

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
DEPARTAMENTO DE SOLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**MATÉRIA ORGÂNICA DE ARGISSOLO VERMELHO E LATOSSOLO
BRUNO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SOB VEGETAÇÃO
NATIVA: DISTRIBUIÇÃO EM FRAÇÕES FÍSICAS, QUALIDADE E SORÇÃO
DO HERBICIDA ATRAZINA.**

CLODOALDO ALCINO ANDRADE DOS SANTOS

Porto Alegre (RS), Brasil.
Março/2005

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
FACULDADE DE AGRONOMIA
DEPARTAMENTO DE SOLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**MATÉRIA ORGÂNICA DE ARGISSOLO VERMELHO E LATOSSOLO
BRUNO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SOB VEGETAÇÃO
NATIVA: DISTRIBUIÇÃO EM FRAÇÕES FÍSICAS, QUALIDADE E SORÇÃO
DO HERBICIDA ATRAZINA.**

CLODOALDO ALCINO ANDRADE DOS SANTOS
Engenheiro Agrônomo – UFRA-PA
Mestre em Solos e Nutrição de Plantas – UFV-MG

Tese apresentada como um dos
requisitos à obtenção do Grau de
Doutor em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS), Brasil.
Março/2005

À minha mãe, Maria Andrade dos Santos, pelo amor, sacrifício,
dedicação e exemplo de vida.

A meus irmãos, em especial a Cleise Alba (“*Preta*”)
pela ajuda em todos os momentos.

Aos amigos que sempre acreditaram, apoiaram e incentivaram meus estudos.

“Eu poderia suportar, embora não sem dor, que tivessem morrido todos os meus amores, mas enlouqueceria se morressem todos os meus amigos! A alguns deles eu não procuro, basta me saber que existem. Esta mera condição me encoraja a seguir em frente pela vida... mas é delicioso que eu saiba e sinta que os adoro, embora não declare e não os procure sempre...”

(Vinicius de Moraes)

AGRADECIMENTO

À Deus, pela sua infinita bondade, misericórdia e por colocar as pessoas certas no meu caminho.

À minha família, pelo amor, afeto e, acima de tudo, pelo apoio em todos os momentos da minha vida acadêmica, principalmente nos momentos difíceis.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Departamento de Solos e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.

Ao povo brasileiro, que, por meio dos seus impostos, possibilitou que o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) fizesse a concessão da bolsa de estudo.

À Professora Deborah Pinheiro Dick, pela orientação segura, pela paciência, pelas críticas e pelo apoio, que permitiram o aperfeiçoamento deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo que possibilitou a realização do doutorado sanduíche na Universidade Técnica de Munique/Alemanha.

À Universidade Técnica de Munique, na pessoa da Dra. Ingrid Kögel-Knabner pela oportunidade de realização do doutorado sanduíche.

À Doutora Heike Knicker e seu companheiro Christian, pela calorosa acolhida, pelos incentivos, pelas sugestões, pelo apoio durante a realização do doutorado sanduíche que foram fundamentais para superar os momentos de saudades da terra amada e também pelas Weissbiers.

Aos colegas da Universidade Técnica de Munique, Ingo Schöning, Sandra Spielvogel e Thomas Caspari, pela ajuda no dia-a dia, pela amizade e pelos bons momentos de lazer e descontração.

Aos funcionários da Universidade Técnica de Munique, Ulrike, Petra Muller, Gabrielle, Joseph, Barbel, Sølving e Angelika pela grande ajuda quando da realização das análises laboratoriais e pela carinhosa acolhida.

Ao Professor Cimélio Bayer, pelas sugestões, que enriqueceram este estudo.

Aos Professores Ribas Antonio Vidal e Leandro Souza de Silva, pela participação na banca de defesa da tese e pelas sugestões feitas, que

enriqueceram este trabalho.

Ao Professor João Mielniczuck, pelos ensinamentos e pelo exemplo de dedicação ao trabalho e pela amizade.

Aos demais professores do Departamento de Solos, pelos ensinamentos e pela ajuda.

À Professora Maria do Carmo do Instituto de Química da UFRGS, pela gentil cessão do cromatógrafo e pela ajuda na condução das análises cromatográficas.

Aos meus brothers Edir Fonseca, Paulo César Conceição (PC) e Luiz de França (*Luizin*) pela parceria e amizade e por todos os bons momentos vividos durante o curso.

Aos demais colegas do curso, pela amizade, ajuda e pelos bons momentos durante a convivência do curso.

MATÉRIA ORGÂNICA DE ARGISSOLO VERMELHO E LATOSSOLO BRUNO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SOB VEGETAÇÃO NATIVA: DISTRIBUIÇÃO EM FRAÇÕES FÍSICAS, QUALIDADE E SORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA¹

Autor: Clodoaldo Alcino Andrade dos Santos

Orientadora: Prof^ª. Deborah Pinheiro Dick

RESUMO

Os sistemas de manejo do solo afetam o teor de matéria orgânica do solo (MOS) e sua composição química, os quais influenciam a dinâmica de herbicidas no ambiente. Os atuais sistemas agrícolas dependem largamente da utilização de herbicidas para viabilizar uma produção agrícola competitiva, e, portanto, estudos que contemplem o comportamento sortivo de herbicidas no solo como função do sistema manejo, tornam-se relevantes. Este trabalho objetivou avaliar o efeito do manejo do solo no teor e qualidade da MOS e a sorção do herbicida atrazina (ATZ) em amostras de solo inteiro e em compartimentos físicos de um Argissolo Vermelho (PV) e Latossolo Bruno (LB) sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa. Amostras de solo (0-2,5 cm) sob plantio direto (PD) e sob preparo convencional (PC) foram coletadas em dois experimentos: um deles é localizado no Estado do Rio Grande do Sul (solo PV) sob duas rotações de cultura (aveia+vica/milho+caupi, A+V/M+C; aveia/milho) (Estação Experimental Agronômica da UFRGS – 16 anos) e o outro se localiza no Estado do Paraná (solo LB) (com e sem correção da acidez) (Campo Experimental da Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária – 21 anos). A composição química da MOS foi determinada por análise elementar e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do ¹³C. Isotermas de sorção de ATZ foram realizadas nos tratamentos campo nativo, PD A+V/M+C e PC A+V/M+C no solo PV; e mata nativa, PD com correção e PC com correção no solo LB. As respectivas frações organo-minerais < 63µm também foram empregadas como sorventes. A composição química da MOS do PV foi pouco afetada pela mudança de uso do solo, e nesta houve predomínio de grupo O-alquil (≈50%). No LB a MOS sob mata nativa apresentou composição química diferente das amostras sob uso agrícola, porém em todos os tratamentos houve predomínio de grupo O-alquil. A MOS do PC no LB apresentou maior recalcitrância química e caráter mais hidrofóbico do que a MOS do PD. Entre as frações organo-minerais a composição química da MOS da fração silte fino foi a mais sensível à alteração de vegetação e manejo do solo, em ambos os solos. A MOS desta fração mostrou caráter mais hidrofóbico e menor proporção de grupos O-alquil nas amostras dos tratamentos agrícolas, do que nas amostras sob vegetação nativa nos dois solos. Entre os sistemas de manejo o maior caráter polar e maior proporção de grupos O-alquil em todas as frações foram verificadas nas amostras sob PD. A sorção de ATZ foi mais intensa no LB do que no PV, devido à sua textura mais argilosa, maior teor de carbono orgânico e maior área superficial específica. Nas duas classes de solo, as amostras sob PC apresentam maior capacidade sortiva de carbono orgânico, o que pode estar relacionado ao caráter mais hidrofóbico da MOS. A fração argila é a fração que possui maior capacidade sortiva de ATZ, enquanto a fração silte fino apresenta a menor. A capacidade sortiva e a reatividade do carbono orgânico com a ATZ no solo inteiro e nas frações organo-minerais diminuem com o uso agrícola nas duas classes de solo. Entre as frações, essa diminuição foi mais acentuada na fração silte grosso.

¹ Tese de Doutorado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, Brasil. (203 p) – Março de 2005. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq e CAPES.

ORGANIC MATTER OF AN ACRISOL AND OF A FERRASOL UNDER DIFFERENT MANAGEMENT SYSTEMS AND NATIVE VEGETATION: DISTRIBUTION IN PHYSICAL FRACTIONS, QUALITY AND SORPTION OF THE HERBICIDE ATRAZINE²

Author: Clodoaldo Alcino Andrade dos Santos

Advisor: Prof^a. Dra. Deborah Pinheiro Dick

ABSTRACT

Soil management systems affect the content and chemical composition of the soil organic matter (SOM), which influence the herbicide dynamics in the environment. The actual agricultural systems depend largely on the use of herbicides in order to yield a competitive agricultural production. Therefore, studies that investigate the sorptive behavior of herbicides in soil as function of the management system become relevant. This work aimed to evaluate the effect of soil management systems on the content and quality of SOM and on the sorption of herbicide atrazine (ATZ) onto whole soil and onto physical compartments of an Acrisol (PV) and of a Ferrasol (LB) under different management systems and native vegetation. Soil samples (0-2.5 cm) under no-tillage (NT) and conventional tillage (CT) were collected in two experiments located in the States of Rio Grande do Sul under two cropping systems (oat+vetch /maize+ cowpea, A+V/M+C; oat/maize) (Agronomical Experimental Station of UFRGS – 16 years) and of Paraná (limed and no limed) (Experimental Field of the Agrarian Foundation for Agronomic Research – 21 years). The chemical composition of the SOM was determined by elemental analyses and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. Sorption isotherms of ATZ were performed with the treatments: native grassland, NT A+V/M+C and CT A+V/M+V of the soil PV, and native forest, NT and CT with correction of the soil LB. The respective < 63µm organo-minerals fractions were also employed as sorbents. The SOM chemical composition of the PV soil was little affected by the change of soil use, and the O-alkyl groups predominated (≈50%). The SOM of the LB soil under native forest presented a different chemical composition from the CT and NT. Nevertheless, in all treatments, the O-alkyl groups predominated. The SOM of the CT in LB soil showed a higher chemical recalcitrance and higher hydrophobic character in comparison to that of the NT. Regarding the organo-mineral fractions, the chemical composition of the fine silt SOM was the most sensitive to the change of soil use and management system, in both soils. The SOM of this fraction presented a higher hydrophobic character and lower proportion of O-alkyl groups in the agricultural samples, than in the native vegetation samples in both soils. Regarding the management system, the highest polarity and the highest proportion of O-alkyl groups were verified in the NT samples. The ATZ sorption was higher in the LB soil than in the PV soil, and this was attributed to its clayey texture, higher carbon content and higher specific surface area. In the two soils, the organic matter of CT samples showed a higher sorptive capacity, what might be related to its higher SOM hydrophobicity. The clay fraction showed the highest ATZ sorptive capacity, while the fine silt fraction showed the least one. Both the sorptive capacity and the organic carbon affinity for the ATZ decreased with the agricultural use in the whole soils and organo-mineral fractions as well. Among the fractions, the decrease was more pronounced in the coarse silt fraction.

² Doctoral thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brazil. (203 p) – March, 2005. Financial support by CNPq e CAPES.

ÍNDICE

INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPITULO I – Matéria orgânica em solos sob diferentes sistemas de manejo e sorção do herbicida atrazina	5
1.1 - Revisão de literatura	6
1.1.1 - Matéria orgânica do solo.....	6
1.1.2 - Dinâmica da matéria orgânica e sistemas de manejo do solo	7
1.1.3 - Fracionamento físico da MOS	9
1.1.3.1 - Fracionamento físico por densidade	10
1.1.3.2 - Fracionamento por tamanho de partícula	11
1.1.4 - Caracterização da MOS por análise de ¹³ C RMN CP/MAS	12
1.1.5 - Composição da MOS em diferentes solos, uso e manejo avaliada por métodos espectroscópicos.	13
1.1.6 - Herbicidas no solo	16
1.1.6.1 - Persistência e degradação	16
1.1.6.2 - Transporte de herbicida no solo	18
1.1.7 - O herbicida atrazina.....	19
1.1.7.1 - Interação da atrazina com componentes dos solos	20
a) Componentes inorgânicos	20
b) Componentes orgânicos	21
1.2 – Hipóteses	24
1.3 - Objetivos	25
1.3.1 - Gerais	25
1.3.2 - Específicos	25

1.4 - Referências Bibliográficas	26
--	----

2 - CAPÍTULO II - Teor e qualidade da matéria orgânica em Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa34

2.1 – Introdução	35
------------------------	----

2.2 – Hipóteses	37
-----------------------	----

2.3 – Objetivos	37
-----------------------	----

2.3.1 - Geral	37
---------------------	----

2.3.2 - Específicos	37
---------------------------	----

2.4 - Material e Métodos	38
--------------------------------	----

2.4.1 - Unidades experimentais	38
--------------------------------------	----

2.4.1.1 - Unidade experimental em Eldorado do Sul - RS	38
--	----

2.4.1.2 - Unidade experimental em Guarapuava - PR	39
---	----

2.4.2 - Coleta das amostras de solo	40
---	----

2.4.3 - Análises laboratoriais.....	40
-------------------------------------	----

2.4.3.1 - Caracterização geral dos solos.....	40
---	----

2.4.3.2 - Concentração da MOS com solução de HF 10% (v/v).....	41
--	----

2.4.3.3 - Análise elementar	42
-----------------------------------	----

2.4.3.4 - Espectroscopia ¹³ C RMN CP/MAS	42
---	----

2.4.4 - Análise estatística.....	43
----------------------------------	----

2.5 - Resultados e Discussão	44
------------------------------------	----

2.5.1 - Características gerais dos solos	44
--	----

2.5.2 - Teores de C e N no solo inteiro	46
---	----

2.5.3 - Tratamento com solução de HF 10%	51
--	----

2.5.3.1 - Recuperação de Massa.....	51
-------------------------------------	----

2.5.3.2 - Enriquecimento de C e N.....	51
--	----

2.5.3.3 - Fator R e relação C/N _{HF}	53
---	----

2.5.3.4 - Recuperação de C e N	53
--------------------------------------	----

2.5.4 - Espectroscopia de ¹³ C RMN CP/MAS da MOS concentrada por HF 10%	55
--	----

2.6 - Conclusões	62
------------------------	----

2.7 - Referências Bibliográficas	63
--	----

3 - CAPÍTULO III - Distribuição e qualidade da matéria orgânica em frações físicas de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa	68
3.1 – Introdução	69
3.2 – Hipóteses	72
3.3 – Objetivos	72
3.3.1 - Geral	72
3.3.2 - Específicos	72
3.4 - Material e Métodos	73
3.4.1 - Unidades experimentais e coleta das amostras de solo	73
3.4.2 - Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)	73
3.4.3 - Fracionamento físico do solo e quantificação das frações.....	73
3.4.3.1 - Separação da fração do solo > 63 µm	73
3.4.3.2 - Matéria orgânica particulada I (MOP I)	73
3.4.3.3 - Matéria orgânica particulada II (MOP II)	74
3.4.3.4 - Fração areia.....	74
3.4.3.5 - Frações da MOS associada aos minerais	75
3.4.3.6 - Recuperação das frações físicas	75
3.4.4 - Concentração da MOS associada aos minerais com solução de HF 10% (v/v)	75
3.4.5 - Análise elementar	76
3.4.6 - Espectroscopia ¹³ C RMN CP/MAS	77
3.4.7 - Análise estatística.....	77
3.5 - Resultados e Discussões.....	78
3.5.1 - Carbono orgânico dissolvido (COD)	78
3.5.2 - Distribuição das frações físicas	82
3.5.3 - Teor e distribuição de C e N nas frações físicas.....	83
3.5.4 - Enriquecimento de C e N e razão C/N nas frações físicas	89
3.5.5 - Espectroscopia de ¹³ C RMN CP/MAS	90
3.5.5.1 - Matéria orgânica particulada (MOP)	90
3.5.5.2 - Matéria orgânica associada aos minerais.....	97
3.6 - Conclusões	108
3.7 - Referências Bibliográficas	109

4 - CAPÍTULO IV - Sorção do herbicida atrazina em amostras de solo e frações físicas de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa ...	112
4.1 – Introdução	113
4.2 - Hipóteses	116
4.3 - Objetivos	116
4.3.1 - Geral	116
4.3.2 - Específicos	116
4.4 - Material e Métodos	117
4.4.1 - Sorventes.....	117
4.4.2 - Sorbato	117
4.4.3 - Caracterização dos sorventes	117
4.4.4 - Determinação das isotermas de sorção.....	117
4.4.5 - Extração em fase sólida (SPE)	119
4.4.6 - Quantificação da concentração de atrazina	119
4.4.7 - Tratamento matemático dos dados de sorção	120
4.5 - Resultados e Discussão	121
4.5.1 - Características dos sorventes.....	121
4.5.2 - Isotermas de sorção em amostras de solo	121
4.5.2.1 - Ajustes do formato das curvas de sorção	121
4.5.2.2 - Comportamento sortivo da atrazina.....	127
4.5.3 - Isotermas de sorção em frações físicas.....	132
4.5.3.1 - Ajustes das curvas de sorção	132
4.5.3.2 - Comportamento sortivo da atrazina.....	140
4.6 – Conclusões	146
4.7 - Referências Bibliográficas	148
5 - APÊNDICES.....	152
BIOGRAFIA.....	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 - Características texturais e mineralógicas dos solos avaliados.....	40
Tabela 2-2 - Valor de pH H ₂ O e pH KCl, ΔpH, teor de ferro total (Fe _t), de ferro associado aos óxidos de ferro (Fe _d), de ferro associado aos óxidos de baixa cristalinidade (Fe _o), relação Fe _o /Fe _d , relação Fe _d /Fe _t e área superficial específica (ASE) das amostras (0-2,5 cm) de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	45
Tabela 2-3 - Teor de carbono e de nitrogênio e relação C/N dos solos estudados (camada de 0-2,5 cm).	47
Tabela 2-4 - Recuperação de massa (M _{rec}), teor de carbono (C _{HF}) e de nitrogênio (N _{HF}), relação C/N (C/N _{HF}), fator R da MOS concentrada com HF (10%), fator de enriquecimento de carbono (FE _C) e de nitrogênio (FE _N) após HF, recuperação de carbono (C _{rec}) e de nitrogênio (N _{rec}) após HF das amostras (0-2,5 cm) de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	52
Tabela 2-5 - Distribuição relativa dos diferentes tipos de carbono da MOS concentrada com HF 10% obtidos por ¹³ C RMN CP/MAS das amostras de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0 – 2,5 cm.	57
Tabela 2-6 - Índices de RMN obtidos a partir da distribuição relativa dos diferentes tipos de carbono da MOS concentrada com HF 10% determinados por ¹³ C RMN CP/MAS das amostras de um Argissolo	

Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.....	59
Tabela 3–1 - Carbono orgânico dissolvido (COD), massa recuperada do solo, carbono e nitrogênio recuperados, fator de enriquecimento de C (FE_C) e N (FE_N), relação C/N nas frações da MOS de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.....	79
Tabela 3–2 - Carbono orgânico dissolvido (COD), massa do solo, carbono e nitrogênio recuperados, fator de enriquecimento de C (FE_C) e N (FE_N), relação C/N nas frações da MOS de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.	80
Tabela 3–3 - Índices de RMN da matéria orgânica particulada leve livre (MOP I) e leve oclusa (MOP II de amostras (0-2,5cm) de Argissolo Vermelho e de Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	93
Tabela 3–4 - Índices de RMN da frações silte grosso, fino e fração argila de amostras (0-2,5 cm) de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	100
Tabela 3–5 - Índices de RMN da frações silte grosso, fino e fração argila obtidos a partir dos espectros de ^{13}C RMN CP/MAS de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.	106
Tabela 4–1 – Massa de solo, relação solo:solução e relação teor de carbono:volume de solução de ATZ utilizada nas isotermas de sorção de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistema de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.	118
Tabela 4–2 – Coeficientes de determinação ($P<0,05$) das equações de Freundlich, Boltzmann e linear aplicados às isotermas de sorção de ATZ de amostras (0-2,5 cm) de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	122
Tabela 4–3 – Teor de carbono orgânico total (COT), área superficial específica (ASE), parâmetros K_f e n_f , coeficiente de distribuição K_d , coeficiente K_{oc} e coeficiente k_d/ASE das amostras (0-2,5cm) de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa..	128

Tabela 4–4 - Coeficientes de determinação ($P < 0,10$) obtidos dos modelos de Freundlich, Boltzmann e linear de frações físicas de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.....133

Tabela 4–5 - Teor de carbono orgânico total (COT), coeficiente de distribuição K_f , parâmetro n_f , coeficiente de distribuição K_d , coeficiente K_{oc} , sorção máxima (Q_{max}), normalização do Q_{max} em função do COT (Q_{max-co}), das frações organo-minerais de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.....141

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2-1 - Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS da MOS concentrada com HF 10% de um Argissolo Vermelho (A) e de um Latossolo Bruno (B) sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa na camada de 0 – 2,5 cm.56
- Figura 3-1 -- Recuperação de massa das frações físicas do Argissolo Vermelho (A) e do Latossolo Bruno (B) sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm. O conteúdo da MOP I no Argissolo Vermelho e MOP II em ambos os solos foram $\leq 1,5\%$ e, desse modo foram omitidas nas figuras.81
- Figura 3-2 - Perda e/ou ganho na concentração de C (■) e N (□) nas frações físicas de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno em relação a vegetação nativa.85
- Figura 3-3 - Recuperação de carbono (A) e nitrogênio (B) nas frações físicas de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa da camada de 0-2,5 cm.86
- Figura 3-4 - Recuperação de carbono (A) e nitrogênio (B) nas frações físicas de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa da camada de 0-2,5 cm.87
- Figura 3-5 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na MOP I (A) e MOP II (B) de um Argissolo Vermelho submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.91

Figura 3-6 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na MOP I (A) e MOP II (B) de um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.....	94
Figura 3-7 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Argissolo Vermelho submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.....	98
Figura 3-8 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração argila de um Argissolo Vermelho submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.....	101
Figura 3-9 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.....	103
Figura 3-10 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração argila de um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.....	105
Figura 4-1 – Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra (camada de 0-2,5 cm) sob campo nativo de Argissolo Vermelho.....	124
Figura 4-2 – Isotermas de sorção de atrazina em amostras (0-2,5cm) de Argissolo Vermelho sob campo nativo (A), PD A+V/M+C (B) e PC A+V/M+C (C).	125
Figura 4-3 - Isotermas de sorção de atrazina em amostras (0-2,5cm) de Latossolo Bruno sob mata nativa (A), PD com correção (B) e PC com correção (C).	126
Figura 4-4 - Isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) da amostra (camada de 0-2,5 cm) sob campo nativo do Argissolo Vermelho. As barras verticais representam o desvio padrão da média.....	134
Figura 4-5 - Isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PD do Argissolo Vermelho. As barras verticais representam o desvio padrão da média.....	135

- Figura 4-6 - Isotermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PC do Argissolo Vermelho. As barras verticais representam o desvio padrão da média. 136
- Figura 4-7 - Isotermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno. As barras verticais representam o desvio padrão da média..... 137
- Figura 4-8 - Isotermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PD do Latossolo Bruno. As barras verticais representam o desvio padrão da média. 138
- Figura 4-9 - Isotermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PC do Latossolo Bruno. As barras verticais representam o desvio padrão da média. 139
- Figura 4-10 – Correlação entre o coeficiente K_d e teor de COT das frações organo-minerais < $63\mu\text{m}$ (0-2,5 cm) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa. 143
- Figura 4-11 - Correlação entre o coeficiente K_{oc} e o índice de polaridade das frações organo-minerais < $63\mu\text{m}$ (0-2,5 cm) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa. 144
- Figura 4-12 - Correlação entre o índice $Q_{\text{max-co}}$ e o índice $C_{\text{alqui}}/C_{\text{carbonila}}$ das frações organo-minerais < $63\mu\text{m}$ (0-2,5 cm) sob plantio direto de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno..... 146

LISTA DE APÊNDICES

Apêndice 1 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração MOP I (A) e MOP II (B) de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.	153
Apêndice 2 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração MOP I (A) e MOP II (B) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.	154
Apêndice 3 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.	155
Apêndice 4 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.	156
Apêndice 5 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração argila de um Argissolo Vermelho (A) e de um Latossolo Bruno (B) sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.	157
Apêndice 6 – Ajustes dos modelos de Freundlich, linear e de Boltzmann aos dados experimentais da isotermas de sorção de atrazina em amostras de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	158
Apêndice 7 - Ajustes dos modelos de Freundlich, linear e de Boltzmann aos dados experimentais da isotermas de sorção de atrazina em amostras de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.	159

Apêndice 8 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	160
Apêndice 9 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	161
Apêndice 10 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.	162
Apêndice 11 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.	163
Apêndice 12 – Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.	164
Apêndice 13 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho.	165
Apêndice 14 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho.	166
Apêndice 15 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho.	167
Apêndice 16 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	168
Apêndice 17 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	169

Apêndice 18 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	170
Apêndice 19 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	171
Apêndice 20 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	172
Apêndice 21 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.	173
Apêndice 22 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.	174
Apêndice 23 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.	175
Apêndice 24 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.	176
Apêndice 25 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.	177
Apêndice 26 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.	178
Apêndice 27 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.	179
Apêndice 28 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.	180

Apêndice 29 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isothermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.	181
Apêndice 30 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isothermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.	182

INTRODUÇÃO GERAL

A matéria orgânica do solo (MOS) devido as suas características estruturais e funcionais é responsável pela maioria das propriedades químicas, físicas e biológicas que tornam os solos produtivos. Em clima tropical e subtropical, onde as condições climáticas são favoráveis à mineralização da MOS e os solos são pobres em nutrientes, a sua manutenção ou incremento torna-se primordial.

A manutenção e/ou incremento da MOS é dependente do tipo de solo, principalmente da textura e mineralogia (estabilidade estrutural com os argilo-minerais) (Bayer, 1996; Parfitt et al., 1997), do sistema de manejo no que diz respeito à adição de resíduos vegetais, taxas de decomposição e estabilidade de agregados (proteção física da MOS) (Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2000b; Bayer et al., 2002;) e, também do tipo de vegetação (recalcitrância química) (Alvarez & Lavado, 1998; Pillon, 2000; Diekow, 2003). Os sistemas de manejo exercem diferentes efeitos nos estoques de MOS, sendo que, normalmente, o sistema plantio direto promove o seu incremento e o preparo convencional tende a reduzi-los (Bayer et al., 2002; Pillon, 2000; Diekow, 2003).

Os diversos compostos oriundos da decomposição da MOS estão intimamente associados aos componentes inorgânicos do solo (Christensen, 1992; Christensen 2001) e, em função de sua localização na estrutura do solo e da interação com os argilo-minerais, apresentam diversas características, estabilidade e funções que são importantes na dinâmica da MOS. A separação

da MOS por meio do fracionamento físico em compartimentos/frações, como função do uso e manejo do solo, pode contribuir relevantemente para o conhecimento da dinâmica da MOS em ambientes tropicais e subtropicais, bem como informar sobre o papel das interações organo-minerais neste processo.

Os estudos a respeito da dinâmica da MOS e de alterações na sua qualidade como função dos diferentes sistemas de manejo são de fundamental importância. No entanto, esses sistemas de manejo caracterizam-se também pela utilização de herbicidas que dependendo das características do solo, podem ser fonte potenciais de contaminação de reservatórios de água sub e superficiais.

Os herbicidas são substâncias químicas produzidas com a finalidade de controlar plantas espontâneas que se desenvolvem concomitantemente com as culturas. Dados do Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (Sindag, 2005) indicam que no ano de 2003 as vendas de herbicidas no Brasil alcançaram a cifra de 1.523.735 milhões de dólares, que comparativamente aos dados de 1992, representa um aumento de quase 300%. No período de 1992-2003/04, segundo dados da Federação Brasileira de Plantio direto na palha (Febrapdp, 2005), as áreas sob plantio direto no Brasil passaram de 2.025 para 21.863 milhões de ha, uma expansão maior que 1000%. O Brasil é o 9^o país no mundo em consumo de pesticidas (média de 3,2 kg ha⁻¹) sendo que destes 50% é herbicida (Sindag, 2005).

Os herbicidas quando aplicados no solo podem interagir com os seus componentes orgânicos e inorgânicos, o que afeta não apenas sua eficácia no controle de plantas espontâneas como também a sua dinâmica de transformação. Processos de retenção destes compostos no solo irão promover alteração na sua atividade residual ou persistência, nos fenômenos de transporte (lixiviação, volatilização) e degradação biológica (Lavorenti et al., 2003). O uso intensivo destes compostos tem causado a sua acumulação no meio ambiente, especialmente em solos, rios e lagos.

Dentre os herbicidas, a atrazina tem sido o mais utilizado na agricultura no mundo e no Brasil, principalmente na região sul. A sua utilização é mais intensa na cultura de cana-de-açúcar e milho. Segundo Steinberg et al. (1995) e Graymore et al. (2001), o consumo mundial do herbicida atrazina em áreas agrícolas varia de 7 a 9×10^4 toneladas por ano. O herbicida atrazina

pertence ao grupo das s-triazinas, sendo um herbicida seletivo utilizado no controle de plantas espontâneas de folhas largas, aplicado em pré ou pós-emergência. O seu mecanismo de ação é via inibição da fotossíntese, mais especificamente, via interrupção da reação de Hill (Chapman & Stranger, 1992; Vidal et al., 2001).

Os argilo-minerais e a matéria orgânica são os componentes do solo que mais influenciam a dinâmica de herbicidas no solo (Stevenson, 1994). No entanto, efeitos individuais em amostras de solo não são facilmente verificados devido ao fato de que em condições naturais, a matéria orgânica está intimamente ligada aos argilo-minerais formando complexos muito estáveis que se comportam como uma unidade nos processos de sorção de herbicidas.

Dos componentes do solo, a fração orgânica contribui em maior proporção que a fase inorgânica na afinidade do solo por herbicidas (Laird et al., 1994; Xing et al., 1996; Celis et al., 1997; Herwig et al., 2001). Dentre os componentes inorgânicos, os argilo-minerais de carga permanente se destacam como os mais reativos, seguidos pelos minerais caulíníticos, conforme resultados obtidos em sistemas puros herbicida-argilomineral (Borggaard & Streibig, 1988; Sing et al., 1989; Laird et al., 1992; Lagaly, 2001). No caso específico da atrazina, o tipo de íon nas posições de troca catiônica, como também a densidade de carga do mineral, pode influenciar na retenção do herbicida pelos argilo-minerais (Celis et al., 1997; Herwig et al., 2001).

Uma série de mecanismos atua na interação entre herbicidas e matéria orgânica (Senesi, 1992) e argilo-minerais (Gilchrist et al., 1993). Os tipos e abundância das ligações e suas estabilidades dependem das características químicas e moleculares do sorbato (herbicida) e do sorvente (solo), como das condições ambientais do meio em que ocorrem as interações (Senesi, 1992; Martin-Neto et al., 1994; Martin-Neto et al., 2001; Gomes, 2002).

Levando-se em consideração os efeitos que os diferentes sistemas de manejos exercem na dinâmica da MOS, as mudanças quantitativas e qualitativas provocadas nesta fração, assim como, a grande afinidade do herbicida atrazina pela matéria orgânica, é importante o desenvolvimento de estudos que investiguem o comportamento do herbicida atrazina em solos sob diferentes sistemas de manejo, que representem áreas agrícolas expressivas. Conseqüentemente, torna-se imprescindível o conhecimento das propriedades

químicas dos componentes orgânicos em solos sob diferentes sistemas de manejo. Estas propriedades governam o tipo e a intensidade de interações que estes compostos realizam no ambiente e contribuirão para a melhor avaliação do impacto no ambiente do uso de herbicidas em práticas agrícolas.

Visando contribuir para o conhecimento das propriedades químicas da MOS e da reação do herbicida atrazina em solos sob diferentes sistemas de manejo o trabalho apresentado a seguir foi estruturado em 04 capítulos. O capítulo I (Revisão de Literatura) tem como objetivo caracterizar a importância da MOS e da utilização do herbicida atrazina em sistemas agrícolas, assim como, demonstrar as implicações do uso desse herbicida nesses sistemas. Adicionalmente, se busca ressaltar a relevância de se estudar a reação da atrazina em solos sob diferentes sistemas de manejo que representam áreas utilizadas na agricultura. O capítulo II objetivou caracterizar por análise elementar e espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS a matéria orgânica do solo visando-se avaliar o efeito da alteração do uso e do manejo do solo na composição da MOS de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejos. O capítulo III visou determinar a distribuição e composição química da MOS dos referidos solos em frações organo-minerais <63 μm , como função da alteração do uso e do manejo do solo: matéria orgânica particulada leve livre (MOP I), matéria orgânica particulada leve oclusa (MOP II), fração areia (> 63 μm), fração silte grosso (63-20 μm), fração silte fino (20-2 μm) e fração argila (< 2 μm). Nestas frações físicas foram determinadas por análise elementar as concentrações de C e N e os grupos funcionais da MOS nas frações físicas foram identificados e quantificados por espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS. O capítulo IV objetivou determinar isotermas de sorção de atrazina em amostras de solos e frações físicas associadas aos minerais (silte grosso, silte fino e argila). O comportamento sorbitivo foi relacionado com a composição da matéria orgânica presente nas amostras de solo e nas frações físicas e com o sistema de manejo utilizado. A contribuição de cada fração para a sorção global do solo foi avaliada.

CAPITULO I

MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS SOB DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA

1.1 - Revisão de literatura

1.1.1 - Matéria orgânica do solo

O solo é um sistema complexo, no qual os organismos, partículas orgânicas e inorgânicas, plantas, água e gases atuam conjuntamente como uma entidade auto-reguladora, capaz de manter constante e favorável seu estado químico, físico e biológico, como um habitat. Este ambiente propício é função das inter-relações entre todos os seus componentes (Breemen, 1993).

Por ser um sistema no qual estas inter-relações são vitais, qualquer alteração em um dos seus componentes resultará em modificações na dinâmica dos processos que proporcionam o seu desenvolvimento (Empinotti, 1999).

A matéria orgânica do solo (MOS) representa um reservatório importante de carbono (C) no ciclo global deste elemento, pois a quantidade de C armazenado no solo corresponde aproximadamente ao dobro daquela sob a forma de CO₂ atmosférico (Lal, 1997).

A MOS compreende resíduo microbiológico de plantas e animais em variados estágios de decomposição e uma diversidade de compostos heterogêneos intimamente associados com os componentes inorgânicos do solo e com isso possui diferentes taxas de ciclagem (Christensen, 1992; Guggenberger et al., 1995; Christensen 2001).

Em função de suas características estruturais e funcionais, a MOS tem uma grande influência nas propriedades do solo e nos processos que nele ocorrem. Nas propriedades físicas ela atua nos mecanismos de agregação, o que irá refletir-se na aeração, capacidade de infiltração e retenção de água. Estes fatores, por sua vez, têm influência na intensidade dos processos de perda de solo pela erosão. Nas propriedades químicas, a MOS participa nos processos que tornam os nutrientes disponíveis para as plantas através da mineralização de compostos vegetais, na complexação de elementos tóxicos, na capacidade de troca de cátions, no poder tampão e sorção de pesticidas. Em relação às propriedades biológicas, a MOS atua como fonte de energia, carbono e nutrientes aos organismos do solo.

1.1.2 - Dinâmica da matéria orgânica e sistemas de manejo do solo

Os estudos a respeito da dinâmica da MOS utilizam modelos matemáticos para este fim. Estes modelos variam em complexidade, desde os que consideram a matéria orgânica unicompartmental (Henin & Dupuis, 1945, citado por Bayer, 1996) até os que consideram a matéria orgânica dividida em vários compartimentos (multicompartmental) (Parton et al., 1987).

Os modelos multicompartmentais, por considerar diferentes frações permitem uma melhor compreensão da dinâmica da matéria orgânica. No entanto, modelos desta natureza apresentam o inconveniente de necessitarem dados específicos ou de não considerarem a velocidade de transferência e interações entre os diferentes compartimentos. Estes fatos dificultam a validação do modelo (Bayer, 1996).

O modelo unicompartmental, devido a sua simplicidade por considerar a matéria orgânica uniforme, tem sido o mais utilizado. Por meio deste modelo é possível obter a taxa média de mineralização do carbono orgânico específica para um dado local, condição climática, tipo de solo e manejo utilizado.

Este modelo faz um balanço entre as entradas e saídas de matéria orgânica em um período de um ano, não considerando a cinética intraanual (Bayer, 1996). Este balanço é feito por meio da seguinte equação:

$$\frac{dC}{dt} = K_2 \cdot C + K_1 \cdot A$$

Onde dC/dt expressa a taxa de variação no conteúdo de carbono orgânico do solo ($Mg \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) no tempo, A é a quantidade de carbono orgânico adicionado ao solo anualmente ($Mg \text{ ha}^{-1}$), K_1 é o coeficiente de humificação do carbono orgânico (parte do carbono orgânico adicionado que constituirá o COT), C é a quantidade de COT ($Mg \text{ ha}^{-1}$) e K_2 é o coeficiente de oxidação do carbono orgânico (ano^{-1}).

Em condições naturais $dC/dt = 0$, devido ser as quantidades de entradas e saídas de carbono iguais. Em condição estável esse balanço é função das taxas de adição e decomposição do carbono que sob vegetação natural é função dos fatores de formação do solo:

$$C_e = \frac{K_1 \cdot A}{K_2}$$

Os efeitos do manejo do solo nas taxas de decomposição da MOS

são dependentes do tipo de solo, principalmente da textura e mineralogia (Bayer, 1996; Parfitt et al., 1997), assim como da temperatura e umidade (Alvarez & Lavado, 1997) e do tipo de vegetação (Alvarez & Lavado, 1998; Pilon, 2000; Diekow et al., 2005).

Estudos recentes realizados em Argissolo Vermelho e Latossolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo, relativos à dinâmica da matéria orgânica, indicaram que as taxas de transformação/decomposição no sistema plantio direto diminuíram quando comparadas com os processos observados no preparo convencional (Ceretta, 1995; Bayer & Mielniczuck, 1997; Empinotti, 1999; Bayer et al., 2000a, b; Bayer et al., 2001).

Em um Argissolo Vermelho de região subtropical (Sul do Brasil), de textura franco-arenosa, as taxas de decomposição (K_2) variaram entre $0,054 \text{ ano}^{-1}$ sob preparo convencional e $0,029 \text{ ano}^{-1}$ sob plantio direto (Bayer, 1996). Em um Latossolo Vermelho da mesma região, de textura argilosa, não foram verificadas diferenças nas taxas de decomposição entre amostras sob preparo convencional ($0,014 \text{ ano}^{-1}$) e sob plantio direto ($0,012 \text{ ano}^{-1}$). O comportamento diferenciado entre os dois tipos de solos, segundo Bayer (1996), é consequência dos elevados teores de argila, óxidos de ferro e alumínio no Latossolo Vermelho, o que confere uma maior estabilidade física à matéria orgânica nas frações $< 20 \mu\text{m}$. Por meio destes resultados, fica evidente que a estabilização da matéria orgânica no solo é condicionada pela textura, mineralogia e estabilidade dos agregados.

No entanto, Cerri (1986) por meio da determinação da relação isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, estimou uma taxa de perda de carbono orgânico de $0,101 \text{ ano}^{-1}$ em um Latossolo Roxo, do Estado de São Paulo, cultivado com cana-de-açúcar sob preparo convencional. Portanto, outros fatores além da textura e mineralogia, por exemplo, a temperatura e o tipo de vegetação, exercem influência nas taxas de decomposição da MOS.

O preparo convencional devido ao intenso revolvimento do solo e, geralmente por estar associado a sistema de cultivo com baixa adição de resíduo vegetal, tende a reduzir o estoque de C e N, sendo isso consequência do desbalanço entre as altas taxas de mineralização verificadas em solos sob preparo convencional e a baixa adição de resíduo ao solo (Bayer, 1996; Peterson et al., 1998; Bayer et al., 2000a). Ao contrário, plantio direto e preparo

reduzido, com sistema de cultura com alta adição de resíduos ao solo, têm um efeito positivo no incremento dos estoques de C e N (Peterson et al., 1998, Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002; Diekow et al., 2005).

Em solos desenvolvidos sob ambiente tropical e subtropical úmido, altamente intemperizados, o acúmulo de MOS é limitado pelas condições climáticas favoráveis à decomposição microbiana. Portanto, as estratégias de manejo recomendadas para a manutenção e recuperação dos conteúdos de matéria orgânica desses solos têm combinado a utilização de sistema de preparo de solo sem revolvimento ou com mínima mobilização e sistemas de cultura com máxima adição de resíduos vegetais ao solo (Bayer & Mielniczuk, 1997; Bayer et al., 2000a, b; Pillon, 2000; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002; Diekow et al., 2005).

1.1.3 - Fracionamento físico da MOS

O conceito de compartimentalização da matéria orgânica em solos foi originado de estudos sobre a dinâmica da MOS onde sua proteção perante a mineralização é enfatizada (Beare et al., 1994). Neste tipo de estudo, o fracionamento físico de acordo com o tamanho ou densidade de partícula é empregado objetivando obter informações a respeito da estabilização da MOS, a sua localização na estrutura do solo, assim como a respeito de sua quantidade e qualidade (Christensen, 1992; Feller & Beare, 1997; Hassink et al., 1997; Balesdent et al., 1998). Portanto, este fracionamento físico apresenta-se como um instrumento importante para separar fisicamente a MOS em compartimentos que diferem na composição, estabilidade, reatividade e função biológica (Christensen; 1992).

A separação do solo em frações físicas é alcançada pela utilização de diferentes métodos e intensidades de dispersão, cujo objetivo é romper/quebrar a estrutura do solo e separar as frações da matéria orgânica em frações não-complexada ou particulada (livre e oclusa) e complexadas ou associadas aos minerais de diferentes tamanhos (Christensen, 1992; Cambardella & Elliot, 1993; Golchin et al., 1994; Gregorich & Janzen, 1996; Golchin et al., 1997).

Uma das principais vantagens do uso do fracionamento físico seguido de análises espectroscópicas, como Ressonância Magnética Nuclear

(RMN) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), é a reduzida possibilidade de alteração química dos compostos orgânicos do solo durante a preparação das amostras e análises (Christensen; 1992; Bayer, 2000a,b; Christensen; 2001). Saliencia-se, entretanto, que, a interpretação conjunta das informações qualitativas e quantitativas, oriundas de técnicas destrutivas e não destrutivas, é fundamental para um melhor entendimento da dinâmica da matéria orgânica no solo (Pillon, 2000).

1.1.3.1 - Fracionamento físico por densidade

O fracionamento físico da matéria orgânica por densidade é baseado na premissa de que, conforme progride a humificação, parte dos compostos da MOS vão se associando às partículas minerais e, portanto, ocorrendo uma maior concentração de C e N em partículas com maiores densidades (Barrios et al, 1996).

A fração leve livre, obtida por flotação em líquidos com densidade que varia entre 1,6 e 2,2 g cm⁻³, consiste de resíduos vegetais soltos e parcialmente decompostos no solo, que ainda mantêm a estrutura celular original, localizado externamente aos agregados e ricos em polissacarídeos (Golchin et al., 1994; Gregorich & Janzen, 1996; Christensen; 2001). Após a remoção da fração leve livre, a dispersão dos agregados pela aplicação de ultra-som possibilita a obtenção da fração leve oclusa, a qual consiste de fragmentos de plantas localizados no interior de agregados estáveis (protegidos fisicamente), com maior grau de decomposição e maior tempo de permanência no solo, quando comparado à fração leve livre (Christensen; 1992; Golchin et al., 1994; Gregorich & Janzen, 1996; Christensen; 2001).

A fração da MOS não complexada é um compartimento transitório entre a liteira e a MOS associada aos minerais. Sua ciclagem é mais lenta que a da liteira recentemente adicionada ao solo, porém é mais rápida que a da MOS associada com a fração silte e argila (Gregorich & Janzen, 1996, Gregorich et al., 1997): Esta fração é afetada pelo uso do solo, tipo de vegetação e outros fatores (por exemplo, clima, tipo de solo) que influenciam o balanço entre a adição de resíduos e a decomposição da MOS (Christensen; 1992; Golchin et al., 1994; Christensen; 2001). Em função disso, esta fração tem sido a mais sensível às alterações de manejo do solo sob clima temperado

(Golchin et al., 1994; Gregorich et al., 1997; Hassink et al., 1997) e em clima tropical e subtropical (Barrios et al., 1996; Bayer et al., 2000a,b; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002).

Segundo Christensen (2001), em solos sob vegetação nativa a MOS não complexada, também chamada de lábil ou particulada, pode corresponder de 15 a 40% da MOS total em horizontes superficiais, embora, em solos cultivados esta fração geralmente represente menos que 10% da MOS nas camadas atingidas pelo preparo do solo. Em solos tropicais e subtropicais esta fração representa uma pequena parte da MOS quando comparada aos solos de regiões temperadas (em média 25% da MOS total) (Shang & Tiessen, 1997; Pillon, 2000). Este fato é relacionado às condições ambientais sob clima quente e úmido que são altamente favoráveis à decomposição e a humificação da MOS e ao tipo de vegetação (Shang & Tiessen, 1997; Bayer et al., 2000a; Pillon, 2000; Bayer et al., 2001, Bayer et al., 2002). O teor de C na MOS particulada pode representar de 20 a 50% do COT em regiões frias e semi-áridas (Cambardella & Elliot, 1993; Wander et al., 1998).

Six et al. (1998) avaliando o efeito do sistema de preparo (plantio direto e preparo convencional) nas frações particuladas da matéria orgânica de um Mollisol australiano, observaram que a MOP livre variou de 174-196 g C m⁻² e não foi afetada pelo sistema de preparo, enquanto a MOP oclusa aumentou aproximadamente 75% sob plantio direto em comparação com solo sob preparo convencional. Estes resultados, segundo os mesmos autores, sugerem que mudanças na umidade e temperatura do solo, maiores em solo sob plantio direto, são menos importantes para a acumulação de MOS particulada em plantio direto que a proteção física desta fração em agregados.

1.1.3.2 - Fracionamento por tamanho de partícula

O fracionamento por tamanho de partícula é baseado no conceito de que frações da MOS associadas com partículas de diferentes tamanhos e, portanto, de diferente composição mineralógica, diferem na estrutura e função e, conseqüentemente, exercem diferentes funções na dinâmica da MOS (Christensen, 1992; Christensen, 2001).

A MOS associada aos minerais compreende as moléculas orgânicas que apresentam forte interação com os minerais presentes nas frações silte e

argila e, normalmente, apresentam um grau de decomposição mais avançado que a MO grosseira (Martin-Neto et al., 1994; Gregorich & Janzen, 1996; Golchin et al., 1997; Christensen; 2001) e uma maior recalcitrância química. Essa MOS, geralmente é formada por subprodutos da decomposição microbiana, podendo também ocorrer compostos orgânicos oriundos dos resíduos vegetais presentes na MO grosseira, principalmente polissacarídeos (Christensen, 1992; Stevenson, 1994; Christensen; 2001).

As proporções elevadas de C e N da fração da MOS associada aos minerais são relacionadas à maior recalcitrância, à proteção física e inacessibilidade à decomposição biológica devido a sua interação com minerais de cargas variáveis, principalmente com os óxidos de ferro e alumínio (Baldock et al., 1992; Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2001).

1.1.4 - Caracterização da MOS por análise de ^{13}C RMN CP/MAS

Atualmente, a Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN CP/MAS) em estado sólido é um dos mais úteis métodos espectroscópicos de estudo não destrutivo de material orgânico em solos (Skjemstad et al., 1994; Baldock et al., 1997; Kögel-Knabner, 1997, Schmidt et al., 1997; Conte et al., 2002). Esta técnica fornece informações diretas a respeito de características estruturais da MOS e, desse modo, informações sobre as interações de poluentes orgânicos e inorgânicos com a MOS, sobre a ciclagem da matéria orgânica nos solos (Conte et al., 2002), assim como, a respeito de mudanças químicas da MOS associada com a decomposição dos resíduos orgânicos (Baldock et al., 1992; Baldock et al., 1997; Pillon, 2000) e em função do sistema de manejo (Pillon, 2000; Bayer et al., 2001).

Os avanços técnicos na espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS permitem atualmente a caracterização de materiais orgânicos de plantas e solos, e elimina a possibilidade de possível alteração dos compostos orgânicos durante uma etapa de extração química (Quideau et al., 2001).

O uso da técnica de polarização cruzada (CP) aumenta os sinais de C, devido transferir energia do núcleo mais abundante, ^1H , para o núcleo do ^{13}C , enquanto o ângulo mágico de spin (MAS) (os spins das amostras ficam em um ângulo de $54^{\circ} 07'$ ao campo magnético) diminui o alargamento das linhas, por desacoplar os elétrons e eliminar o efeito anisotrópico (Kögel-Knabner et

al., 1997).

Grande parte dos solos brasileiros apresenta de médio a alto grau de intemperização e, conseqüentemente, estes solos podem conter elevados teores de óxidos de ferro. A presença deste elemento paramagnético dificulta a análise de compostos orgânicos por ^{13}C RMN CP/MAS, pois estes provocam o alargamento dos sinais de RMN de ^{13}C e produzem espectros com sobreposição de linhas. A presença de grandes quantidades de compostos paramagnéticos pode também inibir seletivamente a intensidade de sinal, devido diminuir o tempo de relaxação de grupos funcionais específicos. Alguns grupos funcionais do carbono orgânico, por exemplo, grupos aromáticos, intimamente ligados a centros paramagnéticos podem, desse modo, ser “invisível” a espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS (Skjemstad et al., 1994; Schmidt et al., 1997).

Outro problema relacionado à análise de ^{13}C RMN CP/MAS é o baixo teor de matéria orgânica em amostras de solos minerais, o que prejudica a sensibilidade das análises. Os espectros obtidos nessas amostras, normalmente apresentam uma baixa resolução e baixa relação sinal/ruído, e na maioria dos casos, é impossível interpretar quantitativamente tais espectros (Skjemstad et al., 1994; Kögel-Knabner, 1997; Schmidt et al., 1997).

Objetivando melhorar a qualidade dos espectros, o tratamento das amostras de solo com solução de HF 10% (v/v), previamente às análises de RMN, tem sido empregado (Skjemstad et al., 1994; Kögel-Knabner, 1997; Schmidt et al., 1997; Knicker et al., 2000; Gonçalves et al., 2003). Este tratamento dissolve os compostos inorgânicos do solo, resultando na eliminação dos elementos paramagnéticos e concentração relativa da matéria orgânica.

1.1.5 - Composição da MOS em diferentes solos, uso e manejo avaliada por métodos espectroscópicos.

Os sistemas de manejo que resultam em aumento no teor de MOS também induzem a uma diminuição no seu grau de decomposição (Bayer et al. 1999, Bayer et al., 2000a; Pillon, 2000; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002).

As frações mais decompostas da MOS (associadas aos minerais) são as que apresentam os maiores aumentos relativos no grau de

decomposição devido ao cultivo do solo (Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002). Em solos sob preparo convencional, este aumento é favorecido pela maior uniformização dos resíduos orgânicos nas camadas aráveis, resultando numa menor disponibilidade de C na superfície do solo (Bayer et al., 2000a). Com isso, o processo de mineralização torna-se mais intenso e, conseqüentemente, ocorre um aumento na concentração de compostos orgânicos mais recalcitrantes (Bayer et al., 2000a).

A partir da observação de que a decomposição de resíduos orgânicos foi quase sempre associada a um aumento do teor de C alquil e uma diminuição do teor de C O-alquil, Baldock et al. (1997) sugeriram que a razão C alquil/C O-alquil poderia fornecer um índice sensível para a extensão da decomposição de resíduos vegetais. Porém, os mesmos autores ressaltam que o uso desse índice é restrito a situações onde os materiais são derivados de um material comum. A utilização desse índice para solos minerais requer cuidadosas considerações, devido à proteção seletiva dos produtos metabólicos ou resíduos adicionados por sorção ou complexação nas superfícies minerais.

Pillon (2000) avaliando alterações na qualidade da matéria orgânica de um Argissolo Vermelho sob diferentes sucessões de culturas sob plantio direto durante 16 anos, verificou que a redução de C O-alquil, aumento de C alquil e C aromático foram as alterações químicas mais evidentes com o avanço da decomposição dos resíduos vegetais no solo. Verificou também que o acúmulo de matéria orgânica no solo foi associado com a redução na concentração de spins (radicais livres), determinada por Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE), e com a redução da razão C Alquil/C O-Alquil, determinada por ^{13}C RMN CP/MAS, em ácidos húmicos, indicando a incorporação de estruturas orgânicas alifáticas.

Freixo et al. (2002) avaliando as propriedades espectrais da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho (RS) e um Latossolo Vermelho-Amarelo (GO) sob plantio direto e sob preparo convencional, por meio de espectroscopia de Infravermelho, observaram que a fração leve intra-agregados (MOP oclusa) apresentou espectros com bandas de absorção mais sobrepostas que a fração leve livre (MOP livre), indicando uma maior transformação de sua estrutura em decorrência do processo de decomposição.

O maior grau de decomposição da fração leve intra-agregados foi corroborado pelos índices de hidrofobicidade (relação entre as bandas de absorção em 2929 cm^{-1} e em 1050 cm^{-1}) e condensação ($1660\text{ cm}^{-1}/2929\text{ cm}^{-1}$). Por meio desses índices verificou-se que a fração intra-agregados apresentou-se mais decomposta que a fração leve livre devido apresentar maior proporção de grupamentos recalcitrantes e maior condensação. Os referidos autores observaram também que o tipo de preparo do solo e a rotação de culturas não promoveram alterações químicas na estrutura da fração leve livre em ambos os solos. No entanto, a fração leve intra-agregados sofreu maior alteração estrutural em solos sob preparo convencional. Nesta, as bandas de absorção de polissacarídeos (C-O éster e OH-alcoólico – $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) foram menos intensas em relação às bandas de absorção observadas em solos sob vegetação natural e sob plantio direto, indicando um maior grau de decomposição desta fração.

Mendham et al. (2002) avaliaram a influência da conversão de vegetação nativa para pastagem e a subsequente mudança para plantação de eucalipto na qualidade da MOS em 06 solos (03 Acrisol e 03 Arenosol). Os teores de carbono orgânico total variaram de 1,6 a 5,5% nas amostras, porém mudanças em função da alteração do uso dos solos foram menores. Uma redução na proporção de C aromático foi a principal alteração em função do tempo no solo sob pastagem. Segundo os autores, esta redução aparentemente pode ser relacionada à decomposição de resíduos ricos em lignina, oriundos da vegetação nativa e a menor adição de resíduos com lignina da pastagem. Aumento de carboidratos (C O-alquil) foi igualmente verificado na pastagem, sendo este fato atribuído ao tipo de manejo. Mudança da pastagem para plantação de eucalipto teve pouco efeito na quantidade e qualidade da MOS.

O contínuo uso agrícola do solo, principalmente sob preparo convencional, resulta em perdas substanciais de C e N. No entanto, a natureza química do C remanescente tem mostrado pouca alteração como resultado do uso agrícola e evidencia que a estabilidade da MOS parece residir mais na proteção física que na recalcitrância da estrutura orgânica (Oades et al., 1988).

1.1.6 - Herbicidas no solo

Os herbicidas são substâncias químicas produzidas com a finalidade de controlar plantas espontâneas que se desenvolvem concomitantemente com as culturas. Uma vez aplicado nas culturas e após ter realizado sua função, o herbicida pode permanecer no solo por muito tempo (Lavorenti et al., 2003).

Dependendo das características do herbicida e do meio, este pode ser transportado no perfil do solo atingindo o lençol freático, contaminando rios e lagos e fontes de águas que são utilizadas no consumo humano (Adams & Thurman, 1991; Cogger et al, 1998; Comber, 1999). A persistência e/ou transporte de um produto envolve mecanismos potenciais como a volatilização, lixiviação, escoamento superficial e sorção (Cheng & Lehman, 1985).

As características físico-químicas dos herbicidas, tais como solubilidade em água (S), pressão de vapor (P), coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), constante de equilíbrio de ionização ácida (pKa) ou básica (pKb), constante de Henry (H), reatividade e meia vida ($T_{1/2}$) influenciam o seu o comportamento no solo (Lavorenti et al., 2003).

A maioria destas propriedades pode ser determinada em laboratório sob condições controladas e por métodos conhecidos. No entanto, a determinação da meia vida do herbicida, obtida em condições de campo, pode apresentar resultados variáveis devido às diferentes condições experimentais (local, tipo de solo, modo de aplicação, teor de água no solo e temperatura) (Lavorenti et al., 2003). A maioria dessas propriedades é intensamente influenciada pelo sistema de manejo imposto a um determinado local (Locke & Bryson, 1997).

1.1.6.1 - Persistência e degradação

Denomina-se persistência o período no qual um herbicida permanece intacto e biologicamente ativo, tem grande importância prática e está diretamente relacionado com a eficiência do produto (Cogger et al., 1998).

O comportamento ideal de um herbicida no solo é quando este permanece ativo durante o período crítico da cultura e, após, sofre decomposição tornando-se inativo no meio. No entanto, interações com componentes do solo, práticas culturais e clima podem interferir nos processos de transformação de um herbicida, podendo este permanecer por períodos

mais longos (Lavorenti et al., 2003).

A persistência de um herbicida no solo é influenciada também por processos de sorção. A sorção pode ser definida como o acúmulo de substâncias (moléculas ou íons) na interface de uma superfície sólida e de uma solução (Sparks, 1995).

O comportamento de herbicidas em solo tem sido estudado por meio de sorção, para a qual os dados da interação solo-herbicida são mais bem representados por meio de isotermas. A forma da isoterma de sorção pode informar a respeito da ocorrência de mecanismos específicos de interação entre sorbato-sorvente. A isoterma com formato L indica uma alta afinidade (inclinação mais acentuada da reta da curva) entre sorbato-sorvente em baixas concentrações, a qual diminui em concentrações mais elevadas do sorbato (a inclinação da reta diminui), tendendo para atingir um patamar. Isotermas com formato linear são atribuídas a mecanismos de partição (Sparks, 1995), onde a afinidade entre sorbato-sorvente é constante independente da concentração. A isoterma com formato em curva S indica o aumento da inclinação da curva com a quantidade sorvida e pode indicar efeito cooperativo entre as primeiras moléculas sorvidas e as posteriores, e também modificações conformacionais da MOS durante a sorção.

O processo de sorção pode ser caracterizado quantitativamente pelo coeficiente K_d , também chamado de coeficiente de participação ou distribuição:

$$K_d = \frac{Q_s}{C_e}$$

onde, K_d é um coeficiente de distribuição da sorção entre duas fases; Q_s é a quantidade sorvida por unidade de peso (mg kg^{-1}), e C_e é a concentração em equilíbrio na solução (Shea, 1989; Lavorenti et al., 2003; Weber et al., 2000).

A diversidade estrutural da matéria orgânica torna-a um substrato ideal para a sorção de muitos pesticidas. Porém, sua variabilidade na composição e distribuição *in situ* dificultam a interpretação de seus efeitos qualitativos na sorção (Shea, 1989; Weber et al., 2000). Normalmente, a variabilidade no K_d de um herbicida entre solos é atribuída a diferenças no teor de carbono orgânico no solo (CO) e, pode-se reduzir esta variabilidade ajustando-se o K_d ao teor de CO do solo, obtendo-se o coeficiente de partição do carbono orgânico (K_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{C O}$$

A degradação de um herbicida consiste em processos de transformação de sua molécula em estruturas mais simples (Lavorenti et al., 2003). A degradação pode ser através de processos químicos (Martin-Neto et al., 1994, Martin-Neto et al., 2001) e de processos microbiológicos (Adams & Thurman, 1991; Kruger et al., 1997). Em princípio, podem-se distinguir cinco processos básicos que governam a taxa de degradação de um herbicida no solo: hidrólise, sorção, volatilização, fotodecomposição e degradação microbiológica (Graymore et al., 2001).

A intensidade destes processos, por sua vez, é governada pelas condições físico-químicas do meio, pela atividade microbiana e pelos componentes orgânicos e inorgânicos do solo (Martin-Neto et al., 1994; Lavorenti et al., 2003, Graymore et al., 2001). Portanto, para se avaliar a dinâmica de um herbicida no solo e seu potencial de contaminação ambiental, estes fatores devem ser considerados.

1.1.6.2 - Transporte de herbicida no solo

O processo de transporte determina a translocação das moléculas de herbicida. Pequenas quantidades de herbicidas podem mover-se rapidamente no perfil do solo, enquanto grandes partes dos herbicidas aplicados permanecem na superfície do solo (Bowman, 1989; Isensee et al., 1990; Kladviko et al., 1991). Em geral, o transporte ocorre após precipitações elevadas ou períodos prolongados de irrigação.

Bowman (1989) e Utermann et al. (1990) demonstraram que a lixiviação resulta da combinação de fluxos preferenciais e baixa sorção. Fluxo preferencial é o movimento da água ou solução através de macroporos do solo durante períodos de precipitações elevadas e/ou irrigação.

Os processos de sorção e dessorção influenciam também a natureza e a extensão do transporte de herbicida no solo, e geralmente observa-se uma correlação inversa entre sorção e mobilização do herbicida no solo (Lavorenti et al., 2003).

1.1.7 - O herbicida atrazina

A atrazina (*2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina*) é um herbicida seletivo utilizado no controle de plantas espontâneas, principalmente em culturas de milho e cana-de-açúcar.

A atrazina foi introduzida na agricultura na década de 50 e pode ser considerada atualmente como o herbicida mais utilizado no mundo: 7 a 9 x 10⁴ toneladas anuais (Steinberg et al., 1995; Graymore et al., 2001). O tempo de meia vida da atrazina pode variar de 2 meses a 6 anos, dependendo das condições do meio. Este herbicida apresenta vários metabólitos que possuem diferentes graus de toxidez e tempos de meia vida, sendo os mais comuns a hidroxiatrazina e a dietilatrazina (Graymore et al., 2001).

O herbicida atrazina possui peso molecular de 215,69 g mol⁻¹ e é solúvel em alguns solventes orgânicos como éter, acetona, benzeno, clorofórmio, etanol e acetato de etila. É classificado como um herbicida sistêmico, seletivo e utilizado no controle pré e pós-emergente de plantas espontâneas de folhas largas (Javaroni et al., 1999).

A atrazina é um composto de baixa polaridade, fracamente básico e sua estabilidade pode ser explicada pela configuração eletrônica de seu anel heterocíclico (Javaroni et al., 1999).

Estudos realizados por Welhouse & Bleam (1993), utilizando espectroscopia de ¹H RMN, mostraram que a atrazina apresenta quatro isômeros conformacionais que se diferenciam pelas posições das cadeias laterais isopropilamina e etila. A existência desses isômeros ocorre devido a deslocalização dos pares de elétrons dos átomos de N que estão nas cadeias laterais. Quando essa deslocalização de carga ocorre, há a formação de uma ligação de caráter parcialmente dupla (com hibridização sp²) na ligação C-N que restringe a rotação. Isso gera uma carga positiva no átomo de N de uma das cadeias laterais, enquanto que a carga negativa é deslocalizada dentro do anel triazina.

A molécula de atrazina apresenta, portanto, condições favoráveis à interação por pontes de hidrogênio, envolvendo próton ácido do grupo NH da cadeia lateral alquilamina. A basicidade do anel s-triazina também possibilita interação com formação de complexos de transferência de carga (Welhouse & Bleam, 1993).

A solubilidade da atrazina em água é praticamente independente do pH da solução, variando apenas em níveis de pH abaixo de 2,0, aumentando com o aumento da acidez. O potencial herbicida da atrazina deve-se à sua ação na inibição da fotossíntese pela interrupção da reação de Hill (Graymore et al., 2001). Vários fatores condicionam a eficácia e a reatividade da atrazina, entretanto, pouco é conhecido sobre as interações e modificações decorrentes do uso deste herbicida em solos submetidos a diferentes sistemas de manejo. Acredita-se que sejam governados pela solvatação, sorção e degradação do herbicida no solo, os quais agem sobre a seletividade específica do herbicida (Lavorenti et al., 2003).

Devido a sua utilização intensiva e baixa degradabilidade, tem ocorrido o acúmulo desse herbicida no ambiente, contaminando águas de superfície e lençóis freáticos. A detecção deste herbicida e seus metabólitos em lençóis freáticos e mananciais de países onde sua utilização foi proibida na década de 90, por exemplo, na Alemanha e Suécia, mostra o alto poder contaminante em longo prazo deste produto (Kruger et al., 1997, Graymore et al., 2001). Nos Estados Unidos, a concentração de atrazina detectada em lençóis freáticos chega a ser 20 vezes superior a de qualquer outro herbicida (Belluck et al., 1991). Este fato é preocupante devido ao possível efeito cancerígeno da atrazina (Biradar & Rayburn, 1995).

1.1.7.1 - Interação da atrazina com componentes dos solos

Para que se possam conhecer as causas da contaminação de solo e de lençóis freáticos pela atrazina e seus metabólitos e, conseqüentemente, tomar medidas preventivas é necessário o entendimento dos mecanismos de reação da atrazina com componentes do solo (Barriuso et al., 1994, Herwig et al., 2001).

a) Componentes inorgânicos

Barriuso et al. (1994), em estudos de dessorção de atrazina em 12 esmectitas, sugeriram que as interações de atrazina na superfície da esmectitas ocorrem através de forças fracas, tais como pontes de hidrogênio, e que a afinidade da atrazina pelo mineral decresce com o aumento da densidade de carga da esmectita. Resultados semelhantes foram obtidos por Laird et al. (1992), que propuseram ser a atrazina sorvida na esmectita

principalmente como espécie neutra.

Celis et al. (1997), verificaram que a sorção de atrazina como espécie protonada em montmorilonita deve ser precedida pela sorção como espécie neutra em microsítios hidrofóbicos no argilomineral.

A influência do tipo de íon nos sítios de troca catiônica de argilominerais foi constatada por Sawhney & Singh (1997), que observaram uma maior sorção de atrazina em esmectitas saturadas com Al^{+3} do que com Ca^{+2} . Segundo estes autores, este comportamento seria conseqüência de ligações por pontes de hidrogênio entre água mais polarizada associada com Al^{+3} do que com Ca^{+2} .

Resultados semelhantes foram obtidos por Herwig et al. (2001), onde suspensões de montmorilonita saturadas com o íon Fe^{+3} (pH 5,8) sorveram a atrazina em maior proporção e intensidade do que em sistemas contendo Ca^{+2} ou Na^{+} . Este comportamento foi relacionado com o valor mais elevado da constante de hidrólise do íon Fe^{+3} , o que favoreceria a sorção da atrazina protonada, através de interações eletrostáticas. Neste mesmo estudo, a constante de sorção obtida foi maior na montmorilonita do que na caulinita e na illita. Porém a normalização dos valores em relação à superfície específica externa levou a valores semelhantes para os três sorbentes ($K_d = 0,06 \text{ mL m}^{-2}$), indicando que a interação ocorre preponderantemente na superfície externa da montmorilonita e que a caulinita é um sorvente igualmente ativo. Em contrapartida, estudos têm revelado que óxidos de ferro interagem pouco com atrazina (Laird et al., 1994, Celis et al., 1997).

b) Componentes orgânicos

Quando comparada com componentes inorgânicos do solo, a fração orgânica tem se mostrado um sorvente de atrazina muito mais eficaz, principalmente em solos onde o teor de MOS é superior a 2 dag kg^{-1} (Bailey et al., 1992, Barriuso et al., 1992; Xing et al., 1996; Celis et al., 1997; Picollo et al., 1998; Herwig et al., 2001). As substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina), principais constituintes da MOS, desempenham, portanto, um papel essencial nas interações com herbicidas (Wang et al., 1992, Martin-Neto et al., 1994; Sposito et al., 1996).

Barriuso & Calvet (1994), observaram na sorção de atrazina em solos uma boa correlação ($r = 0,90$) entre quantidade sorvida e matéria

orgânica. A maior sorção da atrazina na forma não ionizada em solos contendo maiores teores de matéria orgânica sugere a ocorrência de ligações por pontes de H e interação hidrofóbica. Assim, a quantidade de matéria orgânica é provavelmente o fator que exerce maior influência na sorção da atrazina no solo (Picollo et al., 1998).

Wang et al. (1992), verificaram que na sorção de atrazina em solos do Canadá e respectivos ácidos húmicos e fúlvicos ocorriam um máximo em pH 3, decrescendo significativamente para maiores valores de pH. A explicação para este resultado foi atribuída em parte a mudanças conformacionais das substâncias húmicas, contudo sem um maior detalhamento de como isto ocorreria. Martin-Neto et al. (1994); Sposito et al., (1996) e Picollo et al., (1998), sugeriram que interações hidrofóbicas poderiam ter um importante papel como mecanismo de reações da atrazina com substâncias húmicas.

Senesi et al. (1996) estabeleceram a partir de medidas de microscopia eletrônica, que o ácido húmico apresenta conformação dependente do pH, onde em baixo pH's a estrutura teria um formato globular enquanto que para níveis de pH acima de 5 a macromolécula tornar-se-ia mais plana. Em função disto, a atrazina seria sorvida com maior intensidade em pH ácido, onde a estrutura globular é favorecida.

Piccolo et al. (1998) através do fracionamento químico de ácidos húmicos, constataram que o caráter alifático da matéria orgânica pode ser um dos fatores controladores da sorção de atrazina em solos. Segundo estes autores, as interações hidrofóbicas e a flexibilidade conformacional das estruturas alifáticas das substâncias húmicas estimulariam a sorção de atrazina no interior de agregados de matéria orgânica e dificultariam a dessorção.

Ferreira et al. (2001) empregando um composto tipo "spin-label" em análises de espectroscopia de EPR, demonstraram que ácidos húmicos apresentam sítios hidrofóbicos protegidos da água em pH inferior a 5, enquanto que em níveis de pH acima de 5, ocorrem sítios hidrofóbicos de superfície. Os resultados obtidos por estes autores são consistentes com o modelo proposto para o ácido húmico como sendo uma estrutura supramolecular de moléculas menores. Com o aumento do pH, ocorreria desprotonação dos grupos carboxílicos, a molécula se "abriria" em conformações menores, com conseqüente diminuição de sítios hidrofóbicos internos. Estas conclusões dão

suporte para a dependência da sorção de atrazina em função do pH, observada para compostos húmicos (Celis et al., 1997; Martin-Neto et al., 2001).

Recentemente, Gomes (2002) avaliou a sorção dos herbicidas atrazina e acetochlor em ácidos húmicos extraídos de 3 solos minerais sob vegetação nativa (Latosolo, Vertissolo e Cambissolo) e de carvão. A autora verificou que estes diferiram quimicamente e, conseqüentemente, apresentaram diferentes afinidades e capacidades de sorção dos citados herbicidas. O herbicida atrazina foi sorvido em maior quantidade nos ácidos húmicos mais hidrofóbicos (ácido húmico extraído de carvão vegetal), enquanto o herbicida acetochlor foi retido em ácidos húmicos mais hidrofílico (ácido húmico extraído de Latossolo). Segundo a autora, a interação hidrofóbica é um importante mecanismo de sorção para o herbicida atrazina, embora tenha se observado a contribuição de transferência de prótons na sorção. Para o herbicida acetochlor o principal mecanismo de sorção foi a ponte de hidrogênio.

Kulikova & Perminova (2002) observaram que a sorção de atrazina a substâncias húmicas foi diretamente relacionada à aromaticidade da MOS.

A sorção da atrazina pelas substâncias húmicas é comumente atribuída a reações de transferência de elétrons, transferência de prótons, pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas (Senesi, 1992; Welhouse & Blears, 1993; Martin-Neto et al., 1994; Martin-Neto et al., 1999; Martin-Neto et al., 2001). No entanto, estes resultados foram baseados em ácidos húmicos, que não representam necessariamente a matéria orgânica total, como enfatizado por Piccolo et al. (1998).

Estudos sobre a sorção da atrazina realizados com amostras de solos têm demonstrado que o comportamento do herbicida nestes ambientes está relacionado com vários fatores. LAIRD et al. (1994) observaram que a matéria orgânica associada à fração argila grossa apresentava maior afinidade pela atrazina do que a matéria orgânica associada com a fração argila fina. Os minerais silicatados apresentaram uma afinidade moderada pela atrazina, enquanto nos óxidos a afinidade foi reduzida. Estes autores concluíram que a sorção de atrazina pela matéria orgânica foi tanto química como física, enquanto que nos minerais esta interação se verificou principalmente através de mecanismos físicos.

Vaz et al. (1997) estudando três solos do estado de São Paulo, obtiveram valores distintos de K_{oc} para a atrazina, e o maior valor foi relacionado à presença de argilo-minerais 2:1 naquele solo.

A profundidade no perfil também pode ser determinante na retenção de atrazina pelo solo, conforme estudo de Moreau & Mouvet (1997), que observaram que a atrazina e seus metabólitos foram retidos mais fortemente na camada superficial de um Gleisolo do que nas camadas subsuperficiais.

Em estudo confrontando dois tipos de manejo de solo em Latossolo Roxo, Albuquerque et al. (2001) verificaram que a taxa de mineralização da atrazina foi mais alta em amostras sob plantio direto. Este comportamento foi relacionado com a maior atividade microbiana, decorrência de um maior teor de carbono verificado no solo sob este manejo. Loiseau & Barriuso (2002) determinaram que a fração física $< 20 \mu\text{m}$ foi predominante na formação de complexos estáveis (resíduo ligado) com a atrazina em 4 solos sob uso agrícola.

Verifica-se que o processo de mineralização e a sorção são os principais fatores que controlam o destino final da atrazina no solo. Portanto, o estudo de sorção é de grande importância para a compreensão da retenção deste composto pelos colóides do solo, os quais influenciam os processos de lixiviação, volatilização e mineralização (Albuquerque et al., 2001).

1.2 - Hipóteses

-Solos sob sistemas de preparo sem revolvimento e com alto aporte de resíduos vegetais e, conseqüentemente, com maior variação no grau de decomposição das frações físicas da matéria orgânica, sorvem em maior quantidade e intensidade o herbicida atrazina;

-O comportamento sortivo da atrazina em diferentes solos e em diferentes compartimentos físicos é governado pelo teor e composição da matéria orgânica, os quais são afetados pelo tipo de uso, manejos e pela classe de solo.

1.3 - Objetivos

1.3.1 - Gerais

- Avaliar o efeito do manejo de solo no acúmulo e qualidade da matéria orgânica em compartimentos físicos em Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa;

- Investigar a sorção do herbicida atrazina na matéria orgânica em Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

1.3.2 - Específicos

-Comparar o efeito do uso e manejo do solo na distribuição da matéria orgânica em compartimentos físicos em duas classes de solo;

-Avaliar o efeito do uso e manejo do solo na composição química da matéria orgânica nos diferentes compartimentos físicos entre as duas classes de solos por espectroscopia de RMN ^{13}C no estado sólido;

-Relacionar o efeito do manejo do solo e da composição da matéria orgânica no comportamento sortivo da atrazina em amostras de duas classes de solos e;

-Identificar a(s) fração (ões) mais reativa(s) ao herbicida atrazina e relacionar o comportamento sortivo com a qualidade da matéria orgânica e com o tipo de manejo utilizado.

1.4 - Referências Bibliográficas

ADAMS, C.D.; THURMAN, E.M. Formation and Transport of Deethylatrazine in the Soil and Vadose Zone. **Journal Environmental Quality**, Madison. v.20, p.540-547, 1991.

ALBUQUERQUE, M.A. et al. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p.179-187, 2001.

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

BAILEY, G.W.; WHITE, J.L.; RHOTHBERG, T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. **Soil Science Society American proceeding**, v.32, p.222-234, 1992.

BALDOCK, J.A. et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p.1-42, 1992.

BALDOCK, J.A. et al. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.35, p.1061-1083, 1997.

BALESDENT, J. et al. The dynamics of carbon in particle size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. **Plant and Soil**. Dordrechster, v.201, p.49-57, 1998.

BARRIOS, E.; BURESH, R.J.; SPRENT, J.I. Organic matter in soil particle size and density fractions from maize and legume cropping systems. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v.28, n.2, p.185-193, 1996.

BARRIUSO, E.; CALVET, R. Soil type and herbicides adsorption. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Barcelona, v.46, p.17-128, 1992.

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

BAYER, C. et al. Changes in soil organic matter fractions under subtropical no-till cropping systems. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.65, p.1473-1478, 2001.

BAYER, C. et al. Effects 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 of ^{13}C . **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.53, p.95-104, 2000a.

BAYER; C. et al. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.54, p.101-109, 2000 b.

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

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 214f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BEARE, M.H. et al. Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional and no-tillage soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 58, p. 787-795, 1994.

BELLUCK, D.A.; BENJAMIN, S.L.; DAWSON, T. Groundwater contamination by atrazine and its metabolites: risk assessment, policy, and legal implications. In: SOMASUNDARAN, L.; COATS, J.R. (Eds). **Pesticides transformation products: fate and significance in the environment**. Washington: American Chemical Society, 1991.p.339-350.

BIRADAR, D.P.; RAYBURN, A.L. Chromosomal damage induced by herbicide contamination at concentrations observed in public water supplies. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.24, p.1222-1225, 1995.

BORGGGAARD, O. K.; STREIBIG, J.C. Atrazine adsorption by some soil Samoles in relation to their constituents. **Acta Agricultural Scandinavica**, Copenhagen, v.38, p.293-301, 1988.

BOWMAN, B.T. Mobility and persistence of the herbicides atrazine, metolachlor and terbuthylazine in Plainfield sand determined using field lysimeters. **Environmental Toxicology Chemistry**, v.8, p.485-491, 1989.

BREEMEN, N. van. Soils as biotic constructs favoring net primary productivity. **Geoderma**, Amsterdam, v.57, n.3, p.183-211, 1993.

CAMBARDELLA, C.A.; ELLIOT, E. T. Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.56, p.449-457, 1993.

CELIS, R. et al. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.61, p.436-443, 1997.

CERETTA, C.A. **Fracionamento de N orgânico, substâncias húmicas e caracterização de ácidos húmicos de solo em sistemas de cultura sob plantio direto**. 1995. 127f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1995.

CERRI, C.C. **Dinâmica da matéria orgânica do solo no agrossistema cana-de-açúcar**. 1986. 197f. (Tese de Livre Docência). Piracicaba, Universidade de São Paulo, 1986.

CHAPMAN, R.N.; STRANGER, J.W. **Horticultural pesticide residues in water**: a review of potential for water contamination by pesticides used in the vegetable industry in Victoria. Australia: Department of Food and Agriculture, 1992. 137p.

CHENG, H.H.; LEHMANN, E.L. 1985. Characterization of herbicides degradation under field conditions. **Weed Science**, Champaign, v.33, p.7-10, 1985.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soils and organic matter in primary particle size and density separates. **Advanced Soil Science**, New York, v.20, p.2-90, 1992.

CHRISTENSEN; B. T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal of Soil Science**, Dordrecht, v.52, p.345-353, 2001.

COGGER, C.G.; BRISTON, P.R.; STARK, J.D. Transport and Persistence of Pesticides in Alluvial Soils: I. Simazine. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.27, p.543-550, 1998.

CONTE, P. et al. Elemental quantification of natural organic matter by CP/MAS ^{13}C NMR spectroscopy. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v.21, p.158-170, 2002.

COMBER, S. Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. **Pesticide Science**, v.55, p.696-702, 1999.

DIEKOW, J. et al. Soil C and N stocks as affected by cropping systems and N fertilization in a southern Brazil Acrisol managemented under no-tillage for 17 years. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v.8, n.1,p.87-95, 2005.

EMPINOTTI, V.L. **Conteúdo e qualidade da matéria orgânica em sistemas de manejo e classes de solo**. 1999. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

FEBRAPDP –Federação Brasileira de Plantio Direto na Palha, 2005. Disponível em: <http://www.febrapdp.org.br>. Acessado em 21/02/2005.

FELLER, C.; BEARE, M.H. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v.79, n.1/4, p.69-116, 1997.

FERREIRA, J.A.; NASCIMENTO, O.R.; MARTIN-NETO, L. Hydrophobic interactions between spin-label 5-SASL and humic acid as revealed by ESR spectroscopy. **Environmental Science Technology**, Washington, v.35, p.761-765, 2001.

FREIXO, A. A.; CANELLAS, L. P.; MACHADO, P.J.O.A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregados de latossolos sob plantio direto e plantio convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, p. 445-453, 2002.

GILCHRIST, G.F.R. et al. Atrazine interactions with clay minerals: Kinetics and equilibria of adsorption. **Journal Agricultural Food Chemical**, 41:1748-1755, 1993.

GOLCHIN, A. et al. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, Great Britain, v.32, p.285-309, 1994.

GOLCHIN, A. et al. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter of a volcanic ash as shown by ^{13}C NMR spectroscopy. II Density fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.76, p.175-192, 1997.

GOMES, J. **Sorção de atrazina e acetochlor em substâncias húmicas de diferentes origens**. 2002. 71f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GONÇALVES, C. N. et al. The effect of 10 % HF treatment on the resolution of CPMAS ^{13}C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferrasols. **Geoderma**, Amsterdam, v.20, n.13, p.1-20, 2003.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v.26, p. 483-495, 2001.

GREGORICH, E.G.; JANZEN, H.H. Storage of soil carbon in the light fraction and macroorganic matter. In: CARTER, M.R., STEWART, B.A. (Eds.) **Structure and organic matter storage in agricultural soils**. Boca Raton: CRC Press, 1996. p.167-211.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; THOMAS, R.J. Lignin and carbohydrate alterations in particle-size separates of an oxisol under tropical pastures following native savanna. **Soil Biology & Biochemistry**, Great Britain, v.27, n.12, p.1629-1638, 1995.

HASSINK, J.; WHITMORE, A.P.; KUBÁT, J. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soils to protect organic matter. **European Journal of Agronomy**, v.7, p.189-199, 1997.

HERWIG, U. et al. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam, Elmsford, v.18, p.211-222, 2001.

INSENSEE, A.R.; NASH, R.G.; HELLING, C.S. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow ground water. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.19, p. 434-440, 1990.

JAROVANI, R.C.; LANDGRAF, M.D.; REZENDE, M.O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. IQSC, **Química Nova**. São Carlos, v.22, n.1, p.58-64, 1999.

KNICKER, H.; SCHMIDT, M.W.I.; KÖGEL-KNABNER, I. Nature of organic nitrogen in fine particle size separates of sand soils of highly industrialize areas as revealed by NMR spectroscopy. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.32, p.241-252, 2000.

KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p. 243-270, 1997.

KRUGER, E.L. et al. Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.26, p. 95-101, 1997.

KULIKOVA, N.A; PERMINOVA, I.V. Binding of atrazine to humic substances from soil, peat and coal related to their structure. **Environmental Science Technology**, Washington, v.36, p. 3720-3724, 2002.

LAGALY, G. Pesticide-clay interaction and formulations. **Applied Clay Science**, Amsterdam, Elmsford, v.18, p. 205-209, 2001.

LAIRD, D.; BARRIUSO, E.; DOWDY, R.H. Adsorption the atrazine on smectites. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.56, p.62-67, 1992

LAIRD, D. et al. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environmental Science Technology**, Washington, v.28, p. 1867-1873, 1994.

LAL, R. Residue management, conservation tillage and soil restoration for mitigating greenhouse effect by CO_2 -enrichment. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, 43:81-107, 1997.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento de pesticidas em solos: Fundamentos. In: CURI, N (Eds) et al. **Tópicos em ciência do solo**. Vol.3 (2003)- Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p.335-400.

LESAN, H.M.; BHANDARI, A. Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. **Water Research**, v.37, p.1644-1654, 2003.

LOCKE, M.A.; BRYSON, C.T. Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. **Weed Science**, Champaign, 45:307-320, 1997.

LOISEAU, L.; BARRIUSO, E. Characterization of atrazine's bound (nonextractable) residues using fractionation techniques for soil organic matter. **Environmental Science Technology**, Washington, v.36, p. 683-689, 2002.

MARTIN-NETO, L. et al. Interação herbicida e substâncias: estudo com espectroscopia e polarografia. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3, 1999, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: Programa de Pós-graduação em Agronomia da UFSM, 1999. p.13-20.

MARTIN-NETO, L. et al. On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic acids. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.30, p 520-525, 2001.

MARTIN-NETO, L., VIEIRA, E.M., SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. **Environmental Science Technology**, Washington, v.28, p.1867-1873, 1994.

MENDHAM, D.S. et al. Impact of land use on soil organic matter quality in south-western Australia: characterization with ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.34, p. 1669-1673, 2002.

MOREAU, C.; MOUVET, C. Sorption and desorption of atrazine, deethylatrazine and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.26, n.2, p.416-424, 1997.

OADES, J.M. et al. Influence of management on the composition of organic matter in a Red-brown earth as shown by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v.26, p.289-299, 1988.

PARFITT, R.L. et al. Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. **Geoderma**, Amsterdam, v.75, p. 1-12, 1997.

PARTON, W.J. et al. Analysis of factors controlling soil organic levels in Great Plains grasslands. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.51, p. 1173-1179, 1987.

PETERSON, G.A. et al. Reduced tillage and increasing cropping intensity in the Great Plains conserves soil C. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.47, p.207-218, 1998.

PICCOLO, A., CONTE, P., SCHEUNERT, I., PAZI, M. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structures. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.27, p.1324-1333, 1998.

PILLON, C.N. **Alterações no conteúdo e qualidade da matéria orgânica do solo induzidos por sistemas de cultura em plantio direto**. 2000. 232f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

QUIDEAU, S.A. et al. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition. **Geoderma**, Amsterdam, v.104, p. 41-60, 2001.

SAWNHEY, B. L., SINGH, S. S. Sorption of atrazine by Al-and Ca-saturated smectite. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.45, n.3, p.333-338, 1997.

SCHMIDT, M.W.I. et al. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal Soil Science**, Dordrecht, v.48, p.319-328, 1997.

SENESI, N. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. **Science Total Environmental**, v.123/124, p.63-76, 1992.

SENESI, N. et al. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.60, p.1773-1780, 1996.

SHANG, C., TIESEN, H. Organic matter lability in a tropical oxissol: evidence from shifting cultivation, chemical oxidation, particle size, density, and magnetic fractionations. **Soil Science**, Baltimore, v.162, p. 795-807, 1997.

SHEA, P. J. Role of humified organic matter in herbicide adsorption. **Weed Technology**, v.3, p.190-197, 1989.

SINDAG - Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal, 2005. Disponível em: <http://www.sindag.com.br>. Acessado em 21/02/2005.

SING, R., GERRITSE, R. G., AYLMORE L. A. G. Adsorption-desorption behavior of selected pesticides in some Western Australian Soils. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.28, p. 227-243, 1989.

SIX, J. et al. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grasslands soil. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.63, p.1367-1377, 1998.

SKJEMSTAD, J.O. et al. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid-state ^{13}C CP/MAS NMR study. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v.32, p.1215-1229, 1994.

SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils. In: SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p.99-140.

SPOSITO, G., MARTIN-NETO, L., YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.25, p.1203-1209, 1996.

STEINBERG, C.E.W.; LORENZ, R.; SPIESER, O.H. Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafish, *Brachydanio rerio*. **Water Research**, v.29, p.981-985, 1995.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, and reactions**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496 p.

UTERMANN, J., KLADIVKO, E.J., JURY, W. A. Evaluating pesticide migration in tili-drained soils with a transfer function model. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.19, p.707-714, 1990.

VAZ, C.M.P. et al. Adsorption isotherms of atrazine on soils measured by differential pulse polarography. **Electroanalysis**, v.9, p.956-958, 1997.

VIDAL, R.A., MERROTO JR., A. (Eds.) **Herbicidologia**. Porto Alegre, 2001. 152 p.

WANDER, M.M., BIDART, M.G., AREF, S. Tillage impacts on depth distribution of total and particulate organic matter in three Illinois soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.62, p. 1704-1711, 1998.

WANG, Z., GAMBLE, D.S., LANGFORD, C.H. Interaction of atrazine with Laurentian humic acid. **Analytica Chemica Acta**, Amsterdam, v.244, p.135-143, 1992.

WEBER, J.B., WILKERSON, G.G., LINKER, H.M. et al. A proposal to standardize soil/solution herbicide distribution coefficients. **Weed Science**, Champaign, v.48, p.75-88, 2000.

WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Atrazine hydrogen-bonding potentials. **Environmental Science Technology**, Washington, v.27, p.494-500, 1993.

XING, B.; PIGNATELLO, J.J.; GIGLIOTTI, B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. **Environmental Science Technology**, Washington, v.30, p.2432-2440, 1996.

2 - CAPITULO II

TEOR E QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ARGISSOLO VERMELHO E LATOSSOLO BRUNO SUBMETIDOS A DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SOB VEGETAÇÃO NATIVA

2.1 - Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) em clima tropical e subtropical, onde a maioria dos solos são altamente intemperizados (Ker, 1997; Klamt & Van Reeuwijk, 2000) e as condições climáticas com altas temperaturas e umidade elevada favorecem a sua mineralização mais intensamente do que em clima temperado, exerce grande influência nas propriedades químicas, físicas e biológicas desses solos (Mielniczuk, 1999). A partir da grande relevância da matéria orgânica para solos tropicais e subtropicais a manutenção ou incremento da MOS é de fundamental importância para a produtividade agrícola desses solos.

Os sistemas de manejo do solo apresentam efeito diferenciado quanto à mineralização da MOS e, conseqüentemente, quanto a sua manutenção no solo. O sistema de manejo com preparo convencional, devido ao revolvimento do solo e, geralmente por estar associado à sucessão de culturas com baixo aporte de resíduos vegetais ao solo, tendem a reduzir o estoque de C e N. Esta redução tem sido atribuída à perda de estabilidade dos agregados, que protegem fisicamente a MOS e as maiores taxas de mineralização verificadas sob este sistema de preparo (Bayer, 1996; Peterson et al., 1998; Bayer et al., 2000a). Em oposição, o sistema de manejo com plantio direto, devido ao não revolvimento do solo e as maiores adições de resíduos vegetais, assim como, as menores taxas de decomposição favorecem o incremento do estoque de MOS (Bayer & Mielniczuk, 1997; Bayer et al., 2000b; Pillon, 2000; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002; Diekow et al., 2005).

Bayer et al., (2002) avaliando os efeitos do sistema de preparo durante 09 anos nos estoques de C e N em um Argissolo Vermelho verificaram que a MOS associada aos minerais continha aproximadamente 5 e 17 vezes mais C e N, respectivamente, que na MOS particulada. Os mesmos autores observaram que os estoques de C e N em valores absolutos da MOS associada aos minerais foram superiores nas amostras sob plantio direto do que sob preparo convencional.

A localização na matriz do solo e o grau de associação com os componentes minerais também afetam a dinâmica da MOS (Christensen, 2001). Wattel-Koekkoek et al. (2001) verificaram por meio da análise de pirólise e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN

CP/MAS), que a MOS associada a solos caulínícos foi enriquecida em polissacarídeos (C O-alquil), enquanto a MOS associada a solos esmectícos apresentou maiores proporções de estruturas aromáticas e fenólicas. Os autores concluíram que diferentes minerais preservam diferentes tipos de compostos orgânicos devido aos variados mecanismos que ocorrem nas interações organo-minerais. Dalmolin (2002), caracterizando Latossolos brasileiros de diferentes ambientes, observou que Latossolos caulínícos apresentaram MOS rica em grupos O-alquil, corroborando os resultados de Wattel-Koekkoek et al. (2001).

A espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS fornece informações diretas a respeito de características estruturais da MOS (Skjemstad et al., 1994; Baldock et al., 1997; Kögel-Knabner, 1997, Schmidt et al., 1997; Conte et al., 2002) e, desse modo, informações sobre as interações de poluentes orgânicos e inorgânicos com a MOS, sobre a ciclagem da matéria orgânica nos solos (Conte et al., 2002), assim como, a respeito de mudanças químicas da MOS associadas com a decomposição dos resíduos orgânicos (Baldock et al., 1992; Baldock et al., 1997; Pillon, 2000) e em função do sistema de manejo (Pillon, 2000; Bayer et al., 2001).

A partir da integração das respectivas áreas de cada grupo de carbono do espectro de RMN podem ser calculados índices, que visam identificar alterações qualitativas durante o processo de decomposição da MOS. Dentre esses índices destacam-se: (I) O índice C alquil/C O-alquil (Baldock et al., 1997), por meio do qual estima-se o grau de decomposição da MOS; segundo esse índice o grau de decomposição está associado a uma diminuição de grupos O-alquil (carbono de fácil decomposição: celulose e hemicelulose) e um aumento relativo de C alquil (grupos mais recalcitrantes, preservados seletivamente); (II) Analogamente, o índice C aromático/C O-alquil (Quideau et al., 2000), estima o grau de decomposição, considerando que com a decomposição de estruturas C O-alquil ocorre um enriquecimento relativo de grupos aromáticos; (III) O índice C alquil/C carbonila (Knicker et al., 2000) permite inferir sobre o grau de substituição das estruturas alifáticas por grupos carbonila; (IV) O índice de polaridade relaciona as áreas dos grupos oxigenados (C carbonila, O-alquil, C ou N fenólico) pelas áreas dos grupos hidrofóbicos (C aromático e C alquil). Este índice informa comparativamente a

respeito do caráter polar da MOS, onde maiores valores indicam maior hidrofiliçidade, enquanto menores valores indicam um caráter mais hidrofóbico da MOS.

Considerando os efeitos que os diferentes sistemas de manejo exercem na dinâmica da MOS, assim como as mudanças quantitativas provocadas nesta fração, o desenvolvimento de estudos que investiguem possíveis mudanças qualitativas na matéria orgânica de solo de ambientes tropical e subtropical como função do uso e do manejo em solo são de grande importância para o entendimento da dinâmica da MOS nesses ambientes.

2.2 - Hipóteses

No solo mais argiloso, a matéria orgânica será mais afetada na sua quantidade e qualidade pela introdução do uso agrícola, do que no solo menos argiloso.

O manejo de solo com plantio direto levará a um maior teor de carbono e maior proteção da MOS quando comparado ao plantio convencional. Esta diferença será mais acentuada no solo mais argiloso.

2.3 - Objetivos

2.3.1 - Geral

Relacionar os teores e a composição química da MOS com o uso, manejo e tipo de solo em duas classes de solos da região sul do Brasil.

2.3.2 - Específicos

- (i) Comparar os teores de C e N em amostras em um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno coletados no sul do Brasil sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa;
- (ii) Monitorar possíveis mudanças na MOS causadas pelo tratamento com HF 10% (v/v) nessas amostras e;
- (iii) Avaliar espectroscopicamente por ^{13}C RMN CP/MAS a composição da MOS.

2.4 - Material e Métodos

2.4.1 - Unidades experimentais

2.4.1.1 - Unidade experimental em Eldorado do Sul - RS

O experimento é conduzido desde 1985 na Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, localizada no município de Eldorado do Sul-RS, com coordenadas geográficas de 30° 51' S e 51° 38' W. A área experimental foi previamente cultivada sob preparo convencional durante 15 anos. A Estação Agronômica pertence à região fisiográfica da Depressão Central do Rio Grande do Sul e apresenta clima subtropical quente e úmido (Cfa, Köppen), com temperaturas médias mensais variando de 14 a 24°C. A precipitação média anual é de 1440 mm, com variações médias mensais de 96 a 168 mm (Bergamaschi & Guadagnin, 1990). A área experimental está localizada a 96 m acima do nível do mar. O solo é um Argissolo Vermelho Distrófico típico (Embrapa, 1999), derivado de granito (Brasil, 1973), corresponde a Typic Paleudult, de acordo com a Soil Taxonomy (Soil Survey Staff; 1996), e a um Acrisol, segundo a FAO (Fao, 1990).

O delineamento experimental é de blocos casualizados, com os tratamentos dispostos num esquema de parcelas subdivididas com três repetições. As parcelas principais (15 x 20 m) compreendem três sistemas de preparo do solo (preparo convencional - PC, preparo reduzido - PR e plantio direto - PD), e as subparcelas (5 x 20 m) consistem em três sistemas de cultura [aveia (*Avena strigosa*)/milho (*Zea mays*) - A/M; aveia + vica (*Vicia sativa*)/milho - A+V/M e aveia + vica/milho + caupi (*Vigna unguiculata*) - A+V/M+C]. Duas doses de N mineral (0 e 180 kg ha⁻¹ de uréia) são aplicadas anualmente em faixas nos blocos (sub-blocos com 45 x 10 m). Para este estudo, amostras de solos de dois métodos de preparo (PC e PD) e dois sistemas de cultura (A/M e A+V/M+C) sem aplicação de N mineral foram coletadas.

Os preparos de solo são realizados anualmente antes da implantação da cultura do milho e variam na intensidade de mobilização do solo, resultando na incorporação total (preparo convencional, com lavração e gradagem), incorporação parcial (preparo reduzido, com escarificação) e nenhuma incorporação (plantio direto) de resíduos das culturas de cobertura de inverno. A instalação das culturas de inverno é realizada sempre em plantio direto. As sucessões de coberturas variam em relação ao número de

culturas/ano e freqüência de utilização de leguminosas, apresentando diferentes aportes de carbono pela fitomassa vegetal e de N pela fixação simbiótica (Bayer, 1996).

2.4.1.2 - Unidade experimental em Guarapuava - PR

O experimento foi instalado em 1978 e está localizado no Campo Experimental da Fundação Agrária de Pesquisa Agropecuária (FAPA), no município de Guarapuava-PR com coordenadas geográficas de 25° 33' S e 51° 29' W. Originalmente a área consistia de mata nativa, e foi arada pela primeira vez em 1950, cultivando-se trigo e arroz durante 12 anos. De 1962 a 1968, a área foi utilizada com pastagem melhorada para gado leiteiro, com trevo branco (*Trifolium repens*) e gramíneas de inverno (Jaster et al., 1993). Nos anos seguintes, até 1978, o solo foi cultivado com a sucessão trigo/soja (*Triticum aestivum*/*Glicine max*) em preparo convencional. No inverno de 1978, a área foi corrigida com 1,5 Mg ha⁻¹ de calcário e 300 kg ha⁻¹ de escória de Thomas, semeando-se soja na primavera-verão como a primeira cultura do experimento. A área experimental pertence ao terceiro planalto paranaense, a 1100 m de altitude (Brasil, 1973). A precipitação média anual é de 2022 mm, com temperatura média anual de 15^oC, o clima segundo a classificação de Köppen é Cfb, subtropical úmido, sem estações secas durante o ano e com geadas freqüentes e severas (Jaster et al., 1993). O solo é classificado como Latossolo Bruno Alumínico câmbico (Embrapa; 1999), derivado de basalto (Brasil, 1973), correspondendo a um Oxisol, de acordo com a Soil Taxonomy (Soil Survey Staff; 1996) e a um Ferrasol segundo a FAO (Fao, 1990).

O delineamento experimental é blocos casualizados, com três repetições. Este experimento consiste de cinco combinações (inverno/verão) dos sistemas de preparo convencional (PC), plantio direto (PD) e preparo reduzido (PR) em parcelas de 12 X 100 m: PC-PC, PC-PD, PD-PC, PD-PD e PR-PD. Neste estudo foram avaliadas as combinações PC-PC e PD-PD. O sistema PC consiste de aração com arado de disco (20 cm) e de duas gradagens (grade niveladora e grade de dentes). O sistema PD é realizado com máquinas semeadora-adubadora adaptadas ao preparo sem revolvimento. No período de 1978-1985 cultivou-se a sucessão trigo/soja, e de 1986-1999, o sistema de rotação aveia branca (*Avena sativa*), trigo, cevada (*Hordeum*

vulgare), ervilhaca peluda (*Vicia vilosa*), nabo forrageiro (*Raphanus raphanistrum*), soja e milho. Para cada sistema de manejo, em uma metade da parcela experimental foi corrigida a acidez do solo (calagem) em 1987, onde se aplicou 4,5 t ha⁻¹ de calcário calcítico com reaplicação de 3 t ha⁻¹ de calcário dolomítico em 1995 (Costa, 2001).

2.4.2 - Coleta das amostras de solo

As amostras de solo dos experimentos e de áreas próximas a estes experimentos, sob vegetação nativa (campo nativo no RS e mata nativa no PR), foram coletadas na camada de 0-2,5 cm, secas ao ar, destorroadas manualmente e peneiradas em malhas de 2 mm. Esta camada tem sido a mais influenciada pelo manejo do solo, no que diz respeito à quantidade da MOS e, possivelmente, quanto a sua qualidade. Igualmente, é a camada de maior influência na eficiência dos herbicidas. Amostras das três repetições de campo foram coletadas em cada tratamento, que posteriormente foram combinadas em uma amostra composta, na qual foram realizados os procedimentos laboratoriais. As características texturais e mineralógicas dos referidos solos são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 2–1 - Características texturais e mineralógicas dos solos avaliados.

Solo	Granulometria			Mineralogia (Fração argila)	Classe Textural
	Areia	Silte	Argila		
	-----g kg ⁻¹ -----				
Argissolo Vermelho*	540	240	220	Caulinita Hematita Goethita	Franco-arenosa
Latossolo Bruno**	67	262	670	Gibbsita Caulinita Goethita	Muito argilosa

Fontes: *BAYER et al., 2002; **COSTA, 2001.

2.4.3 - Análises laboratoriais

2.4.3.1 - Caracterização geral dos solos

As determinações de pH em água destilada (pH_{H₂O}) e em solução de KCl 1 mol L⁻¹ (pH_{KCl}) foram realizadas utilizando-se a relação de 1:2,5 (solo-

solução) (Embrapa, 1997). O ΔpH foi calculado pela diferença entre o valor de $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ e pH_{KCl} .

O teor de ferro total (Fe_t) foi determinado em extrato obtido de digestão ácida (HCl , 6 mol L^{-1}) a quente (Dick & Kämpf, 1988). O teor de ferro associado aos óxidos de ferro pedogenéticos (Fe_d) foi determinado em extrato obtido por meio da extração com diotinito-citrato-bicarbonato de sódio à 80°C em banho maria (Mehra & Jackson, 1960). O teor de óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_o) foi determinado após extração com solução ácida ($\text{pH } 3,0$) de oxalato de amônio no escuro (Schwertmann, 1964). Estas análises foram realizadas em triplicata e a quantificação dos teores de Fe_t , Fe_d e Fe_o foram realizadas em espectrômetro de absorção atômica.

A área superficial específica (ASE) do solo foi determinada em amostras trituradas em gral de ágata pelo método da sorção de água a 20% de umidade relativa (Quirk, 1965).

2.4.3.2 - Concentração da MOS com solução de HF 10% (v/v)

Objetivando eliminar íons paramagnéticos e concentrar a MOS, as amostras de solo foram submetidas a tratamento com solução de HF 10 % (v/v), de acordo com o método descrito em Gonçalves et al. (2003), adaptado de Schmidt et al. (1997).

Alíquotas de 10 g de cada amostra de solo foram colocadas em frascos plásticos (100 mL) e 50 mL da solução de HF 10% foram adicionados. O frasco foi fechado e agitado durante 1 hora em agitador horizontal (300 rpm). Subseqüentemente, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos (3000 rpm) a uma temperatura de 4°C , descartando-se o sobrenadante. Em testes anteriores, uma maior recuperação de C e N foi verificada nesta temperatura (Spielvogel - comunicação pessoal). Provavelmente, um menor movimento browniano dos colóides orgânicos de menor peso molecular e a maior densidade da água nesta temperatura, promovem uma maior precipitação desses compostos. Este procedimento foi repetido até o resíduo alcançar coloração escura, correspondendo a cinco (5) vezes para amostras do Latossolo Bruno e sete (7) vezes para as amostras do Argissolo Vermelho. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

2.4.3.3 - Análise elementar

Os teores de C e N da amostra de solo inteiro e das amostras de matéria orgânica concentrada foram determinados em triplicata por combustão seca (975^o C) em analisador elementar Vario EL, com detecção mínima de 0,4 µg para C e de 1,0 mg para N.

Objetivando-se monitorar as perdas de C e N devido ao tratamento com HF 10%, as recuperações de C e N após a concentração da MOS foram calculadas utilizando-se a equação II.1 (Dai & Johnson, 1999):

$$C \text{ ou } N_{\text{rec}} (\%) = (\% \text{ massa de solo recuperada}) \times \frac{C \text{ ou } N_{\text{tratado}}}{C \text{ ou } N_{\text{não tratado}}} \quad (\text{II.1})$$

Onde:

- % massa de solo recuperada: valor percentual da massa de solo restante após liofilização da amostra tratada com HF 10%;
- C ou N tratado: concentração do elemento na amostra de solo após tratamento com HF 10%;
- C ou N não tratado: concentração desse elemento na amostra de solo antes do tratamento com HF 10%.

Com o objetivo de avaliar possíveis perdas seletivas da matéria orgânica causada pelo tratamento com HF 10%, o fator R (Schmidt et al., 1997) foi calculado pela equação II.2:

$$\text{Fator R} = \frac{\text{relação } \frac{C}{N} \text{ antes do tratamento com HF}}{\text{relação } \frac{C}{N} \text{ após tratamento com HF}} \quad (\text{II.2})$$

Visando-se avaliar a eficiência do tratamento com HF (10%) em concentrar a MOS, o fator de enriquecimento (FE) para C e N foi calculado pela equação II.3.

$$\text{FE} = \frac{C \text{ ou } N \text{ no solo tratado com HF (10\%)}}{C \text{ ou } N \text{ no solo não tratado com HF (10\%)}} \quad (\text{II.3})$$

2.4.3.4 - Espectroscopia ¹³C RMN CP/MAS

Os espectros de ¹³C RMN com polarização cruzada e ângulo mágico de spin (CP/MAS) (estado sólido) da MOS concentrada com HF 10% foram

obtidos em um espectrômetro Bruker DSX 200 (Lehrstuhl für Bodenkunde - Technische Universität München/Alemanha) operando em uma frequência de 50,3 MHz e empregando-se um rotor de zircônio de 7 mm de diâmetro externo com tampas KEL-F. Durante a aplicação da técnica MAS (Magic Angle Spin = ângulo mágico de rotação) o rotor operou em uma velocidade de rotação de 6,8 kHz. Após a transformada de Fourier aplicou-se um alargamento de linha entre 50 e 150 Hz. Os deslocamentos químicos do ^{13}C foram referenciados ao Tetrametilsilano (0 ppm). Os espectros foram plotados entre -150 e 350 ppm.

Os principais tipos de carbono foram agrupados em quatro grupos, cujas atribuições são (Kögel-Knabner, 1997, Schmidt et al., 1997): C Carbonila (220 a 160 ppm), C Aromático (160 a 110 ppm), C O-alquil (110 a 45 ppm) e C Alquil (45 a -10 ppm). A partir da divisão dos espectros, a quantificação dos tipos de C foi realizada pela integração das áreas de cada pico e, com isso, determinada a sua distribuição relativa.

Com essas informações quantitativas foram calculados os seguintes índices, que relacionam as áreas de cada grupo de C considerado:

- Razão C alquil/C O-alquil (Baldock et al., 1997).
- Razão C alquil/C carbonila (Knicker et al., 2000).
- Razão C aromático/ C O-alquil (Quideau et al., 2000).
- Índice de polaridade (IP) que relaciona as áreas dos seguintes grupos

de C:

$$IP = \frac{(C \text{ carbonila} + C \text{ O-alquil} + C \text{ ou N fenólico})}{(C \text{ aromático} + C \text{ alquil})}$$

A área do C ou N fenólico compreende a região de 140 – 160 ppm e a área de C aromático para esse cálculo compreende a região de 110 – 140 ppm do espectro de ^{13}C RMN.

2.4.4 - Análise estatística

A interpretação dos efeitos dos sistemas de preparo e da sucessão de culturas nas características quantitativas da matéria orgânica foi realizada levando-se em consideração a variabilidade dos resultados obtidos em amostras avaliadas em triplicatas ($n = 3$), expressas a partir do desvio padrão da média.

2.5 - Resultados e Discussão

2.5.1 - Características gerais dos solos

As amostras no Argissolo Vermelho e no Latossolo Bruno sob vegetação nativa e os seus respectivos tratamentos apresentaram pH ácido, tanto em água quanto em solução de KCl (Tabela 2–2). No Argissolo Vermelho as amostras sob plantio direto apresentam valores de pH superiores ao do campo nativo e das amostras sob preparo convencional. No Latossolo Bruno as amostras sob uso agrícola apresentaram valores de pH maiores do que a amostra sob mata nativa. O valor de pH mais elevado dos solos sob uso agrícola pode resultar em maior atividade biológica nesses solos quando comparados com ambiente de vegetação nativa (Balesdent et al., 2000).

O valor de ΔpH foi negativo em ambos os solos, indicando o predomínio de carga líquida de superfície negativa (Tabela 2–2). Possivelmente, as cargas negativas da MOS são superiores às cargas positivas da fração mineral desses solos.

No Argissolo Vermelho o teor de ferro total variou de 13 a 18%, sendo os maiores teores observados nas amostras com maior adição de resíduo vegetal (A+V/M+C), independente do sistema de preparo (Tabela 2–2). A maior parte do ferro total está contida nos óxidos de ferro pedogenéticos ($\text{Fed}/\text{Fet} > 0,61$) e apenas 1% dos óxidos de ferro apresenta baixa cristalinidade ($\text{Feo}/\text{Fed} = 0,01$) (Tabela 2–2).

No Latossolo Bruno os teores de ferro total são mais elevados que no Argissolo Vermelho, sendo isso função do material de origem destes solos, basalto e arenito, respectivamente. O teor de ferro total no Latossolo Bruno foi mais elevado nas amostras sob preparo convencional (Tabela 2–2). Analogamente ao Argissolo Vermelho, a razão Fed/Fet foi elevada ($\geq 0,77$) e a razão Feo/Fed foi baixa ($\leq 0,01$) (Tabela 2–2). Os valores de Fet, Fed, Feo e das relações calculadas são coerentes aos usualmente observados para Latossolos (Klamt & Van Reeuwijk, 2000).

Tabela 2-2 - Valor de pH H₂O e pH KCl, ΔpH, teor de ferro total (Fe_t), de ferro associado aos óxidos de ferro (Fe_d), de ferro associado aos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o), relação Fe_o/Fe_d, relação Fe_d/Fe_t e área superficial específica (ASE) das amostras (0-2,5 cm) de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa. Valores à direita do sinal ± representam o desvio padrão da média.

Tratamento	pH _{H2O}	pH _{KCl}	ΔpH	Fe _t	Fe _d	Fe _o	Fe _o /Fe _d	Fe _d /Fe _t	ASE
				-----g kg ⁻¹ -----					m ² g ⁻¹
Argissolo Vermelho									
Campo Nativo	4,91	4,48	-0,43	14,9 ± 2,1	10,5 ± 0,3	0,10 ± 0,01	0,01	0,70	51,7 ± 0,8
PD A+V/M+C	5,43	5,27	-0,16	18,3 ± 2,2	11,1 ± 0,1	0,12 ± 0,01	0,01	0,61	46,1 ± 3,1
PD A/M	5,66	5,36	-0,30	13,8 ± 0,6	10,7 ± 1,0	0,10 ± 0,01	0,01	0,78	nd
PC A+V/M+C	4,94	4,51	-0,43	16,5 ± 2,6	10,4 ± 0,1	0,10 ± 0,01	0,01	0,63	34,2 ± 1,0
PC A/M	5,05	4,70	-0,35	13,3 ± 0,4	11,4 ± 0,9	0,10 ± 0,01	0,01	0,86	nd
Latossolo Bruno									
Mata Nativa	4,12	3,71	-0,41	66,7 ± 0,01	59,5 ± 2,8	0,28 ± 0,01	0,005	0,89	160,9 ± 3,6
PD sem correção	4,33	4,06	-0,27	89,3 ± 1,3	68,6 ± 1,3	0,42 ± 0,01	0,006	0,77	nd
PD com correção	5,37	5,02	-0,35	77,6 ± 3,8	70,5 ± 0,4	0,30 ± 0,01	0,004	0,91	142,7 ± 3,3
PC sem correção	4,42	4,08	-0,34	90,8 ± 2,2	74,3 ± 0,6	0,30 ± 0,01	0,004	0,82	nd
PC com correção	4,76	4,36	-0,40	95,9 ± 2,5	74,7 ± 1,3	0,32 ± 0,04	0,004	0,78	137,7 ± 1,3

PC = preparo convencional, PD = plantio direto.
 A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.
 nd = não determinado

A área superficial específica (ASE) no Argissolo Vermelho variou de 34 a 52 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (Tabela 2–2), sendo o maior valor de ASE observada no campo nativo e o menor na amostra sob preparo convencional. A amostra sob plantio direto apresentou valor de ASE intermediário. Estes resultados refletem a contribuição da MOS para a área superficial específica ($r=0,991$ $P<0,080$) (Tabela 2–3) e conseqüentemente para os sítios de adsorção/sorção e complexação neste solo, assim como na formação de microagregados.

No Latossolo Bruno a ASE foi superior à observada no Argissolo Vermelho, o que pode ser atribuída ao maior teor de argila neste solo (Tabela 2–1). Os valores obtidos decrescem na ordem mata nativa > plantio direto > preparo convencional, evidenciando a contribuição da MOS (Tabela 2–3) para a ASE ($r=0,978$ $P<0,012$).

2.5.2 - Teores de C e N no solo inteiro

A amostra do Argissolo Vermelho sob campo nativo apresentou os maiores teores de C e N quando comparado às amostras sob uso agrícola (Tabela 2–3).

A diminuição nos teores de C e N, quando da conversão de solo sob vegetação nativa para uso agrícola têm sido freqüentemente observada, tanto em solos de clima temperado quanto em solos de clima tropical (Beare et al., 1994; Six et al., 1998; Balesdent et al., 2000; Freixo et al., 2002a,b; Leifeld & Kögel-Knabner, 2004).

Normalmente as diminuições nos teores de C e N têm sido atribuídas a mudanças na adição de resíduo vegetal e ao aumento da taxa de degradação e, conseqüentemente, perda de estabilidade dos agregados, quando sob uso agrícola (Six et al., 1998; Balesdent et al., 2000). O uso agrícola também provoca modificações na temperatura do solo, na natureza das fontes de carbono, na disponibilidade de nutrientes aos microrganismos, na diversidade da fauna e de microrganismos e, em muitos casos, no aumento do pH, o qual pode indicar aumento na atividade biológica do solo. Deve-se ressaltar que estas alterações são mais intensas no sistema com preparo convencional que no sistema plantio direto (Angers et al., 1997; Peterson et al., 1998; Six et al., 1998; Six et al., 1999; Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002; Freixo et al., 2002b).

Nas amostras sob uso agrícola do Argissolo Vermelho verificou-se que os teores de C e de N nas amostras sob plantio direto foram superiores aos verificados nas respectivas amostras sob preparo convencional para as duas sucessões de culturas (Tabela 2–3). Estes resultados evidenciam a capacidade do sistema plantio direto em recuperar os teores de matéria orgânica devido ao não revolvimento do solo, à menor taxa de decomposição de resíduos vegetais. Resultados similares têm sido obtidos para solos de regiões temperadas (Angers et al., 1997; Peterson et al., 1998; Six et al., 1998; Six et al., 1999) e para solos de regiões subtropicais (Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002; Freixo et al., 2002b; Diekow et al., 2005) e tropicais (Freixo et al., 2002a; Neufeldt et al., 2002).

Tabela 2–3 - Teor de carbono e de nitrogênio e relação C/N dos solos estudados (camada de 0-2,5 cm). Valores à direita do sinal \pm representam o desvio padrão da média.

Solos	Preparo/Sucessão de culturas	C_{solo}	N_{solo}	C/N_{solo}
		-----g kg ⁻¹ -----		
Argissolo	Campo Nativo	23,5 \pm 2,5	2,1 \pm 0,2	11,4 \pm 0,1
	PD A+V/M+C	21,7 \pm 2,1	2,2 \pm 0,1	9,8 \pm 0,7
	PD A/M	17,1 \pm 0,9	1,8 \pm 0,3	9,5 \pm 1,3
	PC A+V/M+C	14,3 \pm 0,6	1,6 \pm 0,2	8,9 \pm 1,1
	PC A/M	11,2 \pm 0,4	1,2 \pm 0,1	9,1 \pm 0,9
Latossolo	Mata nativa	82,2 \pm 2,3	6,5 \pm 0,1	12,7 \pm 0,2
	PD sem correção	54,6 \pm 0,6	4,1 \pm 0,1	13,3 \pm 0,3
	PD com correção	57,7 \pm 3,0	4,3 \pm 0,2	13,6 \pm 0,3
	PC sem correção	39,4 \pm 0,3	2,7 \pm 0,1	14,9 \pm 0,6
	PC com correção	41,0 \pm 1,3	2,8 \pm 0,1	14,9 \pm 0,1

PC = preparo convencional, PD = plantio direto
A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

Deve-se ressaltar, no entanto, que as maiores diferenças nos teores de C e N entre sistema plantio direto e preparo convencional são verificadas nas camadas superficiais (Bayer et al., 2000b; Freixo et al., 2002b), as quais foram estudadas neste trabalho.

O efeito da sucessão de culturas é evidenciado pelos resultados obtidos com as amostras tanto sob preparo convencional quanto sob plantio

direto, onde os teores de C e N para a sucessão com leguminosa A+V/M+C foram superiores aos da sucessão A/M (Tabela 2–3).

O preparo convencional, devido ao intenso revolvimento do solo tende a reduzir o estoque de C e de N, como consequência do desbalanço entre as altas taxas de mineralização e, geralmente, a baixa adição de resíduo vegetal ao solo, além da reduzida capacidade de agregação (Bayer, 1996; Peterson et al., 1998; Six et al., 1999; Bayer et al., 2000a).

A amostra de solo sob plantio direto com maiores adições de resíduos vegetais (tratamento PD A+V/M+C) no Argissolo Vermelho apresentou os maiores teores de C e N entre as amostras sob uso agrícola (Tabela 2–3). Além disso, os teores de C e N deste tratamento não diferem dos valores encontrados para a amostra sob campo nativo (solo referência) (Tabela 2–3). Especificamente para o teor de N, a sucessão de culturas com leguminosas contribui relevantemente para a sua acumulação via fixação simbiótica.

Deve-se ressaltar, no entanto, que o sistema de preparo é o fator mais importante para o incremento da MOS. Os diferentes sistemas de preparo sob a mesma sucessão de culturas (mesmo aporte de resíduos vegetais) apresentaram diferenças significativas nos teores de C e N (Tabela 2–3), resultados que corroboram a maior importância do sistema plantio direto em preservar a MOS.

A partir destes resultados infere-se que o acúmulo de C e N é inversamente proporcional ao grau de revolvimento do solo. Adicionalmente, os aumentos dos teores de C e N são favorecidos pelo sistema conservacionista, onde a adição de resíduos vegetais é maior e pela sucessão de culturas que inclua leguminosa (Bayer et al., 2000a, b).

A razão C/N das amostras do Argissolo Vermelho variou de 8,9 a 11,4 (Tabela 2–3), sendo que as amostras sobre uso agrícola apresentaram valores significativamente inferiores quando comparados ao campo nativo.

Estes resultados podem ser um indicativo de maior grau de decomposição das amostras sob uso agrícola, como também ser devido às diferenças na composição química dos resíduos vegetais adicionados ao solo. As razões C/N das amostras de solo sob plantio direto foram similares as das amostras sob preparo convencional (Tabela 2–3).

Similarmente ao observado no Argissolo Vermelho, a amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno apresentou os maiores teores de C e N dos tratamentos avaliados (Tabela 2–3). Essas diferenças, como já citado anteriormente, são atribuídas à alteração da taxa de adição e da qualidade de resíduo vegetal, ao aumento da taxa de mineralização dos resíduos vegetais e perda de estabilidade dos agregados quando sob uso agrícola (Six et al., 1998; Balesdent et al., 2000).

Entre as amostras sob uso agrícola, as amostras sob plantio direto apresentaram teores de C e N significativamente superiores às respectivas amostras sob preparo convencional (Tabela 2–3). O efeito da calagem não se manifestou em ambos os sistemas de preparos.

Os teores de C e N obtidos nas amostras sob plantio direto, contrariamente ao observado no Argissolo vermelho, foram inferiores aos obtidos na amostra sob mata nativa (solos referência), após 20 anos sob cultivo (Tabela 2–3). Este comportamento pode ser atribuído à diferença no aporte e na composição química dos resíduos vegetais adicionados ao solo sob mata nativa e sob uso agrícola.

Usualmente solos sob uso agrícola apresentam taxa de degradação superior à observada em solos sob condições naturais (Six et al., 1998; Balesdent et al., 2000), sendo que esse aumento tem sido atribuído à perda de estabilidade dos agregados, devido à alteração do uso do solo (Silva & Mielniczuk, 1997; Peterson et al., 1998; Six et al., 1998; Six et al., 1999; Bayer et al., 2000a). Igualmente, tem-se verificado aumento da temperatura do solo (Salton & Mielniczuk, 1995; Balesdent et al., 2000) e da atividade microbiana quando comparada ao solo sob vegetação nativa (Balota et al., 1998; Vargas & Scholles, 2000).

O efeito da mudança de uso do solo e do manejo nos teores de MOS foi mais acentuado no Latossolo Bruno que no Argissolo Vermelho, conforme indicam as diferenças nos teores de C e N entre o solo sob vegetação nativa e as amostras sob uso agrícola (Tabela 2–3), obtidos nos dois solos.

Provavelmente, o efeito diferencial entre os sistemas plantio direto no Latossolo Bruno e no Argissolo Vermelho, em relação aos teores de C e N

(Tabela 2–3) em suas respectivas amostras referência, está relacionado com a textura.

A textura e a estrutura do solo exercem um efeito predominante na decomposição da MOS (Zech et al., 1997; Balesdent et al., 2000). É aceito que existe uma maior proteção física da MOS em solo argiloso (textura fina) que em solo arenoso (textura grosseira) (Stevenson, 1994). Como consequência, solo argiloso apresenta maior teor de C e N que solo arenoso, quando supridos com similar adição de resíduos.

No Latossolo Bruno, solo mais argiloso (67% de argila), as interações organo-minerais são mais abundantes e a proteção física da MOS frente ao processo de mineralização é mais intensa. Conseqüentemente, o maior acúmulo de MOS sob mata nativa, o qual não foi alcançado, todavia após 20 anos de plantio direto, é devido à diferença na composição química do resíduo adicionado. Já no Argissolo Vermelho, de textura arenosa (54% de areia), onde a proteção física da MOS sob condição de campo nativo é menos acentuada do que na mata nativa, os teores originais de C e N, especificamente no tratamento PD A+V/M+C, já foram atingidos após 18 anos de plantio direto, provavelmente devido ao aporte de resíduo vegetal e a menor taxa de mineralização neste tratamento (Bayer, 1996; Bayer et al., 2000a; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002).

Nas amostras do Latossolo Bruno a razão C/N variou de 12,7 a 14,9 (Tabela 2–3). Contrariamente ao observado no Argissolo Vermelho os maiores valores foram observados nas amostras sob uso agrícola, sendo esses resultados um indicativo de diferenças na composição do material vegetal e no grau de decomposição da MOS quando comparado à mata nativa.

Os valores observados no Latossolo Bruno foram sempre superiores aos do Argissolo Vermelho, o que pode ser um indicativo da presença de matéria orgânica menos decomposta que a observada no Argissolo Vermelho.

Uma possível explicação para este fato é o efeito da textura do solo na proteção da matéria orgânica perante a mineralização, a qual é menos intensa no Latossolo Bruno, devido a sua textura mais argilosa que o Argissolo Vermelho. Outro fator importante para a presença de matéria orgânica menos decomposta no Latossolo Bruno é o clima. Este solo se localiza em regiões mais elevadas, onde as temperaturas são mais amenas (item 2.4.1.2 -) e,

conseqüentemente, a atividade microbiana é menos favorecida. A composição química dos resíduos vegetais adicionados neste solo pode também ter contribuído significativamente para a presença de uma MOS menos decomposta.

As amostras sob plantio direto no Latossolo Bruno apresentaram os menores valores de razão C/N (Tabela 2–3), que foram similares entre si, não sendo evidenciado o efeito da calagem nesta razão. Comportamento similar foi observado nas amostras sob preparo convencional (Tabela 2–3).

2.5.3 - Tratamento com solução de HF 10%

2.5.3.1 - Recuperação de Massa

A recuperação de massa das amostras de solo submetidas ao tratamento com HF 10% variou consideravelmente entre as classes de solo, refletindo a influência da textura. A similaridade entre o teor de areia (54% no Argissolo Vermelho e 6,7% no Latossolo Bruno) e a percentagem de recuperação de massa (Tabela 2–4) nos dois solos indica que as frações silte e argila foram preferencialmente solubilizadas pelo tratamento com HF 10%.

O Latossolo Bruno, devido a sua textura mais argilosa (67% de argila), perdeu uma maior quantidade de massa (>85%), enquanto no Argissolo Vermelho, de textura franco-arenosa (22% de argila), a perda de massa foi inferior a 55% (Tabela 2–4). Resultados semelhantes foram obtidos por Gonçalves et al. (2003) com Latossolos brasileiros de diferentes texturas.

2.5.3.2 - Enriquecimento de C e N

O tratamento com HF 10% foi eficiente em concentrar a MOS em todas as amostras estudadas, o que provocou um aumento/enriquecimento nos teores de C e N (Tabela 2–4), quando comparado aos teores de C e N nos solos não tratados com HF (Tabela 2–3).

Nas amostras do Argissolo Vermelho, os valores de enriquecimento de C e N (Tabela 2–4) variaram de 1,43 a 1,82 e de 1,26 a 1,69, respectivamente. Excetuando-se o tratamento PD A+V/M+C, os valores de enriquecimento foram relativamente similares entre os sistemas de preparo e os de sucessão de culturas (Tabela 2–4). Para o tratamento PD A+V/M+C os

Tabela 2–4 - Recuperação de massa (M_{rec}), teor de carbono (C_{HF}) e de nitrogênio (N_{HF}), relação C/N (C/N_{HF}), fator R da MOS concentrada com HF (10%), fator de enriquecimento de carbono (FE_C) e de nitrogênio (FE_N) após HF, recuperação de carbono (C_{rec}) e de nitrogênio (N_{rec}) após HF das amostras (0-2,5 cm) de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa. Valor à direita do sinal \pm representa o desvio padrão.

Solo	Tratamento	M_{rec}	C_{HF}	N_{HF}	C/N_{HF}	Fator R	FE_C	FE_N	C_{rec}	N_{rec}
		%	-----g kg ⁻¹ -----						-----%-----	
Argissolo	Campo Nativo	44	42,4 \pm 2,4	3,4 \pm 0,1	12,4 \pm 0,3	0,93	1,8	1,7	81	75
	PD A + V/M + C	44	38,8 \pm 2,6	3,7 \pm 0,2	10,4 \pm 0,4	0,94	1,8	1,7	78	75
	PD A/M	47	24,7 \pm 3,1	2,3 \pm 0,2	10,8 \pm 0,3	0,90	1,4	1,3	68	61
	PC A + V/M + C	43	20,3 \pm 3,1	2,1 \pm 0,2	9,7 \pm 0,6	0,93	1,4	1,3	62	57
	PC A/M	44	16,1 \pm 1,0	1,5 \pm 0,1	10,4 \pm 0,2	0,88	1,4	1,3	63	55
Latossolo	Mata Nativa	15	400,1 \pm 7,6	30,2 \pm 0,3	13,3 \pm 0,1	0,96	4,9	4,7	74	70
	PD sem correção	12	269,4 \pm 17,4	20,2 \pm 1,0	13,3 \pm 0,2	1,00	4,9	5,0	58	58
	PD com correção	13	297,0 \pm 4,8	22,3 \pm 0,3	13,3 \pm 0,1	1,02	5,2	5,2	66	67
	PC sem correção	9	210,5 \pm 4,1	14,8 \pm 0,3	14,2 \pm 0,1	1,05	5,4	5,6	47	49
	PC com correção	9	204,2 \pm 2,6	16,6 \pm 3,4	12,3 \pm 2,5	1,21	5,0	6,1	47	57

PC = preparo convencional, PD = plantio direto
A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

valores obtidos foram similares àqueles observados para a amostra sob campo nativo (Tabela 3). Este resultado sugere que a MOS neste tratamento é mais resistente à solubilização pelo tratamento ácido do HF do que a MOS dos demais tratamentos.

O enriquecimento de C e de N no Latossolo Bruno variou de 4,87 a 5,35 e de 4,66 a 6,06, respectivamente, e nenhuma tendência de variação em função dos tratamentos foi observada (Tabela 2–4).

Os valores de enriquecimento de C e N obtidos nas amostras do Latossolo Bruno foram superiores aos observados no Argissolo Vermelho. Este fato está relacionado a maior recuperação de massa obtida no Argissolo Vermelho (Tabela 2–4). Outros autores já haviam constatado a relação entre enriquecimentos relativos de C e textura (Schmidt et al., 1997; Gonçalves et al., 2003). Em Latossolos brasileiros de regiões tropicais e subtropicais, foram observadas perdas de massas que variaram de 66 a 89% (Gonçalves et al., 2003).

De forma geral, os valores relativos de enriquecimento de C e N apresentados neste estudo estão na faixa dos valores apresentados por outros autores (Skjemstad et al., 1994; Schmidt et al., 1997; Dai & Johnson, 1999; Gonçalves et al., 2003).

2.5.3.3 - Fator R e relação C/N_{HF}

O valor da relação C/N após tratamento com HF (Tabela 2–4) foi relativamente maior do que os obtidos nas amostras sem tratamento ácido com HF (Tabela 2–3), indicando que houve perda de C e N, porém, os valores obtidos para o fator R (Tabela 2–4), que descreve alterações na relação C/N após tratamento com HF, variaram entre 0,88 a 0,93 para o Argissolo Vermelho e, entre 0,96 e 1,21 para o Latossolo Bruno. Estes valores encontram-se no intervalo de 0,8 a 1,2 usualmente aceitas para perdas não seletivas de C e N (Schmidt et al., 1997; Gonçalves et al., 2003).

2.5.3.4 - Recuperação de C e N

A recuperação de C e N nas amostras do Argissolo Vermelho variou entre 62 a 81% e de 55 a 75 %, respectivamente. No Latossolo Bruno a recuperação de C e N variou entre 46 a 73% e 48 a 70% (Tabela 2–4). Estes

valores de recuperações foram similares aos obtidos por Gonçalves et al. (2003) (56 - 71% C e 57 - 62% N) em Latossolos de regiões tropicais e subtropicais, porém, inferiores aos obtidos por Skjemstad et al. (1994) em solos australianos (>83% C) e Schmidt et al. (1997) em frações físicas de um Alisol (>77% C e N) e superiores aos obtidos por Dai & Johnson (1999) (<50% C e N) em um Spodosol.

A amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho apresentou recuperação de C e N superior às recuperações observadas nas amostras sob uso agrícola (Tabela 2–4). Provavelmente, este resultado é função do maior teor de C e N neste tratamento, o que confirma a observação de Dai & Johnson (1999).

As amostras sob preparo convencional no Argissolo Vermelho apresentaram os menores valores de recuperação de C e N e o efeito da sucessão de cultura não foi evidenciado neste tratamento. Este resultado sugere que o revolvimento contínuo neste solo tornou a MOS mais vulnerável a solubilização pelo tratamento com HF.

Para as amostras sob plantio direto, a sucessão A+V/M+C, apresentou os maiores valores de recuperação que foram similares aos obtidos para as amostras de campo nativo (solo referência). Este resultado pode ser relacionado as maiores adições de resíduos vegetais neste tratamento (maiores teores de C e N), como também a formação de agregados supramoleculares, com conformação semelhante à observada sob campo nativo.

O sistema plantio direto, devido ao não revolvimento do solo, a menor taxa de decomposição e normalmente, à maior adição e diversidade de resíduos vegetais que o sistema de preparo convencional, proporciona uma maior agregação do solo, que implica em uma maior proteção física da MOS, que conseqüentemente, resulta em maiores recuperações de C e N, devido aos maiores teores destes elementos. Outro fator que pode contribuir para a similaridade entre o tratamento PD A+V/M+C e o campo nativo pode estar relacionado à qualidade da MOS, sendo isso função da maior diversidade de resíduos vegetais que a sucessão de culturas proporciona.

No Latossolo Bruno a amostra sob mata nativa apresentou maiores recuperações de C e N, comparativamente às amostras sob uso agrícola

(Tabela 2–4). Similarmente ao observado na amostra sob campo nativo no Argissolo Vermelho, essas maiores recuperações de C e N podem ser atribuídas aos maiores teores de C e N verificados na amostra sob mata nativa (Tabela 2–3).

Comportamento similar foi observado entre as amostras sob uso agrícola, onde as amostras com maiores teores de C e N (Tabela 2–3), apresentaram, igualmente, maiores recuperações (Tabela 2–4). As amostras sob plantio direto apresentaram recuperações de C e N superiores às recuperações observadas nas amostras sob preparo convencional, o que pode também estar relacionada com a maior agregação normalmente observada em solo sob plantio direto (Silva & Mielniczuk, 1997; Peterson et al., 1998; Six et al., 1998; Six et al., 1999; Bayer et al., 2000a).

A influência da correção de acidez do solo em aumentar a recuperação de C e N foi somente observada nas amostras sob plantio direto (Tabela 2–4). No entanto, os valores observados nas amostras sob uso agrícola estão ainda abaixo daqueles obtidos nas amostras sob mata nativa (solo referência).

2.5.4 - Espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS da MOS concentrada por HF 10%

Os espectros de ^{13}C RMN CP/MAS obtidos da MOS das amostras do Argissolo Vermelho e do Latossolo Bruno apresentaram espectros com boa resolução (alta relação sinal/ruído) (Figura 2-1A e Figura 2-1B).

A matéria orgânica da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho apresenta o predomínio de grupo O-alquil em sua composição, sendo este grupo responsável por 50% do carbono orgânico total presente nesta amostra (Tabela 2–5). O grupo alquil representa 26% e os grupos aromáticos e carbonila representam cada um 13% do carbono orgânico total.

O principal efeito do uso agrícola no Argissolo Vermelho é observado na proporção do grupo O-alquil (Tabela 2–5). Com exceção do tratamento PD A+V/M+C, verifica-se uma diminuição na proporção do grupo O-alquil nas amostras sob uso agrícola, tomando-se como referência o campo nativo. Esta diminuição é mais intensa nas amostras sob preparo convencional, onde as proporções de C aromático e C carbonila são superiores às do campo

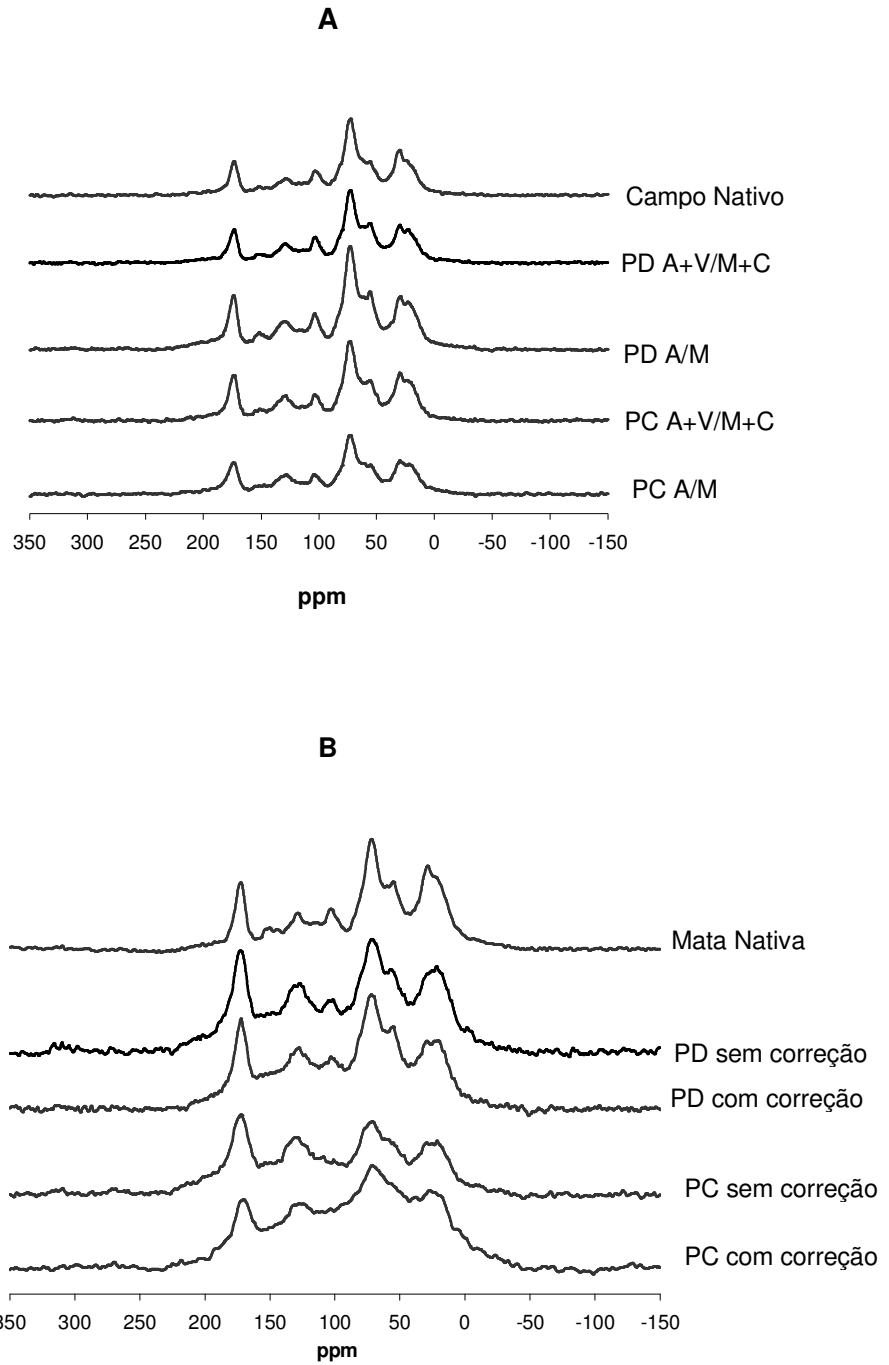


Figura 2-1 - Espectros de ^{13}C RMN CP/MAS da MOS concentrada com HF 10% de um Argissolo Vermelho (A) e de um Latossolo Bruno (B) sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa na camada de 0 – 2,5 cm.

Tabela 2–5 - Distribuição relativa dos diferentes tipos de carbono da MOS concentrada com HF 10% obtidos por ¹³C RMN CP/MAS das amostras de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0 – 2,5 cm.

Solo	Tratamentos	C Alquil (-10 - 45 ppm)	C O-alkil (45 - 110 ppm)	C Aromático (110 - 160 ppm)	C Carbonila (160 - 220 ppm)
Argissolo Vermelho	Campo Nativo	26	50	13	12
	PD A+V/M+C	24	49	14	12
	PD A/M	23	46	15	14
	PC A+V/M+C	25	45	15	14
	PC A/M	25	44	16	14
Latossolo Bruno	Mata Nativa	27	44	17	13
	PD sem correção	24	37	20	19
	PD com correção	22	41	21	15
	PC sem correção	20	34	24	23
	PC com correção	25	39	21	14

PC = preparo convencional, PD = plantio direto
A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

nativo (Tabela 2–5).

A MOS do tratamento PD A+V/M+C apresenta composição química similar ao campo nativo (Tabela 2–5). Provavelmente, esse comportamento seja devido a maior proteção física da MOS em sistema plantio direto do que em solo sob preparo convencional (Peterson et al., 1998; Six et al., 1999; Bayer et al., 2000a).

A comparação de composição química da MOS entre os tratamentos permite inferir que as amostras sob preparo convencional apresentam comparativamente maior atividade microbiana, no qual estruturas lábeis (C O-alquil) são preferencialmente consumidas e evidenciam, igualmente, o efeito do sistema de preparo convencional em intensificar a decomposição da MOS. Os valores da relação C alquil/C O-alquil (Tabela 2–6) foram superiores nas amostras sob preparo convencional, corroborando que este sistema de manejo provoca maior decomposição da MOS quando comparado ao plantio direto.

A relação C alquil/C O-alquil das amostras sob plantio direto (Tabela 2–6) são similares à do solo referência, demonstrando o efeito deste sistema de manejo na preservação da MOS. A sucessão de cultura não afetou a relação C alquil/C O-alquil.

A relação C alquil/C carbonila (Tabela 2–6) (Knicker et al., 2000), foi superior na MOS de campo nativo. Este resultado indica a presença de cadeias alifáticas com menor grau de substituição em condições nativas em comparação às amostras sob uso agrícola. O tratamento PD A+V/M+C apresenta valor muito próximo ao do solo referência, corroborando a capacidade desse sistema de manejo em proteger a MOS.

A variação da relação C aromático/C O-alquil (Tabela 2–6) (Quideau et al., 2001), corrobora os resultados obtidos com a relação C alquil/C O-alquil. A amostra sob campo nativo e o tratamento PD A+V/M+C apresentaram valores muito similares e os menores do grupo (Tabela 2–6).

Tendências semelhantes foram observadas com o índice de polaridade da MOS (Tabela 2–6). As amostras sob preparo convencional, independentemente da sucessão de culturas, apresentam MOS com caráter mais hidrofóbico (menores valores e, portanto, estruturas orgânicas mais recalcitrantes) do que as amostras sob plantio direto. Em contraste, as amostras sob plantio direto e, também a amostra sob vegetação nativa,

Tabela 2–6 - Índices de RMN obtidos a partir da distribuição relativa dos diferentes tipos de carbono da MOS concentrada com HF 10% determinados por ¹³C RMN CP/MAS das amostras de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.

Solo	Tratamentos	C Alquil/C Carbonila	C Alquil/C O-alquil	C aromático/C O-alquil	Índice de Polaridade
Argissolo Vermelho	Campo Nativo	2,17	0,52	0,26	1,82
	PD A+V/M+C	2,00	0,51	0,28	1,79
	PD A/M	1,64	0,50	0,33	1,87
	PC A+V/M+C	1,79	0,56	0,33	1,71
	PC A/M	1,79	0,57	0,36	1,67
Latossolo Bruno	Mata Nativa	2,08	0,61	0,39	1,60
	PD com correção	1,47	0,54	0,51	1,69
	PD sem correção	1,26	0,65	0,54	1,62
	PC com correção	1,79	0,64	0,54	1,48
	PC sem correção	0,87	0,59	0,71	1,74

PC = preparo convencional, PD = plantio direto
A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

apresentam MOS com caráter mais hidrofílico (maiores valores para o índice de polaridade, proporção mais elevada de grupos oxigenados).

No Latossolo Bruno a MOS da amostra sob mata nativa apresenta distribuição relativa dos grupos funcionais similar à MOS do Argissolo Vermelho, com predomínio do grupo O-alquil, porém as intensidades dos grupos de carbonos são diferentes. O grupo C O-alquil representa 44%, o grupo C alquil 27%, C aromático 17% e C carbonila 13% do carbono orgânico total (Tabela 2–5).

As amostras sob uso agrícola apresentaram MOS quimicamente diferente da mata nativa (solo referência) (Tabela 2–5). Em geral, o uso agrícola provocou uma diminuição das estruturas C alquil e C O-alquil e aumento na proporção de C aromático (Tabela 2–5). Estas diferenças podem ser atribuídas, principalmente, às diferenças na composição química dos resíduos vegetais da mata nativa e das sucessões de culturas adicionados ao solo.

O efeito do sistema de manejo foi mais acentuado nas amostras em que não houve correção da acidez. Nestes tratamentos, as amostras sob plantio direto apresentaram maiores proporções de C alquil e C O-alquil e, menores proporções de C aromático e C carbonila, quando comparados às amostras sob preparo convencional (Tabela 2–5). A correção da acidez do solo promoveu diferenças mais expressivas na composição química da MOS sob preparo convencional, onde houve aumento na proporção de grupo alquil, e C O-alquil e diminuição de C carbonila (Tabela 2–5).

Os valores obtidos da relação C alquil/C O-alquil (Tabela 2–6) variaram de 0,54 a 0,65 e não foram observadas tendências na variação em função do sistema de manejo e da correção da acidez.

O valor da relação C alquil/C carbonila (Tabela 2–6) foi superior na mata nativa, evidenciando um menor grau de substituição das estruturas alifáticas da MOS sob mata nativa que as amostras sob uso agrícola. Entre as amostras sob uso agrícola, os maiores valores foram observados nas amostras em que houve correção da acidez, para ambos os sistemas de manejo (Tabela 2–6). Estes resultados indicam que a MOS em amostras que sofreram calagem apresenta cadeias alifáticas menos substituídas (menos decomposta) do que a MOS de amostras em que não houve correção da acidez.

O menor valor da relação C aromático/C O-alquil (Tabela 2–6) na mata nativa, permite identificar uma MOS com maior proporção de grupos O-alquil quando comparado aos outros tratamentos.

Comparando-se a vegetação nativa dos dois solos, observa-se que as principais diferenças são relacionadas às proporções dos grupos O-alquil e aromático (Tabela 2–5). No campo nativo do Argissolo Vermelho verifica-se uma maior contribuição de grupo O-alquil do que na mata nativa do Latossolo Bruno, enquanto neste, a contribuição do grupo aromático é comparativamente superior. Possivelmente, os resíduos de gramínea apresentam originalmente maior proporção de grupos C O-alquil, quando comparados aos resíduos de floresta.

Mendham et al. (2002) avaliando o impacto do uso do solo na qualidade da MOS em solos australianos, verificaram que em solo sob pastagem ocorreu o predomínio de grupo O-alquil, enquanto que em solo sob floresta de eucalipto o predomínio foi de grupo aromático, o qual foi atribuída a uma maior proporção de lignina nos resíduos da floresta que no de pastagem. Roscoe et al. (2004) observaram em um oxisol argiloso sob vegetação de cerrado, que a fração leve livre, a qual assemelha-se quimicamente com o resíduo vegetal adicionado ao solo, foi mais oxidada do que a fração leve livre sob pastagem, sendo isso evidenciado pela tendência de maior proporção de grupo alquil e pelas menores proporções de C O-alquil e carbonila do que na pastagem.

Outra possível explicação para a diferença entre as duas vegetações nativas seria uma diferença da intensidade da atividade microbiana e, conseqüentemente na mineralização da matéria orgânica nestes solos. Esta maior intensidade de mineralização justificaria a maior concentração de C aromático no Latossolo Bruno.

Porém, o Latossolo Bruno ocorre em ambiente de temperatura mais amena (média mensal de 15^o C), onde se esperaria atividade microbiana menos intensa que a do Argissolo Vermelho que ocorre em região mais quente (média mensal de 20^o C). Portanto, no presente estudo, provavelmente as diferenças de composição da MOS observadas entre os dois solos é devido principalmente à diferença na composição química do material orgânico de origem. Segundo Baldock et al. (1992), a composição química dos resíduos

orgânicos adicionados aos solos é um dos fatores que governam a composição química da MOS estabilizada.

2.6 - Conclusões

A mudança no uso do solo promoveu diminuição nos teores de C e N, tanto no Argissolo Vermelho quanto no Latossolo Bruno;

O sistema plantio direto promoveu maiores teores de C e N na camada de 0-2,5 cm quando comparado ao sistema de preparo convencional, tanto no Argissolo Vermelho quanto no Latossolo Bruno.

No Latossolo Bruno as condições verificadas em solo sob mata nativa ainda não foram alcançadas após 20 anos sob manejo conservacionista. Comportamento inverso foi observado no Argissolo Vermelho, no qual o tratamento com maior adição de resíduo vegetal (PD A+V/M+C) apresenta teores de C e N semelhante ao verificado no solo sob campo nativo;

Diferenças na composição química na matéria orgânica do solo em função do uso do solo foram mais intensas no Latossolo Bruno que no Argissolo Vermelho.

No Argissolo Vermelho, o preparo convencional resultou em MOS com menores proporções de grupo O-alquil e enriquecimento relativo de grupo aromático e carbonila, compostos mais recalcitrantes e com caráter mais hidrofóbico do que a MOS sob plantio direto (caráter mais hidrofílico);

No Latossolo Bruno, as maiores diferenças na composição química da MOS devido à calagem foi verificada na amostras sob preparo convencional, onde grupos alquil e O-alquil foram mais preservados no solo calcariado, evidenciando que as estruturas alifáticas foram menos substituídas (MOS menos decomposta).

2.7 - Referências Bibliográficas

ANGERS, D.A. et al. Impact of tillage practices on organic carbon and nitrogen storage in cool, humid soils of eastern Canada. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.41, p.191-201, 1997.

BALDOCK, J.A. et al. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p.1-42, 1992.

BALDOCK, J.A. et al. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.35, p.1061-1083, 1997.

BALESDENT, J.; CHENU, C.; BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.53, p.215-230, 2000.

BALOTA, E.L. et al. Biomassa microbiana e sua atividade em solos sob diferentes sistemas de preparo e sucessão de culturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.22, p.641-646, 1998.

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

BAYER, C. et al. Changes in soil organic matter fractions under subtropical no-till cropping systems. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.65, p.1473-1478, 2001.

BAYER, C. et al. Effects 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 of ^{13}C . **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.53, p.95-104, 2000a.

BAYER; C. et al. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.54, p.101-109, 2000 b.

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

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 214f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BEARE, M.H. et al. Aggregate-protected and unprotected organic matter pools in conventional and no-tillage soils. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 58, p. 787-795, 1994.

BERGAMASCHI, H., GUADAGNIN, M.R. **Agroclima da estação experimental agrônômica**. Porto Alegre: Departamento de Plantas Forrageiras e Agrometeorologia/UFRGS, 1990. 96 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Departamento Nacional de Pesquisa Agropecuária. Divisão de Pesquisa Pedológica. **Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Rio Grande do Sul**. Recife, 1973. 413 p. (DNPEA. Boletim Técnico, 30).

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soils and organic matter in primary particle size and density separates. **Advanced Soil Science**, New York, v.20, p.2-90, 1992.

CHRISTENSEN; B. T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal of Soil Science**, Dordrecht, v.52, p.345-353, 2001.

CONTE, P. et al. Elemental quantification of natural organic matter by CP/MAS ^{13}C NMR spectroscopy. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, 21:158-170, 2002.

COSTA, F. S. **Propriedades físicas e produtividade de culturas de um Latossolo Bruno sob sistemas de manejo em experimento de longa duração**. 2001. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, 2001.

DAI; K'ó H., JOHNSON, C. E. Applicability of solid-state ^{13}C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. **Geoderma**, Amsterdam, v.93, p.289-310, 1999.

DALMOLIN, R.S.D. **Matéria orgânica e características físicas, químicas, mineralógicas e espectrais de Latossolos de diferentes ambientes**. 2002. 151f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

DICK, D.P.; KÄMPF, N. Comparação da extração de ferro com HCl 6N, H_2SO_4 1:1 e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em horizontes B latossólicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.10, p.75-80, 1988.

DIEKOW, J. et al. Soil C and N stocks as affected by cropping systems and N fertilization in a southern Brazil Acrisol managemented under no-tillage for 17 years. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v.8, n.1, p.87-95, 2005.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. ver. atualiz. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212 p. il. (EMBRAPA/CNPS-RJ. Documento, 1).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa/Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.

FAO: **Soil map of the world**: Revised legend. FAO; Rome-Italy, 1990.

FREIXO, A.A., CANELLAS, L. P., MACHADO, P.J.O.A. Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregados de solos latossolos sob plantio direto e plantio convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, p. 445-453, 2002a.

FREIXO, A.A. et al. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de Latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, p.425-434, 2002b.

GONÇALVES, C. N. et al. The effect of 10 % HF treatment on the resolution of CP/MAS ^{13}C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferrasols. **Geoderma**, Amsterdam, v.20, n.13, p.1-20, 2003.

JASTER, F. et al. **Rendimento de grãos em diferentes sistemas de preparo e manejos de solos**. EMBRAPA: CNPSo, Londrina (PR), 1993. 37 p. (Boletim Técnico).

KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, Belo Horizonte (UFMG), v.5, n.1, p.17-40, 1997.

KLAMT, E.; Van REEUWIJK, L.P. Evaluation of morphological, physical and chemical characteristics of ferrasols and related soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.573-587, 2000.

KNICKER, H., SCHMIDT, M.W.I., KÖGEL-KNABNER, I. Nature of organic nitrogen in fine particle size separates of sand soils of highly industrialize areas as revealed by NMR spectroscopy. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.32, p.241-252, 2000.

KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p. 243-270, 1997.

LEIFELD, J., KÖGEL-KNABNER, I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land use. **Geoderma**, Amsterdam, v.124, p.143-155, 2005.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays and clay Mineral Conference**, London, v.7, p.317-327, 1960.

MENDHAM, D.S. et al. Impact of land use on soil organic matter quality in south-western Australia: characterization with ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v.34, p.1669-1673, 2002.

MIELNICZUK, J. Matéria orgânica e sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G.A., CAMARGO, F.A.O. (Eds.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. p.1-8.

NEUFELDT, H.; RESCK, D.V.S.; AYARZA, M.A. Texture and land-use effects on soil organic matter in Cerrado oxisols, Central Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v.107, p.151-164, 2002.

PETERSON, G.A. et al. Reduced tillage and increasing cropping intensity in the Great Plains conserves soil C. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.47, p.207-218, 1998.

PILLON, C.N. **Alterações no conteúdo e qualidade da matéria orgânica do solo induzidos por sistemas de cultura em plantio direto**. 2000. 232f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

QUIDEAU, S.A. et al. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition. **Geoderma**, Amsterdam, v.104, p. 41-60, 2001.

QUIDEAU, S.A. et al. Soil organic matter processes: characterization by ^{13}C NMR and ^{14}C measurements. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.13, p.19-27, 2000.

QUIRK, A. Significance of surfaces areas calculated from water vapour sorption isotherms by the use BET equation. **Soil Science**, Baltimore, v.80, p.423-430, 1955.

ROSCOE, R. et al. Transformations in occluded light fraction organic matter in a clayey oxisol; evidence from ^{13}C -CPMAS-NMR and $\delta^{13}\text{C}$ signature. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.811-818, 2004.

SALTON, J.C.; MIELNICZUK, J. Relações entre sistemas de preparo, temperatura e umidade de um Podzólico Vermelho-escuro de Eldorado do Sul (RS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.19, p.313-319, 1995.

SCHMIDT, M.W.I. et al. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal Soil Science**, Dordrecht, v.48, p.319-328, 1997.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch Extraktion mit Ammoniumoxalat-Lösung. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Weinheim, v.105, p.194-202, 1964.

SILVA, I.F.; MIELNICZUK, J. Avaliação do estado de agregação do solo afetado pelo uso agrícola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, p.313-319, 1997.

SIX, J. et al. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grasslands soil. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.63, p.1367-1377, 1998.

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

SKJEMSTAD, J.O. et al. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid-state ^{13}C CP/MAS NMR study. **Australian Journal Soil Research**, Melbourne, v.32, p.1215-1229, 1994.

SOIL SURVEY STAFF. Keys to soil taxonomy. 6th ed. USDA-SCS, 1996. 305 p.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, and reactions**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496 p.

VARGAS, L.K.; SCHOLLES, D. Biomassa microbiana e produção de C-CO₂ e N mineral de um Podzólico Vermelho-escuro submetido a diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.24, p.35-42, 2000.

WATTEL-KOEKKOEK, E.J.W. et al. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, p.27-49, 2001.

ZECH, W. et al. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v.79, p.117-161, 1997. Special Issue.

3 - CAPITULO III

**DISTRIBUIÇÃO E QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM FRAÇÕES
FÍSICAS DE ARGISSOLO VERMELHO E LATOSSOLO BRUNO
SUBMETIDOS A DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SOB
VEGETAÇÃO NATIVA**

3.1 - Introdução

Grande parte da matéria orgânica do solo (MOS) esta associada a componentes minerais do solo, chegando a valores superiores a 50% em solo sob vegetação nativa e a valores superiores a >80% em solos sob uso agrícola (Bayer, 1996; Shang & Tiessen, 2001; Christensen, 2001).

Baldock et al. (1992) fracionaram fisicamente cinco solos (2 Molissols, 2 Oxisols e 1 Andosol) e verificaram que a maioria do carbono orgânico (79-91%) concentrava-se nas frações silte (2-20 μm) e argila (< 2 μm) em todos os solos. Dentre estas frações, a fração argila continha as maiores proporções do carbono orgânico.

Informações a respeito da dinâmica da MOS podem ser obtidas por meio de frações físicas do solo que diferem em composição, estabilidade e função biológica (Christensen, 1992; Christensen, 2001). Portanto, a dinâmica da MOS pode ser estudada por meio do fracionamento físico (Bayer, 1996; Christensen, 2001). Outra justificativa para a utilização do fracionamento físico no estudo da dinâmica da MOS deve-se ao fato desta ser em grande parte regulada por processos biológicos (Christensen, 2001). Também ao fato de ser a disponibilidade de substratos aos microrganismos dependentes da composição química do substrato, da natureza e intensidade de associação aos componentes minerais do solo e de sua proteção física (Christensen, 1992; Cambardella & Elliot, 1993; Golchin et al., 1994; Christensen, 2001; Shang & Tiessen, 2001).

As informações obtidas a partir destas frações físicas têm se mostrado mais relevante do que as obtidas do fracionamento químico no estudo da função e estrutura da MOS em condições *in situ* (Schmidt et al., 1997; Christensen, 2001; Shang & Tiessen, 2001).

O fracionamento físico da MOS por densidade e tamanho de partículas é obtido por meio da utilização de vários métodos e graus de dispersão que visam romper as ligações entre os elementos estruturais do solo. A partir desse procedimento é possível a obtenção de frações físicas não complexadas ou particuladas (livre e oclusa) e complexadas ou associadas aos minerais (Christensen, 1992; Cambardella & Elliot, 1993; Golchin et al., 1994; Gregorich & Janzen, 1996; Golchin et al., 1997). A utilização de uma dispersão mais branda no fracionamento físico resulta na obtenção de frações tamanho

agregado, o que pode ser útil para a caracterização qualitativa da MOS envolvida na estabilidade de agregados.

A fração não complexada ou particulada livre é composta de partículas orgânicas soltas e levemente aderidas ao exterior de agregados, e apresenta uma rápida ciclagem, constituindo um compartimento de nutrientes lábeis (Golchin et al., 1994). A fração oclusa é composta de partículas aprisionadas e protegidas fisicamente dentro de agregados e possui um grau de decomposição mais avançado que a fração leve (Golchin et al., 1994; Christensen, 2001; Shang & Tiessen, 2001).

A MOS associada aos minerais compreende as moléculas orgânicas que apresentam forte interação com os minerais presentes nas frações silte e argila e, normalmente apresentam um grau de decomposição mais avançado que a matéria orgânica não complexada (Martin-Neto et al., 1994; Gregorich & Janzen, 1996; Golchin et al., 1997; Christensen, 2001) e maior recalcitrância química.

Bayer et al. (2002), avaliando os efeitos do sistema de preparo em um Argissolo Vermelho do sul do Brasil verificaram que a MOS particulada apresentou 36% mais C e 52% mais de N nas amostras sob plantio direto que naquelas sob preparo convencional. Os mesmos autores verificaram ser a MOS particulada mais sensível que a MOS total para avaliar qualidade do manejo do solo devido esta ter mostrado as maiores diferenças relativas tanto no teor de C e N entre os sistemas de preparo.

A maioria dos estudos envolvendo o fracionamento físico da MOS têm avaliado os efeitos da perturbação de sistemas naturais sobre os conteúdos de C e N das frações de tamanho de partículas da MOS (Balesdent et al., 1998). Possíveis alterações qualitativas que ocorrem durante a decomposição de diferentes resíduos orgânicos adicionados ao solo e que podem resultar em matéria orgânica diferente qualitativamente, têm despertado recentemente o interesse dos pesquisadores, especialmente em regiões tropicais e subtropicais (Pillon, 2000; Diekow et al., 2005).

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C com polarização cruzada e ângulo mágico de rotação (^{13}C RMN CP/MAS) têm sido empregada para caracterizar a composição da MOS em frações separada por densidade e tamanho de partícula (Baldock et al., 1992; Baldock et al., 1997;

Kögel-Knabner, 1997, Schmidt et al., 1997, Quideau et al., 2001). Estes estudos ressaltam a importância da separação física da matéria orgânica por densidade e por tamanho de partícula em isolar diferentes compartimentos da MOS, e conseqüentemente, refletem a relevância das interações com os minerais do solo sobre a dinâmica da MOS (Christensen, 1992).

Baldock et al. (1992) caracterizaram por ^{13}C RMN CP/MAS a composição química das frações físicas separadas por densidade e tamanho de partícula de 5 solos (2 Molissols, 2 Oxisols e 1 Andosol). A extensão da decomposição dos materiais orgânicos contidos nas frações físicas aumentou das partículas maiores (250-2000 μm) para as menores (< 2 μm). Para os 05 solos avaliados o teor de C alquil aumentou e o de C O-alquil diminuiu com a diminuição do tamanho da partícula. Segundo os autores, estes resultados são consistentes com a perda preferencial de celulose e hemicelulose em resíduos de plantas com o progresso da decomposição. No mesmo trabalho foi observado um aumento do teor C O-alquil na fração argila e, este aumento foi relacionado à sorção de metabólitos microbiológicos enriquecidos em carboidratos na superfície das argilas.

Bayer et al. (2000a) objetivando avaliar o efeito de diferentes sistemas de manejo na composição da MOS de um Argissolo Vermelho, fracionaram fisicamente a MOS e verificaram que, sob preparo convencional com sucessão de culturas com baixo aporte de resíduos, o incremento no grau de humificação da MOS foi maior nas frações granulométricas < 53 μm . Em solos sob preparo convencional, o maior grau de humificação foi atribuído a maior intensidade de mineralização da MOS, quando comparado a solo sob plantio direto. Entre estas frações granulométricas, o maior grau de decomposição da matéria orgânica foi verificado na fração 2-20 μm . Segundo os mesmos autores, no citado solo, porém, sob plantio direto e com alto aporte de resíduos vegetais ao solo, o acúmulo de frações orgânicas menos decompostas foi relacionada à sua estabilização física no solo (estrutural) pela sua interação com minerais de carga variáveis, assim como devido às baixas taxas de decomposição dos resíduos vegetais verificadas neste sistema de manejo (Bayer, 1996).

O conhecimento da natureza e da dinâmica da MOS é um pré-requisito para o entendimento da estrutura, reatividade química e a fertilidade

inerente do solo. Adicionalmente, contribui para a predição do destino de compostos antropogênicos adicionados ao solo, como por exemplo, herbicidas e efluentes industriais (Christensen, 1992; Hassink et al., 1997; Christensen 2001). O fracionamento físico da MOS além de contribuir para o conhecimento de sua dinâmica, permite o entendimento de como o uso e manejo do solo podem afetar as diferentes frações físicas do solo.

Levando-se em consideração os efeitos que os diferentes sistemas de manejo exercem na dinâmica da MOS, assim como as mudanças quantitativas e qualitativas provocadas na matéria orgânica de solo inteiro, o desenvolvimento de estudos sobre alterações da MOS em frações particuladas e organo-minerais <63 μ m de solo de ambientes tropical e subtropical sob uso agrícola são de suma importância para o seu entendimento.

3.2 - Hipóteses

O teor de C e a composição da matéria orgânica em frações organo-minerais <63 μ m do solo serão menos afetadas em solo sob plantio direto do que em solo sob preparo convencional.

Solos sob sistema plantio direto e com alto aporte de resíduos vegetais apresentarão menores variações no grau de decomposição nas frações organo-minerais <63 μ m em relação ao preparo convencional.

3.3 - Objetivos

3.3.1 - Geral

Avaliar a distribuição e a qualidade da matéria orgânica em frações organo-minerais <63 μ m de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

3.3.2 - Específicos

- Comparar o efeito do manejo e do uso do solo na distribuição da matéria orgânica em compartimentos físicos em duas classes de solo obtidos por dispersão branda;

- Identificar e quantificar os grupos funcionais da matéria orgânica nestas frações por espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS no estado sólido;

- Avaliar o efeito do manejo e tipo de solo na composição química da matéria orgânica em cada compartimento físico entre as duas classes de solos.

3.4 - Material e Métodos

3.4.1 - Unidades experimentais e coleta das amostras de solo

As informações a respeito das unidades experimentais e os procedimentos de coleta das amostras de solo estão descritos no Capítulo II, item 2.4.1 - e 2.4.2 - .

3.4.2 - Determinação do carbono orgânico dissolvido (COD)

A determinação do COD foi realizada de acordo com o método proposto por Kaiser (1998). Aproximadamente 30 g das amostras de solo foram colocadas em frascos plásticos (200 mL) e foram adicionados 100 mL de água destilada. A suspensão foi agitada em agitador horizontal (180 rpm) por 15 minutos seguindo-se um repouso de 18 horas. Após esse período, o sobrenadante foi filtrado através de uma membrana de nitrato de celulose (0,45 μm de diâmetro) sob vácuo. A concentração de COD foi medida no filtrado com um analisador Shimadzu TOC 5050.

3.4.3 - Fracionamento físico do solo e quantificação das frações

O fracionamento físico da MOS foi realizado na mesma amostra de solo empregada na separação do COD, empregando-se procedimento semelhante ao método descrito por Gonçalves (2002). As frações obtidas foram quantificadas gravimetricamente após a secagem das mesmas em estufa de circulação forçada ou liofilização.

3.4.3.1 - Separação da fração do solo > 63 μm

Após remoção do COD, o precipitado da suspensão de 30 g de cada amostra de solo foi colocado em um frasco plástico (200 mL) e 100 mL de água destilada foram adicionados. Após 1 hora de repouso a suspensão foi agitada por 1 hora em agitador horizontal (300 rpm). A suspensão do solo foi passada em peneira com malha de 63 μm , e a fração retida na peneira incluiu a fração particulada da MOS, e a fração areia. A suspensão contendo partículas < 63 μm foi mantida em frascos plásticos para posterior uso.

3.4.3.2 - Matéria orgânica particulada I (MOP I)

A primeira fração de matéria orgânica particulada I foi separada por

densidade de partícula. Na fração do solo $> 63 \mu\text{m}$ separada por peneiramento úmido (item 3.4.3.1 -), foram adicionados 200 mL da solução de politungstato de sódio ($\text{Na}_6 (\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \text{H}_2\text{O}$, $d=1,8 \text{ g cm}^{-3}$) e a suspensão foi suavemente agitada manualmente cinco vezes para evitar quebra de agregados. Após repouso de 30 minutos, a suspensão foi centrifugada (2000 g) por mais 30 minutos. O sobrenadante foi separado do precipitado, passado em peneira com malha de $20 \mu\text{m}$. A fração retida na peneira foi lavada com água destilada e seca em estufa de circulação forçada a 40^0 C . Para evitar possível contaminação desta fração com politungstato de sódio, a condutividade elétrica da suspensão de lavagem com água destilada foi monitorada para valores $< 50 \mu\text{S.cm}^{-1}$.

3.4.3.3 - Matéria orgânica particulada II (MOP II)

Após a remoção da MOP I (item 3.4.3.2 -), a fração do solo residual $> 63 \mu\text{m}$, foi colocada em um reator de vidro com parede dupla e 150 mL da solução de politungstato de sódio foram adicionados. A parede dupla do reator evita o superaquecimento da amostra por possibilitar a refrigeração das paredes por meio de circulação de água corrente. O tratamento com ultra-som foi realizado com um sonicador Branson 250 com sonda de titânio (12,5 mm de diâmetro). A ponta da sonda foi posicionada no meio do reator de vidro e 1,5 cm abaixo da superfície da solução. A potência usada foi de 75 W aplicada durante 15 minutos, perfazendo uma energia de dispersão de 450 J mL^{-1} (Schmidt et al., 1999). Após a sonicação a suspensão ficou em repouso durante 30 minutos e em seguida foi centrifugada (2000 g) por mais 30 minutos. O sobrenadante foi separado em peneira com malha de $20 \mu\text{m}$. A fração retida na peneira foi lavada com água destilada e a condutividade elétrica monitorada até valores $< 50 \mu\text{S.cm}^{-1}$, e em seguida foi seca em estufa de circulação forçada a 40^0 C .

3.4.3.4 - Fração areia

O resíduo precipitado após a centrifugação para separação da MOP II (item 3.4.3.3 -) foi peneirado em malha de $63 \mu\text{m}$. A fração $> 63 \mu\text{m}$ (fração areia) foi lavada com água destilada e a condutividade elétrica monitorada para valores $< 50 \mu\text{S.cm}^{-1}$. A fração separada foi seca em estufa de circulação

forçada a 40⁰ C.

3.4.3.5 - Frações da MOS associada aos minerais

A fração < 63 µm resultante da separação da fração areia no item 3.4.3.4 - , foi lavada com água destilada em um filtro de pressão (filtro de 0,22 µm - membrana durapore) até que a condutividade elétrica fosse inferior a 50 µS cm⁻¹, com o objetivo de eliminar a contaminação da suspensão do solo com politungstato de sódio. Após este procedimento, esta suspensão foi adicionada à suspensão contendo partículas < 63 µm obtida por peneiramento úmido e anterior à separação da fração MOP I (item 3.4.3.2 -), em um cilindro de sedimentação. Para separar a fração argila da fração organo-mineral tamanho silte, entre 7 e 8 ciclos de sedimentação foram realizados e a fração argila foi separada por decantação. Esses ciclos de sedimentação foram realizados em intervalos de 23 horas 12 minutos e 45 segundos, calculados a partir da lei de Stokes. Os cilindros de sedimentação foram mantidos à temperatura constante de 21⁰ C. Aproximadamente 8 L de suspensão da fração argila (ARG) foram obtidos. Este volume foi concentrado em um rotavapor (Büchl R 143), com rotação de 160 rpm, a 40⁰ C e pressão de 50 mbar. A fração organo-mineral tamanho silte foi separada em fração silte grosso – SG (63µm - >20 µm) e fração silte fino – SF (20 µm - > 2 µm) por peneiramento. As frações organo-mineral tamanho silte e argila foram liofilizadas.

3.4.3.6 - Recuperação das frações físicas

A recuperação de cada fração física foi calculada empregando-se a equação III.1:

$$\text{Fração Física (recuperação)(\%)} = \frac{\text{massa da fração física (g)}}{\text{massa total do solo (g)}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

A massa de solo total recuperada (%) foi calculada por meio da soma das recuperações de todas as frações avaliadas.

3.4.4 - Concentração da MOS associada aos minerais com solução de HF 10% (v/v)

As frações físicas associadas aos minerais (silte grosso, silte fino e argila) foram submetidas a tratamentos com solução de HF 10 % (v/v),

objetivando eliminar íons paramagnéticos e concentrar a MOS, de acordo com o método de Gonçalves et al. (2003), adaptado de Schmidt et al. (1997).

Alíquotas de 2 a 10 g das frações físicas separadas foram colocadas em frascos plásticos (100 mL) e 50 mL da solução de HF 10% foram adicionados. O frasco foi fechado e agitado durante 1 hora em agitador horizontal (300 rpm). Subseqüentemente, as amostras foram centrifugadas por 10 minutos (3000 rpm) a uma temperatura de 4^o C, descartando-se o sobrenadante. Este procedimento foi repetido até o resíduo alcançar coloração escura, correspondendo a cinco (5) vezes para amostras do Latossolo Bruno e sete (7) vezes para as amostras do Argissolo Vermelho. Todas as extrações foram realizadas em triplicatas.

Objetivando-se monitorar as perdas de C e N devido ao tratamento com HF 10%, as recuperações de C e N após a concentração da MOS nas frações físicas foram calculadas utilizando-se a equação III.2 (Dai & Johnson, 1999):

$$C \text{ ou } N_{\text{rec}} (\%) = (\% \text{ massa da fração recuperada}) \times \frac{C \text{ ou } N_{\text{tratado}}}{C \text{ ou } N_{\text{não tratado}}} \quad (\text{III.2})$$

Onde:

- % massa da fração recuperada: valor percentual da massa da fração restante após liofilização da amostra tratada com HF 10%;
- C ou N tratado: concentração do elemento na amostra da fração após tratamento com HF 10% (item 3.4.5 -);
- C ou N não tratado: concentração desse elemento na amostra da fração antes do tratamento com HF 10% (item 3.4.5 -).

Com o objetivo de avaliar possíveis alterações da matéria orgânica causada pelo tratamento com HF 10%, o fator R (Schmidt et al., 1997) foi calculado pela equação III.3:

$$\text{Fator R} = \frac{\text{relação } \frac{C}{N} \text{ tratado com HF}}{\text{relação } \frac{C}{N} \text{ não tratado com HF}} \quad (\text{III.3})$$

3.4.5 - Análise elementar

Os teores de C e N das frações físicas separadas por fracionamento físico antes e após tratamento com HF foram determinados por combustão

seca (975⁰ C) e em triplicata, em analisador elementar Vario EL, com detecção mínima de 0,4 µg para C e de 1,0 mg para N.

A recuperação de C e N foi calculada segundo a equação III. 4

$$C \text{ ou } N_{\text{rec}} (\text{Fração Física}) = \frac{C_{\text{FF}} \text{ ou } N_{\text{FF}} \times M_{\text{rec}} (\text{fração física})}{100} \quad (\text{III.4})$$

Onde:

C_{FF} ou N_{FF} é o teor de C ou N determinado em cada fração física

M_{rec} é a massa recuperada após fracionamento físico (Eq. III.1)

A recuperação total de C e de N foi calculado segundo a equação III.5

$$C \text{ ou } N(\text{rec. total}) = \frac{\sum C \text{ ou } N_{\text{rec}} \text{ na fração física} \times C \text{ ou } N \text{ no solo}}{100} \quad \text{III.5}$$

O fator de enriquecimento (FE) para C e N foi determinado segundo a equação III.6

$$FE = \frac{C_{\text{FF}} \text{ ou } N_{\text{FF}}}{C \text{ ou } N \text{ no solo}} \quad \text{III.6}$$

Considerando-se que as amostras sob vegetação nativa (campo nativo no Argissolo Vermelho e mata nativa no Latossolo Bruno) representam as condições originais dos teores de C e N e, que a mudança de uso do solo afeta os teores desse elemento, calculou-se as possíveis perdas e/ou ganhos dos teores de C e N nas frações físicas avaliadas em função dos diferentes sistemas de manejo. Para isso os teores de C e N nas amostras sob vegetação nativa foram utilizadas como referência.

3.4.6 - Espectroscopia ¹³C RMN CP/MAS

Os procedimentos para obtenção dos espectros de ¹³C RMN CP/MAS das frações físicas foram semelhantes aos utilizados na MOS concentrada com HF 10% e encontram-se descritos no Capítulo II, item 2.4.3.4

-

3.4.7 - Análise estatística

A interpretação dos efeitos dos sistemas de preparo e da sucessão

de culturas na distribuição de C e de N nas frações físicas da matéria orgânica foi realizada levando-se em consideração a variabilidade dos resultados obtidos em amostras avaliadas em triplicatas ($n = 3$), expressas a partir do desvio padrão da média.

3.5 - Resultados e Discussões

3.5.1 - Carbono orgânico dissolvido (COD)

Comparando-se as amostras sob vegetação nativa nos dois pedoambientes (campo nativo e mata nativa), a concentração de COD foi maior no Latossolo Bruno que no Argissolo Vermelho (Tabela 3-1 e Tabela 3-2). No entanto, em valores percentuais, a concentração de COD sob mata nativa (Latossolo Bruno) correspondeu a 0,74 % do carbono orgânico total (COT), enquanto no campo nativo (Argissolo Vermelho), a concentração de COD correspondeu a 1,26 % do COT.

O uso agrícola diminuiu o COD de 55 a 79 % no Argissolo Vermelho e de 75 a 85 % no Latossolo Bruno. A influência do manejo do solo na concentração do COD foi detectada em ambos os solos. No Argissolo Vermelho para uma dada sucessão de culturas, o tratamento plantio direto apresentou valor de COD sempre superior ao do respectivo tratamento sob preparo convencional. A sucessão A+V/M+C sob preparo convencional apresentou COD 36% inferior ao das amostras sob plantio direto e na sucessão A/M, a redução nas amostras sob preparo convencional foi de 28% em comparação as amostras sob plantio direto. No Latossolo Bruno, o decréscimo de COD nas amostras sob preparo convencional em relação às amostras sob plantio direto foi de 15% nas amostras com correção da acidez e 40% nas amostras sem correção da acidez. As amostras sob uso agrícola do Argissolo Vermelho apresentaram $0,37 \leq \text{COD} \leq 0,48\%$ do COT, e nas amostras do Latossolo Bruno, oscilou entre 0,11 e 0,19% do COT.

Tabela 3–1 - Carbono orgânico dissolvido (COD), massa recuperada do solo, carbono e nitrogênio recuperados, fator de enriquecimento de C (FE_C) e N (FE_N), relação C/N nas frações da MOS de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.

Preparo/Sistema de cultivo	COD			C			N			C/N
	mg L ⁻¹	Frações físicas	% da massa total do solo	mg g ⁻¹	% do COT	FE_C	mg g ⁻¹	% do NT	FE_N	
Campo Nativo	84,9	MOP I	1,5	268,2	14,1	11,4	11,9	7,2	5,8	22,5
		MOP II	0,3	385,7	3,5	16,5	19,9	2,1	9,7	19,4
		Areia	52,2	2,5	4,6	0,1	0,4	8,6	0,2	6,1
		Silte Grosso	13,5	39,5	18,7	1,7	3,2	17,3	1,6	12,4
		Silte Fino	12,9	24,8	11,2	1,1	2,2	11,3	1,1	11,4
		Argila	16,6	49,5	28,9	2,0	4,7	31,4	2,3	10,5
		Recuperação (%)		97,0		98,6		94,6		
PD A+V/M+C	37,9	MOP I	0,6	255,4	6,2	11,8	15,3	3,7	7,0	16,7
		MOP II	0,2	361,9	2,5	16,7	21,5	1,4	9,8	16,9
		Areia	53,7	0,6	1,3	0,1	0,4	8,4	0,2	1,5
		Silte Grosso	8,5	41,9	13,7	1,9	3,0	9,5	1,4	14,1
		Silte Fino	13,5	23,4	12,0	1,1	1,8	9,0	0,8	13,1
		Argila	16,4	46,9	29,2	2,2	5,4	33,1	2,5	8,7
		Recuperação (%)		92,6		74,1		76,7		
PD A/M	24,6	MOP I	0,3	239,0	3,8	14,0	15,3	2,3	8,6	15,6
		MOP II	0,1	182,0	1,2	10,7	9,0	0,6	5,0	20,2
		Areia	54,7	0,6	1,6	0,1	0,5	11,8	0,3	1,3
		Silte Grosso	8,3	29,4	11,7	1,7	3,6	13,9	2,0	8,1
		Silte Fino	16,0	21,8	16,7	1,3	2,2	15,8	1,2	10,1
		Argila	12,2	39,4	23,2	2,3	3,8	21,4	2,1	10,4
		Recuperação (%)		92,0		76,2		82,8		
PC A+V/M+C	24,1	MOP I	0,4	264,9	5,9	18,5	18,6	3,7	11,6	14,2
		MOP II	0,1	258,9	1,3	18,1	17,9	0,8	11,1	14,5
		Areia	53,7	0,4	1,2	0,1	0,3	7,7	0,2	1,4
		Silte Grosso	8,3	16,2	7,7	1,1	1,0	4,1	0,6	16,7
		Silte Fino	12,7	13,8	10,0	1,0	1,0	6,5	0,6	13,8
		Argila	19,3	33,2	36,7	2,3	4,0	39,4	2,5	8,3
		Recuperação (%)		94,4		76,5		75,7		
PC A/M	17,8	MOP I	0,2	249,4	3,5	22,2	12,4	1,6	10,1	20,1
		MOP II	0,1	261,1	1,3	23,2	9,6	0,5	7,8	27,1
		Areia	52,8	0,4	1,5	0,1	0,3	11,3	0,3	1,3
		Silte Grosso	8,0	11,4	6,7	1,0	0,8	4,0	0,6	15,2
		Silte Fino	13,5	9,5	9,4	0,8	0,8	7,3	0,7	11,7
		Argila	16,7	28,7	35,0	2,6	3,4	38,1	2,8	8,4
		Recuperação (%)		91,3		69,9		76,3		

Tabela 3–2 - Carbono orgânico dissolvido (COD), massa do solo, carbono e nitrogênio recuperados, fator de enriquecimento de C (FE_C) e N (FE_N), relação C/N nas frações da MOS de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.

Preparo/Sistema de cultivo	COD			C			N			C/N
	mg L ⁻¹	Frações físicas	% da massa total do solo	g kg ⁻¹	% do COT	FE _C	g kg ⁻¹	% do NT	FE _N	
Mata Nativa	173,1	MOP I	8,0	391,6	31,3	4,8	21,5	21,9	3,3	18,2
		MOP II	0,7	423,8	3,1	5,2	25,8	2,4	4,0	16,4
		Areia	9,6	43,9	4,2	0,5	3,3	4,0	0,5	13,3
		Silte Grosso	16,4	72,5	11,9	0,9	6,7	14,0	1,0	10,8
		Silte Fino	22,3	43,8	9,8	0,5	4,1	11,6	0,6	10,7
		Argila	37,4	58,3	21,8	0,7	6,2	29,4	1,0	9,4
		Recuperação (%)	94,4	99,8	100,0					
PD sem correção	42,8	MOP I	1,4	317,4	6,8	5,8	18,5	5,2	4,5	17,2
		MOP II	0,3	392,4	2,0	7,2	23,8	1,6	5,8	16,5
		Areia	18,3	27,8	7,7	0,5	1,3	4,8	0,3	21,6
		Silte Grosso	22,6	52,2	17,8	1,0	3,4	15,6	0,8	15,2
		Silte Fino	34,0	44,1	22,6	0,8	3,0	20,4	0,7	14,8
		Argila	12,6	51,5	9,8	0,9	4,5	11,4	1,1	11,5
		Recuperação (%)	89,2	80,9	71,6					
PD com correção	31,7	MOP I	1,2	332,1	5,5	5,8	21,0	4,7	4,9	15,8
		MOP II	0,4	413,1	2,5	7,2	25,8	2,1	6,1	16,0
		Areia	13,5	29,3	5,6	0,5	1,2	3,2	0,3	24,2
		Silte Grosso	29,4	56,2	23,5	1,0	3,7	21,1	0,9	15,1
		Silte Fino	28,8	46,4	19,0	0,8	3,1	17,4	0,7	14,9
		Argila	16,3	54,7	12,7	1,0	4,6	14,5	1,1	11,9
		Recuperação (%)	89,54	83,73	76,55					
PC sem correção	26,1	MOP I	0,5	305,4	3,2	7,8	17,2	2,7	6,5	17,8
		MOP II	0,1	391,9	0,7	10,0	22,2	0,6	8,4	17,7
		Areia	17,7	25,0	9,2	0,6	1,7	9,3	0,6	14,8
		Silte Grosso	23,4	38,3	18,7	1,0	2,2	16,1	0,8	17,3
		Silte Fino	30,9	36,1	23,3	0,9	2,1	19,7	0,8	17,5
		Argila	22,7	39,6	18,8	1,0	3,1	21,5	1,2	9,9
		Recuperação (%)	95,3	90,0	85,2					
PC com correção	27,2	MOP I	0,4	344,6	2,5	8,4	18,9	2,0	6,9	18,2
		MOP II	0,1	405,4	0,8	9,9	21,8	0,7	7,9	18,6
		Areia	17,2	26,0	8,9	0,6	1,4	7,3	0,5	18,3
		Silte Grosso	23,0	41,2	19,0	1,0	2,4	16,2	0,9	17,5
		Silte Fino	31,7	38,2	24,3	0,9	2,2	21,2	0,8	17,1
		Argila	20,5	42,9	17,6	1,1	3,4	20,6	1,2	12,8
		Recuperação (%)	92,9	89,0	82,5					



Figura 3-1 -- Recuperação de massa das frações físicas do Argissolo Vermelho (A) e do Latossolo Bruno (B) sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm. O conteúdo da MOP I no Argissolo Vermelho e MOP II em ambos os solos foram $\leq 1,5\%$ e, desse modo foram omitidas nas figuras.

3.5.2 - Distribuição das frações físicas

A recuperação de massa do Argissolo Vermelho e do Latossolo Bruno após o fracionamento físico variou de 89 a 97% (Tabela 3–1 e Tabela 3–2), sendo os maiores valores de recuperação observados nas amostras do Argissolo Vermelho.

No Argissolo Vermelho, a fração areia apresentou a maior recuperação de massa entre as demais frações físicas (Figura 3-1A), sendo este resultado uma consequência de sua textura que é constituída em 54% pela fração areia.

As recuperações das frações MOP (MOP I e MOP II) no Argissolo Vermelho foram relativamente baixas em todas as amostras (Tabela 3–1).

Na amostra de solo sob campo nativo (solo referência), a soma das frações MOP representa 1,76% da massa do solo, sendo que nas amostras sob uso agrícola esse valor percentual é < 0,8% da massa de solo. Estas frações foram as frações físicas que mais prontamente responderam às mudanças de manejo do solo. Em estudos anteriores, a fração da MOP foi a mais sensível às alterações de manejo do solo sob clima temperado (Golchin et al., 1994; Gregorich et al., 1997; Hassink et al., 1997) e sob clima tropical e subtropical (Barrios et al., 1996; Bayer et al., 2000a,b; Bayer et al., 2001; Bayer et al., 2002) devido ao fato desta fração ser afetada pelos fatores que influenciam o balanço entre a adição de resíduos e a decomposição da MOS (Christensen; 1992; Golchin et al., 1994; Christensen; 2001).

A amostra sob campo nativo apresentou uma distribuição relativamente homogênea das frações organo-mineral <63µm, enquanto que nas amostras sob uso agrícola, a fração organo-mineral tamanho silte grosso sempre ocorreu em menores proporções. Este resultado evidencia que entre as frações associadas aos minerais, a fração silte grosso foi a mais afetada pelo uso agrícola, onde complexos organo-minerais de tamanho 20-63 µm foram provavelmente dispersos em agregados < 20 µm. De maneira geral, os diferentes sistemas de manejo não afetaram significativamente a distribuição granulométrica no Argissolo Vermelho.

A amostra de solo sob mata nativa no Latossolo Bruno apresentou a maior proporção de MOP I (8,0%), que foi drasticamente reduzida pelo uso agrícola para concentrações ≤1,41% (Figura 3-4B e Tabela 3–2). Este

resultado pode ser atribuído, principalmente à mudança de uso do solo, no qual os tipos de resíduos vegetais e sua composição química são diferentes. A vegetação sob mata nativa, provavelmente possui material vegetal mais rico em lignina e maior tamanho em comparação aos solos sob uso agrícola, o que dificultaria a sua decomposição em MOS coloidal na mata nativa. A maior intensidade de mineralização da MOS nas amostras sob uso agrícola pode também estar contribuindo para este resultado.

No Latossolo Bruno, cuja textura é argilosa (Tabela 2-1), a maior recuperação de massa na amostra sob mata nativa (solo referência) foi observada na fração organo-mineral tamanho argila (Figura 3-4A e Tabela 3-2). Nas amostras sob uso agrícola as maiores recuperações foram observadas nas frações silte grosso e silte fino. Este resultado evidencia que o uso agrícola no Latossolo Bruno favoreceu a formação de complexos organo-minerais do tamanho silte. Este comportamento diferenciado entre amostra sob mata nativa e sob uso agrícola frente à dispersão das amostras pode ser um indicativo de diferenças na composição química da MOS, considerando que a variação dos valores de pH do solo (Tabela 2-2) dos tratamentos avaliados não explica este comportamento.

A recuperação de massa da fração argila em todas as amostras sob uso agrícola é inferior a de amostra sob mata nativa (Figura 3-4B e Tabela 3-2). Este resultado é uma consequência do enriquecimento relativo da fração organo-mineral tamanho silte nos solos sob uso agrícola devido à formação de complexos organo-minerais de partículas de argila em tamanho silte.

3.5.3 - Teor e distribuição de C e N nas frações físicas

Nas amostras sob uso agrícola do Argissolo Vermelho a recuperação de C variou de 69 e 77% e a de N variou de 75 e 83% (Tabela 3-1). Na amostra sob campo nativo a recuperação de C e de N foi superior a 94% (Tabela 3-1).

O uso do solo para fins agrícolas promoveu uma redução de C e N nas frações MOP (MOP I e MOP II) quando comparadas ao solo sob campo nativo (solo referência) (Tabela 3-1). As perdas de C e N nas frações MOP variaram de 44 - 79% e entre 37 - 78%, respectivamente (Figura 3-2). Considerando que a fração MOP é constituída quase que totalmente por

material orgânico e que a quantidade desta fração (MOP I e MOP II) foi drasticamente reduzida com o uso agrícola (Tabela 3–1), este resultado era esperado.

Nas frações organo-mineral <63 μ m do Argissolo Vermelho observa-se que o preparo convencional provocou diminuição da recuperação de C e N nas frações organo-minerais tamanho silte e um concomitante aumento na fração argila (Tabela 3–1 e Figura 3-3A e Figura 3-3B).

Comparando-se as concentrações de C na amostra sob campo nativo com as amostras sob preparo convencional, verifica-se que a perda de C na fração silte grosso foi de 59 a 64% e o ganho na fração argila foi de 21 a 27% (Figura 3-2 e Figura 3-3A). A recuperação de N diminuiu nas frações organo-mineral tamanho silte, onde as perdas variaram em torno de 38% na fração silte fino e 77% na fração silte grosso e, aumentaram na fração argila em torno de 25% (Figura 3-2 e Figura 3-3B). Nas amostras solo sob plantio direto entre as frações associadas ao minerais, a fração silte grosso foi a que apresentou maior diminuição de recuperação de C e N. As perdas de C nesta fração variaram de 28 a 37% e de N variaram de 20 a 45% (Figura 3-2). A sucessão A/M sob plantio direto apresentou ganhos de C e de N na fração silte fino e perdas na fração argila. A sucessão A+V/M+C pouco diferiu nas recuperações de C e de N nas frações silte fino e argila em relação ao campo nativo (Figura 3-2). O comportamento observado nas amostras sob preparo convencional, provavelmente são resultantes da menor proteção física da MOS em frações >2 μ m neste sistema de preparo, no qual a mineralização é mais intensa devido a menor agregação do solo (Six et al., 1998; Balesdent et al., 2000).

No Latossolo Bruno, as recuperações de C e N variaram entre 80 e 90% e entre 71 e 85%, respectivamente, nas amostras sob uso agrícola (Tabela 3–2). Na amostra sob mata nativa a recuperação foi de 100% para os dois elementos. Nas amostras de solo sob mata nativa, as maiores recuperações de C e N foram observadas na MOP I e na fração argila (Figura 3-4A e Figura 3-4B). As somas dessas frações representam mais de 50% do COT e NT (Tabela 3–2).

As frações MOP (MOP I e MOP II) foram as mais afetadas pelo,

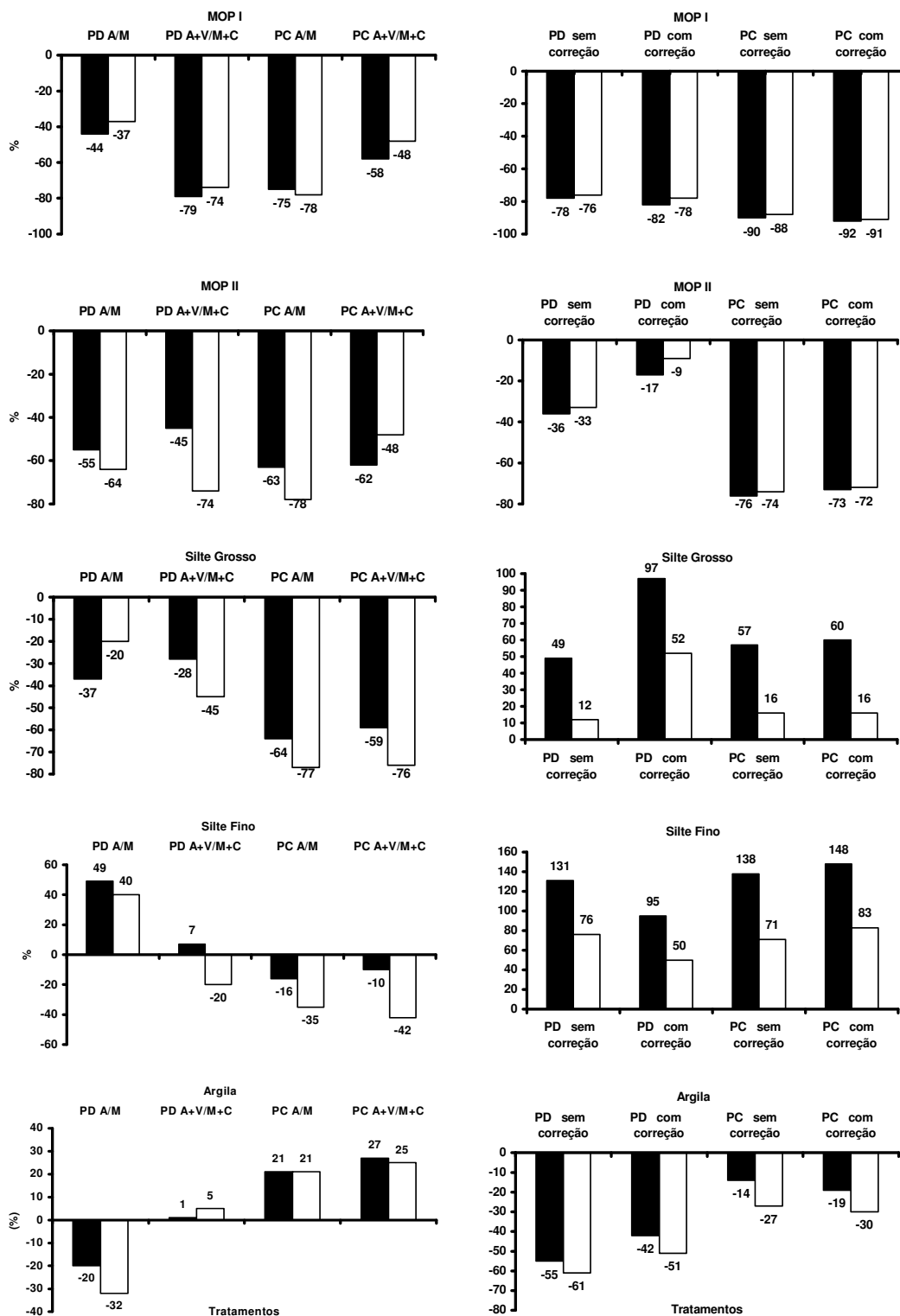


Figura 3-2 - Perda e/ou ganho na concentração de C (■) e N (□) nas frações físicas de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno em relação a vegetação nativa.

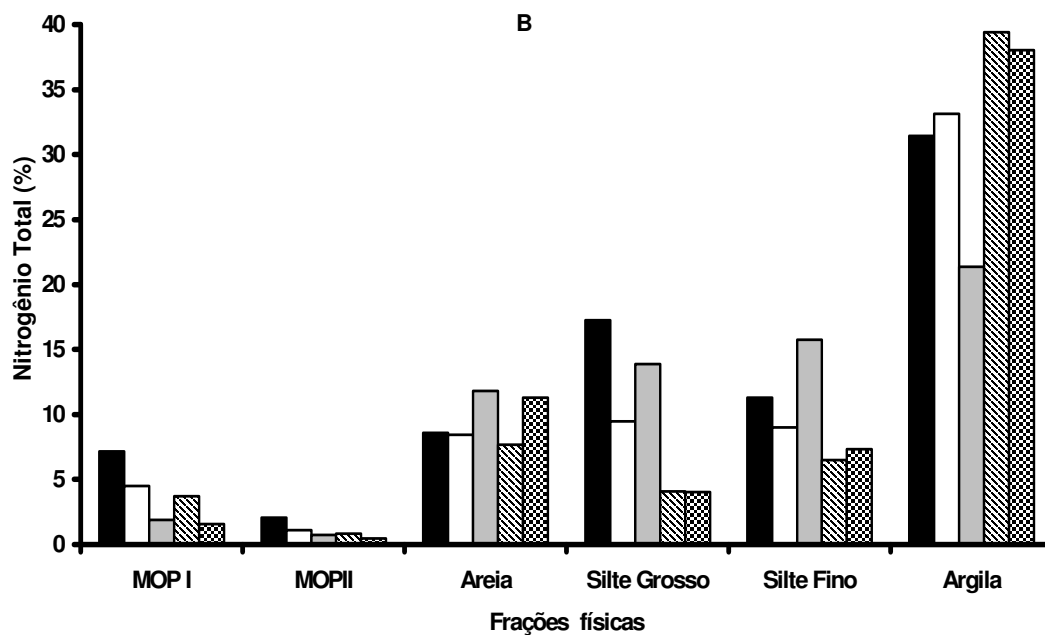
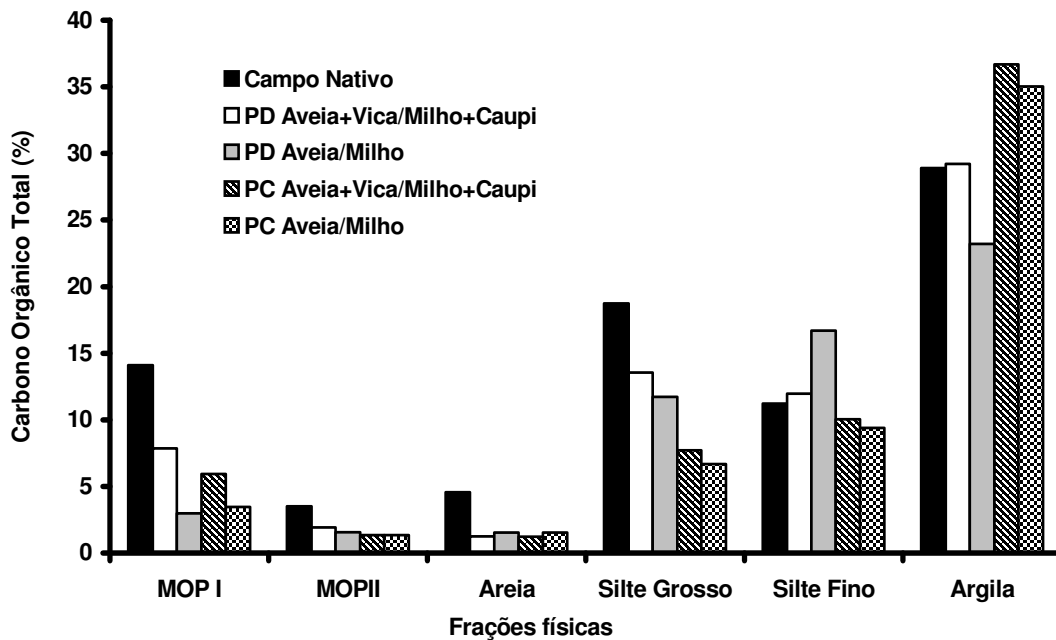


Figura 3-3 - Recuperação de carbono (A) e nitrogênio (B) nas frações físicas de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa da camada de 0-2,5 cm.

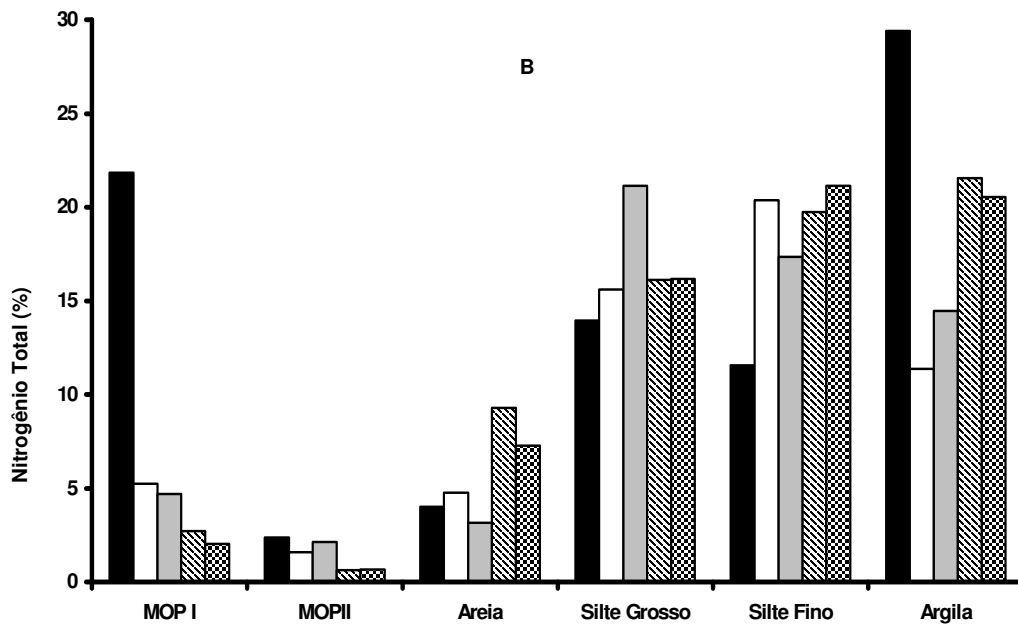
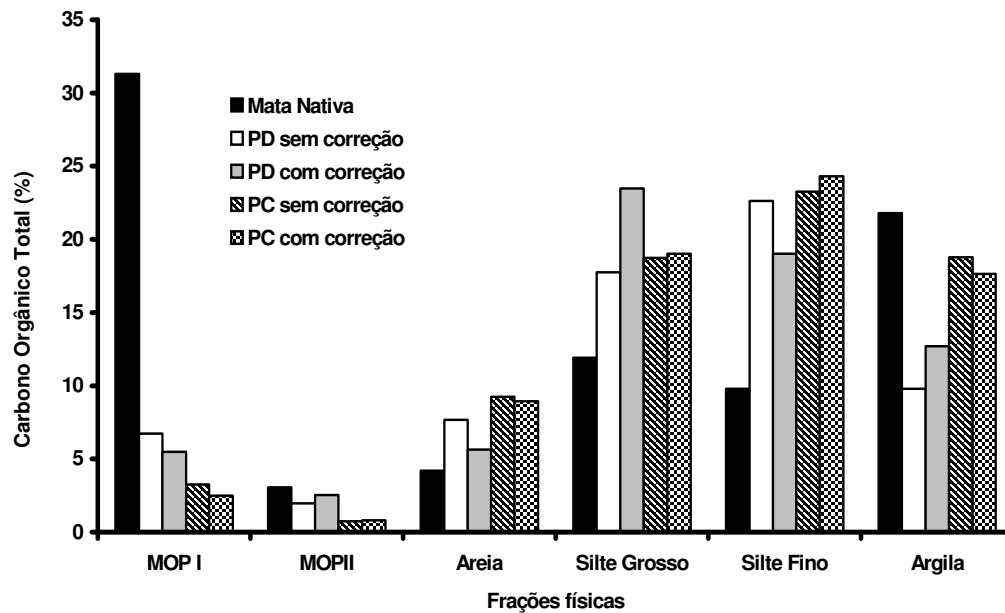


Figura 3-4 - Recuperação de carbono (A) e nitrogênio (B) nas frações físicas de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa da camada de 0-2,5 cm.

sistema de manejo do solo quanto à recuperação de C e N (Figura 3-4A e Figura 3-4B). Nas amostras de solo sob plantio direto, as perdas de C e N na MOP I variaram de 76 a 82% e na MOP II de 9 a 36%, considerando-se o solo sob mata nativa como referência (Figura 3-2). O efeito do sistema de preparo convencional nessas frações foi mais pronunciado: as perdas de C e N na MOP I foram em torno de 90% e na MOP II de 74% (Figura 3-2).

No Latossolo Bruno as amostras de solo sob uso agrícola, independente do sistema de manejo utilizado, apresentaram os maiores teores percentuais de C e N nas frações silte grosso e silte fino e o menor na fração argila, quando comparados ao solo sob mata nativa (Tabela 3-2 e Figura 3-4A e Figura 3-4B). Os aumentos nas concentrações de C e N nas frações organo-mineral tamanho silte variaram entre 49 e 148% e entre 12 e 83%, respectivamente (Figura 3-2). As perdas de C e N na fração argila variaram entre 14 e 55% e entre 27 e 61%, respectivamente (Figura 3-2). Estes resultados indicam a ocorrência de agregados organo-minerais secundários nas frações silte das amostras sob uso agrícola e suportam os resultados obtidos na recuperação de massa (item 3.5.2 -).

O efeito da correção da acidez somente foi observado nas amostras de solo sob plantio direto. Neste sistema de preparo, os valores percentuais de C e N na amostra com calagem foram superiores nas frações silte grosso e silte fino (Tabela 3-2). Estas frações representam 49% de COT e 43% de NT.

Nas amostras de solo sob preparo convencional, a tendência de variação de C e N nas frações organo-mineral tamanho silte e argila é semelhante nas amostras com e sem correção da acidez. Neste sistema de preparo, as concentrações de C e N (Tabela 3-2) representam mais de 73% do COT e 70% do NT.

Após 20 anos sob manejo conservacionista, as condições de C e N no solo sob mata nativa ainda não foram alcançadas pelos solos sob uso agrícola (Figura 3-4A e Figura 3-4B). Tendência oposta foi observada no Argissolo Vermelho, particularmente, nas amostras de solo sob plantio direto e com a sucessão A+V/M+C.

3.5.4 - Enriquecimento de C e N e razão C/N nas frações físicas

O enriquecimento relativo de C e N (FE_C e FE_N) nas frações MOP (MOP I e MOP II) foi maior nas amostras sob preparo convencional, tanto no Argissolo Vermelho quanto no Latossolo Bruno, quando comparados aos solos sob vegetação nativa (Tabela 3-1 e Tabela 3-2).

No Argissolo Vermelho as amostras de solo sob preparo convencional apresentaram enriquecimentos relativos de C e N superiores nas MOP das amostras sob plantio direto. Nestas amostras, os enriquecimentos de C e N foram similares aos valores do campo nativo (Tabela 3-1).

Em geral, o enriquecimento de C e N nas frações MOP das amostras do Argissolo Vermelho sob plantio direto foram da ordem de 13 e 7 vezes e nas amostras sob preparo convencional de 20 e 10 vezes, respectivamente para C e N (Tabela 3-1).

Nas frações associadas aos minerais ($<63\mu\text{m}$) no Argissolo Vermelho, tanto para o C quanto para N, o fator de enriquecimento foi inferior a 2,6 (Tabela 3-1). Em todos os tratamentos avaliados, os valores de FE_C e FE_N decresceram na ordem fração argila > fração silte grosso > fração silte fino, mesma ordem observada para os teores de C e N nas frações físicas associadas aos minerais (Tabela 3-1).

Nas amostras do Latossolo Bruno, o enriquecimento de C e N, nas amostras sob plantio direto foram semelhantes aos da mata nativa tanto para C como para N (Tabela 3-2).

O enriquecimento relativo de C e N nas frações da MOS associadas aos minerais foi inferior a 1,3.

A relação C/N da MOP I no Argissolo Vermelho sob campo nativo foi superior ao observado na MOP II (Figura 3-6). Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Golchin et al. (1994), que afirmam que a MOP I consiste principalmente de resíduos de liteira parcialmente decompostos (maior relação C/N), enquanto a MOP oclusa já sofreu alguma decomposição durante a sua permanência dentro dos agregados (menor relação C/N). Ao contrário do observado no solo sob campo nativo, as frações MOP das amostras sob uso agrícola apresentaram comportamento inverso. Provavelmente, a presença de um resíduo mais recalcitrante favoreceu o valor da maior relação C/N na MOP

II das amostras sob uso agrícola. Esta observação é corroborada pelos valores da relação C/N do tratamento A/M, independente do sistema de preparo, que foram os mais elevados entre as demais amostras.

No Latossolo Bruno, a relação C/N foi superior na fração MOP I em relação à da fração MOP II no solo sob mata nativa. Nas amostras sob uso agrícola não foi observada diferença relevante na relação C/N nestas frações (Tabela 3-2).

Com exceção do tratamento PD A+V/M+C, as frações da MOS associadas aos minerais apresentaram relação C/N que diminuíram na ordem: fração silte grosso > fração silte fino > fração argila, tanto no Argissolo Vermelho quanto no Latossolo Bruno. Resultados semelhantes têm sido freqüentemente observados por outros autores (Golchin et al., 1994; Skjemstad et al., 1994; Golchin et al., 1997; Leifeld & Kögel-Knabner, 2005).

3.5.5 - Espectroscopia de ^{13}C RMN CP/MAS

3.5.5.1 - Matéria orgânica particulada (MOP)

A fração MOP I sob campo nativo do Argissolo Vermelho apresentou uma elevada proporção de grupo O-alquil (61%), seguido por grupo alquil e aromático ($\approx 15\%$ cada grupo) e uma menor proporção de grupo carbonila (8%) (Figura 3-5A), o que caracteriza um material orgânico com baixo grau de decomposição.

O mesmo comportamento verificado na MOP I sob campo nativo, no que se refere às proporções relativas dos grupos de carbono, foi observado nas amostras sob uso agrícola (Figura 3-5A), sugerindo que os resíduos vegetais que originam a MOS associada aos minerais são quimicamente semelhantes, em todos os tratamentos avaliados. Segundo Pillon (2000) e Diekow (2003), a MOP I é a fração física que mais se assemelha ao resíduo vegetal originário adicionado ao solo. Estes autores determinaram a composição da parte aérea de plantas e de respectiva MOP por meio de análise de ^{13}C RMN CP/MAS e verificaram a influência do tipo de vegetação na composição da MOP.

A MOP II sob campo nativo (Figura 3-5B) apresentou composição química similar à da MOP I, e foi também quimicamente semelhante nas

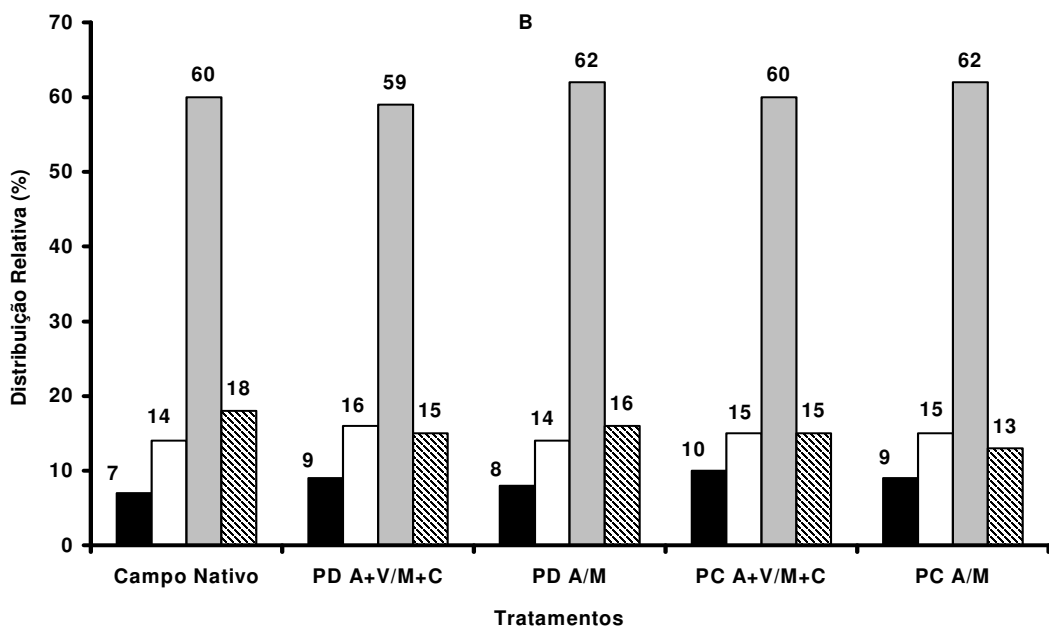
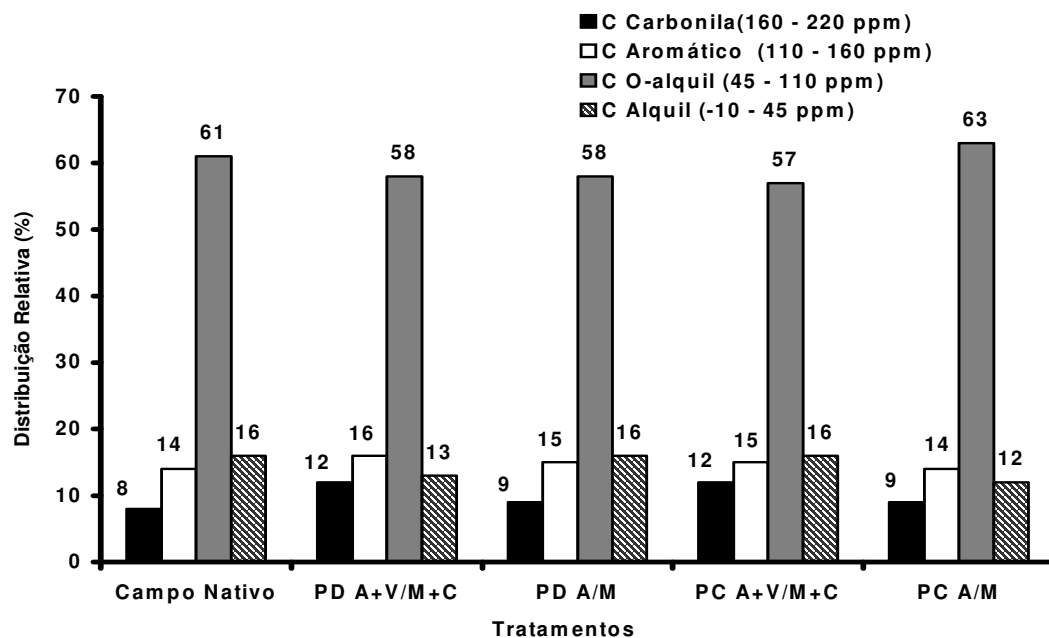


Figura 3-5 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na MOP I (A) e MOP II (B) de um Argissolo Vermelho submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.

amostras sob uso agrícola (Figura 3-5A), não evidenciando efeito protetor da oclusão. Este comportamento pode ser justificado pelo baixo teor de argila deste solo (22 %), que promove uma reduzida estabilidade estrutural e não favorece uma maior proteção física da MOS.

Resultados semelhantes foram obtidos por Leifeld & Kögel-Knabner (2004) ao avaliar a alteração do uso do solo, sob cultivo e campo nativo, em um cambissolo da Bavária/Alemanha. Estes autores observaram que as frações MOP I e MOP II em todos os tratamentos avaliados não apresentaram diferenças significativas nas proporções dos principais tipos de C, indicando uma composição química muito similar. GOLCHIN et al (1994) obtiveram MOP I com composição química similar às obtidas por Leifeld & Kögel-Knabner (2004), porém a MOP II apresentou menor proporção do grupo O-alquil e maior proporção de grupo alquil do que a MOP I.

Dos índices de RMN calculados (Tabela 3-3) apenas a relação C alquil/C carbonila apresenta variação consistente entre os tratamentos para a MOP I do Argissolo Vermelho. O maior valor obtido para o campo nativo indica a presença de MOS com estruturas alifáticas com menor grau de substituição do que a MOP I sob uso agrícola.

A fração MOP II sob campo nativo apresentou maior valor para a relação C alquil/C carbonila e para a relação C alquil/C O-alquil e menor valor para o índice de polaridade do que a MOP I (Tabela 3-3). Estes resultados indicam que nesta fração a MOS tem um menor grau de substituição, é mais decomposta e tem um caráter mais hidrofóbico do que a fração MOP I.

A alteração no uso do solo induziu a ocorrência de MOP II com maior substituição nas cadeias alifáticas, menor grau de decomposição e uma maior polaridade do que a MOP I. Nas amostras sob plantio direto este efeito é mais acentuado.

O índice C aromático/C O-alquil não apresentou tendência de variação entre os tratamentos nesta fração.

Na fração MOP I sob mata nativa do Latossolo Bruno a proporção de grupo O-alquil (46%) é inferior e a proporção de grupo alquil, de aromático e de carbonila superior à das amostras sob uso agrícola (Figura 3-6).

Nas amostras sob uso agrícola, a MOP I apresentou distribuição relativamente semelhante dos grupos de carbono para os 4 tratamentos: 55 a

Tabela 3–3 - Índices de RMN da matéria orgânica particulada leve livre (MOP I) e leve oclusa (MOP II) de amostras (0-2,5cm) de Argissolo Vermelho e de Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

MOP LL				
Tratamentos	C Alquil/C Carbonila	C Alquil/C O-alquil	C aromático/C O-alquil	Índice de Polaridade
Argissolo Vermelho				
Campo Nativo	2,00	0,26	0,23	2,90
PD A+V/M+C	1,08	0,22	0,28	3,10
PD A/M	1,78	0,28	0,26	2,67
PC A+V/M+C	1,33	0,28	0,26	2,76
PC A/M	1,33	0,19	0,22	3,41
Latossolo Bruno				
Mata Nativa	1,50	0,46	0,46	2,02
PD com correção	1,55	0,30	0,29	2,52
PD sem correção	1,45	0,28	0,26	2,65
PC com correção	1,58	0,35	0,29	2,38
PC sem correção	1,80	0,32	0,28	2,45
MOP LO				
Argissolo Vermelho				
Campo Nativo	2,57	0,30	0,23	2,50
PD A+V/M+C	1,67	0,25	0,27	2,79
PD A/M	2,00	0,26	0,23	2,82
PC A+V/M+C	1,50	0,25	0,25	2,93
PC A/M	1,44	0,21	0,24	3,28
Latossolo Bruno				
Mata Nativa	2,08	0,60	0,50	1,56
PD com correção	1,54	0,41	0,35	2,09
PD sem correção	1,46	0,37	0,33	2,26
PC com correção	1,70	0,33	0,38	2,10
PC sem correção	1,64	0,34	0,32	2,19

A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

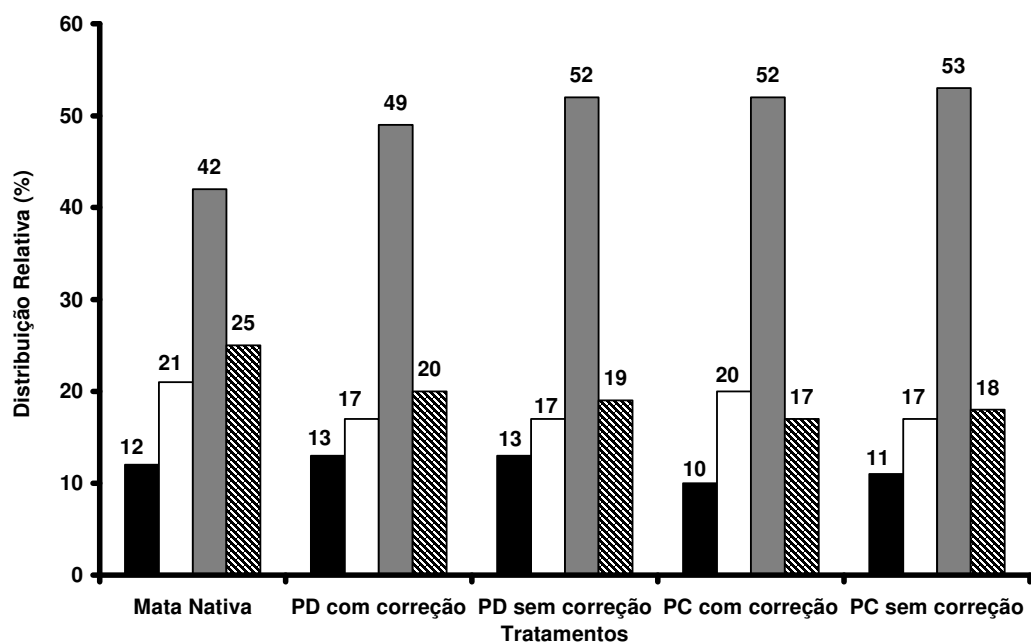
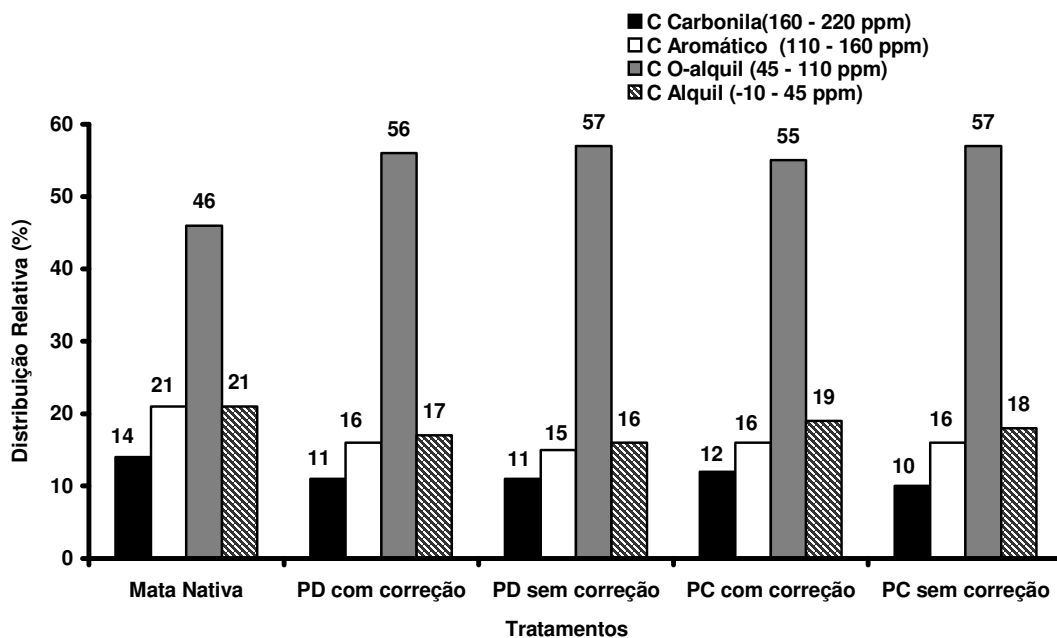


Figura 3-6 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na MOP I (A) e MOP II (B) de um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

57% para o grupo O-alquil, 16 a 19 % grupo alquil, 15 a 16% grupo aromático e 10 a 12% grupo carbonila (Figura 3-6A). As diferenças químicas na composição da MOP I da mata nativa e das amostras sob uso agrícola estão relacionadas ao diferente tipo de resíduo vegetal presente e indicam que a comparação do grau de decomposição entre estes tratamentos não é adequada.

A fração MOP II da amostra de solo sob mata nativa apresenta semelhanças na proporção do grupo carbonila e aromático em relação a MOP I (Figura 3-6A e Figura 3-6B). No entanto, observa-se um decréscimo na proporção do grupo O-alquil e um aumento relativo do grupo alquil, o que caracteriza um grau de decomposição mais avançado da MOS nessa fração oclusa que o observado na MOP I (Figura 3-6A e Figura 3-6B). Nas amostras sob plantio direto a mesma tendência foi observada (Figura 3-6A e Figura 3-6B). Já nas amostras sob preparo convencional, a diminuição na proporção de grupo O-alquil é menos acentuada do que nas amostras sob plantio direto e a proporção do grupo alquil é pouco afetada (Figura 3-6A e Figura 3-6B). Estes resultados sugerem que no preparo convencional, devido ao revolvimento do solo e, conseqüentemente a menor agregação do solo, a proteção da MOS por oclusão é menos efetiva que no plantio direto, resultando em grau de decomposição semelhante entre as frações particuladas.

Roscoe et al. (2004) estudaram a dinâmica e a composição química das frações leve livre e leve oclusa de um Oxisol argiloso sob vegetação nativa de cerrado e sob pastagem, e verificaram que a fração leve livre no cerrado apresentou maior proporção de grupo alquil (29%) e menor para grupo O-alquil (44%) do que na pastagem (grupo alquil 24% e O-alquil 49%). Segundo os autores, estas diferenças podem ser atribuídas às contrastantes composições das liteiras. Enquanto gramíneas dominam a pastagem, o cerrado apresenta uma vegetação arbustiva que apresenta material vegetal mais rico em ligninas e maiores quantidades de compostos alifáticos de cadeias longas. As frações leve oclusas apresentaram composição química similares nos dois tratamentos, no entanto, apresentaram maior grau de decomposição que as respectivas frações leve livres. Na fração leve oclusa foi observada uma intensa diminuição do grupo O-alquil (32%) e um aumento de grupo alquil (44%). Este comportamento já havia sido observado por outros autores (Baldock et al.,

1992; Golchin et al., 1994; Baldock et al., 1997; Golchin et al., 1997; Christensen, 2001).

As diferenças na composição química da MOS da mata nativa em comparação as amostras sob uso agrícola é também evidenciado pelos índices de ^{13}C RMN calculados (Tabela 3–3).

A MOP I da mata nativa apresentou menor valor para o índice de polaridade (caráter mais hidrofóbico) e maior valor para a relação C alquil/C O-alquil e C aromático/C O-alquil (maior grau de decomposição) do que a MOP I das amostras sob uso agrícola (Tabela 3–3). A MOP I das amostras sob plantio direto apresentaram maior polaridade e menor grau de decomposição de todos os tratamentos. Os valores da relação C alquil/C carbonila indicam que o grau de substituição das cadeias alifáticas na MOP I das amostras sob plantio direto é menor do que as amostras sob preparo convencional, sugerindo maior oxidação dessas estruturas (Tabela 3–3).

O efeito da correção da acidez é evidenciado em ambos os sistemas de preparo, onde as amostras com correção da acidez tendem a possuir estruturas com maior grau de decomposição do que as amostras sem correção da acidez (Tabela 3–3).

No Argissolo Vermelho a MOP II apresenta em todos os tratamentos maior grau de substituição da cadeia alifática (maio valor da relação C alquil/C carbonila) do que a MOP I (Tabela 3–3). No Latossolo Bruno, o índice de polaridade diminuiu da MOP I para a MOP II, indicando maior hidrofobicidade da fração oclusa, em todos os tratamentos. O grau de decomposição seguiu a mesma tendência, conforme evidencia os maiores valores da relação C alquil/C O-alquil na MOP II.

A MOP I das amostras sob mata nativa do Latossolo Bruno diferiu da MOP I do campo nativo do Argissolo Vermelho na menor proporção de grupo O-alquil e nas maiores proporções dos grupos aromáticos, carbonila e alquil (Figura 3-5 e Figura 3-6). Estas diferenças representam uma maior polaridade (caráter mais hidrofílico) e menor substituição nas cadeias alifáticas (maior valor da relação C alquil/C carbonila) e maior proporção de grupos funcionais de carbono mais lábeis (C O-alquil) na MOP I do campo nativo (Tabela 3–3).

3.5.5.2 - Matéria orgânica associada aos minerais

A fração silte grosso do campo nativo do Argissolo Vermelho apresenta predomínio de grupo O-alquil (47%), seguido por grupo alquil (25%) e grupos aromáticos e carbonila (14% cada grupo) (Figura 3-7A). Nas amostras sob uso agrícola, a proporção de grupo O-alquil foi ligeiramente superior ao verificado no campo nativo (48 a 52%), seguido pelos grupos alquil e aromático ($\approx 20\%$ cada grupo) e grupo carbonila (11%) (Figura 3-7A). Nesta fração não foi evidenciado efeito do sistema de preparo ou da sucessão de cultura na distribuição relativa dos grupos de carbono.

Estes resultados sugerem que a fração silte grosso no campo nativo apresenta uma matéria orgânica mais decomposta que as amostras sob uso agrícola, independente do sistema de manejo.

A fração silte fino sob campo nativo apresenta predomínio de grupo O-alquil (45%), seguido por grupo alquil (28%) e grupos aromáticos e carbonila (13 e 14%, respectivamente) (Figura 3-7B). Comparativamente à fração silte grosso (Figura 3-7A), verifica-se uma diminuição da proporção do grupo O-alquil e aumento relativo do grupo alquil, o que indica um grau de decomposição mais avançado da MOS nesta fração. Comportamento semelhante foi observado nas amostras sob uso agrícola (Figura 3-7B).

Na fração silte fino o efeito do sistema de preparo é mais evidente do que na fração silte grosso. As amostras sob plantio direto apresentam maior proporção de grupo O-alquil (média de 45%) do que as amostras sob preparo convencional (média de 37%) (Figura 3-7), evidenciando uma maior proteção da MOS à decomposição ou uma mineralização menos intensa no sistema plantio direto nesta fração. O efeito da sucessão de culturas no sistema plantio direto não foi evidenciado. No entanto, no preparo convencional, a sucessão A+V/M+C tende a apresentar maior proporção de grupo O-alquil e alquil do que a sucessão A/M, que possui maiores proporções de grupos aromáticos e carbonila.

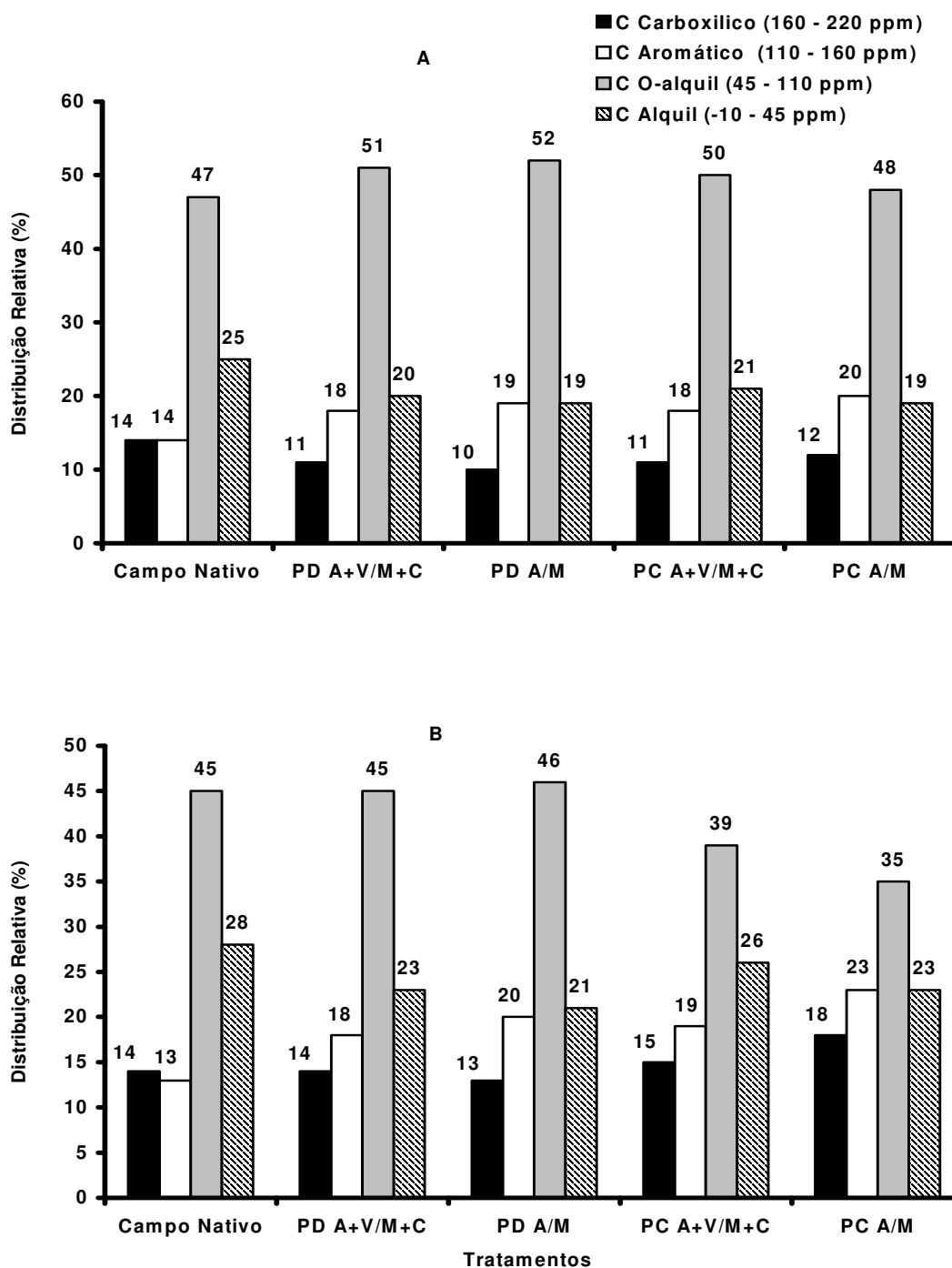


Figura 3-7 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Argissolo Vermelho submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.

Na fração argila do Argissolo Vermelho (Figura 3-8) a distribuição relativa dos grupos de carbono entre as amostras sob uso agrícola e campo nativo é relativamente semelhante. O predomínio é de grupo O-alquil (\cong 50%), seguido por grupo alquil (28%), grupo carbonila (13%) e grupo aromático (11%). Esta não diferenciação na composição química da MOS na fração argila é corroborada pelos índices calculados (Tabela 3-4), nos quais não se verifica tendência de variação em função dos tratamentos, com exceção da razão C alquil/C carbonila nas amostras sob preparo convencional que tendem a apresentar maior substituição das cadeias alifáticas. Infere-se que a MOS nessa fração é pouco afetada pelo sistema de preparo ou sucessão de culturas e, provavelmente em sua grande parte é de origem microbiana. Este resultado corrobora os obtidos por Golchin et al. (1995) que não verificaram diferenças na composição da MOS na fração argila em função do manejo do solo e sugeriram que esta é definida pelos produtos de origem microbiana e não pela composição química e quantidade dos resíduos vegetais. Estes resultados foram semelhantes aos obtidos por Diekow (2003) em um Argissolo Vermelho sob plantio direto e sob diferentes sucessões de culturas na região sul do Brasil.

Nas frações silte as diferenças na composição química da matéria orgânica entre o campo nativo e sob uso agrícola são evidenciadas pelos índices calculados (Tabela 3-4).

A relação C alquil/C carbonila não apresenta variação coerente nos tratamentos da fração silte grosso. Na fração silte fino as amostras sob uso agrícola apresentaram menor grau de substituição das cadeias alifáticas, quando comparadas ao campo nativo, porém não foi observada tendência de variação entre esses tratamentos. Para o campo nativo o grau de substituição das cadeias alifáticas aumenta com a diminuição do tamanho de partículas, evidenciando uma maior oxidação da MOS em frações mais finas (Tabela 3-4).

A relação C alquil/C O-alquil na fração silte grosso do campo nativo indica que a MOS nesta fração possui um grau de decomposição mais avançado (0,53) do que as amostras sob uso agrícola (Tabela 3-4). As amostras sob plantio direto apresentaram o menor grau de decomposição dos tratamentos avaliados. O efeito da sucessão de culturas na decomposição da MOS não é evidenciado nesta fração.

Tabela 3–4 - Índices de RMN das frações silte grosso, fino e fração argila de amostras (0-2,5 cm) de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

Tratamento	C Alquil/C carbonila	C Alquil/C O-alquil	C aromático/C O-alquil	Índice de Polaridade
Fração Silte Grosso				
Campo Nativo	1,79	0,53	0,30	1,83
PD A+V/M+C	1,82	0,39	0,35	2,05
PD A/M	1,90	0,37	0,37	2,08
PC A+V/M+C	1,91	0,42	0,36	1,94
PC A/M	1,58	0,40	0,42	1,97
Fração Silte Fino				
Campo Nativo	2,00	0,62	0,29	1,65
PD A+V/M+C	1,64	0,51	0,40	1,78
PD A/M	1,62	0,46	0,43	1,86
PC A+V/M+C	1,73	0,67	0,49	1,47
PC A/M	1,28	0,66	0,66	1,51
Fração Argila				
Campo Nativo	2,33	0,56	0,20	1,78
PD A+V/M+C	2,33	0,57	0,22	1,72
PD A/M	2,55	0,56	0,22	1,73
PC A+V/M+C	2,23	0,63	0,24	1,59
PC A/M	2,08	0,56	0,25	1,72

PC = preparo convencional, PD = plantio direto
A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

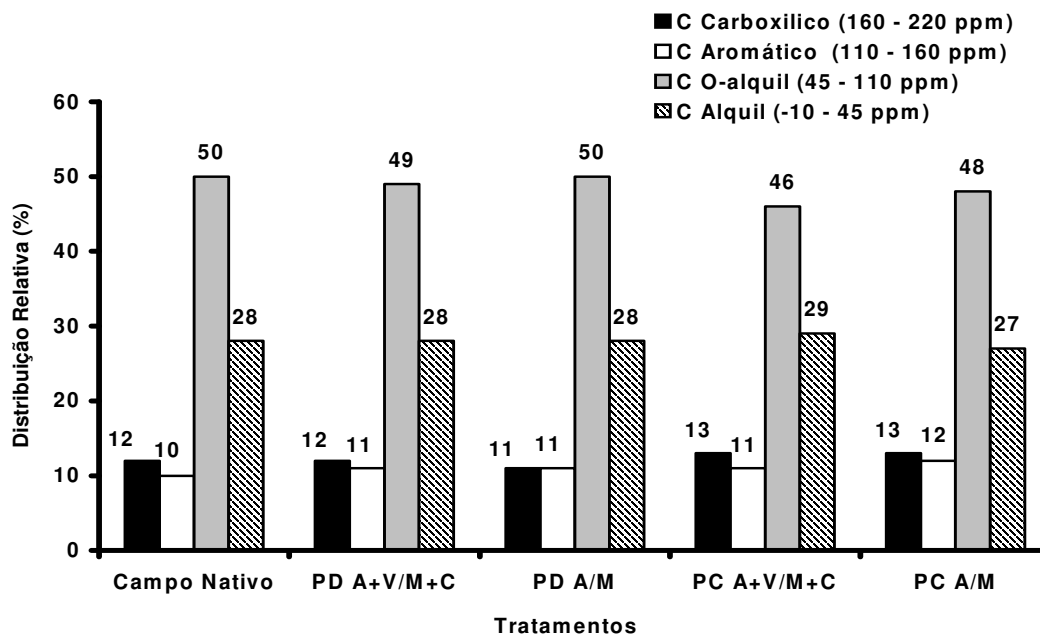


Figura 3-8 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração argila de um Argissolo Vermelho submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

Na fração silte fino verifica-se um aumento no grau de decomposição da MOS, tanto no campo nativo quanto nas amostras sob uso agrícola. Novamente, as amostras sob plantio direto apresentam menor grau de decomposição da MOS do que as amostras sob preparo convencional, cujo grau de decomposição é similar ao do campo nativo (Tabela 3–4).

Na fração silte grosso e fração argila a relação C aromático/C O-alkil não evidenciou diferenças entre a amostra do campo nativo e as amostras sob uso agrícola (Tabela 3–4).

Na fração silte fino, este índice decresce na ordem preparo convencional > plantio direto > campo nativo, evidenciando a condição do preparo convencional em proporcionar decomposição preferencialmente de estruturas O-alkil e enriquecer em grupos aromáticos (mais recalcitrantes). A maior preservação seletiva de grupos O-alkil em detrimento do grupo aromático no campo nativo pode ser atribuída a uma maior proteção físico-coloidal da MOS.

O índice de polaridade na fração silte grosso foi menor no campo nativo, seguido das amostras sob preparo convencional, indicando que a MOS

sob plantio direto, apresenta um caráter mais hidrofílico (Tabela 3–4). Na fração silte fino as amostras sob preparo convencional possuem um caráter mais hidrofóbico, enquanto que, as amostras sob plantio direto apresentam o caráter mais hidrofílico de todos os tratamentos. Deve-se ressaltar que na fração silte fino, o índice de polaridade foi o que melhor distinguiu as diferenças qualitativas da MOS entre os tratamentos avaliados, principalmente entre os sistemas de preparos.

A fração silte grosso do Latossolo Bruno sob mata nativa apresentou um predomínio de grupo O-alquil em sua composição (40%), seguido por grupo alquil (28%) e grupos carbonila (17%) e aromáticos (15%) (Figura 3-9A). As amostras sob uso agrícola do Latossolo Bruno (Figura 3-9) apresentaram comportamento semelhante quanto à predominância dos grupos de carbono avaliados.

As amostras sob plantio direto apresentam maiores proporções de grupo O-alquil e menores de grupo aromático e carbonila do que as amostras sob preparo convencional (Figura 3-9A). Estes resultados indicam que a MOS nas amostras sob preparo convencional é mais decomposta. Não foi observado efeito da correção de acidez nas proporções dos grupos de carbono no mesmo sistema de preparo (Figura 3-9A).

É interessante observar que as diferenças químicas verificadas entre a mata nativa e as amostras sob uso agrícola nas MOP I e MOP II (Figura 3-6A e Figura 3-6B) não se verificaram tão intensamente nesta fração. Para todos os tratamentos houve uma redução da proporção de grupo O-alquil e aumento da proporção dos grupos aromáticos e carbonila. Estas variações foram mais acentuadas nas amostras sob preparo convencional, onde a proporção de grupo O-alquil (fácil decomposição) diminuiu em torno de 14% e a proporção dos grupos aromáticos e carbonila (difícil decomposição) aumentou cerca de 7%.

Na fração silte fino a amostra sob mata nativa (Figura 3-9B) apresenta predomínio dos grupos O-alquil e alquil, cada grupo representando cerca de 32% do carbono orgânico total, seguido pelo grupo carbonila (21%) e grupo aromático (14%). Esta drástica redução na proporção do grupo O-alquil e concomitante aumento na proporção do grupo alquil, indicam um aumento no grau de decomposição ao passar-se da fração silte grosso para a fração silte

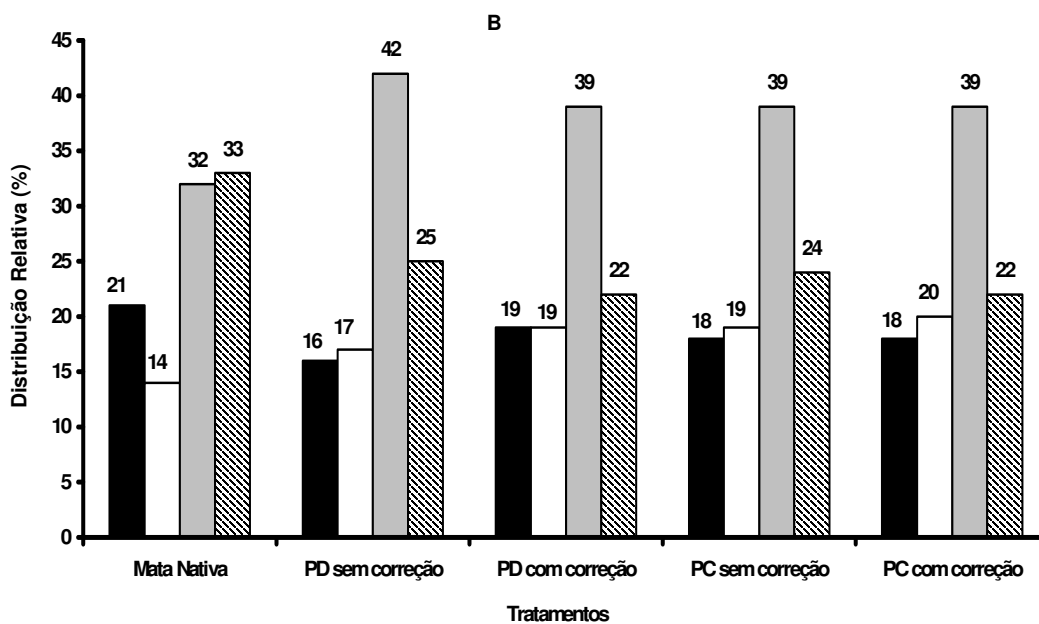
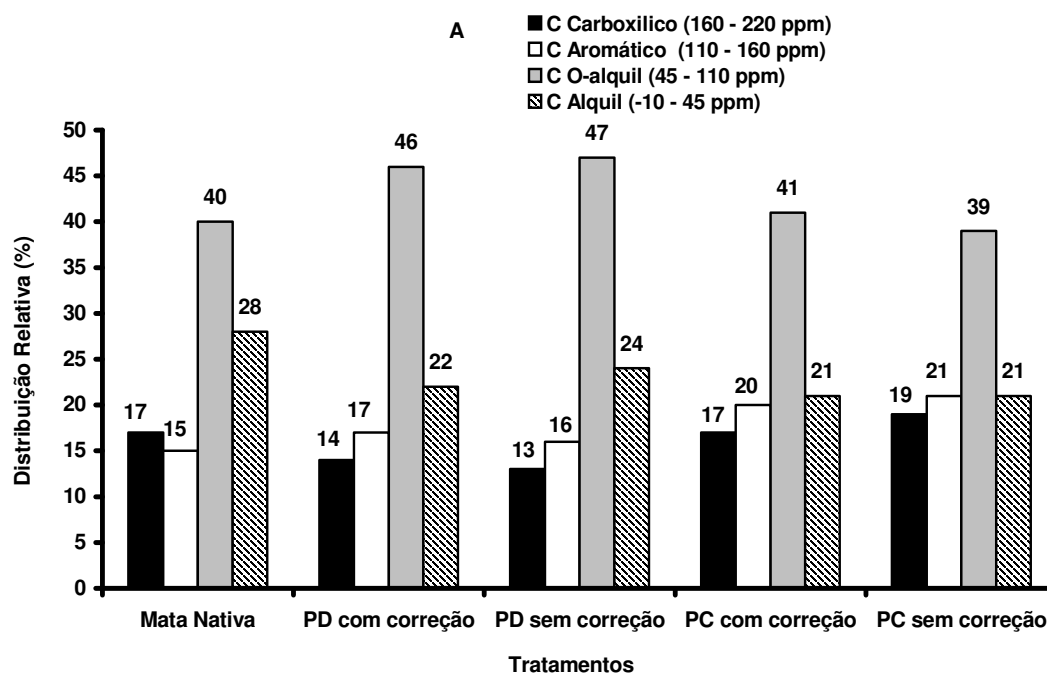


Figura 3-9 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.

fino (Figura 3-9A).

As amostras da fração silte fino do preparo convencional (Figura 3-9B) apresentaram MOS com composição química similar à observada na fração silte grosso (Figura 3-9A). Analogamente ao observado na amostra sob mata nativa, nas amostras sob plantio direto ocorreu diminuição na proporção de grupo O-alquil (46% para 39%) com um concomitante aumento relativo na proporção de grupo carbonila (14% para 19%). Estes resultados indicam um avanço na decomposição da MOS sob plantio direto da fração silte grosso para a fração silte fino. Adicionalmente pode-se inferir que existe um mecanismo similar de proteção da MOS nas amostras sob mata nativa e sob plantio direto.

Na fração argila da amostra sob mata nativa verifica-se a maior proporção de grupo O-alquil (44%) das frações associadas aos minerais deste tratamento. A proporção do grupo alquil (31%) é intermediária às frações silte e as proporções dos grupos carbonila (15%) e aromáticos (10%) são as menores das três frações (Figura 3-10). A partir dessas variações é possível inferir um maior efeito protetor da MOS nas frações silte grosso e argila quando comparados à fração silte fino.

As amostras sob uso agrícola (Figura 3-10) apresentaram MOS na fração argila com composição química similar à observada na fração silte grosso (Figura 3-10A), com predomínio de grupo O-alquil e alquil. Entre as amostras sob uso agrícola, as amostras sob plantio direto apresentam maior proporção de grupo O-alquil e menor de C aromático do que as amostras sob preparo convencional.

A relação C alquil/C carbonila na fração silte grosso (Tabela 3-5) indica que a MOS nas amostras sob preparo convencional apresentaram cadeias alifáticas mais substituídas e, portanto mais oxidadas do que as amostras sob plantio direto e mata nativa. Na fração silte fino esta relação tende a diminuir em todos os tratamentos, indicando aumento no grau de substituição das estruturas alifáticas. Analogamente ao observado na fração silte grosso, as amostras sob preparo convencional apresentam os menores valores. Na fração argila não foi observada tendência de variação em função dos manejos (Tabela 3-5).

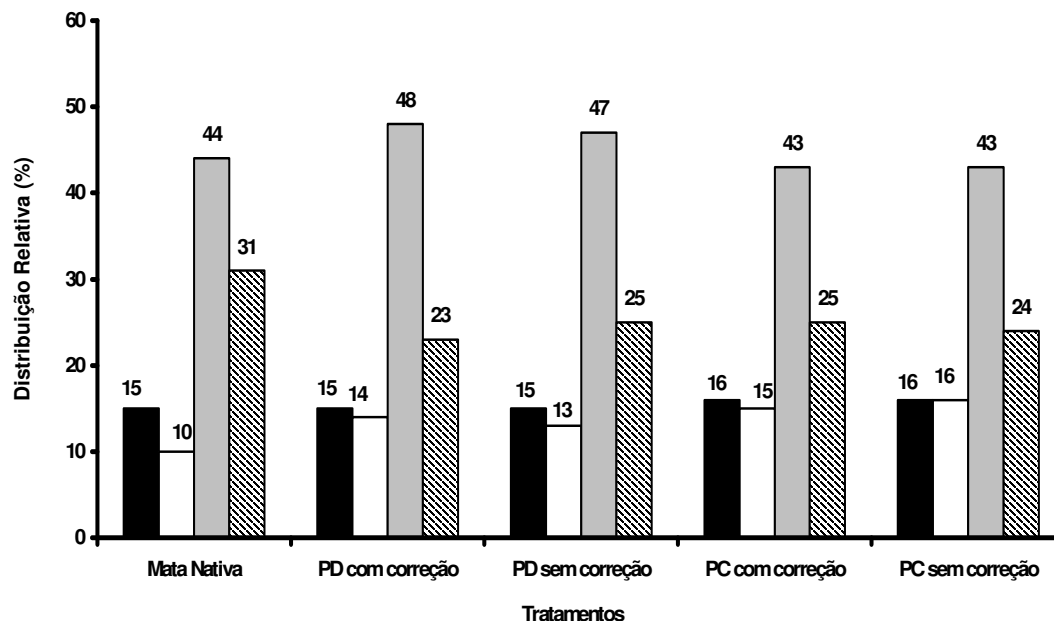


Figura 3-10 - Proporções dos tipos de C determinados por ^{13}C RMN CP/MAS na fração argila de um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

O maior valor da relação C alquil/C O-alquil (Tabela 3–5) na fração silte grosso foi observado na amostra sob mata nativa indicando que a MOS neste tratamento apresenta um maior grau de decomposição do que as amostras sob uso agrícola. Este resultado se deve provavelmente a maior proporção de grupo alquil presente originalmente no resíduo vegetal, conforme indicam os resultados da MOP I (Figura 3-6A). Entre as amostras sob uso agrícola não houve diferenciação clara deste índice (Tabela 3–5) em função do sistema de preparo.

Tabela 3–5 - Índices de RMN das frações silte grosso, fino e fração argila obtidos a partir dos espectros de ^{13}C RMN CP/MAS de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.

Tratamento	C Alquil/C Carbonila	C Alquil/C O-alkil	C aromático/C O-alkil	Índice de Polaridade
Fração Silte Grosso				
Mata Nativa	1,65	0,70	0,38	1,59
PD com correção	1,57	0,48	0,37	1,84
PD sem correção	1,85	0,51	0,34	1,75
PC com correção	1,24	0,51	0,49	1,73
PC sem correção	1,11	0,54	0,54	1,73
Fração Silte Fino				
Mata Nativa	1,57	1,03	0,44	1,33
PD com correção	1,56	0,60	0,40	1,75
PD sem correção	1,33	0,62	0,49	1,63
PC com correção	1,16	0,56	0,49	1,62
PC sem correção	1,22	0,56	0,51	1,57
Fração Argila				
Mata Nativa	2,10	0,70	0,23	1,57
PD com correção	1,50	0,48	0,29	1,95
PD sem correção	1,70	0,53	0,28	1,84
PC com correção	1,60	0,58	0,35	1,68
PC sem correção	1,50	0,56	0,37	1,70

PC = preparo convencional, PD = plantio direto

A/M = Aveia / Milho; A + V/M + C = Aveia + Vica / Milho + Caupi.

Na fração silte fino, a relação C alquil/C O-alquil decresceu na ordem mata nativa > plantio direto > preparo convencional (Tabela 3–5), apresentando tendência de variação inversa à apresentada na fração silte grosso entre os dois sistemas de manejo. Para todos os tratamentos os valores foram superiores na fração silte fino quando comparados à fração silte grosso, indicando que, em geral, o grau de decomposição da MOS foi superior na fração silte fino. Este aumento no valor do índice foi mais pronunciado nas amostras sob plantio direto do que nas amostras sob preparo convencional, que sugere maior grau de decomposição da MOS nessa fração (Tabela 3–5).

Seguindo o comportamento observado nas outras frações, a fração argila da amostra sob mata nativa apresenta o maior valor da relação C alquil/C O-alquil do que as amostras sob uso agrícola, provavelmente devido à proporção do grupo alquil no resíduo vegetal original. As amostras sob uso agrícola apresentam um grau de decomposição similar, porém, com tendência das amostras sob plantio direto apresentarem menor grau de decomposição que as amostras sob preparo convencional (Tabela 3–5)

Quanto ao índice C aromático/C O-alquil na fração silte grosso (Tabela 3–5) as amostras sob preparo convencional apresentam os maiores valores, indicando um enriquecimento relativo de grupo aromático. As amostras sob plantio direto e sob mata nativa apresentaram valores semelhantes.

Na fração silte fino e argila esta tendência se mantém evidenciando a maior capacidade do plantio direto em preservar estruturas O-alquil em comparação ao preparo convencional. O baixo valor obtido para a amostra sob mata nativa na fração argila, como já dito anteriormente, está provavelmente relacionado proporção do grupo alquil observado nesta fração (Figura 3-10).

Dentre as frações associadas aos minerais, a mata nativa apresenta sempre o menor valor para o índice de polaridade, evidenciando o seu caráter hidrofóbico. Este comportamento pode ser devido á composição do material vegetal original, uma vez que nas frações MOP I e MOP II, a mata nativa apresentou os menores valores deste índice para os tratamentos avaliados.

As amostras sob plantio direto possuem os maiores valores de polaridade na fração silte grosso e argila (Tabela 3–5), confirmando a maior hidrofiliabilidade destas amostras. Na fração silte fino, este comportamento se manifesta apenas nas amostras com correção.

Avaliando-se este índice nas frações associadas aos minerais, observa-se que em todos os tratamentos a variação ocorre na ordem fração, argila > silte grosseiro > silte fino. Considerando-se que o uso agrícola promoveu a formação de agregados organo-minerais do tamanho silte, infere-se que nestes processos a MOS mais hidrofílica é determinante para o estabelecimento destes complexos na fração silte grosso.

3.6 - Conclusões

A distribuição das frações granulométricas no Argissolo Vermelho foi menos afetada pelo uso agrícola do que no Latossolo Bruno;

No Latossolo Bruno o uso agrícola, independente do sistema de manejo, reduziu a fração MOP livre e induziu a formação de complexos organo-minerais tamanho silte;

A fração silte fino foi à fração mais sensível à alteração de vegetação e de manejo de solo quanto á composição química da MOS, tanto no Latossolo Bruno quanto no Argissolo Vermelho. A MOS nesta fração, sob uso agrícola, mostrou caráter mais hidrofóbico e menor proporção de C O-alquil, quando comparado com as amostras sob vegetação nativa, tanto no Latossolo Bruno quanto no Argissolo Vermelho.

Entre os dois sistemas de manejo avaliados, o caráter polar mais elevado e a maior proporção de grupos C O-alquil em todas as frações foram verificados nas amostras sob plantio direto, evidenciando mecanismos de proteção da MOS no sistema conservacionista.

3.7 - Referências Bibliográficas

BALDOCK, J.A, OADES, J. M., WATERS, A. G., PENG, X., VASSALO, A. M., WILSON, M. A. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p.1-42, 1992.

BALDOCK, J.A., OADES, J.M., NELSON, P.N., SHENE, T.M., GOLCHIN, A., CLARKE, P. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.35, p.1061-1083, 1997.

BALESDENT, J.; CHENU, C.; BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.53, p.215-230, 2000.

BALESDENT, J., BESNARD, E., ARROUAYS, D. et al. The dynamics of carbon in particle size fractions of soil in a forest-cultivation sequence. **Plant and Soil**, The Hague, v.201, p.49-57, 1998.

BARRIOS, E., BURESH, R.J.; SPRENT, J.I. Organic matter in soil particle size and density fractions from maize and legume cropping systems. **Soil Biology & Biochemistry**, Great Britain, v.28, p.185-193, 1996.

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

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J. , CERETTA, C.A. Effects 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 of ^{13}C . **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.53, p.95-104, 2000a.

BAYER; C., MIELNICZUK; J., AMADO; T. J.C., MARTIN-NETO, L., FERNANDES, S. V. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.54, p.101-109, 2000 b.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. 1996. 214f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

CAMBARDELLA, C.A., ELLIOT, E. T. Methods for physical separation and characterization of soil organic matter fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.56, p.449-457, 1993.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soils and organic matter in primary particle size and density separates. **Advanced Soil Science**, New York, v.20, p.2-90, 1992.

CHRISTENSEN; B. T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal of Soil Science**, Dordrecht, v.52, p.345-353, 2001.

DAI; K'ó H., JOHNSON, C. E. Applicability of solid-state ^{13}C CP/MAS NMR analysis in Spodosols: chemical removal of magnetic materials. **Geoderma**, Amsterdam, v.93, p.289-310, 1999.

DIEKOW, J. **Estoque e qualidade da matéria orgânica do solo em função de sistemas de culturas e adubação nitrogenada no sistema plantio direto**. Porto Alegre, 2003, 164p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

DIEKOW, J., MIELNICZUK, J., KNICKER, H., BAYER, C., DICK, D.P., KÖGEL-KNABNER, I. Soil C and N stocks as affected by cropping systems and N fertilization in a southern Brazil Acrisol managemented under no-tillage for 17 years. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v.8, n.1, p.87-95, 2005.

GOLCHIN, A., BALDOCK, J.A., CLARKE, P., HIGASHI, T. OADES, J.M. The effects of vegetation and burning on the chemical composition of soil organic matter of a volcanic ash as shown by ^{13}C NMR spectroscopy. II Density fractions. **Geoderma**, Amsterdam, v.76, p.175-192, 1997.

GOLCHIN, A., OADES, J.M., SKJEMSTAD, J.O., CLARKE, P. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.32, p.285-309, 1994.

GONÇALVES, C.N. **Caracterização mineralógica e da material orgânica de latossolos brasileiros sob vegetação nativa**. 2002. 113f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GONÇALVES, C. N., DALMOLIN, R.S.D, DICK, D.P., KNICKER, H., KLANT, E., KÖGEL-KNABNER, I. The effect of 10 % HF treatment on the resolution of CPMAS ^{13}C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferrasols. **Geoderma**, Amsterdam, v.20, n.13, p.1-20, 2003.

GREGORICH, E.G., JANZEN, H.H. Storage of soil carbon in the light fraction and macroorganic matter. In: CARTER, M.R., STEWART, B.A. (Eds.) **Structure and organic matter storage in agricultural soils**. Boca Raton: CRC Press, 1996. p.167-211.

GREGORICH, E.G.; DRURY, C.F.; ELLERT, B.H.; LIANG, B.C. Fertilization effects on physically protected light fraction organic matter. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.61, p.482-484, 1997.

HASSINK, J.; WHITMORE, A.P.; KUBÁT, J. Size and density fractionation of soil organic matter and the physical capacity of soils to protect organic matter. **European Journal of Agronomy**, v.7, p.189-199, 1997.

KAISER, K. Fractionation of dissolved organic matter affected by polyvalent metal cations. **Organic Geochemistry**, Great Britain, v.28, p.849-854, 1998

KÖGEL-KNABNER, I. ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy as a tool in soil organic matter studies. **Geoderma**, Amsterdam, v.80, p. 243-270, 1997.

LEIFELD, J., KÖGEL-KNABNER, I. Soil organic matter fractions as early indicators for carbon stock changes under different land use **Geoderma**, Amsterdam, v.124, p.143-155, 2005.

MARTIN-NETO, L., VIEIRA, E.M., SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. **Environmental Science Technology**, Washington, v.28, p.1867-1873, 1994.

PILLON, C.N. **Alterações no conteúdo e qualidade da matéria orgânica do solo induzidos por sistemas de cultura em plantio direto**. 2000. 232f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000.

QUIDEAU, S.A, CHADWICK, O.A., BENESI, A., GRAHAM, R.C., ANDERSON, M.A. A direct link between forest vegetation type and soil organic matter composition. **Geoderma**, Amsterdam, v.104, p. 41-60, 2001.

ROSCOE, R.; BUURMAN, P.; Van LAGEN, B.; VELTHORST, E. Transformations in occluded light fraction organic matter in a clayey oxisol; evidence from ^{13}C -CPMAS-NMR and $\delta^{13}\text{C}$ signature. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, p.811-818, 2004.

SCHMIDT, M.W.I, RUMPEL, C., KÖGEL-KNABNER, I. Evaluation of an ultrasonic dispersion procedure to isolate primary organomineral complexes from soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.50, p.87-94, 1999.

SCHMIDT, M.W.I.; KNICKER,H.; HATCHER, P.G. & KÖGEL-KNABNER, I. Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, p.319-328, 1997.

SIX, J., ELLIOT, E.T., PAUSTIAN, K., DORAN, J.W. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grasslands soil. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.63, p.1367-1377, 1998.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A.; OADES, J.M.; NEWMAN, R.H. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid-state ^{13}C CP/MAS NMR study. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.32, p.1215-1229, 1994.

4 - CAPITULO IV

**SORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM AMOSTRAS DE SOLO E
FRAÇÕES FÍSICAS DE ARGISSOLO VERMELHO E LATOSSOLO BRUNO
SUBMETIDOS A DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO E SOB
VEGETAÇÃO NATIVA**

4.1 - Introdução

Os atuais sistemas agrícolas dependem da utilização dos herbicidas para viabilizar a produção em larga escala. Diferentes classes de herbicidas têm sido utilizadas no solo, sendo o seu destino e comportamento dependente de vários fatores, incluindo a sorção aos componentes do solo, absorção pelas plantas, transporte via erosão e lixiviação, biodegradação, volatilização e degradação química (Martin-Neto et al., 1999; Lesan & Bhandari, 2003; Lavorenti et al., 2003). O herbicida atrazina destaca-se como um dos mais utilizados no mundo em plantações de milho e cana-de-açúcar (Steinberg et al., 1995; Graymore et al., 2001). No Rio Grande do Sul e Paraná, este herbicida é mais intensamente utilizado na cultura do milho.

A maior contribuição da matéria orgânica do solo (MOS) na sorção do herbicida atrazina tem sido verificada por meio da correlação entre o teor de MOS e o coeficiente de distribuição ou partição K_d , tanto em solos sob clima temperado (Bailey et al., 1992, Barriuso et al., 1992; Barriuso & Calvet, 1992; Laird et al., 1994; Xing et al., 1996; Celis et al., 1997; Picollo et al., 1998; Herwig et al., 2001) quanto em solos de clima tropical (Queiroz & Lanças, 1997; Javorani et al., 1999; Albuquerque et al., 2001) e subtropical (Almeida, 2002; Gomes, 2002, Gomes et al., 2002). O índice K_d ($L\ kg^{-1}$) representa a relação entre a concentração do herbicida sorvido ($Q_s - mg\ kg^{-1}$) e a concentração na solução de equilíbrio ($C_e - mg\ L^{-1}$) (Lavorenti et al., 2003).

O manejo do solo pode afetar a dinâmica de um herbicida devido alterar o teor de MOS e a umidade do solo, os quais regulam a sorção, lixiviação e mineralização do composto. Conseqüentemente, estes fatores controlam a concentração, mobilidade e persistência de herbicidas no solo (Weed et al., 2000). Em solos sob plantio direto, maiores concentrações de pesticidas em percolados e águas superficiais têm sido observadas do que em solos sob preparo convencional (Isensee et al., 1990; Elliot et al., 2000). Este comportamento tem sido atribuído a uma maior macroporosidade em solo sob plantio direto, a qual favoreceria o fluxo preferencial e, com isso, a lixiviação dos herbicidas (Kladivko et al., 1991; Shipitalo et al., 2000; Ferri et al., 2002). No entanto, não existe consenso a respeito do efeito do manejo do solo na macroporosidade, uma vez que outros trabalhos não têm observado esse efeito entre os sistemas de manejo (Malone et al., 2003).

Barriuso et al. (1992) avaliando a sorção do herbicida atrazina em dois Oxisols brasileiros (Latosolo Vermelho) sob vegetação nativa do Estado do Paraná (campo nativo) e São Paulo (floresta) e sob uso agrícola (trigo/soja e cana-de-açúcar, respectivamente no Paraná e São Paulo), obtiveram valores de K_d que variaram de 1,28 a 2,78 L kg⁻¹ para as amostras do Paraná e de 0,74 a 2,66 L kg⁻¹ nas amostras de São Paulo, sendo os menores valores obtidos nas amostras sob uso agrícola. Segundo os autores este resultado foi devido à diminuição do teor de COT causado pela mudança de uso do solo. Os valores do coeficiente K_{oc} (coeficiente de sorção normalizado em função do teor de COT) variaram de 46 a 72 L kg⁻¹ e esta variação foi função das diferentes afinidades do COT pela atrazina durante a sorção.

Queiroz & Lanças (1997) estudando a sorção de atrazina em cinco solos do Estado de São Paulo sob diferentes sistemas de cultivo, obtiveram valores de K_f (coeficiente de Freundlich) entre 0,81 a 5,75 L kg⁻¹. Esta variação foi atribuída ao teor de COT, devido a este apresentar correlação significativa com o coeficiente K_f ($r=0,898$, $P<0,0001$). O coeficiente K_{oc} variou de 59 a 170 L kg⁻¹.

Gomes et al. (2002) avaliando a sorção de atrazina em um Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul, obtiveram em amostra de solo sob vegetação nativa, valor de $K_d=4,64$ L kg⁻¹, que foi drasticamente reduzido para 0,33 L kg⁻¹ quando a MOS foi oxidada. Este resultado demonstra a relevância da MOS na sorção da atrazina. A normalização do K_d pelo teor de COT resultou em $K_{oc}=103$ L kg⁻¹ para a amostra de solo sob vegetação nativa, que segundo os autores, indica uma alta mobilidade da atrazina no Cambissolo Húmico. Neste mesmo estudo, os autores verificaram que a amostra de solo sob vegetação nativa sorveu 49% da atrazina adicionada, enquanto a fração mineral sorveu apenas 8%. Resultado semelhante foi obtido por Albuquerque et al (2002) em um Latossolo Roxo de São Paulo, onde a MOS sorveu 50% da quantidade de atrazina e a fração mineral 5%, reiterando a importância da MOS para a sorção da atrazina.

Almeida (2002) avaliou o comportamento sortivo da atrazina em 4 classes de solo sob vegetação nativa (Vertissolo, Planossolo, Argissolo e Latossolo), com diferentes texturas, mineralogia e teor de COT. Os valores de K_d variaram de 4,2 a 9,2 L Kg⁻¹ e diminuíram na seguinte ordem:

Vertissolo>Latossolo>Argissolo≈Planossolo. Este comportamento foi atribuído em parte ao teor de COT das amostras. A normalização do K_d pelo teor de COT confirmou a maior sorção de atrazina pelo Vertissolo (264 L kg^{-1}), seguido pelo Planossolo (238 L kg^{-1}), Argissolo (200 L kg^{-1}) e o Latossolo (180 L kg^{-1}). A partir desses resultados o autor verificou que não apenas a quantidade de COT regula a sorção de atrazina, porém outros fatores como características químicas da MOS e arranjos organo-minerais exercem efeito na capacidade sorção dos solos.

A sorção de atrazina tem sido comumente associada à quantidade de COT. No entanto, a maioria dos estudos sistemáticos sobre mecanismos e comportamento sorção do herbicida atrazina baseia-se em materiais orgânicos isolados (por exemplo, ácidos húmicos) no qual a fração mineral é eliminada. Se considerarmos que a MOS estabelece interações organo-minerais que são influenciadas pelas características dos minerais e da MOS, é provável a formação de arranjos estruturais devido a esta interação que afetam a sorção da atrazina em amostras de solo inteiro, como enfatizado por Almeida (2002).

Os diferentes sistemas de manejo afetam a estrutura do solo e, conseqüentemente, a sua agregação em diferente intensidade (Six et al., 1999), do mesmo modo que a qualidade e quantidade da MOS (Bayer et al., 2002; Pillon, 2000; Diekow, 2003). Adicionalmente, o tipo e a intensidade das interações organo-minerais são dependentes da mineralogia do solo e, portanto, o efeito de um dado sistema de manejo nas propriedades químicas e físicas do solo se manifestará também como função da mineralogia desses solos.

A sorção do herbicida atrazina em amostra de solo é mais intensa na MOS, sendo que, a quantidade e qualidade desta é função do uso e manejo do solo. Quando supridos com similar adição de resíduos vegetais e sob mesmas condições climáticas, os solos argilosos normalmente apresentam maiores teores de COT do que solos arenosos, devido à elevada área superficial específica da argila e a maior proteção física da MOS. Classes de solo com diferente textura, mineralogia e sob diferentes condições climáticas apresentam diferenças no teor e qualidade da MOS e, solos sob plantio direto apresentam maior teor de MOS do que solos sob preparo convencional, devido ao menor revolvimento naqueles.

A partir desses fatos, espera-se que a dinâmica e a sorção da atrazina se manifeste como função dos diferentes sistemas de manejos e das diferentes classes de solo. Portanto, o desenvolvimento de estudos básicos que investiguem a sorção do herbicida atrazina em diferentes solos submetidos a diferentes sistemas de manejo e sucessões de culturas, representativos de áreas agrícolas, torna-se necessário para a avaliação do impacto ambiental do uso de herbicidas nestas práticas agrícolas.

4.2 - Hipóteses

O solo mais argiloso, com maior teor de COT e maior área superficial específica, irá sorver maior quantidade do herbicida atrazina.

Entre os sistemas de manejos avaliados, a sorção será mais intensa nas amostras sob plantio direto devido ao seu maior teor de COT, do que nas amostras sob preparo convencional,.

Nas frações organo-minerais $< 63\mu\text{m}$, a sorção da atrazina será mais intensa na fração argila, devido a esta apresentar maior teor de COT e área superficial específica entre as frações organo-minerais $< 63 \mu\text{m}$.

4.3 - Objetivos

4.3.1 - Geral

Investigar a sorção do herbicida atrazina em amostra de solo e em frações organo-minerais $<63\mu\text{m}$ de um Argissolo Vermelho e um Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

4.3.2 - Específicos

- Relacionar o efeito do manejo do solo e da composição da matéria orgânica no comportamento sortivo em amostras de duas classes de solos;

- Identificar a amostra de solo e a(s) fração (ões) organo-minerais $<63\mu\text{m}$ mais reativa(s) ao herbicida e relacionar o comportamento sortivo com a qualidade da matéria orgânica em cada amostra de solo e fração e com o tipo de manejo utilizado em cada classe de solo.

4.4 - Material e Métodos

4.4.1 - Sorventes

Foram utilizadas como sorventes amostras de solo e frações organo-minerais <math> <63\mu\text{m}</math> de Argissolo vermelho e Latossolo Bruno submetidos a diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa. As informações a respeito das unidades experimentais, os procedimentos de coleta das amostras de solo e de fracionamento físico estão descritos no Capítulo II e Capítulo III.

Para este estudo foram selecionados os tratamentos campo nativo, PD A+V/M+C e PC A+V/M+C no Argissolo Vermelho e, mata nativa, PD com correção e PC com correção no Latossolo Bruno. As respectivas frações físicas associadas aos minerais (silte grosso-SG, silte fino-SF e fração argila-ARG) foram também empregadas.

4.4.2 - Sorbato

O sorbato utilizado foi o herbicida atrazina (ATZ), 88% de pureza, na forma granulada (GESAPRIM GrDA – Novartis biociências S.A).

4.4.3 - Caracterização dos sorventes

Nas amostras dos solos selecionados foram determinados a área superficial específica (ASE), pH H_2O , pH KCl, teor de ferro total (Fe_t), de ferro associado aos óxidos de ferro pedogenéticos (Fe_d) e o teor de ferro associado aos óxidos de baixa cristalinidade (Fe_o), cujos procedimentos metodológicos estão descritos no Capítulo II.

Nas amostras de solo e nas frações físicas foram determinados os teores de carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e realizada análise de espectroscopia ^{13}C RMN CP/MAS. As metodologias utilizadas nessas análises encontram-se descritas no Capítulo II.

4.4.4 - Determinação das isotermas de sorção

Nas isotermas de sorção foram empregados 50 mL de soluções aquosas de atrazina com as seguintes concentrações: 5, 10, 15, 20, 25 e 30 mg L^{-1} , preparadas a partir de uma solução estoque de 100 mg L^{-1} . A solução estoque e as diferentes concentrações da solução de ATZ foram solubilizadas em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} . As soluções foram ajustadas a pH 6,0 com HCl 0,5 mol

L^{-1} e NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A determinação das isotermas de sorção foi conduzida à temperatura ambiente ($T= 25^{\circ} \text{ C}$) e no escuro, empregando-se relação solo:solução entre 1:10 e 1:50 (Tabela 0–1). A definição destas relações foi estabelecida em testes preliminares com os sorventes, visando obter-se concentrações em equilíbrio após sorção acima do limite de detecção do equipamento e num amplo intervalo de valores.

Tabela 0–1 – Massa de solo, relação solo:solução e relação teor de carbono:volume de solução de ATZ utilizada nas isotermas de sorção de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistema de manejo e sob vegetação nativa na camada de 0-2,5 cm.

Tratamento	Massa de Solo -----g-----	Solo: Solução	Carbono: Solução -----g L ⁻¹ -----
Argissolo Vermelho			
Campo Nativo	5,0	1:10	2,4
PD	2,5	1:20	1,1
PC	2,5	1:20	0,7
Latossolo Bruno			
Mata Nativa	1,0	1:50	2,0
PD	5,0	1:10	5,8
PC	5,0	1:10	4,1

Nas frações físicas foram utilizadas 0,5 g de cada fração física e adicionados 25 mL de solução de atrazina. A relação carbono-solução se situou entre 0,28 e 5,83 g L⁻¹.

As suspensões foram agitadas durante 24 horas em tubos de polietileno em agitador horizontal. Após esse período, os tubos foram centrifugados por 15 minutos (3000 rpm) e a suspensão filtrada em filtro de papel analítico (Whatman 45). O processo foi realizado em duplicata e com acompanhamento do branco (solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + solo/fração física). Os sobrenadantes contendo ATZ foram colocados em recipientes de vidro com tampas e guardadas em geladeira ($T= 4^{\circ} \text{ C}$) até a extração em fase sólida (SPE).

4.4.5 - Extração em fase sólida (SPE)

Para a extração da ATZ do meio aquoso em fase sólida foram utilizadas colunas de copolímeros de estireno divinil-benzeno (SDB), Envi-Chrom-P (Supelco, Bellefonte, PA, USA) com capacidade de 6 mL, tamanho de partículas de 80-160 μm e poros de 20-300 Å .

As colunas de extração de SDB foram condicionadas com 4 mL de acetona, grau HPLC (Mallinckrodt ChromoAr, HPLC) e em seguida com 10 mL de água mili-Q. Após, aproximadamente 40 mL de amostra de solução contendo atrazina foram adicionados aos cartuchos de SPE. Para extrair a água retida nos cartuchos aplicou-se 10 minutos de vácuo. A eluição da ATZ dos cartuchos foi realizada com 5 mL de acetona sob vácuo. Em seqüência, as amostras foram passadas em colunas de sulfato de sódio desidratado para remoção de resquícios de água ainda presentes nas amostras.

Após o processo de extração os volumes foram ajustados a 10 mL com acetona grau HPLC e mantidos em geladeira ($T = 4^{\circ}\text{C}$) no escuro até a quantificação da atrazina.

4.4.6 - Quantificação da concentração de atrazina

A quantificação da ATZ foi realizada em um cromatógrafo em fase gasosa Shimadzu GC 17A, do Instituto de Química/UFRGS, equipado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama (FID) e coluna capilar SPB-5 [poly (5% diphenyl-95% dimethylsiloxane)], 30m x 0,25mm e 0,25 μm (Supelco, Bellefonte, USA).

As condições de análises foram em temperatura programada, iniciando em 130 $^{\circ}\text{C}$. A seguir aumentou-se a temperatura a 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto até 190 $^{\circ}\text{C}$. A segunda rampa de aquecimento foi de 15 $^{\circ}\text{C}$ por minuto até 280 $^{\circ}\text{C}$ e no final 1 minuto em temperatura constante a 280 $^{\circ}\text{C}$. O modo de injeção das amostras foi splitless. A temperatura do injetor foi de 250 $^{\circ}\text{C}$ e do detector de 295 $^{\circ}\text{C}$. O gás de arraste utilizado foi nitrogênio 5.0 (White Martins). O volume de injeção foi de 1 μL de amostra.

A curva padrão utilizada na quantificação do herbicida ATZ consistiu de alíquotas (50 mL) das soluções aquosas de ATZ empregadas na isoterma de sorção. Nessas alíquotas foram realizados os procedimentos descritos no item 4.4.5 - .

A quantidade de ATZ sorvida foi determinada por diferença entre as concentrações determinadas antes e após sorção pela equação abaixo:

$$Q_s = \frac{(C_i - C_e) V}{M}$$

Onde:

Q_s = quantidade sorvida de atrazina por unidade de massa (mg kg^{-1})

C_e = concentração de atrazina na solução de equilíbrio (mg L^{-1})

C_i = concentração inicial de atrazina (mg L^{-1})

V = volume adicionado da solução de atrazina (L)

M – massa de sorvente (kg).

4.4.7 - Tratamento matemático dos dados de sorção

Aos dados experimentais foram aplicadas as equações de Freundlich, Boltzmann (sigmoidal que resulta nos formatos de curva S e L) e linear.

A qualidade dos ajustes dos dados experimentais e a sua adequabilidade foram analisadas por meio do coeficiente de determinação (R^2) e pelos gráficos de dispersão de resíduos padronizados (GRES), conforme recomendação de Dornellas de Souza et al. (2001) e Gomes (2002).

A partir dos resultados obtidos nas curvas de sorção foram calculados o coeficiente de distribuição K_d e o índice K_{oc} .

As Curvas S e L completas inclui duas partes: (i) segmento até a saturação, (ii) segmento que compõe o platô de saturação (Giles et al., 1960, citado por Gomes, 2002). A primeira parte representa a afinidade sorbato-sorvente e a segunda parte pode representar a capacidade máxima de sorção do solo. Portanto, essas duas partes descrevem mecanismos de interações diferentes. Seguindo recomendação de Gomes (2002), o cálculo do K_d foi realizado considerando-se os pontos experimentais até o ponto de saturação. Nas curvas com ajustes ao modelo L ou S, foram considerados os 4 pontos experimentais de sorção mais baixa para o cálculo de K_d . No modelo linear foram considerados todos os pontos experimentais ($n=5$).

O coeficiente de distribuição K_f (L kg^{-1}) e o parâmetro n_f foram obtidos pela equação de Freundlich:

$$Q_s = K_f C_e^{n_f}$$

Onde

K_f = constante relativa ao sistema atrazina-solo ($L \text{ kg}^{-1}$)

n_f = constante relativa à inclinação da curva.

O coeficiente de distribuição K_d ($L \text{ kg}^{-1}$) foi obtido pela equação linear:

$$Q_s = a + K_d C_e$$

Onde:

a = constante

O coeficiente de distribuição relativo ao teor de carbono orgânico do solo, K_{oc} ($L \text{ g}^{-1}$) foi calculado segundo a equação:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{COT}$$

Onde:

COT = teor de carbono orgânico total (g kg^{-1}) na amostra de solo/fração física.

4.5 - Resultados e Discussão

4.5.1 - Características dos sorventes

Vide discussão no Capítulo II, item 2.5.1 -

4.5.2 - Isotermas de sorção em amostras de solo

4.5.2.1 - Ajustes do formato das curvas de sorção

O ajuste dos dados experimentais (Apêndice 6 e Apêndice 7) aos modelos de Freundlich, de Boltzmann (curva com formato L e S) e linear apresentou em todos os sorventes coeficientes de determinação (R^2) estatisticamente significativos (Tabela 0–2).

O coeficiente de determinação é freqüentemente empregado para avaliar a qualidade em ajuste, no entanto, segundo Dornellas de Souza et al., (2001) este coeficiente não é suficiente para se concluir sobre a qualidade de ajuste dos dados experimentais aos modelos empregados em sorção. Para auxiliar na definição de adequabilidade do modelo foi utilizado o gráfico de dispersão de resíduos (GRES) (Dornellas de Souza et al., 2001).

Tabela 0–2 - Coeficientes de determinação ($P < 0,05$) das equações de Freundlich, Boltzmann e linear aplicado às isotermas de sorção de ATZ de amostras (0-2,5 cm) de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

Solo	Sorvente	-----R ² -----		
		Freundlich	Linear	Boltzmann
Argissolo Vermelho	Campo Nativo	0,90	0,93	0,98
	PD	0,84	0,92	0,97
	PC	0,91	0,93	0,97
Latossolo Bruno	Mata Nativa	0,97	0,98	0,97
	PD	0,93	0,97	0,96
	PC	0,91	0,94	1,00

O GRES para a isoterma de sorção de ATZ em amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho (Figura 0-1) apresentou o modelo de curva L com a dispersão mais aleatória em torno do eixo x. Este resultado juntamente com o maior valor para o coeficiente de determinação (Tabela 0–2) indica que o formato em curva L foi a equação mais adequada para descrever os dados de sorção obtidos na amostra sob campo nativo neste estudo.

Em função do R² (Tabela 0–2) e da dispersão no GRES (Apêndice 8 e Apêndice 9) observou-se que no tratamento PD A+V/M+C e PC A+V/M+C o modelo linear foi o mais adequado para os dados experimentais (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**).

Nas amostras do Latossolo Bruno, o GRES (Apêndice 10, Apêndice 11) que apresenta a dispersão mais aleatória e o maior valor para o coeficiente de determinação (Tabela 0–2) nas amostras sob mata nativa e no tratamento PD com correção da acidez foi obtido com o modelo linear (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**). No tratamento PC com correção da acidez o formato em curva S foi o modelo mais adequado (**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**) (Apêndice 12).

Os dados experimentais de sorção no qual o ajuste mais adequado foi o modelo em curva L ou S indicam que as condições experimentais levaram a saturação dos sítios de sorção, assim como, informa que mecanismos específicos atuaram na sorção em concentrações baixas, mecanismo que é alterado nas concentrações mais elevadas. Nas frações físicas com ajuste em

modelo linear o comportamento é bem diferenciado, no qual o mecanismo de partição esta governando a sorção da ATZ e a afinidade sorbato-sorvente é

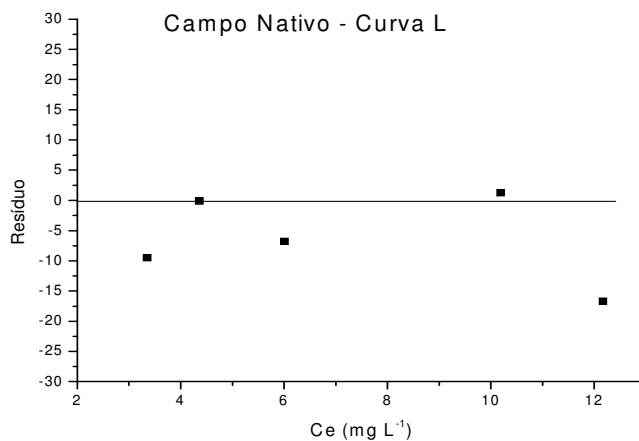
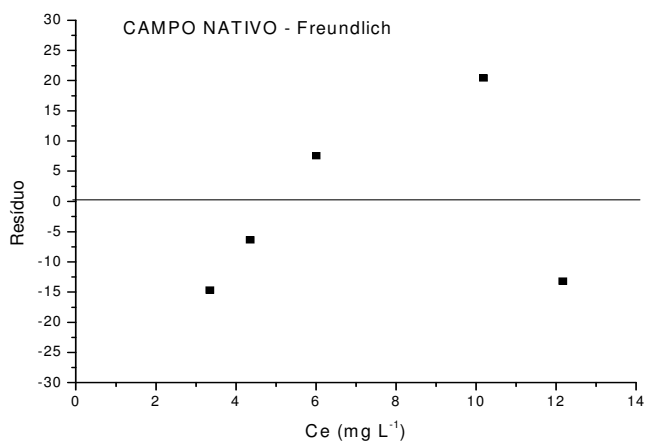
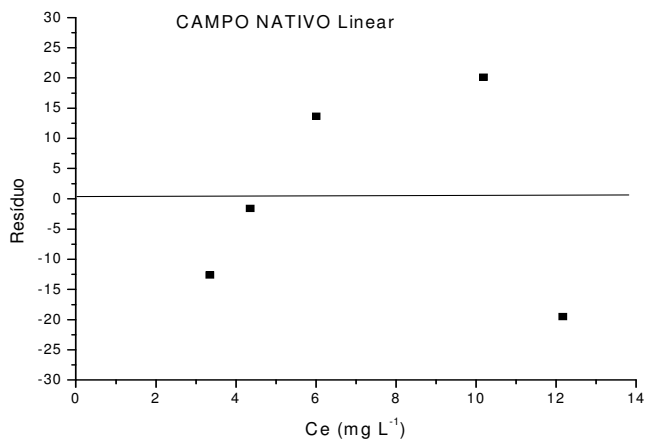


Figura 0-1 – Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra (camada de 0-2,5 cm) sob campo nativo de Argissolo Vermelho.

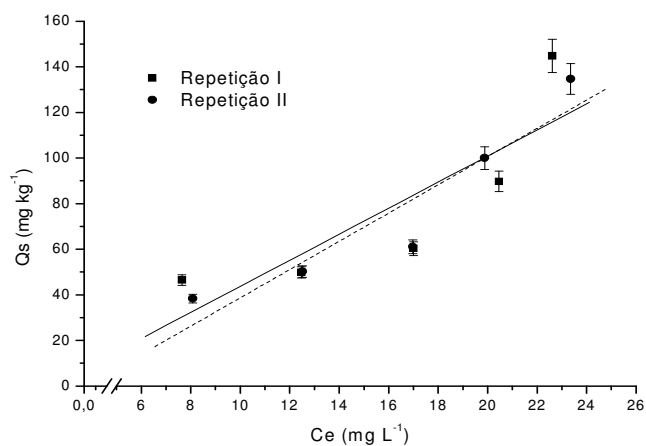
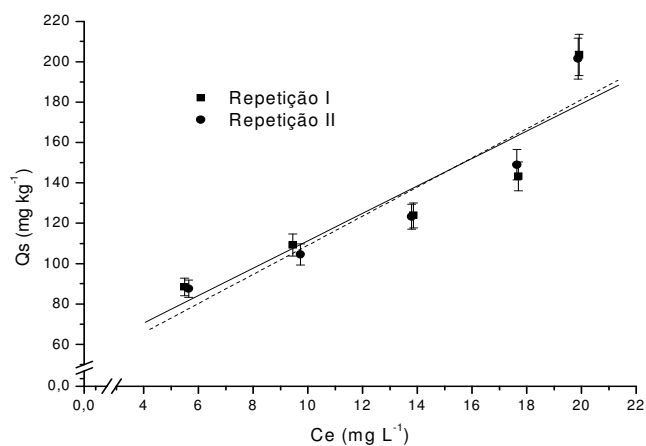
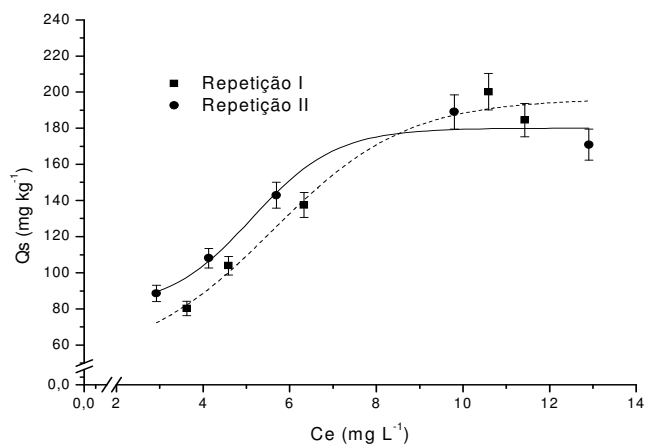


Figura 0-2 – Isothermas de sorção de atrazina em amostras (0-2,5cm) de Argissolo Vermelho sob campo nativo (A), PD A+V/M+C (B) e PC A+V/M+C (C).

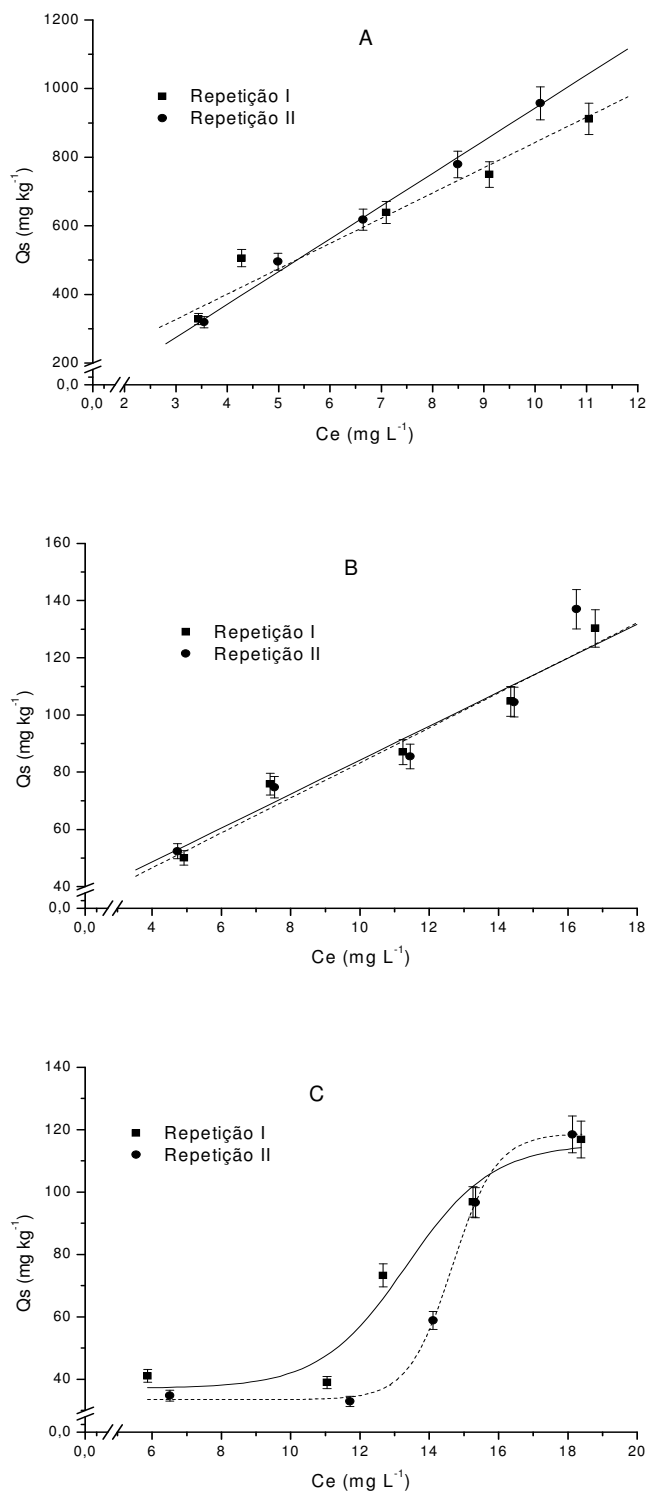


Figura 0-3 - Isotermas de sorção de atrazina em amostras (0-2,5cm) de Latossolo Bruno sob mata nativa (A), PD com correção (B) e PC com correção (C).

constantes em toda a faixa de concentração utilizada.

A partir das curvas obtidas, constata-se que apenas na amostra do campo nativo do Argissolo Vermelho e sob preparo convencional do Latossolo Bruno foi atingido um patamar de saturação de sorção nas condições experimentais empregados.

Na amostra do campo nativo a sorção máxima situa-se em torno de 180 mg de ATZ kg⁻¹ de solo, o que corresponde a 7,7 mg de ATZ g⁻¹ de carbono do solo. No tratamento PC do Latossolo Bruno, o formato de curva S indica que a sorção máxima situa-se próxima a 120 mg de ATZ kg⁻¹ de solo e a capacidade de sorção do carbono orgânico é de 2,9 mg de ATZ g⁻¹ de carbono do solo, sendo inferior à observada no campo nativo do Argissolo Vermelho.

4.5.2.2 - Comportamento sortivo da atrazina

O modelo de Freundlich é freqüentemente empregado na interpretação dos dados experimentais de sorção de herbicidas em solos (Barriuso et al., 1992; Moreau & Mouvet, 1997, Queiroz & Lanças, 1997; Kulikova & Perminova, 2002; Nemeth-Konda et al., 2002; Lesan & Bhandari, 2003). No presente estudo, porém, os tratamentos avaliados apresentam mecanismos de interação diferenciados, o que dificulta a utilização do coeficiente k_f para comparação da capacidade sortiva. Os parâmetros obtidos deste modelo serão utilizados para fins de interpretação de mecanismos de sorção.

O valor do coeficiente de Freundlich (K_f) para o campo nativo foi, aproximadamente, duas vezes superior ao do tratamento PD A+V/M+C e 10 vezes maior ao do tratamento PC A+V/M+C (Tabela 0–3). Em diferentes classes de solo do Rio Grande do Sul, sob vegetação nativa, a amostra sob Vertissolo apresentou valor de K_f de 5 a 10 vezes superior aos demais solos: Latossolo Vermelho, Planossolo e Argissolo (Almeida, 2002). Esse comportamento foi atribuído em parte à diferença no teor de COT. No presente estudo, as diferenças no valor de K_f entre os tratamentos apresentam seqüência de diminuição semelhante às observadas para teor de COT (Tabela 0–3). No entanto, o teor de COT somente pode explicar parte do comportamento observado, haja vista que a similaridade do teor de COT entre o campo nativo e o tratamento PD A+V/M+C não explica os diferentes valores

Tabela 0–3 – Teor de carbono orgânico total (COT), área superficial específica (ASE), parâmetros K_f e n_f , coeficiente de distribuição K_d , coeficiente K_{oc} e coeficiente k_d/ASE das amostras (0-2,5cm) de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa. Valores à direita do sinal \pm representam o desvio padrão da média.

Solo	Sorvente	COT	ASE	K_f	n_f	K_d	K_{oc}	K_d/ASE
		g kg ⁻¹	m ² g ⁻¹					
Argissolo Vermelho	Campo Nativo	23,5±2,5	51,7±0,8	52,5±11,8	0,52±0,1	15,7±1,6	0,67±0,07	3,03. 10 ⁻⁴
	PD A+V/M+C	21,7±2,1	46,1±3,1	23,3±7,5	0,64±0,3	7,0±0,3	0,32±0,01	1,52. 10 ⁻⁴
	PC A+V/M+C	14,3±0,6	34,2±1,0	5,5±1,1	0,94±0,4	6,0±0,3	0,42±0,02	1,74. 10 ⁻⁴
Latossolo Bruno	Mata Nativa	82,2±2,3	160,9±3,6	180,6±26,1	0,65±0,1	84,6±15,4	1,03±0,19	5,26. 10 ⁻⁴
	PD com correção	57,7±3,0	142,7±3,3	24,3±4,9	0,55±0,1	6,0±0,1	0,10±0,02	4,23. 10 ⁻⁵
	PC com correção	41,0±1,3	137,7±1,3	6,7±1,7	0,92±0,3	7,1±0,6	0,17±0,02	5,13. 10 ⁻⁵

de K_f obtidos.

O parâmetro n_f obtido do modelo de Freundlich para as amostras do Argissolo Vermelho fornece informações semelhantes às obtidas pelo formato da curva L. O valor do coeficiente n_f (Tabela 0–3) para o campo nativo e o tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho foi < 1 , indicando que a sorção tende para uma saturação onde a afinidade do sorbato diminui com o preenchimento dos sítios sortivos (Tabela 0–3). No tratamento PC A+V/M+C o valor de n_f foi próximo a 1 (0,94), sugerindo que no intervalo de concentração de ATZ empregado a sorção ocorreu principalmente por mecanismos de partição. Comportamento semelhante foi verificado por Gomes (2002) em ácidos húmicos de Latossolo e Vertissolo, o qual foi atribuído a uma afinidade constante sorbato-sorvente em todo o intervalo de concentração utilizada evidenciando um mecanismo de partição (Schwarzenbach et al. 1993).

No Argissolo Vermelho o maior valor de K_d foi verificado para a amostra sob campo nativo, seguido pelas amostras sob plantio direto e sob preparo convencional (Tabela 0–3). Os teores de COT e ASE (Tabela 0–3) decrescem na mesma seqüência indicando que a sorção de atrazina é favorecida pelo aumento destes fatores. No entanto, a capacidade sortiva do campo nativo é duas e três vezes maior do que as amostras sob plantio direto e preparo convencional, respectivamente, demonstrando que outros fatores estão influenciando a sorção da atrazina no campo nativo.

A normalização do K_d em função do teor de COT (K_{oc}) resultou em maiores valores para o campo nativo quando comparado às amostras sob uso agrícola (Tabela 0–3), demonstrando que outros fatores além da quantidade de COT, estão contribuindo para a sorção da atrazina. Segundo Dick (2003), a sorção de atrazina não depende apenas do teor de MOS, mas também de sua composição química, que por sua vez é afetada pelo ambiente de formação.

A composição química da MOS, quanto à distribuição relativa dos grupos de carbono, determinada por espectroscopia de ^{13}C RMN (Capítulo II) destes tratamentos foi relativamente semelhante nestes tratamentos (Tabela 2–5), distinguindo-se, porém, quanto aos índices calculados a partir destes resultados (Tabela 2–6). Nenhuma variação coerente entre os índices de RMN e o K_{oc} foi, no entanto, obtida. No presente estudo a amostra sob campo nativo apresenta maior valor para o índice C alquil/C carbonila, o que poderia explicar

seu maior K_{oc} (Tabela 2–6). Em um estudo de sorção de ATZ em 4 classes de solo sob vegetação nativa do Rio Grande do Sul, foi obtida uma correlação positiva entre o índice C alquil/C carbonila e o K_{oc} (Dick, 2003). Segundo o autor, quanto menor a substituição de carbonila nas cadeias alifáticas, maior a quantidade de sítios sortivos.

Comparando-se os tratamentos sob uso agrícola, a menor polaridade e maior índice C alquil/C O-alquil da MOS da amostra sob preparo convencional em relação à MOS sob plantio direto (Tabela 2–6) podem estar associado ao seu K_{oc} mais elevado. A maior hidrofobicidade da MOS da amostra sob preparo convencional poderia estar favorecendo a maior sorção de ATZ (Tabela 0–3) por interação hidrofóbica, que é comumente observada em ácidos húmicos (Martin-Neto et al., 1994; Sposito et al., 1996; Picollo et al., 1998; Gomes, 2002).

A normalização do coeficiente K_d em função da ASE (K_d/ASE) (Tabela 0–3) informa a respeito da densidade de sítios sortivos de atrazina. No campo nativo o índice K_d/ASE foi superior ao das amostras sob uso agrícola. Nestas, o valor do índice K_d/ASE (Tabela 0–3) indica maior quantidade de sítios sortivos no tratamento PC A+V/M+C sugerindo que o manejo do solo exerce influência nos sítios envolvidos na sorção de atrazina.

Analogamente ao observado no Argissolo Vermelho, no Latossolo Bruno o maior valor do coeficiente de Freundlich (K_f) (Tabela 0–3) foi obtido na amostra sob mata nativa. Neste solo, a diferença observada em função do uso do solo é bem mais acentuada do que a observada no Argissolo Vermelho: o valor de K_f de mata nativa é 7,5 e 26 vezes maior do que K_f na amostra sob plantio direto e preparo convencional, respectivamente. A variação da ASE e do teor de COT segue a mesma tendência, corroborando a contribuição destes fatores para a sorção (Tabela 0–3).

O coeficiente n_f no Latossolo Bruno seguiu o mesmo comportamento verificado no Argissolo Vermelho (Tabela 0–3). A mata nativa e o tratamento sob plantio direto (PD com correção) apresentaram $n_f < 1$ e a amostra sob preparo convencional n_f próximo a 1.

No Latossolo Bruno o maior valor de K_d foi obtido na amostra sob mata nativa (Tabela 0–3), resultado que pode ser atribuído ao maior teor de COT e ASE observado nessa amostra (Tabela 0–3). Entre as amostras sob uso

agrícola do Latossolo Bruno a amostra sob preparo convencional apresentou maior valor de K_d que o tratamento sob plantio direto, resultado não esperado considerando-se o maior teor de COT e ASE no tratamento sob plantio direto (PD com correção) (Tabela 0–3).

O índice K_{oc} da mata nativa foi 10 e 6 vezes superior aos valores observados nas amostras sob plantio direto e preparo convencional, respectivamente (Tabela 0–3). Para os três tratamentos do Latossolo Bruno, este índice apresenta correlação significativa com a ASE ($r=0,964$ $P<0,17$). Além da ASE mais elevada, o maior valor para o índice C alquil/C carbonila na mata nativa (Tabela 2–6) pode estar contribuindo para o maior K_{oc} .

Analogamente ao observado no Argissolo Vermelho, o índice K_{oc} foi superior no tratamento sob preparo convencional quando comparado ao tratamento sob plantio direto, o que pode ser relacionado à maior hidrofobicidade da MOS sob preparo convencional (Tabela 2–6).

Na amostra sob mata nativa o índice K_d/ASE (Tabela 0–3) é 10 vezes maior do que o valor obtido para as amostras sob uso agrícola, o que pode ser atribuído em parte ao seu maior teor de COT. Seguindo o mesmo comportamento observado no Argissolo Vermelho, o índice K_d/ASE foi superior no tratamento sob preparo convencional quando comparado ao tratamento sob plantio direto e, este resultado pode ser atribuído ao menor índice de polaridade da MOS sob preparo convencional (Tabela 2–6).

Os valores de K_d e K_{oc} obtidos neste estudo são superiores aos obtidos por Barriuso et al. (1992), Queiroz & Lanças (1997), Gomes et al. (2002) e Almeida (2002). Provavelmente, estas diferenças sejam devidas aos diferentes teores de COT, diferentes composição química da MOS, diferente ASE do solo e tipo de solo.

As amostras sob vegetação nativa, tanto no Argissolo Vermelho quanto no Latossolo Bruno apresentaram comportamento sortivo do herbicida atrazina, avaliados pelos índices K_{oc} e K_d/ASE , bem diferenciado das amostras sob uso agrícola. A composição química da MOS e o teor de COT, pode ser parcialmente associado a este comportamento, porém nenhuma correlação significativa foi obtida entre os índices de sorção e os índices de RMN, quando considerados todos os tratamentos. Estes resultados indicam que outros fatores além da qualidade e quantidade de MOS afetam a sorção de ATZ.

Se considerarmos que arranjos organo-minerais são importantes em vários processos no solo e que estes arranjos são influenciados pelos minerais e MOS (Stevenson, 1972), é de se esperar que possíveis arranjos espaciais estejam afetando a sorção da ATZ no solo.

Partindo-se dessas pressuposições, uma possível explicação para os resultados do presente estudo seria a ocorrência de arranjos organo-minerais nas amostras sob vegetação nativa altamente reativos à ATZ. Devido à mudança de uso do solo estas estruturas foram alteradas nos solos sob uso agrícola. A condição natural quanto aos arranjos organo-minerais não foi alcançada pelo manejo conservacionista no tempo de ambos os experimentos.

Segundo Khan (1991) pesticidas podem ser retido em frações húmicas tanto por processos que envolvem sorção às superfícies externas (mecanismos químicos) quanto devido a penetração nos vazios internos de arranjos estruturais tipo peneira.

4.5.3 - Isotermas de sorção em frações físicas

4.5.3.1 - Ajustes das curvas de sorção

A determinação da curva de sorção mais adequada aos dados experimentais foi realizada seguindo os mesmos critérios utilizados nas amostras de solo inteiro: o maior valor do coeficiente de determinação (R^2) (Tabela 0-4) e a dispersão mais aleatória em torno do eixo X nos gráfico de dispersão de resíduos (GRES) (Apêndice 13 a Apêndice 30).

Nenhuma tendência de variação no formato de curva em função do manejo ou fração física foi identificada. Para o Argissolo Vermelho (Figura 0-4 a Figura 0-6) o formato tipo L foi obtido na fração silte grosso do tratamento campo nativo e nas frações silte grosso e argila do tratamento PD A+V/M+C. O formato tipo S (equação sigmoidal de Boltzmann) foi obtido na fração argila do campo nativo. O ajuste linear foi determinado na fração silte fino do campo nativo e do tratamento PD A+V/M+C e, em todas as frações do tratamento PC A+V/M+C.

No Latossolo Bruno (Figura 0-7 a Figura 0-9), o formato de curva L foi determinado em todas as frações do tratamento PD com correção e na fração argila do tratamento PC com correção. O formato S foi obtido na fração silte fino da mata nativa e o formato linear na fração silte grosso e argila da

Tabela 0-4 - Coeficientes de determinação ($P < 0,10$) obtidos dos modelos de Freundlich, Boltzmann e linear de frações físicas de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

Sorvente	Fração física	Freundlich	Boltzmann	Linear
		-----R2-----		

Campo Nativo	SG	0,799	0,957	0,772
	SF	0,967	0,970	0,982
	ARG	0,925	0,997	0,977
PD A+V/M+C	SG	0,827	0,922	0,794
	SF	0,897	0,984	0,952
	ARG	0,758	0,999	0,828
PC A+V/M+C	SG	0,967	0,980	0,956
	SF	0,893	0,990	0,966
	ARG	0,793	0,942	0,948
Mata Nativa	SG	0,939	0,934	0,964
	SF	0,927	0,989	0,956
	ARG	0,980	0,988	0,988
PD com correção	SG	0,734	0,958	0,732
	SF	0,915	0,994	0,911
	ARG	0,962	0,999	0,958
PC com correção	SG	0,949	0,938	0,944
	SF	0,852	0,964	0,968
	ARG	0,957	0,999	0,937

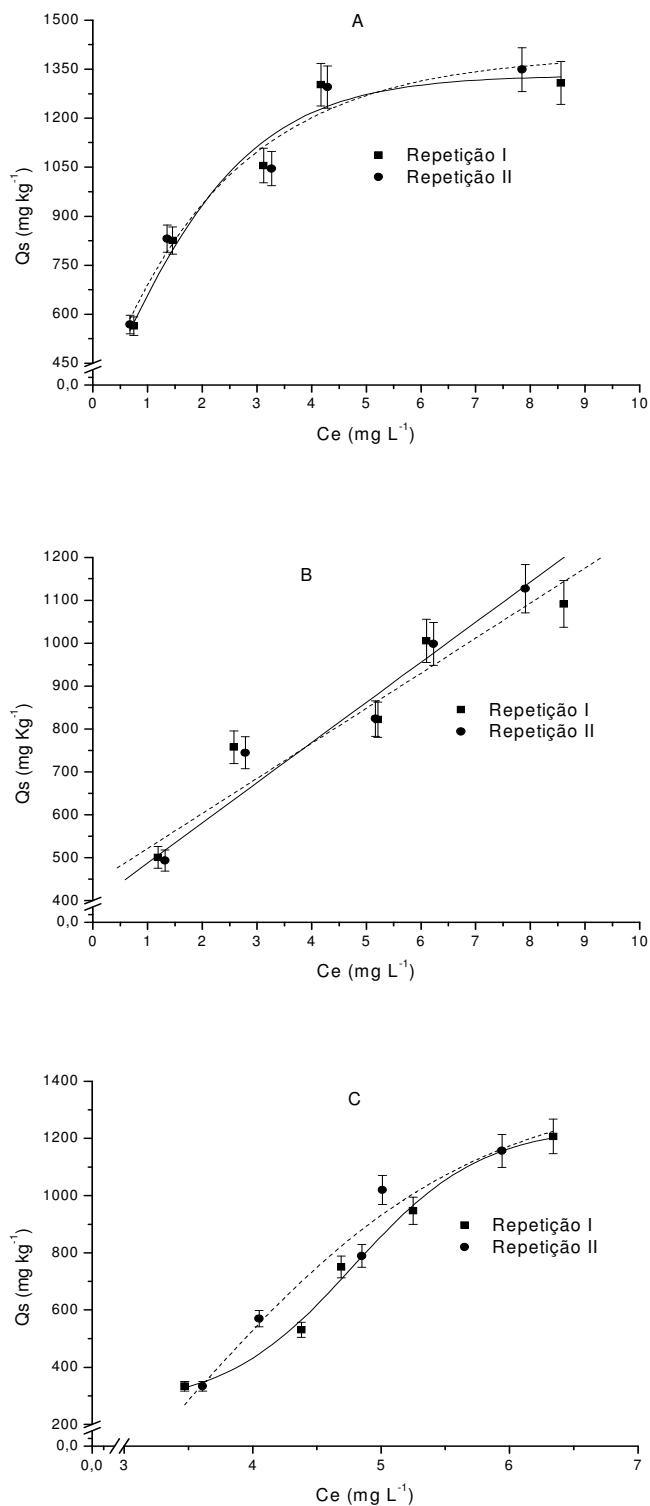


Figura 0-4 - Isothermas de sorção de atrazina na fração silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) da amostra (camada de 0-2,5 cm) sob campo nativo do Argissolo Vermelho. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

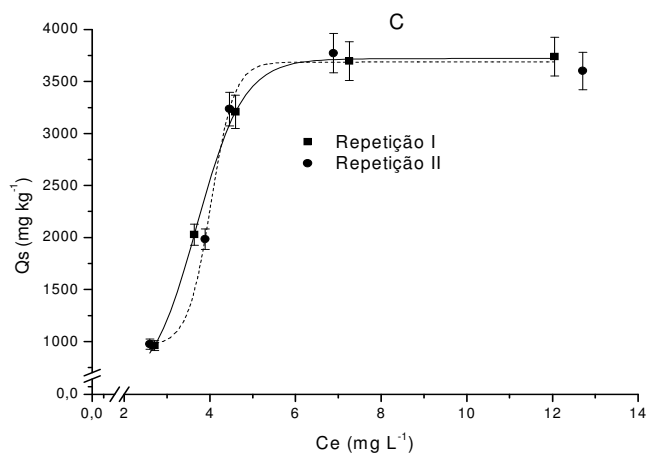
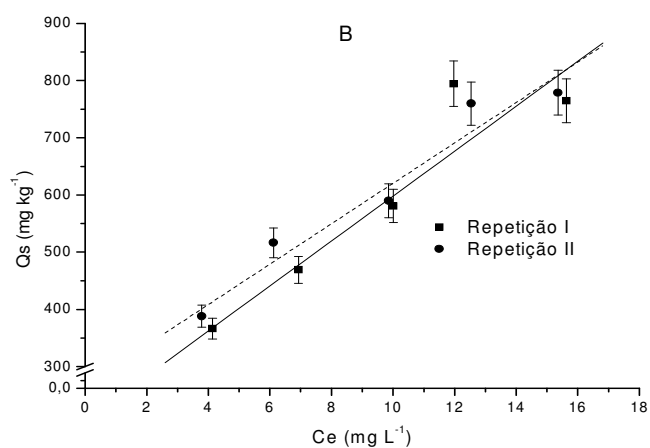
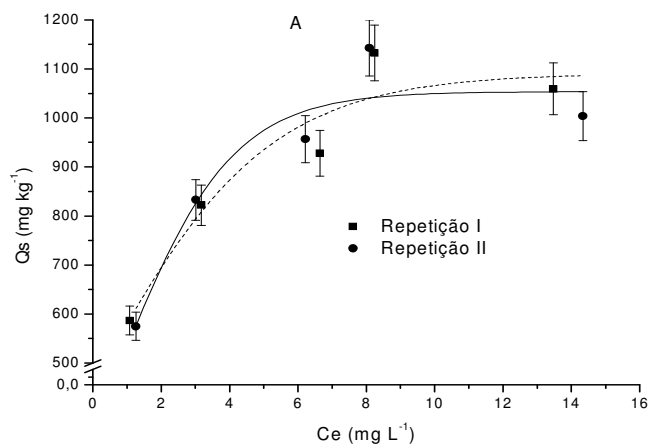


Figura 0-5 - Isothermas de sorção de atrazina na fração silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PD do Argissolo Vermelho. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

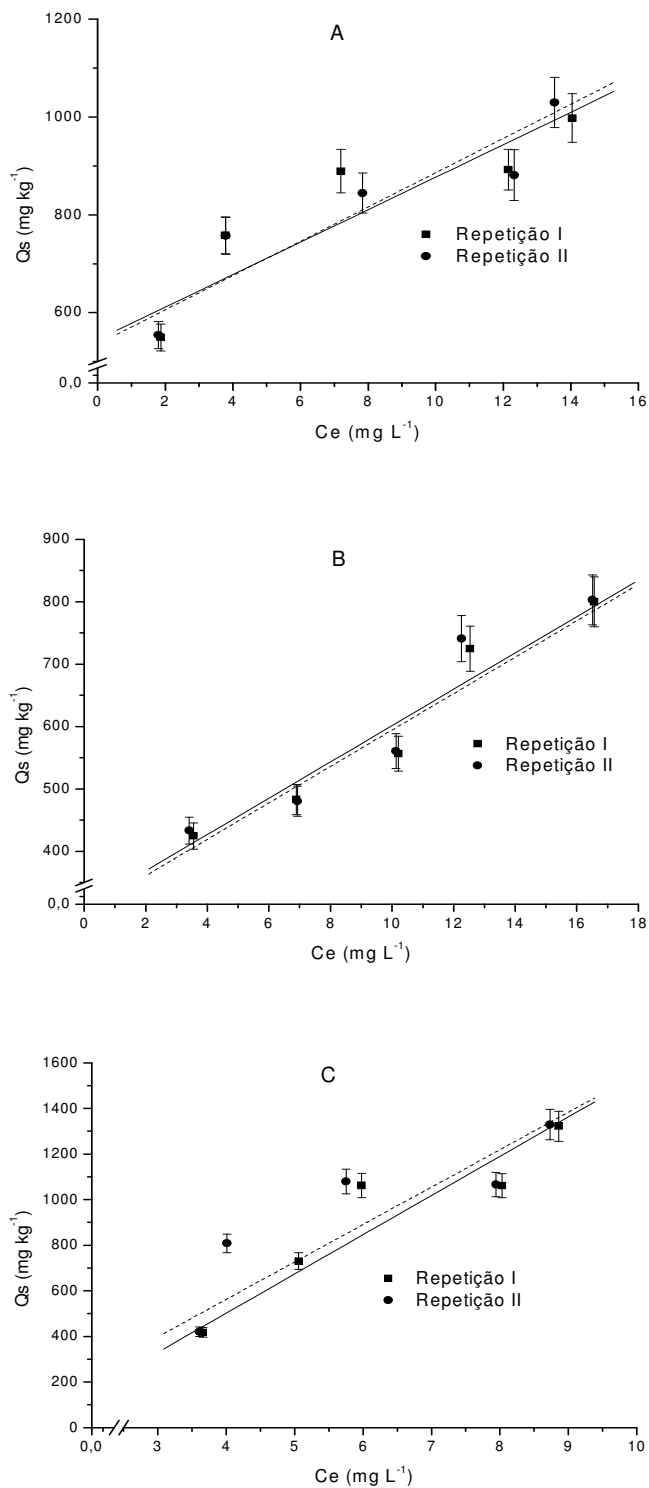


Figura 0-6 - Isothermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PC do Argissolo Vermelho. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

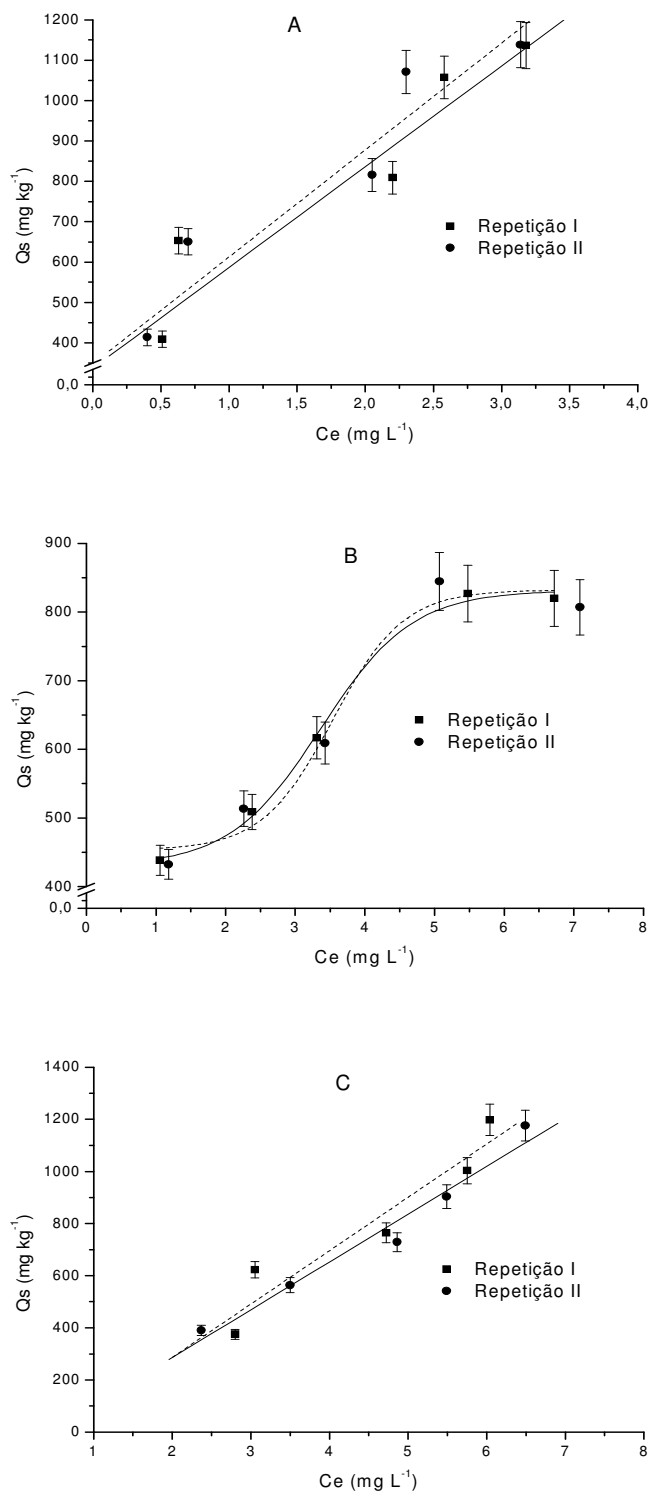


Figura 0-7 - Isothermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

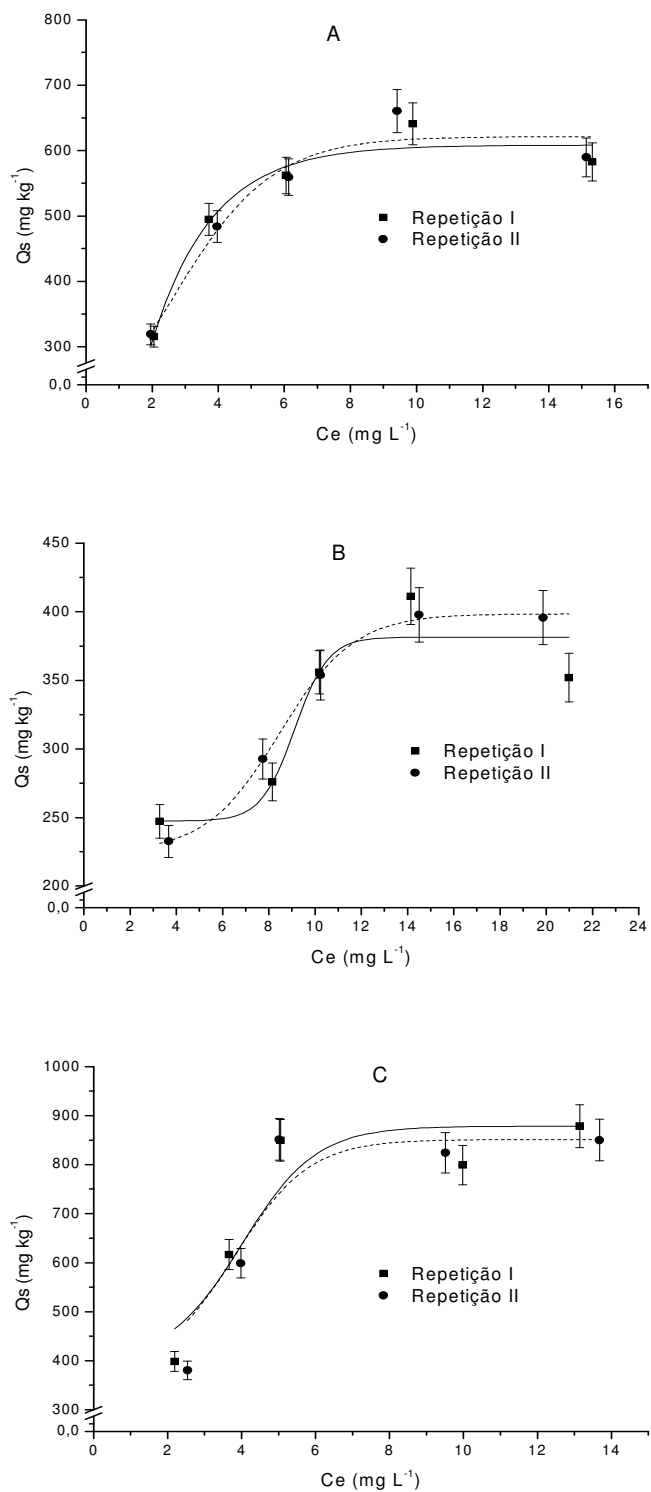


Figura 0-8 - Isothermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PD do Latossolo Bruno. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

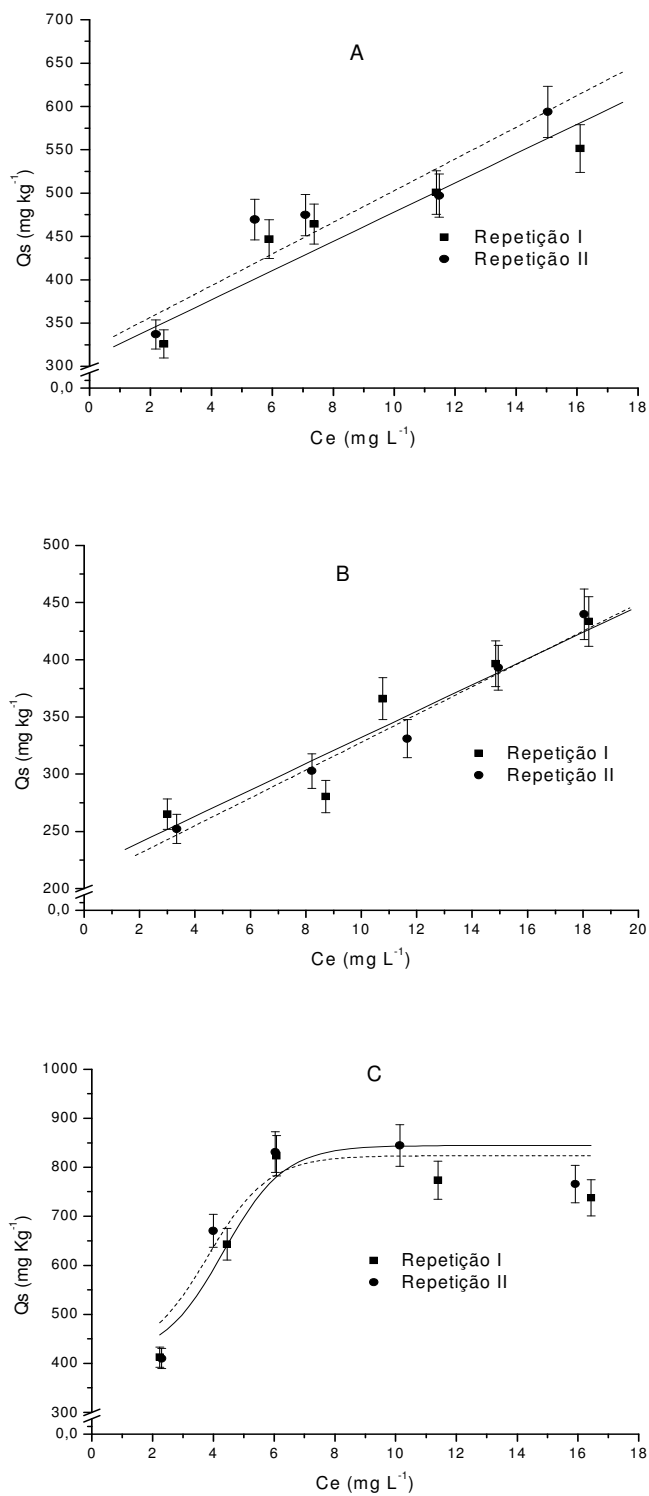


Figura 0-9 - Isotermas de sorção de atrazina na silte grosso (A), silte fino (B) e fração argila (C) do tratamento PC do Latossolo Bruno. As barras verticais representam o desvio padrão da média.

mata nativa, fração silte grosso e silte fino do tratamento PC com correção.

4.5.3.2 - Comportamento sortivo da atrazina

O coeficiente de distribuição de Freundlich (K_f) no campo nativo do Argissolo Vermelho decresceu com a diminuição do tamanho de partícula: $SG > SF > ARG$ (Tabela 0–5) e esta variação não se relacionou com o teor de COT.

O parâmetro n_f foi semelhante entre as frações SG e SF ($n_f < 1$), o que indica que a intensidade de interação sorbato-sorvente nesses tratamentos diminui com o aumento da sorção e tende à saturação. Na fração ARG o valor de n_f foi > 1 , sugerindo a ocorrência de efeito cooperativo das moléculas sorvidas.

Nos tratamentos sob plantio direto o coeficiente K_f varia na ordem $ARG > SG > SF$ e no tratamento sob preparo convencional, a variação ocorre na seqüência $SG > ARG \approx SF$ (Tabela 0–5). Para os dois tratamentos o índice n_f é sempre < 1 nas três frações (Tabela 0–5).

A variação do índice K_d para as amostras sob campo nativo ocorreu na ordem $ARG > SG > SF$ e no preparo convencional foi $ARG > SG \approx SF$. Em ambos os casos a variação difere da verificada com o K_f . Nas amostras sob plantio direto, os índices K_f e K_{oc} apresentaram a mesma tendência de variação. O aumento do K_d em um dado tratamento é acompanhado, em geral, por um aumento do teor de COT, sendo que no tratamento campo nativo estes dois fatores apresentam correlação significativa ($r=0,974$ $P<0,15$). O menor tamanho de partícula da fração ARG, e conseqüentemente uma maior ASE, pode estar contribuindo, ao lado do COT, para os maiores valores de K_d na fração ARG.

O índice K_{oc} para o campo nativo decresce na ordem do índice K_d (Tabela 0–5). O relativamente elevado K_{oc} da fração SG não pode ser explicado em função das características químicas da MOS (Tabela 3–4). Nas amostras sob uso agrícola a ordem da variação de K_{oc} é $ARG > SF \approx SG$, sendo que, o K_{oc} da fração ARG é 2,5 vezes superior ao da fração organo-minerais tamanho silte sob preparo convencional e 10 vezes superior a amostras sob plantio direto.

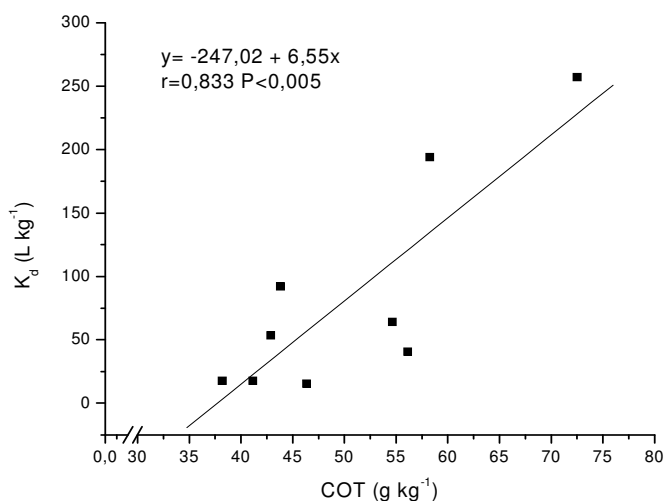
Tabela 0–5 - Teor de carbono orgânico total (COT), coeficiente de distribuição K_f , parâmetro n_f , coeficiente de distribuição K_d , coeficiente K_{oc} , sorção máxima (Q_{max}), normalização do Q_{max} em função do COT (Q_{max-co}), das frações organo-minerais de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.

Sorvente	Fração física	COT	K_f	n_f	K_d	K_{oc}	Q_{max}	Q_{max-co}
		g kg ⁻¹			L kg ⁻¹	L g ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg g ⁻¹
Campo Nativo	SG	39,5±1,4	784,0±107,2	0,29±0,1	190,5±13,5	4,8±0,3	1350	34,2
	SF	24,8±0,6	540,1±40,9	0,30±0,1	87,7±8,4	3,5±0,3	-	-
	ARG	49,5±2,4	45,1±19,3	1,80±0,4	348,6±54,0	7,0±1,1	-	-
PD	SG	41,9±0,3	658,5±83,9	0,20±0,1	71,2±5,3	1,7±0,1	1137	27,2
	SF	23,4±0,1	228,3±50,6	0,44±0,1	37,3±2,8	1,6±0,1	-	-
	ARG	46,9±0,1	935,7±419,6	0,62±0,2	737,8±23,0	15,7±0,5	3790	80,8
PC	SG	16,2±0,3	566,3±33,3	0,20±0,1	30,6±1,5	1,9±0,1	-	-
	SF	13,8±0,2	276,1±51,8	0,35±0,1	29,1±0,1	2,1±0,1	-	-
	ARG	33,2±0,3	287,4±115,2	0,66±0,3	168,1±5,6	5,1±0,2	-	-
Mata Nativa	SG	72,5±0,9	713,7±48,1	0,36±0,1	257,3±10,8	3,6±0,2	-	-
	SF	43,8±0,2	434,7±42,3	0,32±0,1	92,1±8,4	2,1±0,2	836	19,1
	ARG	58,3±1,1	201,8±24,2	0,89±0,1	194,1±15,1	3,3±0,3	-	-
PD	SG	56,2±0,02	348,3±67,0	0,23±0,1	40,7±4,4	0,7±0,08	650	11,6
	SF	46,4±0,02	181,1±23,0	0,25±0,1	15,4±0,8	0,3±0,02	382	8,3
	ARG	54,7±0,2	325,4±33,1	0,37±0,1	64,1±10,4	1,2±0,2	864	15,8
PC	SG	41,2±0,2	332,9±22,9	0,17±0,1	17,6±0,9	0,4±0,02	-	-
	SF	38,2±0,3	209,5±33,1	0,21±0,1	11,8±0,5	0,3±0,01	-	-
	ARG	42,9±0,3	393,0±32,7	0,27±0,1	53,5±12,9	1,3±0,3	-	-

Possivelmente, arranjos organo-minerais favoráveis à disponibilização de sítios específicos para a sorção de ATZ se estabelecem na fração SG sob condições de vegetação nativa. Na conversão de solo sob vegetação nativa para uso agrícola, esta maior afinidade sorbato-sorvente se transferiu para a fração ARG, devido ao rompimento destes arranjos.

Na amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno, o coeficiente K_f decresceu com a diminuição do tamanho de partículas, seguindo a mesma tendência observada no Argissolo Vermelho (Tabela 0–5). Em contrapartida, nos tratamentos plantio direto e preparo convencional o menor valor de K_f foi verificado na fração SF e a variação deste coeficiente ao longo das frações é acompanhada pela variação direta do teor de COT (Tabela 0–5). Nestes tratamentos, os valores de K_f são da mesma ordem de grandeza e apenas na fração ARG superam o valor calculado para a mata nativa. O índice n_f para todos os sorventes do Latossolo Bruno foi <1 e tende a aumentar com a diminuição do tamanho de partícula (Tabela 0–5).

O índice K_d na mata nativa decresce na ordem $SG > ARG > SF$, enquanto nos tratamentos sob plantio direto e preparo convencional a variação é na ordem $ARG > SG > SF$ (Tabela 0–5). O uso agrícola provocou um decréscimo de mais de 6 vezes no K_d das frações SG e SF e de 3 vezes na fração ARG, sendo que o decréscimo foi mais acentuado no tratamento sob preparo convencional. O índice K_d se correlaciona positivamente com o teor de COT ($r=0,833$ $P<0,005$), indicando que o COT contribui relevantemente para a intensidade de sorção nos 9 sorventes analisados



(

Figura 0-10).

O índice K_{oc} em cada tratamento apresenta a mesma tendência de variação verificado para o índice K_d , indicando que a quantidade de matéria orgânica presente no sorvente não é o único fator determinante de sorção de ATZ.

Em todas as frações a reatividade do carbono pela ATZ, estimada pelo índice K_{oc} diminui com o uso agrícola. O decréscimo de K_{oc} devido ao uso agrícola observado no solo inteiro (Tabela 0-3) se manifestou diferentemente nas três frações organo-minerais <63 μ m. Na fração SG essa diminuição foi de 9 a 5 vezes, na fração SF foi de 7 vezes e na fração ARG foi de 2,5 vezes. A variação do K_{oc} em um dado tratamento e entre os tratamentos não se correlacionou diretamente com a composição química da MOS.

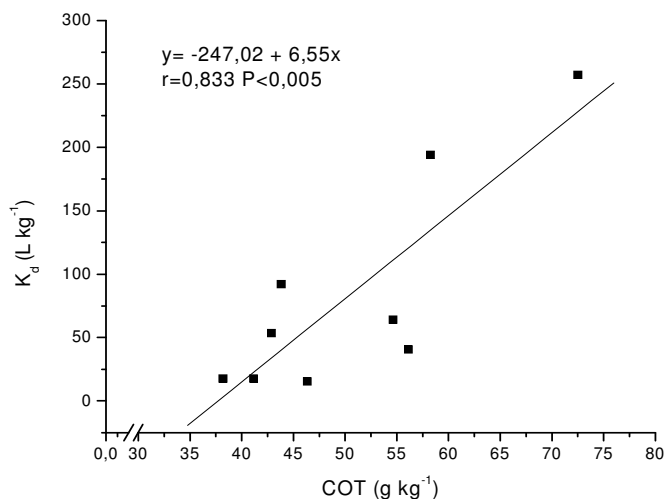


Figura 0-10 – Correlação entre o coeficiente K_d e teor de COT das frações organo-minerais < 63 μ m (0-2,5 cm) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa.

Para o Latossolo Bruno na amostra sob mata nativa e no tratamento sob plantio direto foi obtida separadamente uma correlação estatisticamente significativa entre o índice de polaridade e o índice K_{oc} . No tratamento sob preparo convencional não foi obtida correlação significativa (Figura 0-11).

Considerando-se que a interação ATZ-MOS ocorre principalmente via interação hidrofóbica e, em menor escala, via pontes de H, esta relação é provavelmente indireta.

Possivelmente sob condições de vegetação nativa, os sítios

hidrofílicos da MOS interagem com as superfícies de minerais de cargas variáveis, estabelecendo arranjos organo-minerais que favorecem a maior interação ATZ-solo. O uso agrícola, possivelmente, rompe estes arranjos organo-minerais, eliminando a contribuição deste efeito na sorção da ATZ. As correlações obtidas separadamente com o tratamento sob plantio direto sugerem que no sistema de manejo sem revolvimento estes arranjos estão se restabelecendo.

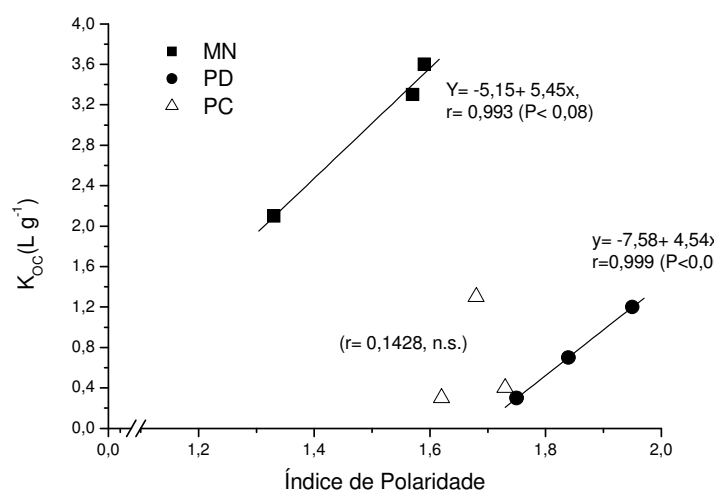
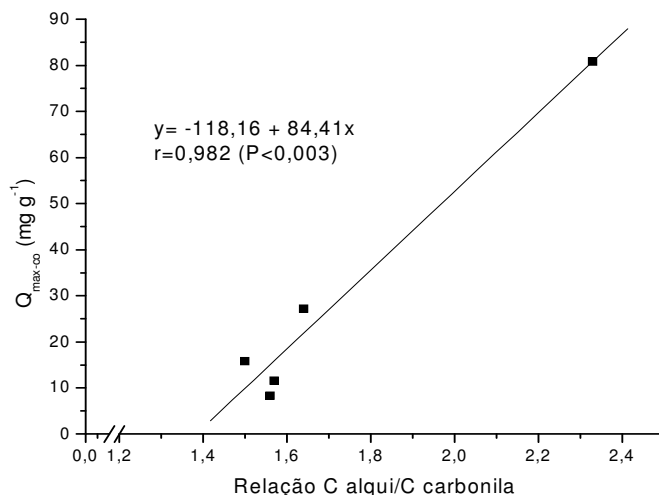


Figura 0-11 - Correlação entre o coeficiente K_{oc} e o índice de polaridade das frações organo-minerais $< 63\mu m$ (0-2,5 cm) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e vegetação nativa.

Nas frações organo-minerais sob plantio direto, em ambos os solos, onde foi atingido um patamar de sorção máxima (Q_{max}) (Tabela 0-5), observa-se que para uma dada fração o valor de Q_{max} é superior no Argissolo Vermelho quando comparado ao Latossolo Bruno e, para ambos os solos a fração ARG apresenta maior Q_{max} , seguido pela fração SG e SF. A normalização do índice Q_{max} em função do teor de COT presente nos sorventes (Q_{max-co}) apresenta a mesma tendência. O fato de Q_{max} não variar linearmente com o tamanho de partícula, como esperado, deve-se, provavelmente, à existência de sítios internos nos complexos organo-minerais tamanho SG.

Nas frações organo-minerais sob plantio direto o índice Q_{max-co} se correlacionou positivamente com o índice C alquil/C carbonila ($r=0,983$ $P<0,003$, $n=5$)



(

Figura 0-12), onde o menor grau de substituição das cadeias alifáticas por grupos carbonila está favorecendo a sorção de atrazina. Este resultado indica que a composição química da MOS pode estar contribuindo para a quantidade máxima de sorção da atrazina nos complexos organo-minerais.

A fração SG do campo nativo e do tratamento PD A+V/M+C apresentaram semelhante Q_{max} , conseqüência dos similares teores de COT. No entanto, o índice $Q_{\text{max-co}}$ mostra que o campo nativo possui MOS com maior sorção por unidade de carbono do que a fração sob plantio direto. No Latossolo Bruno, a fração SF sob mata nativa possui maior Q_{max} e $Q_{\text{max-co}}$ do que a mesma fração sob plantio direto, evidenciando que as condições originais ainda não foram restabelecidas mesmo após 20 anos sob plantio direto.

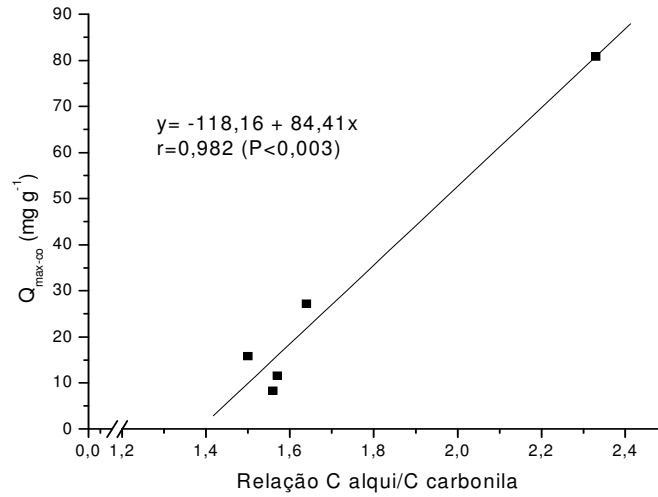


Figura 0-12 - Correlação entre o índice $Q_{\text{max-co}}$ e o índice C alqui/C carbonila das frações organo-minerais $< 63\mu\text{m}$ (0-2,5 cm) sob plantio direto de um Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno.

4.6 - Conclusões

A sorção do herbicida atrazina foi maior no Latossolo Bruno do que no Argissolo Vermelho, onde a textura mais argilosa, o maior teor de COT e maior área superficial específica do Latossolo, exerceram efeito preponderante nesse processo sortivo;

Nas amostras sob uso agrícola duas classes de solo estudadas, a maior intensidade de sorção, avaliada pelo coeficiente K_d , ocorre nas amostras sob plantio direto em comparação ao preparo convencional; comportamento que foi regulado pelo teor de COT;

Entre as amostras sob uso agrícola, as amostras sob preparo convencional apresentam MOS com maior capacidade sortiva (maior K_{oc}) (L atrazina por g de solo/fração). Este comportamento foi regulado principalmente pela composição química da MOS (qualidade) onde o caráter hidrofóbico foi determinante para a sorção da atrazina;

A fração argila nas duas classes de solo, é a fração física que sorve maior quantidade e que possui a maior capacidade sortiva do herbicida atrazina. A fração silte fino apresenta a menor capacidade sortiva, apesar de sua matéria orgânica possuir caráter mais hidrofóbico;

O coeficiente K_f , tanto nas amostras de solo inteiro quanto nas frações organo-minerais, não foi adequado para comparar a capacidade sortiva dos tratamentos estudados, que foram satisfatoriamente avaliadas pelo coeficiente K_d e K_{oc} ;

A quantidade e qualidade da MOS, tanto no solo inteiro quanto nas frações organo-minerais, não explicam completamente o comportamento sortivo da atrazina, indicando que outros fatores afetam a interação solo-atrazina;

A capacidade sortiva e a reatividade do carbono orgânico com a atrazina no solo inteiro e nas frações organo-minerais diminuem com o uso agrícola nas duas classes de solo. Entre as frações essa diminuição é mais acentuada na fração silte grosso.

4.7 - Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M.A.; SCHAEFER, C.E.G.R.; FOLONI, J.M.; KER, J.C.; FONTES, L.E.F. Mineralização e sorção de atrazina em Latossolo roxo sob cultivo convencional e plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, p.179-187, 2001.

ALMEIDA, P.S.G. **Sorção de atrazina em classes de solo**. 2002. 151f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

BAILEY, G.W., WHITE, J.L., RHOTHBERG, T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. **Soil Science Society American Proceeding**, v.32, p.222-234, 1992.

BARRIUSO, E., CALVET, R. Soil type and herbicides adsorption. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Barcelona, v. 46, p.17-128, 1992.

BARRIUSO, E., FELLER, C.; CALVET, R.; CERRI, C. Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 53, p.155-167, 1992.

CELIS, R.; CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M.C.; KOSKINEN, W.C. Sorption-desorption of atrazine and simazine by model soil colloidal components. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.61, p.436-443, 1997.

DALMOLIN, R.S.D. **Matéria orgânica e características físicas, químicas, mineralógicas e espectrais de Latossolos de diferentes ambientes**. 2002. 151f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

DICK, D.P. Sorção de atrazina em diferentes substratos pedogênicos. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 4, 2003, Curitiba-PR. **Anais...** Curitiba-PR: Departamento de Química da UFPR, 2003. p.5-7.

DORNELLAS DE SOUZA, M.; BOEIRA, R.C.; GOMES, M.A.F.; FERRACINI, V.L.; MAIA, A.H.N. Adsorção e lixiviação de tebuthiuron em três tipos de solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.4, p.1054-1061, 2001.

ELLIOT, J.A.; CESSNA, A.J. NICHOLAICHUK, W. TOLLESFSON, L.C. Leaching rates and preferential flow of selected herbicides through tilled and untilled soil. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.29, p. 1650-1656, 2000.

FERRI, M.V.W.; VIDAL, R.A.; GOMES, J.; DICK, D.P.; SOUZA, R.F. de; Atividade do herbicida acetochlor em solo submetido à semeadura direta e ao

preparo convencional. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.12, p.1697-1703, 2002.

GOMES, J. **Sorção de atrazina e acetochlor em substâncias húmicas de diferentes origens**. 2002. 71f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

GOMES, J.; DICK, D.P.; SOUZA, R.F. Sorção de atrazina em Cambissolo Húmico do Rio Grande do Sul sob vegetação nativa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.26, n.2, p.521-528, 2002.

GRAYMORE, M.; STAGNITTI, F.; ALLINSON, G. Impacts of atrazine in aquatic ecosystems. **Environment International**, v.26, p. 483-495, 2001.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.D.; SCHWUGER, M.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Science**, Amsterdam, Elmsford, v.18, p.211-222, 2001.

INSENSEE, A.R., NASH, R.G., HELLING, C.S. Effect of conventional vs. no-tillage on pesticide leaching to shallow ground water. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.19, p. 434-440, 1990.

JAROVANI, R.C. LANDGRAF, M.D. REZENDE, M.O. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. IQSC, **Química Nova**. São Carlos, v.22, n.1, p.58-64, 1999.

KHAN, S.U. Bound (nonextractable) pesticide degradation products in soils. In: SOMASUNDARAM, L.; COATS, J.R. eds. **Pesticide transformation products. Fate and significance in the environment**. Washington, ACS, 1991. p.108-121.

KLADIVKO, E.J., Van SCOYOC, G.E., MONKE, E.J. Pesticide and nutrient movement into tile drains on a silt loam soil in Indiana. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.20, p.264-270, 1991.

LAIRD, D., BARRIUSO, E. DOWDY, R.H. Adsorption the atrazine on smectites. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.56, p.62-67, 1992

LAIRD, D., YEN. P.Y., KOSKINEN, W.C., STEINHEIMER, T.R., DOWDY, R.H. Sorption of atrazine on soil clay components. **Environmental Science Technology**, Washington, v.28, p. 1867-1873, 1994.

LAVORENTI, A.; PRATA, F.; REGITANO, J.B. Comportamento dos herbicidas no solo - Fundamentos. **Tópicos em ciência do solo**. Vol. III (2003) – Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. p.335-400.

LESAN, H.M.; BHANDARI, A. Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. **Water Research**, v.37, p.1644-1654, 2003.

MALONE, R.W.; LOGSDON, S.; SHIPITALO, M.J.; WEATHERINGTO-RICE, J.; AHUJA, L.; MA, L. Tillage effect on macroporosity and herbicide transport in percolates. **Geoderma**, Amsterdam, v.116, p. 191-215, 2003.

MARTIN-NETO, L., FERREIRA, J.A., NASCIMENTO, O.R. et al. Interação herbicida e substâncias: estudo com espectroscopia e polarografia. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3, 1999, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: Programa de Pós-graduação em Agronomia da UFSM, 1999. p.13-20.

PICCOLO, A., CONTE, P., SCHEUNERT, I., PAZI, M. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structures. **Journal Environmental Quality**, Madison, v.27, p.1324-1333, 1998.

QUEIROZ, M.E.C.; LANÇAS, F.M. HRGC study of sorption and desorption of atrazine, ametryn and metalachlor on Brazilian soils. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.8, n.1, p.1-6, 1997.

SAWNHEY, B. L., SINGH, S. S. Sorption of atrazine by Al-and Ca-saturated smectite. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v.45, n.3, p.333-338, 1997.

SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M.; IMBODEN, D.M. Environmental organic chemistry, **New York**: John Wiley & Sons, 1993. 681p.

SHIPITALO, M.J.; DICK, W.A; EDWARDS, W.M. Conservation tillage and macropore factors that affect water movement and the fate of chemicals. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v.53, p.167-183, 2000.

SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils. In: SPARKS, D.L. **Environmental Soil Chemistry**. San Diego: Academic Press, 1995. p.99-140.

SPOSITO, G., MARTIN-NETO, L., YANG, A. Atrazine complexation by soil humic acids. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, p.1203-1209, 1996.

STEINBERG, C.E.W.; LORENZ, R.; SPIESER, O.H. Effects of atrazine on swimming behavior of zebrafisch, *Brachydanio rerio*. **Water Research**, v.29, p.981-985, 1995.

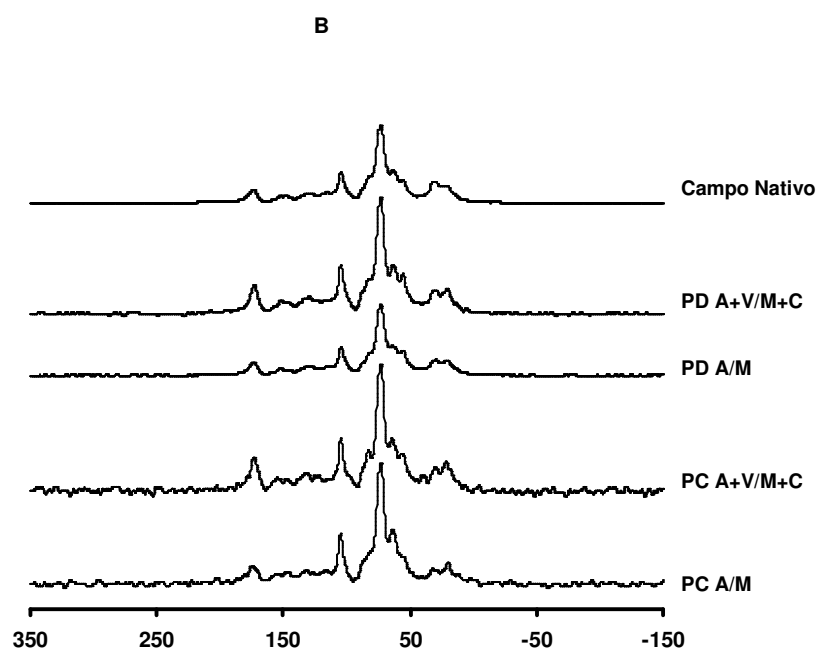
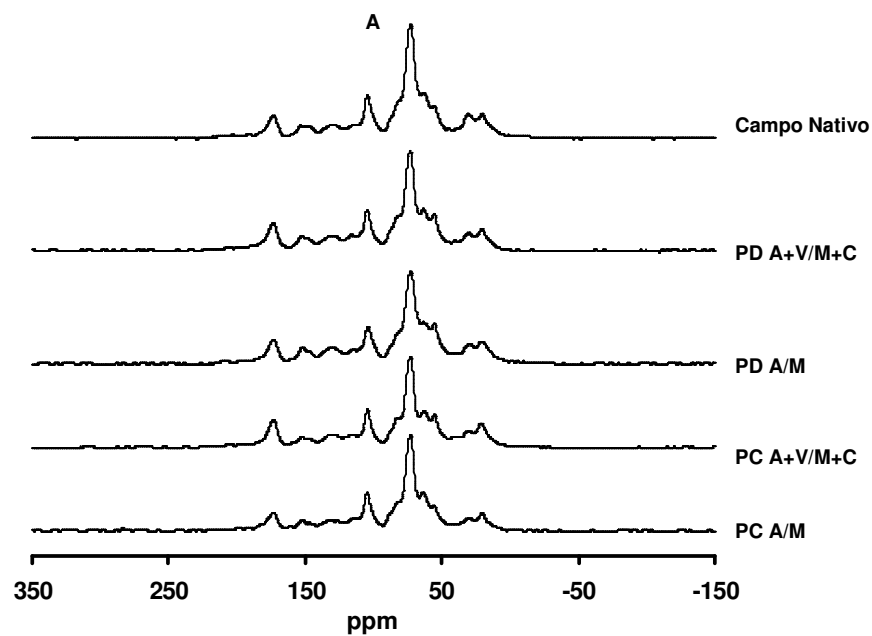
STEVENSON, F.J. O. Organic matter reactions involving herbicides in soil. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.1, n.4, p.333-343, 1972.

WATTEL-KOEKKOEK, E.J.W.; Van GENUCHTEN, P.P.L.; BUURMAN, P.; Van LAGEN, B. Amount and composition of clay-associated soil organic matter in a range of kaolinitic and smectitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.99, p.27-49, 2001.

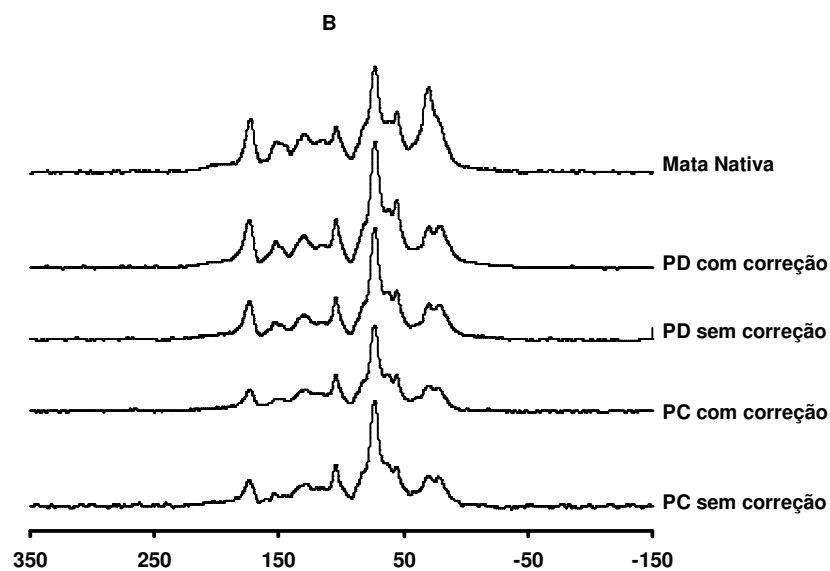
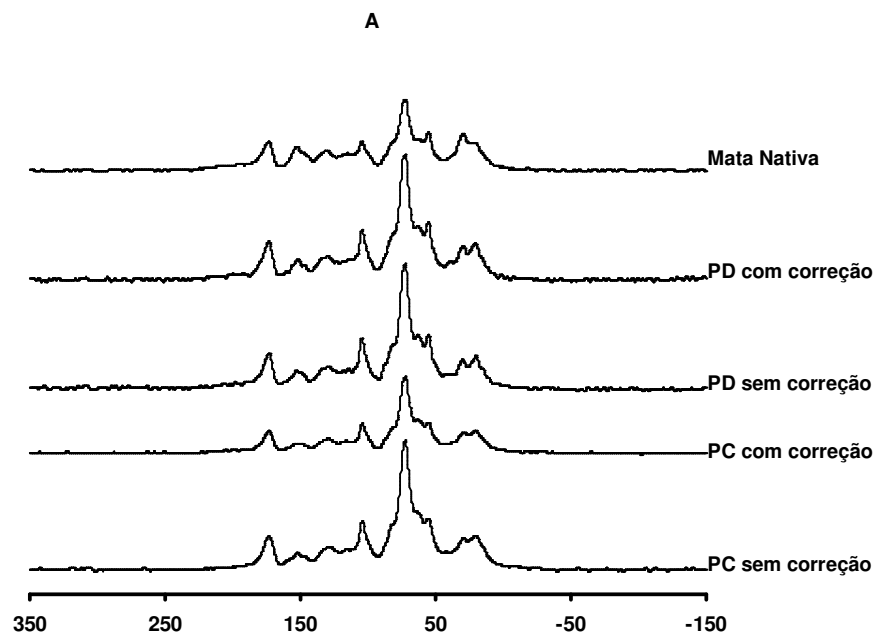
WELHOUSE, G.J.; BLEAM, W.F. Atrazine hydrogen-bonding potentials. **Environmental Science Technology**, Washington, v.27, p.494-500, 1993.

XING, B.; PIGNATELLO, J.J.; GIGLIOTTI, B. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. **Environmental Science Technology**, Washington, v.30, p.2432-2440, 1996.

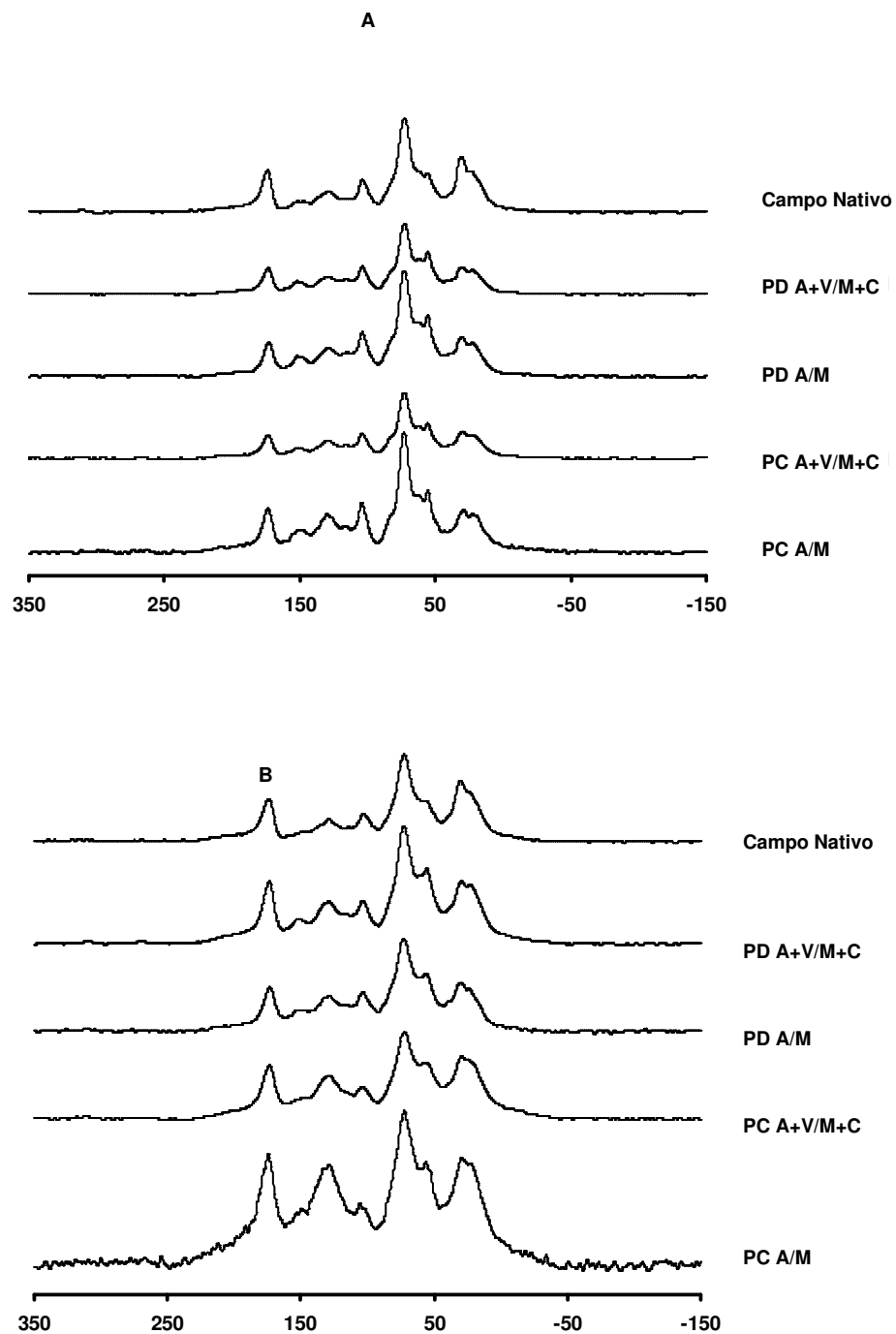
5 - APÊNDICES



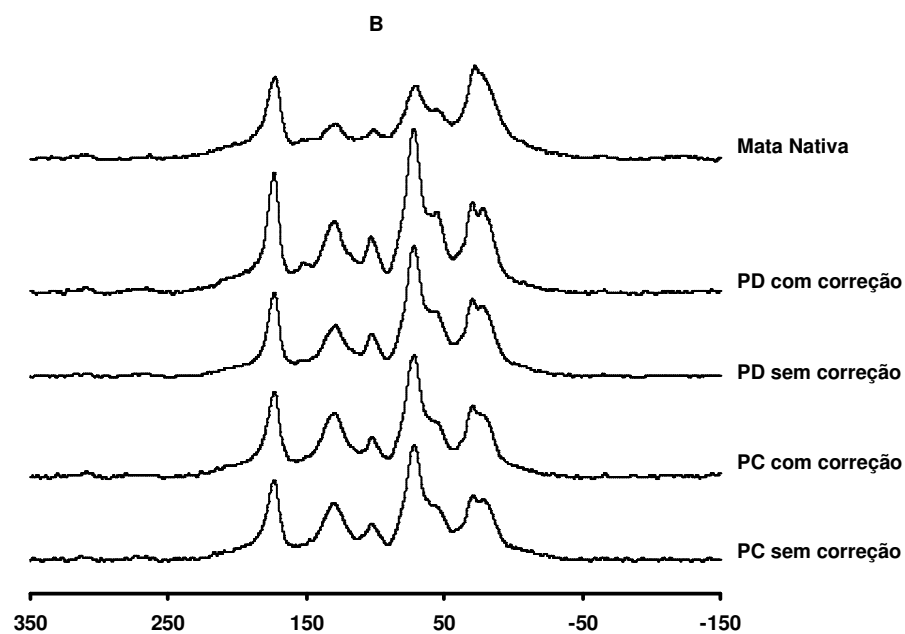
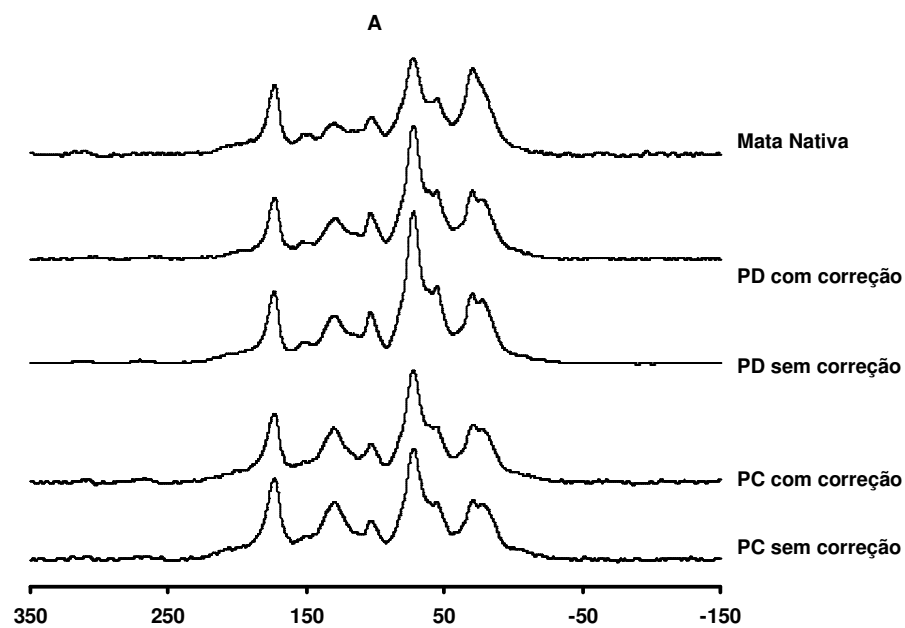
Apêndice 1 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração MOP I (A) e MOP II (B) de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.



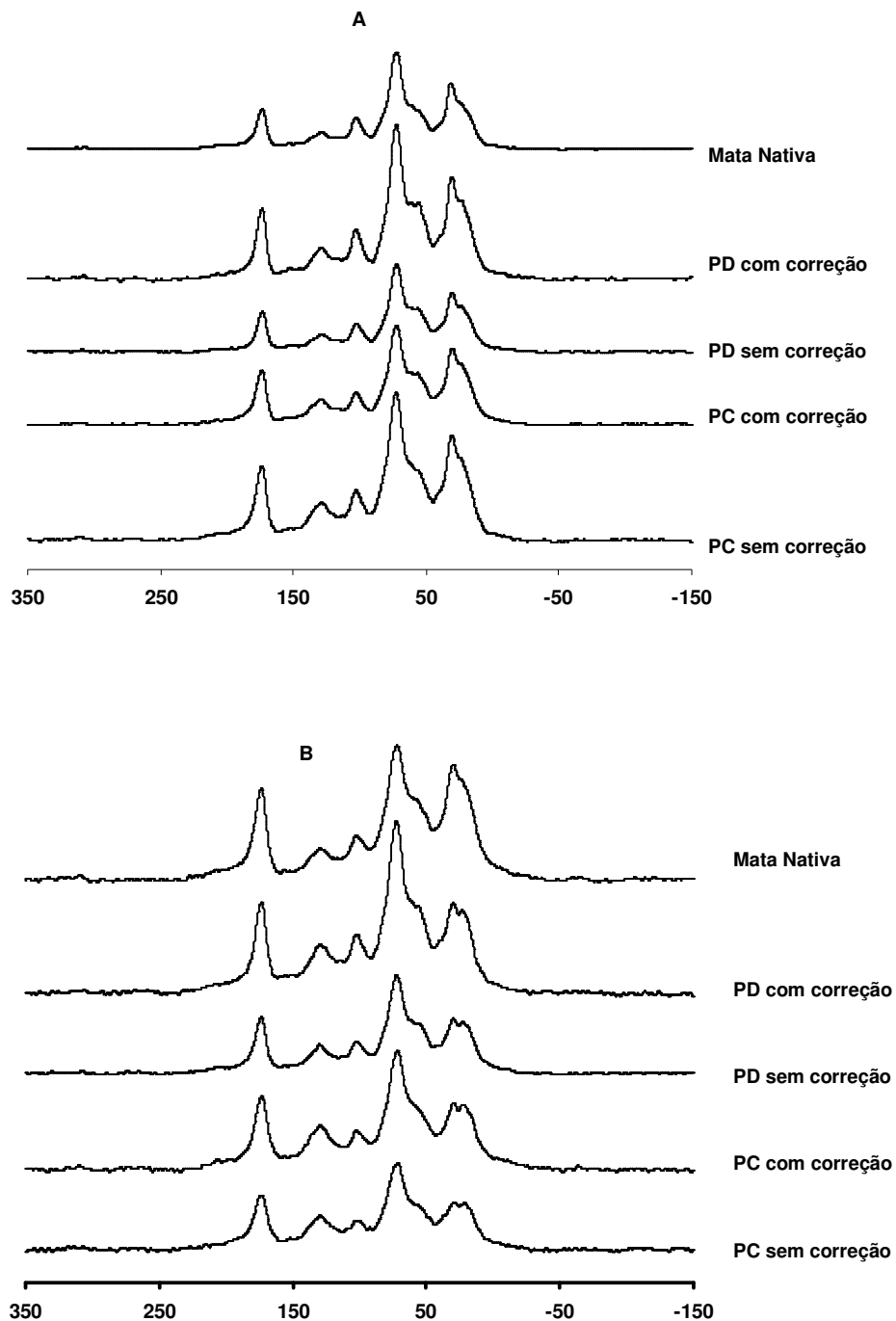
Apêndice 2 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração MOP I (A) e MOP II (B) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.



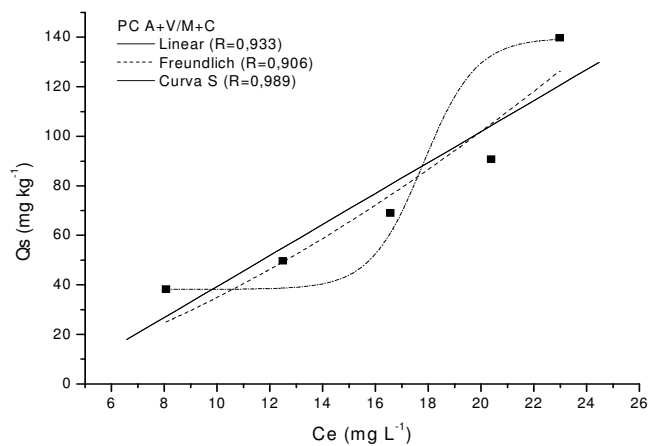
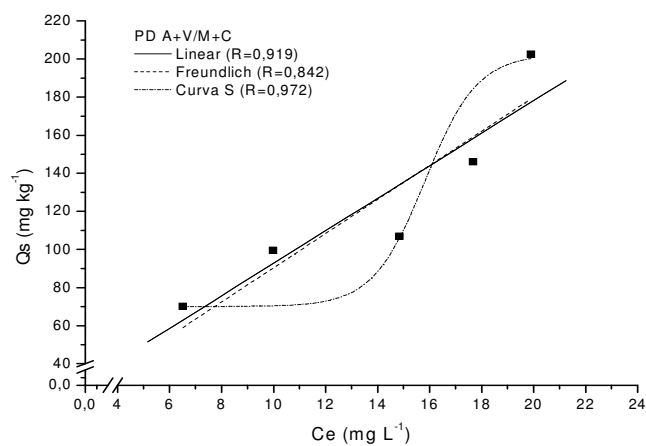
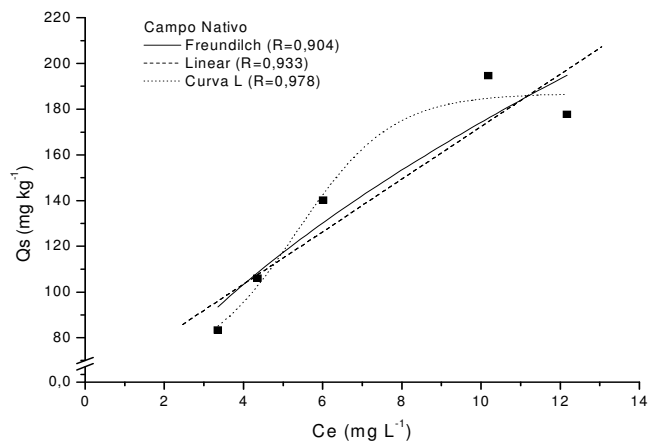
Apêndice 3 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.



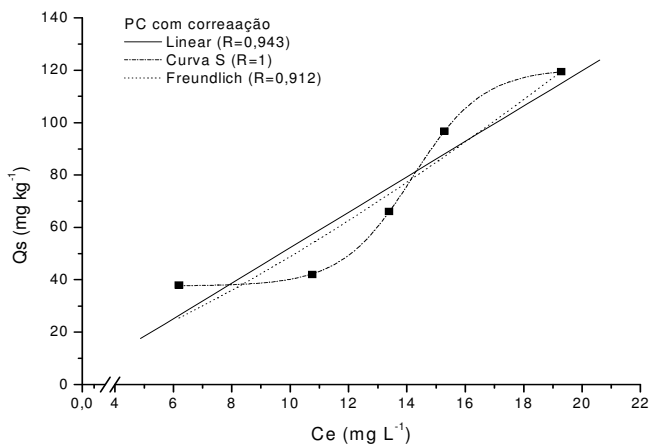
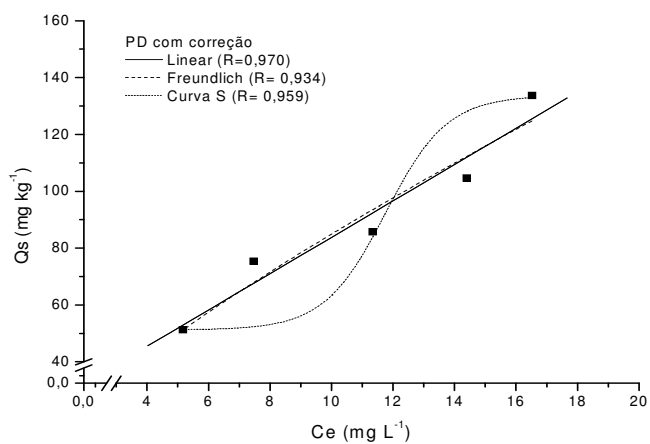
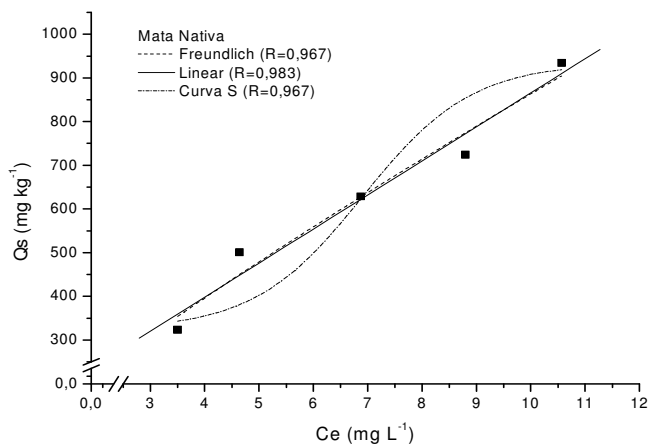
Apêndice 4 - Espectro de ¹³C RMN CP/MAS da fração silte grosso (A) e silte fino (B) de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.



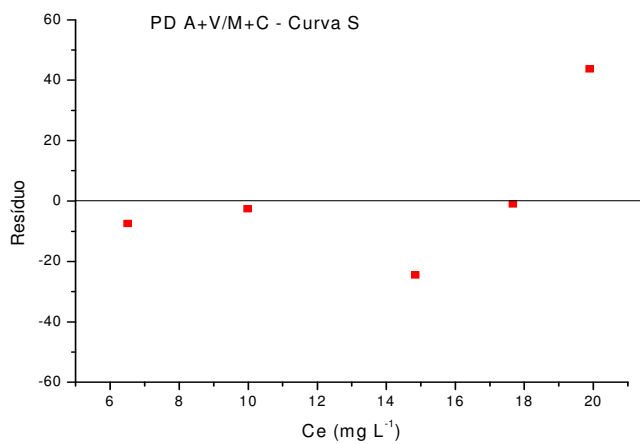
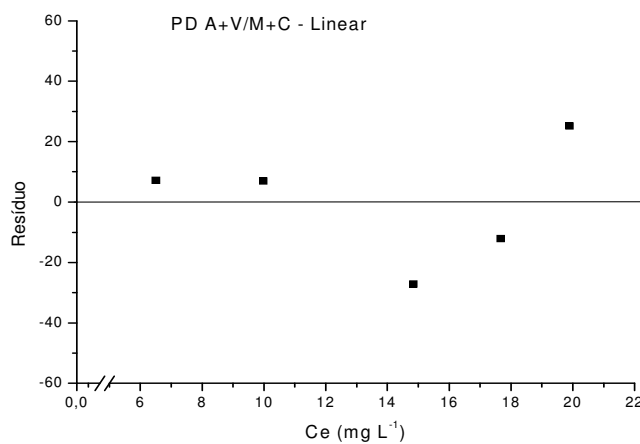
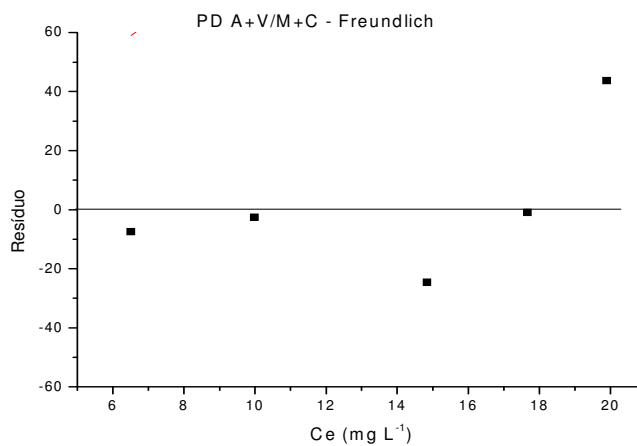
Apêndice 5 - Espectro de ^{13}C RMN CP/MAS da fração argila de um Argissolo Vermelho (A) e de um Latossolo Bruno (B) sob diferentes sistemas de manejos e sob vegetação nativa.



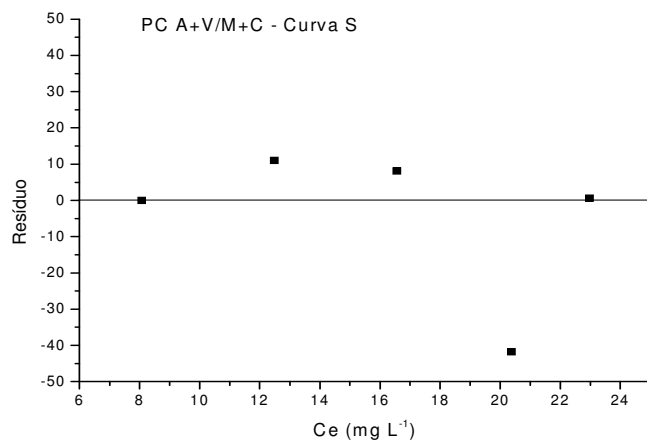
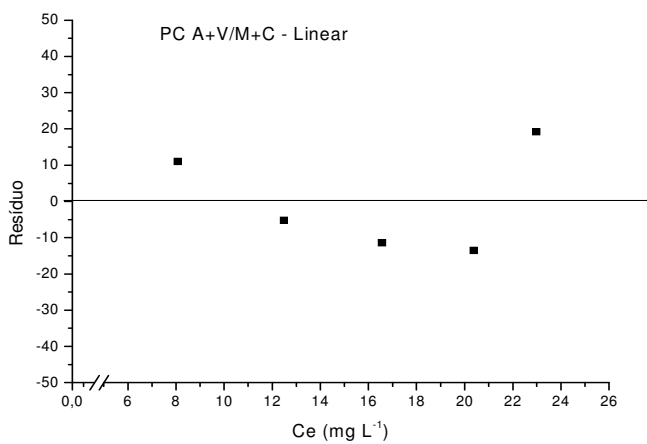
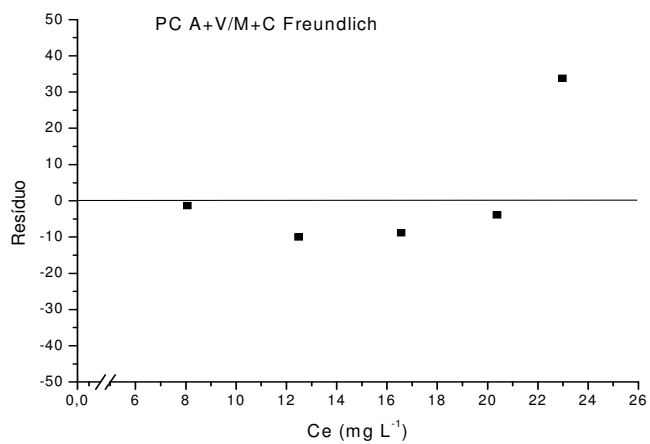
Apêndice 6 – Ajustes dos modelos de Freundlich, linear e de Boltzmann aos dados experimentais da isotermas de sorção de atrazina em amostras de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.



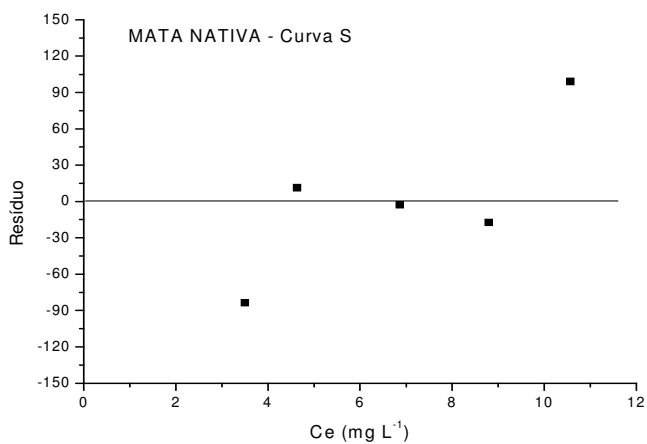
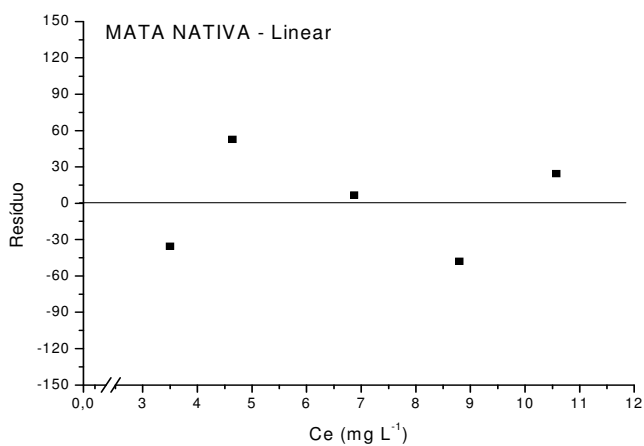
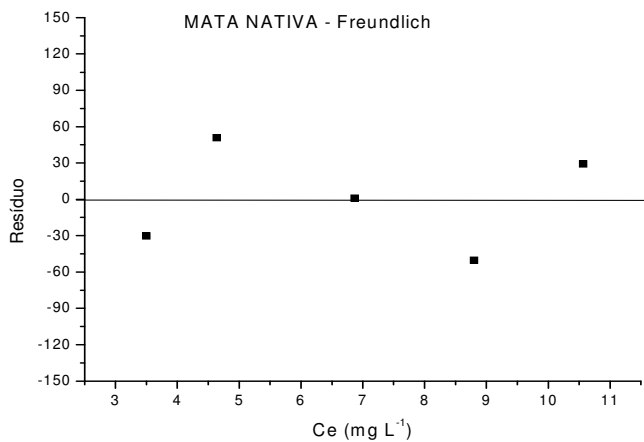
Apêndice 7 - Ajustes dos modelos de Freundlich, linear e de Boltzmann aos dados experimentais da isotermas de sorção de atrazina em amostras de um Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa.



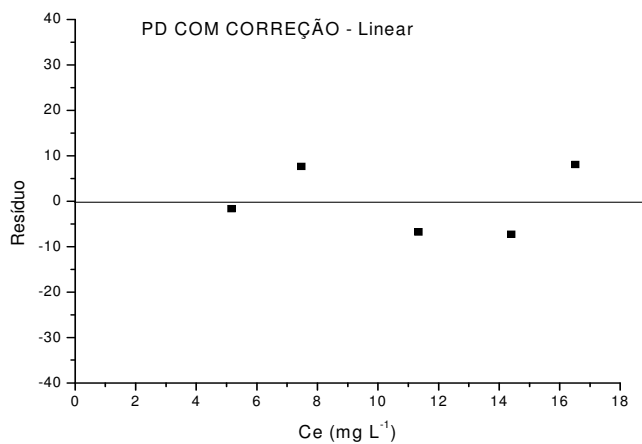
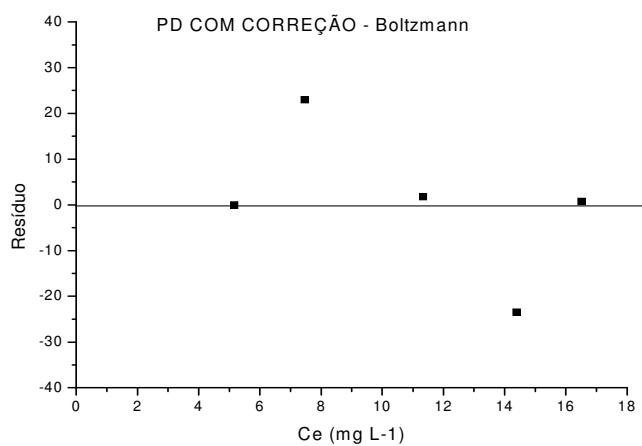
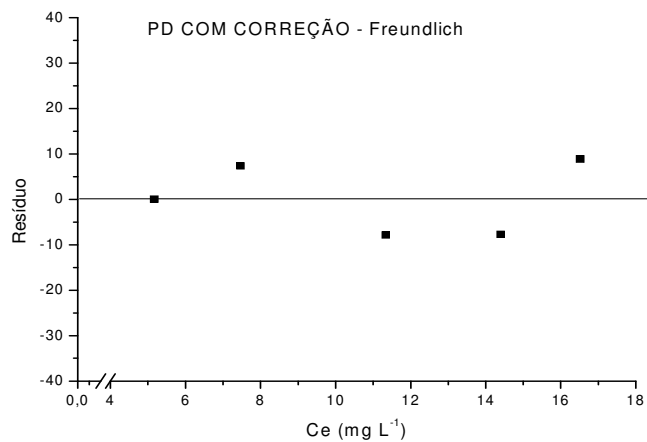
Apêndice 8 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



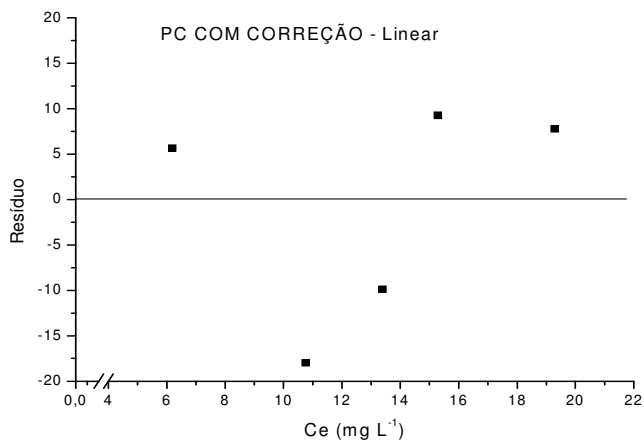
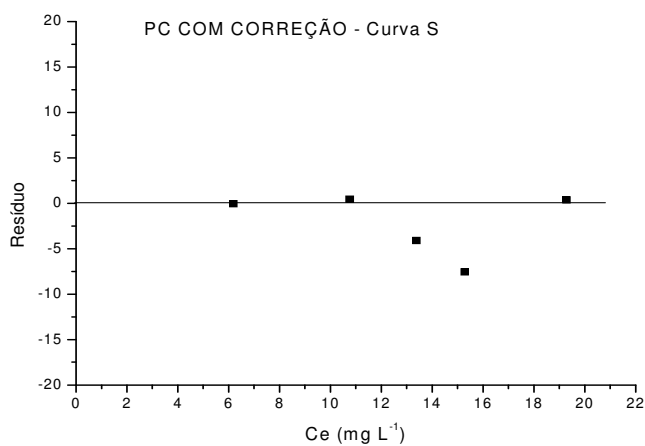
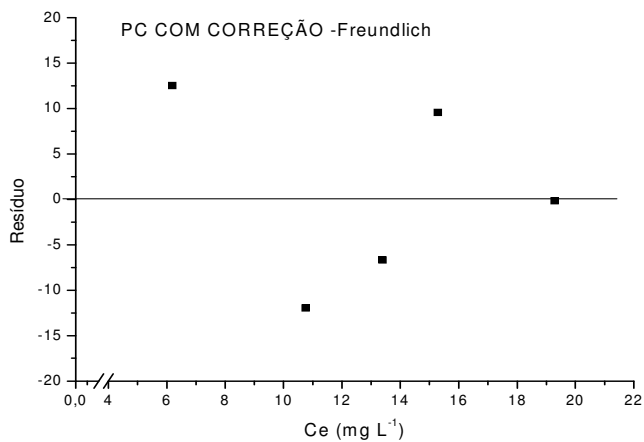
Apêndice 9 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



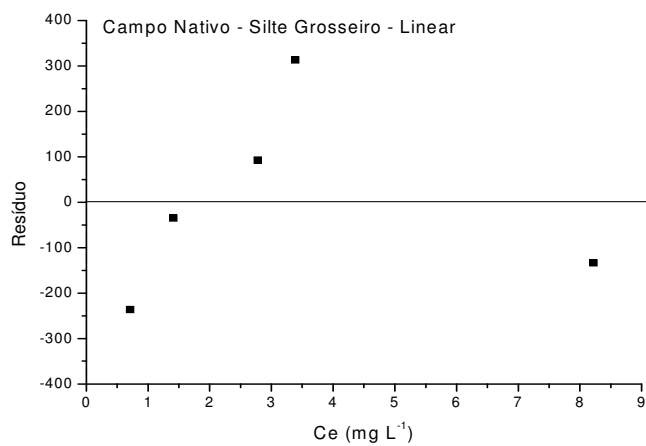
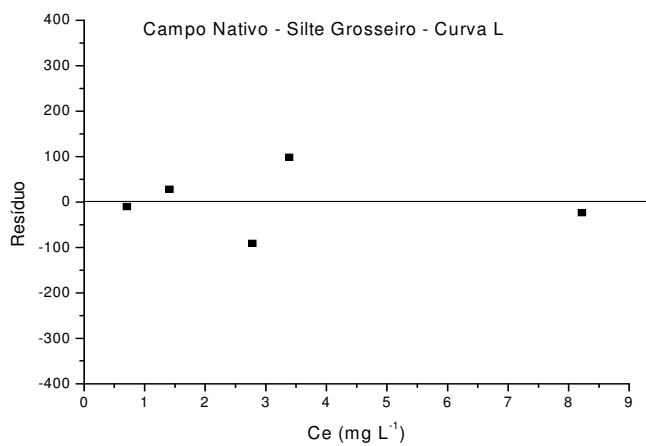
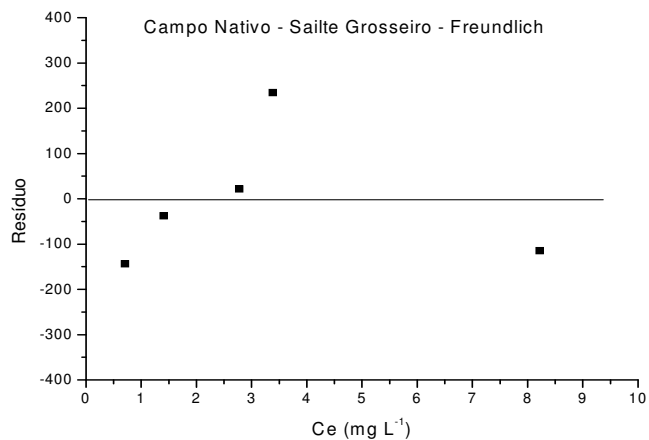
Apêndice 10 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.



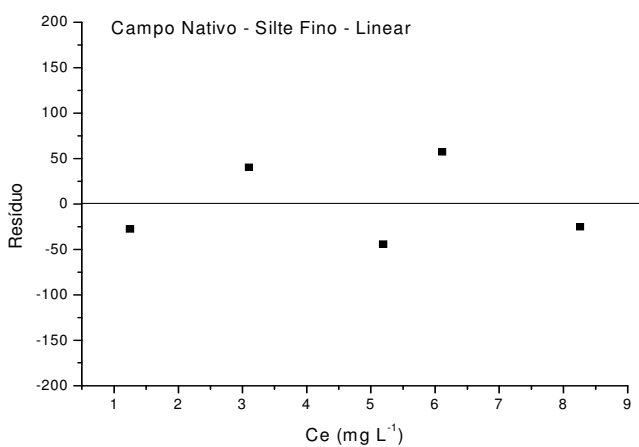
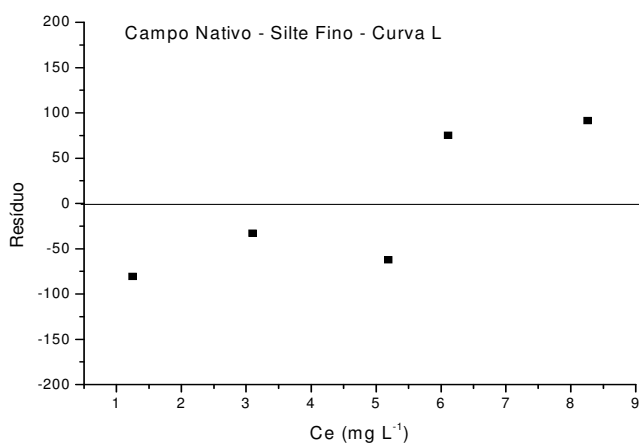
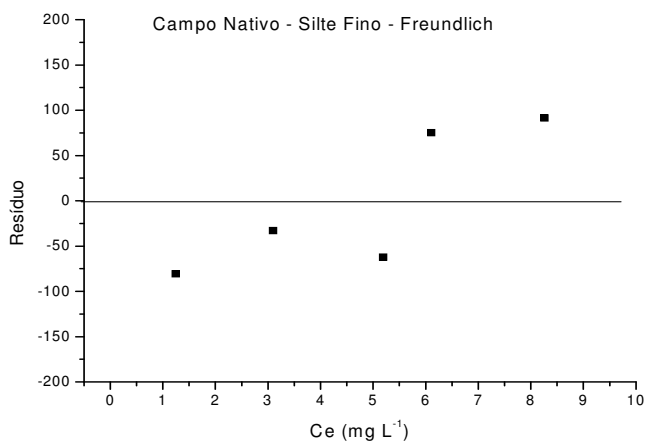
Apêndice 11 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.



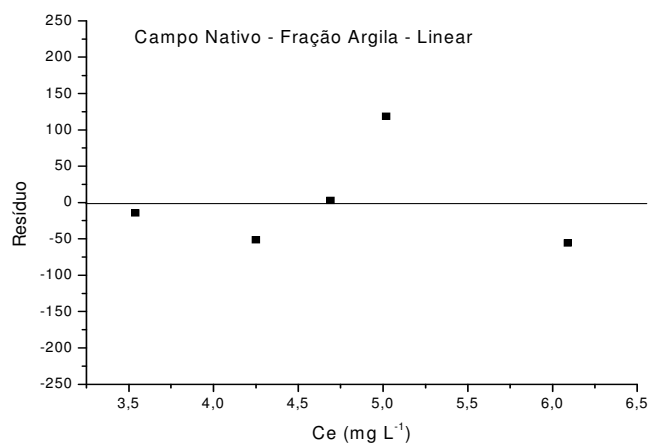
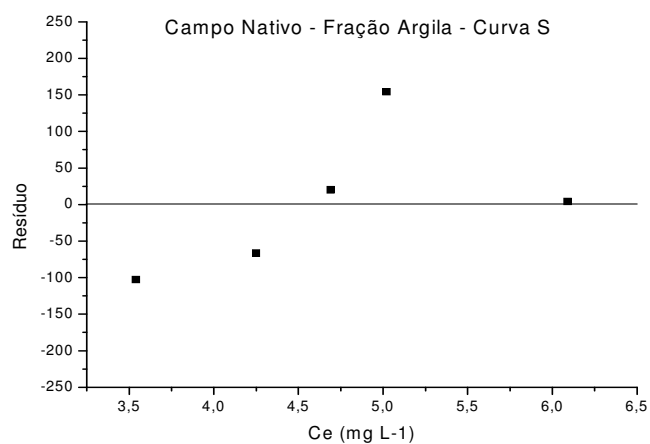
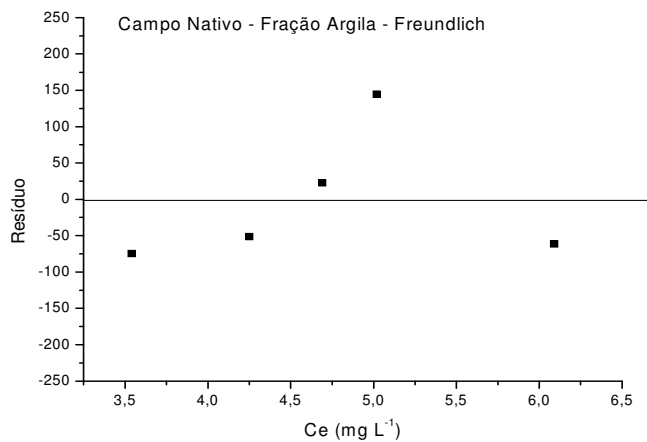
Apêndice 12 – Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina em amostra do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.



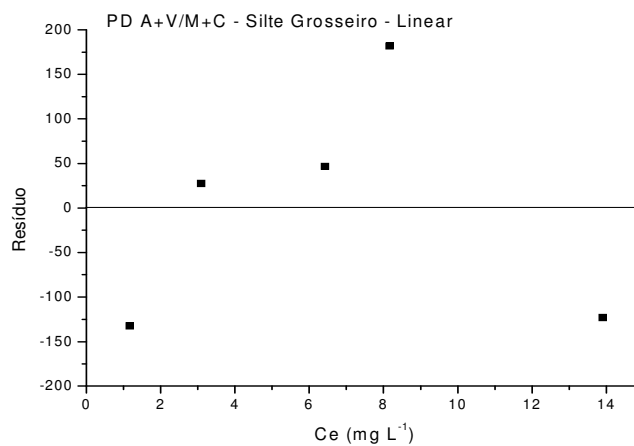
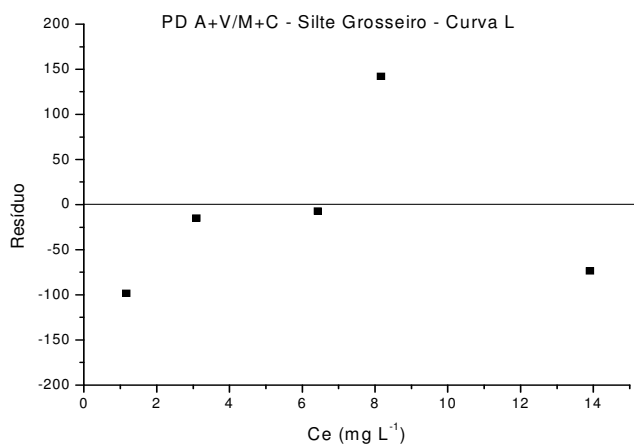
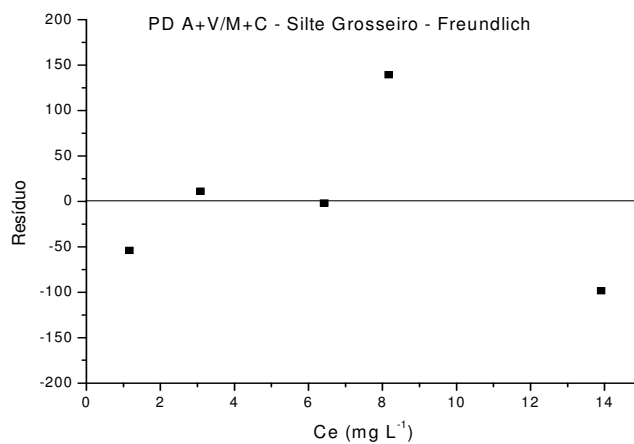
Apêndice 13 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho.



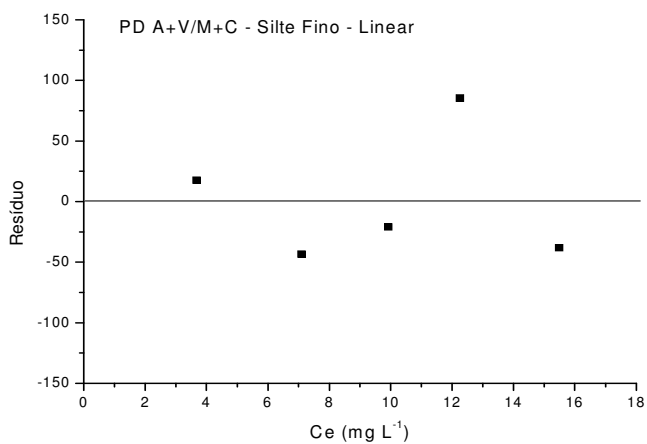
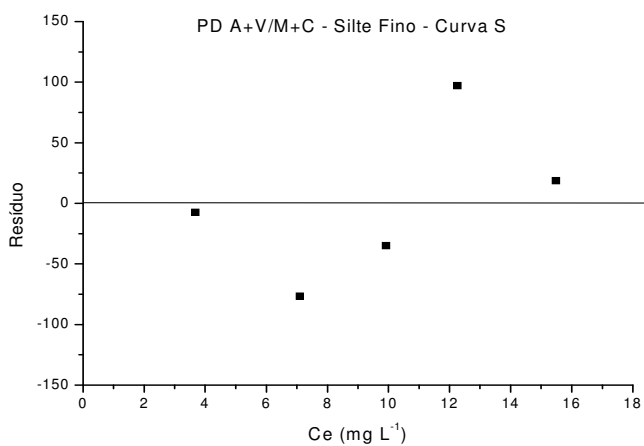
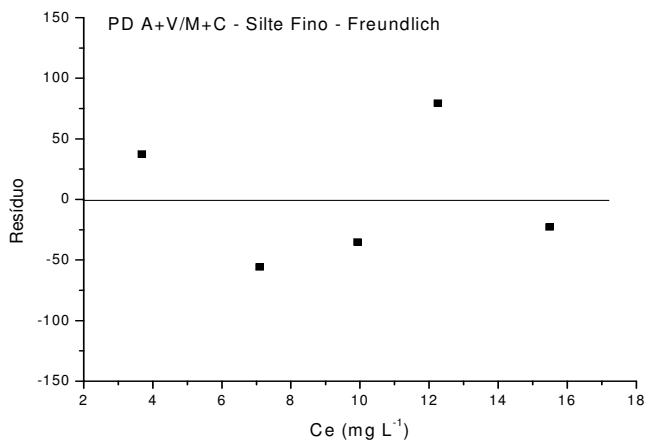
Apêndice 14 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho.



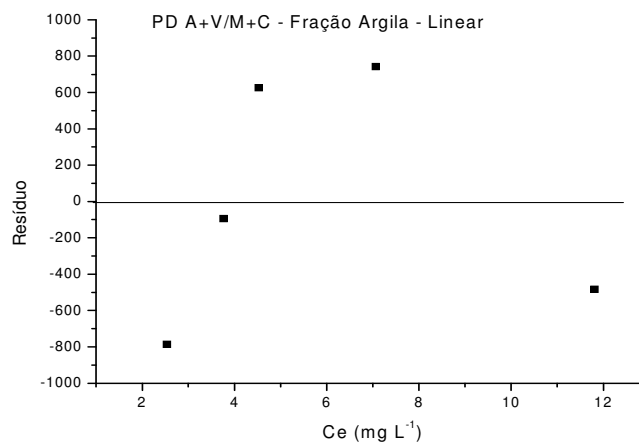
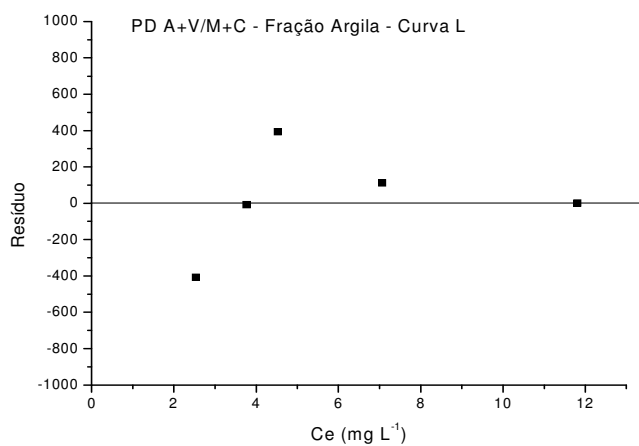
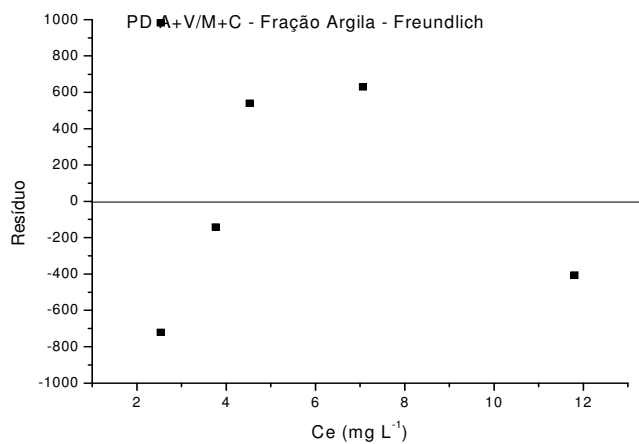
Apêndice 15 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila da amostra sob campo nativo do Argissolo Vermelho.



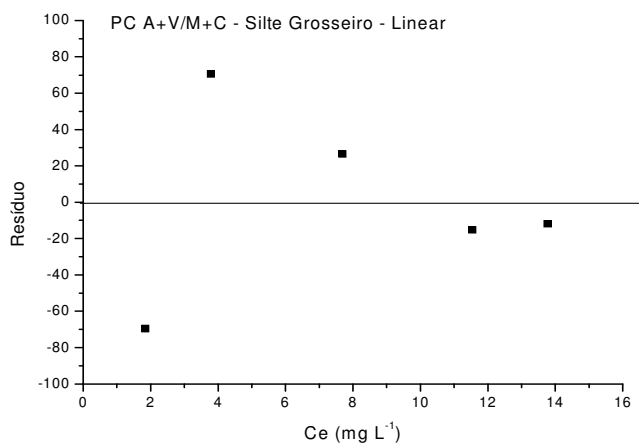
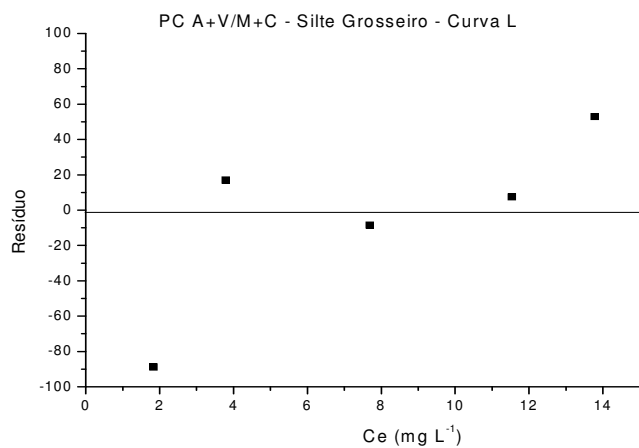
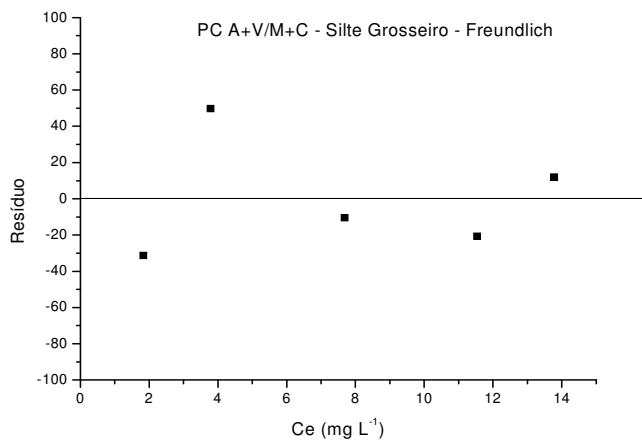
Apêndice 16 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



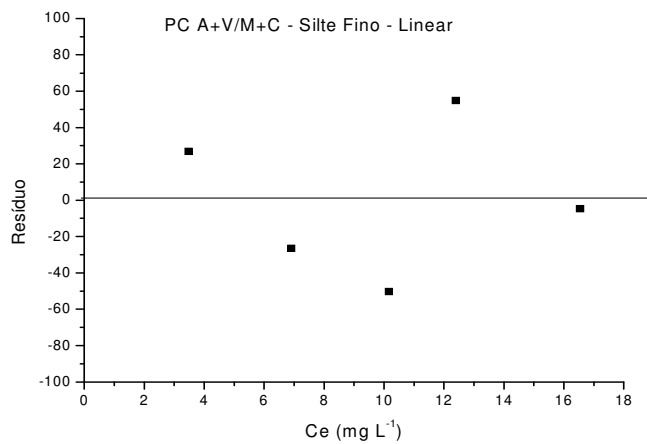
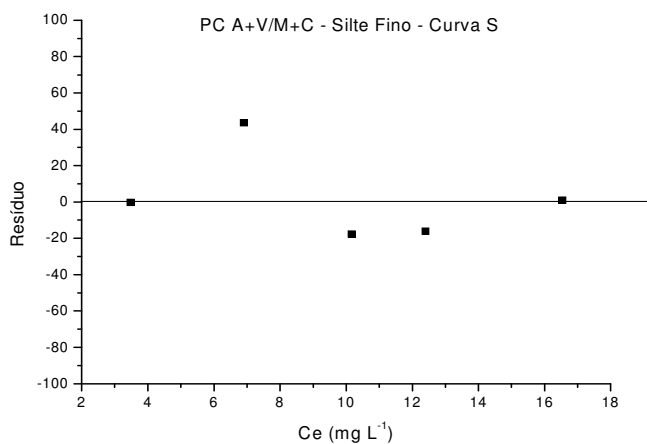
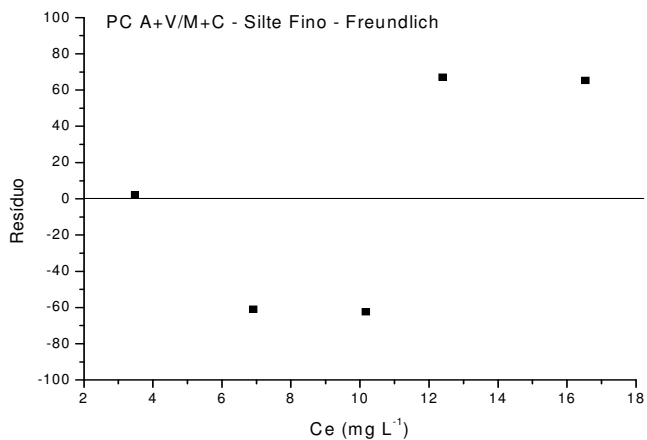
Apêndice 17 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



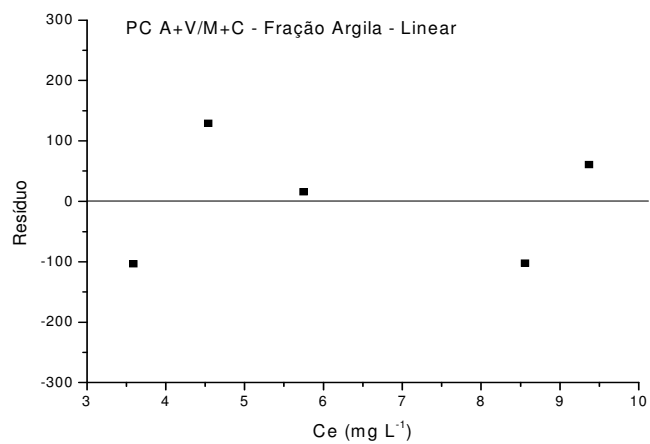
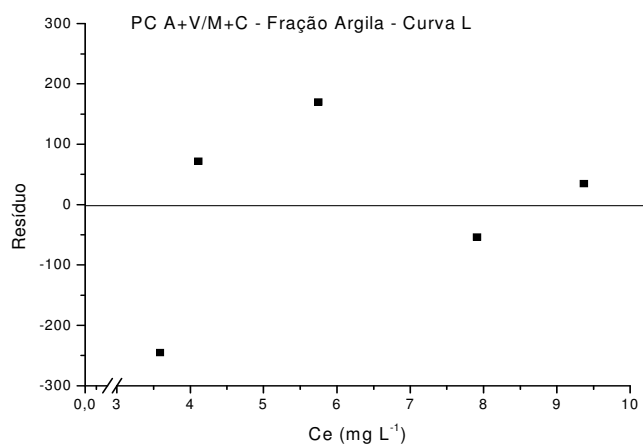
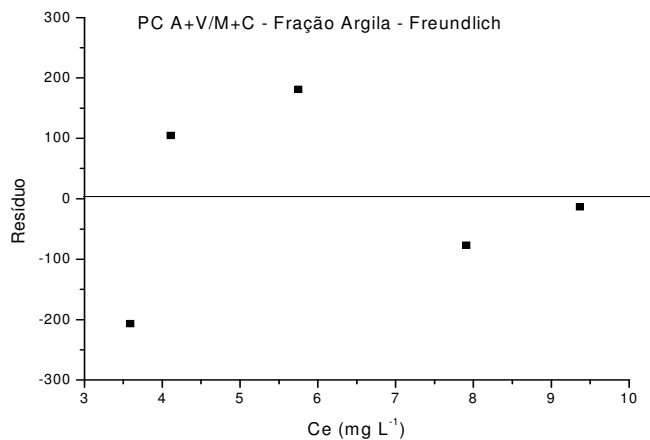
Apêndice 18 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PD A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



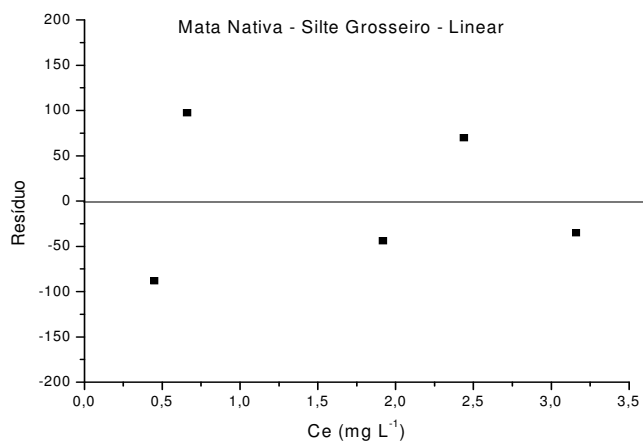
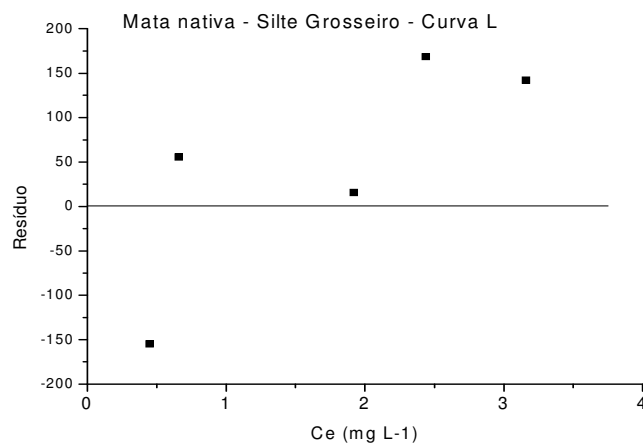
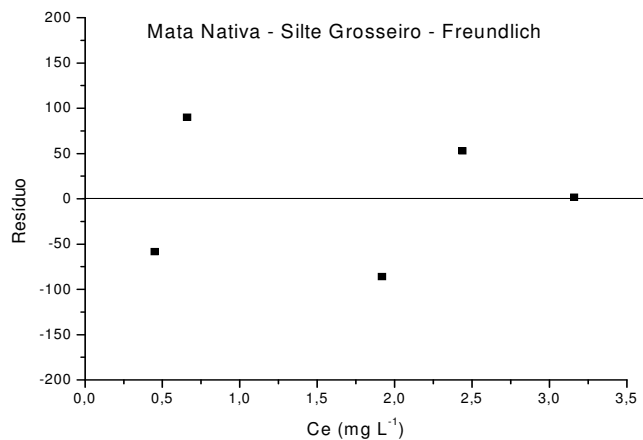
Apêndice 19 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



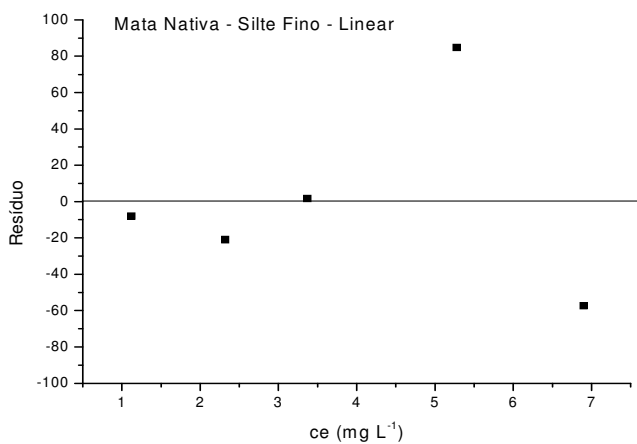
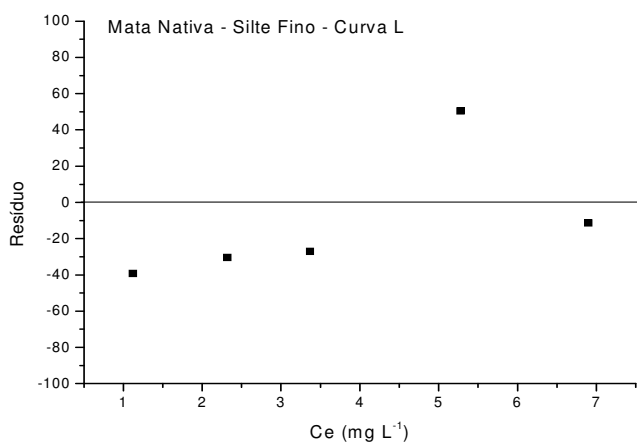
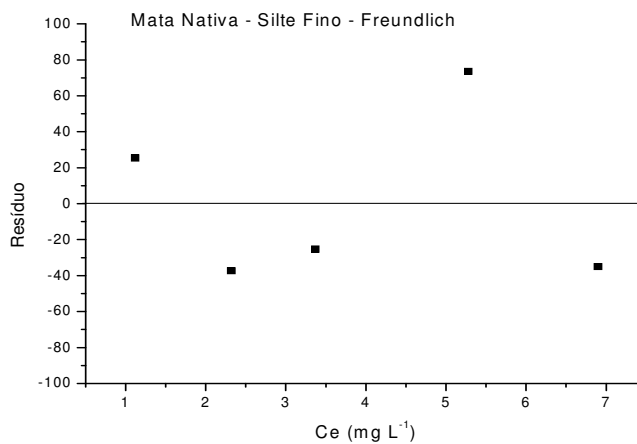
Apêndice 20 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



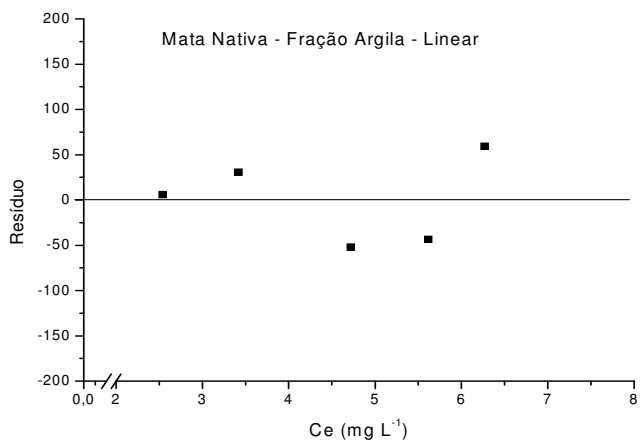
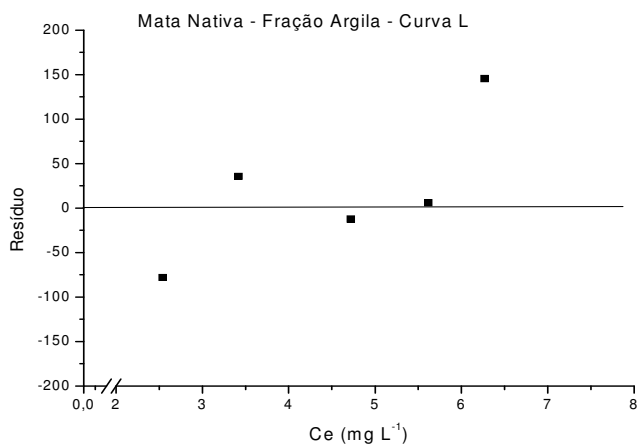
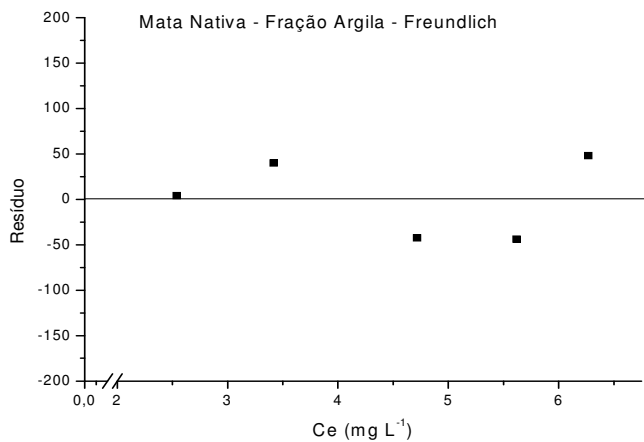
Apêndice 21 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PC A+V/M+C do Argissolo Vermelho.



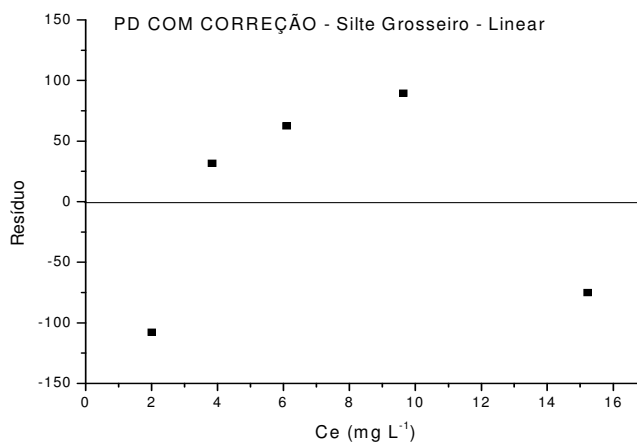
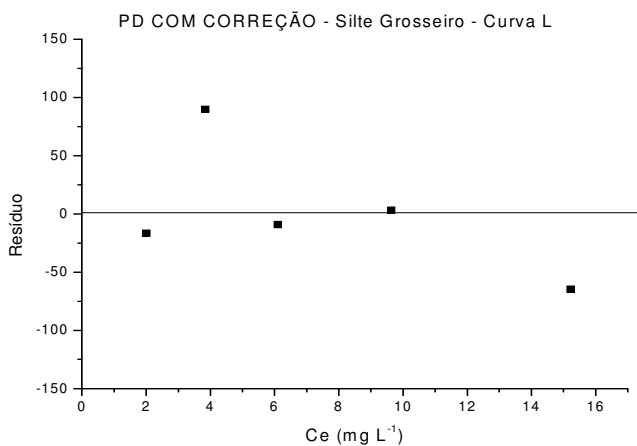
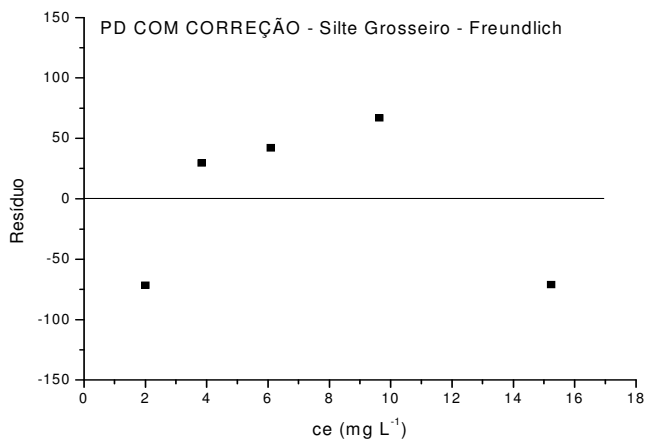
Apêndice 22 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.



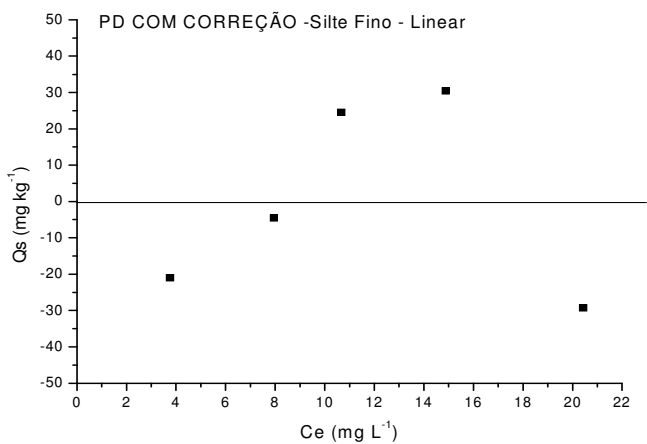
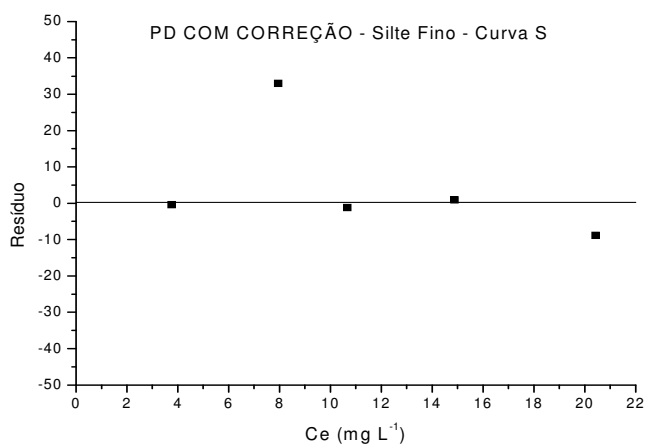
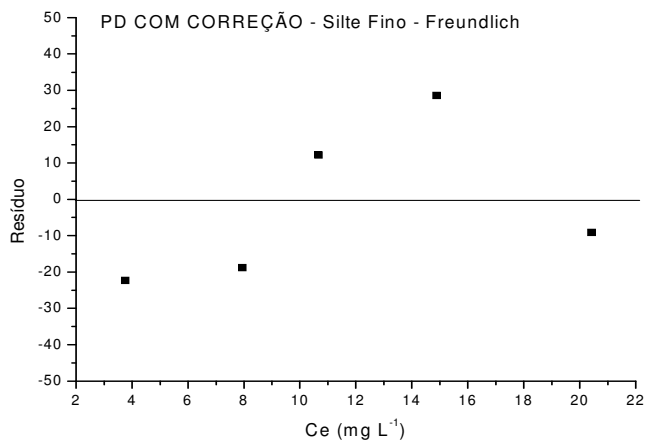
Apêndice 23 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.



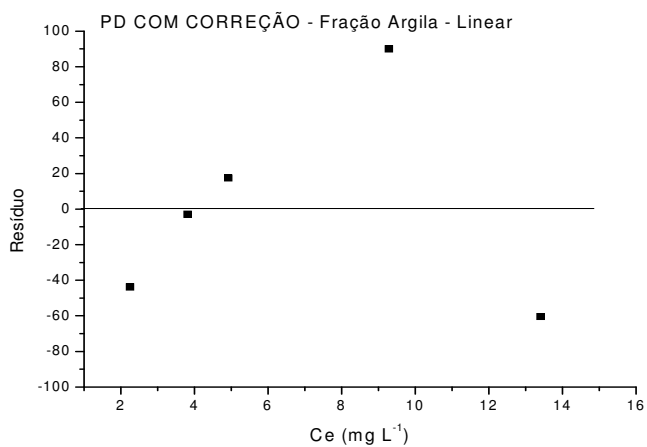
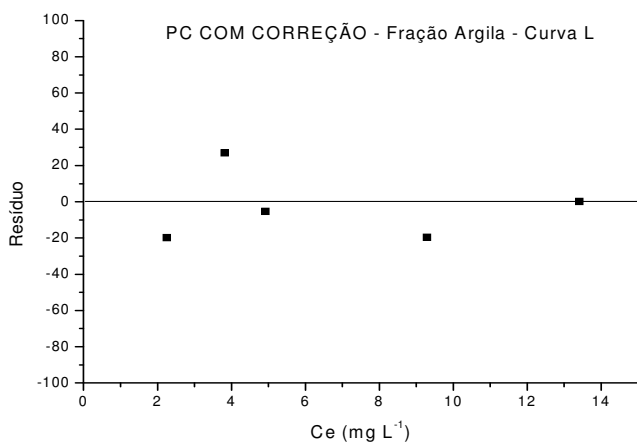
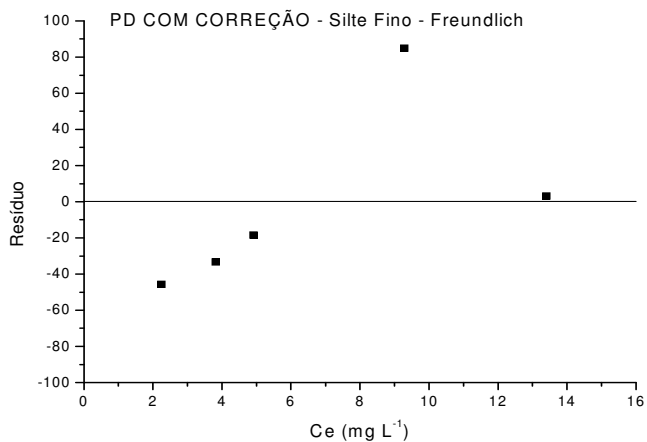
Apêndice 24 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila da amostra sob mata nativa do Latossolo Bruno.



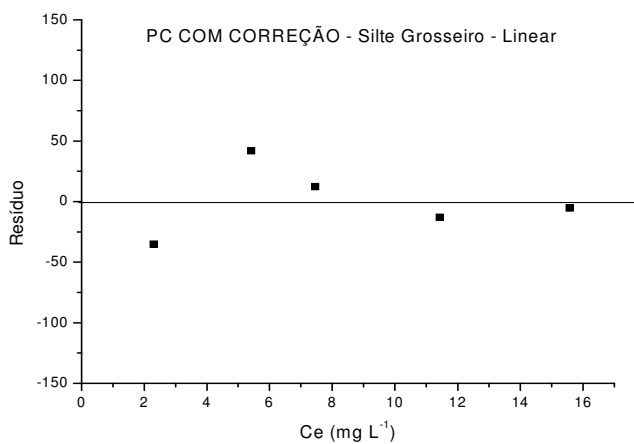
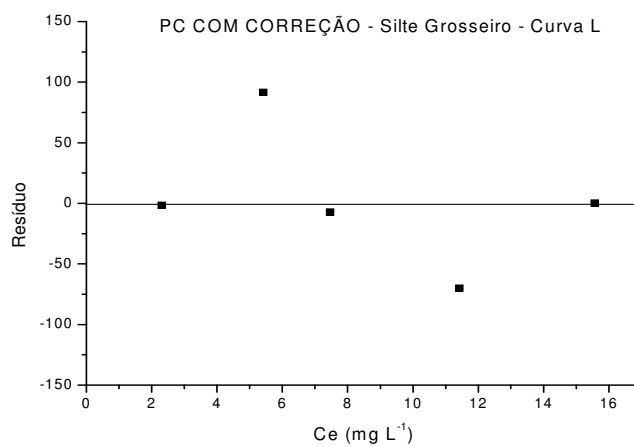
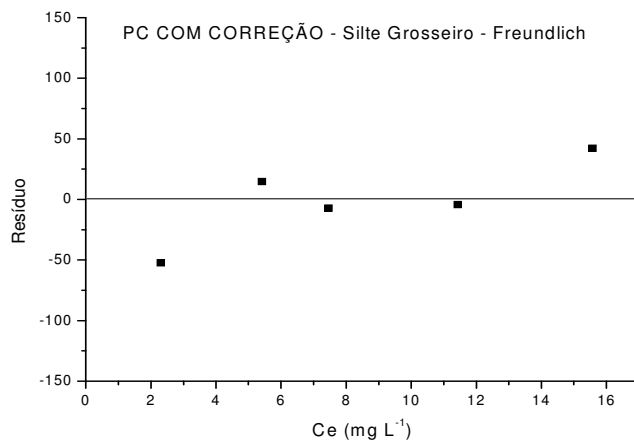
Apêndice 25 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.



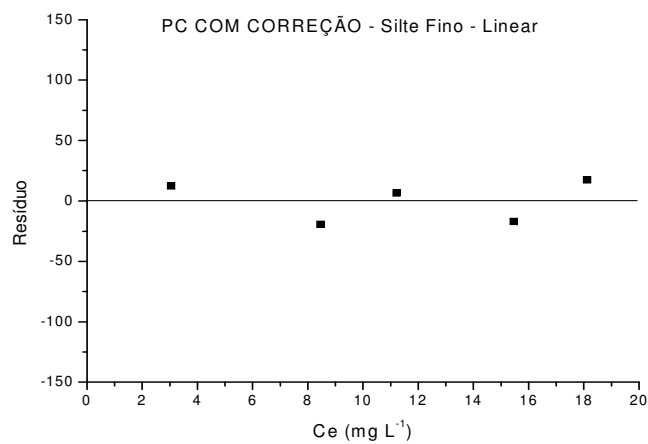
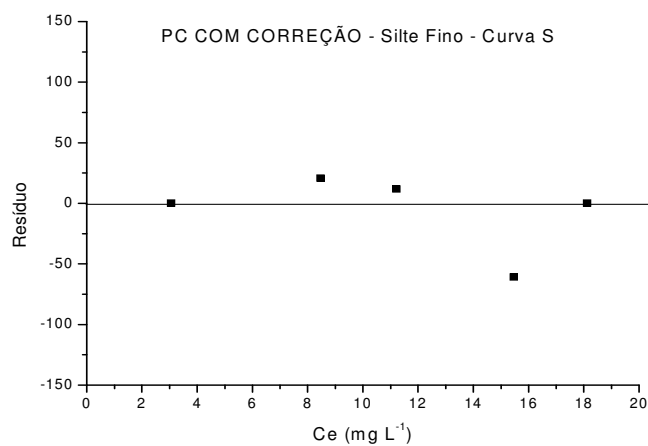
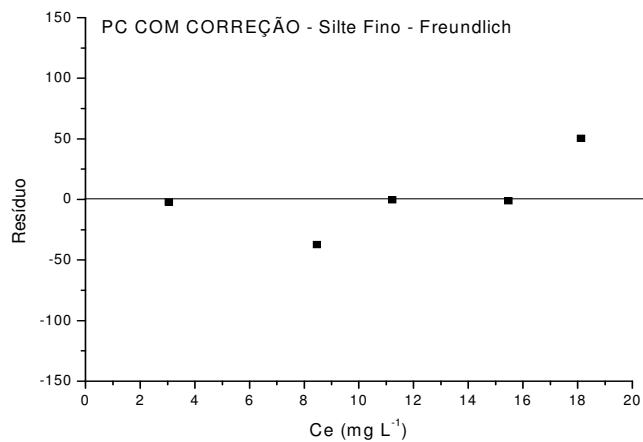
Apêndice 26 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.



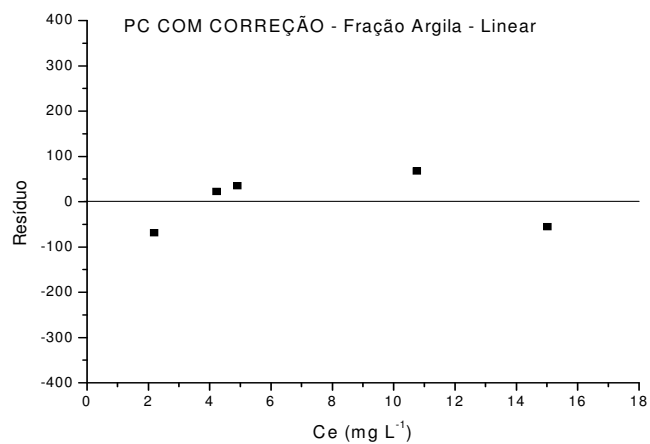
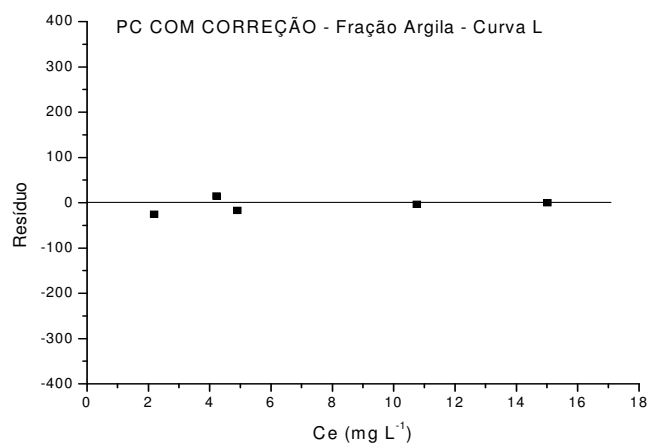
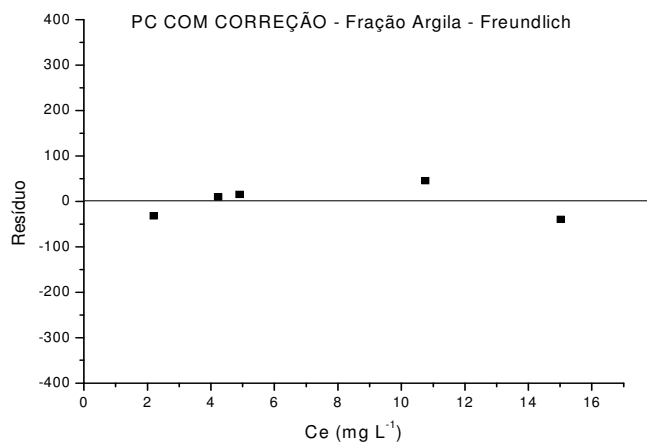
Apêndice 27 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PD com correção do Latossolo Bruno.



Apêndice 28 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte grosso do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.



Apêndice 29 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração silte fino do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.



Apêndice 30 - Gráfico de dispersão de resíduos (GRES) de modelos de isotermas de sorção de atrazina na fração argila do tratamento PC com correção do Latossolo Bruno.

BIOGRAFIA

CLODOALDO ALCINO ANDRADE DOS SANTOS, filho de Teotônio Brasil dos Santos e Maria Andrade dos Santos, nasceu em Santarém-PA, em 15 de junho de 1972.

No ano de 1991, iniciou o curso de Técnico em Agropecuária na Escola Agrotécnica Federal de Castanhal (PA), concluindo-o em novembro de 1993.

Em março de 1994, iniciou o curso de Agronomia na Faculdade de Ciências Agrárias do Pará-FCAP, atual Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA). Durante o curso, foi bolsista de iniciação científica do CNPq até a conclusão, em março de 1999.

No mês de abril do mesmo ano, iniciou o curso de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa-UFV, submetendo-se à defesa de tese em março de 2001.

Em março de 2001, iniciou o curso de Doutorado em Ciência do Solo do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). No período de 11/02 à 07/2003 realizou um doutorado sanduíche na Universidade Técnica de Munique - Freising-Weihestephan/Alemanha. Concluiu o curso de Doutorado em Ciência do Solo em março de 2005.