}$  e sedimentação natural (tempo calculado pela lei de Stokes, equação 4.1, assumindo-se como densidade de partícula 2,53  $\text{g}/\text{cm}^3$ .) das demais frações, iniciando pela fração argila (0-2  $\mu\text{m}$ ). Para facilitar a separação utilizaram-se dois métodos de dispersão: um químico – NaOH 1 mol/L e um mecânico – ultra-som de 100 W de potência (CHRISTENSEN, 1992), (Lavadora Ultra-Sônica Computadorizada USC 750 – Ultra Sonic Cleaner).

$$t = \frac{18\eta h}{g(d_p - d_l)D^2} \quad (4.1)$$

$\eta$ : Viscosidade da água  
 $h$ : Altura do cilindro  
 $g$ : gravidade  
 $d_p$ : densidade de partículas  
 $d_l$ : densidade da água  
 $D$ : diâmetro da partícula

O processo de sedimentação é realizado usando tubos de PVC para a permanência da amostra em repouso (mesa experimental ilustrada na figura 4.3), o qual apresenta pequenas torneiras por onde o líquido contendo a partícula sedimentada é retirado, as lavagens são feitas com no máximo 1 L de água destilada até que se consiga uma coloração mais límpida possível, o que demonstra total separação das partículas. Realizaram-se 45 a 50 coletas para a separação da fração argila (< 2  $\mu\text{m}$ ), seguida por aproximadamente 35 coletas da fração silte (2-20  $\mu\text{m}$ ). A areia fina (20-53  $\mu\text{m}$ ) foi a fração remanescente após a separação do silte. As amostras foram coletadas em frascos de aproximadamente 700 mL e a água foi retirada por sifonamento, após adição de 7 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  1 mol/L, o qual torna mais rápido o processo de sedimentação (apenas na fração argila o  $\text{CaCl}_2$  foi adicionado) (FAVORETTO, 2007).

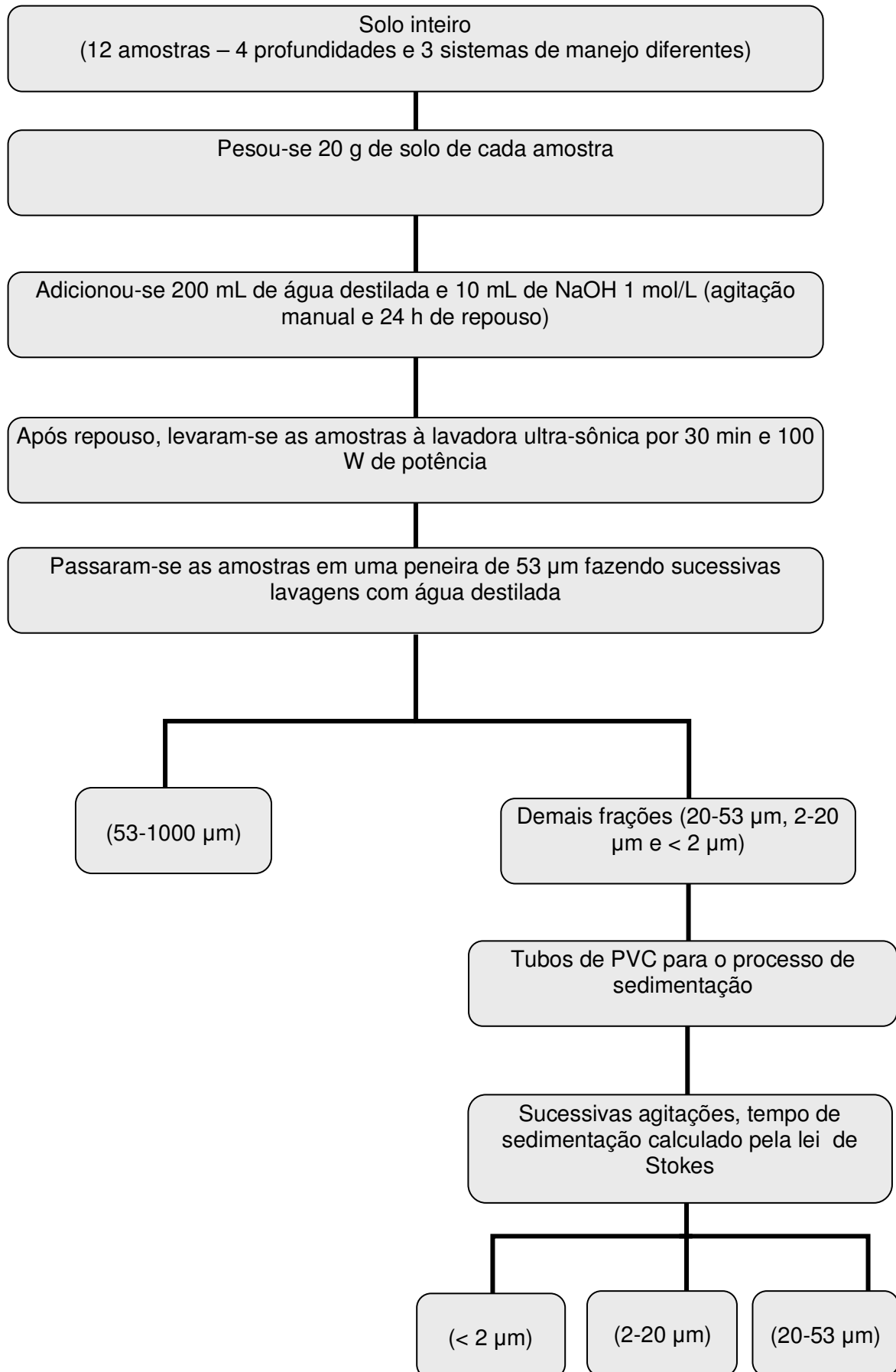


Figura 4.2: Fluxograma com procedimento detalhado do fracionamento físico granulométrico.





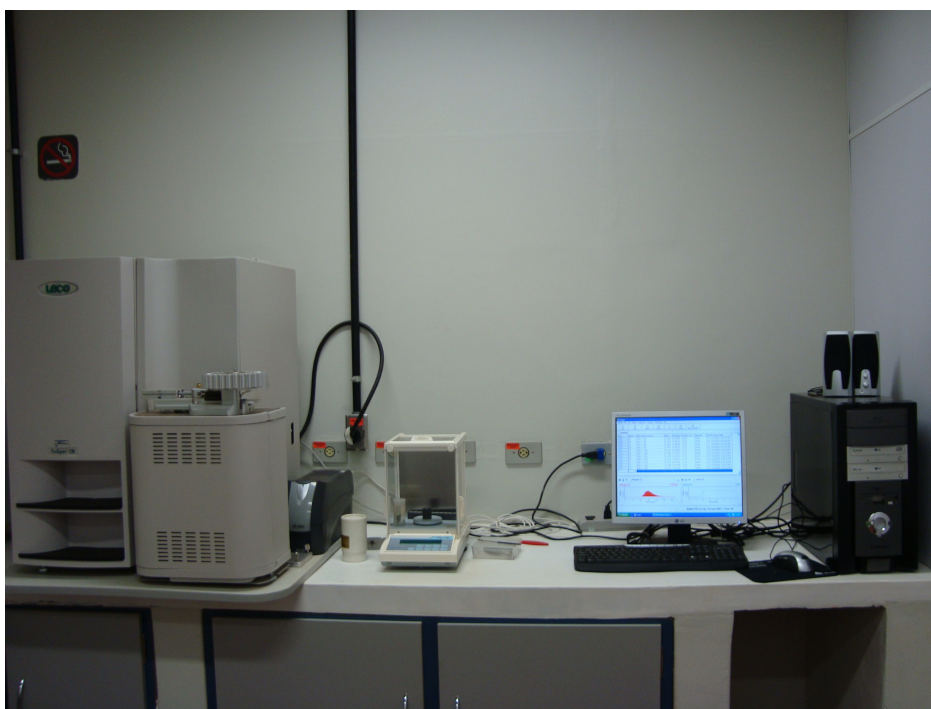
**Figura 4.3: Tubos de PVC usados no processo de sedimentação natural.**

Ao final do processo de sedimentação as amostras fracionadas foram secas em estufa a 60°C e depois devidamente pesadas em balança analítica de precisão. Quantificou-se cada fração e reservou-se em frascos plásticos identificados (BAYER, 1996; MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETTA, 1996; BAYER et al., 2000a, BAYER et al. 2000b; FAVORETTO, 2007). As frações areia fina e areia grossa foram misturadas por razão da pequena quantidade obtida de ambas

Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Pesquisa em Física Aplicada a Solos e Ciências Ambientais (FASCA) do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

#### 4.2.2 Análise elementar (C e N)

Analisaram-se as amostras de solo inteiro e suas frações, que foram secas em estufa a 60°C e moídas em almofariz e pistilo para completa homogeneização das mesmas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Matéria Orgânica do Departamento de Ciências do Solo e Engenharia Agrícola da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Pesou-se aproximadamente 150 mg de cada amostra, sendo que este valor foi pré-determinado a partir de uma curva de calibração. Primeiramente, mediu-se uma amostra padrão de solo com teor conhecido de C e N. O aparelho, que é um Determinador Elementar de C e N, TRUS PEC CN LECO (mostrado na figura 4.4), faz as medidas com três repetições e utiliza as amostras secas na forma de pó. A medida é feita através da combustão da amostra em um forno de 950°C, o gás proveniente dessa combustão é purificado e em seguida três alíquotas deste gás (CO<sub>2</sub>) são analisadas por um detector de IV que mede o teor de C e o teor de N (na forma N<sub>2</sub>) é medido através de uma célula de condutividade térmica.



**Figura 4.4: Determinador elementar de C e N LECO, do Laboratório de Matéria Orgânica do Departamento de Ciências do Solo e Engenharia Agrícola.**

### 4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Secou-se as amostras de solo inteiro peneiradas em malha de 1 mm e o KBr em estufa a 60°C por 24 h. Em seguida, pesou-se em balança analítica de precisão 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. Homogeneizou-se a amostra com o KBr em almofariz e pistilo. Prensou-se (6 toneladas por 60 s) a mistura para formar uma pastilha que será introduzida no espectrômetro de FTIR. As medidas foram feitas com 16 varreduras e os espectros foram obtidos na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Repetiu-se o procedimento para as frações do solo.

As amostras identificadas na tabela 4.3, foram queimadas em forno mufla a 350°C por 2 horas, segundo Brinatti (2001) este procedimento tem por objetivo facilitar a caracterização de minerais superpostos no espectro.

Tabela 4.3: Amostras submetidas a calcinação em forno mufla a 350°C/2 h.

Amostra	Sistema de manejo	Profundidade (cm)	Fração
PD 0-5	Plantio direto	0-5	Solo inteiro
PD 0-5	Plantio direto	0-5	Argila

Usou-se o espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier da marca SHIMATZU FTIR 4800 do Laboratório de Química Inorgânica e Analítica do Departamento de Química da Universidade Estadual de Ponta Grossa e o espectrômetro da marca NICOLET 4700 do Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

#### 4.2.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (FRXED)

As amostras de solo inteiro secas em estufa a 60°C foram peneiradas em malha de 53  $\mu\text{m}$  e em seguida, colocadas em um porta-amostra (mostrado na figura 4.5) ideal para a medida de FRX. As medidas foram feitas no aparelho da marca SHIMATZU modelo RAYNY EDX-700, do Laboratório Interdisciplinar de Materiais Cerâmicos (LIMAC) do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Este aparelho faz duas varreduras de Na (sódio) a Sc (escândio) e de Ti (titânio) a U (urânio) através de energia dispersiva e os resultados são a porcentagem do metal (que constitui o óxido) presente na amostra de solo.



Figura 4.5: Porta-amostras para medidas de FRX por energia dispersiva.



#### 4.2.5 Difração de Raios X (DRX)

Secou-se o solo em estufa a 60°C e peneirou-se em malha de 53 µm para garantir a homogeneidade das amostras. As medidas de DRX foram realizadas para amostras de solo inteiro no modo varredura contínua no aparelho da marca RIGAKU ROTA FLEX (12 kW), tubo com ânodo rotatório, goniômetro RINT 2000 Wide Angle Goniometer do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos – IFSC – USP. Utilizou-se os seguintes parâmetros para as medidas: extensão  $\theta - 2\theta$ : 5° a 70°; 2,0° / min; radiação Cu K $\alpha$ ; 50 kV; 100 mA; fendas de divergência: 1,0°; espalhamento: 1,0°; recepção: 0,30 mm, de acordo com Gonçalves (2008).

#### 4.2.6 Espectroscopia de Fluorescência Induzida por Laser (FIL)

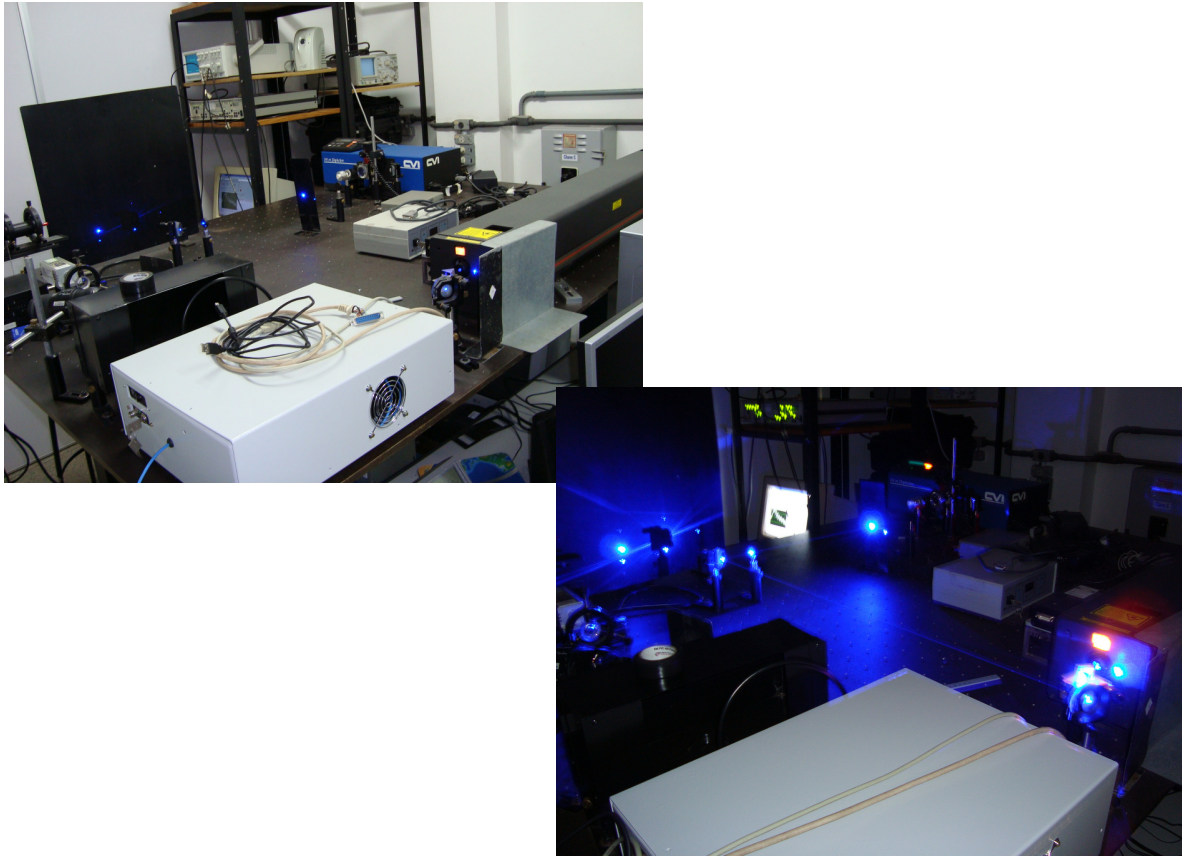
Realizou-se as medidas de FIL das amostras de solo inteiro (peneiradas em malha de 1 mm e secas em estufa a 60°C) e fracionado fisicamente. Para o solo inteiro preparou-se duas pastilhas de cada amostra que foram analisadas em duplicata. Para o solo fracionado, mediu-se na forma de pó com três repetições para cada fração (o porta-amostras utilizado está ilustrado na figura 4.6).



**Figura 4.6:** Porta-amostra utilizado nas medidas de FIL para solo pastilhado e em pó.

As amostras PD e PC 0-5 cm foram calcinadas a 750°C por 2 horas em forno mufla e tratadas com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%). As amostras submetidas ao tratamento com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% foram lavadas 16 vezes com 10 mL do reagente a uma temperatura de 60°C, ou seja, utilizou-se 160 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% na lavagem do solo. Estes procedimentos tiveram por objetivo eliminar a matéria orgânica contida no solo e provar que o sinal obtido pelo espectro de fluorescência realmente equivale à matéria orgânica humificada do solo (MILORI; MARTIN-NETO; BAYER, 2002).

O espectrômetro de FIL foi calibrado com os seguintes parâmetros: Lock-in 100 mV; fotomultiplicadora 850 V; comprimento de onda do laser de argônio 458 nm e potência do laser 300 mW. Efetuou-se as medidas no espectrômetro do Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária – São Carlos, SP, com laser de argônio, responsável pela excitação da fluorescência, da marca Coherent – modelo Innova 90C. A mesa óptica montada no laboratório está ilustrada na figura 4.7.



**Figura 4.7: Mesa óptica montada no Laboratório de Espectroscopia da Embrapa Instrumentação Agropecuária – São Carlos, SP para medidas de FIL.**

## **CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO**



Neste capítulo, serão discutidos os resultados encontrados para a análise da matéria orgânica e dos minerais do solo.

### 5.1 ANÁLISE ELEMENTAR (C e N)

A partir da análise de C e N por via seca, determinou-se o teor de cada um desses elementos e através da razão entre eles tem-se um parâmetro que nos fornece uma informação adicional acerca do grau de humificação da MOS. A tabela 5.1 traz o teor de C e N para as amostras analisadas de solo inteiro e suas frações.

Tabela 5.1: Teor de C e N para as amostras de solo inteiro e fracionado.

(continua)		
AMOSTRA	TEOR DE C (g/kg)	TEOR DE N (g/kg)
SOLO INTEIRO		
PD 0-5	74,70	6,79
PD 5-10	46,60	5,65
PD 10-15	37,50	4,82
PD 15-20	34,60	5,17
PC 0-5	31,70	4,95
PC 5-10	31,90	4,86
PC 10-15	33,60	4,87
PC 15-20	33,10	4,59
PM 0-5	42,40	5,35
PM 5-10	38,70	5,20
PM 10-15	32,10	4,64
PM 15-20	28,50	4,87
FRAÇÃO < 2 $\mu$ m		
PD 0-5	40,50	5,08
PD 5-10	35,30	4,81
PD 10-15	31,00	4,34
PD 15-20	29,30	4,60
PC 0-5	26,50	4,48
PC 5-10	26,70	4,21
PC 10-15	26,60	4,57
PC 15-20	26,60	4,41
PM 0-5	32,80	4,85
PM 5-10	33,30	4,76
PM 10-15	27,40	4,44
PM 15-20	24,50	4,28

Tabela 5.1: Teor de C e N para as amostras de solo inteiro e fracionado.

(conclusão)		
AMOSTRA	TEOR DE C (g/kg)	TEOR DE N (g/kg)
FRAÇÃO 2-20 $\mu$ m		
PD 0-5	49,80	5,45
PD 5-10	38,70	4,99
PD 10-15	28,20	4,72
PD 15-20	27,50	4,46
PC 0-5	29,80	4,61
PC 5-10	26,40	4,26
PC 10-15	26,00	4,66
PC 15-20	25,80	4,42
PM 0-5	34,10	4,62
PM 5-10	31,90	4,77
PM 10-15	25,40	4,57
PM 15-20	22,40	4,36
FRAÇÃO 20-1000 $\mu$ m		
PD 0-5	29,70	4,69
PD 5-10	16,40	3,91
PD 10-15	12,20	3,13
PD 15-20	9,65	2,94
PC 0-5	12,20	3,09
PC 5-10	11,30	2,96
PC 10-15	14,90	3,02
PC 15-20	12,00	2,93
PM 0-5	24,20	3,61
PM 5-10	17,30	4,19
PM 10-15	8,32	2,98
PM 15-20	6,49	3,03

Pode-se observar a partir dos resultados mostrados na tabela 5.1 que o teor de C no solo inteiro é maior nas amostras sob PD e na profundidade 0-5 cm. O teor de C em todos os sistemas de manejo do solo diminui conforme aumenta a profundidade. Bayer; Martin-Neto e Saab (2003) também encontraram teores de C mais elevados em amostras de solo cultivado sob PD. Os teores de C diminuíram com maior intensidade nas amostras sob PD enquanto que nas amostras sob PC e PM a diminuição foi menos drástica. Bayer e Bertol (1999) determinaram que no preparo reduzido (equivalente ao PM) e no PC a distribuição dos teores de C e N em profundidade foi uniforme e no PD os teores de C e N foram maiores em relação ao PC e PM principalmente na superfície, Wendling et al. (2005) também encontraram

uniformidade nos teores de C entre as profundidades no PC e atribuíram este efeito ao intenso revolvimento no preparo do solo.

Observou-se também que os teores de N foram maiores para o PD e diminuíram conforme a profundidade aumenta, semelhante ao ocorrido com o teor de C. Para o PC e PM, os valores foram uniformes, não apresentando diferença significativa entre as profundidades. Silva et al. (2006) determinaram que os sistemas de manejo afetaram os teores de C orgânico do solo na camada superficial de 0-2,5 cm, sendo que os maiores teores de C orgânico foram encontrados no sistema PD e em todos os sistemas de manejo o conteúdo de C diminuiu conforme aumentou-se a profundidade, relacionaram esse fato com a intensidade de preparo e incorporação dos resíduos culturais ao solo.

Na fração < 2  $\mu\text{m}$ , percebe-se a mesma relação encontrada no solo inteiro, no PD há maior teor de C principalmente na camada 0-5 cm e diminui conforme a profundidade aumenta. Nas amostras sob PC e PM, as quantidades de C são menores em relação ao PD e também diminuem com o aumento da profundidade, porém com menos intensidade. No PC estes valores permaneceram quase constantes. Os teores de N foram semelhantes entre os sistemas de manejo e profundidades, sendo que o maior valor observado foi no PD e na profundidade 0-5 cm. Na fração 2-20  $\mu\text{m}$ , os teores comparativos de C e N entre profundidades e sistemas de manejo foram semelhantes aos encontrados na fração argila. Na fração 20-1000  $\mu\text{m}$  os teores de C foram inferiores aos encontrados nas frações anteriores, permanecendo maiores teores para o PD em comparação ao PC e PM. Não observou-se uniformidade entre os teores de C e N em relação às profundidades, como ocorreu com as frações < 2  $\mu\text{m}$  e 20-1000  $\mu\text{m}$ .

Em todos os casos, os teores de C e N são maiores na superfície (0-5 cm) e no PD. Sendo que na fração 2-20  $\mu\text{m}$ , o teor de C é ainda maior neste sistema de manejo e profundidade. A fração 20-1000  $\mu\text{m}$  foi a que apresentou menor quantidade de C e N em todos os sistemas de manejo e profundidades. Favoretto et al. (2008) encontraram as mesmas correlações entre as frações e os teores de C, na fração 2-20  $\mu\text{m}$  os teores de C foram superiores em relação às demais frações, principalmente na camada mais superficial (0-20 cm) nestes Latossolos.

A acumulação de resíduos vegetais na superfície do solo sob PD, é o fator responsável pelo aumento do teor de C neste sistema de manejo. Em contrapartida, no PC ocorre um intenso revolvimento do solo o que proporciona a incorporação dos resíduos vegetais que porventura permaneceram no solo após a limpeza, proporcionando uma uniformidade ao solo, por este motivo, observou-se valores próximos do teor de C em todas as profundidades sob PC, diferentemente ao que ocorre no PD (WENDLING et al., 2005; PINHEIRO et al., 2003; SOUZA; MELO, 2003).

### **5.1.1 Razão C/N**

A razão C/N nos fornece uma informação adicional a respeito do grau de humificação da MOS. Favoretto (2007), Narimoto (2006) e Segnini (2007) utilizaram, adicionalmente a outros métodos, a razão C/N para determinar o grau de humificação de suas amostras de solo. Quanto menor a razão, maior o grau de humificação, isto está relacionado com a diminuição das taxas de C no processo de decomposição. Na análise de Favoretto (2007) a razão C/N foi equivalente aos demais resultados, ou seja, em PD o valor da razão C/N foi superior ao encontrado para o PC, indicando maior humificação do solo sob PC.

Na tabela 5.2 estão relacionados os resultados da razão C/N para as amostras de solo inteiro e suas frações. Para o solo inteiro, a razão C/N diminuiu com a profundidade no PD e PM, sendo que no PD a diminuição foi mais significativa entre a primeira e a última profundidade estudada. Já no PC ocorreu o inverso, houve uma elevação da razão C/N, mesmo que pequena, com o aumento da profundidade. Comparando-se entre as profundidades no mesmo sistema de manejo, observamos que no PD e PM a razão C/N é menor na profundidade 15-20 cm, indicando maior humificação nestas amostras. Em contrapartida, no PC a amostra mais humificada é a mais superficial, 0-5 cm. Em relação aos sistemas de manejo, o PD possui as amostras menos humificadas.

Tabela 5.2: Razão C/N do solo inteiro e fracionado.

AMOSTRAS	RAZÃO C/N (g/kg)			
	SOLO INTEIRO	ARGILA	SILTE	AREIA
PD 0-5	11,00	7,97	9,13	6,34
PD 5-10	8,24	7,34	7,74	4,19
PD 10-15	7,79	7,13	5,97	3,90
PD 15-20	6,70	6,37	6,16	3,28
PC 0-5	6,40	5,92	6,46	3,95
PC 5-10	6,57	6,34	6,20	3,81
PC 10-15	6,90	5,82	5,58	4,93
PC 15-20	7,22	6,02	5,84	4,10
PM 0-5	7,92	6,76	7,38	6,70
PM 5-10	7,45	7,00	6,70	4,13
PM 10-15	6,92	6,17	5,58	2,80
PM 15-20	5,85	5,72	5,13	2,14

Nas amostras fracionadas, observando a fração < 2 µm, pode-se notar que no PD a amostra menos humificada é a da profundidade 0-5 cm, no PC é 5-10 cm e PM, 5-10 cm, dentre estas a mais humificada é a PM 15-20. Na fração 2-20 µm entre PD e PC as amostras mais humificadas são as de 10-15 cm e em PM é a de 15-20 cm sendo esta a mais humificada em relação a todas as amostras desta fração. Analisando a fração 20-1000 µm, observou-se valores bem inferiores em todas as

amostras em relação às demais frações, indicando que a fração 20-1000  $\mu\text{m}$  é a fração mais humificada e a amostra PM 15-20 é a mais humificada dentro desta fração.

No item 5.6 faremos uma comparação entre a razão C/N e o grau de humificação determinado a partir da análise espectroscópica FIL.

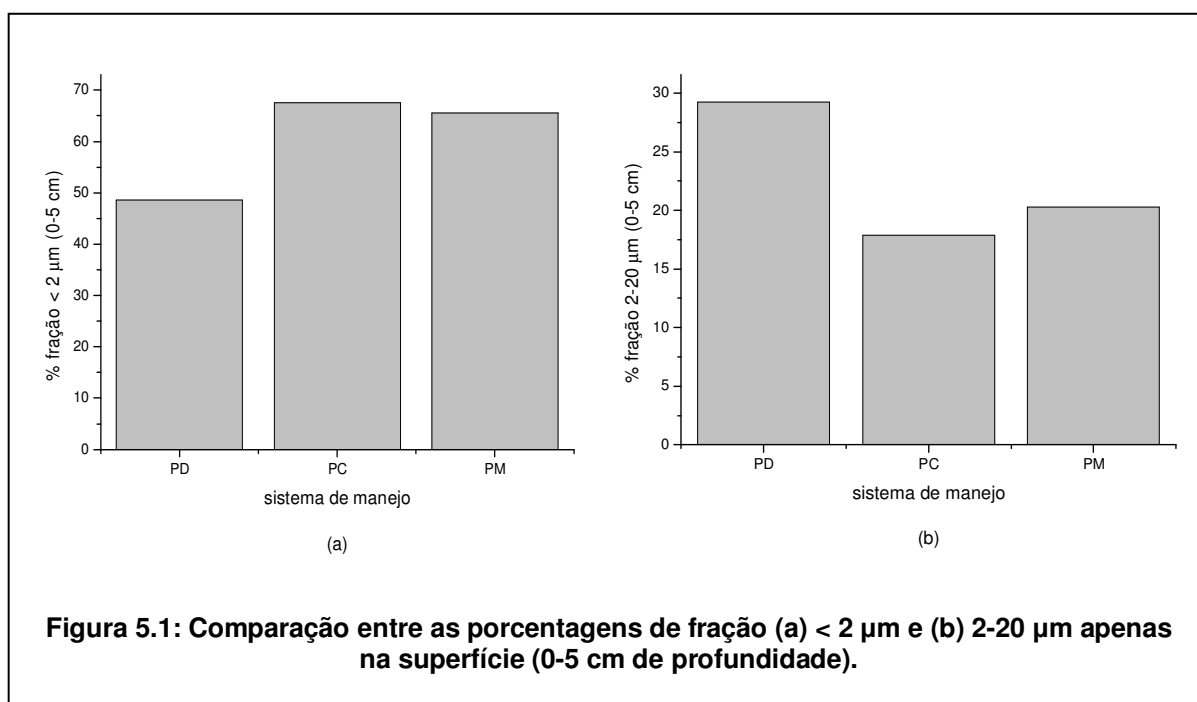
## **5.2 FRACIONAMENTO FÍSICO GRANULOMÉTRICO DA MOS**

Através do fracionamento físico da MOS, pode-se estudar a sua estrutura e propriedades físicas e químicas. A quantificação das frações permite relacionar a concentração de cada uma com o teor de C e sistema de manejo adotado. Os resultados apresentados aqui são uma comparação entre os sistemas de manejo e profundidades.

A tabela 5.3 mostra os valores da quantificação das frações do solo. Observou-se que há uma diferença significativa entre a proporção da fração  $< 2 \mu\text{m}$ , na superfície, comparando-se os sistemas de manejo. Em PD há uma menor quantidade (na profundidade 0-5 cm) a fração  $< 2 \mu\text{m}$  do que em PC e PM nos quais não há diferença significativa, o que corrobora com Beutler et al. (2001) e Carvalho Jr.; Fontes e Costa (1998) que relacionaram a maior quantidade de matéria orgânica no PD com a menor concentração de argila nesse sistema de manejo. Em relação a fração 2-20  $\mu\text{m}$ , o PD apresenta, em média, concentração superior dessa fração do que em PC e PM, sendo que no PC a concentração é ainda menor. Se compararmos a quantidade da fração 2-20  $\mu\text{m}$  apenas na superfície, nos deparamos com uma diferença ainda maior em relação aos sistemas de manejo, evidenciando uma concentração elevada da fração 2-20  $\mu\text{m}$  no PD, essas comparações são mostradas na figura 5.1.

Tabela 5.3: Quantificação das frações em cada amostra de solo.

FRAÇÃO DO SOLO	AMOSTRAS (g/kg)											
	PD				PC				PM			
	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20	0-5	5-10	10-15	15-20
ARGILA	485,8	546,2	601,1	716,6	675,9	638,5	626,3	653,6	655,7	463,4	706,7	711,3
SILTE	292,6	259,3	234,4	162,1	178,8	197,8	205,7	205,1	203,0	292,9	182,0	169,6
AREIA FINA	86,6	76,5	71,9	57,1	65,2	77,5	77,3	67,7	62,5	104,0	48,5	53,6
AREIA GROSSA	135,0	118,0	92,6	64,2	80,1	86,2	90,7	73,6	78,8	139,7	62,8	65,5



Sá et al. (1999), analisando dois tipos de solo, Latossolo Roxo e Terra Roxa, de dois horizontes, A e B, determinaram que não há relação entre a agitação mecânica e a dispersão ultrassônica, ou seja, o índice de desagregação está relacionado com as características de cada solo, entre elas a composição mineralógica e o teor de C orgânico, principalmente em baixos níveis de energia.

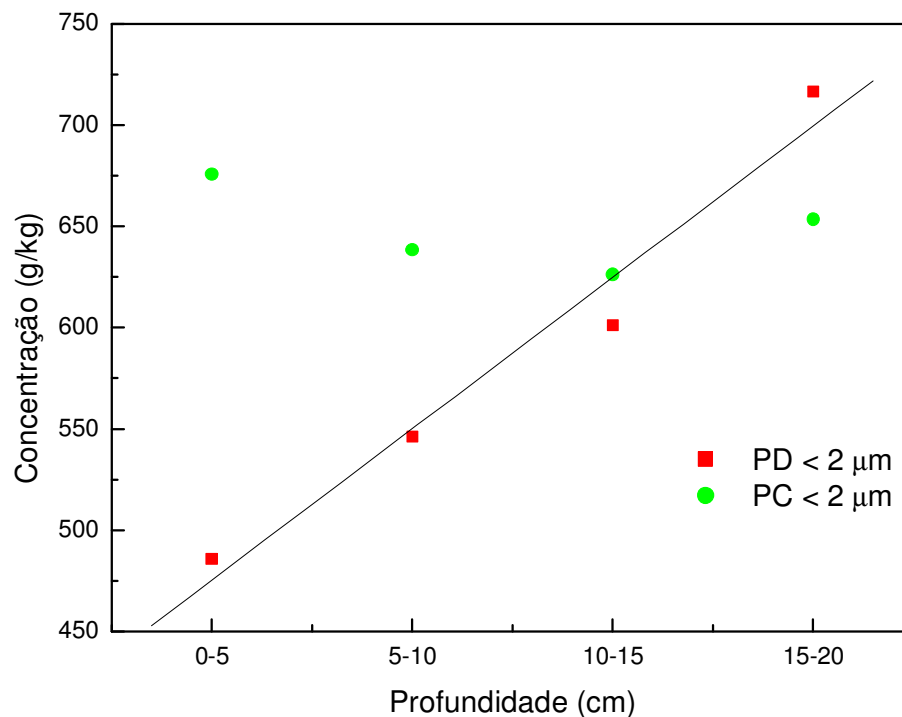
Analisando a figura 5.2, pode-se perceber a linearidade dos resultados do fracionamento físico granulométrico das frações da MOS no PD em comparação com o PC, no qual não há linearidade. Na fração  $< 2 \mu\text{m}$ , para o PD, quanto maior a

profundidade maior a quantidade dessa fração, pois há uma diminuição na concentração de matéria orgânica leve conforme se aumenta a profundidade, isso facilita a desagregação do solo. Através dos resultados do teor de C, percebe-se que há uma quantidade superior de C na camada de 0-5 cm, justamente onde ocorre a maior dificuldade de desagregação do solo em comparação com as demais profundidades e sistemas de manejo, diminuindo substancialmente a concentração da fração  $< 2 \mu\text{m}$  nesta profundidade. Beutler et al. (2001) também encontraram menores teores da fração  $< 2 \mu\text{m}$  em amostras com maiores taxas de matéria orgânica. Ao caminharmos através das profundidades (tabela 5.1), percebe-se que o teor de C diminui gradativamente até a maior profundidade estudada, 15-20 cm, sendo assim, menores teores de C facilitam a desagregação do solo e com isso obtém-se concentrações da fração  $< 2 \mu\text{m}$  mais próximas das obtidas para o PC e PM, isso demonstra a grande influência do C e conseqüentemente da MOS nas propriedades do solo. Ainda neste contexto, Favoretto et al. (2008) discutem o aumento gradual da humificação do solo sob PD conforme aumenta-se a profundidade, pois a maior humificação indica a presença de C em um estado mais estável, como C aromáticos, por exemplo, diferente dos átomos de C encontrados na superfície do solo, que são mais leves e ainda estão no início do seu processo de decomposição.

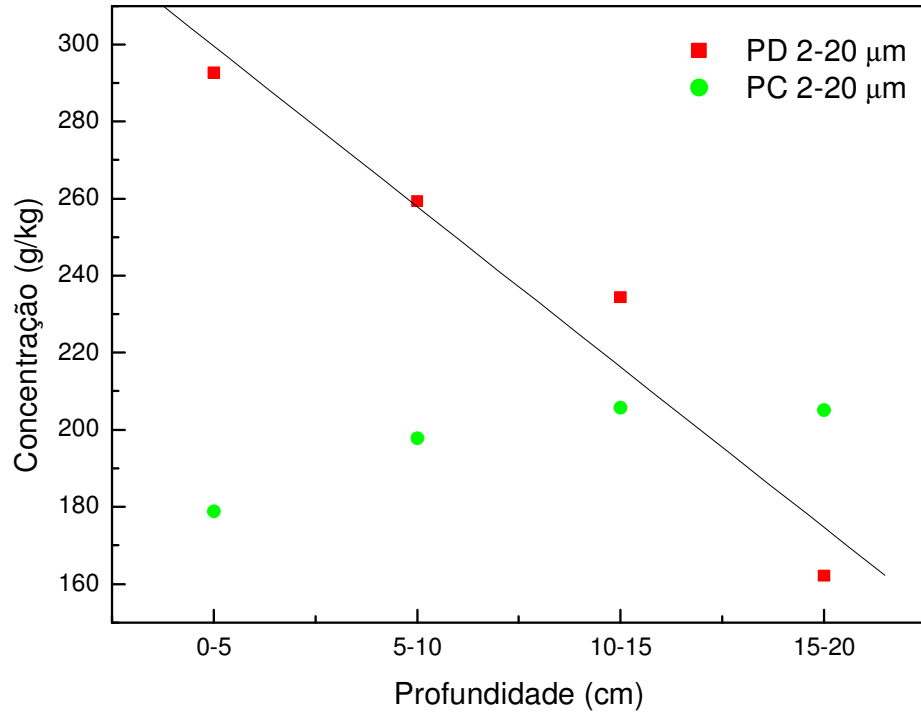
Nas demais frações, em PD, há um decaimento na concentração conforme aumenta-se a profundidade, sendo o C orgânico o responsável por este fenômeno, pois quanto menores as taxas de C no solo, o que ocorre em profundidades mais avançadas (no caso, acima de 5 cm) menor a estabilidade dos agregados (BEUTLER et al., 2001) e por conseguinte maior a facilidade de desagregação, aumentando as taxas da fração  $< 2 \mu\text{m}$  e diminuindo a das demais frações. Ainda de



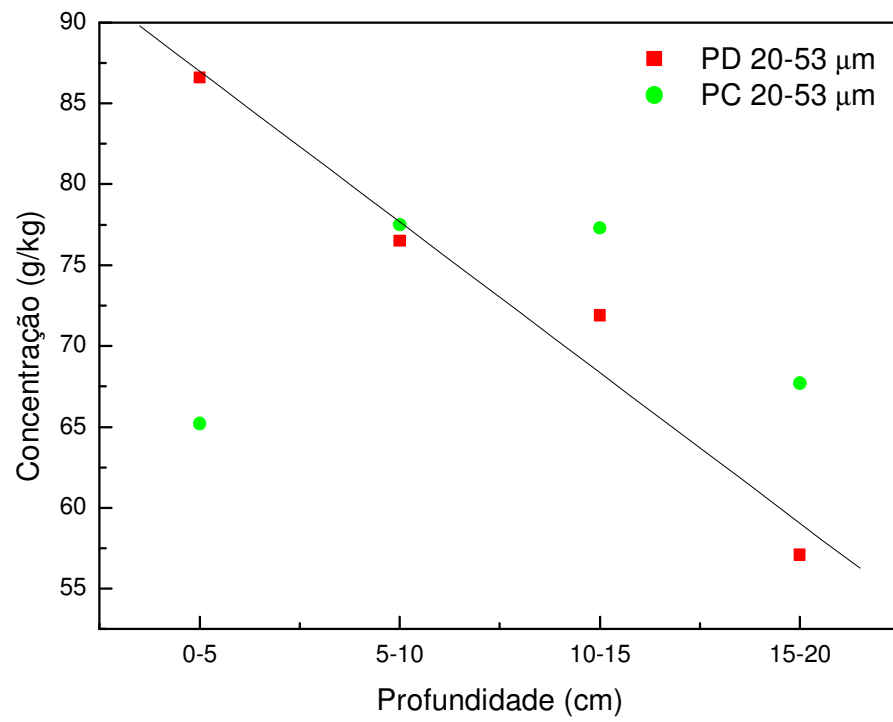
acordo com a tabela 5.1, verifica-se que os teores de C diminuem gradativamente com a profundidade em PD, enquanto que em PC nota-se uma uniformidade destes valores, provavelmente por este motivo, em PC não ocorre a linearidade observada em PD. Antecipadamente, com os resultados da razão C/N e teor de C, consegue-se demonstrar a importância do PD, discutida na sessão 2.4.1, onde há, por obra da acumulação de resíduos vegetais na superfície, a menor humificação do solo, conseqüentemente, maior disponibilidade de nutrientes para as plantas e com isso maior qualidade do solo.



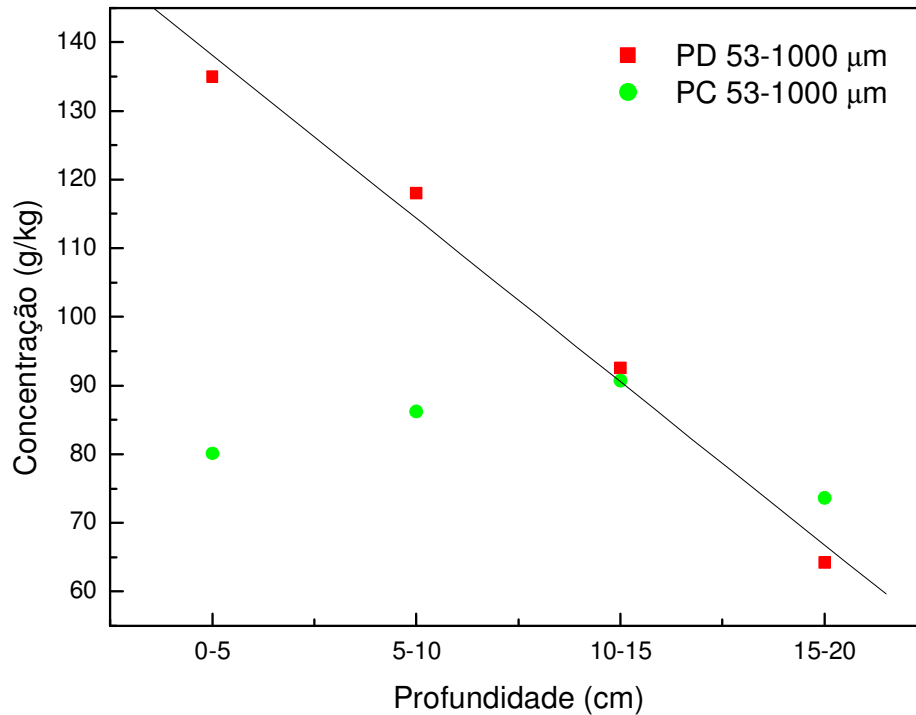
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.2: Relação entre profundidades de cada fração em PD e PC. Em (a) < 2 μm; (b) 2-20 μm; (c) 20-53 μm e (d) 53-1000 μm.

### 5.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA (FRXED)

Através da técnica de FRX conseguiu-se determinar simultaneamente a porcentagem dos metais referentes aos óxidos presentes nas amostras de solo inteiro. A tabela 5.4 mostra os resultados obtidos por FRXED dos metais que apareceram em maior porcentagem. Além destes ainda foram detectados, em menor proporção e em ordem decrescente de porcentagem, óxidos de titânio, potássio, enxofre, cálcio, vanádio, manganês, cobre, zircônio, zinco e crômio.

Tabela 5.4: Porcentagem dos principais metais presentes nas amostras de solo inteiro.

AMOSTRAS	% METAL		
	Al	Fe	Si
PD 0-5	43,1	19,6	27,6
PD 5-10	44,8	16,3	29,9
PD 10-15	42,5	24,2	24,5
PD 15-20	42,5	22,6	26,1
PC 0-5	40,5	27,3	23,9
PC 5-10	40,4	26,9	24,3
PC 10-15	40,4	27,8	23,9
PC 15-20	40,5	28,1	23,2
PM 0-5	42,3	28,1	22,0
PM 5-10	41,3	28,4	22,4
PM 10-15	41,0	28,4	23,1
PM 15-20	42,1	29,1	21,7

Vitorino et al. (2003) e Sá et al. (1999) consideram os Latossolos como solos gibbsíticos, já que a gibbsita é o principal agente de agregação nestes tipos de solo. A gibbsita é um mineral composto por alumínio e através da técnica de FRXED, observou-se que os principais constituintes do solo são o alumínio, o silício e o ferro, sendo que o alumínio aparece em maior concentração em todas as profundidades e sistemas de manejo (tabela 5.4). Comparando os sistemas de manejo, verifica-se uma diferença mais significativa quando a superfície (0-5 cm) é analisada, em PD há maior concentração de alumínio e silício, enquanto em PC e PM a maior concentração é de alumínio e ferro, nesta ordem. Sendo que no PD a porcentagem de alumínio é superior do que em PC e PM. Para Ferreira; Fernandes e Curi (1999), o ferro não influencia substancialmente na formação dos agregados, já a gibbsita (composta por alumínio) seria o principal agente formador e estabilizador dos agregados do tamanho de silte.

Considerando os resultados do fracionamento físico, percebe-se maior concentração da fração silte (principalmente na superfície, 0-5 cm) e menor da fração argila (na mesma profundidade) para o PD em relação ao PC e PM nos quais

as diferenças não foram tão significativas. Através da FRXED, pode-se observar que nas amostras de PD há maior porcentagem de alumínio e o teor de C indicou maior concentração deste elemento neste sistema de manejo na camada de 0-5 cm, estes resultados indicam uma formação de agregados maiores na superfície do solo, já que são mais difíceis de serem desagregados, corroborando com Salton et al. (2008) que concluíram através de estudos com Latossolos que a estabilidade dos macroagregados está relacionada com o teor de C orgânico do solo. Portanto, a maior porcentagem da fração 2-20  $\mu\text{m}$  está relacionada com a dificuldade de separá-la da fração < 2  $\mu\text{m}$ , aumentando a quantidade deste e diminuindo a da fração < 2  $\mu\text{m}$ . Esse fato fica bem evidente na superfície, pois é onde há significativamente maior teor de matéria orgânica leve neste sistema de manejo (SILVA et al., 2006, BAYER, et al., 2004).

Ainda, segundo Bayer et al. (2004) e Salton et al. (2008), os minerais conseguem estabilizar a matéria orgânica, pois estas ficam “presas” no seu interior, sendo impedidas de se decomporem ou participarem dos processos químicos e biológicos do solo, ou seja, estão fisicamente protegidas pelos agregados minerais e como em PD, na superfície, a concentração de matéria orgânica leve é elevada, aumenta-se o tamanho desses agregados para o tamanho de 2-20  $\mu\text{m}$ . E de acordo com Silva et al. (2006), a elevação do teor de carbono orgânico, no sistema de manejo favorável (PD), aumenta a estabilidade de agregados na camada superficial, isso ficou evidenciado a partir do índice de estabilidade de agregados (IEA) que é a razão entre o diâmetro médio ponderado úmido (DMPu) e seco (DMPs). Quanto maior este índice, maior a estabilidade dos agregados do solo.

## 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A DRX nos permitiu determinar qualitativamente os minerais constituintes das amostras de solo inteiro. Os espectros adquiridos no modo varredura contínua não diferiram entre si em relação à presença ou ausência de minerais, diferiram apenas em algumas intensidades. A tabela 5.5 relaciona os minerais encontrados com seus respectivos valores de  $d$  observado e teórico de acordo com três referências distintas. O mineral será referenciado utilizando a sua abreviação mostrada na tabela 5.5.

Tabela 5.5: Comparação entre os valores de  $d$  teórico e observado dos minerais detectados por DRX para as amostras de solo inteiro.

(continua)

MINERAL IDENTIFICADO	$d$ TEÓRICO			$d$ OBSERVADO
	BRINDLEY; BROWN, 1980 <sup>1</sup>	WEB MINERAL <sup>2</sup>	MINCRYST <sup>3</sup>	
ANATÁSIO (An)	3,52 (10)	3,51 (1)	3,5169 (100)	3,53
	1,892 (4)			2,39
	2,38 (2)			1,89
	1,667 (2)			1,65
CAULINITA (Cau)	7,15 (10)	7,17 (1)	7,1539 (100)	7,19
	2,34 (9)			4,37
	4,48 (8)			3,58
	2,29 (8)			2,56
	3,59-3,58 (7)			2,34
	4,36 (7)			2,28
	2,56 (6)			1,45
GIBBSITA (Gb)	4,85 (10)	4,82 (1)	4,8527 (100)	4,81
	4,37 (5)			4,37
	4,32 (3)			1,75
	2,45 (3)			
GOETHITA (Gt)	4,18-4,15 (10)	4,18 (1)	4,1903 (100)	4,16
	2,45-2,43 (6)			2,46
	2,69-2,67 (3)			2,23
	2,25-2,23 (2)			2,17
	2,19-2,17 (2)			
HALOISITA (Ha)	7,5-7,2 (10)	10 (1)		7,19
	4,44 (9)			4,47
	3,40 (5)			1,48
	1,484 (5)			
		1,48 (0,3)		

Tabela 5.5: Comparação entre os valores de  $d$  teórico e observado dos minerais detectados por DRX para as amostras de solo inteiro.

MINERAL IDENTIFICADO	$d$ TEÓRICO			(conclusão)
	BRINDLEY; BROWN, 1980	WEB MINERAL	MINCRYST	$d$ OBSERVADO
HEMATITA (He)	2,69 (10)	2,69 (1)	2,7028 (100)	3,68
	2,51 (7)	1,69 (0,6)	2,5190 (73,7)	2,70
	1,692 (5)	2,51 (0,5)	1,6966 (46,1)	2,51
	3,67 (3)			2,23
	2,20 (3)			1,82
	1,838 (3)			1,68
	1,452 (3)			1,45
	1,484 (2)			
MAGNETITA (Mag)	2,53-2,51 (10)	2,53 (1)	2,5315 (100)	2,51
	1,485-1,474 (4)	1,614 (0,85) 1,483 (0,85)	1,4842 (44,8) 2,9684 (28,1)	1,48
QUARTZO (Qz)	3,40 (10)	3,342 (1)	3,3436 (100)	3,34
	3,34 (10)	4,257 (0,22)	1,3749 (70)	1,82
	4,26 (3)	1,8179 (0,14)	1,3822 (70)	1,37
	4,34 (2)		4,2556 (28,3)	1,38
	1,817 (2)		1,8179 (19,8)	
	1,541 (2)			
	1,837 (1)			
RUTILO (Rt)	3,25 (10)	3,245 (1)	3,2477 (100)	3,26
	1,687 (6)	1,687 (0,5)	1,6873 (55,9)	1,68
	2,19 (3)	2,489 (0,41)	2,4875 (45,9)	
VERMICULITA (Ve)	14,6-14 (10)		14,3342 (100)	14,25
	1,537 (5)		2,3930 (17)	2,56
	2,88 (4)		2,8668 (9,8)	1,54
	2,86-2,82 (4)			
	2,55 (4)			
	1,68-1,67 (3)			
	4,8 (2)			

<sup>1</sup> O autor referenciado utiliza a intensidade dos picos de DRX na escala de 1% a 10%.

<sup>2</sup> O autor referenciado utiliza a intensidade dos picos de DRX na escala de 0% a 1%.

<sup>3</sup> O autor referenciado utiliza a intensidade dos picos de DRX na escala de 1% a 100%.

As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 ilustram os picos de DRX obtidos para as amostras PD 0-5, PC 0-5 e PM 0-5, respectivamente. As amostras mais superficiais são usadas como exemplo devido aos resultados anteriores terem sido mais significativos nesta profundidade. Os demais difratogramas são semelhantes e estão no anexo A.

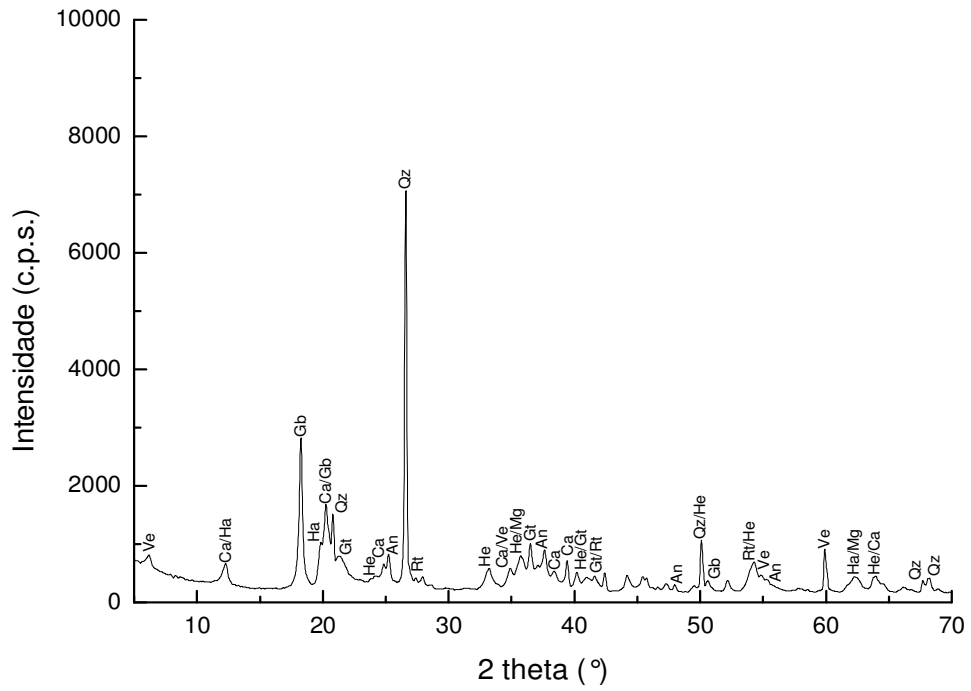


Figura 5.3: Picos de DRX para a amostra PD 0-5.

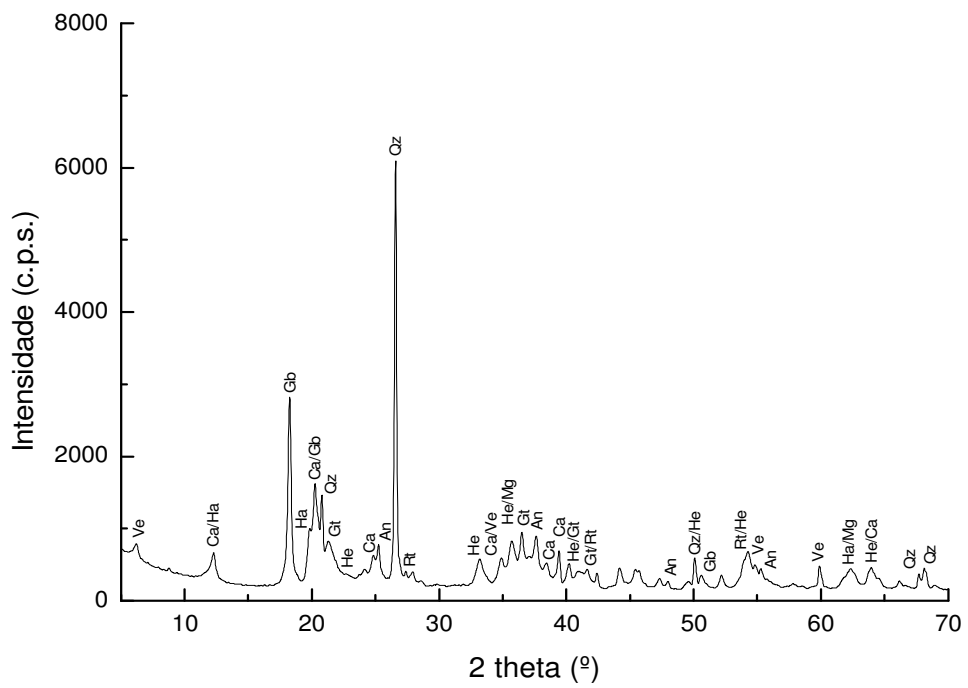
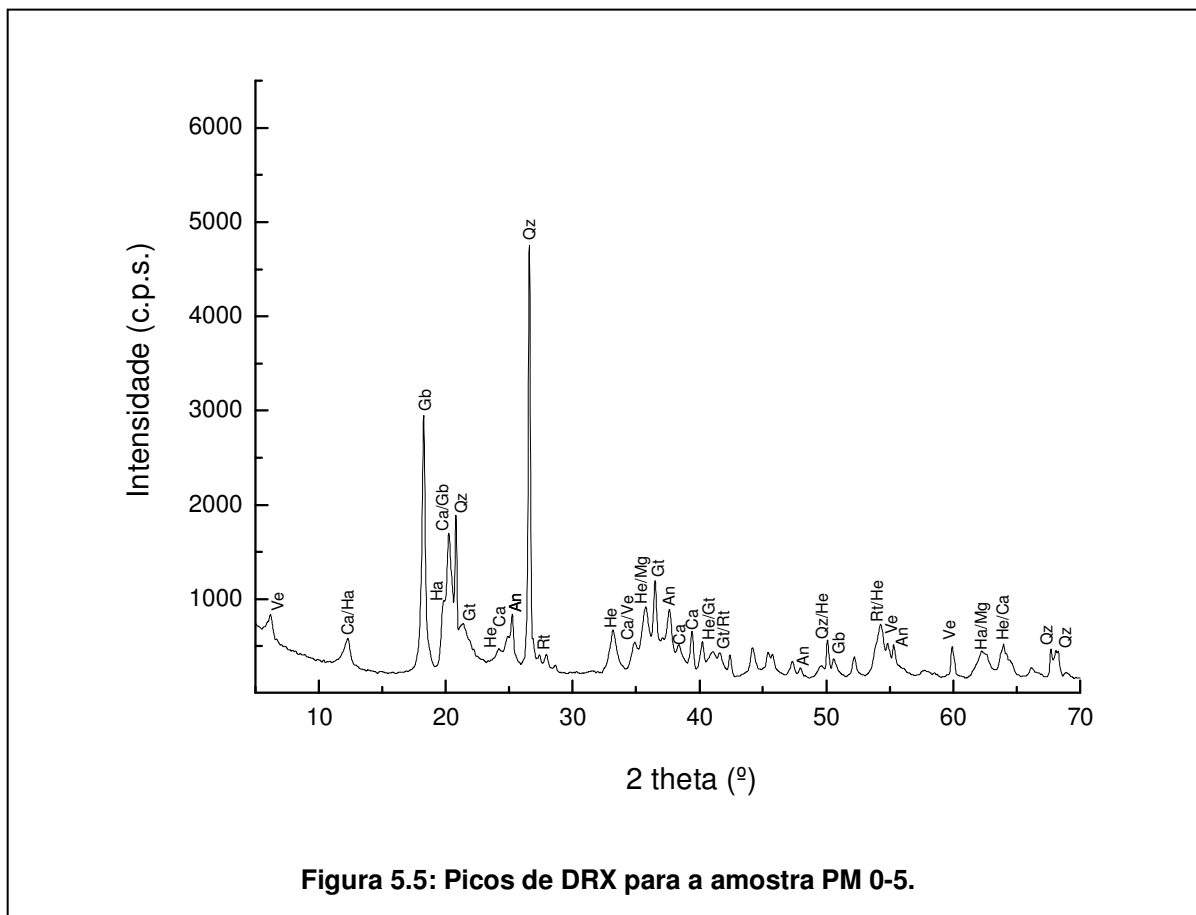


Figura 5.4: Picos de DRX para a amostra PC 0-5.





Nestes três gráficos fica evidente a diferença de intensidade, em PD a intensidade dos picos chegou a um máximo de  $10 \times 10^3$ , enquanto que para PC esse valor caiu para  $8 \times 10^3$  e PM para  $6 \times 10^3$ , a maior intensidade dos picos pode estar relacionada com a maior concentração ou cristalinidade do mineral. Observa-se, portanto, para nossas amostras de solo dez minerais, listados na tabela 5.5. Esses resultados estão de acordo com Gonçalves (2008a) que identificou os seguintes minerais: anatásio, caulinita, gibbsita, goethita, haloisita, hematita, magnetita, quartzo, rutilo, montmorilonita (Mt) e vermiculita, através de DRX, de amostras de Latossolo Vermelho distrófico sem fracionamento, o mesmo solo, porém em profundidades diferentes, de 0-20, 20-40 e 40-60 cm. Brinatti (2001), analisando Latossolo Vermelho-Escuro determinou através de DRX e MR, DRX e MB (Mössbauer), FTIR e calcinação das amostras em diferentes temperaturas, os

mesmos minerais encontrados por Gonçalves (2008a) com exceção da montmorilonita. Alves, Mascarenhas e Vaz (2008) detectaram picos de anatásio (An) e rutilo (Rt) em amostras de Latossolo. Foram identificados, para a maioria dos minerais, seus picos mais intensos, sendo que em alguns casos os picos foram marcados com mais de um mineral devido à proximidade e sobreposição de picos.

Percebe-se que não houve diferença dos picos entre os sistemas de manejo, ou seja, estes não estão influenciando qualitativamente a composição mineralógica do solo, nem mesmo a profundidade. Entretanto, houve correlação entre os resultados de DRX e FRX, na DRX foi possível identificar os minerais cuja constituição foi prevista através da análise de FRX.

## **5.5 INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)**

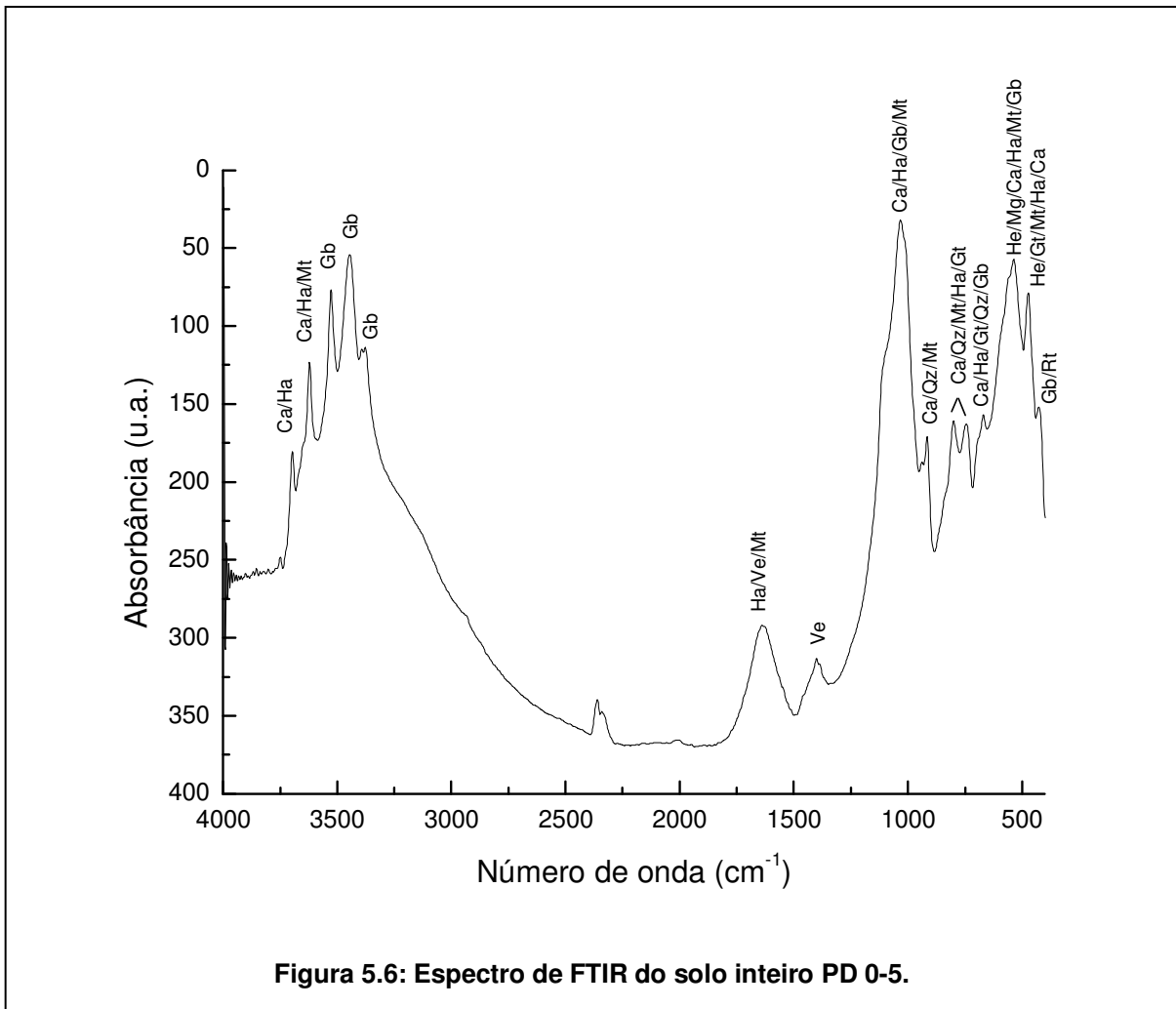
Serão discutidos os resultados qualitativos obtidos através de FTIR das amostras de solo inteiro e de suas frações. A abreviação do nome dos minerais está mostrada na tabela 5.5.

Algumas amostras foram queimadas a 350°C com o intuito de eliminar as bandas de vibração da Gb, já que esta se torna amorfa a esta temperatura (BRINATTI, 2001; Prado, 2002), facilitando a interpretação dos espectros.

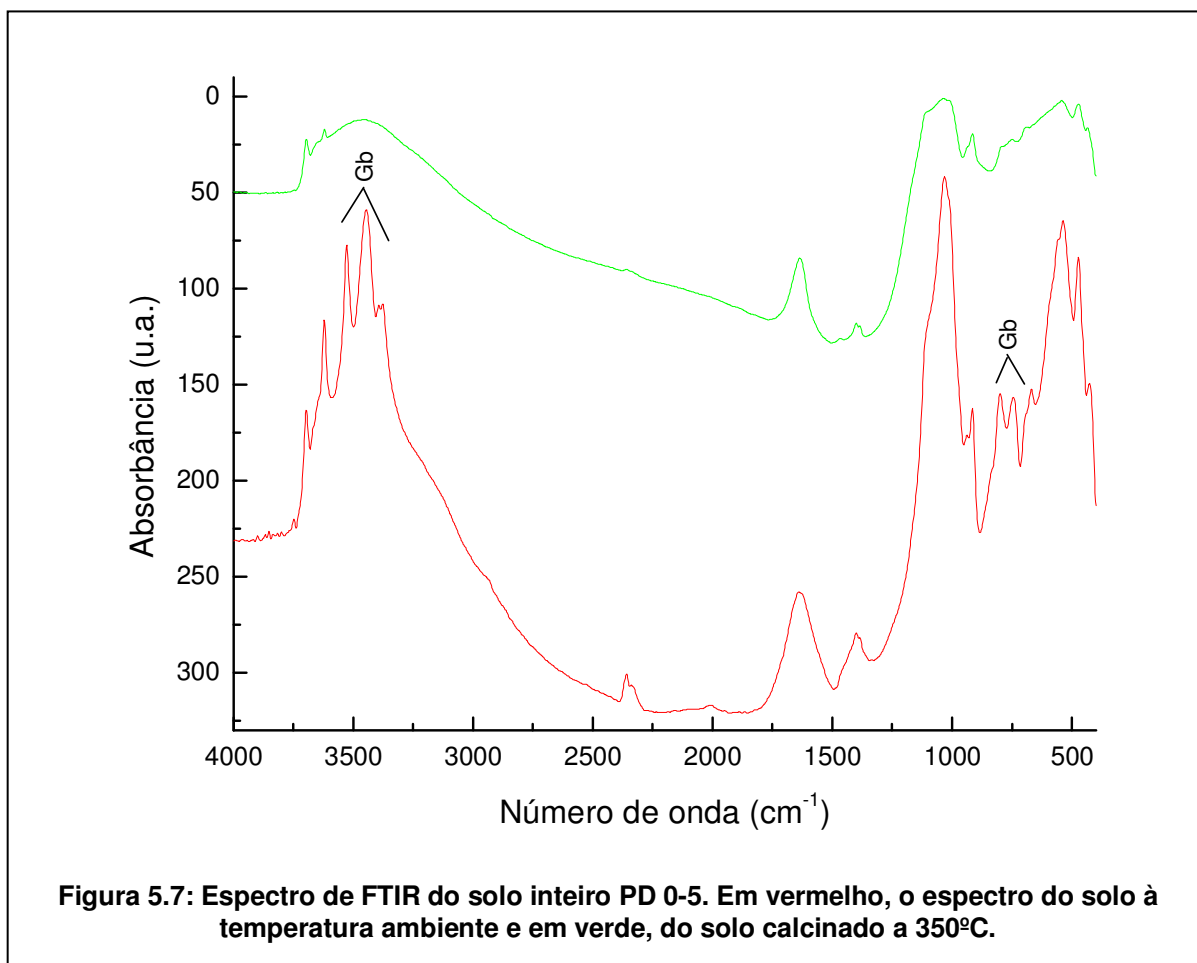
### **5.5.1 FTIR solo inteiro**

Assim como na DRX, os espectros de FTIR para as amostras de solo inteiro foram bastante semelhantes entre si. A figura 5.6 mostra o espectro da amostra de solo inteiro PD 0-5, indicando os possíveis minerais presentes nessa amostra. Os demais espectros das amostras de solo inteiro podem ser observados no Anexo B.

Na figura 5.6 observa-se que há vários possíveis minerais em cada banda de vibração, isto ocorre por causa da sobreposição e proximidade dos sinais. A região entre  $3695\text{ cm}^{-1}$  e  $3620\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao grupo caulim, onde foi possível identificar as bandas de vibração da Cau e Ha. Em seguida, de  $3525\text{ cm}^{-1}$  a  $3375\text{ cm}^{-1}$ , identificou-se os sinais de Gb. Em  $2360\text{ cm}^{-1}$  e  $2340\text{ cm}^{-1}$ , observa-se os sinais do  $\text{CO}_2$  do ar. Em  $1630\text{ cm}^{-1}$ , observa-se a banda referente à Ha e Ve e Mt, próximo a  $1380\text{ cm}^{-1}$  outra banda referente à Ve. Em  $1030\text{ cm}^{-1}$  nota-se uma banda intensa e bem definida possivelmente referente a Mt, cujos picos não foram detectados no difratograma de DRX, a molécula de Gb, Cau, Ha também apresentam vibração nessa região. Em  $915\text{ cm}^{-1}$  novamente a Cau e Mt, juntamente com Qz. De  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $745\text{ cm}^{-1}$ , Cau, Qz, Mt, Ha, Gt, em  $670\text{ cm}^{-1}$  Cau, Ha, Gt, Qz, Gb. A He, Cau, Mt, Ha, ainda aparecem em  $535\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$ . A Gb foi identificada também em  $535\text{ cm}^{-1}$  e  $425\text{ cm}^{-1}$ . A Gt em  $470\text{ cm}^{-1}$  e em  $535\text{ cm}^{-1}$  nota-se o único sinal de Mag e em  $425\text{ cm}^{-1}$  o único sinal do Rt. Todas as bandas de vibração identificadas estão de acordo com Gonçalves (2008a). Os minerais identificados por FTIR e DRX, são compostos por Fe, Si, Al e Ti, metais identificados pela FRXED.



Esta mesma amostra, PD 0-5, foi calcinada a 350°C, para a eliminação do mineral Gb, permitindo a certeza de alguns sinais referentes a esse mineral. A figura 5.7 mostra a comparação entre a amostra PD 0-5 calcinada e não calcinada.



Analisando a figura 5.7, em vermelho observa-se a região de  $3695\text{ cm}^{-1}$  a  $3620\text{ cm}^{-1}$  que pertence ao grupo caulim, onde identificou-se a presença de Cau e Ha, essa região não foi afetada pelo aumento da temperatura, indicando a ausência de Gb. De  $3529\text{ cm}^{-1}$  a  $3374\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, ocorre um alargamento da banda de vibração, desaparecendo os picos referentes à Gb. Em  $1030\text{ cm}^{-1}$ , o sinal indicado por Cau, Ha, Gb e Mt permaneceu após a calcinação, desta forma, eliminou-se a possibilidade de haver Gb nesse número de onda. A região de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  foi afetada pela temperatura, surgindo uma banda alargada e mal definida, indicando a presença de Gb. Em  $535\text{ cm}^{-1}$  e  $425\text{ cm}^{-1}$ , os sinais permaneceram após a calcinação, indicando a ausência de Gb. Os sinais de Ve em

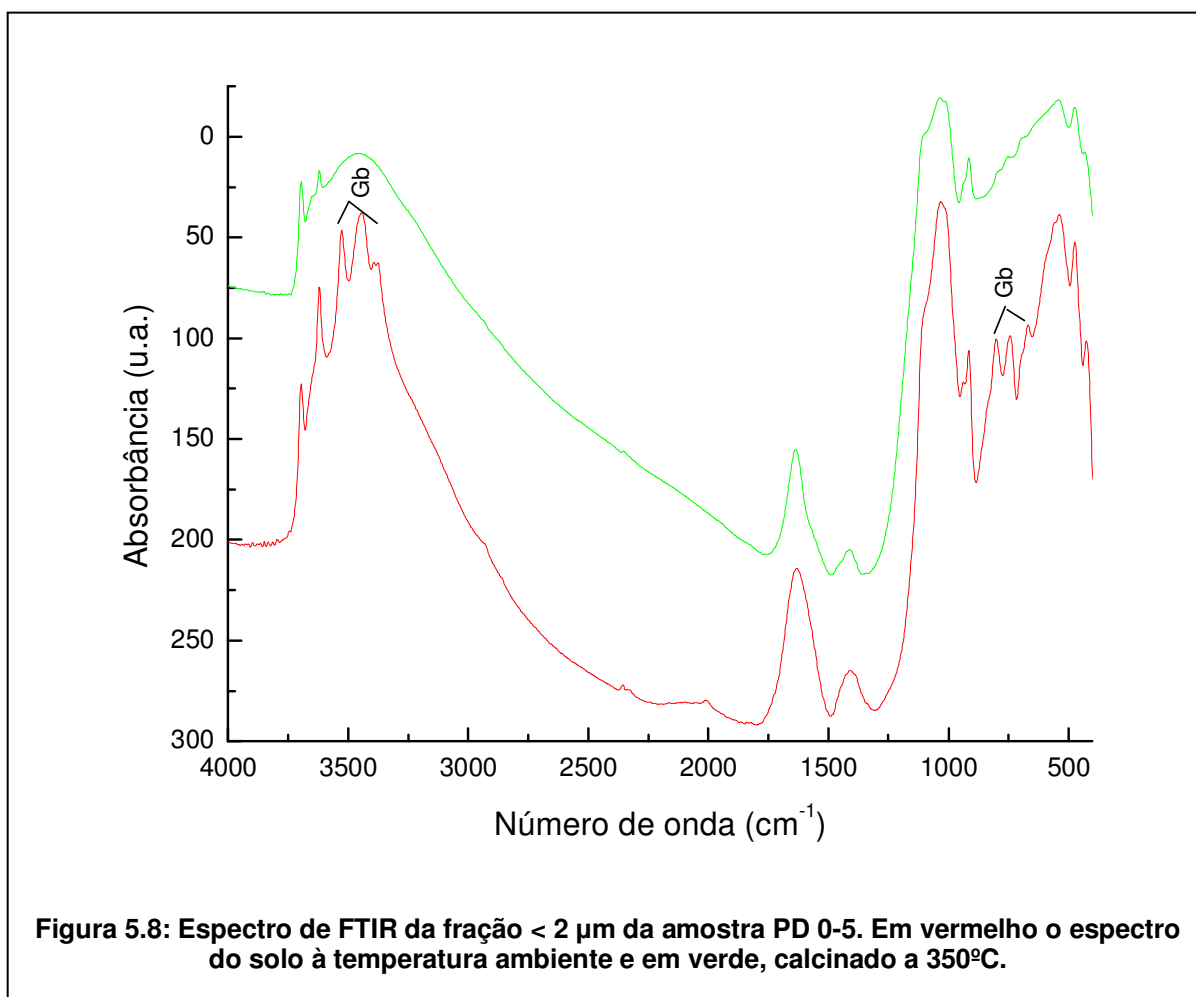
1380  $\text{cm}^{-1}$  e Rt em 425  $\text{cm}^{-1}$  foram exclusivos desses minerais, corroborando com Gonçalves (2008a).

Através da técnica de FTIR, identificou-se os seguintes minerais: caulinita (Cau), haloisita (Ha), gibbsita (Gb), goethita (Gt), vermiculita (Ve), montmorilonita (Mt), quartzo (Qz), magnetita (Mag), rutilo (Rt). O sinal de Mag apareceu em aproximadamente 535  $\text{cm}^{-1}$ , juntamente com outros minerais sobrepostos. A Mt, apareceu nos espectros de FTIR, mas não foi detectada por DRX, em contrapartida, o An, que foi identificado por DRX, aparece apenas como um ombro muito sutil nesta amostra de solo na região de 690  $\text{cm}^{-1}$ .

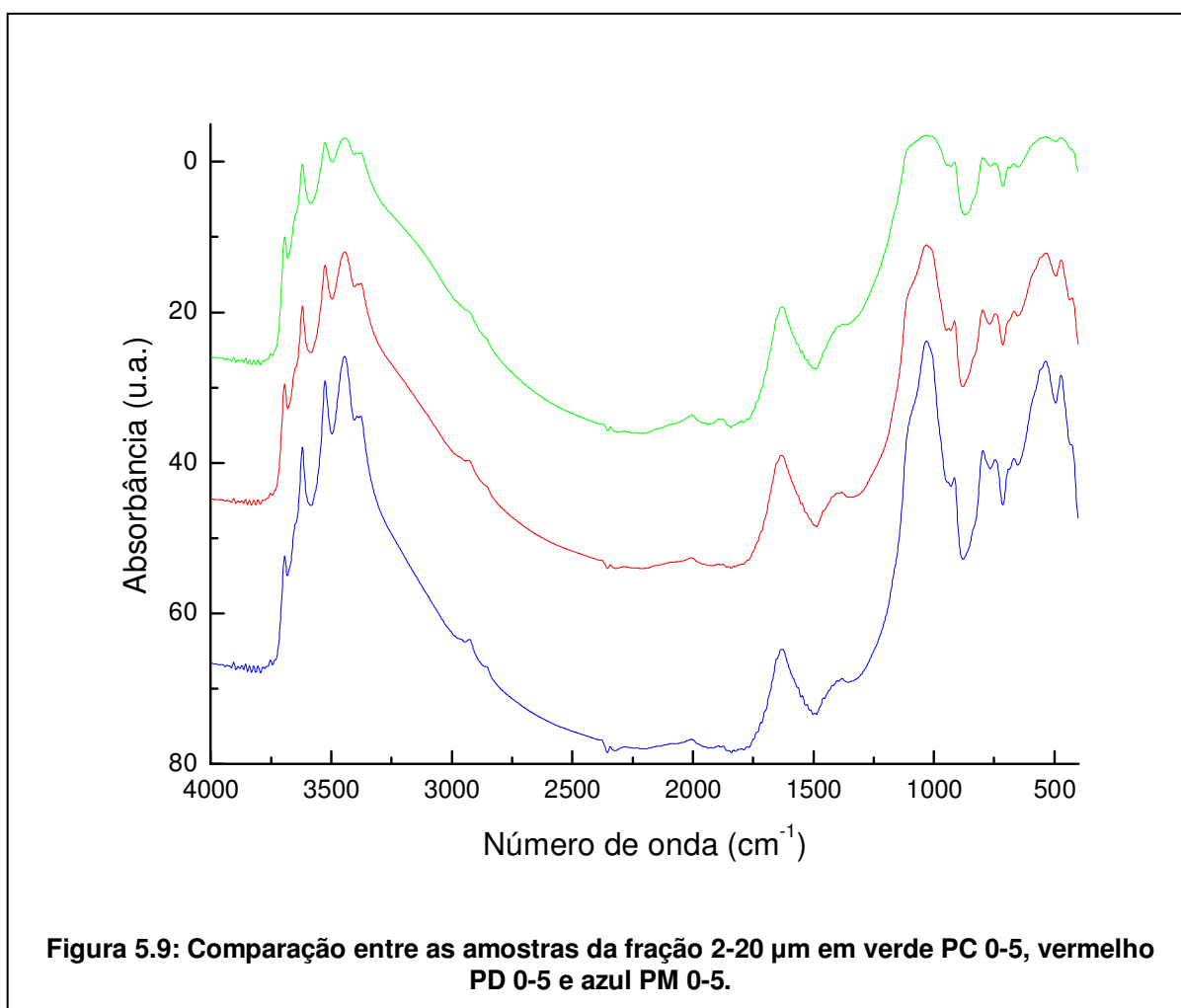
### 5.5.2 FTIR solo fracionado

Para as frações do solo (< 2  $\mu\text{m}$ ; 2-20  $\mu\text{m}$ ; 20-53  $\mu\text{m}$  e 53-1000  $\mu\text{m}$ ), calcinou-se a 350°C, a amostra da fração < 2  $\mu\text{m}$ , PD 0-5, que está ilustrada na figura 5.8. Percebe-se pela figura que os sinais referentes às bandas de vibração dos minerais coincidem entre a amostra de solo inteiro e sua fração < 2  $\mu\text{m}$ . Como ocorrido para o solo inteiro, na fração < 2  $\mu\text{m}$ , através da figura 5.8, observa-se a eliminação das bandas de vibração de 3525  $\text{cm}^{-1}$  a 3375  $\text{cm}^{-1}$  e de 800  $\text{cm}^{-1}$  a 670  $\text{cm}^{-1}$ , provavelmente referentes à gibbsita (Gb).

Os espectros do solo inteiro e da fração < 2  $\mu\text{m}$  são semelhantes entre os mesmos sistemas de manejo, porém em todas as amostras da fração < 2  $\mu\text{m}$ , não fica evidente o sinal de Rt, Qz e An em 694  $\text{cm}^{-1}$ , sinal que aparece na maioria das amostras de solo inteiro. Em relação à profundidade, também não há diferença entre os espectros da fração < 2  $\mu\text{m}$ .



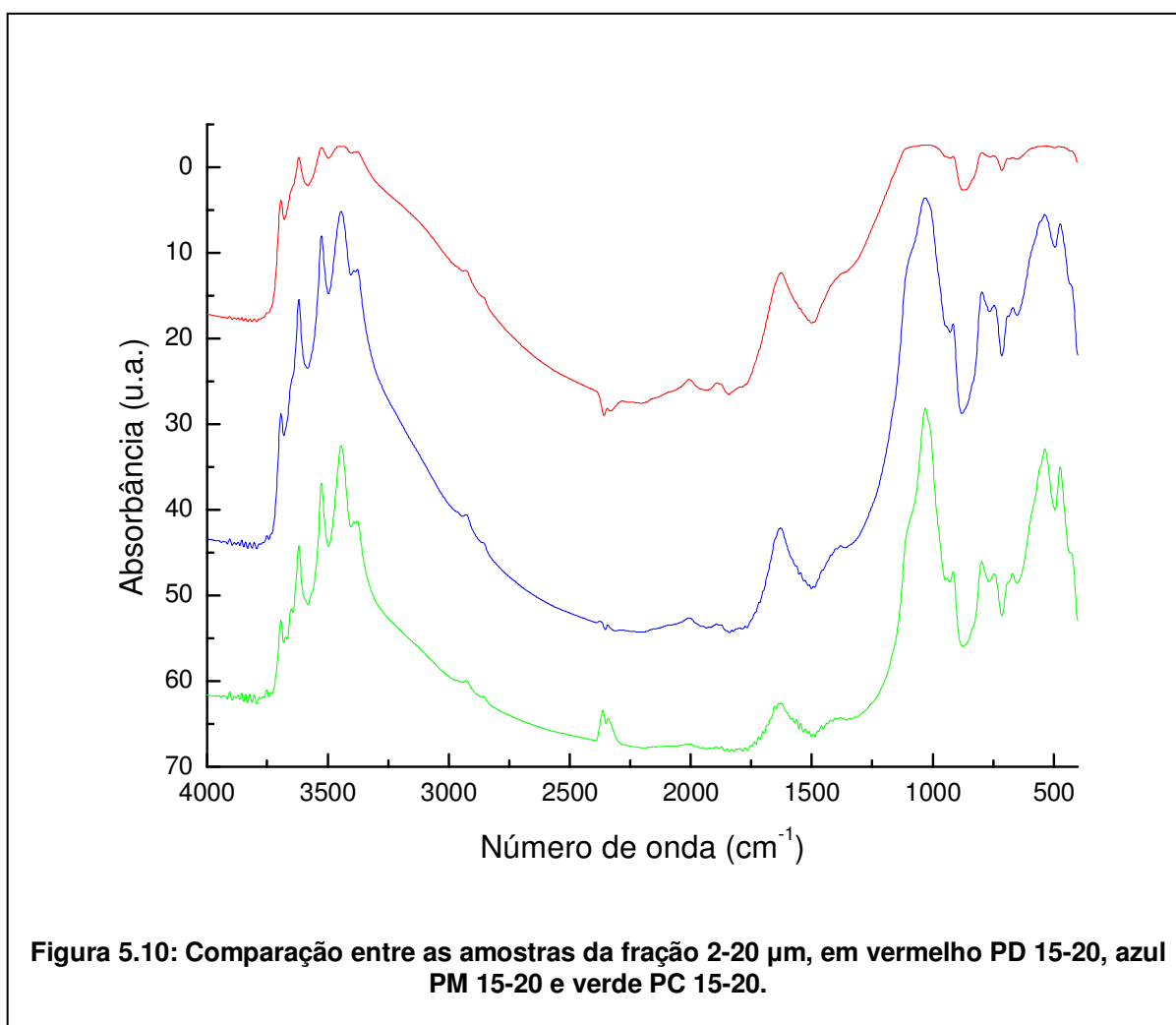
Os gráficos da fração  $2\text{-}20 \mu\text{m}$  de todas as amostras foram semelhantes aos da fração  $< 2 \mu\text{m}$ . Assim, os sinais em  $695 \text{ cm}^{-1}$  (Rt, Qz e An) não aparecem nos gráficos da fração  $2\text{-}20 \mu\text{m}$ , exceto nas amostras PC 0-5 e PD 15-20, onde o pico aparece com baixa intensidade e pouco definido. O sinal em  $425 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao Rt, aparece como um ombro mal definido nesta fração e nas amostras PC 0-5, PM 0-5, PM 10-15 e PM 15-20 este sinal fica ainda menos evidente. A figura 5.9 mostra os espectros da fração  $2\text{-}20 \mu\text{m}$  na profundidade 0-5 cm para todos os sistemas de manejo.



Há uma grande semelhança entre os espectros da figura 5.9, exceto pelo fato de que o gráfico da amostra PC 0-5 está menos definido em comparação com os demais.

Abaixo estão ilustrados, através da figura 5.10, os espectros das amostras PD, PC e PM na profundidade 15-20 cm da fração 2-20  $\mu\text{m}$ .

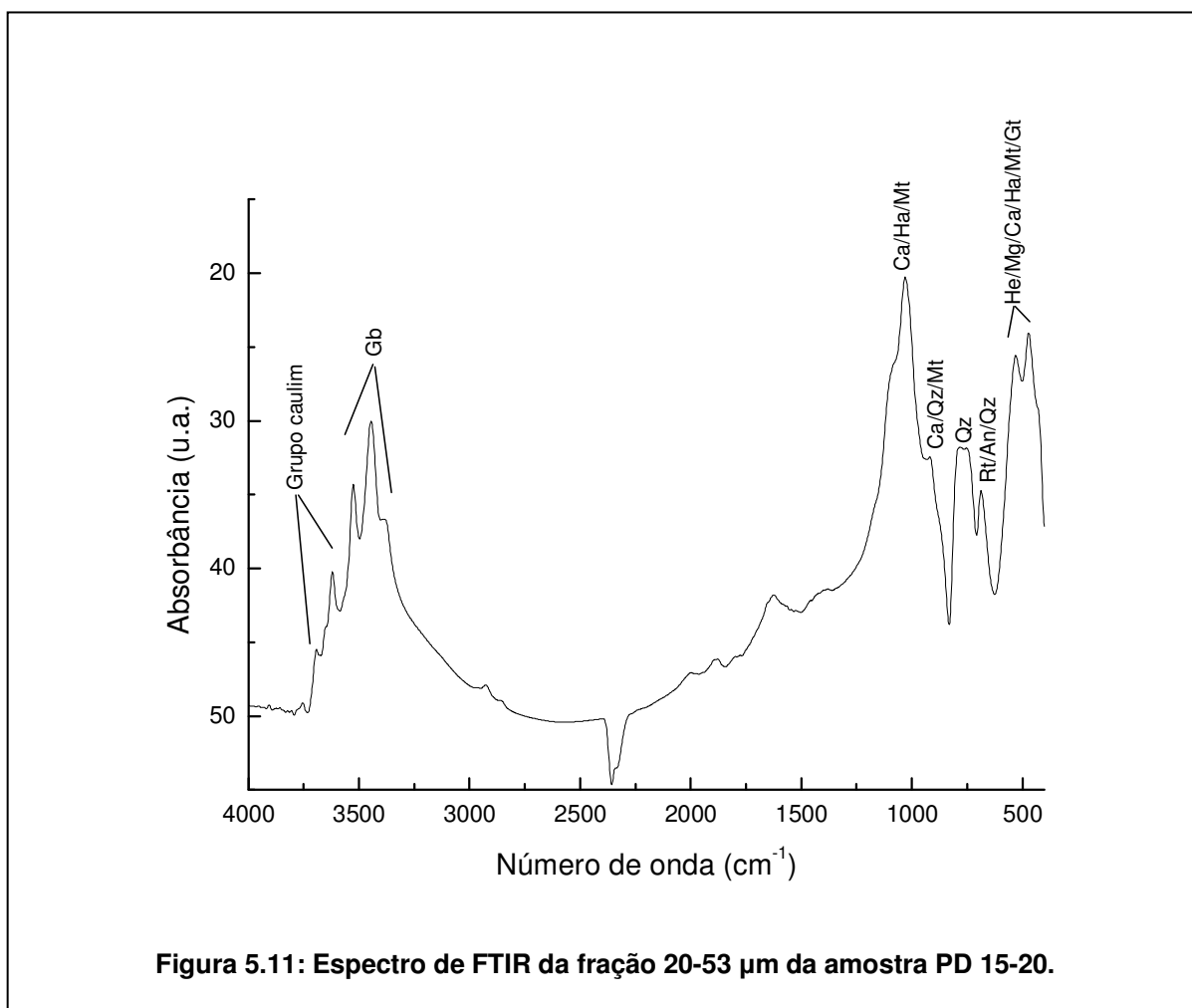




Neste caso, observa-se através da figura 5.10, que a amostra PD 15-20 originou um gráfico menos definido que as amostras PC e PM 15-20, tanto que os sinais em  $695\text{ cm}^{-1}$  e  $425\text{ cm}^{-1}$  estão sobrepostos e mal definidos, dificultando a identificação dos sinais.

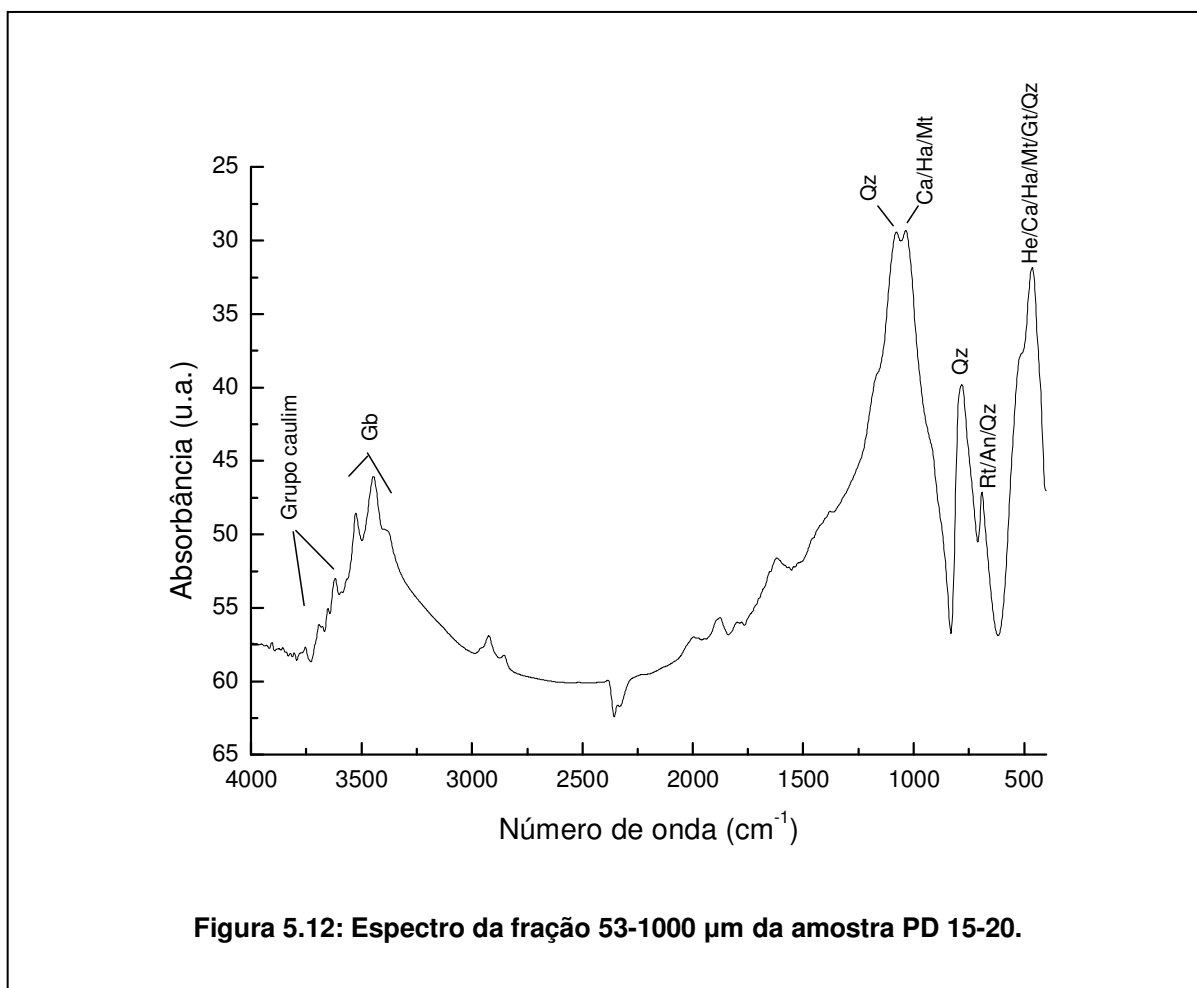
Os espectros das frações 20-53  $\mu\text{m}$  e 53-1000  $\mu\text{m}$  são semelhantes entre si, sendo que os originados da fração 53-1000  $\mu\text{m}$  são mais definidos e a intensidade da região de vibração entre  $3700\text{ cm}^{-1}$  e  $3380\text{ cm}^{-1}$  é bem menos intensa. Percebe-se ainda que nestas frações os picos referentes à Gb na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  são substituídos por um pico apenas, bem definido com número de onda de aproximadamente  $780\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente Qz. Nas amostras das frações 20-53  $\mu\text{m}$

e 53-1000  $\mu\text{m}$ , o sinal referente ao Qz, Rt e An, na região de 694  $\text{cm}^{-1}$  podem ser identificados por um pico bem definido. Já o sinal de Ve em 1380  $\text{cm}^{-1}$  e Rt em 425  $\text{cm}^{-1}$  desaparecem em algumas amostras nestas frações. As figuras 5.11 e 5.12 ilustram espectros da fração 20-53  $\mu\text{m}$  e 53-1000  $\mu\text{m}$  respectivamente.



Como pode ser observado, na figura 5.11, o sinal referente ao Rt, Na e Qz em 695  $\text{cm}^{-1}$  é mais definido e intenso, porém os sinais de Ve e Rt nas regiões mostradas acima não são perceptíveis.

Os espectros das profundidades mais superficiais se assemelham mais com a fração silte, porém com maior definição dos picos.



Na figura 5.12, percebe-se que o pico mais intenso do espectro na região de 1030  $\text{cm}^{-1}$ , divide-se em dois, aparecendo, apenas nesta amostra, um pico na região de 1080  $\text{cm}^{-1}$ , podendo ser referente ao Qz. A intensidade dos picos na região do grupo caulim é muito inferior à intensidade nas outras frações, por se tratar de uma fração areia, apresenta pouco da fração argila. Os resultados apresentados estão de acordo com Prado, 2002.

Os demais espectros das frações < 2, 2-20, 20-53 e 53-1000  $\mu\text{m}$  podem ser observados no Anexo B.

## 5.6 FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER (FIL)

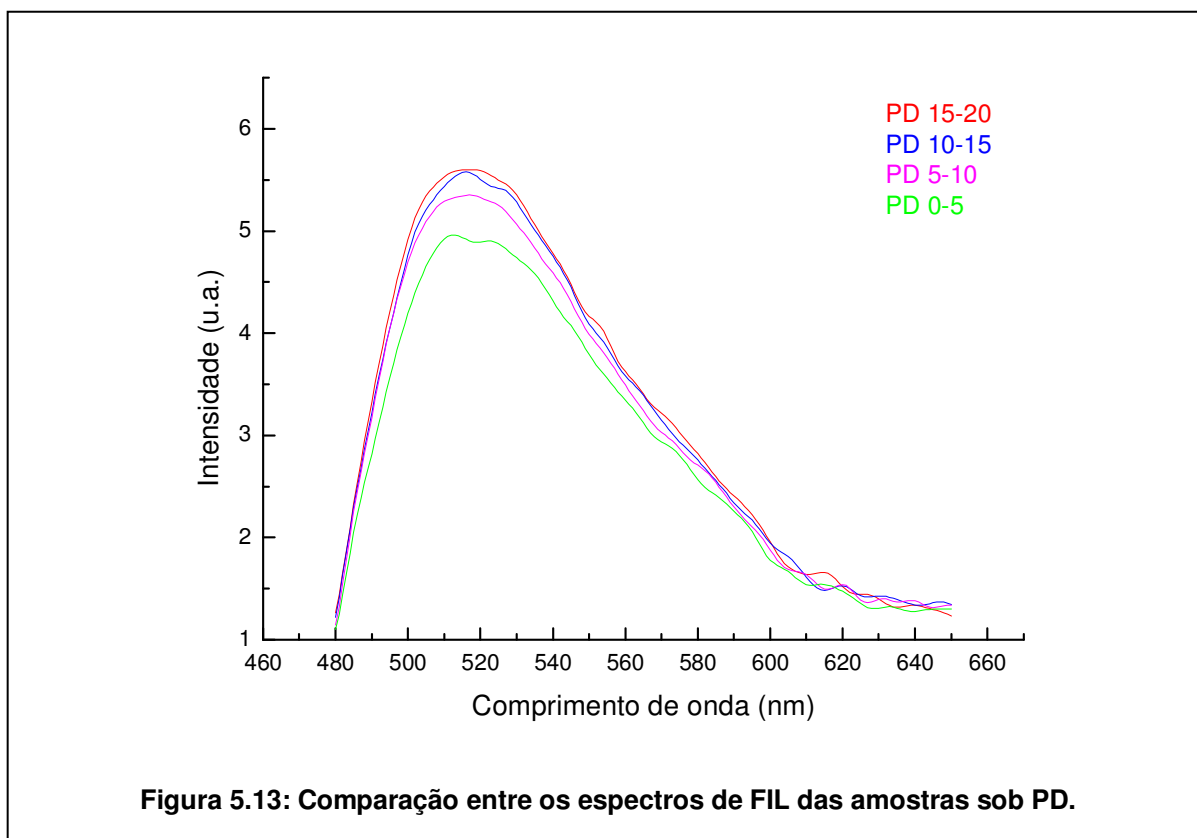
Os resultados das medidas de espectroscopia FIL nos proporcionaram uma avaliação do grau de humificação da MOS. A partir dos espectros obtidos, pode-se determinar a área sobre a curva de fluorescência (ACV) para cada amostra e em seguida divide-se pelo teor de C total, o resultado foi o  $H_{FIL}$ , o grau de humificação (MILORI et al., 2006). Todos os valores determinados são comparativos entre os sistemas de manejo, profundidade e frações do solo. Analisou-se pela espectroscopia FIL as amostras de solo inteiro e suas frações. Os gráficos não apresentados nesta discussão podem ser observados no Anexo C.

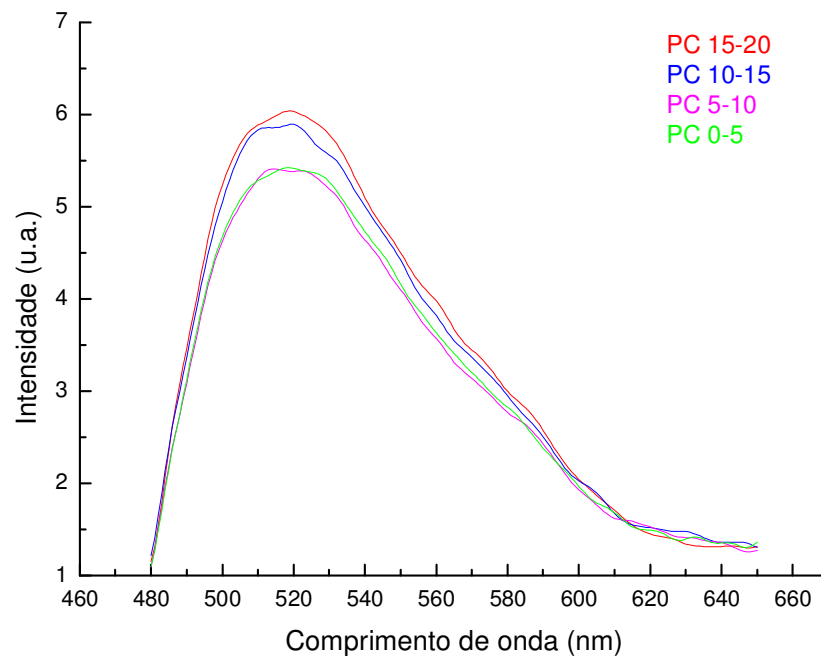
### 5.6.1 FIL solo inteiro

As 12 amostras de solo inteiro foram submetidas à FIL, nas figuras 5.13, 5.14 e 5.15 estão representados os gráficos da curva de fluorescência de todas as profundidades analisadas do PD, PC e PM, respectivamente. Observa-se uma maior intensidade da curva de fluorescência nas amostras de maior profundidade em todos os casos. Segundo Milori et al. (2006) a curva de fluorescência está diretamente relacionada com a concentração de C, porém o C a que se refere faz parte apenas de estruturas rígidas, como anéis aromáticos e grupos quinona.

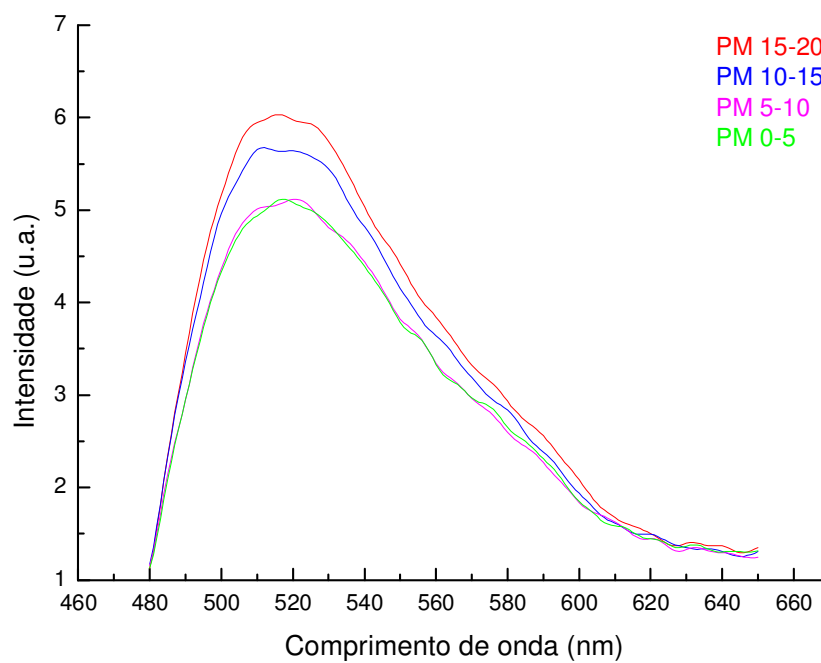
Observa-se apenas uma banda larga com comprimento de onda máximo em 520 nm em média. Apenas este tipo de C é detectado pela espectroscopia FIL. A intensidade da curva de fluorescência está relacionada com a quantidade de C aromáticos presentes nas amostras, quanto maior a intensidade maior a concentração e, portanto, mais humificada será a MOS (Milori et al., 2002). Favoretto (2007) encontraram maiores diferenças de intensidade da curva de fluorescência entre sistemas de manejo e profundidades, aqui a diferença não foi tão acentuada

provavelmente pela proximidade entre as profundidades. Percebeu-se ainda que entre a profundidade 0-5 e 5-10 cm a diferença de intensidade é quase nula no PC e PM, já no PD a diferença entre a profundidade 0-5 cm e as demais é maior em comparação aos outros sistemas de manejo.



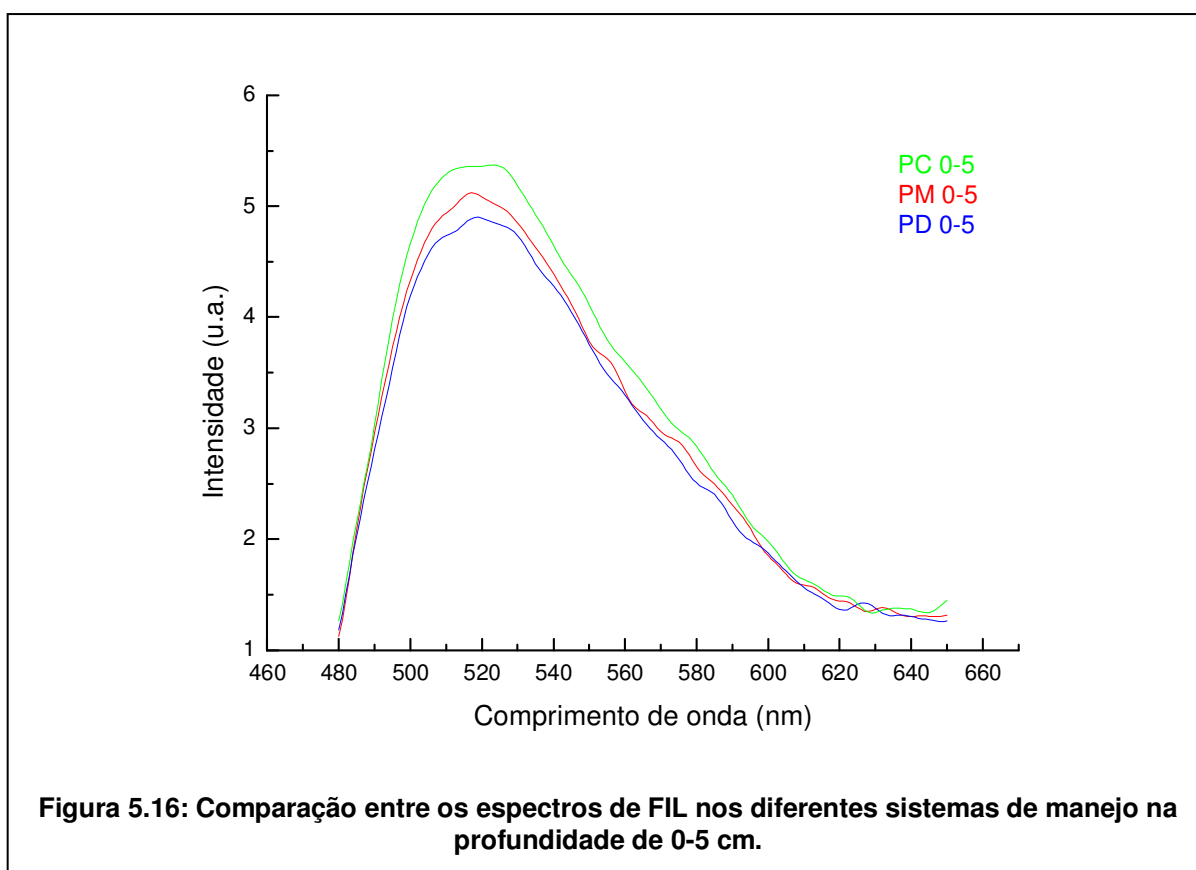


**Figura 5.14: Comparação entre os espectros de FIL das profundidades das amostras sob PC.**



**Figura 5.15: Comparação entre os espectros de FIL das profundidades das amostras sob PM.**

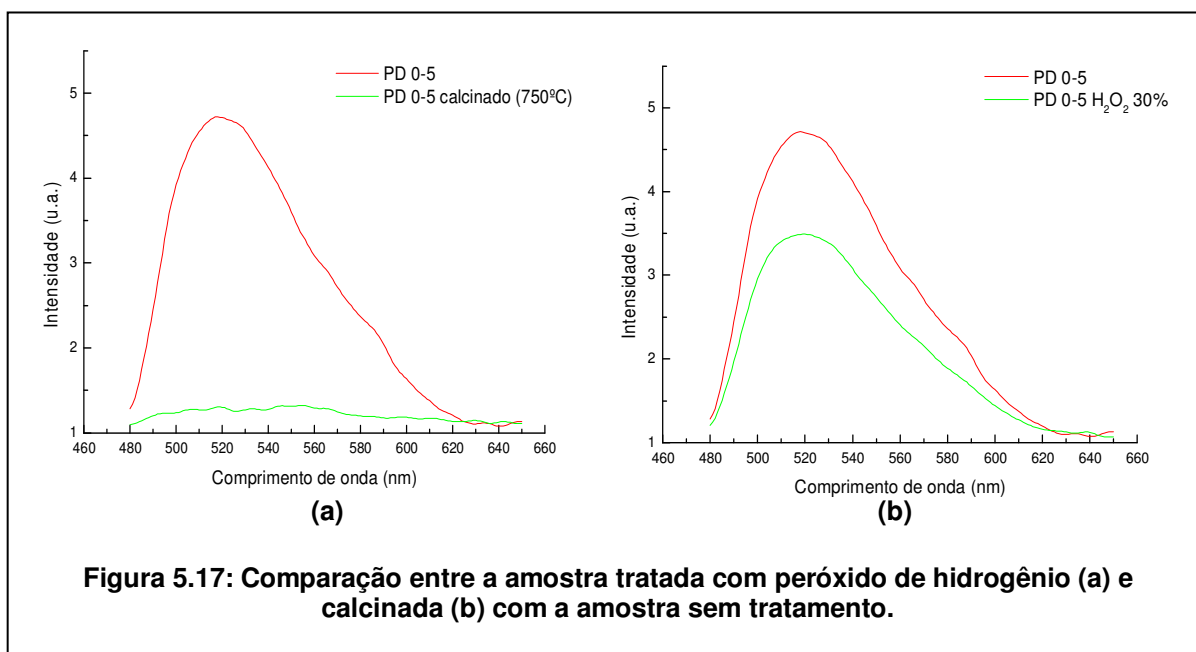
A figura 5.16 mostra a comparação entre as intensidades de fluorescência nos sistemas de manejo na profundidade 0-5 cm. Pode-se perceber que mesmo pequena, há uma diferença na intensidade de acordo com o sistema de manejo, sendo que esta é menor sob PD, concordando com o resultado de Favoretto et al. (2008) onde a intensidade das amostras sob PD foram sempre inferiores às demais.



González-Pérez et al. (2007) investigaram o grau de humificação de amostras de solo inteiro através do índice  $H_{FIL}$ , determinaram boas correlações entre o grau de humificação do solo inteiro e de seus ácidos húmicos.

Na figura 5.17a percebe-se uma curva acentuada de fluorescência e outra menos intensa proveniente da amostra tratada com peróxido de hidrogênio e na figura 5.17b a amostra foi calcinada a  $750^{\circ}\text{C}$ , demonstrando a eliminação completa da MOS e comprovando que a banda observada é realmente referente ao C

aromático (MILORI et al., 2006; FAVORETTO et al., 2008; GONZÁLEZ-PÉREZ et al. 2006 e 2007).



Na figura 5.17a, a diminuição da intensidade da curva apenas, deve-se ao fato da quantidade de peróxido de hidrogênio e o tempo de reação terem sido insuficientes para a decomposição completa da MOS.

A tabela 5.6 traz o índice de humificação, calculado a partir da fórmula proposta por Milori; Martin-Neto e Bayer (2002) e Milori et al. (2006), onde  $H_{FIL} = ACF/C_T$ , ou seja, o índice de humificação é igual à razão entre a área da curva de fluorescência e o carbono total.



Tabela 5.6: Índice de humificação das amostras de solo inteiro.

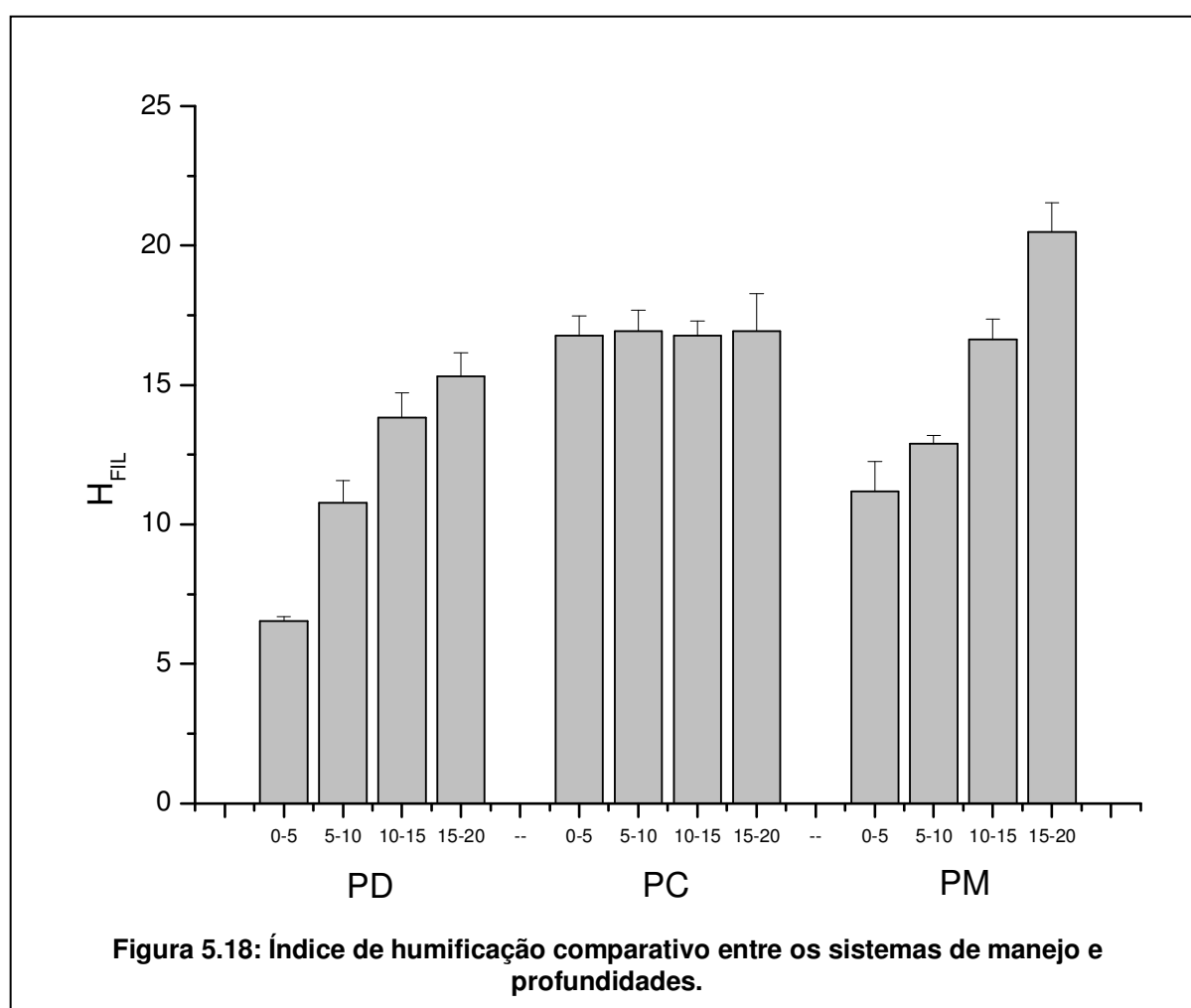
AMOSTRA	H <sub>FIL</sub> (u.a.)*
PD 0-5	6,57
PD 5-10	10,70
PD 10-15	13,91
PD 15-20	15,29
PC 0-5	16,86
PC 5-10	16,85
PC 10-15	16,93
PC 15-20	17,10
PM 0-5	11,43
PM 5-10	12,97
PM 10-15	16,54
PM 15-20	20,40

\* Unidade arbitrária.

Analisando a tabela 5.6 e levando em consideração que quanto maior o índice H<sub>FIL</sub>, mais humificada é a amostra (MILORI; MARTIN-NETO; BAYER, 2002; MILORI et al., 2006), percebe-se que, para o solo inteiro, no geral a amostra mais humificada é a PM 15-20 e a menos humificada é a PD 0-5. Comparando as amostras apenas na camada 0-5 cm, a amostra mais humificada é a PC 0-5, seguida pela PM 0-5 e PD 0-5, nesta ordem. Para os sistemas de manejo PD e PM, ocorre um aumento gradual do grau de humificação conforme a profundidade aumenta, o mesmo não é observado nas amostras sob PC, onde há uma uniformidade entre os valores nas diferentes profundidades. Tanto em PD quanto em PM a diferença de humificação entre a camada mais superficial (0-5 cm) e a mais profunda (15-20) é bastante expressiva. Estes resultados são coerentes com a literatura (MILORI et al., 2006; GONZÁLEZ-PÉREZ et al. 2007) onde amostras preparadas sob PD apresentam teores mais elevados de C (tabela 5.1) e menores índices de humificação, indicando que o C está disponível como nutriente para as plantas. Corrobora também com Favoretto (2007) que determinou o grau de humificação de amostras de Latossolo (LVd) inteiro e suas frações através da FIL, utilizando apenas profundidades diferentes: 0-20, 20-40, 40-60 cm, sendo que os resultados mostrados anteriormente

se aproximam mais com os resultados de Favoretto (2007) para as amostras de 0-20 cm.

Na figura 5.18 percebe-se a diferença entre os sistemas de manejo e profundidades em relação ao grau de humificação da MOS, indicado pelo índice  $H_{FIL}$ . Como foi discutido anteriormente, que para PD e PM o aumento do grau de humificação ocorre gradualmente conforme a profundidade aumenta e em PC os valores ficam próximos, sendo a diferença pouco ou nada relevante.



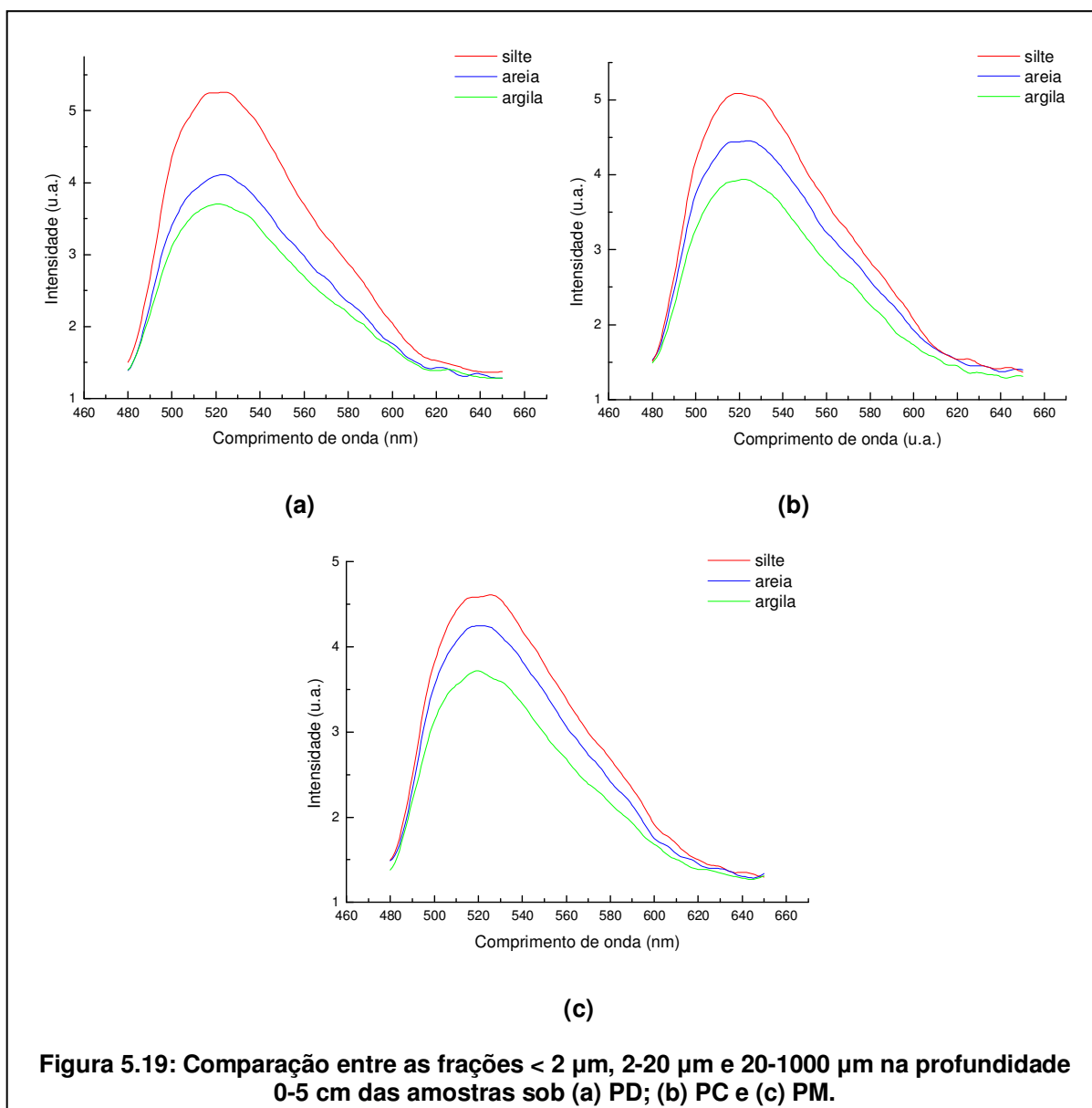
Os resultados do índice de humificação são coerentes com os resultados de C, onde para o PD obtemos as maiores taxas de C e os menores índices de

humificação, em contrapartida para o PC apresentou os menores teores de C e os maiores valores para o grau de humificação em comparação com PD. Bayer et al. (2002b) também encontraram maior humificação em amostras de solo preparadas sob PC, bem como menores teores de C e N em comparação com o mesmo solo sob PD. Esta humificação foi caracterizada a partir da concentração de radicais livres semiquinona, quanto maior a concentração destas substâncias maior o grau de humificação, isto indica uma quantidade superior de C aromáticos ou em estado de decomposição mais estável. Atribuíram este resultado ao incremento e acumulação de resíduos vegetais na superfície do solo sob PD, além disso, afirmaram que a qualidade da MOS aumenta conforme o tipo de preparo do solo. Como visto em seções anteriores, o PD favorece o acúmulo de MOS, principalmente na superfície e isto aumenta a estabilidade de agregados, diminui processos erosivos e disponibiliza maior quantidade de nutrientes às plantas, além do que o maior aporte de MOS leve causa uma diluição da MOS mais humificada e através da proteção física por agregação as estruturas mais lábeis são preservadas (MENDES et al., 2003; FAVORETTO et al., 2008). Fica evidente, através dos resultados apresentados, que o tipo de manejo adotado influencia as propriedades do solo, aumentando ou diminuindo a sua qualidade.

### **5.6.2 FIL solo fracionado**

Mostraremos os resultados obtidos para as frações do solo analisadas: argila (< 2  $\mu\text{m}$ ), silte (2-20  $\mu\text{m}$ ) e areia (20-1000  $\mu\text{m}$ ). A figura 5.19 a, b, c mostra os espectros de FIL obtidos para as amostras sob PD, PC e PM, respectivamente, na profundidade 0-5 cm. Os demais espectros poderão ser vistos no anexo.

Percebe-se através dos espectros da figura 5.19, apenas uma banda larga com pico máximo em 520 nm em média, assim como para o solo inteiro. Nas frações também a intensidade da curva de fluorescência indica a presença de estruturas moleculares ricas em fluoróforos de estruturas complexas, como anéis aromáticos condensados e/ou substituídos, grupos quinona e sistemas cíclicos (FAVORETTO et al., 2008), quanto maior a intensidade da curva, maior a concentração. Em todos os casos exemplificados na figura 5.19, a fração 2-20  $\mu\text{m}$  apresenta maior curva de fluorescência, seguida pela fração 20-1000  $\mu\text{m}$  e < 2  $\mu\text{m}$ , nesta ordem, o mesmo é observado para as outras profundidades.



A tabela 5.7 traz os resultados para o índice de humificação das frações do solo, calculado da mesma forma descrita para o solo inteiro. Percebe-se para a fração  $< 2 \mu\text{m}$  maior humificação na amostra PC 10-15 e menor na PD 0-5, assim como no solo inteiro, na fração  $< 2 \mu\text{m}$  o PC também demonstra uniformidade dos valores entre as diferentes profundidades, enquanto para o PD e PM a diferença entre a camada 0-5 e 15-20 cm é expressiva. Para a fração 2-20  $\mu\text{m}$ , a amostra mais humificada é a PM 15-20 e a menos humificada é a PD 0-5, fato igualmente observado na fração 20-1000  $\mu\text{m}$ . Tanto na fração 2-20  $\mu\text{m}$  como na fração 20-1000  $\mu\text{m}$ , a humificação cresce gradualmente com a profundidade nas amostras sob PD e PM, no PC isso não ocorre e a exemplo do ocorrido no solo inteiro, observa-se uma uniformidade da humificação entre as profundidades, isto ocorre provavelmente pelo intenso revolvimento do solo, causando a quebra de agregados e a homogeneização da MOS desde a camada mais superficial até a mais profunda, ou seja, de 0-5 a 15-20 cm (FAVORETTO et al., 2008). No geral, a fração que apresentou amostras com maior grau de humificação foi a fração 20-1000  $\mu\text{m}$ , seguida pela fração 2-20  $\mu\text{m}$  e  $< 2 \mu\text{m}$ , nesta ordem. Sendo que o PD em todos os casos apresentou os índices de humificação mais baixos, principalmente na camada de 0-5 cm e o PM os mais altos na fração 20-1000  $\mu\text{m}$ .

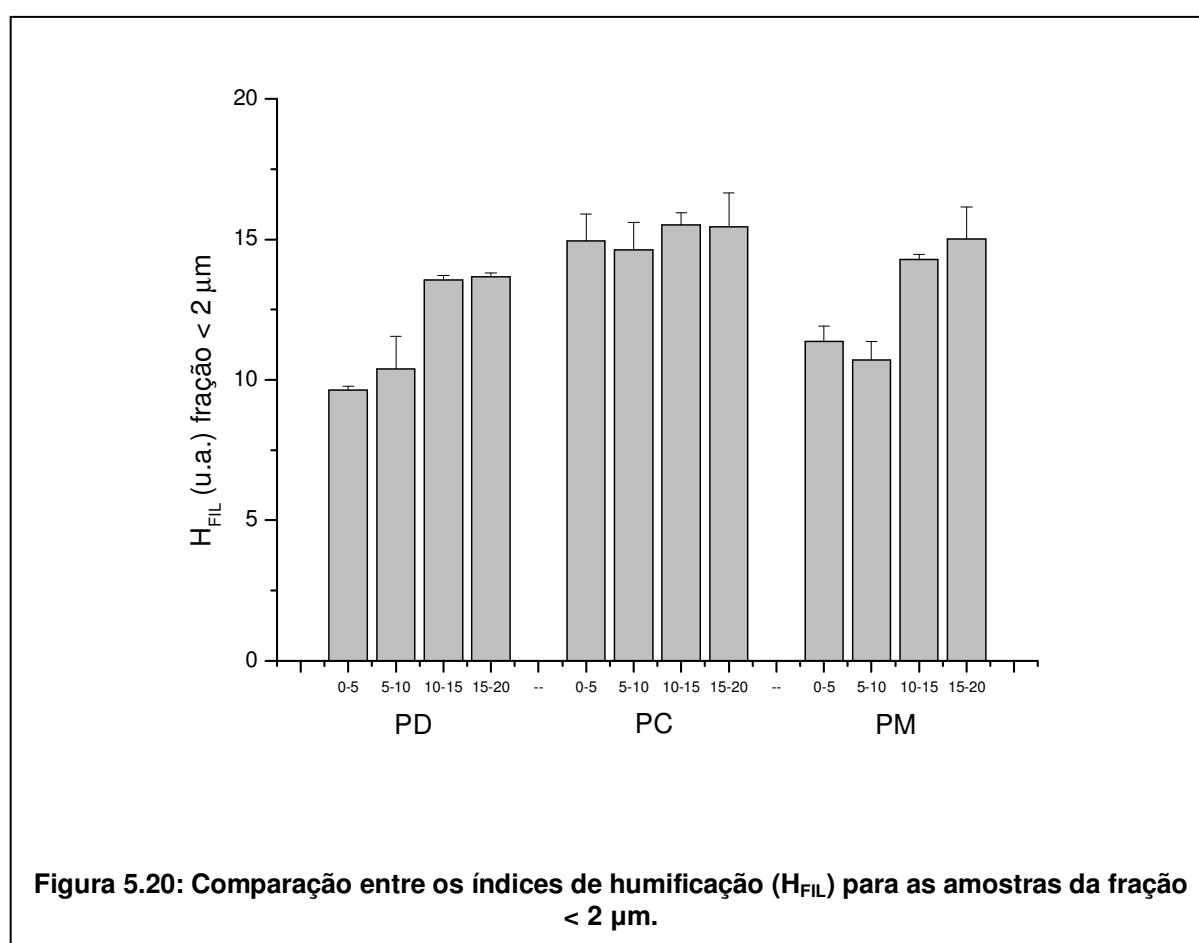
Esses resultados corroboram com Favoretto et al. (2008) que encontraram índices de humificação mais elevados nas amostras de areia fina (20-53  $\mu\text{m}$ ) e inferiores na fração  $< 2 \mu\text{m}$ . Em relação ao sistema de manejo e profundidades, também há menor humificação nas amostras preparadas sob PD e em profundidades menores.

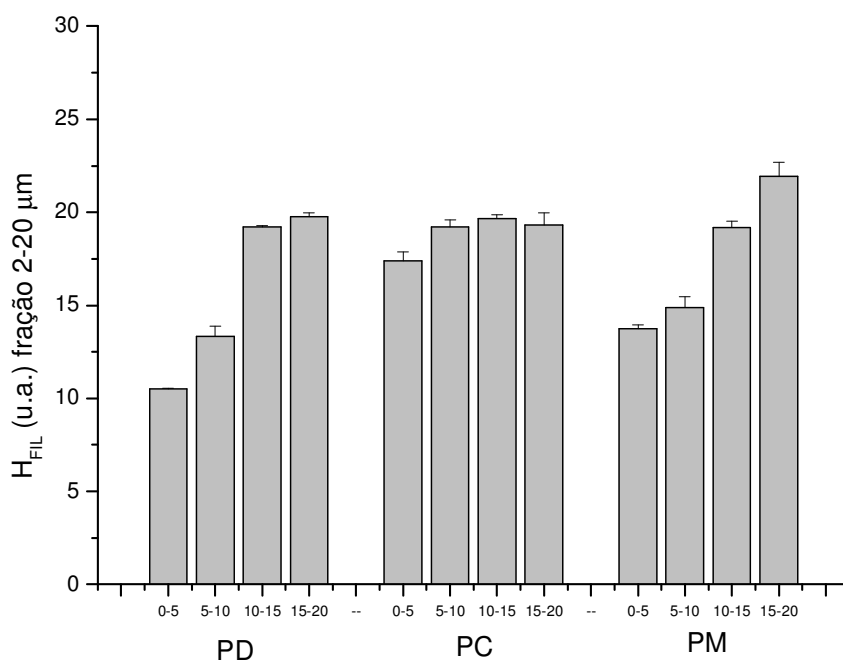
Tabela 5.7: Índice de humificação calculado para as frações do solo.

AMOSTRA	$H_{FIL}$ (u.a.)* FRAÇÕES DO SOLO		
	< 2 $\mu\text{m}$	2-20 $\mu\text{m}$	20-1000 $\mu\text{m}$
PD 0-5	9,64	10,50	14,12
PD 5-10	10,33	13,24	24,17
PD 10-15	13,51	19,20	33,15
PD 15-20	13,65	19,79	47,99
PC 0-5	14,97	17,32	38,24
PC 5-10	14,51	19,14	43,11
PC 10-15	15,49	19,63	33,16
PC 15-20	15,38	19,36	38,00
PM 0-5	11,33	13,76	17,85
PM 5-10	10,73	14,99	26,44
PM 10-15	14,28	19,16	54,68
PM 15-20	15,27	22,01	73,46

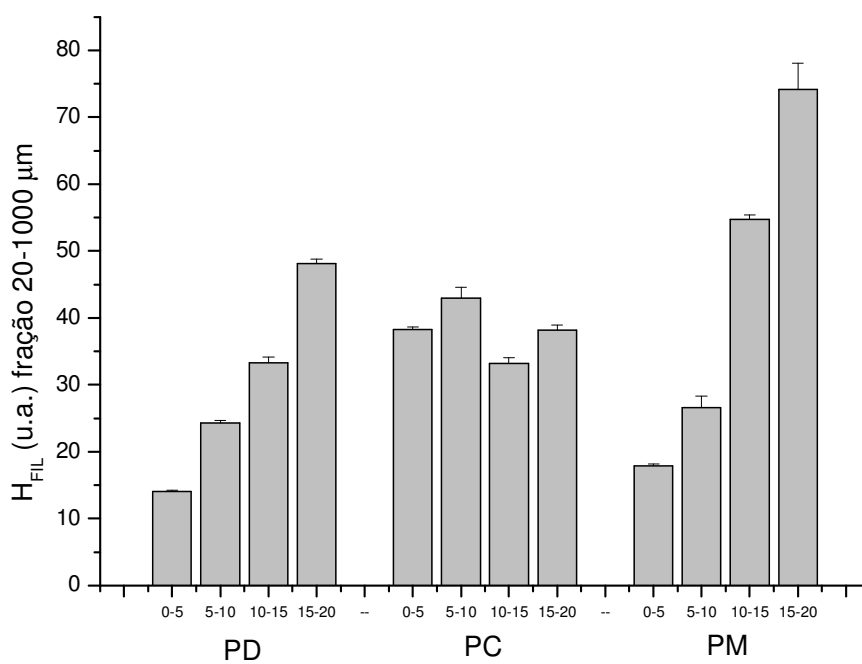
\* Unidade arbitrária.

A seguir, mostraremos a figura 5.20, 5.21 e 5.22, cada uma delas mostra um comparativo entre os índices de humificação encontrados para a fração < 2  $\mu\text{m}$ , 2-20  $\mu\text{m}$  e 20-1000  $\mu\text{m}$ , respectivamente.





**Figura 5.21: Comparação entre os índices de humificação ( $H_{FIL}$ ) para as amostras da fração 2-20  $\mu\text{m}$ .**



**Figura 5.22: Comparação entre os índices de humificação ( $H_{FIL}$ ) para as amostras da fração 20-1000  $\mu\text{m}$ .**

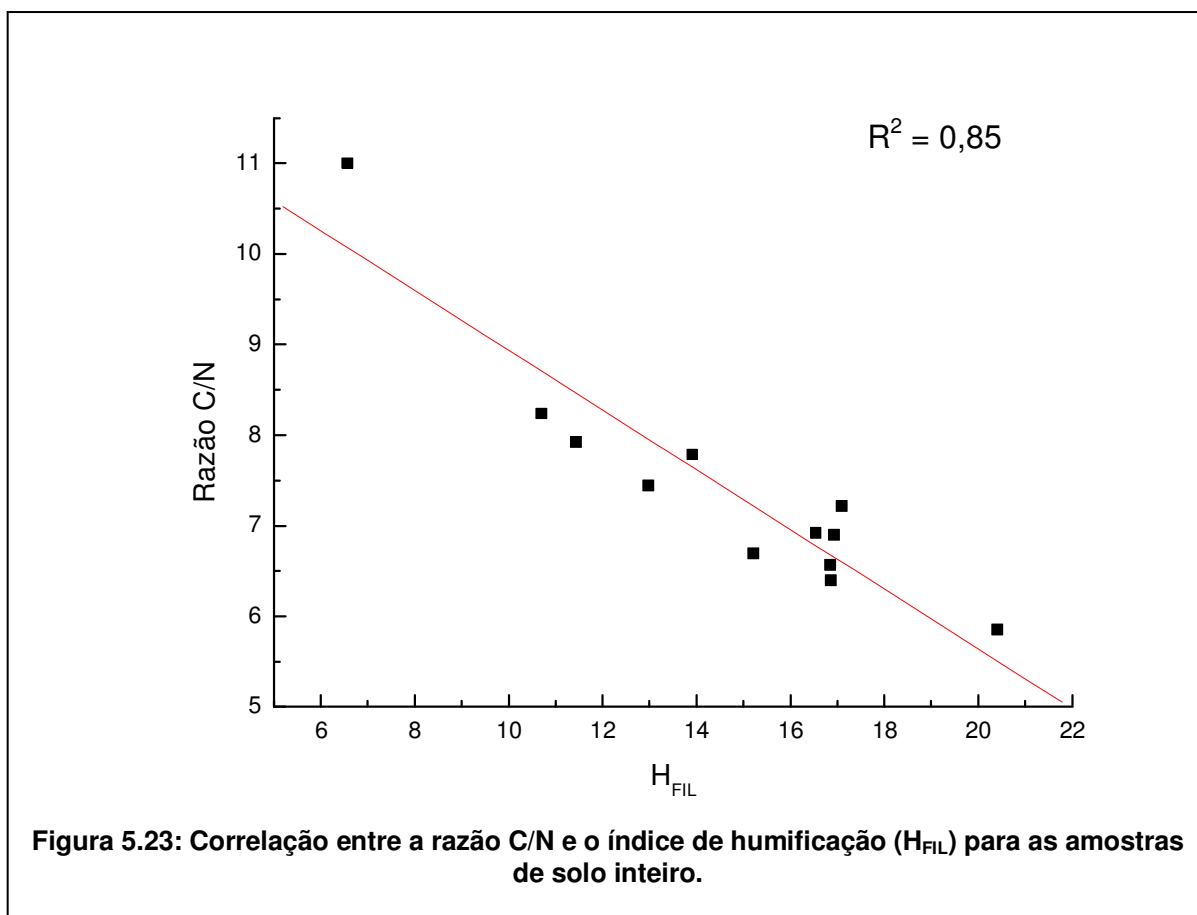
Através das figuras 5.20, 5.21 e 5.22 percebe-se claramente (observar a escala da intensidade dos gráficos) que a fração 20-1000  $\mu\text{m}$  é a mais humificada em relação às demais frações. Essa conclusão parece ser incoerente com o observado na figura 5.18 onde a fração 2-20  $\mu\text{m}$  demonstrou maior sinal de fluorescência. Isso acontece porque na fração 2-20  $\mu\text{m}$  o teor de C é superior ao encontrado na fração 20-1000  $\mu\text{m}$ , portanto, ao dividirmos a área da curva de fluorescência pelo alto teor de C da fração 2-20  $\mu\text{m}$  tem-se um resultado inferior ao da fração 20-1000  $\mu\text{m}$  que utiliza concentrações inferiores de C. Por esse motivo é muito importante calcular o índice de humificação de acordo com o teor de C, evitando assim, falsas conclusões. Gonzáles-Pérez et al. (2006) trabalhando com Latossolos tratados com lodo de esgoto, também encontraram maiores intensidades das curvas de fluorescência através da FIL da fração 2-20  $\mu\text{m}$ , bem como maior teor de C nesta fração, porém não determinou o índice de humificação  $H_{\text{FIL}}$ .

Segundo Saab e Martin-Neto (2003), a fração 2-20  $\mu\text{m}$  é mais estável que as outras, pois através da técnica de EPR determinaram uma maior estabilidade nessa fração ao estudarem Gleissolos. Esta estabilidade, segundo os autores está relacionada com a maior recalcitrância da MOS ou pela sua ligação com a fração organo-mineral. Favoretto et al. (2008) atribuem a estabilidade da MOS na fração < 2  $\mu\text{m}$  à proteção física pela fração organo-mineral e não à sua humificação.

Os resultados obtidos através da razão C/N são coerentes com os resultados de  $H_{\text{FIL}}$ . Nos dois casos há uma uniformidade dos valores de humificação nas amostras sob PC. No solo inteiro a amostra mais humificada é a PM 15-20 em ambas as análises. A amostra PM 15-20 da fração 20-1000  $\mu\text{m}$  é a mais humificada entre as frações, por apresentar o maior índice  $H_{\text{FIL}}$  e a menor razão C/N. Pode-se observar claramente a correlação inversamente proporcional entre as técnicas de



razão C/N e  $H_{FIL}$  do solo inteiro através do gráfico mostrado na figura 5.23. Assim sendo, conforme a razão C/N diminui para uma maior humificação, o índice  $H_{FIL}$  aumenta proporcionalmente. A mesma correlação foi observada para as frações e são mostradas na figura 5.24.



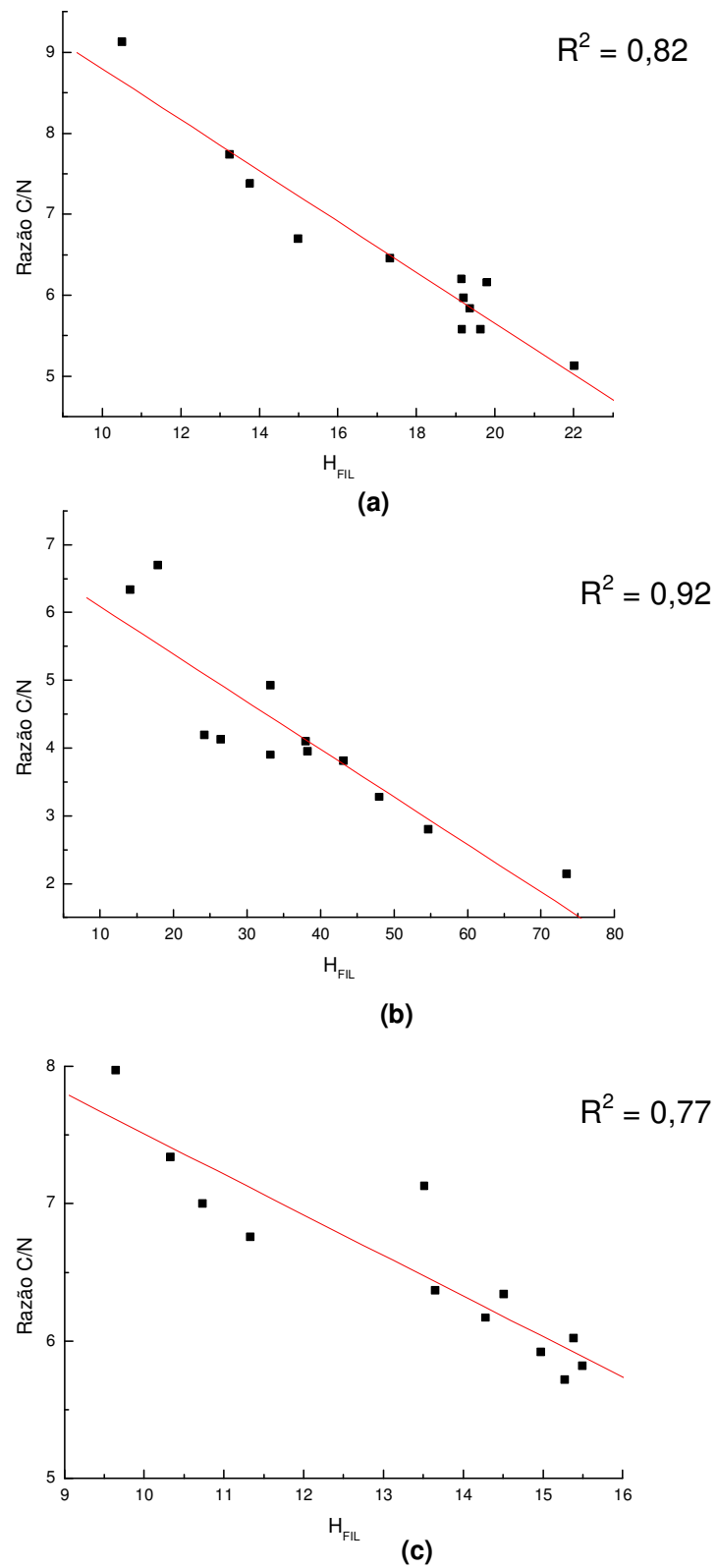


Figura 5.24 índice de humificação ( $H_{FIL}$ ) para as frações do solo. Em (a) fração  $< 2 \mu\text{m}$ ; (b)  $2-20 \mu\text{m}$  e (c)  $20-1000 \mu\text{m}$ .

## **CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS**

Através das técnicas utilizadas e dos resultados obtidos através delas, podemos destacar alguns pontos decisivos para a conclusão do trabalho.

➤ Mineralogicamente, as profundidades e sistemas de manejo provavelmente não influenciaram as características do solo. Bem como as frações que na sua maioria, obtiveram os mesmos minerais identificados por FTIR.

➤ Através de análises qualitativas por DRX e FTIR determinamos a presença de onze minerais nas amostras de solo inteiro: caulinita (Cau), haloisita (Ha), gibbsita (Gb), montmorilonita (Mt), vermiculita (Ve), anatásio (An), rutilo (Rt), magnetita (Mag), hematita (He), goethita (Gt) e quartzo (Qz).

➤ A partir da análise dos espectros de FTIR das frações do solo, identificamos os mesmos minerais, sendo que a fração  $< 2 \mu\text{m}$  foi a mais semelhante com o solo inteiro e a fração 20-1000  $\mu\text{m}$  foi a que apresentou sinais mais distintos.

➤ A FRXED foi importante para identificarmos quais metais (constituintes dos óxidos) aparecem em maior quantidade no solo estudado, sendo que o resultado obtido foi coerente com os minerais identificados qualitativamente por DRX e FTIR.

➤ Encontramos a presença de gibbsita (Gb) em todas as amostras de solo e sendo este o mineral que mais influencia a agregação do solo, observamos por FRXED a maior concentração de Al nas amostras da camada mais superficial (0-5 cm) e no sistema de manejo PD, justamente onde encontramos maior dificuldade na desagregação das partículas.

➤ A amostra (PD 0-5) por conter os maiores teores de C, apresentou-se com maior estabilidade de agregados e menor grau de humificação, estabelecido tanto pelo índice  $H_{\text{FIL}}$  quanto pela razão C/N.

➤ Entre as frações, a fração 20-1000  $\mu\text{m}$  foi a mais humificada e a  $< 2 \mu\text{m}$  a menos humificada, o que já era esperado segundo Favoretto et al. (2008).

➤ A razão C/N e o índice de humificação  $H_{FIL}$  foram inversamente proporcionais entre si, ou seja, para a razão C/N a maior humificação está nas amostras com menores razões C/N e para o  $H_{FIL}$ , a maior humificação está nas amostras com maior valor de  $H_{FIL}$ . Em todos os casos, tanto no solo inteiro, quanto nas frações, esta correlação foi verdadeira.

➤ De maneira geral podemos dizer que o PD favorece o acúmulo de matéria orgânica na superfície do solo, aumentando a estabilidade dos agregados e apresentando menores índices de humificação o que determina a disposição de nutrientes para as plantas.

Em trabalhos futuros com o intuito de identificar e quantificar a matéria orgânica humificada realizar o fracionamento químico por solubilidade e medidas de RMN<sup>13</sup>C, EPR e LIBS. Para quantificar os minerais do solo utilizar o Método de Rietveld dos difratogramas de raio X.

## REFERÊNCIAS

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e gibbsita na fração argila desferrificada de Latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 569-577, 2008.

AMADO, T. J. C. et al. Potencial de culturas de cobertura em acumular carbono e nitrogênio no solo no plantio direto e a melhoria da qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 189-197, 2001.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996, 240 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Faculdade de Agronomia, Porto Alegre, RS, 1996.

BAYER, C.; BERTOL, I. Características químicas de um cambissolo húmico afetadas por sistemas de preparo, com ênfase à matéria orgânica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 687-694, 1999.

BAYER, C.; SCHENEIDER, N.G. Plantio direto e aumento no conteúdo de matéria orgânica do solo em pequenas propriedades rurais no município de Teutônia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 165-166, 1999.

BAYER, C. et al. Effect of no-till cropping systems on soil organic matter in a Sandy Clay loam Acrisol from Southern Brazil monitored by electron spin resonance and nuclear magnetic resonance. **Soil & Tillage Research**, v. 53, p. 95-104, 2000a.

BAYER, C. et al. Interferência da fração mineral na estimativa do grau de humificação da matéria orgânica em agregados organominerais por ressonância paramagnética eletrônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 11-17, 2000b.

BAYER, C. et al. Tillage and cropping systems effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geoderma**, v. 105, p. 81-92, 2002a.

BAYER, C. et al. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil. **Plant and Soil**, v. 238, p. 133-140, 2002b.

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**, v. 27, p. 537-544, 2003.

BAYER, C. et al. Armazenamento de carbono em frações lábeis da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. **Revista Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 7, p. 677-683, jul. 2004.

BEUTLER, A. N. et al. Agregação de Latossolo Vermelho distrófico típico relacionada com o manejo na região dos cerrados no Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 129-136, 2001.

BRINATTI, A. M. **Uso de espectroscopias e difração de raios X aplicadas a caracterização mineralógica de solos**. 2001, 194 f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2001.

BROWN, G.; BRINDLEY, G. W. X-ray diffraction procedures for Clay minerals identification. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. ed. **Crystal structures of Clay minerals and their x-ray identification**. London, Mineralogical Society, 1980. cap. 5, p. 305-360. (Mineralogical Society Monograph, 5)

CANELLAS, L. P. et al. Distribuição da material orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduo de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, n.12, p. 1529-1538, dez. 2001.

CANELLAS, L. P. et al. Isolamento, purificação e métodos químicos de análise de substâncias húmicas. In: CANELLA, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química da substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes: L. P. CANELLAS, G. A. SANTOS, 2005. cap. 1. p. 13-33.

CANELLAS, L. P. et al. Estoque e qualidade da material orgânica de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 2, p. 331-340, 2007.

CARNEIRO, A. E. V.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. **Scientia Agrícola**, v. 53, n. 1, Piracicaba, jan./abr. 1996.

CARVALHO JR., I.A.; FONTES, L.E.F.; COSTA, L.M. Modificações causadas pelo uso e a formação de camadas compactadas e, ou, adensadas em um Latossolo Vermelho-Escuro textura média, na região do cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.22, n.3, p. 505-514, 1998.



CHEN, Y.; SENESI, N; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. **Soil Science Society of American Journal**, v. 41, n. 2, p. 352-358, 1977.

CHRISTENSEN, B. T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, v. 20, p. 1-19, 1992.

CIOTTA, M. N. et al. Matéria orgânica e aumento da capacidade de troca de cátions em solo com argila de atividade baixa sob plantio direto. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 33, n. 6, p. 1161-1164, nov./dez. 2003.

CLASEN, H. A. C. et al. Ácidos húmicos e fúlvicos do carvão da jazida de cadiota. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 4, n. 1, p. 35-40, jan./abr. 1998.

CONCEIÇÃO, P. C. et al. Fracionamento densimétrico com politungstato de sódio no estudo da proteção física da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 541-549, 2008.

CONTE, P.; PICCOLO, A. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 10, p. 1682-1690, 1999.

COSTA, F. S. et al. Propriedades físicas de um Latossolo Bruno afetadas pelos sistemas de plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 527-535, 2003.

COSTA, F. S. et al. Aumento de matéria orgânica num Latossolo Bruno em plantio direto. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 587-589, 2004.

COSTA, F. S. et al. Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciados por sistemas de manejo no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 323-332, 2008.

COSTA, J. B. da. **Caracterização e constituição do solo**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1979. 527 p.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978. 555 p.

CUNHA, T. J. F. et al. Fracionamento da matéria orgânica humificada em solos brasileiros. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes: L. P. CANELLAS, G. A. SANTOS, 2005. cap. 3. p. 54-80.

DIECKOW, J. et al. **Sistemas de preparo do solo e características espectrocópicas da matéria orgânica em ambientes tropicais e subtropicais brasileiros**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005, 17 f. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 12).

DIAS, B. O. **Caracterização da matéria orgânica de Latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto**. 2005, 82 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), 2005.

EMBRAPA. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999, 412 p.

FAVORETTO, C. M. **Caracterização da matéria orgânica humificada de um Latossolo Vermelho distrófico através da espectroscopia de fluorescência induzida por laser**. 2007, 96 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa (PR), 2007.

FAVORETTO, C. M. et al. Determinação da matéria orgânica de um Latossolo e de suas frações organo-minerais. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 1994-1996, 2008.

FERREIRA, J. A. et al. **Caracterização espectroscópica da matéria orgânica do solo**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2004, 3 f. (Circular Técnica, 24).

FERREIRA, M. M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudoeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 515-524, 1999.

FIALHO, L. L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 2007, 170 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2007.

GADSDEN, J. A. **Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds**. 1. ed. Butterworth, 1975. 277 p.

GASSEN, D.; GASSEN, F. **Plantio direto: o caminho do futuro**. 2. ed. Passo Fundo: Aldeia Sul Editora, 1996. 207 p.

GONÇALVES, D. **Caracterização mineralógica por difração de raios X e o método de Rietveld da fração argila de um Latossolo Vermelho distrófico em três manejos diferentes**. 2008, 176 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa (PR), 2008a.

GONÇALVES, D. et al. Mineralogia de um Latossolo Vermelho distrófico submetido a diferentes manejos por 24 anos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 1369-1377, 2008b. No prelo.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, <sup>13</sup>CNMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M. et al. Laser-induced fluorescence of organic matter from a Brazilian oxisol under sewage-sludge applications. **Science Agricola**, v. 63, n. 3, p. 269-275, 2006.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M. et al. A laser-induced fluorescence spectroscopic study of organic matter in a Brazilian Oxisol under different tillage systems. **Geoderma**, v. 138, p. 20-24, 2007.

JENKINS, R. **X-Ray: fluorescence spectrometry**. 2. ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1999, 207 p.

KLAMT, E.; MEURER, E. J. Composição da fase sólida mineral do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos da química do solo**. 1. ed. Porto Alegre: Gênese, 2000, cap. 2. p. 23-44.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.; TRAGHETTA, D. G. **Fracionamento físico da matéria orgânica do solo e caracterização por espectroscopia de EPR**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, dez. 1996, 7 f.

MARTIN-NETO, L. et al. **Ressonância magnética nuclear e eletrônica aplicadas a estudos da matéria orgânica em amostras de solos intactas e fracionadas fisicamente**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 1998, 13 f. (Boletim de Pesquisa, 07).

MARTIN-NETO, L. et al. **Dinâmica e estabilidade da matéria orgânica em área com potencial para sequestro de carbono**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005, 53 f. (Documentos, 17).

MENDES, I. C. Propriedades biológicas em agregados de um Latossolo Vermelho escuro sob plantio convencional e direto no cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 435-443, 2003.

MEURER, E. J. Introdução à ciência do solo. In: \_\_\_\_\_. **Fundamentos da química do solo**. 1. ed. Porto Alegre: Gênese, 2000, p. 11-21.

MILORI, D. M. B. P. et al. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, n. 11, p. 739-749, nov. 2002.

MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C. **Fluorescência induzida por laser para análise da matéria orgânica de solos intactos**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002, 18 f. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 03).

MILORI, D. M. B. P. et al. Organic matter study of whole soil samples using laser-induced fluorescence spectroscopy. **Soil Science Society of American Journal**, v. 70, p. 57-63, jan./fev. 2006.

MINCRYST. Disponível em:

<<http://www.database.iem.ac.ru/mincryst>>. Acesso em: 31/01/2009.

MORAES, L. M. B de. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. 2004, 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP), 2004.

NARIMOTO, K. M. **Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto**. 2006, 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Aplicada) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (SP), 2006.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810-832, 2001.

PINHEIRO, E. F. M. et al. Matéria orgânica em Latossolo Vermelho submetido a diferentes sistemas de manejo e cobertura do solo. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 9, n. 1, p. 53-56, jan./mar. 2003.

PINHEIRO, E. F. M. et al. 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**, v. 28, p. 731-737, 2004.

PRADO, T. G. do. **Espectroscopia de FTIR e Difração de Raios X em amostras fracionadas fisicamente de um Latossolo Vermelho escuro**. 2002, 50 f. OTCC (Trabalho de Conclusão do Curso de Física) – Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa (PR), 2002.

RIGAKU AMERICAS PRODUCTS. Disponível em:  
<<http://www.rigaku.com/xrf/nanohunter-show.html>>. Acesso em: 29/01/2009.

ROCHA, W. S. D. da. **Sorção de 2,4-D e diuron nos agregados organominerais de Latossolos em função dos conteúdos de matéria orgânica e de água**. 2003, 88 f. Tese (Doutorado em Agronomia em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba (SP), jun. 2003.

ROSCOE, E. R.; MACHADO, P. L. O. A. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica**. 1. ed. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste Solos, 2002, 86 p.

SÁ, M.A.C. de et al. Índice de desagregação do solo baseado em energia ultrassônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, n.3, p.525-531, 1999.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Use of the EPR technique to determine thermal stability of some humified organic substances found in soil organic-mineral fractions. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 497-498, 2003.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Studies of semiquinone free radicals by ESR in the whole soil, HA, FA and humin substances. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 1, p. 34-37, 2004.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação E4/E6: estudo de ácidos húmicos de Gleissolos por RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido utilizando a técnica CP/MAS desacoplamento defasado. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 260-263, 2007.

SAAB, S. C.; MARTIN-NETO, L. Characterization by Electron Paramagnetic Resonance of organic matter in whole soil (Gleysoil) and organic-mineral fractions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, n. 3, p. 413-417, 2008.

SALTON, J. C. et al. Agregação e estabilidade de agregados do solo em sistemas agropecuários em Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 11-21, 2008.

SCHIMIDT, F.; BUENO, M. I. M. S.; EINZNEILER, J. Determinação de alguns metais em solos por espectroscopia de Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva com modelagem por Redes Neurais. In: Congresso Brasileiro de Redes Neurais, 4, 1999, São José dos Campos. **Artigo...** São José dos Campos: ITA, 1999. p. 396-399.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 82, p. 29-30, 1993.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, n. 2, p. 115-130, fev. 1997.

SEGNINI, A. **Estrutura e estabilidade da matéria orgânica em áreas com potencial de sequestro de carbono no solo**. 2007, 127 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, (SP), 2007.

SHARMA, A.; SCHULMAN, S. G. **Introduction to Fluorescence Spectroscopy**. Canada: John Wiley & Sons, Inc., 1999, 173 p.

SILVA, I. F.; MIELNICZUK, J. Sistemas de cultivo e características do solo afetando a estabilidade de agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 311-317, 1998.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. Composição da fase sólida orgânica do solo. In: MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 1. ed. Porto Alegre: Gênese, 2000. cap. 03. p. 45-62.

SILVA, M. A. S. da. et al. Propriedades físicas e teor de carbono orgânico de um Argissolo Vermelho sob distintos sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 329-337, 2006.

SILVA, M. L. N.; CURI, N.; BLANCANEAUX, P. Sistemas de manejo e qualidade estrutural de Latossolo Roxo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 12, p. 2485-2492, dez. 2000.

SILVERSTEIN, R. N.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. São Paulo: Guanabara, 1994. 387 p.

SIMPSON, A. J. et al. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Naturwissenschaften**, v. 89, p. 84-88, 2002.

SIX, J.; ELLIOTT, E. T.; PAUSTIAN, K. Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional and no-tillage systems. **Soil Science Society of American Journal**, v. 63, p. 1350-1358, 1999.

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

SOHI, S. P. et al. A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, p. 1121-1128, 2001.

SOUZA, W. J. O.; MELO, W. J. Matéria orgânica em um Latossolo submetido a diferentes sistemas de produção de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 1113-1122, 2003.

STEVENSON, F. J. **Húmus Chemistry: Genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York: Wiley, 1994, 496 p.

VIEIRA, L. S.; VIEIRA, M. N. F. **Manual de morfologia e classificação de solos**. 2. ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres Ltda, 1983. 313 p.

VIEIRA, L. S. **Manual da Ciência do Solo: com ênfase aos solos tropicais**. 2. ed. Editora Agronômica Ceres Ltda: São Paulo, 1988, 464 p.

VITORINO, A. C. T. et al. Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da região sudeste do Brasil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 1, p. 133-141, jan. 2003.

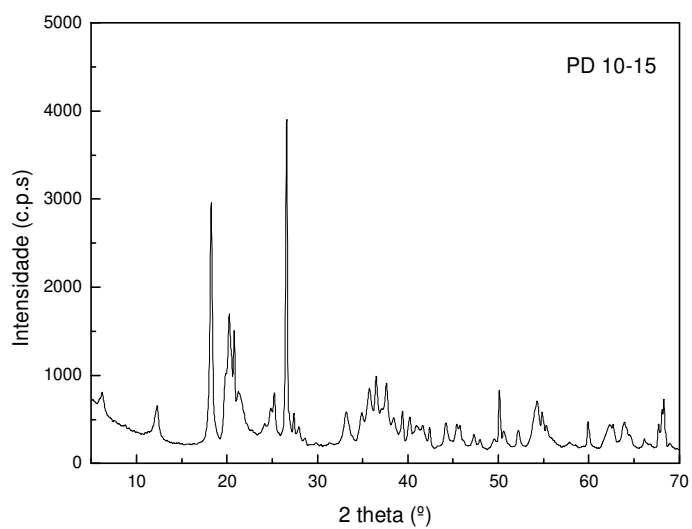
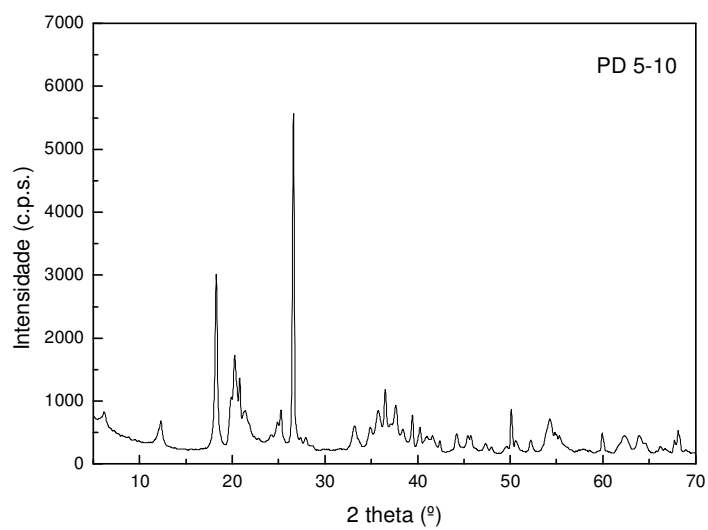
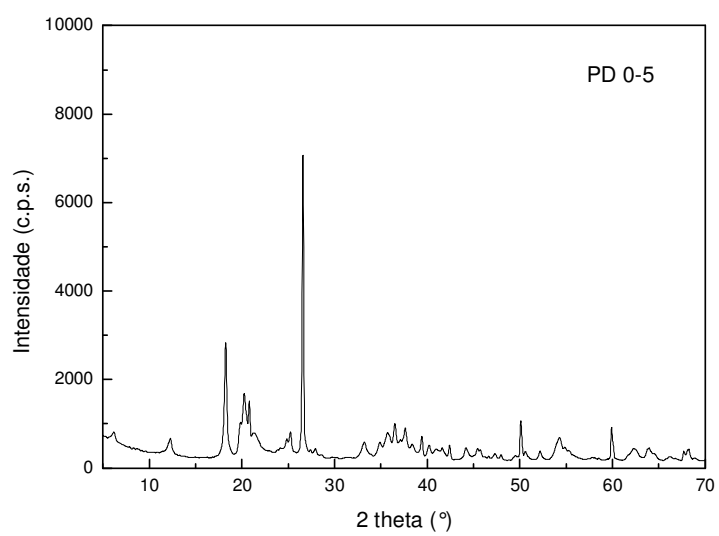
ZSOLNAY, A. et al. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, n. 1, p. 45-50, 1999.

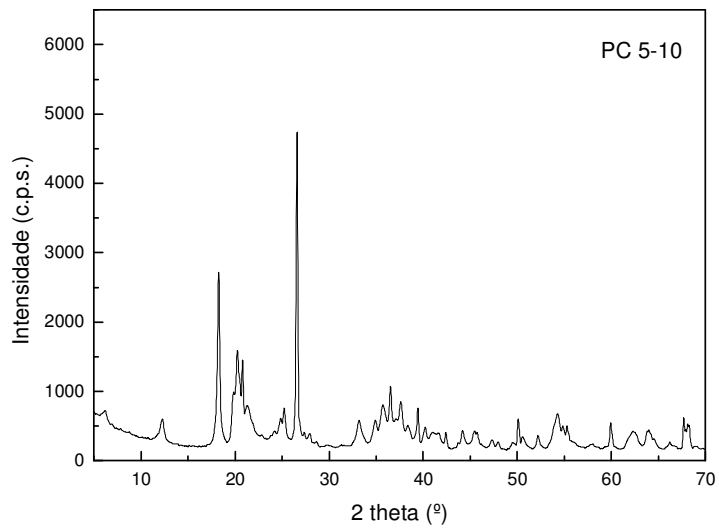
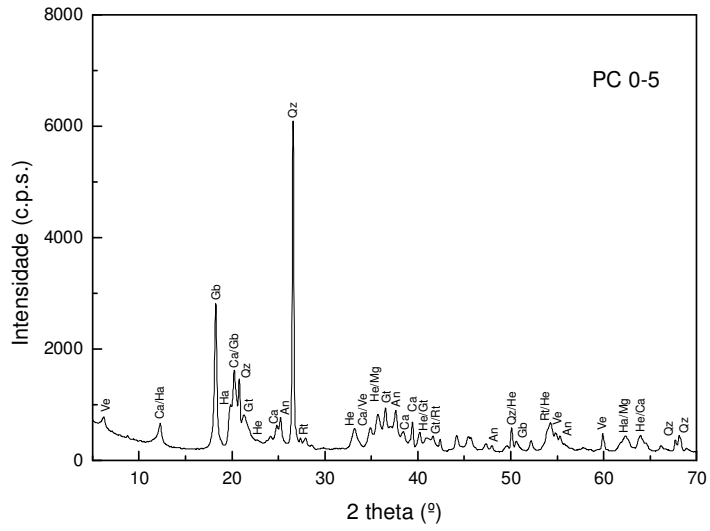
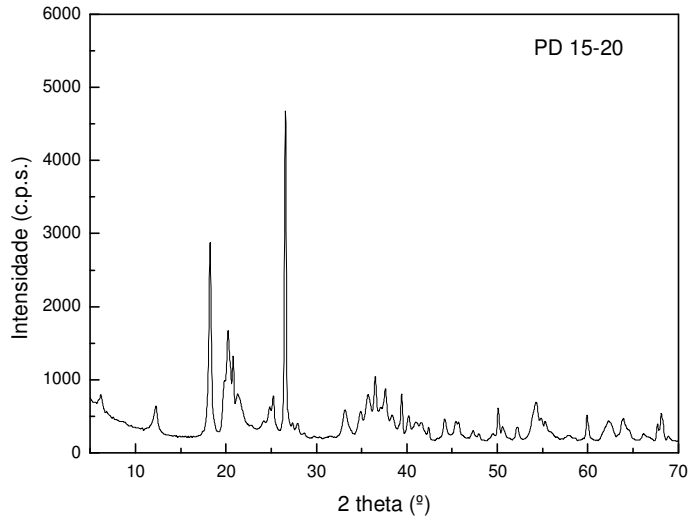
WEB MINERAL. Disponível em:  
<<http://www.webmineral.com>>. Acesso em: 31/01/2009.

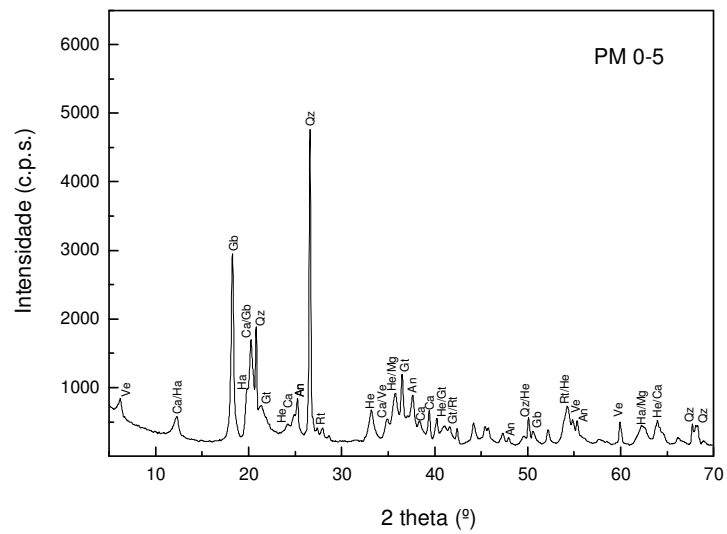
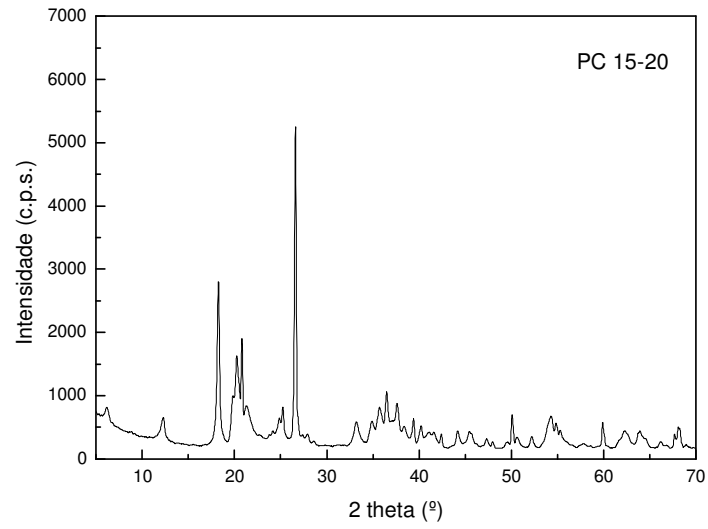
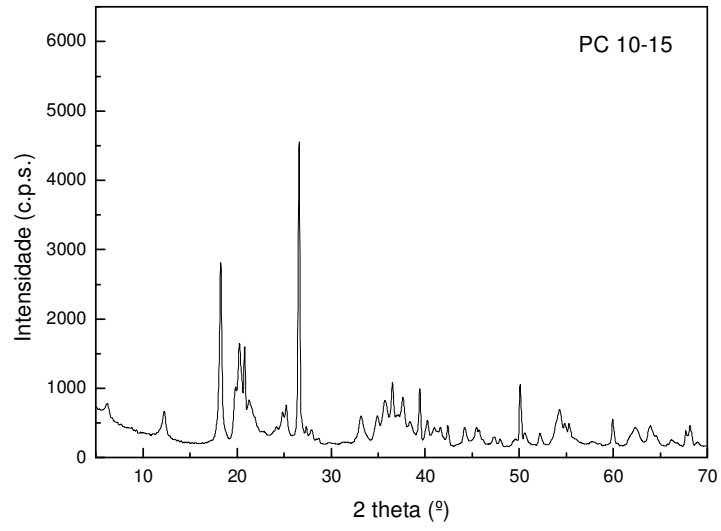
WENDLING, B. et al. Carbono orgânico e estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho sob diferentes manejos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 5, p. 487-494, maio, 2005.

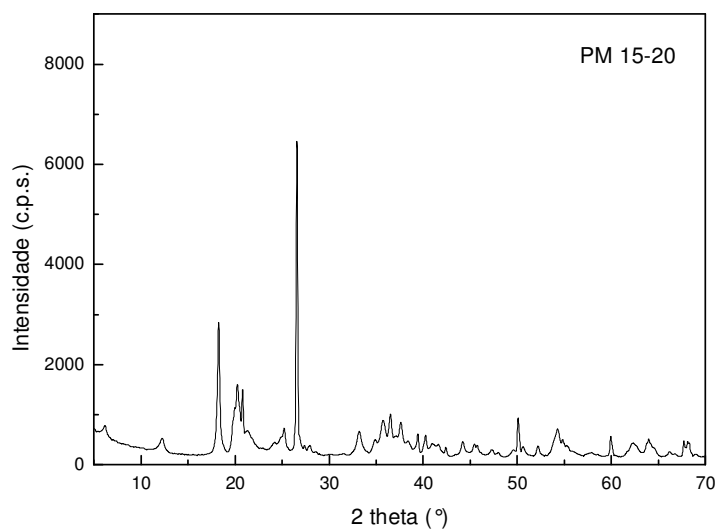
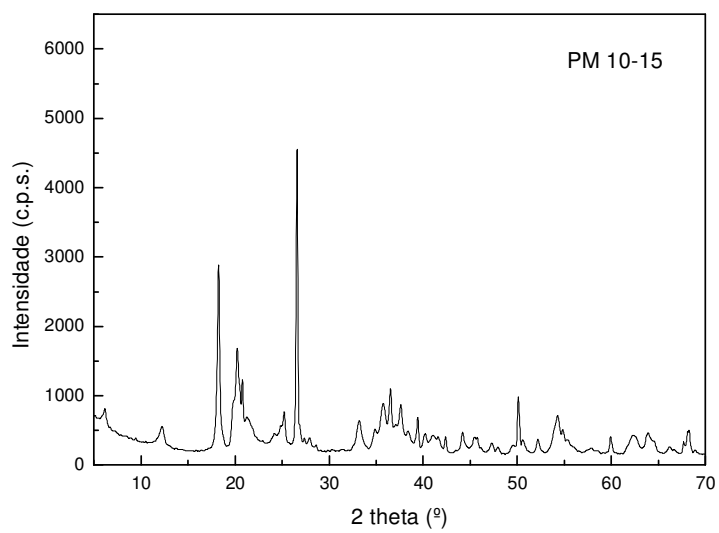
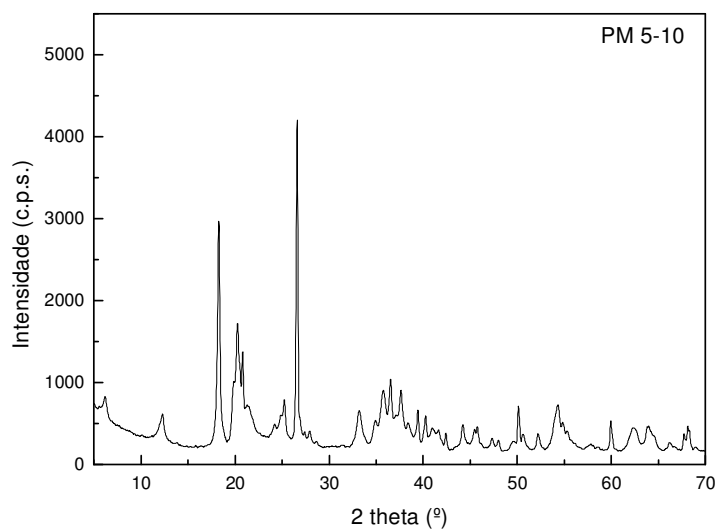


**ANEXO A – GRÁFICOS DE DRX DO SOLO INTEIRO**

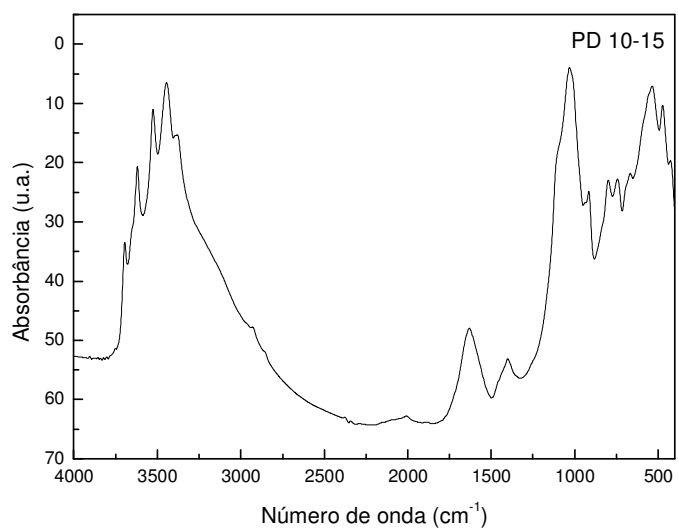
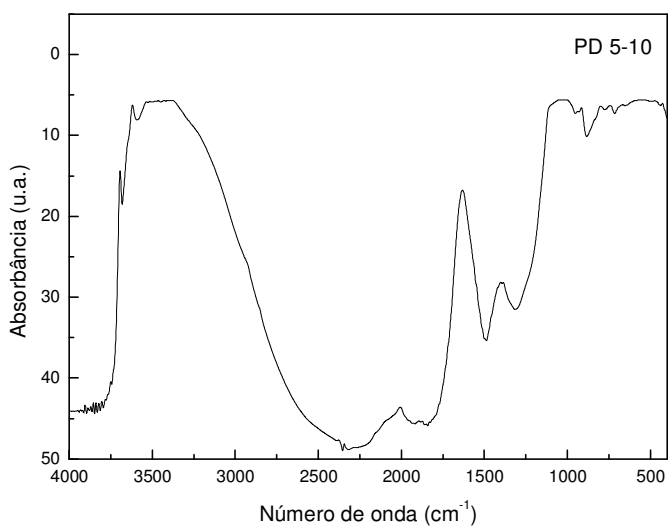
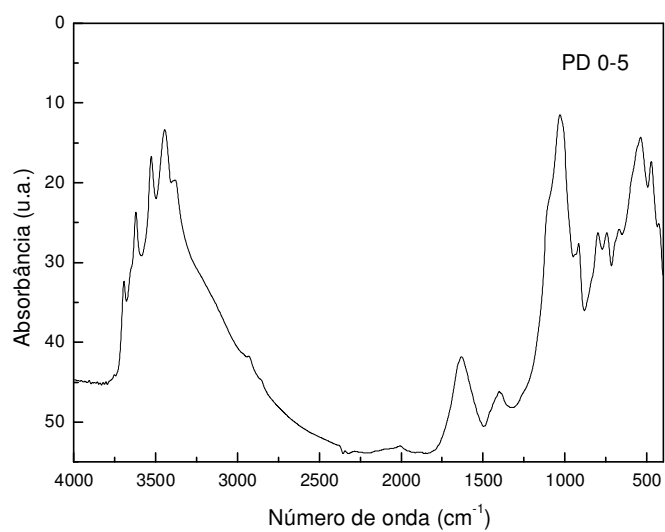


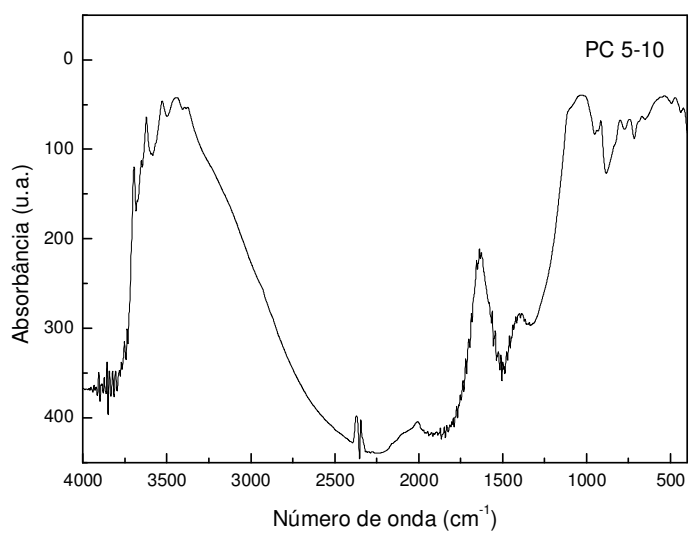
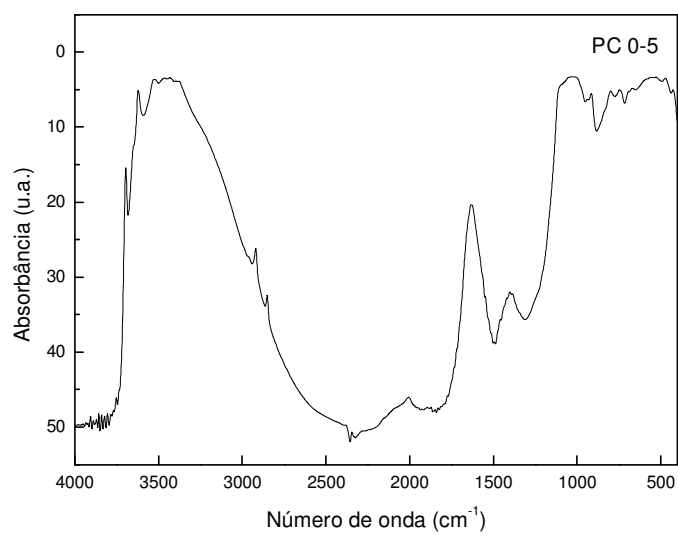
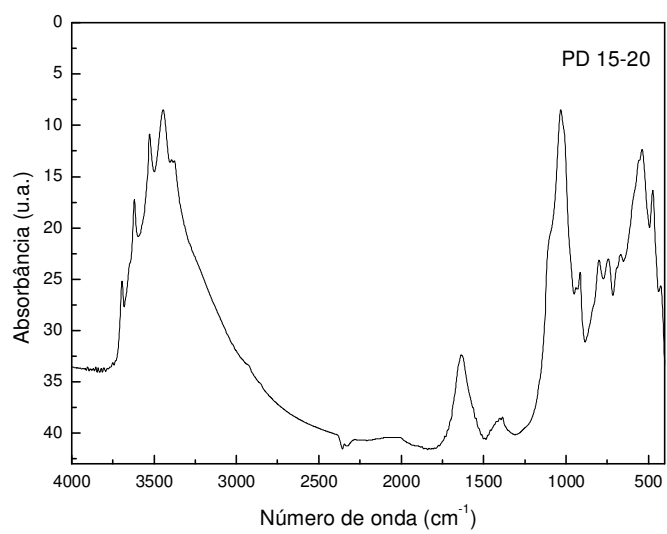




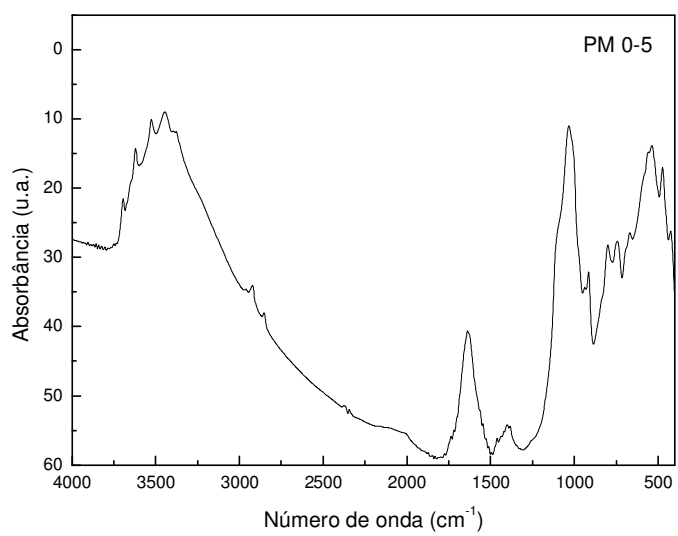
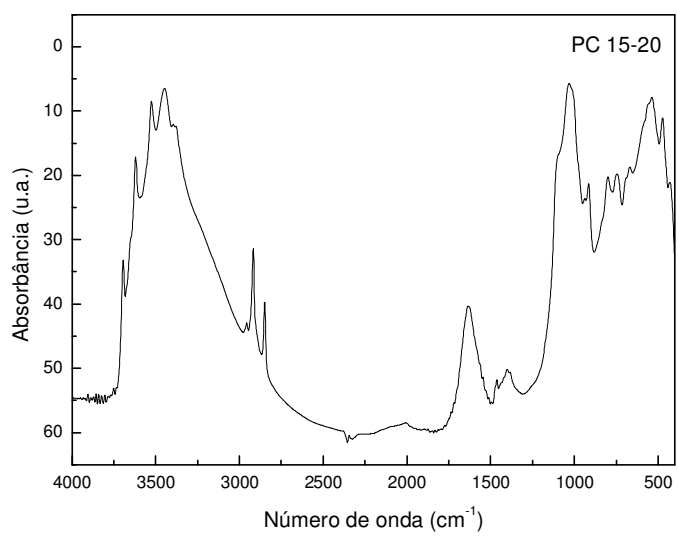
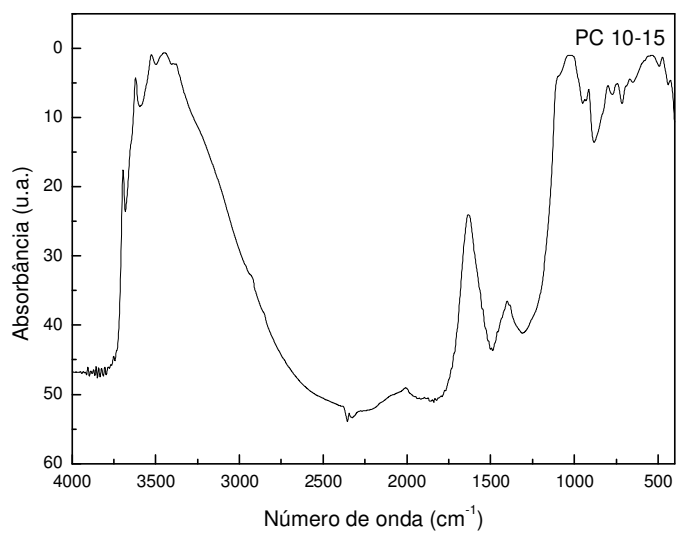


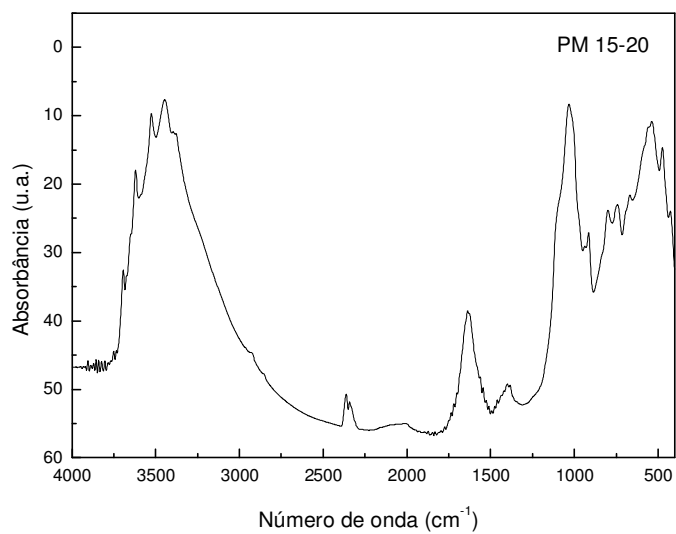
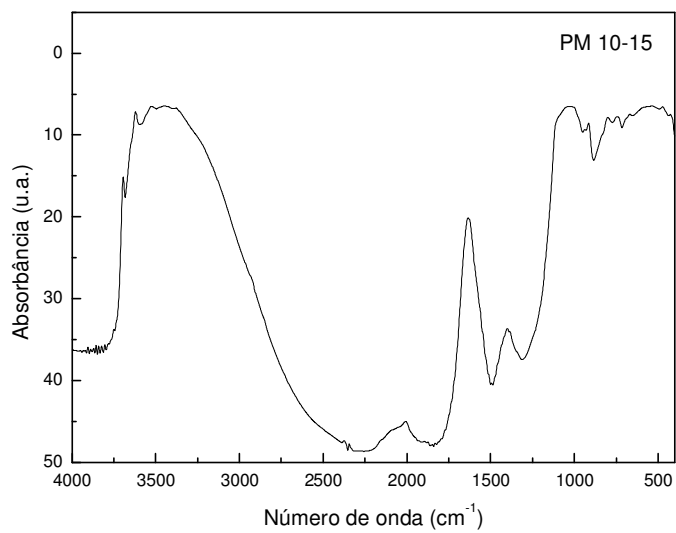
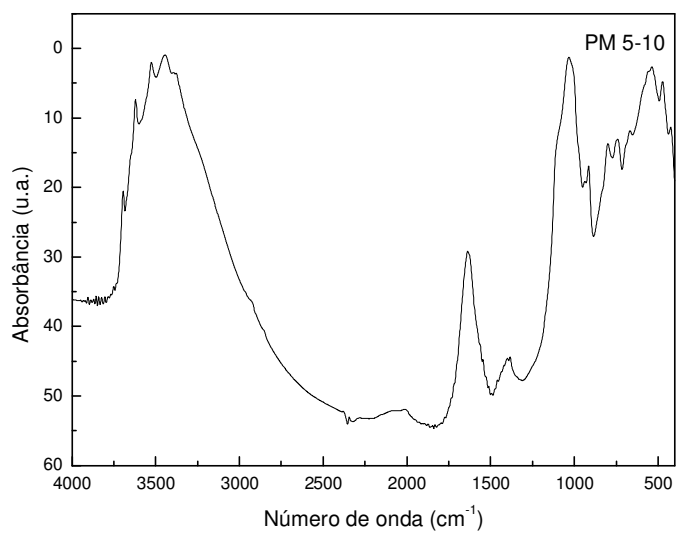
## **ANEXO B – GRÁFICOS DE FTIR DO SOLO INTEIRO E SUAS FRAÇÕES**

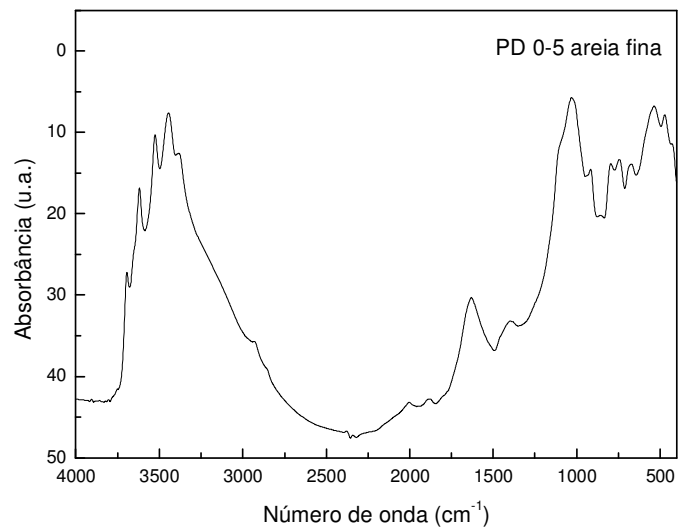
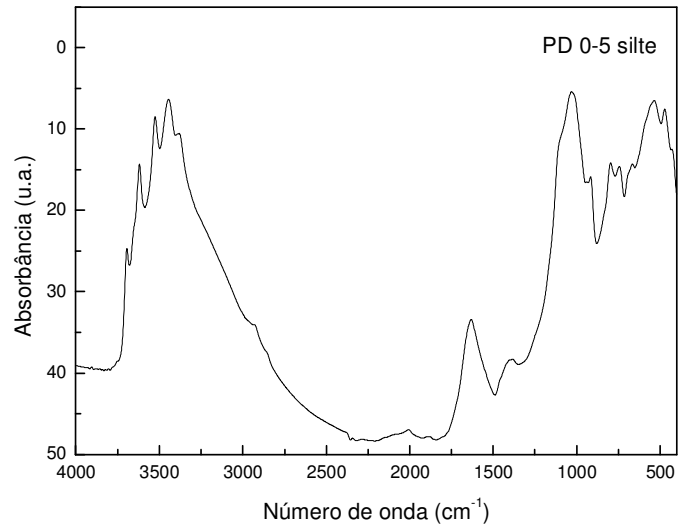
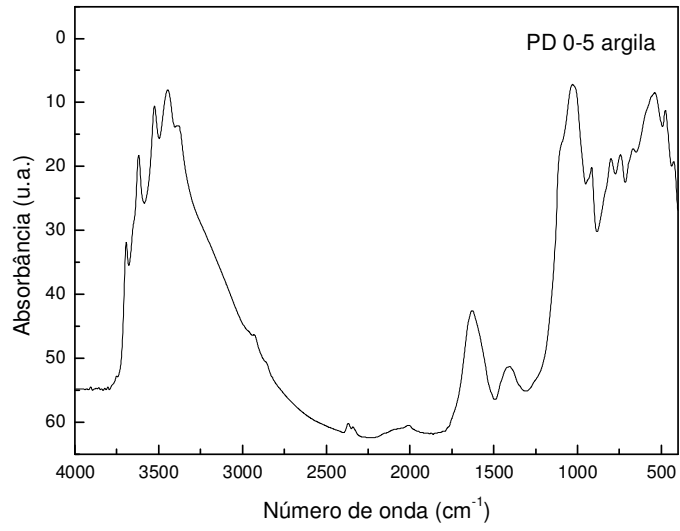


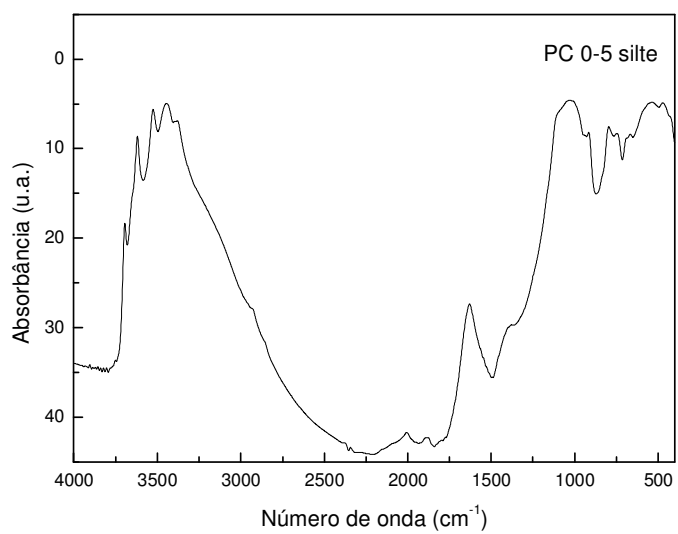
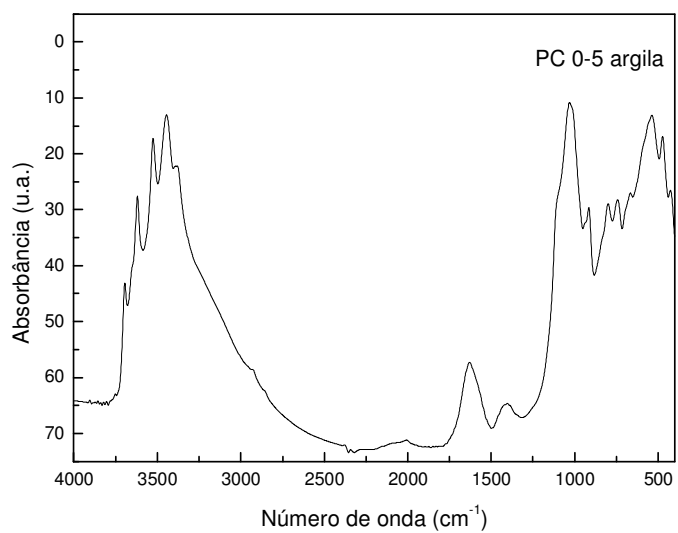
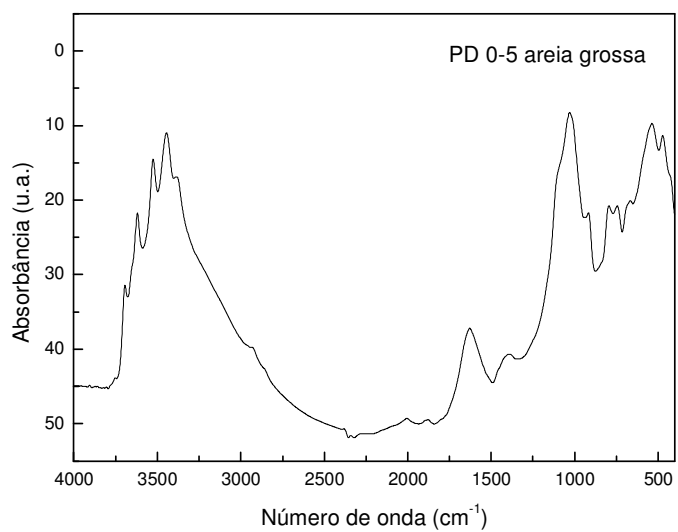


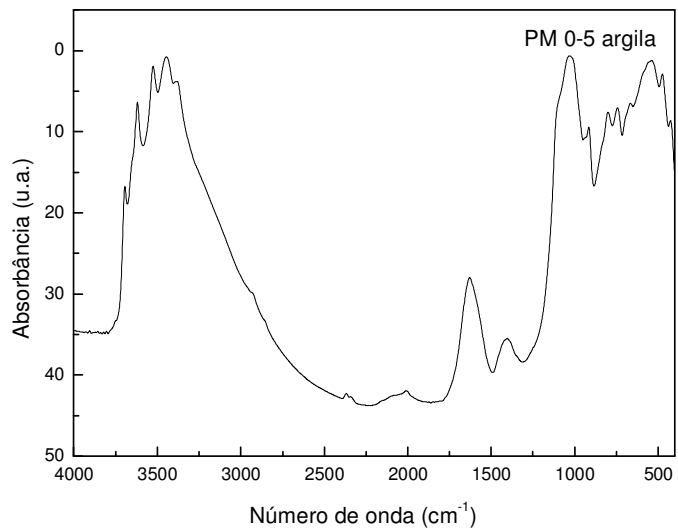
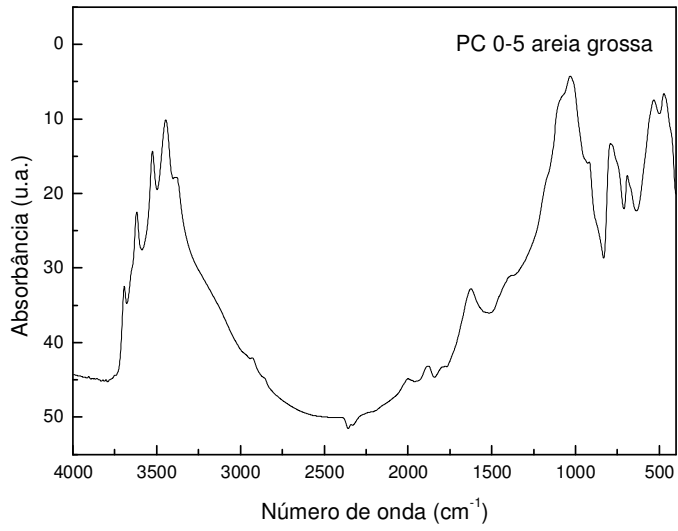
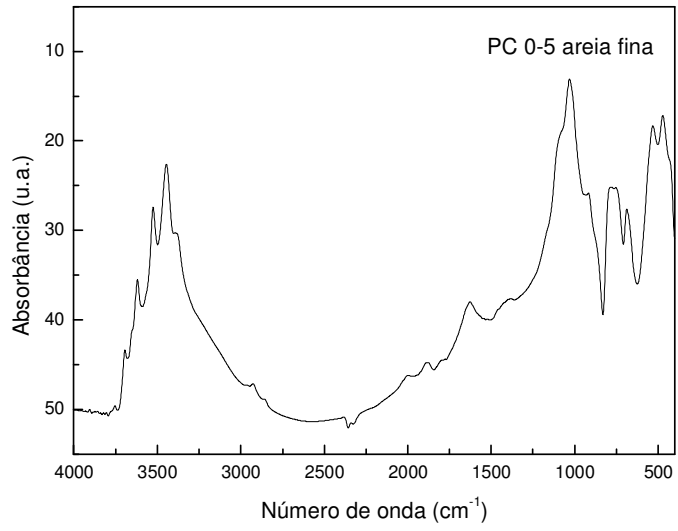


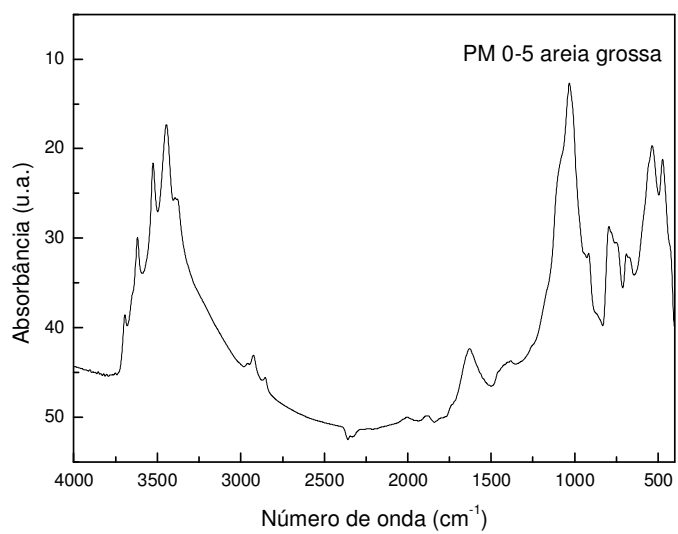
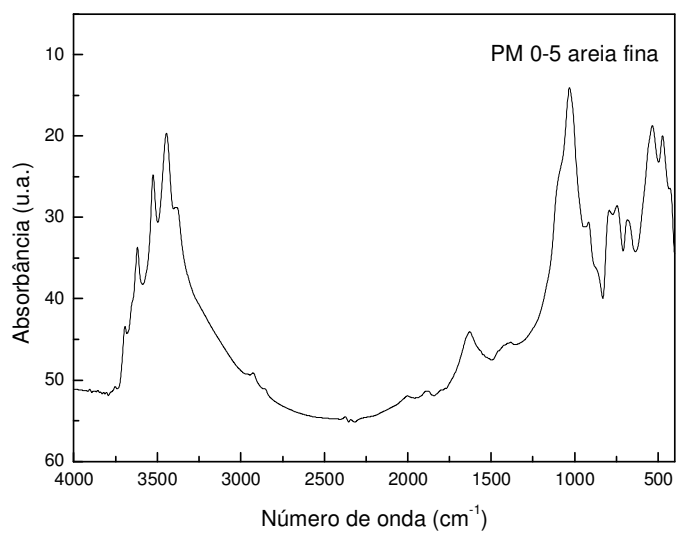
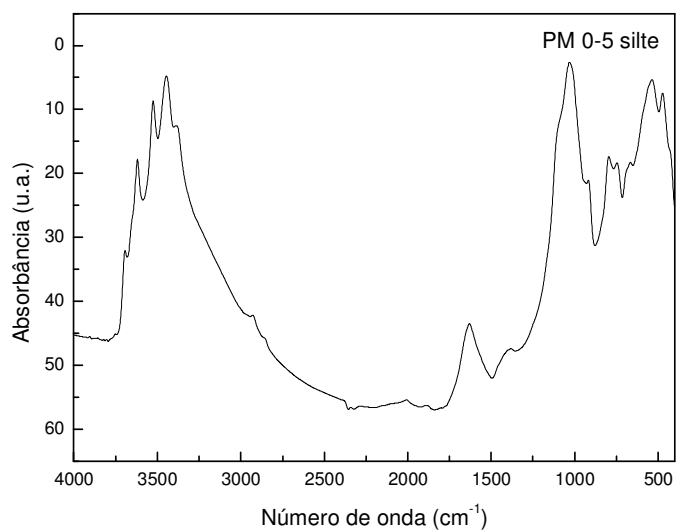


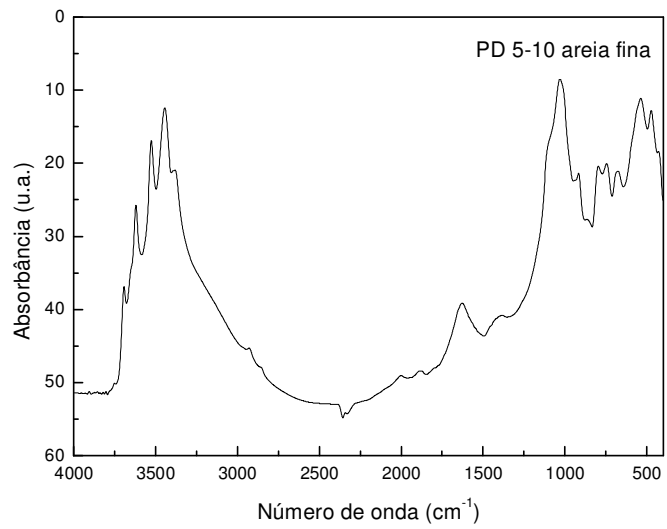
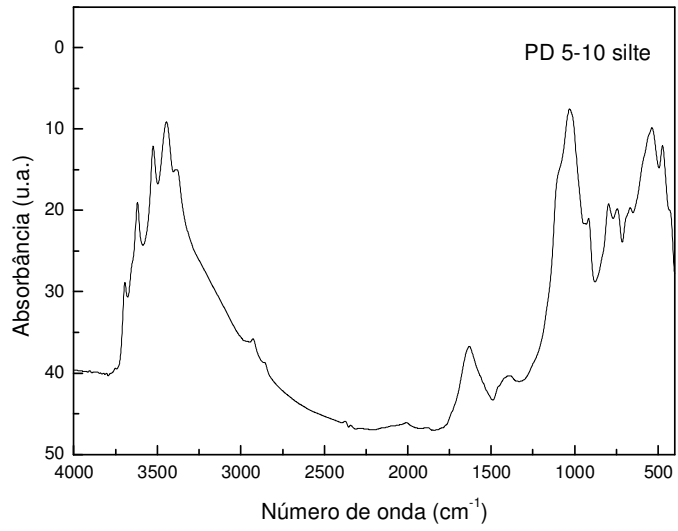
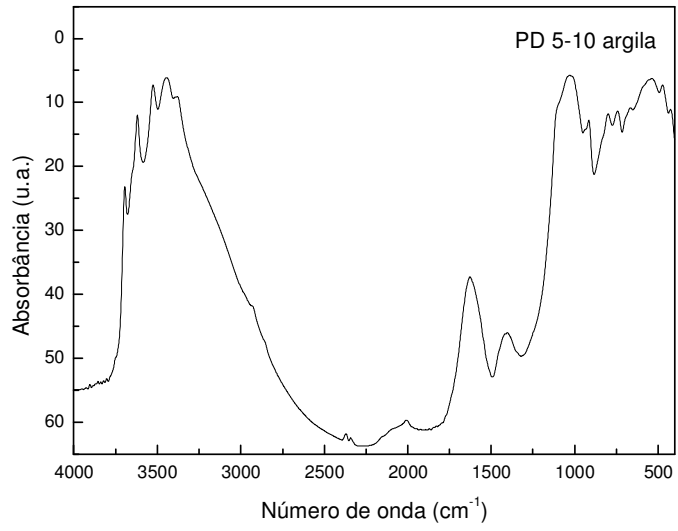


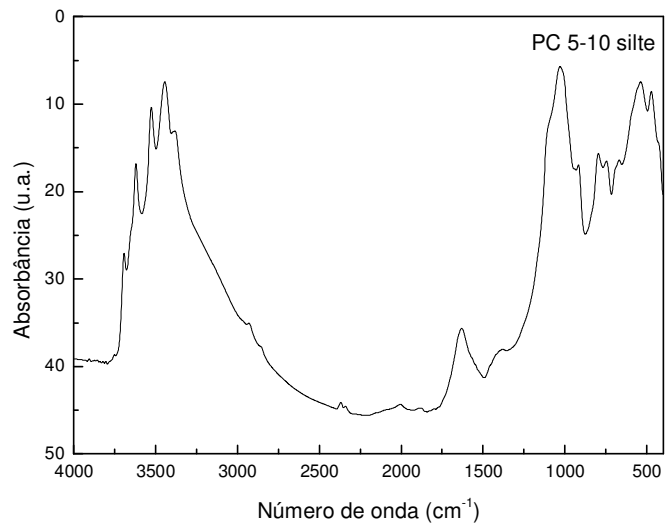
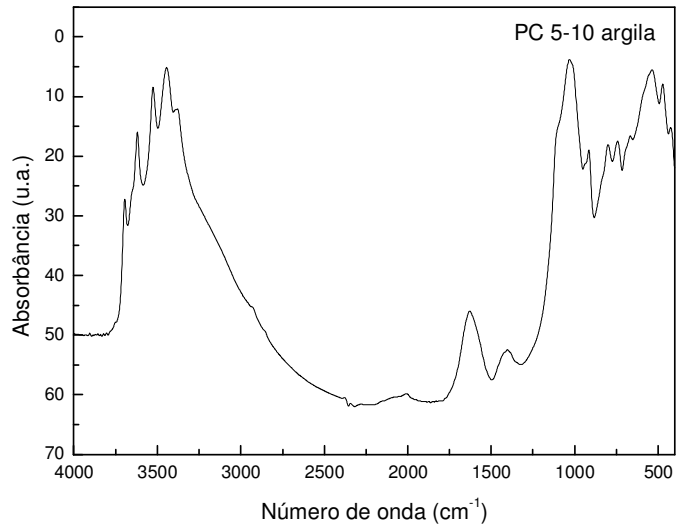
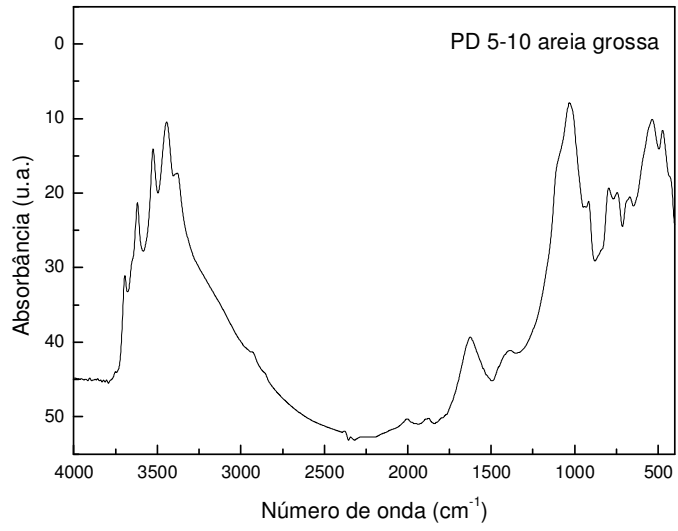




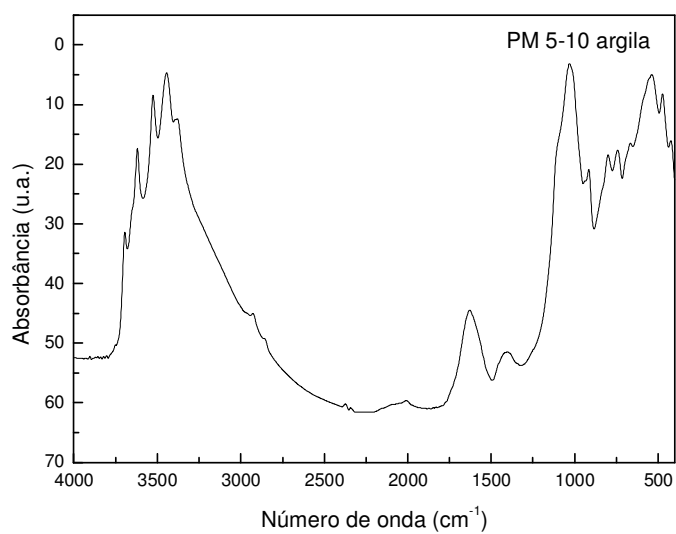
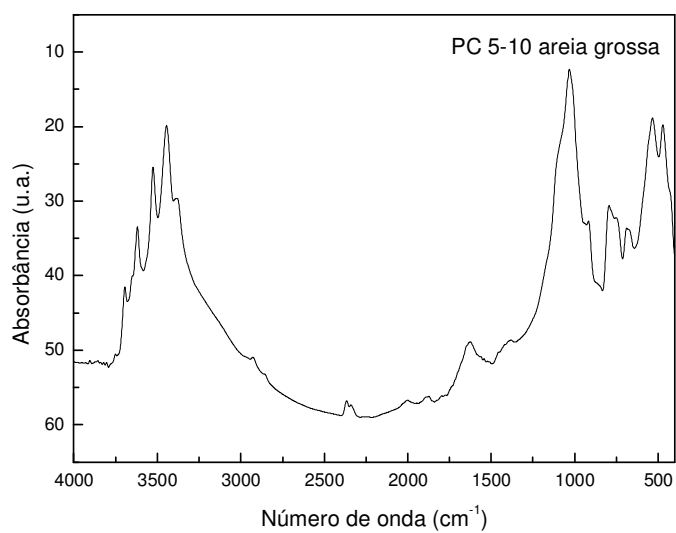
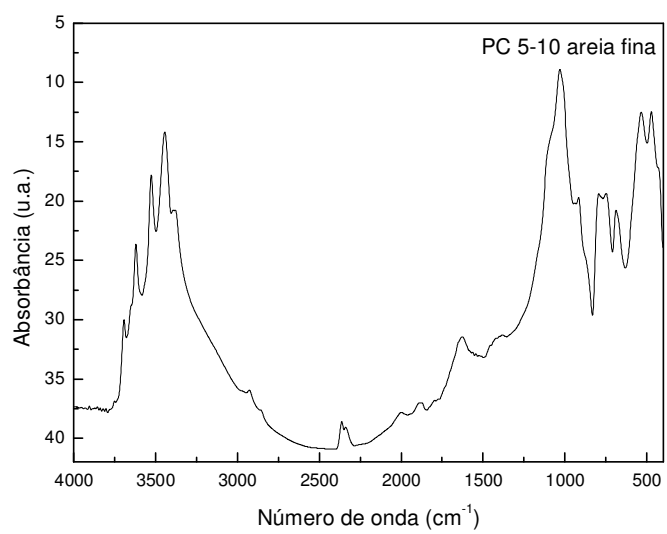


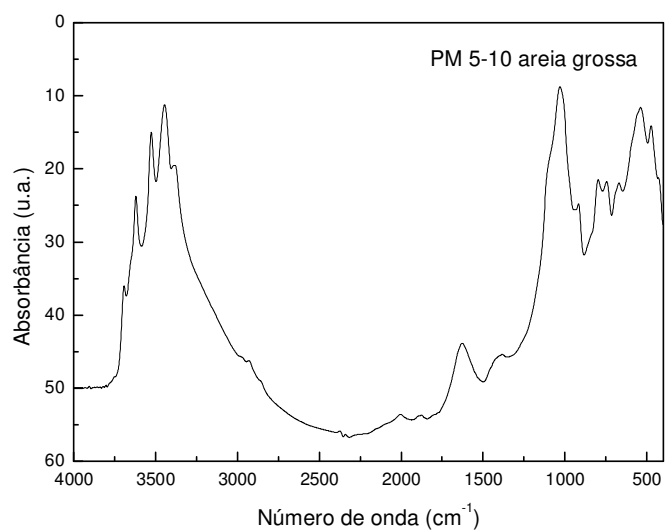
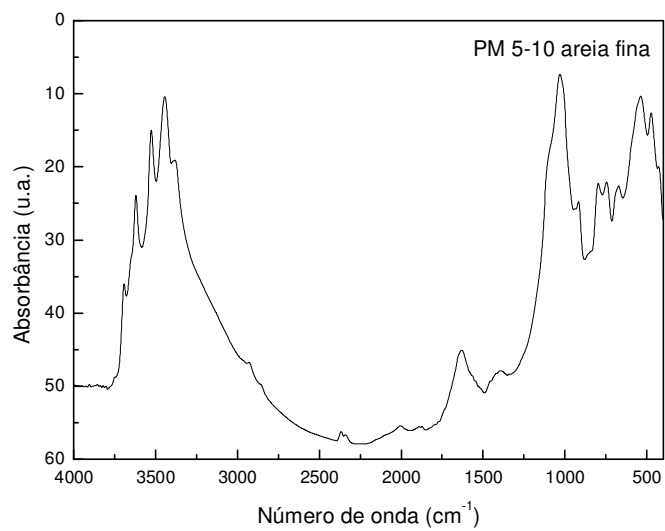
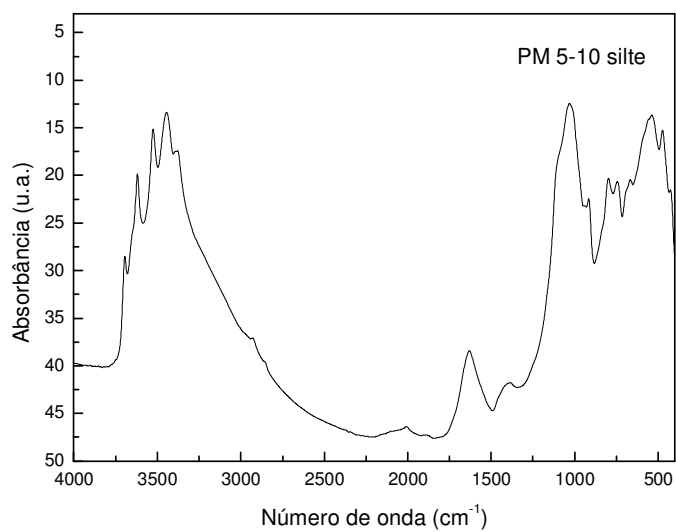


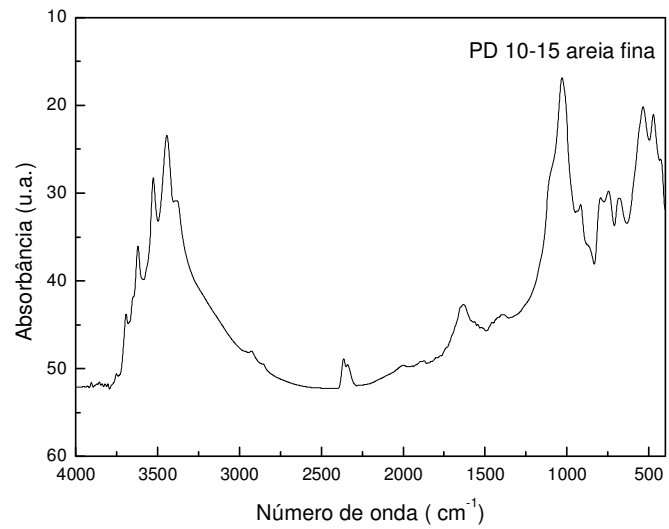
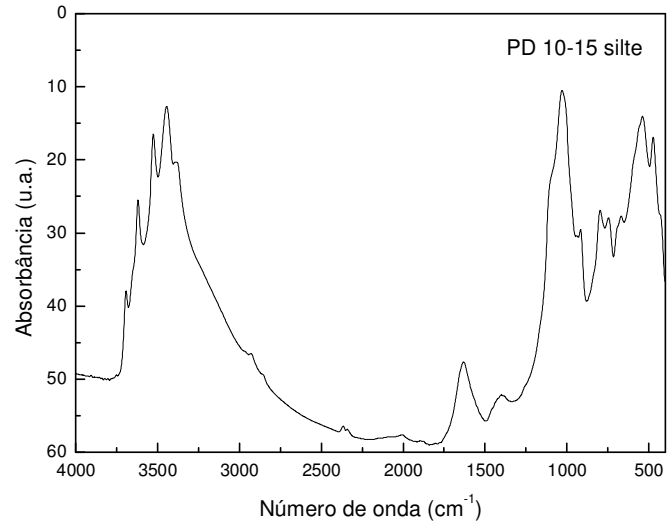
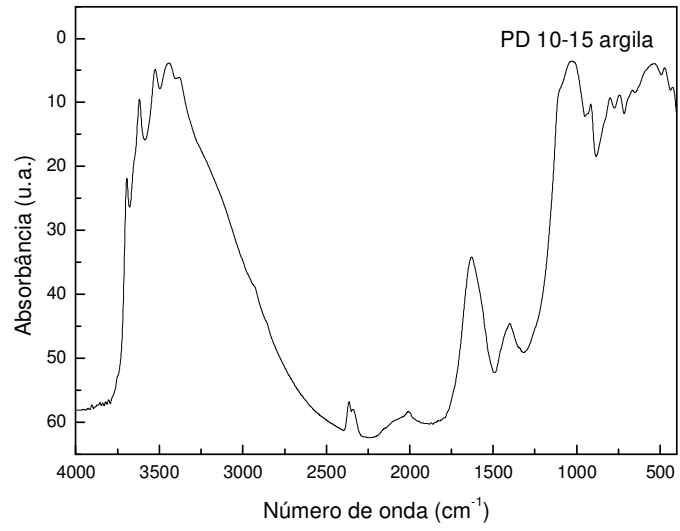


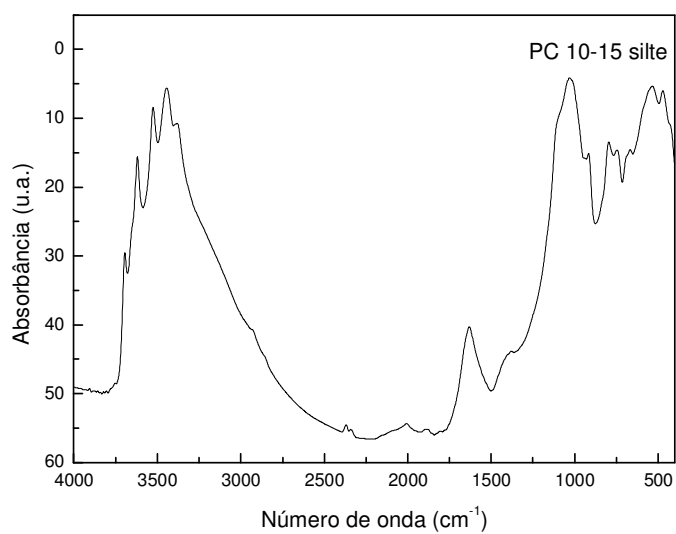
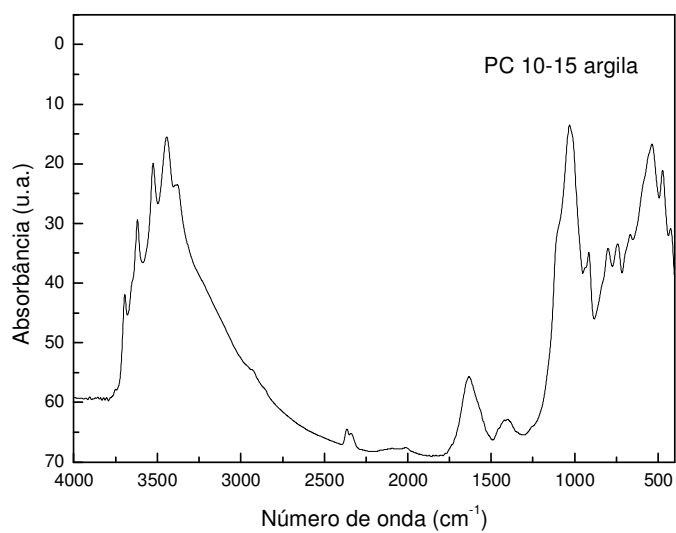
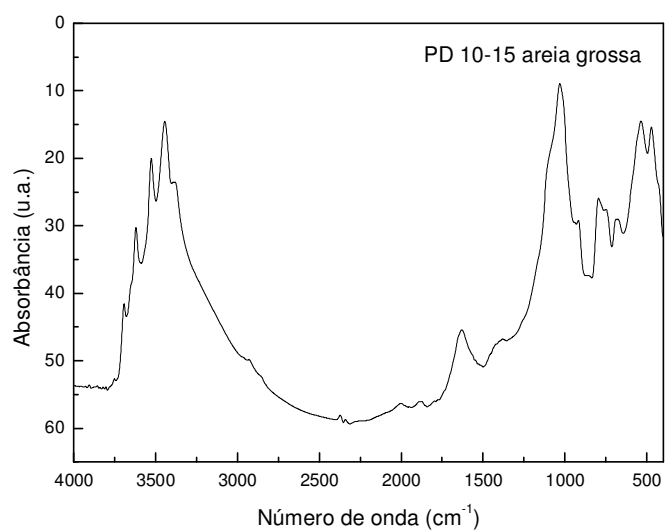


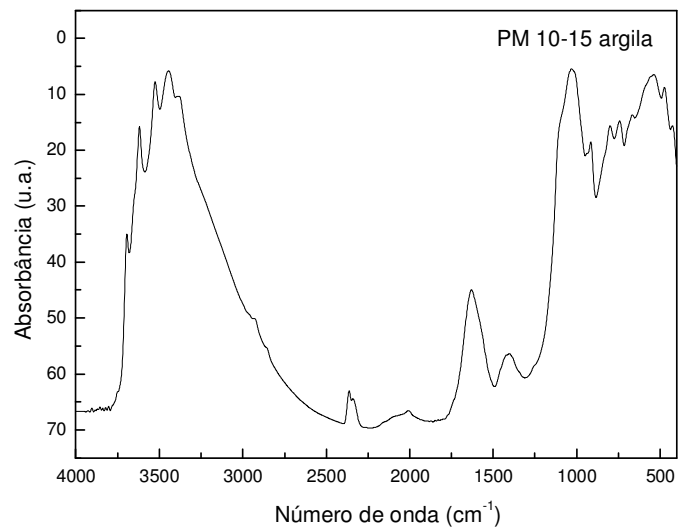
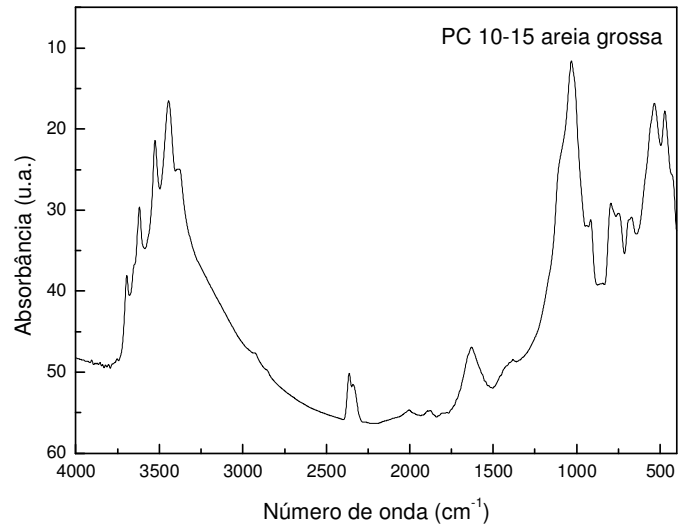
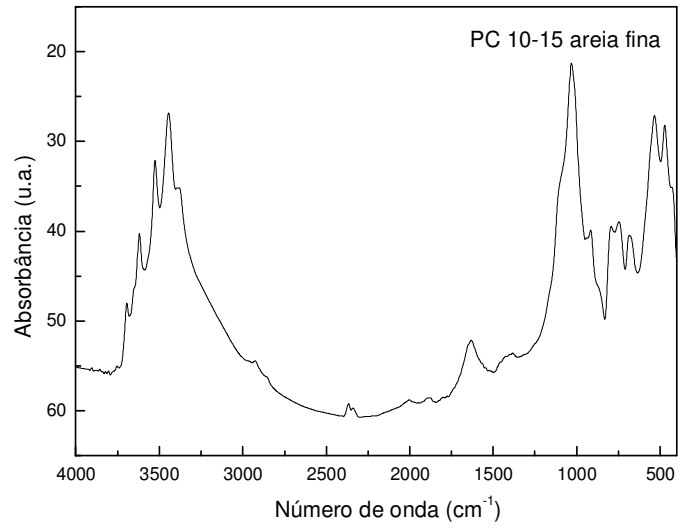


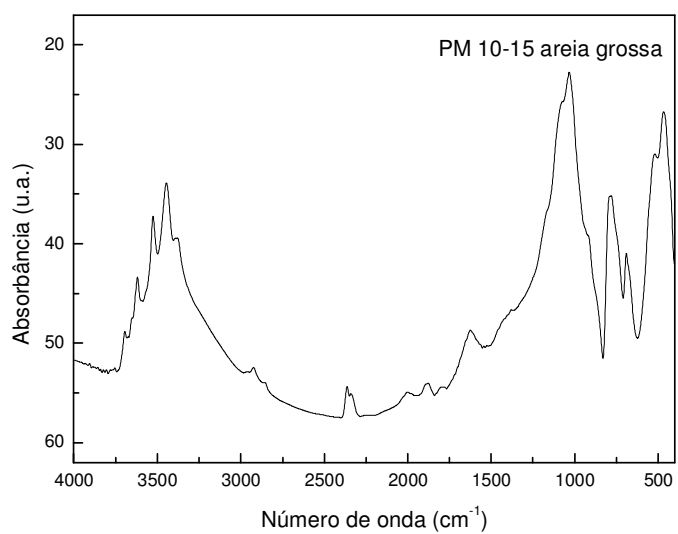
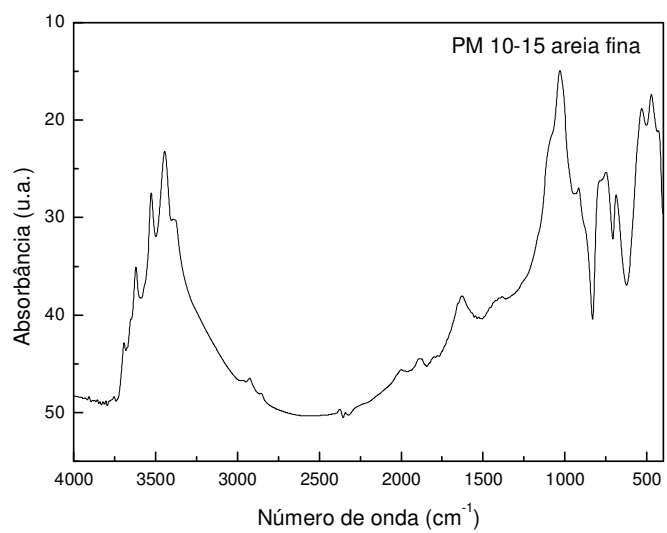
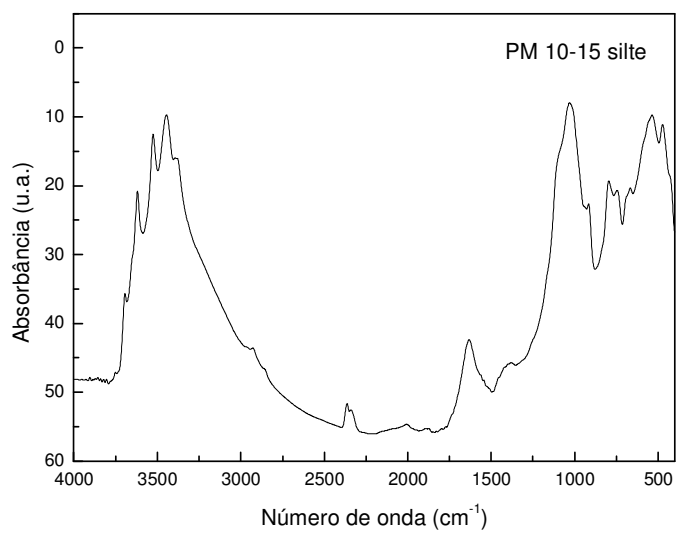


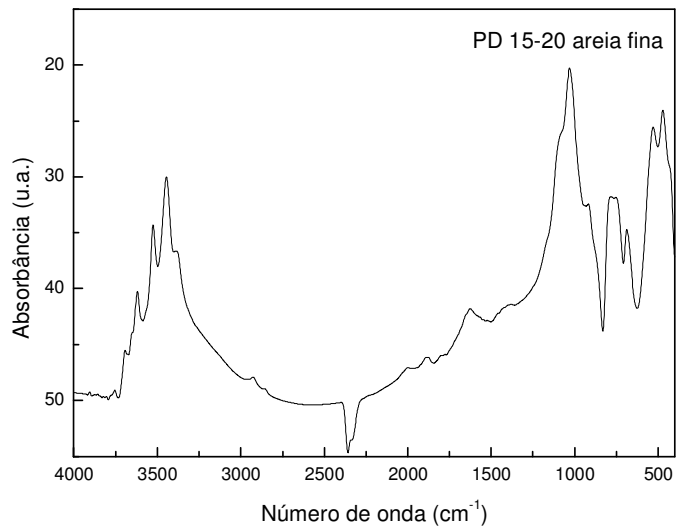
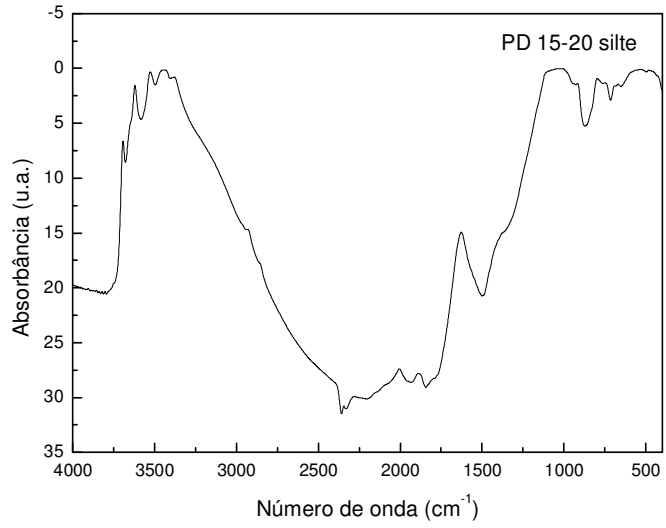
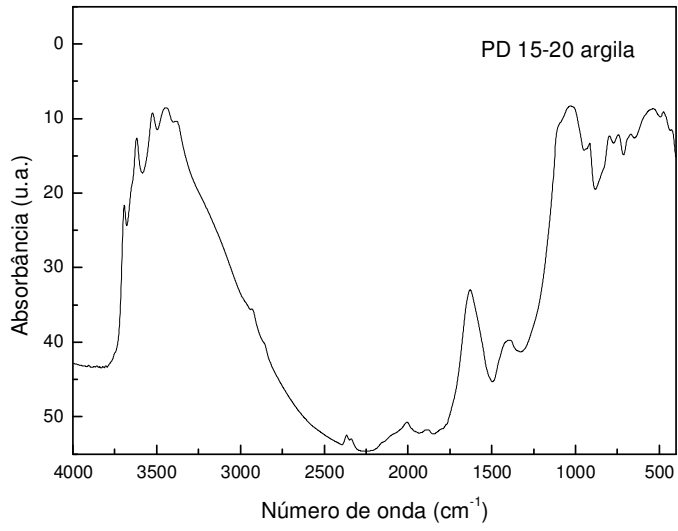


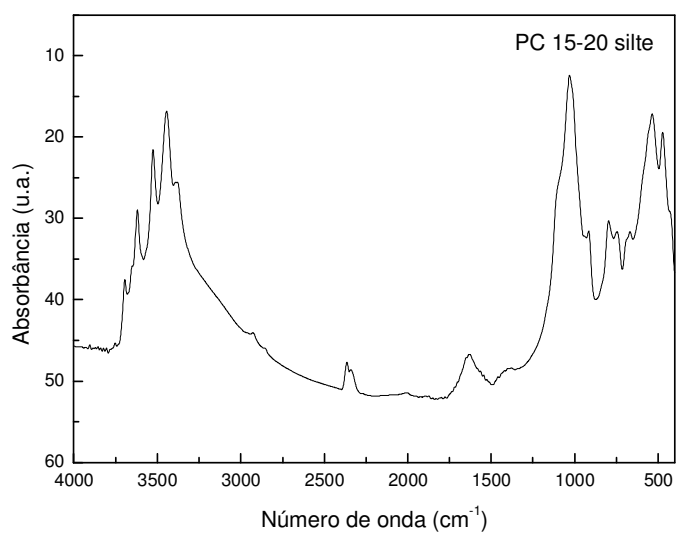
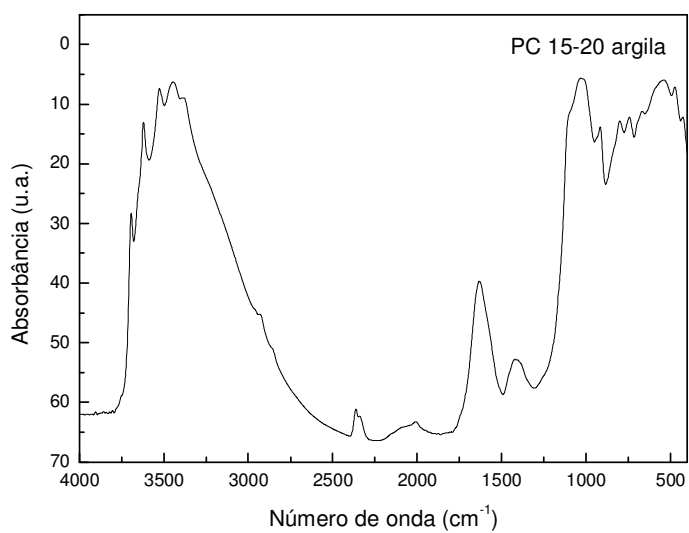
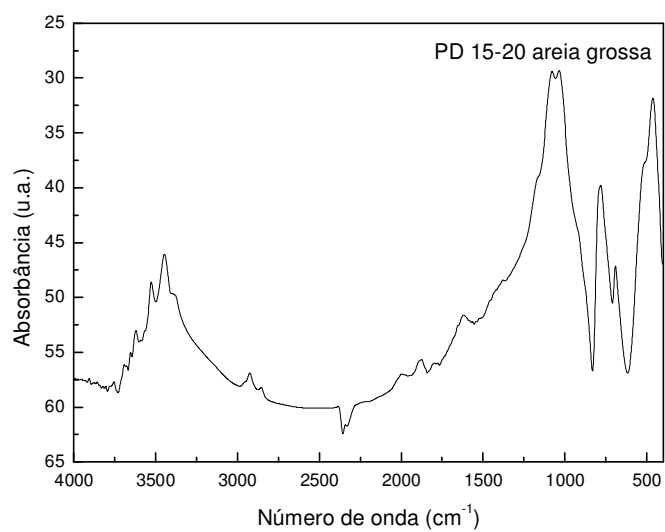




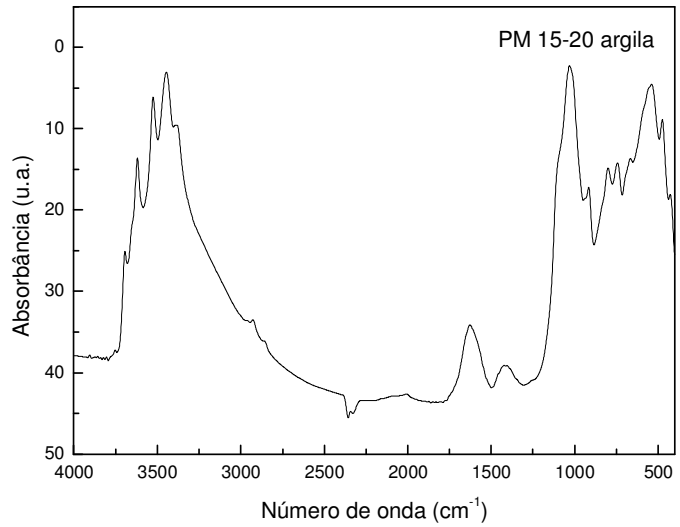
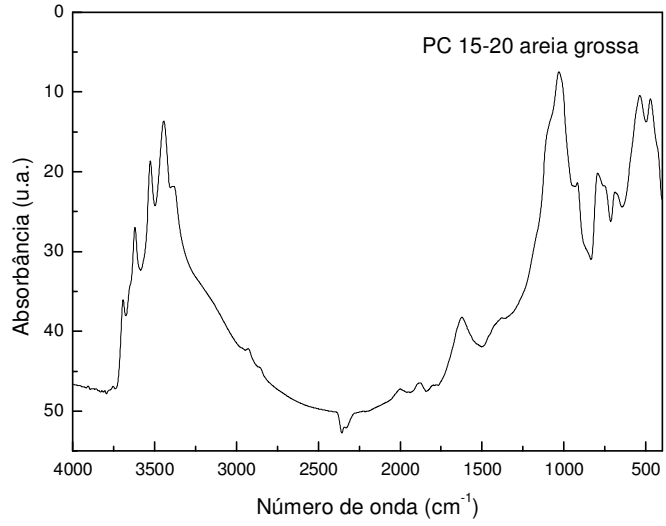
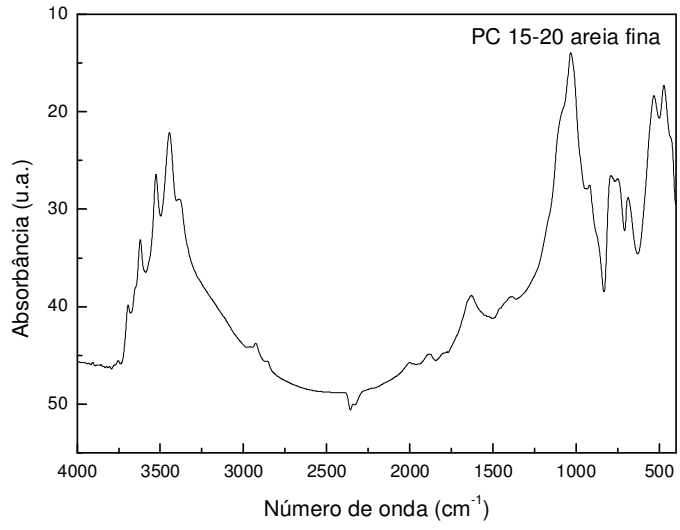


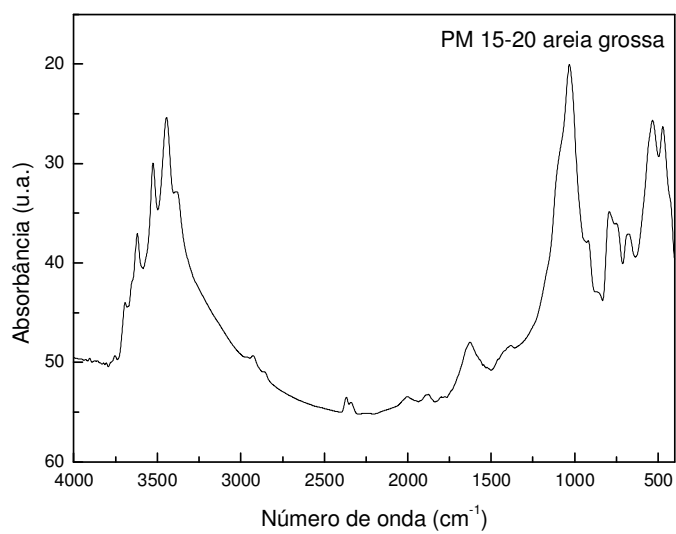
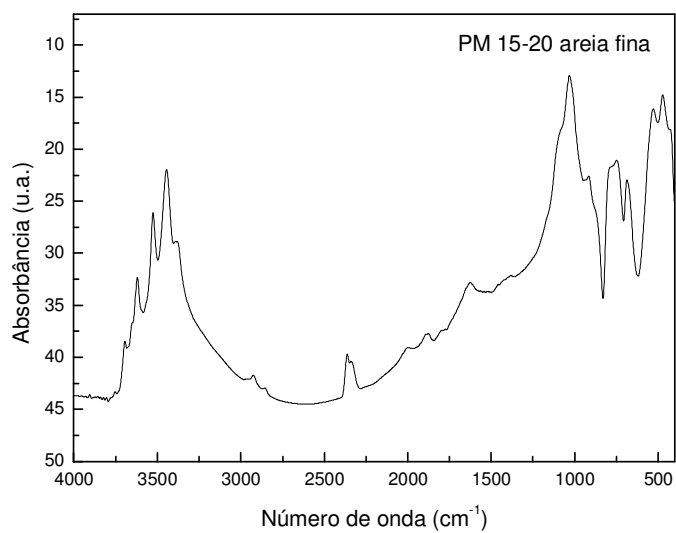
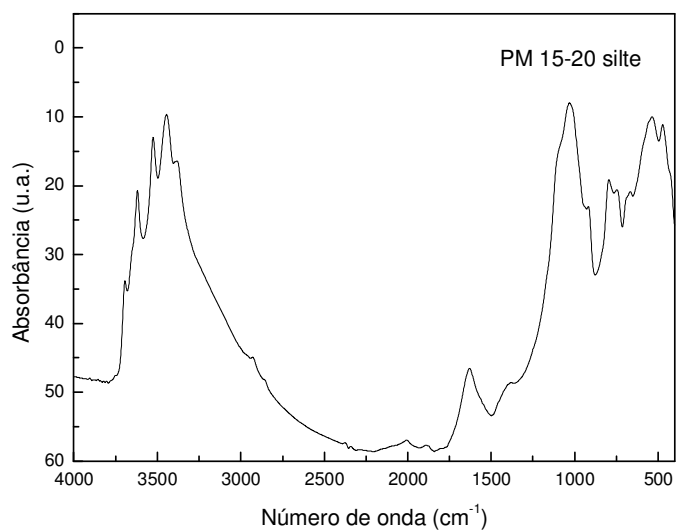












**ANEXO C – GRÁFICOS DE FIL DO SOLO INTEIRO E SUAS FRAÇÕES**

