

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

**ORIGEM E RETENÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS  
SOB SISTEMAS DE PRODUÇÃO FLORESTAL NO SUL DO  
BRASIL**

**Graciele Sarante Santana  
(TESE)**

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

**ORIGEM E RETENÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS  
SOB SISTEMAS DE PRODUÇÃO FLORESTAL NO SUL DO  
BRASIL**

GRACIELE SARANTE SANTANA  
Engenheira Agrônoma (UNESP)

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

Porto Alegre (RS) Brasil  
Março de 2014

GRACIELE SARANTE SANTANA  
Engenheira Agrônoma (UNESP)  
Mestre em Ciência do Solo (UFRGS)

**TESE**

Submetida como parte dos requisitos  
para a obtenção do Grau de

**DOUTORA 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

Aprovada em:  
Pela Banca Examinadora

Homologada em:  
por

DEBORAH PINHEIRO DICK  
Professora Orientadora  
PPG-Ciência do Solo/UFRGS

ALBERTO VASCONCELLOS  
INDA JUNIOR  
Coordenador do Programa de  
Pós-Graduação em Ciência do  
Solo

CIMÉLIO BAYER  
PPG-Ciência do Solo/UFRGS

CRISTIANE PEREIRA DE ASSIS  
Embrapa Informação Tecnológica

PEDRO ALBERTO SELBACH  
Diretor da Faculdade de  
Agronomia

JEFERSON DIECKOW  
PPG-Ciência do Solo/UFPR

**Agradeço,**

*A Deus, pela graça da vida e por estar ao meu lado nos momentos alegres e nas dificuldades, e por sempre iluminar meus caminhos....*

**Dedico,**

*Aos meus pais, Heber e Iria e a minha tia Esdra, por todo amor, incentivo, paciência, dedicação, por sempre me apoiarem nas difíceis decisões. Amo muito vocês!*

**Ofereço,**

*A minha irmã, Gisele por todo apoio, força, incentivo, carinho e amizade!*

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de estudo e à Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior - CAPES pela concessão da bolsa de doutorado sanduíche.

À empresa CMPC – Celulose Riograndense, e em especial ao Elias Frank pela disponibilização das áreas para a realização do trabalho e ao Renato Didio pela ajuda e apoio na coleta das amostras de solo.

À professora Dr<sup>a</sup>. Deborah Pinheiro Dick por ter me acolhido com carinho, pela excelente orientação, dedicação, confiança, apoio, constante incentivo e grande amizade ao longo dos últimos seis anos.

Ao professor Dr. Cimélio Bayer pelo apoio, incentivo, ensinamentos e amizade.

Aos professores Cimélio Bayer e Jeferson Dieckow e a doutora Cristiane Pereira de Assis pela participação na banca examinadora deste trabalho.

A todos os professores que participaram da minha formação ao longo da minha trajetória acadêmica pelos ensinamentos e dedicação.

Ao IRNAS/CSIC pela disponibilização do centro durante o período em que estive em Sevilha. Em especial à professora Dra. Heike Knicker pela atenção, dedicação e apoio. Também agradeço ao professor Dr. Francisco Javier Gonzalez-Vila e ao Dr. José Antonio Gonzalez-Perez pela atenção e suporte técnico-científico. À Trinita Verdejo pelo apoio técnico e excelente convívio. À todos vocês o meu eterno agradecimento pelos maravilhosos momentos vividos em Sevilha!

Ao secretário Jader Ribeiro Amaro pelo carinho, apoio, excelente trabalho e ajuda constante.

Ao técnico Luís Antonio da Silveira pela ajuda na parte das determinações analíticas, e agradeço também pelos excelentes momentos de convívio e por toda a amizade.

Ao Sr. José Ferreira da Silva, mais conhecido por Tio Zé, pelo carinho, dedicação e auxílio no desenvolvimento do trabalho.

Aos bolsistas de iniciação científica, Jeniffer da Silva Caldas e Vanessa dos Santos Silva pela ajuda em algumas etapas do trabalho.

Aos companheiros do laboratório K 104-B, pela confraternização diária, carinho e a amizade, em especial Ana Cristina Lüdtke, Anderson Leite, Arielli Nebenzahl, Daniel Hanke, Luisa Zimmer Morosino, Otávio Leal e Vicente Kraemer.

A todos os meus colegas do PPG Ciência do Solo pelos bons momentos vividos e amizade. Em especial, agradeço Bruna Winck, Carla Rosa, Catiline Schmitt, Cecília Sacramento, Daiane dos Santos, Douglas Adams Weiler, Eduardo Carniel, Estefânia Camargo, Fernando Vieiro, Genuir Denega, Janquieli Schirmann, Laisa Pimentel, Lucia Salvo, Renan Vieira, Ricardo Schenato, Tatiane Bagatini e Tiago Zschornack.

As minhas amigas Angélica Deus, Ana Cristina Lüdtke, Cecília Sacramento, Daniela Barbosa, Mariana Potes, Regilene de Souza, Rosane Martinazzo e Vanessa Martins, obrigada pelo excelente convívio, pelo ombro amigo nos momentos difíceis, pelos desabafos e conselhos, pelas ótimas gargalhadas independente da distância e por todo carinho e amizade.

À Dra. Cecília Sacramento dos Reis pela ajuda nas discussões e sugestões para o trabalho, amizade e carinho.

As minhas amigas Maria Lopez, Marta Velasco, Marina Paneque, Natalia Rodriguez, Paloma Cubero pelo acolhimento e grande amizade e ao meu colega Rungroch Sungthong Suwattanakul pelo bom convívio durante o período que estive em Sevilha.

Ao David Vonberg pelo amor, carinho e principalmente pela paciência e compreensão no final do meu doutorado.

Agradeço a minha família, pelo amor incondicional e incentivo, e mesmo a distância sempre estiveram ao meu lado.

Agradeço a todos os meus amigos, que sempre me apoiaram e ajudaram a enfrentar os desafios.

Agradeço ainda, a todos que participaram desta etapa da minha vida, meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

# ORIGEM E RETENÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS SOB SISTEMAS DE PRODUÇÃO FLORESTAL NO SUL DO BRASIL<sup>1/</sup>

AUTOR: Graciele Sarante Santana

ORIENTADORA: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Deborah Pinheiro Dick

**RESUMO:** Tendo em vista o aumento das áreas com florestas plantadas nos últimos anos e que a matéria orgânica do solo (MOS) é afetada diretamente pelos diferentes usos do solo, este trabalho teve como objetivo investigar a origem e retenção da matéria orgânica em solos subtropicais brasileiros sob sistemas de produção florestal. Para atingir esse objetivo, três estudos foram desenvolvidos. No estudo 1, as alterações das propriedades químicas do solo e a composição química da MOS foram investigadas em Cambissolos sob cultivo de *Acacia* e de *Eucalyptus* há 7 anos. O cultivo de *Acacia* favoreceu o aumento da saturação de alumínio e redução do pH,  $Ca^{+2}$  e  $Mg^{+2}$ , enquanto que no solo sob *Eucalyptus*, devido a aplicação de calcário, isso não foi observado. O teor de C do solo não foi alterado após o cultivo de *Acacia* e de *Eucalyptus*, porém o aumento de compostos derivados de polissacarídeos e o enriquecimento de  $C_{31}$  no solo sob *Acacia*, indica a entrada de material vegetal da serrapilheira da *Acacia*. No solo sob *Eucalyptus* não houve evidência de entrada de material da serrapilheira do *Eucalyptus*, no entanto, a presença de compostos mais degradados indicou alteração da composição da MOS após introdução do *Eucalyptus*. O estudo 2 foi realizado nas mesmas áreas do estudo 1, sendo determinado os estoques de C e N nos compartimentos físicos da MOS (FLL-fração leve livre, FLO-fração leve oclusa, e FP-fração pesada) e sua composição química molecular também foi investigada, em sub-camadas até 20 cm de profundidade. Alterações nos estoques de C e N das frações leves na camada de 0-5 cm foram observadas pelo aumento nos estoques de C das FLL e FLO na área sob *Eucalyptus* e a entrada de biomassa da serrapilheira do *Eucalyptus* foi detectada pela presença de biomarcador específico  $C_{29}$ , a qual não foi observada quando analisado o solo inteiro (Estudo I). Em consideração a área sob *Acacia*, redução dos estoques de C e N da FLO foi observado. No entanto, a presença de compostos derivados de polissacarídeos e a presença de biomarcador  $C_{31}$  da serrapilheira da *Acacia*, indicou entrada de biomassa da *Acacia* nas frações leves. O estudo 3 investigou a retenção de C e a contribuição do *Eucalyptus* para os compartimentos físicos da MOS cultivados há 22 anos em diferentes solos. No Argissolo o cultivo de *Eucalyptus* favoreceu o aumento do teor de C e N do solo e dos compartimentos físicos, enquanto que no Cambissolo e Neossolo o teor de C do solo não foi alterado e o teor de N diminuiu até 10 cm de profundidade. Em consideração aos compartimentos físicos, no Cambissolo houve uma redução do teor de C e N na fração silte até os 20 cm de profundidade enquanto que no Neossolo nenhuma alteração relevante foi observada. Apesar do comportamento distinto observado quanto aos teores de C e N no solo e nos compartimentos físicos em diferentes solos, a presença de biomarcadores específicos da serrapilheira do *Eucalyptus* foi observada nos compartimentos físicos em todos os solos sob cultivo de *Eucalyptus*.

---

<sup>1/</sup> 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 (131 p.) Março, 2014. Trabalho realizado com apoio financeiro do CNPq e CAPES.

# ORIGIN AND RETENTION OF SOIL ORGANIC MATTER IN FOREST SYSTEMS IN SOUTHERN BRAZIL <sup>2/</sup>

AUTHOR: Graciele Sarante Santana

ADVISER: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Deborah Pinheiro Dick

## ABSTRACT

Considering the increase of forest plantation areas in the last years and that the soil organic matter (SOM) is directly affected by soil uses, this work aimed at investigating the impact of forest systems on the content and chemical molecular composition of SOM in Brazilian subtropical soils. For this objective, three studies were conducted: i) In the first study, the alterations of the soil nutrients and the SOM composition were investigated in Cambisols under *Acacia* and *Eucalyptus* plantations in the last 7 years. The *Acacia* plantation lead to a reduction of the contents of exchangeable P, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> and a decrease of the soil pH until a depth of 40 cm, whereas under *Eucalyptus* plantation only the exchangeable K<sup>+</sup> content decreased. The carbon content of the soil was not changed after the *Acacia* and *Eucalyptus* plantation. An enrichment of polysaccharide-derived compounds in soil under *Acacia* plantation, together with the specific biomarker C<sub>31</sub>, might indicate an input of biomass from the new forest vegetation. At the *Eucalyptus* plantation site an increase of the proportion of degraded compounds on the SOM composition was observed. ii) The second study was conducted in the same areas as the first study and the C and N stocks of the soil and the physical compartments of the SOM (FLF - free light fraction, OLF - occluded light fraction and HF - heavy fraction) and its molecular chemical composition was investigated up to a depth 0 to 20 cm. An increase of the C stocks of the FLF and OLF in the *Eucalyptus* plantation area at 0-5 cm depth was observed, what was explained by the input of biomass from *Eucalyptus* litter, indicated by the presence of the specific biomarker C<sub>29</sub>. For the *Acacia* plantation, the stocks of C and N of the OLF decreased. However, the presence of polysaccharides-derived compounds and the specific biomarker C<sub>31</sub> from *Acacia* litter, showed an input of *Acacia* biomass in the light fractions. iii) In the third study, we investigated the retention of C and the contribution of the *Eucalyptus* to physical compartments of SOM in soils under *Eucalyptus* plantation after 22 years. In the Acrisol, *Eucalyptus* plantation promoted an increase of C and N contents of the soil and physical compartments, while in the Cambisol and Inceptisol the C content of the soil did not change, whereas the N content decreased up to 10 cm depth. In the silt fraction up to 20 cm depth, C and N contents of the Cambisol decreased, while no significant change was observed in the Inceptisol. Despite the differing behavior observed for the C and N contents of the physical compartments in different soils, specific biomarkers from *Eucalyptus* litter were present in all physical compartments in all soils under *Eucalyptus* plantation.

---

<sup>2/</sup> Thesis in Soil Science. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (131 p.) March, 2014. Research supported by CNPq and CAPES.



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
<b>2. CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. Origem e expansão da produção de <i>Acacia</i> e <i>Eucalyptus</i> .....	3
2.2. Matéria orgânica do solo e seus compartimentos físicos .....	4
2.3. Efeito dos sistemas de manejo sobre o carbono orgânico do solo .....	6
2.4. Potencial de fixação de carbono pelas florestas plantadas .....	7
2.5. Capacidade de retenção de carbono pelo solo .....	8
2.6. Técnicas de análise da composição química da matéria orgânica do solo .....	11
2.7. Uso de biomarcadores no estudo da MOS .....	14
<b>3. HIPÓTESES GERAIS .....</b>	<b>17</b>
<b>4. OBJETIVOS GERAIS .....</b>	<b>18</b>
<b>5. CAPÍTULO II - ESTUDO I: NUTRIENTES DO SOLO E COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO AFETADO PELO CULTIVO DE FLORESTAS EXÓTICAS NO SUL DO BRASIL .....</b>	<b>19</b>
5.1 Introdução .....	19
5.2 Material e métodos .....	21
5.2.1 Área de estudo e amostragem do solo .....	21
5.2.2 Análise química .....	22
5.2.3 Análise cromatográfica .....	22
5.2.3.1 Pirólise analítica (Pi-CG/EM) .....	22
5.2.3.2 Extração de lipídios livres .....	23
5.2.3 Análise estatística .....	24
5.3. Resultados e discussão .....	24
5.3.1 Teores de nutrientes, C e N do solo .....	24
5.3.2 Composição química da MOS avaliada por Pi-CG/EM .....	28
5.3.3 Biomarcadores .....	33
5.3.3.1 <i>n</i> -alcanos .....	34
5.3.3.2 <i>n</i> -ácidos graxos .....	36
5.3.4 Efeitos do plantio florestal .....	38
5.4. Conclusões .....	39

<b>6. CAPÍTULO III - ESTUDO II. ESTOQUES E COMPOSIÇÃO MOLECULAR DOS COMPARTIMENTOS FÍSICOS DA MOS APÓS CULTIVO DE ACACIA MAGIUM E EUCALYPTUS GRANDIS.....</b>	<b>40</b>
6.1 Introdução .....	40
6.2. Material e métodos .....	41
6.2.1. Área de estudo e amostragem do solo.....	41
6.2.2 Fracionamento físico densimétrico da MOS.....	43
6.2.3 Análise cromatográfica .....	44
6.2.3.1 Pirólise analítica (Pi-CG/EM).....	44
6.2.3.2 Extração de lipídios .....	44
6.2.4 Análise estatística .....	46
6.3. Resultados e discussão.....	46
6.3.1 Estoques de C e N das frações físicas da MOS.....	46
6.3.2 Composição química da MOS avaliada por Pi-CG/EM .....	50
6.3.2.1 Fração leve livre – FLL.....	51
6.3.2.2 Fração leve oclusa – FLO .....	52
6.3.2.3 Fração pesada – FP .....	53
6.3.3 Biomarcadores .....	55
6.3.3.1 <i>n</i> -alcanos.....	55
6.3.3.2 <i>n</i> -ácidos graxos .....	60
6.4 Conclusões.....	64
<b>7. CAPÍTULO IV - ESTUDO III. RETENÇÃO DE C E CONTRIBUIÇÃO DO EUCALYPTUS PARA OS COMPARTIMENTOS FÍSICOS DA MOS APÓS 22 ANOS DE CULTIVO EM DIFERENTES CLASSES DE SOLO .....</b>	<b>65</b>
7.1 Introdução .....	65
7.2 Material e métodos.....	68
7.2.1 Localização da área e coleta do solo .....	68
7.2.2 Fracionamento físico granulométrico e determinação do teor de carbono e nitrogênio.....	69
7.2.3 Extração de lipídios .....	71
7.2.4 Pirólise analítica (Pi-CG/EM).....	72
7.2.5 Análise de abundância natural de <sup>13</sup> C .....	73
7.2.6 Análise estatística .....	73
7.3 Resultados e discussão.....	74

7.3.1 Alterações no teor de C e N do solo e dos compartimentos físicos após cultivo de <i>Eucalyptus</i> .....	74
7.3.2 Capacidade de retenção de C na argila e silte.....	79
7.3.3 Composição lipídica dos compartimentos físicos da MOS (frações argila e silte).....	84
7.3.3.1 <i>n</i> -alcanos.....	85
7.3.3.2 <i>n</i> -ácidos graxos.....	88
7.3.4 Composição química da MOS em compartimentos físicos (frações argila e silte) avaliada por Pi-CG/EM.....	90
7.4 Composição isotópica dos compartimentos físicos (frações argila e silte).....	95
7.5 Conclusões.....	97
<b>8. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>98</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>100</b>
<b>10. APÊNDICES.....</b>	<b>110</b>

## RELAÇÃO DE TABELAS

1. Propriedades químicas do solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) ao longo do perfil de Cambissolo Háplico Ta distrófico.....26
2. Abundância relativa (%) dos principais grupos de compostos identificados por Pi-CG/EM das amostras de serrapilheira (Ser.) e de solos em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.....31
3. Abundância relativa (%) de compostos derivados de lignina identificados por Pi-CG/EM das amostras de serrapilheira (Ser.) e de solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....32
4. Índices moleculares de *n*-alcanos e *n*-ácidos graxos das amostras de serrapilheira e de solo nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.....36
5. Propriedades do solo e serrapilheira (Ser.) em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....47
6. Estoque de C, N e relação C:N dos compartimentos físicos da MOS em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....48
7. Abundância relativa (%) dos principais grupos de compostos identificados por Pi-CG/EM das amostras de serrapilheira (Ser.) e dos compartimentos físicos da MOS em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.....54
8. Extratos de lipídios totais ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e índices moleculares de *n*-alcanos das amostras de serrapilheira (Ser.) e dos compartimentos físicos da MOS em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....57
9. Textura e características químicas de solos sob condição inicial antes do cultivo de *Eucalyptus*.....69
10. Teor de C, N e relação C:N do solo em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo ( $R_E$ ) em perfil de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.....75

11. Teor de C e N nas frações argila, silte e areia em ambientes sob cultivo de <i>Eucalyptus</i> (E) e condição original antes do cultivo (R <sub>E</sub> ) em perfil de Argissolo, Cambissolo e Neossolo. ....	77
12. Déficit de saturação de carbono (C <sub>ds</sub> ) nas frações argila e silte em ambientes sob cultivo de <i>Eucalyptus</i> (E) e condição original antes do cultivo (R <sub>E</sub> ) em perfil de Argissolo, Cambissolo e Neossolo. ....	83
13. Extratos de lipídios e índices moleculares de <i>n</i> -alcanos e <i>n</i> -ácidos graxos das frações argila e silte em ambientes sob cultivo de <i>Eucalyptus</i> (E) e condição original antes do cultivo (R <sub>E</sub> ) na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo. ....	85
14. Abundância relativa (%) dos principais grupos de compostos identificados por Pi-CG/EM das frações argila e silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de <i>Eucalyptus</i> (E) e condição original antes do cultivo (R <sub>E</sub> ).....	94
15. Composição isotópica $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e proporção de carbono jovem ( $\alpha$ ) das frações argila e silte em ambientes sob cultivo de <i>Eucalyptus</i> (E) e condição original antes do cultivo (R <sub>E</sub> ) na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.....	96

## RELAÇÃO DE FIGURAS

1. Modelo zonal de interações organo-minerais descrito por Kleber et al. (2007).  
..... 11
2. Representação esquemática da substituição de C derivado de uma vegetação A pelo C de uma nova vegetação B (Balesdent & Mariotti, 1996).  
..... 14
3. Teor de C, N e relação C:N do solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A) (a, c, e), *Eucalyptus* (E) (b, d, f) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) ao longo do perfil de Cambissolo Háplico Ta distrófico. As diferenças significativas entre as amostras das plantações florestais x controles em cada profundidade são marcados por um asterisco ( $p < 0,10$ : \*). .....28
4. Cromatogramas dos produtos de pirólise de amostras de solos e serrapilheira de ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico. As identificações sobre os picos estão listados no Apêndice 1. ....30
5. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcanos (m/z 85) das amostras de serrapilheira e de solo nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....35
6. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-ácidos graxos (m/z 74) das amostras de serrapilheira e de solo nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....37
7. Relação do estoque de C e N das frações leve livre (FLL), leve oclusa (FLO) e pesada (FP) da MOS com o estoque de C e N do solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. As barras representam o desvio padrão da média ( $n = 3$ ). As diferenças significativas entre as amostras das plantações florestais x controles em cada profundidade são marcados por um asterisco ( $p < 0,10$ : \*). .....50
8. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcanos (m/z 85) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A) e referência ( $R_A$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....59
9. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcanos (m/z 85) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e referência ( $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. ....60

10. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-ácidos graxos (m/z 74) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A) e referência (R<sub>A</sub>) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico (a: *anteiso*-, i: *iso*-). .....62
11. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-ácidos graxos (m/z 74) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e referência (R<sub>E</sub>) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico (a: *anteiso*-, i: *iso*-).....63
12. Distribuição do teor de C e N nos compartimentos físicos da MOS no perfil de Argissolo (a; b), Cambissolo (c; d) e Neossolo (e; f) sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>). .....79
13. Relação entre o teor de C dos compartimentos físicos e o teor de C do solo em Argissolo sob *Eucalyptus* (a) e sem *Eucalyptus* (b), Cambissolo sob *Eucalyptus* (c) e sem *Eucalyptus* (d) e Neossolo sob *Eucalyptus* (e) e sem *Eucalyptus* (f).....81
14. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcanos (m/z 85) da fração argila (a) e silte (b) dos extratos de lipídios na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>).....86
15. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-ácidos graxos (m/z 74) da fração argila (a) e silte (b) dos extratos de lipídios na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>). .....89
16. Cromatogramas dos produtos de pirólise das frações argila nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>). As identificações sobre os picos estão listados no Apêndice 4.....92
17. Cromatogramas dos produtos de pirólise das frações silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>). As identificações sobre os picos estão listados no Apêndice 4.....93

## 1. INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente a demanda por matérias primas, como celulose, papel, madeira entre outros, tem levado ao aumento da implantação de florestas com espécies de ciclo curto e com alto rendimento produtivo. Além disso, o cultivo de florestas é uma estratégia ambientalmente importante uma vez que constitui um meio alternativo para a recuperação de áreas degradadas e para o sequestro de CO<sub>2</sub> atmosférico.

Segundo a Sociedade Brasileira de Silvicultura, o Brasil possui 42% de sua superfície coberta por florestas naturais densas, 7% por florestas naturais abertas e 17% por outras formas de vegetação. Além da floresta nativa, o Brasil tem mais de 6 milhões de hectares de florestas plantadas, sendo que as áreas de *Eucalyptus*, *Pinus*, *Acacia* e outras espécies correspondem a 71%, 22,0%, 2,0% e 5,0%, respectivamente, da área florestada total (ABRAF, 2013). O *Eucalyptus* tem apresentado papel de destaque entre as demais espécies arbóreas plantadas no Brasil, devido ao seu rápido crescimento, ciclo curto e adaptação a condições diversas, podendo ser aproveitado em inúmeros setores, principalmente na produção madeireira e celulose. Já a *Acacia* é mais utilizada em sistemas agrossilviculturais e, embora represente pouco da área total florestada no Brasil, exerce papel importante no setor florestal principalmente na produção de carvão, lenha e taninos.

Recentemente, as regiões central e sul do Estado do Rio Grande do Sul foram escolhidas para investimentos do setor florestal, em virtude das boas condições edafoclimáticas. Estas condições, aliadas ao baixo custo das madeiras oriundas de reflorestamento levam à alta produtividade florestal com



produtos de boa qualidade compatíveis com as exigidas no mercado nacional e internacional.

Apesar da importância desse setor para a economia brasileira, existe pouca informação sobre o impacto ambiental causado pela introdução de sistemas de produção florestal e seus efeitos sobre a qualidade do solo. Dentre os componentes do ecossistema, a matéria orgânica do solo (MOS) é considerada o compartimento mais sensível a transformação, sendo altamente afetada pelo uso e manejo do solo. A implantação de espécies exóticas em substituição a sistemas nativos ou agrícolas pode alterar a quantidade e qualidade da MOS. Atualmente no Brasil, existem alguns estudos sobre o impacto do florestamento nos teores e estoques de carbono (Lima et al., 2008; Pulrolnik et al., 2009; Haile et al., 2010), porém ainda são escassas informações sobre os aspectos qualitativos da MOS. Assim, tornam-se importantes estudos que englobem tanto aspectos quantitativos como qualitativos, os quais permitirão melhor entendimento sobre a influência do florestamento no ambiente.

Desta maneira, a proposta deste trabalho foi investigar a origem e retenção da matéria orgânica em solos sob sistemas de produção florestal no sul do Brasil. Os resultados obtidos nesta pesquisa irão contribuir para avaliação dos efeitos da atividade de silvicultura sobre a dinâmica da matéria orgânica, visando o manejo sustentável de florestas exóticas.

## 2. CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Origem e expansão da produção de *Acacia* e *Eucalyptus*

Desde o início do século XX, espécies de *Eucalyptus* e *Acacia* têm sido amplamente utilizadas em plantios agroflorestais e reflorestamentos (Garay et al., 2003).

O *Eucalyptus* é um gênero arbóreo, originário da Austrália e da Indonésia, pertencente ao reino Plantae e família Myrtaceae. Compreende mais de 600 espécies destacando-se como as principais cultivadas em todo o mundo para fins comerciais o *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla*, *E. saligna*, *E. camaldulensis*, *E. globulus*, *E. dunnii* e *E. nitens*. O *Eucalyptus* é uma espécie de crescimento rápido, superando todas as espécies madeireiras até então conhecidas, e apresenta grande capacidade de adaptação em condições de baixa fertilidade. Além disso, atinge idade de corte entre cinco e sete anos após o plantio, possui bom crescimento em espaçamentos reduzidos, suportando até uma lotação de 3000 plantas ha<sup>-1</sup>. Adicionalmente, as árvores tendem a apresentar troncos retos e de grande altura, o que permite o aproveitamento da madeira para diferentes propósitos. Essas características têm despertado o interesse do seu uso em florestamento e programas de incentivos fiscais nesse setor no Brasil.

A *Acacia* é um gênero botânico que compreende muitas espécies sendo a maioria de origem Australiana, semelhantemente ao *Eucalyptus*. Pertence ao Reino Plantae e família Fabaceae ou Leguminosae, e, dentre as diversas espécies as mais utilizadas comercialmente e em sistemas

agrossilviculturais são: *Acacia mangium*, *A. mearnsii*, *A. melanoxylon*, *A. crassicarpa*, *A. auriculiformis* e *A. saligna*. A *Acacia* também apresenta forte utilização comercial (lenha, carvão, celulose, papel, taninos), e em sistemas agroflorestais é utilizada na recuperação de áreas degradadas. Além disso, o interesse por leguminosas arbóreas é intensificado por seu poder de fixação de nitrogênio atmosférico e a simbiose com fungos micorrízicos, o que facilita seu estabelecimento em solos pobres em nutrientes e matéria orgânica (Franco et al., 1995).

O Brasil apresenta alguns fatores favoráveis à silvicultura, como as condições de solo e o clima, além do desenvolvimento de tecnologia de ponta neste setor que desperta o interesse de investidores nacionais e internacionais e contribui ainda mais para a expansão deste setor. Segundo o último anuário da ABRAF (2013), a área de floresta plantada no Brasil em 2012 foi de 7,2 milhões de hectares. A contribuição estimada deste setor foi de R\$ 7,6 bilhões no ano, representando 0,5% do total arrecadados no país. A perspectiva de aumento da demanda mundial pelos produtos gerados, principalmente celulose e madeira certificada, a possibilidade da expansão de sistemas integrados fazem crescer a demanda por estratégias de produção florestal sustentável e por estudos que visam o impacto dessa atividade no meio ambiente.

## **2.2. Matéria orgânica do solo e seus compartimentos físicos**

A matéria orgânica do solo (MOS) definida como todo material orgânico, de origem vegetal e animal, em diversos estágios de decomposição, representa o principal compartimento de reserva de carbono da superfície terrestre, o que a torna extremamente importante principalmente em regiões tropicais e subtropicais onde a mineralização de resíduos orgânicos é rápida.

Embora represente uma pequena proporção no solo quando comparado com a massa total de solos minerais tropicais, a MOS desempenha grande influência sobre vários processos físicos, químicos e biológicos do solo, servindo como fonte de nutrientes para as culturas e de carbono para microrganismos heterotróficos, além de contribuir para capacidade de troca de cátions e retenção de nutrientes, complexação de elementos tóxicos e, melhorar a infiltração e retenção de água no solo (Bayer & Mielniczuk, 2008).

Devido a sua sensibilidade a alterações do ambiente, a MOS é considerada um dos principais indicadores de qualidade do solo (Rangel & Silva, 2007; Lima et al., 2008), sendo utilizada como ferramenta em estudos sobre uso e manejo dos solos.

Conhecer melhor a dinâmica da MOS nos sistemas florestais é fundamental para compreender as alterações causadas pelos diferentes manejos do solo. Estudos sobre os diferentes compartimentos da MOS visam o conhecimento da sua dinâmica, baseando-se na sua complexidade estrutural, localização e interação com a matriz mineral do solo, de modo a contribuir para o desenvolvimento de estratégias para a utilização sustentável dos solos, com vistas em reduzir o impacto das atividades agrícolas sobre o ambiente.

Dentre os compartimentos físicos da MOS, encontram-se a fração leve livre (FLL) que compreende a fração constituída por materiais orgânicos derivados de restos vegetais, podendo também conter produtos de origem microbiana, a fração leve oclusa (FLO) que possui um grau de decomposição mais avançado que a FLL, além de estar protegida no interior dos agregados do solo (Freixo et al., 2002) e a fração pesada (FP) que constitui a MOS associada aos minerais presentes nas frações silte e argila, com maior grau de decomposição e elevado tempo de residência no solo, contribuindo para a maior parte do carbono estocado (Roscoe e Machado, 2002).

A FLL em virtude da facilidade de sua decomposição atua no suprimento de resíduos orgânicos ao sistema sendo também altamente sensível e diretamente afetada pelo manejo do solo (Freixo et al., 2002; Rangel & Silva, 2007; Lima et al., 2008). Pulrolnik et al. (2009) observaram maior quantidade de fração leve em solo cultivado com *Eucalyptus* em comparação às áreas de Cerrado e pastagem e isso foi atribuído ao maior aporte de resíduos vegetais promovido por esse sistema de cultivo.

Dentre as frações leves, a FLO é a que apresenta maior tempo de residência no solo por ser mais eficientemente protegida fisicamente pela agregação (von Lützow et al., 2007). No entanto, sua decomposição é favorecida pelo uso e cultivo intenso do solo, devido à sua acessibilidade aos microrganismos quando ocorre ruptura dos agregados.

### 2.3. Efeito dos sistemas de manejo sobre o carbono orgânico do solo

O solo, dependendo do uso e sistema de manejo adotado, pode funcionar como fonte ou dreno de CO<sub>2</sub> atmosférico. Seu uso e manejo inadequado favorecem a degradação da MOS o que conseqüentemente, afeta negativamente as condições químicas, físicas e biológicas do solo. A degradação do solo se processa rapidamente, enquanto que o processo inverso é lento e altamente dependente de adoção de sistemas de manejo conservacionistas, providos de adição de resíduos com o mínimo de revolvimento (Pillon, 2005).

Áreas sob intenso revolvimento do solo com culturas anuais sob sistemas convencionais, tendem a apresentar menor estoque de carbono em relação a sistema conservacionistas (Zinn et al., 2005) devido à exposição da MOS ao ataque dos microrganismos pelo rompimento dos macroagregados, ocasionando a liberação do carbono armazenado. No entanto, sistemas conservacionistas que visam o mínimo ou nenhum revolvimento do solo, proporcionam melhorias nas propriedades químicas, físicas e biológicas, como na ciclagem de nutrientes, atividade biológica, agregação do solo e outros. Aliado a tais benefícios, sistemas conservacionistas constituem estratégias que visam maximizar o sequestro de carbono pelo solo e vegetação.

Dentre os sistemas conservacionistas têm-se destacado o sistema de plantio direto e o plantio de florestas, como sendo importantes para a manutenção e acúmulo de carbono no solo. Bayer et al. (2006) e Carvalho et al. (2009) reportaram taxas anuais de acúmulo de carbono de 0,30 e 0,38 Mg ha<sup>-1</sup> em Latossolos sob plantio direto no Cerrado. Segundo esses autores o acúmulo de carbono em função do plantio direto pode variar devido às condições climáticas, ao tipo de solo, manejo aplicado e principalmente quanto ao tempo de implantação do plantio direto. O plantio de florestas nos últimos anos tem ganhado destaque na agricultura pela grande capacidade produtiva e possibilidade de sequestro de carbono. Gatto et al. (2010) em estudo realizado em cinco regiões do estado de Minas Gerais com povoamento de *Eucalyptus* de 7 anos foi observado que em média 64 t de C ha<sup>-1</sup> estava estocado no lenho e 35 t de C ha<sup>-1</sup> nos resíduos da colheita, sendo que o estoque de C médio da

biomassa (lenho + resíduos) foi de 14 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>, correspondendo 64,8% ao lenho, 13,5% às raízes e 9,8% à manta orgânica, 6,9% à casca, 3,4% aos galhos e 1,6% às folhas. Tais resultados mostram que o cultivo de florestas pode ser considerado eficiente em fixar carbono no sistema solo-planta.

#### **2.4. Potencial de fixação de carbono pelas florestas plantadas**

As florestas são consideradas como reservatórios de carbono, pois possuem grande capacidade de fixar carbono da atmosfera e convertê-lo em biomassa. Em ecossistemas florestais, a entrada de carbono no solo ocorre pela senescência e deposição de resíduos provenientes da biomassa aérea e das raízes, além da participação ativa da micro e macrofauna (Caldeira et al., 2002).

A maior fixação de carbono do CO<sub>2</sub> atmosférico pelas florestas acontece nas fases jovens e de crescimento. Ao atingir a maturidade a planta entra no estágio de equilíbrio dinâmico, no qual há um balanço entre entrada e saída de CO<sub>2</sub> (Scarpinella, 2002; Carvalho et al., 2010). Por este motivo, o plantio de florestas tem-se tornado uma ferramenta promissora no sequestro de carbono atmosférico, principalmente nas regiões tropicais, onde as condições climáticas favorecem o rápido crescimento e, portanto o ciclo torna-se mais curto (Zinn et al., 2011).

Estudos têm revelado que solos sob cultivo de florestas plantadas em regiões tropicais apresentam maior potencial de dreno de carbono quando comparado com outras formas de uso do solo para fins agrícolas, devido à maior proporção de biomassa depositada na forma de manta orgânica, raízes e também pelo menor revolvimento do solo (Gatto et al., 2010; Leite et al., 2010).

Apesar do efeito benéfico observado por vários estudos, o impacto desse sistema no solo pode variar de acordo com as condições edafo-climáticas, tipo de vegetação e práticas silviculturais (Gatto et al., 2010).

Variações nos estoques de carbono do solo podem ocorrer dependendo do tipo de espécie arbórea introduzida e vegetação anterior. Zinn et al. (2002) verificaram que a introdução de *Eucalyptus* em Latossolos não causou mudança no estoque de carbono do solo, enquanto que no cultivo de *Pinus* houve uma redução de 17% no estoque de carbono. Garay et al. (2003)

compararam os teores de matéria orgânica em cultivos de *Eucalyptus grandis* e da leguminosa *Acacia mangium* e verificaram que o maior estoque de serrapilheira no cultivo de *Acacia* (10 Mg ha<sup>-1</sup>, em comparação a 5 Mg ha<sup>-1</sup> no plantio de *Eucalyptus*), aliado à sua menor relação C:N, resultou em maior teor de MOS.

Leite et al. (2010) estudando o efeito do cultivo de *Eucalyptus* sob as propriedades químicas em diferentes solos na região de Minas Gerais, observaram uma redução dos estoques de C do solo quando substituída a mata nativa por *Eucalyptus*. No entanto, quando substituída pastagem por *Eucalyptus*, este comportamento não foi observado (Guo & Gifford, 2002).

O efeito do plantio de florestas no acúmulo de carbono também está relacionado com tempo de implantação. Zinn et al. (2002) observaram redução da concentração de C em Latossolos cultivado com *Eucalyptus* por 7 anos em comparação ao Cerrado. Em estudo recente, estes autores não observaram diferença na concentração de C, na mesma área estudada anteriormente, após 14 anos de cultivo (Zinn et al., 2011). Shi e Curi (2010) observaram maior acúmulo de C em áreas sob cultivo de *Eucalyptus* com maior tempo de implantação. O efeito negativo inicial do cultivo de floresta é em virtude da mudança do ecossistema, que leva à decomposição acelerada da matéria orgânica original pela desagregação e pela baixa entrada do carbono pela plantação jovem. Porém ao longo dos anos com entrada de resíduos e raízes ao solo, se verifica recuperação nos estoques de C.

## **2.5. Capacidade de retenção de carbono pelo solo**

A grande capacidade dos solos em sequestrar C juntamente com a adoção de sistemas de manejo que visam à adição de resíduos vegetais ao solo, pode contribuir para o aumento de retenção de C no solo.

A retenção de carbono orgânico no solo é uma função do clima, vegetação, sistemas de manejo do solo e, também dos atributos intrínsecos do solo como textura, estrutura e mineralogia (Zinn et al., 2007).

Diversos autores propuseram mecanismos que tentam explicar a retenção de carbono no solo pela relação entre concentração de carbono orgânico, textura e mineralogia do solo (Oades, 1988; Christensen, 1992; Zinn

et al., 2007). A elevada afinidade da matéria orgânica pelos sítios disponíveis da superfície dos minerais do solo favorece a sua adsorção, principalmente na superfície de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio (Kaiser et al., 1997). Zinn et al. (2007) num estudo sobre a retenção de C em solos com diferentes textura e mineralogia na região do Cerrado, observaram alta correlação entre a concentração de C orgânico e as frações silte e argila. Este resultado foi atribuído à maior sorção do C orgânico coloidal solúvel e maior área superficial específica presente na fração argila.

A retenção de C no solo por meio de interações organo-minerais é conhecida, porém surgem questões relacionadas à eficiência e ao limite de acúmulo nos diferentes solos.

Modelos de dinâmica da matéria orgânica do solo empregam cinética de primeira ordem para descrever os processos de decomposição do C orgânico do solo e, portanto, apresentam relação linear entre o estoque de C do solo e a adição de C ao solo. Segundo esse modelo, os estoques de C aumentam de forma ilimitada conforme aumenta a entrada de C no sistema. Esse modelo pôde ser empregado em diversos trabalhos que obtiveram uma relação linear entre o aumento de C no solo e a adição de diferentes níveis de C (Huggins et al., 1998; Kong et al., 2005). No entanto, nos últimos anos trabalhos de experimentos de longa duração têm mostrado pouca ou nenhuma alteração nos estoques de C mediante a adição de C, indicando que existe um nível de saturação para o C do solo (Six et al., 2002; Stewart et al., 2009).

O modelo conceitual para essa nova condição foi proposto por Six et al. (2002), o qual caracteriza a saturação de C do solo por uma curva assintótica do conteúdo de C orgânico total do solo em função da quantidade de C adicionada, indicando diminuição da capacidade do solo de armazenar o C aportado em níveis próximos da saturação.

No modelo linear, a capacidade de acúmulo de C no solo era vista a partir da interação química entre o C e a fração mineral. A afinidade entre os sítios da fração mineral e orgânica foi verificada por Kaiser & Guggenberger (2003) onde observaram que a maior sorção da matéria orgânica pela fase mineral resultou em menor área superficial específica do solo.

Já no modelo proposto por Six et al. (2002), a capacidade máxima de retenção de C é determinada pelas propriedades físico-químicas dos



compartimentos da MOS, ou seja, pelos mecanismos de estabilização (Six et al., 2002). Três mecanismos têm sido propostos: estabilização química, física e bioquímica. A estabilização química é o resultado da ligação entre a MOS e os minerais do solo. A estabilização física consiste na proteção da MOS no interior dos agregados, principalmente de microagregados, que por sua vez também está relacionado com o conteúdo e tipo de argila (Six et al., 2002). A estabilização bioquímica é decorrente da própria composição química da MOS em que a resistência à decomposição se deve a labilidade bioquímica das estruturas que compõem a MOS. Esta pode ser proveniente da planta ou adquirida durante o processo de decomposição (formação de compostos mais resistentes à decomposição).

Stewart et al. (2009) ao avaliarem a influência de adições de C no solo via incubação na saturação de C observaram que solos com altos teores de C apresentaram saturação de C nos compartimentos protegidos física e quimicamente.

No entanto, após preenchidos todos os sítios de sorção da fração mineral do solo, outros mecanismos tendem a surgir, possibilitando o acúmulo de C no solo. Kleber et al. (2007) propuseram um modelo conceitual de interação organo-mineral baseado na complexidade estrutural da MOS (Figura 1). Tais autores sugerem inicialmente uma forte interação entre os grupos funcionais da MOS e a superfície mineral (troca de ligantes, ligação eletrostática ou até mesmo interação hidrofóbica em solos de baixa ou nenhuma carga) denominada de zona de contato. Uma segunda zona é estabelecida a partir da porção hidrofóbica exposta das moléculas adsorvidas diretamente às superfícies minerais e associam-se com outras partes hidrofóbicas de outras moléculas hidrofílicas. Este processo forma uma bicamada de membrana, cujos componentes podem ser trocados mais facilmente com a solução do solo do que àqueles da zona de contato, mas que são mantidos com uma força considerável. Ao final, a porção hidrofílica da estrutura torna-se a extremidade, região conhecida como zona cinética, na qual ocorrem a retenção de cátions, ligação de hidrogênio e outras interações com a solução do solo.

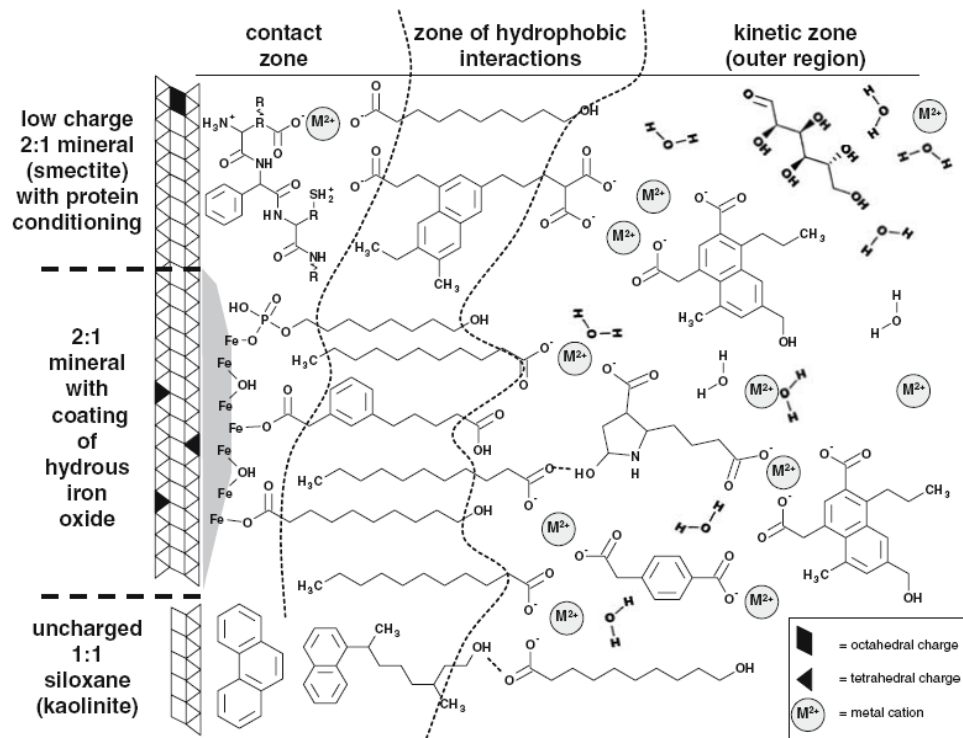


FIGURA 1. Modelo zonal de interações organo-minerais descrito por Kleber et al. (2007).

Baseado nesses estudos, pode-se inferir que ocorrendo a saturação dos sítios da fração mineral pela matéria orgânica, a posterior retenção de C ocorre em virtude da autoassociação da MOS. No entanto, essa nova condição pode variar em função da temperatura, pH do solo, sistema de manejo e principalmente pela qualidade do resíduo (Kleber et al., 2007).

A fim de compreender as interações existentes entre a fração mineral e a matéria orgânica do solo é necessário realizar-se análises de composição química da matéria orgânica nos compartimentos físicos para o melhor entendimento dos mecanismos e conseqüentemente da dinâmica da MOS nos sistemas de manejo.

## 2.6. Técnicas de análise da composição química da matéria orgânica do solo

Diversos métodos químicos, físicos, espectroscópicos, termogravimétricos e isotópicos têm sido usado para determinar a composição e estrutura da MOS. O uso aliado dessas ferramentas tem facilitado e

contribuído para o melhor entendimento da dinâmica da MOS nos diferentes sistemas.

A ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN de  $^{13}\text{C}$ ) constitui uma ferramenta importante no estudo da MOS, pois fornece informação estrutural das características conformacionais dos núcleos de C e sua dinâmica com alguns fatores ambientais, assim como dos seus processos de transformação e decomposição (Dick et al., 2005; Knicker et al., 2006), de forma que diversos trabalhos têm utilizado esta técnica para avaliar o efeito do sistema de manejo do solo sobre a qualidade da MOS (Dieckow et al., 2009; Dick et al., 2010).

Enquanto que a RMN de  $^{13}\text{C}$  revela a estrutura geral da MOS, a pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM) permite o reconhecimento de características individuais desta estrutura, mediante a separação e identificação de compostos específicos, que constituem a MOS. A partir da identificação dos compostos, a pirólise tem fornecido informações relevantes sobre a origem da MOS (Ferreira et al., 2009). Resultados obtidos por Pi-CG/EM, mostraram diferenças na composição química da MOS em diferentes ecossistemas e clima (tundra, taiga, pastagem, floresta temperada, floresta tropical) (Vancampenhout et al., 2009). Esses mesmos autores verificaram em floresta de clima tropical, compostos ricos em N e baixo teor de lignina e não detectaram nenhum acúmulo de compostos alifáticos e aromáticos. Além disso, em estudo recente (Buurman & Roscoe, 2011) usando a técnica de Pi-CG/EM para avaliar a composição química das frações da matéria orgânica de Latossolos na região do Cerrado constataram que a fração leve oclusa apresentou maior grau de decomposição em relação à fração leve livre devido a presença de compostos alifáticos tais como alcanos, alquenos, metilcetona, ácidos graxos e ésteres.

A técnica da Pi-CG/EM apresenta diversas vantagens em relação a outros métodos de análise degradativa como a pouca quantidade de amostra necessária para a análise, rapidez da análise e o maior detalhamento da composição da amostra. Apesar dessas vantagens, um aspecto limitante da aplicação da pirólise no estudo da MOS é a formação de compostos “artefatos” mediante rearranjos durante o processo e, até mesmo produtos de oxidação como  $\text{CH}_4$  e ácido acético que não fazem parte do material analisado (Alcântara, 2006; Silvério et al., 2008).

A análise da composição isotópica de  $^{13}\text{C}$  na MOS permite identificar a origem e quantificar a contribuição dos resíduos para o C orgânico do solo, assim como complementar os estudos sobre a sua decomposição. A identificação da origem da MOS com base na abundância natural de  $^{13}\text{C}$  é possível porque não existe diferenciação isotópica entre o material de origem e a MOS originada durante e após o processo de decomposição da MOS.

Esta técnica têm sido empregada com sucesso em vários estudos para estudar a dinâmica do C do solo a longo prazo, onde o padrão fotossintético da vegetação original foi modificado (Hernandez-Ramirez et al., 2011).

A abundância natural de  $^{13}\text{C}$ , expressa em unidades de delta ( $\delta$ ), baseia-se nos diferentes teores de  $^{13}\text{C}$  presentes em espécies de ciclo  $\text{C}_3$  e  $\text{C}_4$  e compara a razão  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  de cada material analisado com uma referência (PDB – Pee Dee Belemnite) que possui relação  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  conhecida de 0,01124, esse índice é expresso como:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \right] \times 1000$$

Onde,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  é a razão isotópica do material analisado e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}$  do material referência (PDB).

Em situações onde uma vegetação de ciclo  $\text{C}_3$  ( $\delta^{13}\text{C}$ : -27‰) é substituída por uma vegetação de ciclo  $\text{C}_4$  ( $\delta^{13}\text{C}$ : -12‰) ou vice-versa, a análise da abundância natural de  $^{13}\text{C}$  do C total do solo permite o estudo da dinâmica da matéria orgânica originada de cada espécie independentemente. Mendez-Millan et al. (2010), utilizaram esta análise para avaliar mudanças na MOS após conversão da cultura do trigo ( $\text{C}_3$ ) para milho ( $\text{C}_4$ ) e observaram presença de material originado do trigo mesmo após 12 anos com cultivo de milho.

As taxas de deposição e degradação das várias frações da MOS também tem sido estudadas a partir da análise da abundância natural de  $^{13}\text{C}$  permitindo avaliar as taxas de reciclagem do C no solo (Hernández & Salvo, 2006).

No momento da substituição da vegetação ( $t_0$ ), a composição isotópica do C orgânico do solo  $\delta_{A0}$  corresponde à vegetação original (vegetação A). A MOS progressivamente se decompõe, e o C original é parcialmente substituído por C derivado da nova vegetação B. Em determinado tempo ( $t$ ) a MOS será composta por C de ambas vegetações (A e B) (Figura 2).

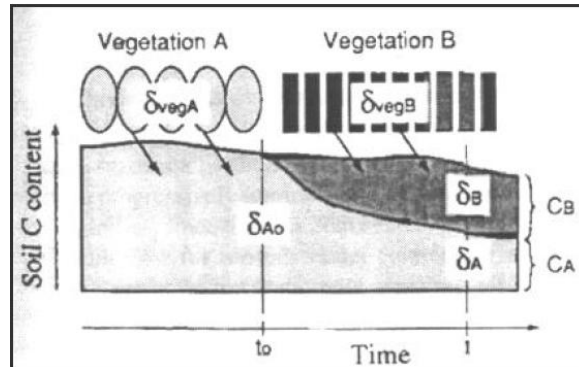


FIGURA 2. Representação esquemática da substituição de C derivado de uma vegetação A pelo C de uma nova vegetação B (Balesdent & Mariotti, 1996).

Os valores de  $\delta_A$  e  $\delta_B$  não podem ser medidos diretamente, no entanto, assume-se que  $\delta_A$  corresponde ao material inicial do solo e  $\delta_B$  referente à nova vegetação (Balesdent e Mariotti, 1996). Assim, a proporção de C derivado da nova vegetação é obtida:

$$\alpha (\%) = 100 \times \frac{(\delta_{Ct} - \delta_{A0})}{(\delta_{vegB} - \delta_{A0})}$$

Onde  $\alpha$  é a porcentagem de C jovem ao longo do tempo ( $t$ ),  $\delta_{Ct}$  é o  $\delta^{13}C$  do C do solo ao longo do tempo ( $t$ ),  $\delta_{A0}$  é o  $\delta^{13}C$  do C do solo no tempo  $t = 0$  e,  $\delta_{vegB}$  é o  $\delta^{13}C$  da vegetação nova.

## 2.7. Uso de biomarcadores no estudo da MOS

O termo “biomarcadores” também conhecido como marcadores moleculares se refere a compostos que possuem uma relação com os seus precursores, e indicam a ocorrência de um determinado processo num organismo. Recentemente, a avaliação de biomarcadores de plantas e do solo tem se tornado um procedimento mais frequente, uma vez que a abundância de tais compostos é sensível às alterações na MOS ocasionados pelo uso e manejo do solo.

Dentre os biomarcadores de plantas mais comumente analisados no estudo sobre origem e transformação dos compostos orgânicos no solo destacam-se as ligninas, ceras, cutinas e suberinas. As cutinas e suberinas podem contribuir para a estabilização da matéria orgânica do solo (Kögel-Knabner et al., 1992) e têm sido utilizadas como traçadores para distinguir a contribuição de material de origem da parte aérea (cutina) e da raiz (suberina) (Mendez-Millan et al., 2010; Huang et al., 2011).

Os lipídios, também utilizados como biomarcadores, fornecem informações importantes sobre as fontes de C preservadas no solo. Estes consistem em compostos orgânicos insolúveis em água e extraíveis com solventes orgânicos, tais como diclorometano, metanol, hexano e benzeno e, compreendem desde compostos simples como ácidos graxos até compostos de estrutura molecular mais complexa como terpenóides e esteróides cíclicos, representando de 1 a 8% do C orgânico (Preston et al., 1987).

O conteúdo lipídico do solo compreende grande parte das estruturas alifáticas da matéria orgânica do solo provenientes da vegetação e atividade microbiana (Wiesenberg et al., 2010). Esta fração é relativamente estável, apresentando longo tempo de permanência no solo (Wiesenberg et al., 2004) constituindo-se assim numa ferramenta útil no estudo sobre as diferentes fontes da matéria orgânica do solo e os mecanismos de degradação e preservação (Quénéa et al., 2004; Wiesenberg et al., 2010), influenciados pelos diferentes usos e manejo do solo.

Em geral, os lipídios derivados de plantas possuem grande proporção de ácidos graxos de cadeia longa, hidrocarbonetos alifáticos e alcoóis (van Bergen et al., 1997), enquanto que os lipídios derivados de microrganismos se caracterizam por apresentar maior proporção de ácidos graxos de cadeia curta (Wiesenberg et al., 2010).

Wiesenberg et al. (2010) por meio da determinação de lipídios em frações físicas da MOS observaram que os compostos derivados de origem microbiana foram mais abundantes nas frações da matéria orgânica particulada e que compostos derivados de plantas contribuíram mais para a MOS associada aos minerais.

Quénéa et al. (2006) estudando o efeito dos sistemas de manejo na composição lipídica das frações da MOS, verificaram que os lipídios

provenientes das frações da MOS dos solos cultivados apresentaram alta proporção de compostos derivados de microrganismos e baixa contribuição de compostos derivados de plantas quando comparado às frações da MOS sob floresta.

Em estudo recente, em Latossolo Húmico sobre o efeito dos sistemas de manejo na composição lipídica do solo, Assis et al. (2011) verificaram maior teor de lipídios no solo sob vegetação nativa em relação ao solos cultivados. Esses mesmos autores observaram a presença de alcanos de cadeia curta no solo sob vegetação nativa e, atribuíram esse resultado a maior atividade bacteriana.

Considerando-se que a introdução de floresta exóticas afeta a qualidade do resíduo e a dinâmica da MOS, a determinação de biomarcadores pode informar sobre os processos ocorridos com a MOS durante a mudança de uso do solo.

### 3. HIPÓTESES GERAIS

- As espécies florestais, *Acacia* e *Eucalyptus*, ao serem introduzidas em solo de baixa fertilidade, irão estimular o sequestro de C em curto prazo. Este processo será mais acentuado na área sob cultivo de *Acacia* por esta ser uma leguminosa, enquanto a serrapilheira do *Eucalyptus* é mais recalcitrante, resultando em maior contribuição dos resíduos de *Acacia* para a MOS em comparação ao *Eucalyptus*.
- A contribuição da *Acacia* e do *Eucalyptus* será mais acentuada na fração leve livre e fração leve oclusa e será mais relevante sob o cultivo de *Acacia* em relação ao *Eucalyptus*, devido a diferença da composição química da serrapilheira citada anteriormente.
- O processo de ciclagem e decomposição da MOS será mais acentuado em solos com textura mais arenosa, onde as interações organo-minerais são menos expressivas.



#### 4. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho foi investigar a origem e retenção de C da matéria orgânica em solos subtropicais brasileiros sob sistemas de produção florestal. Pretende-se ainda investigar a alteração do uso do solo nos teores de carbono dos compartimentos físicos da MOS e na sua composição química sob cultivo de *Eucalyptus* em diferentes classes de solos. Para atingir estes objetivos são propostos três estudos: **I.** Nutrientes do solo e composição da matéria orgânica do solo afetado pelo cultivo de florestas exóticas no sul do Brasil, **II.** Estoques e composição molecular dos compartimentos físicos da MOS após cultivo de *Acacia mangium* e *Eucalyptus grandis*, e **III.** Retenção de C e contribuição do *Eucalyptus* para os compartimentos físicos da MOS após 22 anos de cultivo em diferentes classes de solos.

## **5. CAPÍTULO II - Estudo I: Nutrientes do solo e composição da matéria orgânica do solo afetado pelo cultivo de florestas exóticas no Sul do Brasil**

### **5.1 Introdução**

A global demanda por produtos florestais tem promovido a expansão de áreas com plantio de florestas e também o setor industrial florestal nos últimos 15 anos. De acordo com o último Anuário Estatístico publicado pela Associação Brasileira de Produtores de Floresta Plantada (ABRAF, 2013), a área ocupada por floresta plantada no Brasil atingiu 7 milhões de hectares em 2012. *Eucalyptus* é a espécie mais cultivada com 70% de área plantada, seguido de 23% de *Pinus* e 2% de *Acacia*. A espécie *Eucalyptus* é a mais cultivada no Brasil devido ao seu uso em vários setores, enquanto que a *Acacia* é mais cultivada nos estados do Rio Grande do Sul e Roraima.

Alterações das propriedades química dos solos bem como da ciclagem de nutrientes e teor de C do solo como consequência da introdução de floresta plantada em solos do Brasil tem sido amplamente estudados (Zaia & Gama-Rodrigues, 2004; Leite et al., 2010). O impacto dos sistemas florestais sob as propriedades do solo normalmente varia de acordo com as condições climáticas, espécies, idade, tipo de solo, práticas silviculturais e condição inicial do solo antes do plantio (Gatto et al., 2010; Fialho & Zinn, 2012). Em Latossolos da região do Cerrado, Silva et al. (2009) verificaram uma diminuição de bases trocáveis após 20 anos de cultivo com *Pinus* e Leguminous espécie (carvoeiro) e um aumento desses nutrientes quando cultivado com *Eucalyptus*

em comparação à vegetação nativa. Os mesmos autores também observaram maior teor de matéria orgânica do solo (MOS) quando cultivado com Leguminous espécie do que com *Eucalyptus* e *Pinus*. Em Argissolos na região sudeste do Brasil, o maior teor de MOS foi encontrado em solo sob cultivo de *Acacia*, também uma espécie leguminosa, comparado com *Eucalyptus* e esse aumento de MOS foi atribuído ao alto estoque da serrapilheira da *Acacia* (10 Mg ha<sup>-1</sup>, comparado com 5 Mg ha<sup>-1</sup> no *Eucalyptus*) e a sua baixa relação C:N (Garay et al., 2003). As diferenças, observadas entre espécies florestais quanto ao teor de C do solo foram reportadas por Laganière et al. (2010) em revisão de literatura, e observaram que espécies de folhas largas têm maior capacidade de acumular C do que espécies coníferas.

O período de cultivo também afeta o acúmulo de C orgânico do solo. Zinn et al. (2002) observaram uma redução do teor de C em Latossolos cultivados com *Eucalyptus* há 7 anos em comparação a vegetação nativa (Cerrado). No entanto, após 14 anos de cultivo, uma recuperação do C original na mesma área foi detectada (Zinn et al., 2011). A redução da MOS na fase inicial do cultivo pode ser explicado pela decomposição acelerada da matéria orgânica exposta a desagregação e pela baixa entrada de material orgânico proveniente da vegetação nova. No entanto, com a entrada de matéria orgânica da serrapilheira e raízes ao longo dos anos, a restauração ou recuperação do teor de C orgânico do solo original é favorecida.

Para monitorar a entrada de material vegetal bem como a decomposição seletiva e preservação do material derivado de planta em solos, análise de pirólise acoplada a cromatógrafo a gás e espectrômetro de massas (Pi-CG/EM) e biomarcadores moleculares (lipídios) tem sido amplamente utilizados (Lavrieux et al., 2012; Yassir & Buurman, 2012). Yassir & Buurman (2012) investigaram por Pi-CG/EM a composição química da MOS em área recuperada durante diferentes estágios de sucessão e encontraram que a decomposição da MOS foi mais avançada em áreas de floresta (primária e secundária) do que em áreas sob pastagem. Esse resultado foi atribuído a alta contribuição de compostos microbianos sob área de floresta. A contribuição de resíduos de planta e microrganismos para a MOS, bem como os níveis de decomposição e preservação da MOS dentro do solo também pode ser avaliada por análise da composição de lipídios (biomarcadores) (Horn et al.,

1964; Dinel et al., 1990; van Bergen et al., 1997; Bull et al., 2000; Bush & McInerney, 2013).

Tendo em vista as considerações acima, o objetivo deste estudo foi investigar o impacto da introdução de sistemas florestais nas propriedades químicas do solo e a composição química da MOS pelo uso combinado das técnicas de Pi-CG/EM e de análise de lipídios.

## 5.2 Material e métodos

### 5.2.1 Área de estudo e amostragem do solo

O trabalho foi realizado em plantações de floresta comerciais no município de Encruzilhada do Sul (30°32'S, 52°31'O; 432 m de altitude) no Estado do Rio Grande do Sul. O clima da região é subtropical, com temperatura média anual de 17 °C e precipitação anual de 1.500 mm. O solo foi classificado como um Cambissolo Háplico Ta Distrófico (Santos et al., 2006). Antes do plantio, as áreas foram preparadas utilizando subsolador com haste de 60 cm e realizada uma roçada pré corte mais capina pré plantio. Adubação antes do plantio também foi realizada aplicando 100 g planta<sup>-1</sup> de NPK 06:30:06 + 200 kg ha<sup>-1</sup> de fosfato reativo. Na área sob *Eucalyptus* foram aplicados 2.000 kg ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico. Em 2003, *Acacia mangium* (A) e *Eucalyptus grandis* (E) foram plantadas em espaçamento de 3 x 1,5 m e 3 x 2 m totalizando 2.222 e 1.667 plantas ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Após o plantio, foi realizada adubação de cobertura, 100 g planta<sup>-1</sup> de fertilizante NPK 15:05:30 e aplicação de herbicida pós emergente (glifosato).

Após um ciclo de cultivo (7 anos) foi realizada amostragem de solo em cada ambiente, *Acacia* (565, 195 e 241 g kg<sup>-1</sup> de areia, silte e argila) e *Eucalyptus* (430, 290 e 280 g kg<sup>-1</sup> de areia, silte e argila). Também foram coletadas amostras de solo em áreas adjacentes aos ambientes selecionados que representavam a condição inicial do solo antes do plantio de floresta (referências – R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>). Em cada ambiente (A, R<sub>A</sub>, E e R<sub>E</sub>) foram selecionados três locais para coleta de solo. Em cada local selecionado foram abertas três trincheiras e coletadas as amostras de solos (sub-amostras) nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60 e 60-80 cm. As sub-amostras de solo

foram secas ao ar, misturadas, passadas em peneiras de diâmetro de 2 mm e homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta referente a cada local selecionado (três repetições em cada ambiente). As amostras de serrapilheira foram coletadas no mesmo local onde foram coletadas as amostras de solo, antes da abertura da trincheira. As amostras de serrapilheira foram secas a 60 °C, homogeneizadas e moídas. A vegetação  $R_A$  era predominantemente campo enquanto que  $R_E$  de campo associado a pequenos arbustos.

### **5.2.2 Análise química**

Foram determinados o pH em água (proporção de água:solo 1:1), os íons trocáveis  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e  $Al^{3+}$  (extraídos com  $KCl$  1 mol  $L^{-1}$ ) e disponíveis  $K^+$  e  $P$  (extraídos com  $HCl$  0,05 mol  $L^{-1}$  e  $H_2SO_4$  0,0125 mol  $L^{-1}$ ) (Tedesco et al., 1995). A partir destes dados, calculou-se a saturação por alumínio (m %) e a capacidade de troca catiônica efetiva ( $CTC_{ef}$ ). Para a análise de C e N, as amostras de solo e de serrapilheira foram moídas em gral, passado por peneira de 250  $\mu m$  e analisado por combustão seca (analisador CHNS - FlashEA 1112, Thermo Finnigan, Itália).

### **5.2.3 Análise cromatográfica**

#### **5.2.3.1 Pirólise analítica (Pi-CG/EM)**

Amostras de solo da camada de 0-5 cm de cada repetição foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta representativa dos ambientes. Posteriormente, as amostras de solo foram tratadas três vezes com solução de ácido fluorídrico (HF) a 10% (v/v) (Gonçalves et al., 2003).

A análise de pirólise foi realizada em um pirolisador tipo microforno (modelo PY2020iD Frontier Laboratories, Fukushima, Japão) conectado a um cromatógrafo a gás (CG) e espectrômetro de massas (EM) Agilent 6890N. Aproximadamente 0,5 mg de amostras de solo previamente tratadas com solução de HF e amostras de serrapilheira foram colocadas no microforno e pirolisados a 500°C durante 30 s. O instrumento de cromatografia de gás foi

equipado com coluna capilar DB17-01 (30 m; 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de espessura de filme), utilizando hélio (He) como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial foi de 50 °C por 1 min, aumentando a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup>, de 100 °C a 300 °C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a 300 °C por 1 min. O detector de massa utilizado foi um Agilent 5973 e operou com ionização por impacto de elétrons de 70eV. Os compostos de pirólise foram identificados por análise dos fragmentos de massa, tempo de retenção e por comparação dos espectros de massa com bibliotecas digitais (Wiley e NIST). A abundância relativa de compostos liberados por pirólise foi calculada por normalização da área de cada pico pela área total de todos os produtos da pirólise identificados, ou seja, a soma de todas as áreas dos picos corresponde a 100% da área do cromatograma do íon total (TIC - sigla em inglês). A partir da identificação dos compostos derivados de lignina, foi calculado a razão S/G (siringol/guaiacol) para verificar o grau de degradação da lignina.

### 5.2.3.2 Extração de lipídios livres

Aproximadamente 2 g de amostras de serrapilheira e de amostras compostas de solo da camada de 0-5 cm foram utilizadas para extração de lipídios livres. As amostras foram extraídas via Soxhlet com solução de diclorometado-metanol (3:1 v/v) durante 10 horas (González-Vila et al., 2003). A interferência por enxofre elementar foram removidos pela adição de pequenos fios de cobre, previamente tratados com solução de HCl. Após a extração, foi adicionado 0,050 g de sulfato de sódio anidro, para retirar possível umidade presente no extrato. Em seguida foi retirado o sulfato de sódio e o extrato de lipídio foi concentrado a 1 mL em rotaevaporador, sob temperatura de 60 °C e rotação de 80 rpm. Os extratos concentrados foram acondicionados em vials e deixados em capela de exaustão até a completa secagem do extrato. Antes da análise cromatográfica, as amostras contendo os extratos de lipídios totais foram re-diluídas com solução de diclorometano.

A análise de CG-EM foi realizada com uma coluna capilar de sílica fundida HP5 MS (30 m x 0,25 mm, espessura do filme 0,25 µm). O forno do CG foi programado de 50 a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup> e, em seguida, a 300

°C a 10 °C min<sup>-1</sup>. O gás carregador foi o hélio com um fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Os compostos individuais foram identificados por espectrometria de massa de baixa resolução e, por comparação com as bibliotecas digitais (NIST e Wiley). Traços correspondentes à série homóloga de biomarcadores selecionados foram obtidos por monitorização de íons único (SIM) e característicos, tais como o íon *m/z* 85 para *n*-alcanos e o íon *m/z* 74 para *n*-ácidos graxos.

A abundância dos compostos foi realizada utilizando os traços individuais de monitorização dos íons e a abundância relativa de cada pico dentro de uma série foi calculada como uma percentagem do TIC. A partir dos dados de lipídios, índices moleculares foram determinados. O comprimento médio de cadeia (CMC) descrito como  $[(\sum z_n \times n) / \sum z_n]$ , onde *z<sub>n</sub>* é a quantidade relativa de *n*-alcano ou *n*-ácido graxo com *n* Cs, e do índice de preferência de C (IPC)  $(\sum C_{\text{ímpar}} / \sum C_{\text{par}})$  para *n*-alcanos e  $(\sum C_{\text{par}} / \sum C_{\text{ímpar}})$  para *n*-ácidos graxo, foram utilizados para diferenciar a contribuição de matéria orgânica derivada de plantas e microrganismos (Wiesenberg et al., 2010). Os altos valores de CMC e IPC são comumente associados à biomassa de planta por causa da preservação seletiva de lipídios de cadeia longa (Eglinton & Hamilton, 1967; Kolattukudy et al., 1976).

### 5.2.3 Análise estatística

Os dados correspondentes aos atributos químicos foram analisados usando o programa estatístico Sisvar (5.3) e foram testados por análise de variância (ANOVA). As diferenças entre os tratamentos foram testadas por meio do teste de Tukey com nível de significância de 1, 5 e 10% de probabilidade.

## 5.3. Resultados e discussão

### 5.3.1 Teores de nutrientes, C e N do solo

Em geral, os teores de nutrientes do solo, em ambos os ambientes sem cultivo de floresta (condição original - R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) (Tabela 1) indicaram médio a alto nível de fertilidade do solo na profundidade de 0-5 cm, de acordo com as

recomendações regionais (RS/SC., 2004). A exceção foi observada em relação ao P disponível no  $R_E$ , cujo teor foi relativamente baixo ( $< 8,0 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

Após cultivo de floresta, o pH, e os teores de P disponível,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis do solo diminuíram com a cultivo de *Acacia*, mas não com *Eucalyptus* (Tabela 1). A exportação de cátions básicos (principalmente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis) para biomassa da planta e a falta de calagem contribuiu para a redução desses nutrientes e, também, para o aumento do teor de  $\text{Al}^{+3}$  no solo sob cultivo de *Acacia*. Enquanto que, no solo cultivado com *Eucalyptus* não foi observada diminuição dos teores de P disponível,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis entre E e  $R_E$ , com exceção do  $\text{Ca}^{2+}$  na camada de 0-5 cm, onde houve um aumento do teor de  $\text{Ca}^{2+}$  trocável após introdução de *Eucalyptus* (Tabela 1). Estes resultados contradizem os observados por Leite et al. (2010) onde altas taxas de exportação e um balanço nutricional negativo de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis em Latossolos tropicais do Brasil sob plantio de *Eucalyptus* foram encontrados. Tais resultados podem ser atribuídos principalmente à calagem realizada inicialmente na área sob plantio de *Eucalyptus*, que em nosso estudo resultou na diminuição dos teores de P disponível,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  trocáveis em solo sob cultivo de *Acacia* e manutenção desses nutrientes em solo sob *Eucalyptus*.

O teor de  $\text{K}^+$  trocável foi menor nos solos sob cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus* do que nas suas respectivas áreas de referência (Tabela 1), confirmando a alta exportação para a biomassa da planta e a demanda por este nutriente, o qual aloca-se preferencialmente no tronco (Leite et al., 2011).

Apesar das alterações observadas no teor de nutrientes do solo após o cultivo de floresta, essas não refletiram na  $\text{CTC}_{\text{ef}}$ , a qual variou de 4,1 a  $7,6 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (Tabela 1).



TABELA 1. Propriedades químicas do solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) ao longo do perfil de Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Prof. (cm)	pH (H <sub>2</sub> O)			m <sup>1</sup> (%)			P mg dm <sup>-3</sup> solo <sup>-1</sup>					Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		CEC <sub>ef</sub> <sup>2</sup>				
	A	R <sub>A</sub>		A	R <sub>A</sub>		A	R <sub>A</sub>		A	R <sub>A</sub>		A	R <sub>A</sub>	A	R <sub>A</sub>	A	R <sub>A</sub>		
0-5	4,5	4,9	**	31	10	**	12,2	27,0	**	182	279	*	2,4	3,9	*	1,1	2,1	**	5,4	7,3
5-10	4,4	5,1	**	44	13	**	9,6	18,7	*	182	240		1,6	3,3	*	0,9	1,8	**	5,0	6,5
10-20	4,4	5,1	**	53	15	**	6,7	13,3		129	204	*	1,3	2,9	*	0,8	1,6	*	4,9	5,8
20-30	4,4	4,9	**	64	25	**	4,7	8,2		140	213	**	1,1	2,3	*	0,6	1,4	*	5,6	5,6
30-40	4,4	4,8	*	69	51	*	3,8	5,3		115	217	*	1,0	1,9		0,5	1,2	*	6,0	7,6
40-60	4,4	4,5		74	59		2,9	3,1		102	209	*	0,9	1,1		0,5	0,9		6,9	6,5
60-80	4,5	4,5		74	66		2,7	2,4		81	168	*	0,9	0,8		0,6	0,7		6,5	6,2
	<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>		<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>		<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>		<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>		<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>		<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>		<b>E</b>	<b>R<sub>E</sub></b>
0-5	5,1	4,9		6	11		6,2	5,3		138	198	**	3,9	2,9	*	2,1	1,8		6,8	5,9
5-10	5,0	4,8		23	20		3,5	2,9		98	149	**	2,7	2,1		1,6	1,2		5,6	4,7
10-20	4,7	4,8		38	32		2,8	2,5		68	154	**	1,6	1,5		1,1	0,9		4,8	4,1
20-30	4,6	4,8		55	46	*	2,7	2,4		52	120	**	1,1	1,3		0,9	0,7		5,0	4,2
30-40	4,5	4,7		71	64		2,0	2,4		49	104	**	0,8	0,8		0,6	0,5		5,5	4,2
40-60	4,5	4,7		82	77		1,7	3,1		42	105	**	0,5	0,5		0,5	0,3		5,8	4,8
/60-80	4,5	4,7		83	79		1,9	2,8		38	92	**	0,4	0,5		0,4	0,3		5,7	4,9

\*, \*\*: significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente entre os ambientes na mesma profundidade; <sup>1</sup>: m = saturação por alumínio = 100[Al<sup>3+</sup>]/(Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>); <sup>2</sup>: CTC<sub>ef</sub> = capacidade de troca catiônica efetiva = Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>

Na Figura 1 estão apresentados o teor e a distribuição do C e N do solo em profundidade, que variou de 7,5 a 30,8 g kg<sup>-1</sup> e N 0,5 a 2,9 g kg<sup>-1</sup>, em ambos os sistemas estudados. Mesmo após 7 anos sob cultivo de floresta não foi observado diferença entre o teor de C no solo (A e E) e as áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) (Figuras 1a e 1b) foi observada. Por outro lado, os efeitos do cultivo de florestas na MOS varia de acordo com as condições ambientais como clima, altitude, déficit hídrico, tipo de solo, as espécies e a condição inicial (tipo de vegetação antes de plantação) utilizado como referência (Silva et al., 2009; Gatto et al., 2010). Conforme verificado por Lima et al. (2008), o cultivo de *Eucalyptus* promove a recuperação dos estoques de C em áreas anteriormente ocupadas por pastagens mal manejadas. Além disso, quando a implantação de *Eucalyptus* é realizada em áreas anteriormente com vegetação nativa (Cerrado), o estoque de C é reduzido no solo sob *Eucalyptus*. Em contraste, o teor de N no solo sob cultivo de *Acacia* foi menor do que a sua área de referência até 20 cm de profundidade, enquanto que sob a área de *Eucalyptus* o teor de N no solo foi menor apenas na camada de 0-5 cm, em comparação a R<sub>E</sub> (Figuras 1c e 1d).

Em ambos os ambientes cultivado com florestas (A e E), o teor de C na serrapilheira sob floresta (A: 500,6 g kg<sup>-1</sup> e E: 341,0 g kg<sup>-1</sup>) foi maior do que nas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub>: 307,9 g kg<sup>-1</sup> e R<sub>E</sub>: 145,2 g kg<sup>-1</sup>). Para a serrapilheira da *Acacia*, o teor de N também foi maior (A: 28,2 g kg<sup>-1</sup> e R<sub>A</sub>: 9,2 g kg<sup>-1</sup>), enquanto que a relação C:N foi menor em comparação com a vegetação da área referência (A: 18 e R<sub>A</sub>: 34). Apesar desta diferença na composição das serrapilheiras A e R<sub>A</sub>, não houve aumento do teor de C no solo após de 7 anos de introdução de *Acacia*. Na verdade uma depleção do teor de N no solo ocorreu até aos 20 cm de profundidade (Figura 1c). Possivelmente dentro deste período, a mudança do sistema estimulou preferencialmente o consumo de compostos nitrogenados endógenos, mas ao mesmo tempo mantendo o teor de C. No entanto, essa mudança no teor de N no solo não foi suficiente para alterar significativamente as respectivas relações C:N. Em contraste, a relação C:N da serrapilheira do *Eucalyptus* foi maior do que o seu controle (E: 35 e R<sub>E</sub>: 23) devido ao alto teor de C encontrado na serrapilheira do *Eucalyptus*.

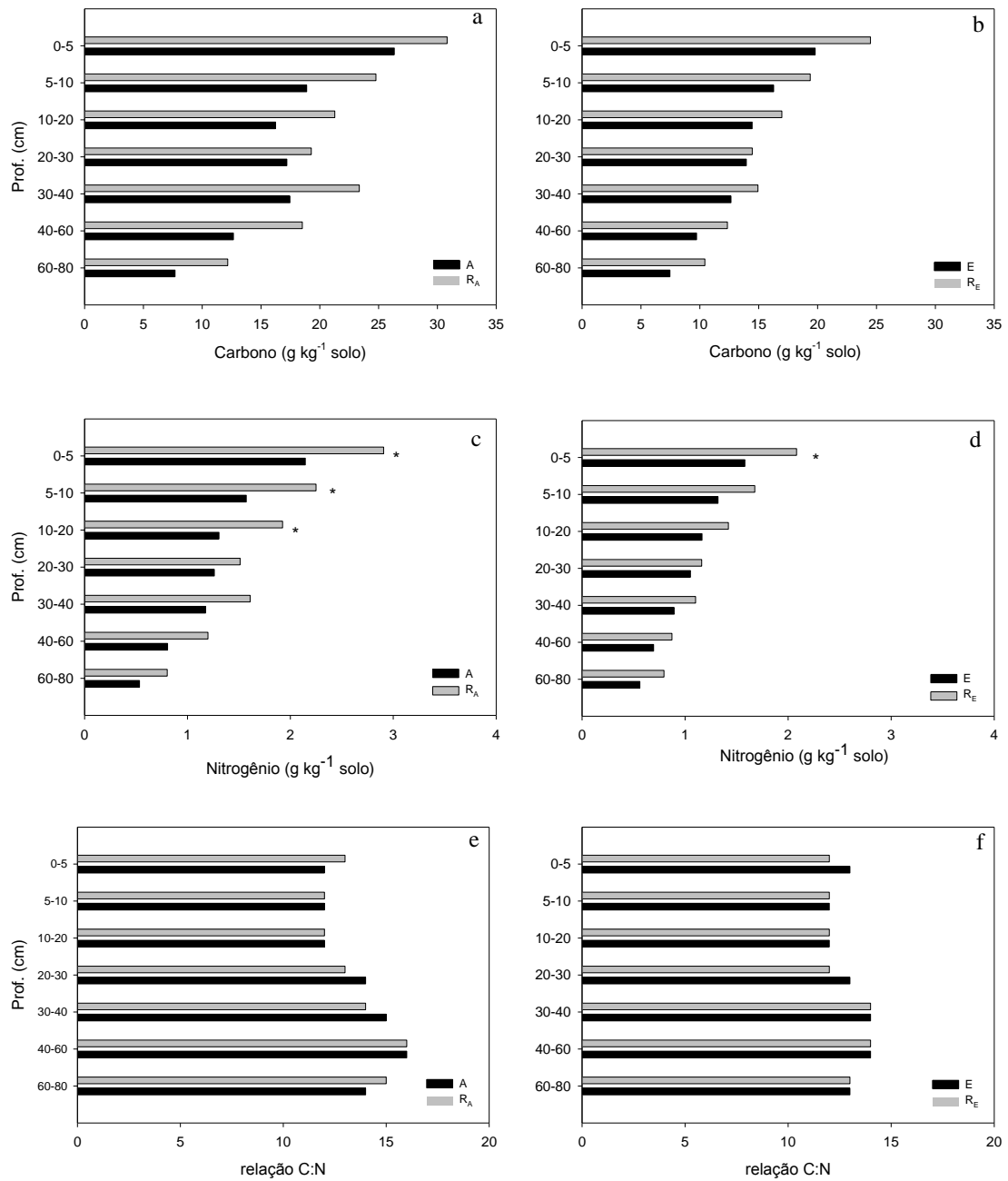


FIGURA 3. Teor de C, N e relação C:N do solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A) (a, c, e), *Eucalyptus* (E) (b, d, f) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) ao longo do perfil de Cambissolo Háplico Ta distrófico. As diferenças significativas entre as amostras das plantações florestais x controles em cada profundidade são marcadas por um asterisco (p < 0,10: \*).

### 5.3.2 Composição química da MOS avaliada por Pi-CG/EM

Aproximadamente 200 diferentes compostos pirolíticos foram identificados, no entanto, foram excluídos para interpretação os compostos que

apresentaram menos de 0,3% de abundância relativa, totalizando 155 compostos de pirólise. Os compostos foram agrupados de acordo com sua estrutura química e precursores nas seguintes classes: aromáticos (A), poliaromáticos (Pa), compostos derivados de polissacarídeos (Ps), cadeia de *n*-alcano/alqueno linear ( $C_n$ ) e ramificada (Br), ácidos graxos (Fa), metoxifenóis derivados da lignina (Lg), compostos nitrogenados (N), fenóis (Ph) e terpenóides (Tp) (biomarcadores específicos de planta) (Tabela 2).

Os cromatogramas das amostras de serrapilheira de ambos os sistemas florestais apresentaram sinais intensos de terpenóides (principalmente esteróides), que contribuíram para a maior abundância relativa deste grupo (28% em *Acacia* e 11% *Eucalyptus*) quando comparado com a serrapilheira das respectivas referências ( $R_A$  e  $R_E$ ) (Figura 4 e Tabela 2).

Sinais intensos de metoxifenóis, compostos derivados principalmente das ligninas, representaram de 15 a 41%. No solo, os metoxifenóis foram menos abundantes e a sua proporção variou entre 7 e 12%. Ligninas são geralmente descritas como marcadores de origem, porque representam parte significativa da entrada de serrapilheira ao solo (Thevenot et al., 2010). Entre os compostos derivados de lignina, guaiacol (Lg1) e 4-vinilguaiacol (Lg4) foram os mais abundantes nos cromatogramas referentes as amostras de serrapilheira e de solo (Tabela 3). Os compostos vinilguaiacol (Lg4), propenilguaiacol (Lg7) e propenilsiringol (Lg9) são dominantes nas amostras de serrapilheira da *Acacia* e *Eucalyptus*, enquanto que nas amostras de solo, a presença de guaiacol (Lg1), metilguaiacol (Lg2) e siringol (Lg5) indicam compostos derivados de lignina em estágio de degradação mais avançado (Tabela 3), como já verificado por outros autores (Buurman et al., 2007; Yassir & Buurman, 2012). A maior razão S/G (S: siringol, G: guaiacol) observada na serrapilheira quando comparado às amostras de solo (Tabela 3) confirma o processo de degradação da lignina em solos por preferencialmente degradação das unidades de siringol em comparação as de guaiacol (Thevenot et al., 2010; Otto & Simpson, 2006).

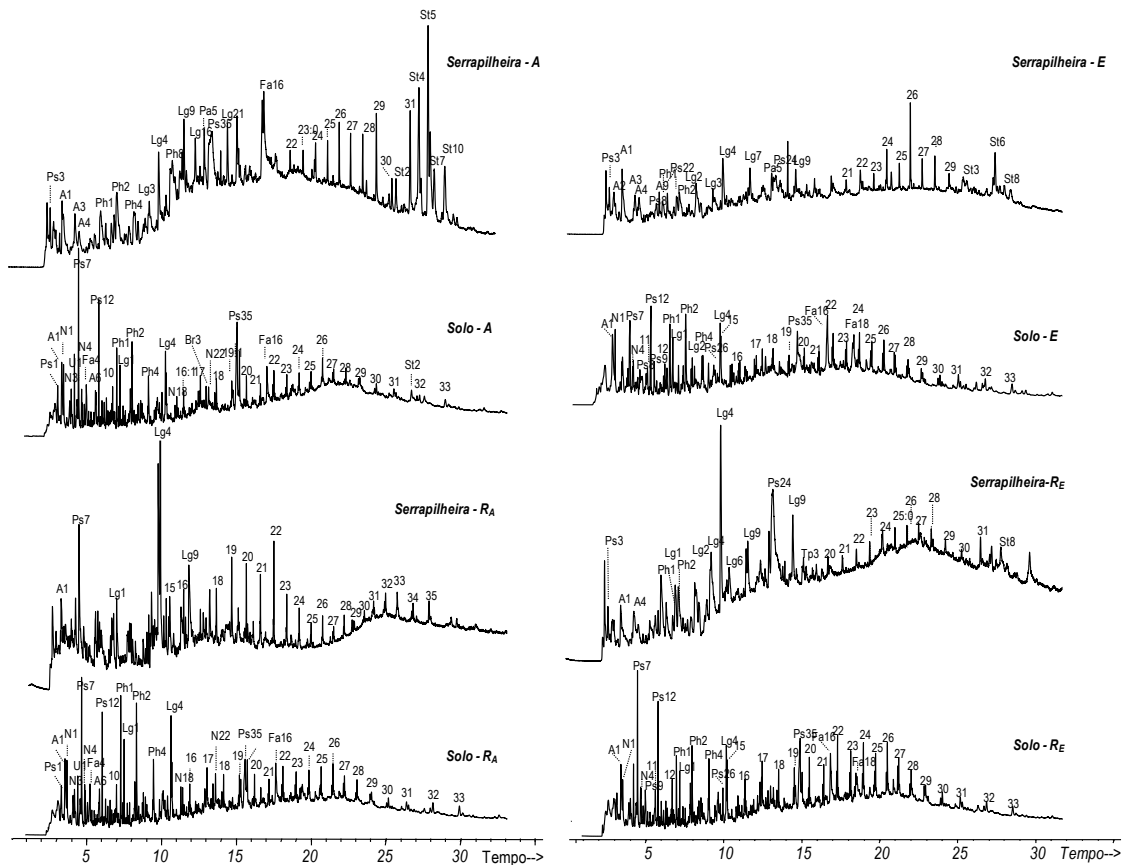


FIGURA 4. Cromatogramas dos produtos de pirólise de amostras de solos e serrapilheira de ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico. As identificações sobre os picos estão listados no Apêndice 1.

TABELA 2. Abundância relativa (%) dos principais grupos de compostos identificados por Pi-CG/EM das amostras de serrapilheira (Ser.) e de solos em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.

.Possível precursor	A		R <sub>A</sub>		E		R <sub>E</sub>	
	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo
Aromáticos	2	2	12	6	20	8	7	4
Poliaromáticos	2	1	2	+	3	-	-	-
Polissacarídeos	17	30	21	21	7	22	24	21
Cadeia linear <i>n</i> -alcano/alqueno	16	24	24	24	20	26	9	32
Cadeia ramificada <i>n</i> -alcano/alqueno	1	1	1	1	+	-	-	-
Ácidos graxos	2	6	1	8	2	8	2	12
Metoxifenóis	15	10	20	12	21	10	41	7
Compostos nitrogenados	1	9	9	13	1	12	+	13
Fenóis	15	13	9	13	15	14	11	9
Terpenóides/Planta	28	2	1	1	11	-	5	1

-.: Não detectado, +: < 0.3 % da área do cromatograma do íon total

TABELA 3. Abundância relativa (%) de compostos derivados de lignina identificados por Pi-CG/EM das amostras de serrapilheira (Ser.) e de solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Metoxifenol	A		R <sub>A</sub>		E		R <sub>E</sub>	
	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo
Guaiacol	9	30	14	28	12	25	25	12
Siringol	8	10	10	12	7	10	8	8
Metilguaiacol	8	12	3	11	16	13	13	9
Metilsiringol	0	3	1	4	11	4	3	6
Etilguaiacol	4	5	1	5	5	6	5	3
Etilsiringol	3	0	3	0	0	0	0	2
Vinilguaiacol	27	27	53	25	25	22	32	37
Vinilsiringol	0	0	0	0	0	0	0	0
Propenilguaiacol	15	4	2	2	11	5	3	7
Propenilsiringol	17	0	5	0	10	5	0	10
Acetoguaiacol	5	9	4	9	2	6	7	2
Acetosiringol	6	0	2	5	2	4	4	3
S/G	0,5	0,2	0,3	0,1	0,4	0,3	0,4	0,2

<sup>†</sup>razão siringol:guaiacol

Nas amostras de solo os compostos derivados de polissacarídeos e hidrocarbonetos (*n*-alcano/alqueno) são o grupo dominante, representando quase 50% do TIC (Tabela 2). Os principais compostos identificados derivados de polissacarídeos em todas as amostras foram furanos (Ps2, 3, 4, 5, 7, 12, 16, 27, 30 e 34), piranones (Ps15, 25 e 32), ciclopentenonas (Ps6, 8, 10, 11, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 22, 24, 33, 36 e 37) e anidros (Ps23, 26 e 35) (Apêndice 1). Em geral, anidros são produtos de pirólise comumente encontrado em amostras de plantas. Em solos, estes compostos derivam de uma mistura de plantas e microrganismos (Buurman et al., 2007; Yassir & Buurman, 2012).

Fenol (Ph1) e 4-metilfenol (Ph2) são os compostos fenólicos mais abundantes encontrados na serrapilheira e no solo e, juntos, representaram de 4 a 10% dos produtos da pirólise.

Dos onze compostos aromáticos identificados, o tolueno (A1), produto típico de pirólise derivado de amostras de solo e da vegetação (Yassir & Buurman, 2012), foi predominante em todos os cromatogramas (Figura 2).

Em geral, compostos aromáticos podem ter sua origem de fontes variadas, tais como proteínas, polifenóis (taninos e flavonóides), ou até mesmo podem ser artefatos produzidos através da ciclização de cadeias alifáticas por pirólise (Saiz-Jimenez, 1995; Schulten & Gleixner, 1999; Buurman & Roscoe, 2011; Yassir & Buurman, 2012).

Os compostos poliaromáticos representaram menos que 3% na serrapilheira e 1% no solo. Tais compostos podem ter sua origem a partir da alteração térmica de resíduos orgânicos ou ser formado durante incêndios anteriores (De la Rosa et al., 2008; Kaal & Rumpel, 2009; Buurman & Roscoe, 2011). No entanto, a baixa abundância encontrada nos solos e a presença desses compostos também na serrapilheira descarta a possibilidade de origem de queimadas.

A proporção da série alifática obtidos por Pi-CG/EM (hidrocarbonetos lineares e ácidos graxos de elevado peso molecular) variaram entre 2 e 12% e foi maior nas amostras de solo do que nas de serrapilheira (Tabela 2). Dentre os compostos de ácidos graxos, o ácido palmítico (C<sub>16</sub>) foi o componente dominante (1 a 5%) e esteve presente em quase todas as amostras (Apêndice 1).

No presente estudo, devido a algumas limitações na detecção de ácidos graxos, como incompatibilidade com as colunas apolares usadas em CG e a ocorrência de reações secundárias devido a temperaturas elevadas (Dignac et al., 2006; de la Rosa et al., 2011), o estudo da distribuição da série de *n*-alcanos e de *n*-ácidos graxos foi realizado a partir da extração de lipídios via sohxlet.

### 5.3.3 Biomarcadores

Em geral, as diferenças no padrão de distribuição da série homóloga de *n*-alcanos (*m/z* 85) e *n*-ácidos graxos (*m/z* 74) foram observados nos sistemas sob cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus* (Figura 5 e 6), respectivamente.



### 5.3.3.1 *n*-alcanos

A distribuição de *n*-alcanos em todas as amostras de serrapilheira foi caracterizada pela predominância de homólogos de cadeia longa ímpar (IPC e  $R_{I/C} > 1,0$ ) (Tabela 4), mostrando uma distribuição unimodal com o C máximo em C<sub>31</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>33</sub>, nos ambientes sob *Acacia*, *Eucalyptus* e suas referências (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>), respectivamente (Figura 5). Nas amostras de solo, também houve uma nítida predominância ímpar sobre par, no entanto, a série homóloga mostrou uma distribuição bimodal, com o C máximo em C<sub>23</sub> e C<sub>31</sub> sob *Acacia*, C<sub>23</sub> e C<sub>29</sub> ou C<sub>31</sub> sob *Eucalyptus* e, C<sub>23</sub> e C<sub>33</sub> sob R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub> (Figura 5). Essa distribuição bimodal dos alcanos sugere que existe equidade de fontes de matéria orgânica para o solo. Lipídios de plantas são caracterizados pela predominância de alcanos de cadeia longa ímpar, entretanto, alterações ocasionadas por microrganismos podem promover mudanças na cadeia de alcanos através do aumento de homólogos pares (Eglinton & Hamilton, 1967). A presença de cadeia longa ímpar na série de *n*-alcanos em solos é associada a incorporação de C da biomassa vegetal (van Bergen et al., 1997; Wiesenberg et al., 2004).

Como esperado, o comprimento médio da cadeia (CMC) dos *n*-alcanos em amostras de serrapilheira foi maior do que no solo. Em amostras de solo, a redução do CMC em 1 unidade de C e IPC após cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus* é um indício do processo de degradação da matéria orgânica (Tabela 4). Apesar da diminuição do CMC após o cultivo de floresta, o padrão de distribuição da amostra de solo sob *Acacia* mostrou um máximo de C em C<sub>31</sub>, o que indica a entrada de biomassa a partir da serrapilheira da *Acacia* (Figura 5). A distribuição de *n*-alcanos foi semelhante entre as áreas E e R<sub>E</sub>, indicando que não houve entrada de serrapilheira proveniente do *Eucalyptus* no solo (Figura 5).

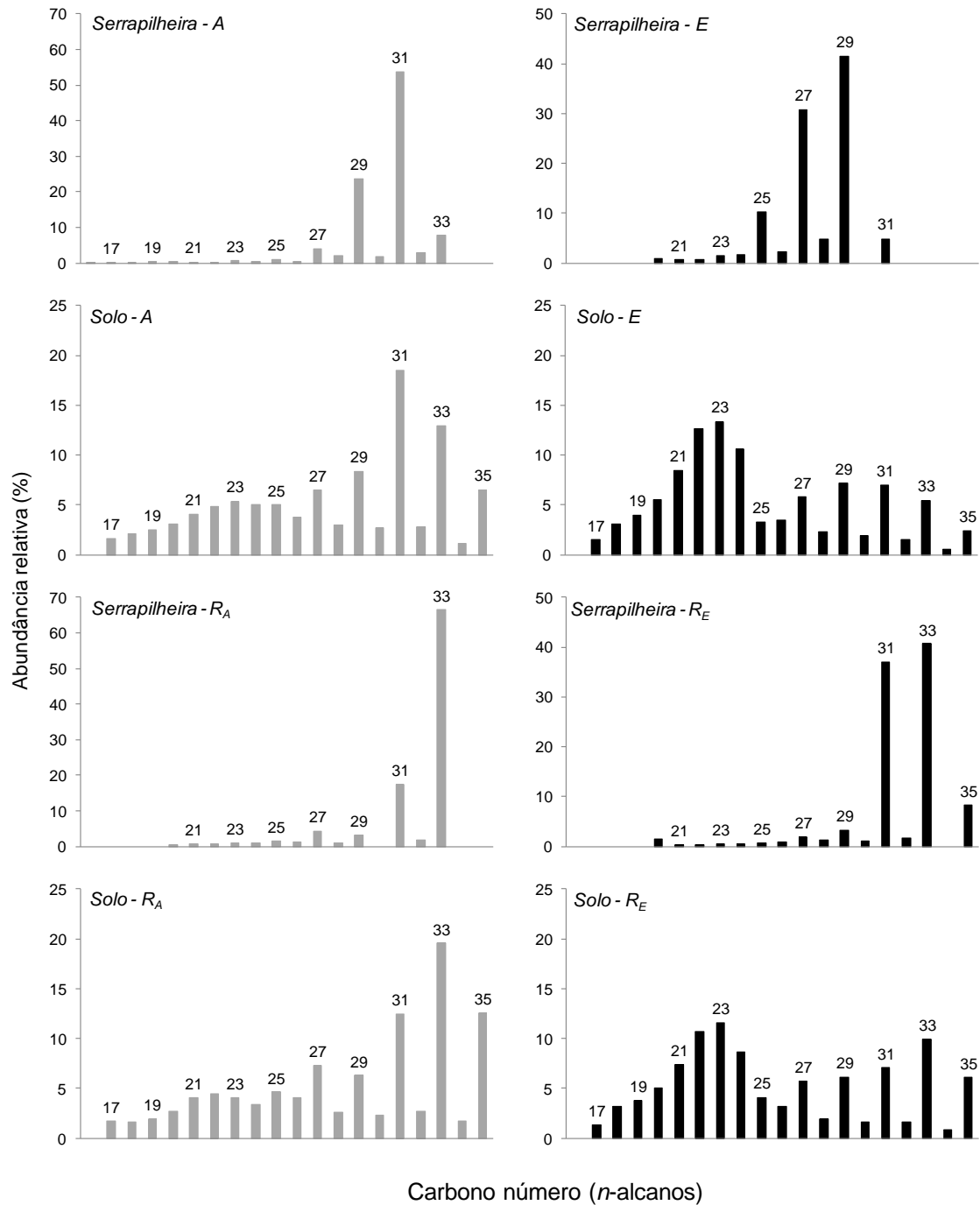


FIGURA 5. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcenos ( $m/z$  85) das amostras de serrapilheira e de solo nos extratos de lípidios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.

TABELA 4. Índices moleculares de *n*-alcanos e *n*-ácidos graxos das amostras de serrapilheira e de solo nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Índices	A		$R_A$		E		$R_E$	
	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo
CMC <sup>a</sup> ( <i>n</i> -alcanos)	30,1	27,8	32,1	28,6	27,6	24,9	31,6	25,8
IPC <sup>b</sup> ( <i>n</i> -alcanos)	10,8	2,5	16,6	2,9	8,4	1,4	12,7	1,7
$R_{I/C}$ <sup>c</sup>	26,8	2,0	19,5	2,5	5,4	0,6	23,9	0,8
CMC <sup>a</sup> ( <i>n</i> -ácidos graxos)	18,6	15,6	20,0	14,8	19,3	15,4	19,5	17,2
IPC <sup>d</sup> ( <i>n</i> -ácidos graxos)	10,5	6,8	*	4,2	13,8	3,6	*	6,0
$R_{I/C}$ <sup>e</sup>	0,5	0,1	0,9	0,1	0,6	0,1	0,7	0,3

<sup>a</sup> Comprimento médio da cadeia= $(\sum zn \times n) / \sum zn$ , com zn como quantidade relativa de *n*-alcano ou *n*-ácido graxo com *n* Cs.

<sup>b</sup> Índice de preferência de C de *n*-alcanos= $(\sum C_{\text{ímpar}} / \sum C_{\text{par}})$ .

<sup>c</sup> Razão entre cadeia longa e curta de *n*-alcanos =  $\sum C_{16-25} / \sum C_{26-35}$

<sup>d</sup> Índice de preferência de C de *n*-ácidos graxos= $(\sum C_{\text{par}} / \sum C_{\text{ímpar}})$

<sup>e</sup> Razão entre cadeia longa e curta de *n*-ácidos graxos =  $\sum C_{20-28} / \sum C_{8-19}$

\* não aplicável (somente C de número par)

### 5.3.3.2 *n*-ácidos graxos

A série homóloga de *n*-ácidos graxos (C<sub>8</sub> - C<sub>28</sub>) exibiu um padrão de distribuição unimodal com C máximo em C<sub>16</sub> e uma forte predominância par sobre ímpar em todas as amostras (Figura 6 e Tabela 4). A distribuição de *n*-ácidos graxos das amostras de solo foi dominada por C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub>, enquanto que as amostras de serrapilheira por C<sub>16</sub> (Figura 6). Juntos, os ácidos graxos C<sub>16</sub> e C<sub>18</sub> representaram mais de 50% do TIC (Figura 6).

O padrão de distribuição da cadeia de *n*-ácidos graxos foi semelhante nas amostras de solos, independentemente da vegetação (Figura 6). Assim como já observado nos *n*-alcanos, o CMC foi maior nas amostras de serrapilheira do que nos correspondentes solos (Tabela 4). Após cultivo de *Acacia*, um ligeiro aumento no CMC e IPC foram observados. Estes resultados, aliados os dados de *n*-alcanos confirmam a entrada de biomassa da serrapilheira para MOS sob plantação de *Acacia*. Em contrapartida, para o solo sob *Eucalyptus*, os valores do CMC e IPC foram menores do que aqueles na  $R_E$  e como observado nos *n*-alcanos, a entrada de serrapilheira não foi detectada (Tabela 4).

Ácidos graxos de cadeia ramificada, iso- e anteiso- de cadeia ímpar (principalmente C<sub>15</sub> e C<sub>17</sub>) e C<sub>18:1</sub> (ácido oleico), também foram identificados em todas as amostras (não quantificados), e podem indicar contribuição bacteriana à MOS (Chefetz et al., 1996).

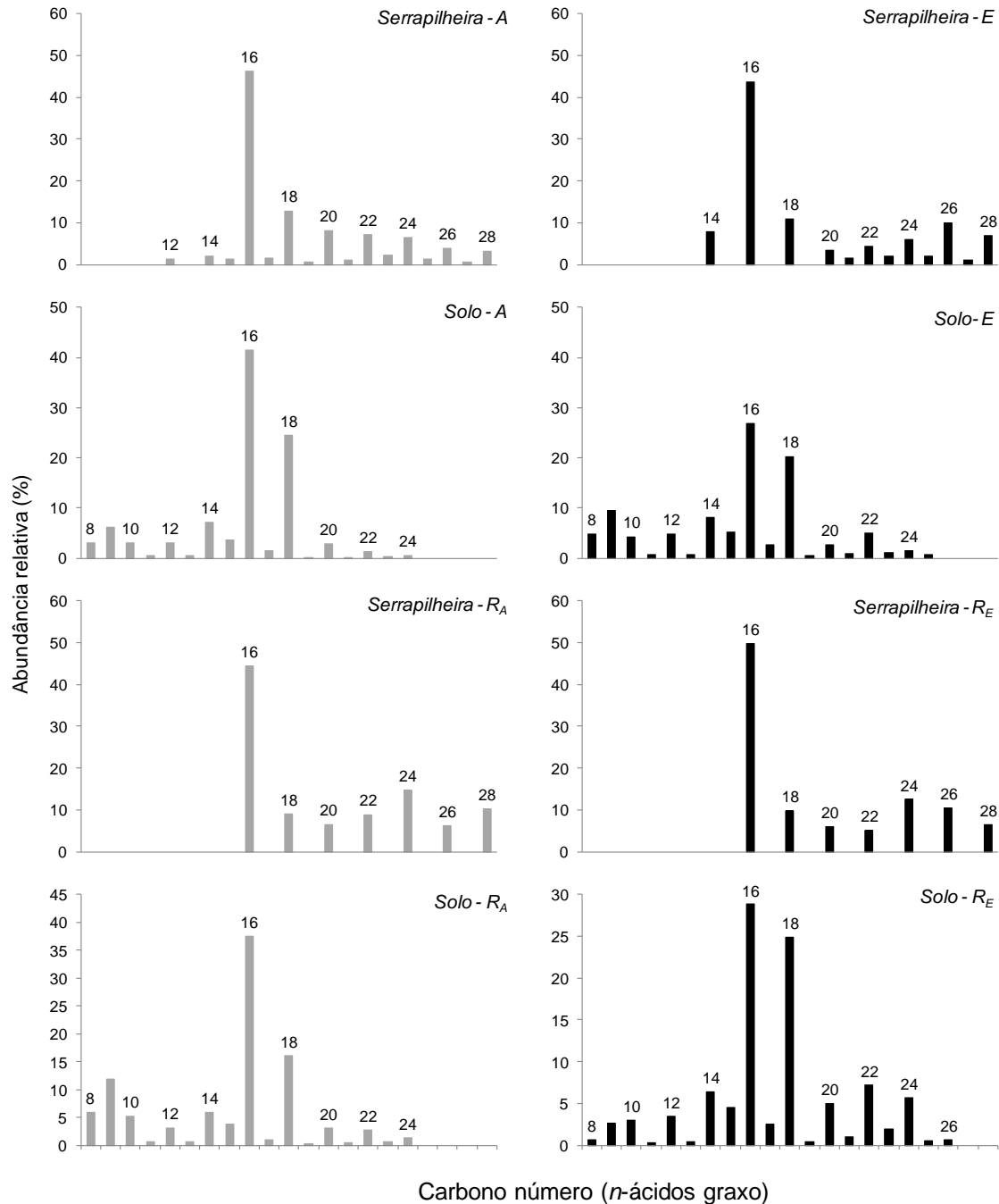


FIGURA 6. Distribuição e abundância relativa da série homogênea de *n*-ácidos graxos (*m/z* 74) das amostras de serrapilheira e de solo nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) na camada de 0-5 cm de Cambissolo Háplico Ta distrófico.

### 5.3.4 Efeitos do plantio florestal

A mudança mais relevante sobre qualidade da MOS, devido à alteração do uso do solo foi observado no solo sob o cultivo de *Acacia*. Neste ambiente, a abundância relativa dos compostos derivados de polissacarídeos (30% da TIC) foi maior do que no  $R_A$  (21% da TIC) (Tabela 2). Aproximadamente 13% desses compostos correspondem a anidros açúcares os quais possivelmente originaram da serrapilheira da *Acacia*. Esta última revelou uma contribuição de aproximadamente 11% do TIC pela presença de D-allose (Ps24) (Apêndice 1).

Após sete anos de cultivo de florestas, não foi observada diferença em relação à abundância relativa de compostos nitrogenados. Mesmo no solo sob *Acacia* que, como sendo uma espécie leguminosa, fixadora de  $N_2$ , poderia fornecer N ao solo (Vezzani et al., 2001; Forrester et al., 2007). A abundância relativa de compostos nitrogenados na serrapilheira da *Acacia* é menor do que na serrapilheira da  $R_A$ . Portanto a entrada de N ao solo via decomposição do resíduo em *Acacia* é menor do que na  $R_A$  e possivelmente a depleção de N do solo verificada em *Acacia* se deva ao consumo de N endógeno.

Em geral, a proporção dos compostos aromáticos tendeu a ser maior nas amostras de serrapilheira do que nas amostras de solo (Tabela 2). No solo cultivado com *Acacia* a abundância relativa de compostos aromáticos foi baixa (2%) em comparação ao solo  $R_A$  (6%), devido ao enriquecimento relativo de compostos derivados de polissacarídeos. A distribuição de *n*-alcanos dos lipídios no solo sob *Acacia* foi semelhante ao solo  $R_A$ , exceto para o intenso pico em  $C_{31}$  (Figura 5). Este resultado associado à alta proporção de compostos derivados de polissacarídeos, principalmente D-allose, indica a entrada de serrapilheira da *Acacia* no solo.

No solo cultivado com *Eucalyptus* a distribuição de *n*-alcanos de lipídios não foi semelhante à sua serrapilheira (Figura 5). No entanto, aumento da proporção de compostos aromáticos foi observado, possivelmente devido a alta proporção desses compostos na serrapilheira do *Eucalyptus*. Após o cultivo de *Eucalyptus*, a alteração na proporção de fenol e metoxifenol também foram observadas principalmente pelo aumento dos compostos mais degradados (fenol, x-metil e x-etil (Ph2 e Ph4), guaiacol (Lg1), metil guaiacol

(Lg2) e siringol (Lg5), derivados a partir dos compostos de lignina (Tabela 2 e 3). Embora não tenha observado entrada de serrapilheira no solo cultivado com *Eucalyptus*, como em *Acacia*, a composição molecular da MOS foi alterada.

#### 5.4. Conclusões

Não houve redução do pH, e dos teores de  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  no solo sob cultivo de *Eucalyptus* devido a aplicação de calcário. Enquanto que no solo sob *Acacia*, a falta de calagem contribuiu para um aumento da saturação de alumínio e diminuição desses nutrientes no solo.

O teor de C do solo não foi alterado após cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus*. No entanto, alteração a nível molecular da MOS foi observada pelo aumento de compostos derivados de polissacarídeos e enriquecimento do  $\text{C}_{31}$  da série de *n*-alcanos proveniente da serrapilheira da *Acacia*, indicando a entrada de biomassa ao solo. No solo cultivado com *Eucalyptus* não foi detectada a entrada de vegetação derivada da serrapilheira do *Eucalyptus* como observado no solo sob *Acacia*, mas aumento de compostos mais degradados indicam alteração na composição da MOS neste ambiente.

Os distintos resultados observados após o cultivo de florestas, *Acacia* e *Eucalyptus*, podem estar associados à diferença da relação C:N da vegetação. A decomposição da serrapilheira da *Acacia* provavelmente foi favorecida pela sua menor relação C:N (18) em comparação à serrapilheira do *Eucalyptus* (35) o que resultou na entrada da biomassa de serrapilheira da *Acacia* no solo.

Embora estas técnicas, Pi-CG/EM e lipídios, analisam apenas 10% da MOS, foi possível detectar alterações na MOS as quais não foram alcançadas por meio da análise quantitativa.

## **6. CAPÍTULO III - Estudo II. Estoques e composição molecular dos compartimentos físicos da MOS após cultivo de *Acacia magium* e *Eucalyptus grandis***

### **6.1 Introdução**

É amplamente conhecido a importância da matéria orgânica nas propriedades e nos processos ocorridos no solo. O comportamento das frações da matéria orgânica do solo (MOS) frente as alterações de uso e manejo do solo fornecem informações importantes sobre a dinâmica da MOS. As frações leves são mais sensíveis as alterações de uso e manejo do solo, como observado por Rangel and Silva (2007) em áreas sob diferentes sistemas de manejo em Latossolos do Brasil. Esses mesmos autores verificaram maior teor de C na fração leve em solos sob cultivo de florestas e em florestas nativas, comparado à sistemas de pastagem e de cultivo de milho. Este resultado foi atribuído ao alto aporte de resíduos de plantas ao solo geralmente promovido por sistemas florestais. Aumento nos estoques de C da fração leve oclusa também foi observada após 34 anos de cultivo de *Eucalyptus* em áreas anteriormente ocupadas por pastagens em Latossolos na região de Minas Gerais (Lima et al., 2008). Em geral, o aumento no teor de C das frações leves em sistemas florestais ou em sistemas de plantio direto é esperado, devido à menor perturbação do solo e ao mesmo tempo alta entrada de resíduos de plantas. No entanto, alguns trabalhos têm observado redução da MOS após cultivo de florestas (Zinn et al., 2002; Silva et al., 2009; Leite et al., 2010), e isto

pode estar relacionado a condição inicial do solo antes do plantio ou também a taxa de decomposição dependendo do resíduo aportado (Pulrolnik et al., 2009).

No estudo I, observou-se alterações nos nutrientes do solo após 7 anos de cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus*, mas nenhuma alteração foi encontrada no teor de C orgânico do solo ao longo do perfil. No entanto, por meio de técnicas analíticas de pirólise e de lipídios (biomarcadores), alterações na composição molecular da MOS pelo aumento de compostos degradados, enriquecimento de compostos derivados de polissacarídeos e a presença do alcano C<sub>31</sub> derivado da serrapilheira foram detectados (Santana et al., submetido).

A fim de verificar a influência da mudança do uso do solo na dinâmica da MOS, o objetivo desse estudo foi investigar o impacto do cultivo de florestas nos estoques dos compartimentos físicos da MOS e na sua composição química em áreas sob cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus* há 7 anos. Para isso, além dos estoques de C e nitrogênio nos compartimentos da MOS, sua composição química molecular também foi investigada por meio de pirólise analítica e determinação de biomarcadores. O foco deste estudo foi na camada de 0 a 20 cm, uma vez que as alterações mais relevantes devido às práticas de manejo, são observadas na camada superficial.

## **6.2. Material e métodos**

### **6.2.1. Área de estudo e amostragem do solo**

O trabalho foi realizado em plantações de floresta comerciais no município de Encruzilhada do Sul (30°32'S, 52°31'O; 432 m de altitude) no Estado do Rio Grande do Sul. O clima da região é subtropical, com temperatura média anual de 17 °C e precipitação anual de 1.500 mm. O solo foi classificado como um Cambissolo Háplico Ta Distrófico (Santos et al., 2006). Antes do plantio, as áreas foram preparadas utilizando subsolador com haste de 60 cm e realizada uma roçada pré corte mais capina pré plantio. Adubação antes do plantio também foi realizada aplicando 100 g planta<sup>-1</sup> de NPK 06:30:06 + 200 kg ha<sup>-1</sup> de fosfato reativo. Na área sob *Eucalyptus* foram aplicados 2.000 kg ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico. Em 2003, *Acacia mangium* (A) e



*Eucalyptus grandis* (E) foram plantadas em espaçamento de 3 x 1,5 m e 3 x 2 m totalizando 2.222 e 1.667 plantas ha<sup>-1</sup>, respectivamente. Após o plantio, foi realizada adubação de cobertura, 100 g planta<sup>-1</sup> de fertilizante NPK 15:05:30 e aplicação de herbicida pós emergente (glifosato).

Após um ciclo de cultivo (7 anos) foi realizada amostragem de solo em cada ambiente, *Acacia* (565, 195 e 241 g kg<sup>-1</sup> de areia, silte e argila) e *Eucalyptus* (430, 290 e 280 g kg<sup>-1</sup> de areia, silte e argila). Também foram coletadas amostras de solo em áreas adjacentes aos ambientes selecionados que representavam a condição inicial do solo antes do plantio de floresta (referências – R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>). Em cada ambiente (A, R<sub>A</sub>, E e R<sub>E</sub>) foram selecionados três locais para coleta de solo. Em cada local, foram abertas três trincheiras para realizar a coleta de blocos indeformados e com auxílio de pá e espátula três sub-amostras de solos foram coletadas nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm. Os blocos de solo (sub-amostras) foram desagregados manualmente até toda amostra passar pela peneira de 9,51 mm e então secas ao ar. As sub-amostras de cada local foram misturadas, a fim de obter uma amostra composta e representativa de cada ambiente (três repetições). Para a obtenção de uma subamostra homogênea para o fracionamento físico densimétrico, aproximadamente 100 g de agregados < 9,51 mm foram peneirados à 2,00 mm, e quantificada a massa de agregados (> 2 mm e < 2 mm). A partir dessa proporção, 5 g de cada parte foi utilizada para a análise de fracionamento físico densimétrico. As amostras de serrapilheira foram coletadas antes da abertura da trincheira, no mesmo local onde foi realizada a amostragem de solo. As amostras de serrapilheira foram secas a 60 °C, homogeneizadas e moídas.

A densidade do solo foi determinada a partir de amostras indeformadas coletadas em anéis volumétricos nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm em cada local selecionado (três repetições).

A vegetação R<sub>A</sub> era predominantemente campo enquanto que R<sub>E</sub> de campo associado a pequenos arbustos.

### 6.2.2 Fracionamento físico densimétrico da MOS

O fracionamento físico densimétrico da MOS foi realizado segundo Conceição et al. (2008) com agregados de diâmetro menor que 9,51 mm utilizando uma solução de politungstato de sódio (PTS, marca Sometu - 99,9 %) com densidade de  $2,0 \text{ g cm}^{-3}$  para obtenção das três frações da MOS: fração leve livre (FLL), fração leve oclusa (FLO) e fração pesada (FP).

Aproximadamente 10 g de solo de cada repetição (três repetições), obtido a partir da massa de agregados ( $> 2 \text{ mm}$  e  $< 2 \text{ mm}$ ), foram colocados num tubo de centrífuga de 100 mL contendo 80 mL de solução de PTS. O tubo foi fechado com uma rolha de borracha e invertido suavemente por cinco vezes para a liberação da FLL localizada entre os agregados. A suspensão foi centrifugada a 2000 g durante 90 minutos e o sobrenadante contendo a FLL foi filtrado sob vácuo em filtro de fibra de vidro (Whatman GF/A de  $0,45 \mu\text{m}$ ), que foi previamente pesado. O material retido no filtro foi lavado com água destilada seguido de solução  $\text{CaCl}_2$  ( $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ ) para remover o PTS e, finalmente com água destilada (200 mL) para remover o  $\text{CaCl}_2$  remanescente das frações. A solução de PTS filtrada foi re-adicionada ao precipitado (solo) e a suspensão foi submetida à sonicação (Vibracel. VC, 750) em  $576 \text{ J mL}^{-1}$  sendo este o nível de energia para obtenção da máxima dispersão desse solo em partículas primárias e, assim liberar a FLO. Após a dispersão, a suspensão foi centrifugada e filtrada conforme procedido na FLL. O solo residual (FP) remanescente no tubo após a remoção das frações leves foi lavado com água destilada (200 mL) e com solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (200 mL). As frações foram secas em estufa a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante, pesadas e moídas em gral de ágata.

Os teores de C e de N das frações leves (FLL e FLO) foram determinados por análise elementar (CHNS FlashEA 1112). O teor de C e N da FP foi calculado por diferença entre o teor de C e N do solo inteiro e o teor de C e N das FLL+FLO. Os estoques de C e N ( $\text{Mg ha}^{-1}$ ) das frações físicas e do solo inteiro foram calculados em massa equivalente de solo segundo Ellert & Bettany (1995).

### **6.2.3 Análise cromatográfica**

#### **6.2.3.1 Pirólise analítica (Pi-CG/EM)**

Amostras de frações físicas das camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de cada repetição foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta representativa dos ambientes. Posteriormente, as amostras de frações físicas foram tratadas com solução de ácido fluorídrico (HF) a 10% (v/v) (Gonçalves et al., 2003). As FLL, FLO e FP foram tratadas com solução de HF 10% uma, três e cinco vezes, respectivamente.

A análise de pirólise foi realizada em um pirolisador tipo microforno (modelo PY2020iD Frontier Laboratories, Fukushima, Japão) conectado a um cromatógrafo a gás (CG) e espectrômetro de massas (EM) Agilent 6890N. As amostras de frações físicas previamente tratadas com HF e as amostras de serrapilheira foram colocadas no microforno e pirolisadas a 500 °C durante 30 s. O instrumento de cromatografia de gás foi equipado com coluna capilar DB17-01 (30 m; 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de espessura de filme), utilizando hélio (He) como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial foi de 50 °C por 1 min, aumentando a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup>, de 100 °C a 300 °C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a 300 °C por 1 min. O detector de massa utilizado foi um Agilent 5973 e operou com ionização por impacto de elétrons de 70eV. Os compostos de pirólise foram identificados por análise dos fragmentos de massa, tempo de retenção e por comparação dos espectros de massa com bibliotecas digitais (Wiley e NIST). A abundância relativa de compostos liberados por pirólise foi calculada por normalização da área de cada pico pela área total de todos os produtos da pirólise identificados, ou seja, a soma de todas as áreas dos picos corresponde a 100% da área do cromatograma do íon total (TIC - sigla em inglês).

#### **6.2.3.2 Extração de lipídios livres**

Aproximadamente 2 g de amostras de serrapilheira e 1 g de cada fração física (amostras compostas referente as três repetições) da camada de 0-5 cm foram utilizadas para extração de lipídios livres. As amostras foram

extraídas via Soxhlet com solução de diclorometano-metanol (3:1 v/v) durante 10 horas (González-Vila et al., 2003). O teor de lipídios totais (Lp) foi obtido por gravimetria. A interferência por enxofre elementar foram removidos pela adição de pequenos fios de cobre, previamente tratados com solução de HCl. Após a extração, foi adicionado 0,050 g de sulfato de sódio anidro, para retirar possível umidade presente nos extratos. Em seguida foi retirado o sulfato de sódio e os extratos de lipídios foram concentrados a 1 mL em rotaevaporador, sob temperatura de 60 °C e rotação de 80 rpm. Os extratos concentrados foram acondicionados em vials e deixados em capela de exaustão até secarem totalmente. Antes da análise cromatográfica, as amostras contendo os extratos de lipídios totais foram re-diluídas com solução de diclorometano.

A análise de CG-EM foi realizada com uma coluna capilar de sílica fundida HP5 MS (30 m x 0,25 mm, espessura do filme 0,25 µm). O forno do CG foi programado de 50 a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup> e, em seguida, a 300 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. O gás carregador foi o hélio (He) com um fluxo de 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Os compostos individuais foram identificados por espectrometria de massa de baixa resolução e, por comparação com as bibliotecas digitais (NIST e Wiley). Traços correspondentes à série homóloga de biomarcadores selecionados foram obtidos por monitorização de íon único (SIM) e característicos, tais como o íon m/z 85 para *n*-alcanos e o íon m/z 74 para *n*-ácidos graxos.

A abundância dos compostos foi realizada utilizando os traços individuais de monitorização dos íons e abundância relativa de cada pico dentro de uma série foi calculada como uma percentagem do TIC. A abundância dos compostos foi realizada utilizando os traços individuais de monitorização dos íons e a abundância relativa de cada pico dentro de uma série foi calculada como uma percentagem do TIC. A partir dos dados de lipídios, índices moleculares foram determinados. O comprimento médio de cadeia (CMC) descrito como  $[(\sum z_n \times n) / \sum z_n]$ , onde  $z_n$  é a quantidade relativa de *n*-alcano ou *n*-ácido graxo com *n* Cs, e do índice de preferência de C (IPC)  $(\sum C_{\text{ímpar}} / \sum C_{\text{par}})$  para *n*-alcanos e  $(\sum C_{\text{par}} / \sum C_{\text{ímpar}})$  para *n*-ácidos graxo, foram utilizados para diferenciar a contribuição de matéria orgânica derivada de plantas e microrganismos (Wiesenberg et al., 2010). Os altos valores de CMC e IPC são comumente associados à biomassa de planta por causa da

preservação seletiva de lipídios de cadeia longa (Eglinton & Hamilton, 1967; Kolattukudy et al., 1976).

#### **6.2.4 Análise estatística**

Os dados de estoques de C e N foram analisados usando o programa estatístico Sisvar (5.3) e foram testados por análise de variância (ANOVA). As diferenças entre os tratamentos foram testadas por meio do teste de Tukey com nível de significância de 1, 5 e 10% de probabilidade.

### **6.3. Resultados e discussão**

#### **6.3.1 Estoques de C e N das frações físicas da MOS**

Em todas as áreas estudadas, os estoques de C e N aumentaram na ordem FLL<FLO<FP (Tabela 6), assim como a respectiva contribuição para o C e N total do solo (Figura 7). A relação C:N, como já esperado, apresentou comportamento inverso, confirmando o aumento do grau de decomposição da MOS neste mesmo sentido. A composição da FLL geralmente se assemelha mais a vegetação original, enquanto que a MOS da fração pesada por conter estruturas já transformadas e metabolizadas pelos microrganismos possui menor relação C:N (Golchin et al., 1994; Christensen, 2001). A relação C:N de todas as FLL analisadas (Tabela 6) foram menores que o observado pelas respectivas amostras de serrapilheira (Tabela 5), indicando que nesta fração algum processo de degradação já ocorreu (Roscoe & Machado, 2002).

Os estoques de C das frações leves (FLL e FLO) na área sob *Acacia* e sua referência ( $R_A$ ) variou entre 1,1 a 3,9 Mg C ha<sup>-1</sup> e os estoques de N entre 0,1 a 0,31 Mg N ha<sup>-1</sup>, na camada de 0-5 cm, o que juntos representaram cerca de 20 a 30% do C e N total do solo (Tabela 6 e Figura 7). Em ambas as áreas, os estoques de C e N das frações leves diminuiu em profundidade e a mudança mais acentuada ocorreu nas camadas de 0-5 cm e 5-10 cm (Tabela 6). Este comportamento é explicado pela importante contribuição da serrapilheira e pequenas raízes para estas frações, onde o acúmulo dos resíduos ocorre principalmente na camada superficial (Roscoe et al., 2001).

TABELA 5. Propriedades do solo e serrapilheira (Ser.) em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Sistemas	Ds	pH <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub>	C	N	C:N
	g cm <sup>-3</sup>		----- g kg <sup>-1</sup> -----		
<i>A</i>					
Ser.			500,62	28,17	18
0-5 cm	1,2	4,5	22,74	1,86	12
5-10 cm	1,3	4,4	17,24	1,46	12
10-20 cm	1,6	4,4	18,12	1,49	12
$R_A$					
Ser.			307,94	9,19	34
0-5 cm	1,5	4,9	23,01	2,15	11
5-10 cm	1,5	5,1	16,46	1,51	11
10-20 cm	1,6	5,1	18,60	1,66	11
<i>E</i>					
Ser.			341,01	9,77	35
0-5 cm	1,3	5,1	19,10	1,61	12
5-10 cm	1,4	5,0	16,39	1,47	11
10-20 cm	1,5	4,7	14,79	1,26	12
$R_E$					
Ser.			145,25	6,26	23
0-5 cm	1,0	4,9	19,07	1,70	11
5-10 cm	1,4	4,8	16,09	1,46	11
10-20 cm	1,5	4,8	14,22	1,27	11

Ds: densidade do solo

Após o cultivo de *Acacia*, nenhuma alteração nos estoques de C e N da FLL foi observada. No entanto, na camada de 0-5 cm, os estoques de C e N da FLO diminuíram após a implantação da floresta (Tabela 6). Normalmente, a redução nos estoques de C da FLO está relacionada à ruptura dos agregados do solo e consequente liberação da MOS promovida pela perturbação do solo em práticas de preparo do solo empregadas (Nascente et al., 2013). No nosso caso, não houve revolvimento do solo durante o cultivo de *Acacia*. Mais provavelmente, a diminuição nos estoques de C e N da FLO foi causada pelo consumo preferencial da FLO endógena pelos microrganismos. Alguns estudos têm observado que alterações microbianas após cultivo de florestas pode promover um desequilíbrio da atividade de microrganismos no solo (Boudiaf et al., 2013; Prescott & Grayston, 2013).

Após o cultivo de *Eucalyptus*, foi observado um aumento nos estoques de C e N da FLL na camada de 0-5 cm (Tabela 6), que

provavelmente é resultado da contribuição da serrapilheira no solo, a qual o teor de C e N da vegetação era maior comparado ao da vegetação original (Tabela 5). A maior contribuição de resíduos de plantas de floresta plantada no solo também foi observada por Gatto et al. (2010). Pulrolnik et al. (2009) verificaram um aumento nos estoques de C da FLL de Latossolo de Minas Gerais após 20 anos de conversão de vegetação nativa para o cultivo de *Eucalyptus*. Considerando a FLO, um aumento dos estoques de C e N após o cultivo de *Eucalyptus* foi observado na camada de 5-10 cm (Tabela 6).

TABELA 6. Estoque de C, N e relação C:N dos compartimentos físicos da MOS em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Sistemas	C			N			C:N		
	FLL <sup>1</sup>	FLO <sup>2</sup>	FP <sup>3</sup>	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP
----- Mg ha <sup>-1</sup> -----									
<i>0-5 cm</i>									
<i>Acacia</i>	1,59 <sup>ns</sup>	2,20*	13,23 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,16*	1,12 <sup>ns</sup>	14	13	12
<i>Controle Acacia</i>	1,06	3,90	12,25	0,08	0,31	1,21	13	13	10
<i>5-10 cm</i>									
<i>Acacia</i>	0,49 <sup>ns</sup>	1,17 <sup>ns</sup>	11,41 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	0,09 <sup>ns</sup>	1,01 <sup>ns</sup>	15	14	11
<i>Controle Acacia</i>	0,29	0,83	11,27	0,02	0,07	1,04	14	12	11
<i>10-20 cm</i>									
<i>Acacia</i>	0,31 <sup>ns</sup>	1,73 <sup>ns</sup>	26,20 <sup>ns</sup>	0,02 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	2,17 <sup>ns</sup>	15	14	12
<i>Controle Acacia</i>	0,52	1,79	26,68	0,04	0,16	2,40	14	12	11
.....									
<i>0-5 cm</i>									
<i>Eucalyptus</i>	0,47*	1,60 <sup>ns</sup>	6,95 <sup>ns</sup>	0,03*	0,11 <sup>ns</sup>	0,62 <sup>ns</sup>	15	15	11
<i>Controle Eucalyptus</i>	0,16	1,30	7,55	0,01	0,10	0,70	20	14	11
<i>5-10 cm</i>									
<i>Eucalyptus</i>	0,20 <sup>ns</sup>	1,72 <sup>0</sup>	9,48 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>0</sup>	0,89 <sup>ns</sup>	15	14	11
<i>Controle Eucalyptus</i>	0,27	0,71	10,22	0,02	0,05	0,95	17	14	11
<i>10-20 cm</i>									
<i>Eucalyptus</i>	0,16 <sup>ns</sup>	1,73 <sup>ns</sup>	20,65 <sup>ns</sup>	0,01 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	1,80 <sup>ns</sup>	16	16	11
<i>Controle Eucalyptus</i>	0,25	1,25	20,17	0,01	0,09	1,83	18	14	11

<sup>ns</sup>, <sup>0</sup>, \* : não significativo, significativo a 10 e 5%, respectivamente. <sup>1</sup> fração leve livre; <sup>2</sup> fração leve oclusa; <sup>3</sup> fração pesada

Ao contrário do comportamento verificado no cultivo de *Acacia*, a contribuição dos estoques de C e N das frações leves para o C e N total do solo sob *Eucalyptus* foi maior até 10 cm de profundidade (38 a 30%) em comparação a área C<sub>E</sub> (22 a 17%) (Figura 7).

A maior contribuição do cultivo de *Eucalyptus* para os estoques de C e N da fração leve em comparação ao cultivo de *Acacia* pode estar relacionado as respectivas condições iniciais. O teor de C e N das frações leves na área de referência do *Eucalyptus* ( $R_E$ ) até 10 cm foi sempre menor em relação a área referência da *Acacia* ( $R_A$ ) (Tabela 6), indicando que mesmo antes do cultivo de *Eucalyptus*, a área  $C_E$  era mais empobrecida de frações leves que  $C_A$ . Neste sentido, qualquer acréscimo no teor de MOS vai refletir em aumento significativo dos estoques de C e N.

Os estoques de C e N da FP aumentou em profundidade em todas as áreas estudadas e não foi afetada pelo cultivo de floresta (*Acacia* e *Eucalyptus*), ou seja, nenhuma diferença nos estoques de C e N foi observada após o cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus* e suas respectivas áreas de referência (Tabela 6). Este resultado corrobora os obtidos em outros estudos que mostram que essa fração é menos sensível a alterações do solo quando comparado com as frações leves (Rangel & Silva, 2007; Santana et al., 2013). A contribuição desta fração para o C e N total do solo variou entre 75 a 95% (Figura 7). Em geral, a maior parte do C e N do solo encontra-se na FP, devido à sua alta estabilidade promovida pela associação da matéria orgânica com os minerais (Conceição et al., 2008).



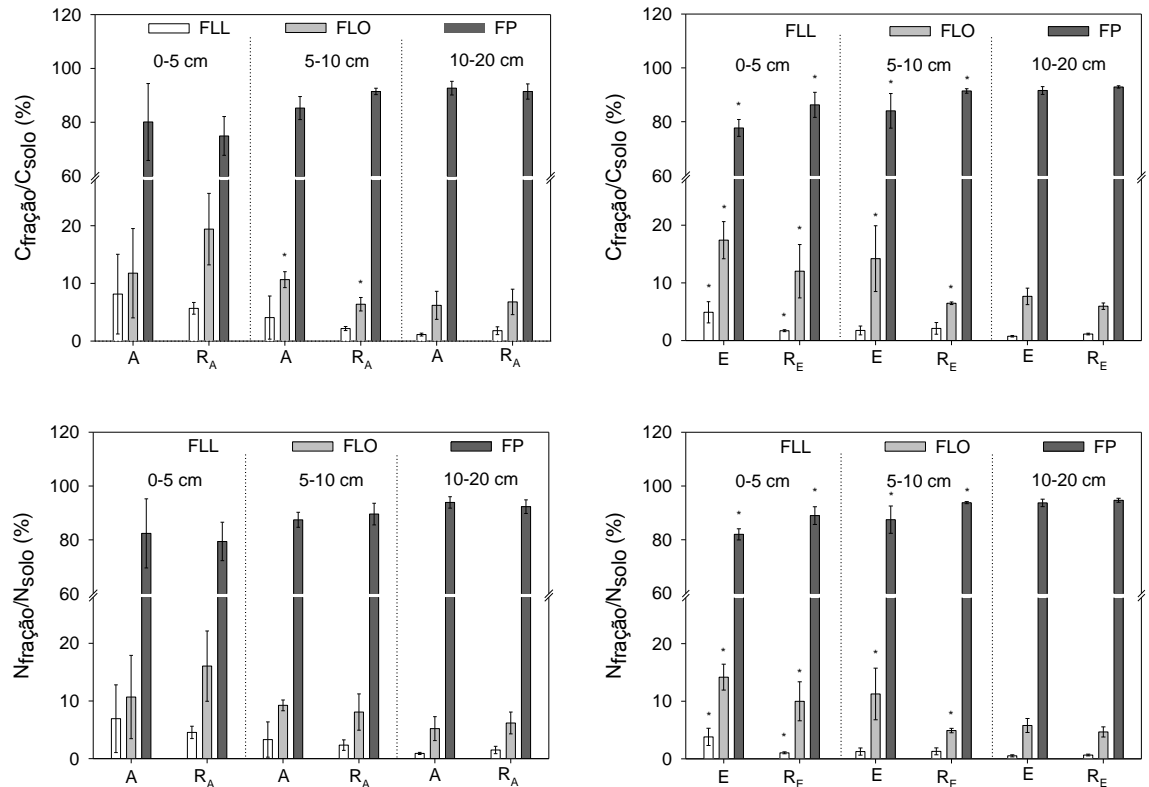


FIGURA 7. Relação do estoque de C e N das frações leve livre (FLL), leve oclusa (FLO) e pesada (FP) da MOS com o estoque de C e N do solo em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico. As barras representam o desvio padrão da média ( $n = 3$ ). As diferenças significativas entre as amostras das plantações florestais x controles em cada profundidade são marcados por um asterisco ( $p < 0,10$ : \*).

### 6.3.2 Composição química da MOS avaliada por Pi-CG/EM

Aproximadamente 270 compostos de pirólise foram observados nas 39 amostras. Os compostos que não puderam ser identificados e foram identificados em apenas uma amostra foram excluídos da interpretação. No total, 234 compostos foram utilizados para a quantificação e foram agrupados de acordo com sua estrutura química e precursores nas seguintes classes: aromáticos (A), poliaromáticos (Pa), compostos derivados de polissacarídeos (Ps), hidrocarbonetos (cadeia linear de *n*-alcano/alqueno) ( $C_n$ ) e cadeia ramificada de *n*-alcano/alqueno (Br), ácidos graxos (Fa), metoxifenóis derivados da lignina (Lg), compostos nitrogenados (N), fenóis (Ph) e terpenóides (Tp) (biomarcadores específicos de planta) (Tabela 7).

Os compostos aromáticos, hidrocarbonetos e os derivados de polissacarídeos foram os mais abundantes nas frações físicas, representando em conjunto cerca de 50% da composição da MOS. Enquanto que as cadeias ramificadas de *n*-alcano/alqueno, os ácidos graxos e os terpenóides/planta constituíram uma pequena parte: menos que 20% da TIC (Tabela 7).

Metoxifenóis, compostos comumente derivados de lignina, foram encontrados principalmente nas frações leves e diminuíram em profundidade em ambas as áreas cultivadas por floresta.

Nas áreas sob *Acacia* e R<sub>A</sub> foi observado aumento da proporção de aromáticos e hidrocarbonetos e, diminuição de compostos derivados de polissacarídeos no sentido FLL<FLO<FP, mesmo sentido observado para o estoque de C e N, indicando decomposição da MOS na mesma direção. Nas áreas sob *Eucalyptus* e R<sub>E</sub>, o aumento dos compostos nitrogenados e a diminuição da relação de C:N (Tabela 6) na mesma ordem FLL<FLO<FP também é um indicativo do aumento do grau de decomposição da MOS.

Em ambos os cultivos de florestas, as amostras da serrapilheira, compostas principalmente por folhas e galhos das árvores, apresentou baixa abundância de compostos nitrogenados em comparação às frações da MOS, incluindo a FLL que se assemelha mais com a composição da matéria orgânica dos resíduos vegetais. Possivelmente, as raízes e os produtos microbianos promoveram o enriquecimento dos compostos nitrogenados observados nas frações físicas (van Bergen et al., 1998; Buurman & Roscoe, 2011). Esta explicação é suportada pelo fato de que os valores de abundância relativa dos compostos nitrogenados observados em todas as três profundidades analisadas são comparáveis (Tabela 7).

Os terpenóides, compostos representados por esteróides, como esperado, foi detectado principalmente na serrapilheira e nas frações leves, uma vez que estes compostos são biomarcadores típicos de plantas (González-Vila et al., 2001).

### 6.3.2.1 Fração leve livre – FLL

Após 7 anos de cultivo de floresta, algumas alterações na composição química da FLL foi detectada. Na área sob cultivo de *Acacia* foi

observado aumento da abundância relativa de compostos derivados de polissacarídeos e diminuição de aromáticos e hidrocarbonetos na camada de 0-5 cm em comparação a área sob  $R_A$  (Tabela 7). Na camada de 10-20 cm, a abundância de compostos derivados de polissacarídeos foi menor em relação a  $R_A$ , o que resultou em enriquecimento da proporção de aromáticos e hidrocarbonetos em profundidade. A alta abundância de compostos derivados de polissacarídeos observada na FLL da área sob *Acácia* na camada de 0-5 cm, pode ser um indício de entrada de vegetação proveniente da serrapilheira.

Na FLL da área sob *Eucalyptus*, assim como na FLL sob *Acácia*, aumento da proporção de aromáticos e hidrocarbonetos em profundidade foi observada, porém sem enriquecimento de polissacarídeos. A grande proporção de aromáticos nesta fração em comparação as respectivas amostras de serrapilheira, sugere um acúmulo destes compostos acompanhado por degradação preferencial de compostos derivados de polissacarídeos (Buurman et al., 2007). Além disso, Nierop (1998) relataram que a raiz da planta contribui mais para o aumento dos compostos alquil em relação à serrapilheira.

Os metoxifenóis foram relativamente abundantes nas amostras de serrapilheira, no entanto, a sua contribuição para as frações da MOS foi baixa (12-13%). A presença de compostos de lignina mais degradados nas frações da MOS, confirmado pela relação  $S/G < 0,4$  (S: siringil, G: guaiacil), em comparação com as amostras de serrapilheira indica a degradação de lignina nos solos estudados. Aliado a este resultado, o valor do pH do solo nos dois sistemas florestais foi baixa ( $< 5,1$ ) o que pode ter favorecido o aumento da degradação de lignina nos solos (van Bergen et al., 1997; Nierop & Verstraten, 2003; Buurman et al., 2007).

### 6.3.2.2 Fração leve oclusa – FLO

Assim como na FLL, foi observada aumento de compostos derivados de polissacarídeos na FLO da área sob *Acácia* até 10 cm (Tabela 7). A relevante abundância de compostos derivados de polissacarídeos na camada de 0-5 cm em relação ao  $R_A$  foi devido principalmente à presença de furanos, que são compostos derivados de plantas e microorganismos (Buurman et al., 2007).

A composição química da FLO da área sob *Eucalyptus* foi semelhante ao R<sub>E</sub>, exceto para os compostos derivados de lignina. Em ambos os cultivos florestais (*Acacia* e *Eucalyptus*) a proporção de metoxifenóis na camada de 0-5 cm da FLO foi maior do que nas áreas de referência. Estes compostos foram representados principalmente por guaiacol (Lg1), metilguaiacol (Lg2), siringol (Lg7) e propenilguaiacol (Lg8).

### 6.3.2.3 Fração pesada – FP

Em geral, a abundância relativa dos grupos identificados na FP em ambos os cultivos florestais foi semelhante em comparação as áreas de referência. Como discutido anteriormente, esta fração é constituída principalmente por compostos aromáticos e hidrocarbonetos e também por compostos derivados de polissacarídeos. A predominância de cadeia longa de *n*-alcano/alqueno encontrada na FP representa a preservação seletiva de resíduo vegetal nesta fração, enquanto que os hidrocarbonetos de cadeia linear curta e os compostos derivados de polissacarídeos, tal como 2-metil-furano (Ps1), furfural (Ps8) e 2-furancarboxaldehde, 5 -metil (Ps17), são provavelmente derivado da degradação microbiana da MOS (van Bergen et al., 1997; Buurman & Roscoe, 2011).

TABELA 7. Abundância relativa (%) dos principais grupos de compostos identificados por Pi-CG/EM das amostras de serrapilheira (Ser.) e dos compartimentos físicos da MOS em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Precusores	A			R <sub>A</sub>			A			R <sub>A</sub>			A			R <sub>A</sub>			A	R <sub>A</sub>
	FLL <sup>1</sup>	FLO <sup>2</sup>	FP <sup>3</sup>	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP		
	----- 0-5 cm -----						----- 5-10 cm -----						----- 10-20 cm -----						-- Ser. --	
Aromáticos	11	14	26	18	24	32	15	16	23	17	16	23	24	24	28	12	17	22	3	12
Poliaromáticos	1	3	-	2	2	3	1	2	4	2	2	3	2	5	4	1	4	3	2	2
Polissacarídeos	27	19	14	16	8	13	7	12	5	13	11	7	14	7	6	26	15	9	17	21
Metoxifenóis	9	9	-	12	4	-	4	3	-	5	3	-	2	2	-	12	5	1	15	20
Compostos N	12	10	12	9	14	9	8	8	10	8	8	5	6	7	12	6	10	10	1	9
Fenóis	15	12	2	10	5	2	11	6	2	6	7	-	7	3	2	8	7	2	15	9
Cadeia linear <i>n</i> -alcano/alqueno	20	28	46	26	39	41	33	40	52	32	42	60	40	45	48	28	36	53	16	24
Cadeia ramificada <i>n</i> -alcano/alqueno	2	2	-	1	1	-	1	1	-	1	1	-	-	1	-	1	2	-	1	1
Ácidos graxos	1	2	-	5	1	-	12	8	3	12	8	-	4	3	-	5	4	-	2	1
Terpenóides/Planta	2	1	-	2	2	-	8	2	-	4	2	2	2	4	1	-	-	-	28	1

	E			R <sub>E</sub>			E			R <sub>E</sub>			E			R <sub>E</sub>			E	R <sub>E</sub>
	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP	FLL	FLO	FP		
	----- 0-5 cm -----						----- 5-10 cm -----						----- 10-20 cm -----						-- Ser. --	
Aromáticos	13	15	20	10	20	17	20	15	17	na	15	23	32	21	21	11	19	19	20	7
Poliaromáticos	2	4	6	2	3	4	3	2	4	na	3	-	-	6	4	1	2	3	3	-
Polissacarídeos	30	18	21	30	17	21	12	9	14	na	9	17	11	14	19	36	20	21	7	24
Metoxifenóis	9	10	3	13	6	1	5	5	1	na	4	-	1	6	-	10	6	-	21	41
Compostos N	5	8	10	5	9	10	4	8	7	na	7	7	7	10	9	3	5	8	1	+
Fenóis	9	9	2	9	4	1	5	7	1	na	3	1	2	2	2	6	9	1	15	11
Cadeia linear <i>n</i> -alcano/alqueno	28	29	34	26	33	43	33	42	48	na	38	47	43	29	41	24	30	43	20	9
Cadeia ramificada <i>n</i> -alcano/alqueno	1	2	2	2	4	2	-	2	1	na	3	2	-	5	-	1	4	1	+	-
Ácidos graxos	3	4	2	4	3	1	14	5	6	na	14	2	1	3	3	7	5	1	2	2
Terpenóides/Planta	-	1	-	1	1	-	3	5	2	na	3	1	1	3	1	1	1	1	11	5

- : não detectado; <sup>na</sup>: não analisado; +: < 0,3% TIC; <sup>1</sup> fração leve livre; <sup>2</sup> fração leve oclusa; <sup>3</sup> fração pesada

### 6.3.3 Biomarcadores

As amostras de serrapilheira da *Acacia* e *Eucalyptus* apresentaram maior teor de lipídios que em comparação as respectivas serrapilheiras das áreas de referência (Tabela 8). O teor de lipídios na FLO da área sob R<sub>A</sub> e na FLL e FLO da área sob R<sub>E</sub> tendeu a ser maior que o teor de lipídios nas suas respectivas serrapilheiras, o que pode ser um indicativo de lipídios de origem microbiana.

O teor de lipídios variou amplamente entre as frações e vegetação, entre 1,1 a 66,2 mg g<sup>-1</sup> de lipídios. Em ambos os cultivos florestais os lipídios diminuíram no sentido FLO>FLL>FP (Tabela 8). Provavelmente na FLO, os lipídios provenientes da degradação microbiana são protegidos nos agregados, devido ao mecanismo de oclusão (proteção física).

O cultivo de florestas (*Acacia* e *Eucalyptus*) favoreceu a redução do teor de lipídios nas três frações da MOS, em média de 53% (FLL), 56% (FLO) e 29% (FP) quando comparado com as áreas de referência. As maiores perdas de lipídios nas frações leves confirma a sensibilidade dessas frações a mudanças de uso e manejo do solo (Rangel & Silva, 2007). Esta diminuição no teor dos lipídios não afetou os estoques de C e N das frações da MOS, dado que a fração lipídica do solo representa cerca de 10% da MOS.

#### 6.3.3.1 *n*-alcanos

A distribuição de *n*-alcanos foi determinada por detecção selectiva do seu íon específico ( $m/z$  85). As quatro amostras de serrapilheira analisadas apresentaram distribuição unimodal com cadeia longa de *n*-alcanos ( $R_{c/l} \leq 0,3$ ) e predominância ímpar sobre par ( $8,4 \leq IPC \leq 16,6$ ) (Tabela 8), característica típica de plantas superiores (van Bergen et al., 1997). As amostras de serrapilheira das áreas de referência apresentaram C máximo em C<sub>33</sub> (Figuras 8 e 9), enquanto que na serrapilheira da *Acácia* e *Eucalyptus* o C máximo foi em C<sub>31</sub> e C<sub>29</sub>, respectivamente (Figuras 8 e 9). A distribuição padrão específica observada em cada espécie, permite identificar a origem ou os precursores da MOS nos seus compartimentos, e assim entender melhor a dinâmica da MOS no solo.

A FLL da área sob *Acacia* e  $R_A$  apresentou distribuição de *n*-alcanos que variou de  $C_{17}$  a  $C_{35}$  (Figura 8). A contribuição microbiana para a MOS na FLL nas camadas de 0-5 e 5-10 cm da área sob  $R_A$  é confirmada pela abundância de *n*-alcanos de cadeia curta ( $R_{c/l} \geq 1,0$ ) e o predomínio de cadeia par sobre ímpar ( $IPC < 1,0$ ) (Tabela 8). Cadeias alifáticas curtas podem ser derivadas de fragmentos de lipídios de microrganismos e de cadeias longas degradadas pelos microrganismos (Dinel et al., 1990; Buurman et al., 2007). Na camada de 10-20 cm, a presença de C máximo em  $C_{33}$  e a predominância de cadeia ímpar sobre par ( $IPC = 2,6$ ), indica claramente a preservação seletiva de material vegetal.

Após o cultivo de *Acacia*, alterações na distribuição de *n*-alcanos da FLL foi observada. A presença de C máximo em  $C_{31}$  na FLL da área sob *Acacia* na camada de 0-5 cm indica a entrada de serrapilheira no solo, a qual também pode ser observada na camada de 5-10 cm, porém menos pronunciada. Em ambas as profundidades, a abundância de cadeia longa e a predominância de cadeia ímpar comparada a FLL da área sob  $R_A$ , também confirmam essa hipótese (Tabela 8). Ao contrário do observado na FLL da área sob  $R_A$ , na camada de 10-20 cm, na área sob *Acacia* predominou cadeia curta de *n*-alcanos par. Esse resultado mostra que houve alterações na MOS para esta profundidade após a mudança de vegetação.

A FLL da área sob *Eucalyptus* nas camadas de 0-5 e 5-10 cm, apresentou C máximo em  $C_{31}$ , semelhante ao da serrapilheira da área sob  $R_E$  (Figura 9). No entanto, a abundância do  $C_{29}$  observado na camada de 0-5 cm é um indicativo, embora pequeno, da contribuição da serrapilheira do *Eucalyptus* na FLL. A maior relação C:N (Tabela 5) e abundância de compostos aromáticos (Tabela 7) na serrapilheira do *Eucalyptus* em comparação a *Acacia*, possivelmente contribui para uma decomposição mais lenta e, portanto a entrada de material vegetal proveniente da nova vegetação é menor. Apesar da pouca contribuição da serrapilheira do *Eucalyptus* para a FLL, a contribuição do material vegetal proveniente da MOS endógena nesta fração até 10 cm foi detectado pelo alto valor do comprimento médio da cadeia ( $CMC \geq 29,1$ ) e pela predominância de C ímpar sobre par ( $IPC \geq 2,1$ ) (Tabela 8).

TABELA 8. Extratos de lipídios totais (mg g<sup>-1</sup>) e índices moleculares de *n*-alcanos das amostras de serrapilheira (Ser.) e dos compartimentos físicos da MOS em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.

Índices	FLL						FLO						FP						Ser.	
	----- A -----			----- R <sub>A</sub> -----			----- A -----			----- R <sub>A</sub> -----			----- A -----			----- R <sub>A</sub> -----			A	R <sub>A</sub>
	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20		
Lp <sup>a</sup>	6,1	6,8	8,1	9,7	17,4	16,1	27,1	27,0	10,6	45,2	66,2	25,1	1,4	1,5	2,1	4,2	1,6	1,9	36,6	26,4
CMC <sup>b</sup>	29,1	27,5	27,2	27,0	27,1	29,0	26,9	26,7	27,0	25,9	26,0	27,3	25,0	26,5	30,2	29,4	27,8	30,0	30,1	32,1
IPC <sup>c</sup>	3,1	1,0	0,3	0,6	0,6	2,6	1,9	1,6	1,5	1,1	1,1	1,6	1,2	1,7	2,2	2,8	2,5	3,6	10,8	16,6
R <sub>chl</sub> <sup>d</sup>	0,2	0,6	1,0	1,1	1,0	0,4	0,7	0,8	0,7	1,3	1,2	0,7	1,8	1,1	0,3	0,4	0,8	0,3	0,0	0,1
	----- E -----			----- R <sub>E</sub> -----			----- E -----			----- R <sub>E</sub> -----			----- E -----			----- R <sub>E</sub> -----			E	R <sub>E</sub>
	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20	0-5	5-10	10-20		
Lp <sup>a</sup>	6,0	7,7	16,2	19,9	22,5	22,0	27,2	12,6	11,7	48,9	50,3	31,4	1,9	1,2	1,1	2,3	1,4	1,4	67,4	15,7
CMC <sup>b</sup>	28,0	29,1	26,1	26,9	26,2	26,0	26,8	27,2	26,6	27,1	26,4	26,4	27,9	30,1	30,1	31,7	31,0	30,0	27,6	31,6
IPC <sup>c</sup>	2,7	2,1	0,7	1,3	0,8	0,8	2,1	1,9	1,2	1,5	1,2	1,1	2,2	2,5	2,8	5,9	4,4	2,3	8,4	12,7
R <sub>chl</sub> <sup>d</sup>	0,4	0,4	1,2	0,9	1,1	1,2	0,8	0,7	0,9	0,8	1,0	1,0	0,6	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0,0

<sup>a</sup> Extrato de lipídios total (mg g<sup>-1</sup> lipídios)

<sup>b</sup> Comprimento médio da cadeia=( $\sum zn \times n / \sum zn$ ), onde zn é a quantidade relativa de *n*-alcanos com *n* carbonos

<sup>c</sup> Índice de preferência de C de *n*-alcanos=[( $\sum C_{\text{impar}} / \sum C_{\text{par}}$ )

<sup>d</sup> Relação entre cadeia de *n*-alcanos curta e longa =  $\sum C_{17-26} / \sum C_{27-35}$



A distribuição de *n*-alcanos na FLO da área sob  $R_A$  mostra a contribuição da serrapilheira nesta fração pela presença de C máximo em  $C_{33}$  (Figura 8) e a contribuição microbiana nas camadas superficiais devido ao valor da  $R_{c/l} > 1,0$  (Tabela 8). Após o cultivo de *Acacia*, a distribuição de *n*-alcanos na FLO apresentou C máximo em  $C_{31}$ , o que indicou contribuição da serrapilheira da *Acacia* nesta fração. No entanto, a contribuição microbiana não foi evidente como observado na FLO da área sob  $R_A$ . Este resultado está de acordo com estudos que verificaram alteração na comunidade e atividade microbiana após mudança do uso do solo (Behera & Sahani, 2003; Boudiaf et al., 2013).

A distribuição dos *n*-alcanos na FLO das áreas sob *Eucalyptus* e  $R_E$  foi semelhante em todas as profundidades (Figura 9), e este resultado está de acordo com a baixa contribuição da serrapilheira do *Eucalyptus* para a FLL como discutido anteriormente .

Na FP das áreas sob *Acacia* e  $R_A$ , a distribuição dos *n*-alcanos foi caracterizada por predominância de cadeia longa ímpar ( $1,2 \leq IPC \leq 3,6$ ) e pela presença de C máximo em  $C_{33}$ , refletindo o mesmo padrão verificado na amostra de serrapilheira do  $R_A$ . Em contraste com as frações leves, o aumento da relação  $R_{c/l}$  após o cultivo de *Acacia* mostra a contribuição microbiana mais intensa na FP da área sob *Acacia* em relação a  $R_A$  nas camadas de 0-5 e 5-10 cm.

Considerando a FP da área sob *Eucalyptus*, a contribuição de material vegetal da MOS endógena foi observada pela presença do C máximo em  $C_{31}$  (Figura 9).

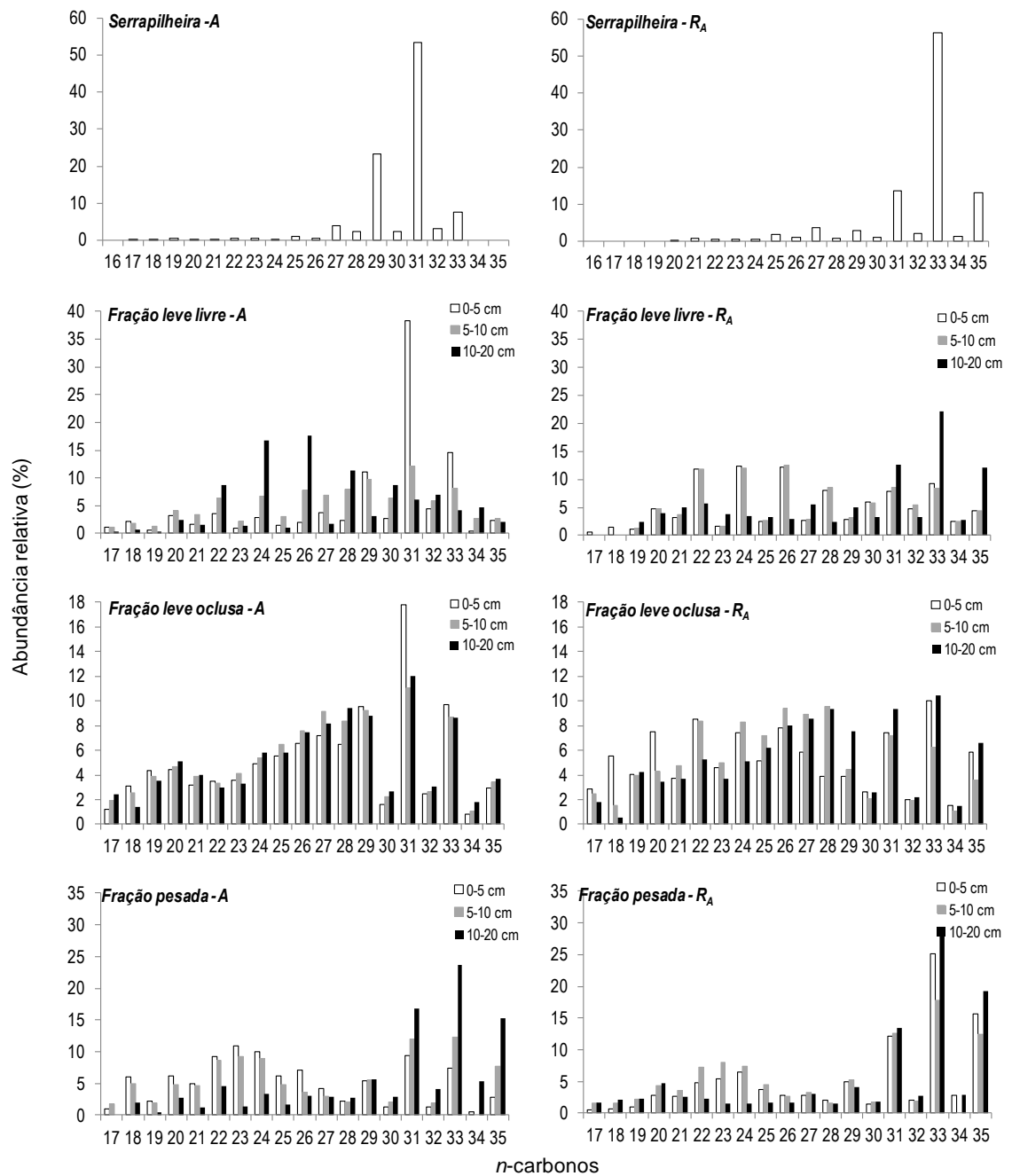


FIGURA 8. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcanos (*m/z* 85) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A) e referência ( $R_A$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.

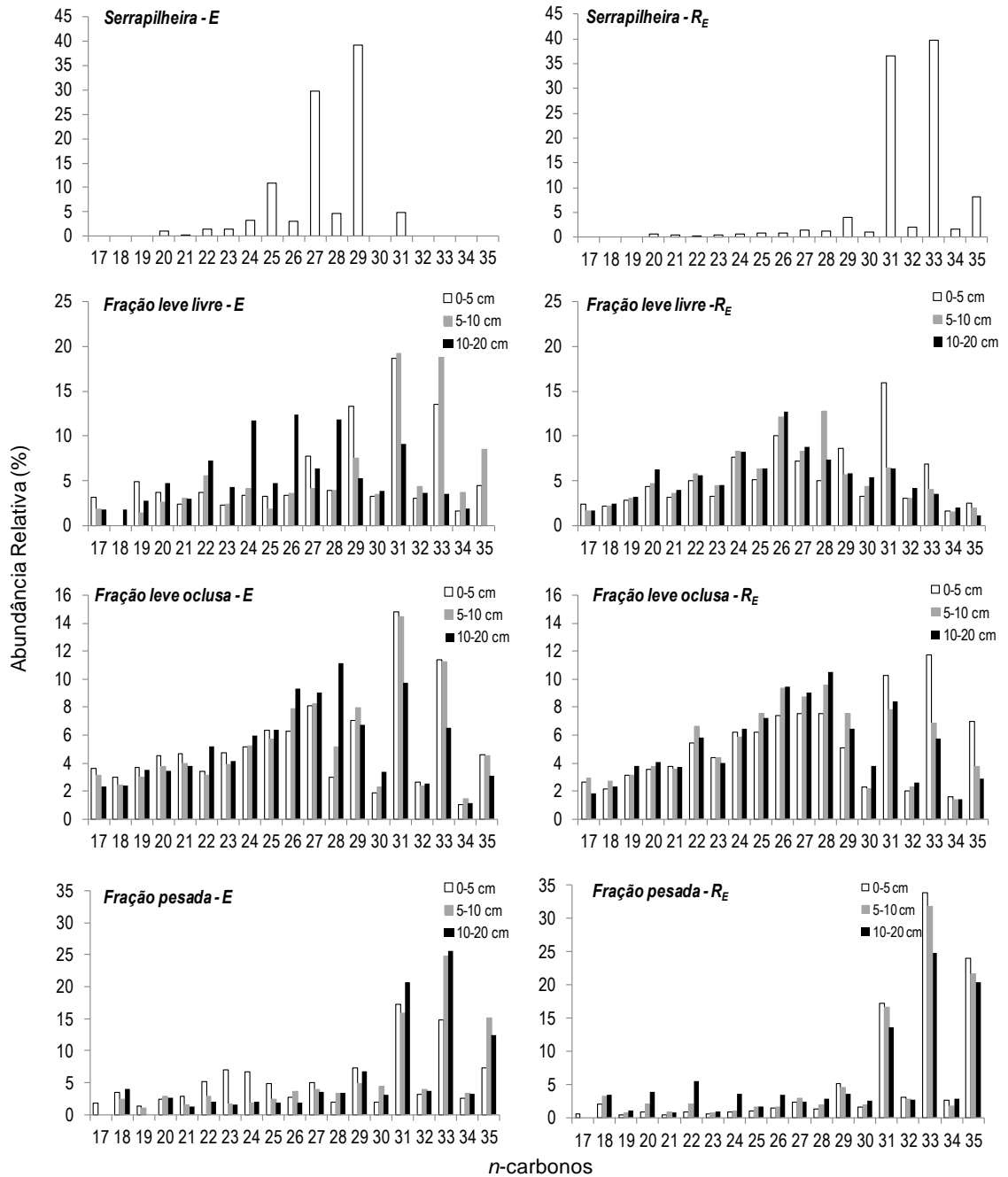


FIGURA 9. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de  $n$ -alcanos ( $m/z$  85) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e referência ( $R_E$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico.

### 6.3.3.2 . $n$ -ácidos graxos

A distribuição de  $n$ -ácidos graxos foi determinada por detecção seletiva do seu íon específico ( $m/z$  74). A distribuição dos  $n$ -ácidos graxos

variou de  $C_{12}$  a  $C_{32}$ , com o predomínio de C de cadeia par, com exibição de C máximo em  $C_{16}$ , exceto na FP da área sob  $R_E$  (Figuras 10 e 11).

Nas amostras de serrapilheira, predominou cadeia longa de ácidos graxos par, característica típica de plantas superiores (Wiesenberg et al., 2010). O ácido graxo saturado  $C_{16}$  foi o mais abundante em todas as amostras de serrapilheira e frações leves (FLL e FLO) analisadas. Nas frações leves, o ácido graxo saturado  $C_{18}$  foi o segundo mais abundante. No entanto, a abundância desses compostos não acrescenta nenhuma informação específica sobre a origem da matéria orgânica, porque eles podem ser encontrados nos microrganismos e plantas (Quénéa et al., 2006). Na FP, foi observada alta abundância relativa de cadeia longa de número par (Figura 4 e 5), o que possivelmente corresponde a preservação seletiva de material vegetal de plantas superiores, comumente observado em ceras epicuticulares (Kolattukudy et al., 1976). Wiesenberg et al. (2010) também observaram o enriquecimento de ácidos graxos derivados de plantas em frações minerais e atribuiu este resultado à preservação de lipídios de origem vegetal pela forte associação com os minerais do solo.

Além da contribuição de planta, compostos derivados de microrganismos foram observadas na FLO e FP pela presença de ácidos graxos insaturados em  $C_{16:1-2}$  e também pelos compostos de cadeia ramificada íso e anteíso  $C_{15}$  e  $C_{17}$  (van Bergen et al., 1998; Wiesenberg et al., 2010), sendo estes últimos indicativos de contribuição bacteriana (Quénéa et al., 2006).

Assim como para os *n*-alcanos, os índices moleculares também foram calculados para os *n*-ácidos graxos. No entanto, ao contrário dos resultados observados em outros estudos (Wiesenberg et al., 2010; Knicker et al., 2013), estes índices não discriminaram a composição e origem das amostras e, portanto, não foram discutidos.

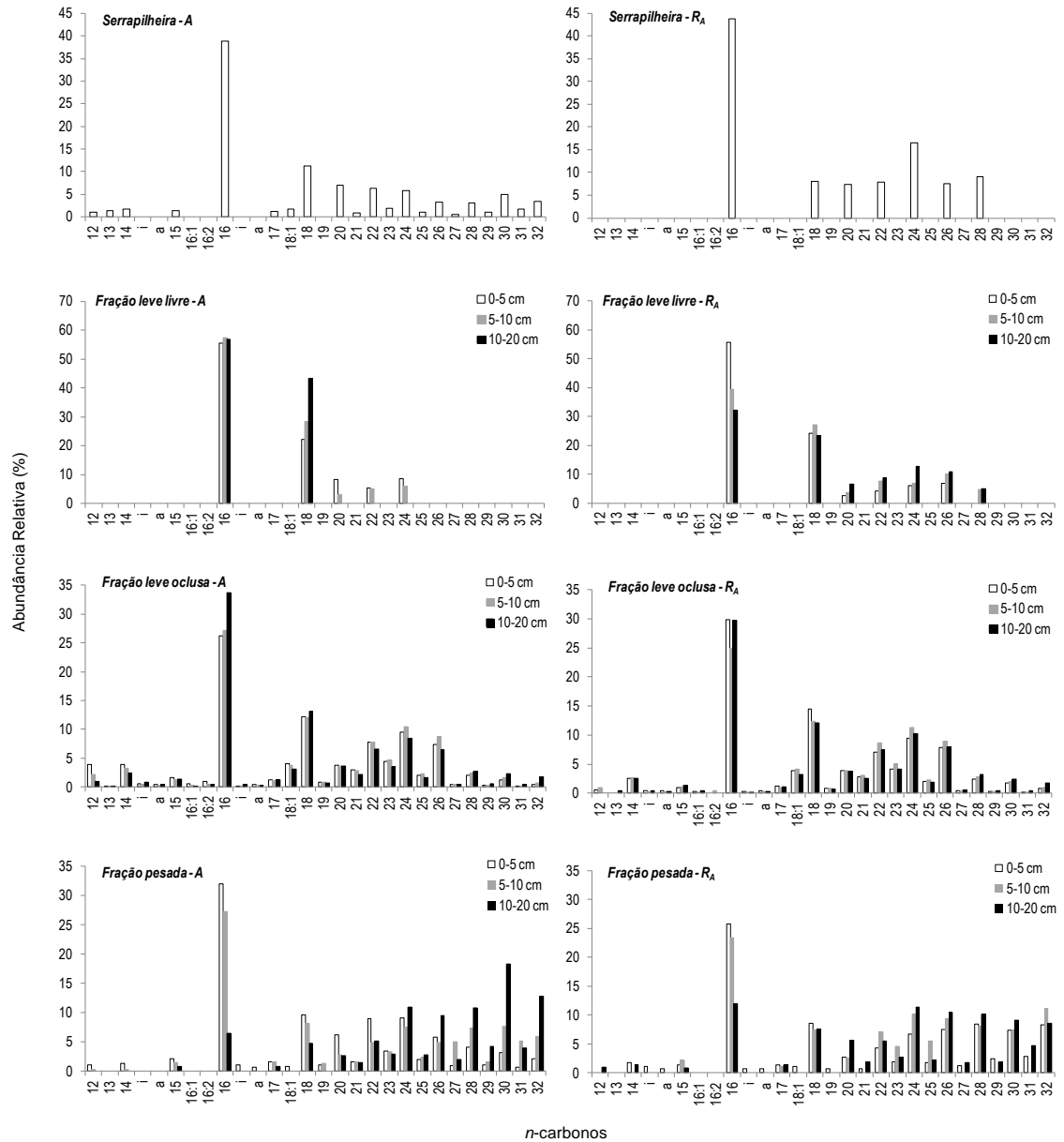


FIGURA 10. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de  $n$ -ácidos graxos ( $m/z$  74) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A) e referência ( $R_A$ ) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico (*a*: anteiso-, *i*: iso-).

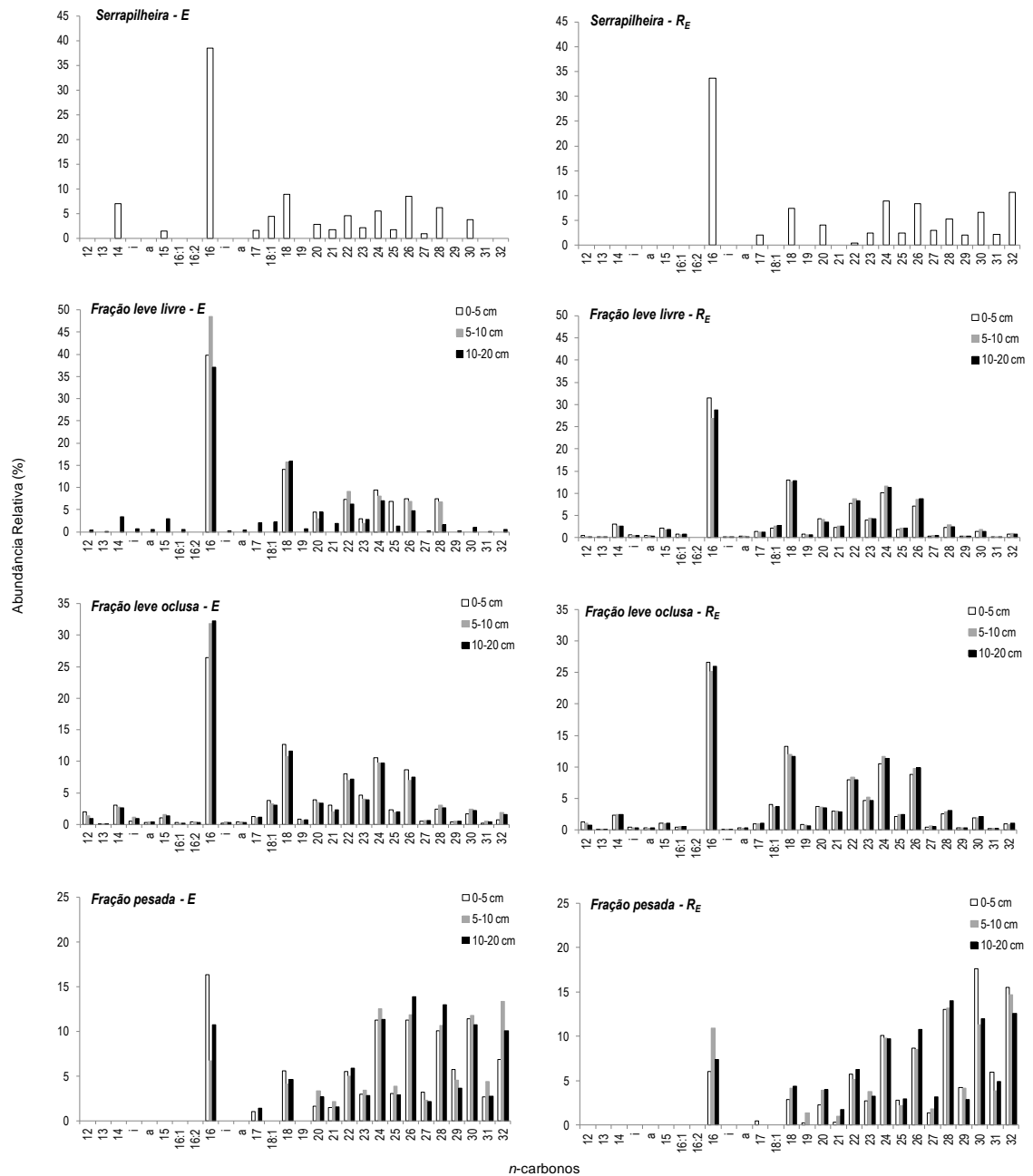


FIGURA 11. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-ácidos graxos (*m/z* 74) dos compartimentos físicos da MOS nos extratos de lipídios em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e referência (R<sub>E</sub>) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de um Cambissolo Háplico Ta distrófico (*a*: anteiso-, *i*: iso-).

## 6.4 Conclusões

O cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus* após 7 anos de cultivo afetou a quantidade e qualidade das frações da MOS, principalmente as frações leves. Em especial, na camada de 0-5 cm, foi observado aumento nos estoques de C e N das FLL e FLO na área sob cultivo de *Eucalyptus*, enquanto que na área sob cultivo de *Acacia* decréscimo nos estoques de C e N da FLO foi observado. Este comportamento está relacionado a condição original do solo e mostra que solos com baixo estoque de C tende a responder positivamente a entrada de material vegetal proveniente da serrapilheira. No entanto, o aumento de compostos derivados de polissacarídeos e o enriquecimento do alcano C<sub>31</sub> proveniente da serrapilheira da *Acacia* na FLL e FLO indica a entrada de biomassa da nova vegetação no solo. Isto mostra que embora o teor de MOS não foi afetado pela introdução de *Acacia* em 7 anos, a sua dinâmica foi alterada pelas mudanças no uso do solo.

Na área sob cultivo de *Eucalyptus*, a presença dos *n*-alcanos C<sub>29</sub> na FLL indica a entrada de biomassa da serrapilheira no solo.

## **7. CAPÍTULO IV - Estudo III. Retenção de C e contribuição do *Eucalyptus* para os compartimentos físicos da MOS após 22 anos de cultivo em diferentes classes de solo**

### **7.1 Introdução**

Plantações florestais têm grande potencial de sequestro de C em comparação a outros usos do solo, por causa do alto aporte de biomassa vegetal e baixo revolvimento do solo. Como consequência desse aporte de resíduos, é esperado um aumento no teor de matéria orgânica do solo (MOS). No entanto, o teor de MOS em sistemas florestais varia de acordo com as condições climáticas, espécies de árvores, tempo de implantação, práticas silviculturais, condição do solo antes do cultivo e, também às propriedades intrínsecas do solo, principalmente quanto a textura do solo (Gatto et al., 2010; Zinn et al., 2011; Fialho & Zinn, 2012). Na região do Cerrado, Zinn et al. (2002) observaram em áreas cultivadas que as perdas de C orgânico do solo em decorrência da alteração do uso foram mais significativas em solos arenosos do que em solos argilosos. Os compartimentos da MOS que sofreram maiores perdas foram aqueles nas frações de tamanho de partícula mais grosseiras. A MOS de solos de textura mais fina é geralmente menos sensível a mudanças promovidas pela alteração do uso e do manejo do solo do que aquela de solos de textura mais grosseira. Esse comportamento se deve à interação organo-mineral que é mais acentuada em solos com elevado teor de argila. Já em solos de menor teor de argila a capacidade de adsorção de produtos



resultantes da degradação da matéria orgânica lábil é baixa, o que resulta em perdas de MOS quando o solo não é adequadamente manejado (Zinn et al., 2002).

A capacidade de cada solo em estocar C ainda é motivo de estudos, pois permanece a questão se os teores de MOS aumentam infinitamente em sistemas com alto aporte de matéria orgânica ou se existe um limite máximo para a estabilização de C no solo (Six et al., 2002). Experimentos de longa duração com adição de diferentes níveis de C ao solo apresentaram pouco ou nenhum aumento do teor de C orgânico total do solo, sugerindo que os solos estudados, de diferente textura e mineralogia, apresentavam um nível de saturação de C do solo (Six et al., 2002; Stewart et al., 2009).

Segundo Hassink (1997), a capacidade do solo em armazenar C é limitada e depende principalmente da capacidade de proteção exercida pelas frações argila e silte. Reis et al. (2014, *In press*) ao avaliarem a capacidade de retenção de C nas frações argila e silte em Latossolo Bruno subtropical sob sistema de cultivo com rotação de culturas e adição de C anual de  $2,15 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , observaram que após 31 anos, as frações atingiram o déficit de saturação do C. O déficit de saturação de C consiste no potencial de sequestro de C do solo, de modo que quando todos os sítios de sorção da fração mineral são ocupados por matéria orgânica esse déficit de saturação é atingido e novos mecanismos de interação podem ocorrer (Kleber et al., 2007).

As diferenças na incorporação da MOS e sua decomposição nos solos promovidas pelos diferentes usos e sistemas de manejo afetam não apenas a quantidade de MOS, mas também a sua composição (Nierop et al., 2001). Por esta razão, é essencial investigar a contribuição e composição da nova vegetação para compreender as interações e os processos dinâmicos que ocorrem no solo. Os lipídios constituem uma fração importante da MOS e, devido a sua natureza hidrofóbica e alta reatividade, participa em diversos processos biogeoquímicos (van Bergen et al., 1997). Lipídios de solo são usados como biomarcadores, pois sua composição e teor fornecem informações importantes para o entendimento da ciclagem dos resíduos vegetais em floresta e em solos agrícolas. Recentemente, esses compostos têm sido estudados em compartimentos físicos do solo para se investigar as fontes e degradação da MOS a nível molecular (Quénéa et al., 2004;

Wiesenberg et al., 2010). Em geral, a maior parte dos lipídios presentes no solo é encontrada nas frações minerais e, preferencialmente localizada na fração argila (Quénéa et al., 2006). Wiesenberg et al. (2010) verificaram que os compostos derivados de microorganismos foram mais abundantes em frações leves, ao passo que as moléculas de cadeia de alcano longa de origem vegetal, foram enriquecidos em frações minerais, o que indica que a preservação de lipídios derivados de plantas por uma associação com os minerais no solo.

A composição química da MOS investigada a partir da técnica de pirólise acoplada a cromatografia gasosa de espectrometria de massa (Pi-CG/EM) tem sido utilizada com sucesso em estudos sobre a composição da MOS em solos sob diferentes uso e manejo, e também para identificar a origem da MOS em diferentes ambientes (Plante et al., 2009; Buurman & Roscoe, 2011). A técnica de Pi-CG/EM aliada a análise de biomarcadores moleculares (lipídios) podem contribuir para o monitoramento da incorporação e decomposição de material vegetal em solos.

Nos últimos 15 anos, as áreas cultivadas com *Eucalyptus* aumentaram no Brasil e, ao mesmo tempo, trabalhos sobre o impacto do cultivo de florestas na MOS. No entanto, estudos que visam estudar esse efeito e associá-lo à retenção de C orgânico do solo, bem como às fontes e qualidade da MOS ainda são escassos. Nesse contexto, os objetivos deste estudo foram investigar o efeito do cultivo de *Eucalyptus* após 22 anos de implantação: (i) na composição molecular e no teor da MOS dos compartimentos físicos em 3 classes de solos, (ii) na retenção do C nos compartimentos físicos da MOS e, (iii) na contribuição da nova vegetação à composição da MOS. Para atingir esses objetivos o teor de C e N do solo e dos compartimentos físicos foi determinado, e a partir desses resultados a capacidade máxima e o déficit de saturação de C nos compartimentos físicos foram estimados. Além disso, a composição química molecular e a contribuição da matéria orgânica proveniente do cultivo de *Eucalyptus* foi investigado por meio das técnicas de Pi-CG/EM, lipídios e abundância natural de  $^{13}\text{C}$ .

## 7.2 Material e métodos

### 7.2.1 Localização da área e coleta do solo

O trabalho foi realizado na região de Butiá e Barra do Ribeiro, no Estado do Rio Grande do Sul. O clima é Cfa da classificação de Köppen (subtropical úmido), com temperatura média anual de 18-19°C e precipitação média anual de 1.300 mm. Foram selecionadas três classes de solos, Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico (30°17'27"S; 51°18'03"O; 5 m altitude), Cambissolo Háptico Ta Distrófico típico (30°20'52"S; 52°04'47"O; 214 m altitude) e Neossolo Regolítico Distrófico (30°26'22"S; 52°09'07"O; 490 m altitude) (Santos et al., 2006). Em cada classe de solo foram coletadas amostras de solos em três parcelas de aproximadamente 1 ha, com cultivo de *Eucalyptus* (E) nos últimos 22 anos e de uma área adjacente que apresentava condição original antes do plantio de *Eucalyptus* (R<sub>E</sub>) (usado como referência). A vegetação do R<sub>E</sub> no Argissolo e Neossolo era campo enquanto no Cambissolo havia campo associado a pequenos arbustos. Antes do plantio, as áreas foram preparadas utilizando subsolador com haste de 60 cm e realizada uma roçada pré corte mais capina pré plantio. Adubação e calagem também foram realizadas aplicando 100 g planta<sup>-1</sup> de NPK 06:30:06 + 200 kg ha<sup>-1</sup> de fosfato reativo e 2.000 kg ha<sup>-1</sup> de calcário dolomítico. Em 1988 mudas de *Eucalyptus grandis* foram plantadas com 3 x 2 m de espaçamento totalizando 1.667 plantas ha<sup>-1</sup>. Após o plantio, foi realizada adubação de cobertura, 100 g planta<sup>-1</sup> de fertilizante NPK 15:05:30 e aplicação de herbicida pós emergente (glifosato).

Em 2010 foi realizada amostragem de solo e, em cada ambiente foram selecionados três locais para coleta de solo. Em cada local selecionado foram abertas três trincheiras e coletadas as amostras de solos (sub-amostras) nas profundidades de 0-5, 5-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-60 e 60-80 cm. As sub-amostras de solo foram secas ao ar, misturadas, passadas em peneiras de diâmetro de 2 mm e homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta referente a cada local selecionado (três repetições em cada ambiente).

Para a caracterização dos solos foi analisado o pH do solo em água (proporção de água:solo de 1:1) e foram determinados os íons trocáveis  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  e P disponível (Tedesco et al., 1995). A Tabela 9 apresenta algumas características das condições iniciais dos solos antes do cultivo de *Eucalyptus* ( $R_E$ ).

TABELA 9. Textura e características químicas de solos sob condição inicial antes do cultivo de *Eucalyptus*.

Prof. (cm)	Argila ----- g kg <sup>-1</sup> -----	Silte	Areia	pH	P mg dm <sup>-3</sup>	CTC <sub>ef.</sub> <sup>1</sup> cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
<i>Argissolo Vermelho-Amarelo Distrófico</i>						
0-5	47	97	857	5,1	4,7	1,4
5-10	42	90	868	5,0	3,0	1,0
10-20	39	90	871	4,9	2,2	0,9
30-40	58	106	837	4,6	1,4	1,2
40-60	83	111	806	4,6	1,4	1,1
60-80	89	181	729	4,8	1,6	1,4
<i>Cambissolo Háptico Ta Distrófico</i>						
0-5	149	183	668	4,8	5,3	5,7
5-10	160	196	644	4,5	3,7	4,7
10-20	181	222	597	4,5	4,0	4,3
30-40	181	205	614	4,6	2,2	3,5
40-60	178	279	543	4,8	1,6	3,3
60-80	190	277	533	5,1	1,3	4,5
<i>Neossolo Regolítico Distrófico</i>						
0-5	225	267	508	4,9	10,5	6,9
5-10	238	267	494	4,8	6,0	6,0
10-20	256	273	471	4,8	3,6	5,5
30-40	317	261	422	4,5	2,6	5,8
40-60	369	272	359	4,5	2,6	6,0
60-80	495	201	304	4,5	2,7	7,9

<sup>1</sup> capacidade de troca catiônica efetiva =  $Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Al^{3+}$

### 7.2.2 Fracionamento físico granulométrico e determinação do teor de C e N

As frações areia (> 53  $\mu$ m), silte (53-2  $\mu$ m) e argila (< 2  $\mu$ m) foram obtidas por fracionamento físico granulométrico de acordo com Reis et al. (2014, *In press*). Aproximadamente 10 a 15 g de amostra de solo foram pesadas em frascos de vidro de 100 mL e 50 mL de água destilada foram adicionados. A suspensão foi agitada durante 16 horas em agitador mecânico horizontal e após dispersão das partículas do solo, a suspensão foi passada

em peneira de 53  $\mu\text{m}$  para separar a fração areia ( $> 53 \mu\text{m}$ ) contendo matéria orgânica particulada (MOP).

A suspensão com fração  $< 53 \mu\text{m}$  foi submetida à sonicação (Vibracel. VC, 750) com energia necessária para obter a máxima dispersão dos solos em partículas primárias (99%) (200 mL  $\text{J}^{-1}$  Argissolo, 500 mL de  $\text{J}^{-1}$  Cambissolo e 260 mL  $\text{J}^{-1}$  Neossolo), previamente determinada. Após a dispersão, a suspensão foi transferida para uma proveta de vidro completando-se o volume com água destilada até 1000 mL. A fração argila ( $< 2 \mu\text{m}$ ) foi separada de acordo com a lei de Stokes e coletada sucessivamente até a sua remoção completa, mantendo-se no tubo de vidro somente água destilada e fração silte (2 a 53  $\mu\text{m}$ ). Ambas as frações foram floculadas adicionando-se solução de ácido clorídrico 1M, secas a 60°C e, finalmente moídas em gral de ágata.

A proporção das frações argila e silte foi determinada por gravimetria, e a fração areia foi obtida por diferença de 100%. A recuperação de massa das frações físicas granulométricas foi elevada (98 a 99%) indicando que não houve perda relevante de massa durante o processo de fracionamento dos solos.

A eventual presença de fração leve (FL) na fração silte foi investigada submetendo-se esta fração a um posterior fracionamento físico densimétrico com solução de politungstato de sódio com densidade de 2,0 g  $\text{cm}^{-3}$  (Conceição et al., 2008). No entanto, a presença de FL na fração silte foi inferior a 5% e por esse motivo esses dados não foram apresentados.

O teor de carbono (C) e de nitrogênio (N) do solo e das frações argila ( $C_{\text{argila}}$  e  $N_{\text{argila}}$ ) e silte ( $C_{\text{silte}}$  e  $N_{\text{silte}}$ ) foi analisado por combustão seca (analisador elementar CHNS - FlashEA 1112, Thermo Finnigan, Itália). O teor C e N da fração areia ( $C_{\text{areia}}$  e  $N_{\text{areia}}$ ) foi obtido a partir da diferença entre o C e N do solo e a soma  $C_{\text{argila}} + C_{\text{silte}}$  e  $N_{\text{argila}} + N_{\text{silte}}$ .

A capacidade de retenção de C das frações foi estimada pelo ajuste matemático obtido de curvas plotadas entre o teor de  $C_{\text{fração}}$  e o teor de  $C_{\text{solo}}$ . Os dados foram ajustados às equações polinomial exponencial máxima  $C_{\text{fração}} = a + b(1 - e^{-cC_{\text{solo}}})$  (Eq. 1) e polinomial inversa de primeira ordem:  $C_{\text{fração}} = a + (b / C_{\text{solo}})$  (Eq. 2), onde a, b e c são constantes. A retenção máxima de C

( $C_{\text{retido}}$ ) nas frações argila e silte foi calculada a partir das respectivas equações assumindo  $C_{\text{solo}}$  tendendo ao infinito (Reis et al., 2014, *In press*).

O déficit de saturação de C ( $C_{\text{ds}}$ ) representa o potencial do solo para sequestro de C em uma forma estável e foi calculado pela equação  $C_{\text{ds}} = C_{\text{retido}} - C_{\text{profundidade}}$  (Eq. 3) (Angers et al., 2011).

### 7.2.3 Extração de lipídios livres

Aproximadamente 1g de amostra da fração argila e da fração silte (amostras compostas referente as três repetições) nas camadas de 0-5 e 60-80 cm foram utilizadas para extração de lipídios livres. As amostras foram extraídas via Soxhlet com solução de diclorometado-metanol (3:1 v/v) durante 10 horas (González-Vila et al., 2003). O teor de lipídios totais (Lp) foi obtido por gravimetria. A interferência por enxofre elementar foram removidos pela adição de pequenos fios de cobre, previamente tratados com solução de HCl. Após a extração, foi adicionado 0,050 g de sulfato de sódio anidro, para retirar possível umidade presente no extrato. Em seguida foi retirado o sulfato de sódio e os extratos de lipídios foram concentrados a 1 mL em rotaevaporador, sob temperatura de 60 °C e rotação de 80 rpm. Os extratos concentrados foram acondicionados em vials e deixados em capela de exaustão até a secagem completa dos extratos. Antes da análise cromatográfica, as amostras contendo os extratos de lipídios totais foram re-diluídas com solução de diclorometano.

A análise de CG-EM foi realizada com uma coluna capilar de sílica fundida HP5 MS (30 m x 0,25 mm, espessura do filme 0,25  $\mu\text{m}$ ). O forno do CG foi programado de 50 a 100 °C na razão de 30 °C  $\text{min}^{-1}$  e, em seguida, a 300 °C a 10 °C  $\text{min}^{-1}$ . O gás carregador foi o hélio (He) com um fluxo de 1,0 mL  $\text{min}^{-1}$ . Os compostos individuais foram identificados por espectrometria de massa de baixa resolução e, por comparação com as bibliotecas digitais (NIST e Wiley). Traços correspondentes à série homóloga de biomarcadores selecionados foram obtidos por monitorização de íon único (SIM) e característicos, tais como o íon  $m/z$  85 para  $n$ -alcanos e o íon  $m/z$  74 para  $n$ -ácidos graxos.

A abundância dos compostos foi realizada utilizando os traços individuais de monitorização dos íons e abundância relativa de cada pico

dentro de uma série foi calculada como percentagem da área do cromatograma do íon total (TIC – sigla em inglês). A abundância dos compostos foi realizada utilizando os traços individuais de monitorização dos íons e a abundância relativa de cada pico dentro de uma série foi calculada como uma percentagem do TIC. A partir dos dados de lipídios, índices moleculares foram determinados. O comprimento médio de cadeia (CMC) descrito como  $[(\sum zn \times n) / \sum zn]$ , onde  $zn$  é a quantidade relativa de  $n$ -alcano ou  $n$ -ácido graxo com  $n$  Cs, e do índice de preferência de C (IPC)  $(\sum C_{\text{ímpar}} / \sum C_{\text{par}})$  para  $n$ -alcanos e  $(\sum C_{\text{par}} / \sum C_{\text{ímpar}})$  para  $n$ -ácidos graxo, foram utilizados para diferenciar a contribuição de matéria orgânica derivada de plantas e microrganismos (Wiesenberg et al., 2010). Os altos valores de CMC e IPC são comumente associados à biomassa de planta por causa da preservação seletiva de lipídios de cadeia longa (Eglinton & Hamilton, 1967; Kolattukudy et al., 1976).

#### 7.2.4 Pirólise analítica (Pi-CG/EM)

Amostras das frações argila e silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de cada repetição foram homogeneizadas para obtenção de uma amostra composta representativa dos ambientes. Posteriormente, as amostras foram tratadas cinco vezes com solução de ácido fluorídrico (HF) a 10% (v/v) (Gonçalves et al., 2003).

A análise de pirólise foi realizada em um pirolisador tipo microforno (modelo PY2020iD Frontier Laboratories, Fukushima, Japão) conectado a um cromatógrafo a gás (CG) e espectrômetro de massas (EM) Agilent 6890N. As amostras das frações argila e silte previamente tratadas com solução de HF foram colocadas no microforno e pirolisadas a 500 °C durante 30 s. O instrumento de cromatografia de gás foi equipado com coluna capilar DB17-01 (30 m; 0,25 mm de diâmetro; 0,25 µm de espessura de filme), utilizando hélio (He) como gás de arraste com um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura inicial foi de 50 °C por 1 min, aumentando a 100 °C na razão de 30 °C min<sup>-1</sup>, de 100 °C a 300 °C na razão de 10 °C min<sup>-1</sup> e permanecendo a 300 °C por 1 min. O detector de massa utilizado foi um Agilent 5973 e operou com ionização por impacto de elétrons de 70eV. Os compostos de pirólise foram identificados por análise dos fragmentos de massa, tempo de retenção e por comparação dos espectros de

massa com bibliotecas digitais (Wiley e NIST). A abundância relativa de compostos liberados por pirólise foi calculada por normalização da área de cada pico pela área total de todos os produtos da pirólise identificados, ou seja, a soma de todas as áreas dos picos corresponde a 100% da TIC.

### 7.2.5 Análise de abundância natural de $^{13}\text{C}$

A abundância natural de  $^{13}\text{C}$  foi determinada nas amostras de serrapilheira e das frações argila e silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm em todos os ambientes e classes de solos. A razão isotópica  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , expressa em unidades de delta ( $\delta$ ), que indica a relação isotópica da amostra comparada com o padrão Pee Dee Belemnite (PDB). A mesma é determinada pela seguinte equação:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} \right] \times 1000$$

Onde,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  é a razão isotópica do material analisado e  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{PDB}}$  do material referência (PDB).

A razão isotópica foi analisada por combustão seca em um espectrômetro de massas (Thermo Electron Delta Advantage) acoplado a um analisador elementar CN (Thermo Electron Flash 2000 IRMS). O C jovem derivado do *Eucalyptus* ( $\text{C}_3$ ) foi calculado conforme Balesdent & Mariotti (1996):

$$\alpha (\%) = 100 \times \frac{(\delta_{\text{Ct}} - \delta_{\text{A0}})}{(\delta_{\text{vegB}} - \delta_{\text{A0}})}$$

Onde  $\alpha$  é a percentagem de C jovem,  $\delta_{\text{Ct}}$  é o  $\delta^{13}\text{C}$  do C das frações do solo sob *Eucalyptus*,  $\delta_{\text{A0}}$  é o  $\delta^{13}\text{C}$  do C das frações do solo sob condição inicial antes do plantio de *Eucalyptus* e,  $\delta_{\text{vegB}}$  é o  $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação nova (*Eucalyptus*).

### 7.2.6 Análise estatística

O teor de C e N do solo e dos compartimentos físicos da MOS foi analisado com o programa estatístico Sisvar (5.3) e testados por análise de variância (ANOVA). As diferenças entre os tratamentos foram testadas por meio do teste de Tukey com nível de significância de 1, 5 e 10% de



probabilidade. Os dados de abundância natural de  $^{13}\text{C}$  foram analisados por meio de estatística descritiva, obtendo-se a média e o desvio padrão.

### 7.3 Resultados e discussão

#### 7.3.1 Alterações no teor de C e N do solo e dos compartimentos físicos após cultivo de *Eucalyptus*

Os teores de C e de N dos solos variaram consideravelmente entre as classes de solos estudados e alterações significativas na MOS após o cultivo de *Eucalyptus* foram observadas (Tabela 10). No Argissolo, o cultivo de *Eucalyptus* promoveu aumento do teor de C em quase todo o perfil do solo e do teor de N após os primeiros 20 cm de profundidade. Já o Cambissolo e Neossolo, nenhuma mudança significativa do teor de C do solo foi observada após o cultivo de *Eucalyptus*, porém uma redução do teor de N do solo até 10 cm de profundidade foi observada em ambos os solos (Tabela 10).

Para o Argissolo da área de referência ( $R_E$ ), o teor de C variou de 2,03 a 4,77 g  $\text{kg}^{-1}$  e o de N de 0,2 a 0,45 g  $\text{kg}^{-1}$ , e, para ambos os elementos foi consideravelmente menor do que os respectivos teores das áreas  $R_E$  no Cambissolo (4,48 a 21,27 g  $\text{C}^{-1}$  kg de solo e 0,36 a 1,70 g de  $\text{N}^{-1}$  kg de solo) e no Neossolo (14,97 a 30,85 g  $\text{C}^{-1}$  kg de solo e 1,07 a 2,60 g de  $\text{N}^{-1}$  kg de solo). Provavelmente a reposta positiva do teor de MOS após 22 anos de *Eucalyptus* observada apenas no Argissolo se deva aos seus baixos teores iniciais, quando comparados aos de Neossolo e Cambissolo. Em Latossolos da região do Cerrado ocupados por pastagens foi observado comportamento semelhante da MOS quando cultivado *Eucalyptus* (Lima et al., 2008; Leite et al., 2010).

Apesar do alto aporte de resíduos vegetais comumente encontradas em áreas sob cultivo de *Eucalyptus*, a taxa de decomposição é baixa e em solos com teor de C maior, essa contribuição não é relevante. Pulrolnik et al. (2009), observaram que a contribuição de C derivado do *Eucalyptus* para a MOS em Latossolo Vermelho-Amarelo na região de Minas Gerais após 20 anos de cultivo, com base na abundância natural de  $^{13}\text{C}$ , foi de apenas 5%. No Argissolo, no entanto, devido ao baixo teor de C, a pequena entrada de material vegetal contribuiu para aumentar a MOS enquanto que no Cambissolo

e Neossolo, onde o teor de C original já era mais elevado, este efeito não foi observado.

No Argissolo a relação C:N do solo foi maior na área sob cultivo de *Eucalyptus* em todas as profundidades, indicando o efeito da mudança de vegetação. No Cambissolo esse comportamento se manifestou até 5 cm e no Neossolo até os 10 cm (Tabela 10).

TABELA 10. Teor de C, N e relação C:N do solo em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo ( $R_E$ ) em perfil de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.

Solo	Prof.	C		N		C:N				
		E	$R_E$	E	$R_E$	E	$R_E$			
	cm	----- g kg <sup>-1</sup> -----								
Argissolo Vermelho- Amarelo Distrófico	0-5	8,91	4,77	*	0,46	0,45	25	10	**	
	5-10	7,53	4,01	*	0,46	0,39	19	10	**	
	10-20	4,58	3,36	*	0,32	0,32	14	11	**	
	20-30	4,71	2,42	**	0,36	0,25	*	13	10	**
	30-40	4,19	2,38	**	0,32	0,23	**	13	10	**
	40-60	4,45	2,03	**	0,34	0,20	*	13	10	**
	60-80	5,65	2,11	**	0,46	0,20	**	12	10	**
Cambissolo Háplico Distrófico	0-5	19,42	21,27		1,34	1,70	*	15	13	*
	5-10	13,73	16,15		1,06	1,30	*	13	12	
	10-20	11,62	13,18		0,92	1,03		13	13	
	20-30	10,75	12,90		0,83	0,94		13	14	
	30-40	10,03	8,03		0,78	0,60		13	13	
	40-60	7,62	7,57		0,58	0,57		13	13	
	60-80	4,25	4,48		0,35	0,36		12	13	
Neossolo Regolítico Distrófico	0-5	27,96	30,85		1,91	2,60	**	15	12	**
	5-10	22,84	25,76		1,67	2,13	**	14	12	**
	10-20	21,38	23,01		1,54	1,77		14	13	
	20-30	16,51	21,06		1,15	1,55	*	14	14	
	30-40	15,89	17,79		1,07	1,21		15	15	
	40-60	14,50	15,51		0,97	1,07		15	15	
	60-80	11,00	14,97		0,78	1,08		14	14	

\*, \*\*: Significativo a 5 e 1% de probabilidade pelo teste de Tukey entre os sistemas de uso na mesma profundidade.

A fração areia predominou em todos os solos, seguido das frações silte e argila no Argissolo e Cambissolo, e até os 20 cm de profundidade no Neossolo (Tabela 9).

Apesar da grande proporção de fração areia nos solos, o teor de C e N da fração argila foi maior, independentemente da classe de solo e cultivo. O teor de C e N nas frações tendeu a ser inversamente proporcional a correspondente massa da fração no total do solo (Tabelas 9 e 11). Este efeito denominado como “diluição”, já observado e descrito por outros autores (Amelung et al., 1998; Zinn et al., 2007) mostra que quanto maior o teor de areia no solo, menor será o teor de C e N nessa fração devido à diluição pela fração mineral. De fato, quando o teor de C e N das frações foi relacionado com o teor de C e N do solo inteiro ( $C_{\text{fração}}/C_{\text{solo}}$  e  $N_{\text{fração}}/N_{\text{solo}}$ ), a distribuição das frações mostrou que C e N estão alocados preferencialmente na fração de argila (Tabela 11 e Figura 12). O maior teor de C e N observado na fração argila ( $C_{\text{argila}}$  e  $N_{\text{argila}}$ ) também pode ser atribuído à sua maior superfície específica disponível para as interações organo-mineral (Zinn et al., 2007).

Tal como observado no solo inteiro, o teor de C e N das frações variou entre os solos e foi afetado pelo cultivo de *Eucalyptus* (Tabela 11). O teor de C e N das frações do Argissolo tendeu a ser menor do que nas respectivas frações e cultivos do Cambissolo e Neossolo, que foram similares entre si.

No Argissolo, o teor de  $C_{\text{argila}}$  e  $C_{\text{silte}}$  na área sob cultivo de *Eucalyptus* foi maior em comparação ao  $R_E$  na camada superficial (Tabela 11). Nesses solos, as maiores diferenças em relação ao cultivo foram detectadas na fração areia ( $C_{\text{areia}}$ ), ainda que este foi sempre menor do que  $C_{\text{argila}}$  e  $C_{\text{silte}}$ . Assim como observado no solo inteiro, o teor de  $C_{\text{areia}}$  foi maior no solo cultivado com *Eucalyptus* em quase todo o perfil do solo (Tabelas 10 e 11), justamente por ser a fração da MOS mais sensível a mudança do uso do solo (Quénéa et al., 2006).

Não foi observada alteração no teor de  $C_{\text{argila}}$  e de  $C_{\text{areia}}$  no Cambissolo após cultivo de *Eucalyptus*. No entanto, houve redução no teor de  $C_{\text{silte}}$  até 20 cm e de  $N_{\text{argila}}$  e  $N_{\text{silte}}$  na camada de 0-5 cm (Tabela 11).

Já para o Neossolo, não foram observadas diferenças quanto ao teor de C nos compartimentos físicos, apenas para o teor de  $N_{\text{argila}}$  e  $N_{\text{silte}}$  na camada de 0-5 cm, que foi menor na área sob *Eucalyptus* em comparação a  $R_E$  (Tabela 11).

TABELA 11. Teor de C e N nas frações argila, silte e areia em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>) em perfil de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.

Solo	Prof. cm	C <sub>argila</sub>		C <sub>silte</sub>		C <sub>areia</sub>		N <sub>argila</sub>		N <sub>silte</sub>		N <sub>areia</sub>				
		E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>			
g kg <sup>-1</sup>																
Argissolo	0-5	47,58	37,22 *	21,77	13,88 *	3,14	1,95 *	4,18	4,34	1,04	1,24	0,06	0,15 **			
Vermelho-	5-10	40,10	35,23	15,99	10,41	3,76	1,84 **	3,62	4,14	0,85	0,96	0,18	0,15			
Amarelo	10-20	31,89	31,43	8,56	8,08	1,10	1,84	2,92	3,64 *	0,53	0,79 *	0,05	0,14 <sup>0</sup>			
Distrófico	30-40	24,33	23,46	4,91	3,99	1,77	0,73 <sup>0</sup>	2,14	2,55	0,32	0,34	0,10	0,06			
	40-60	20,84	18,90	3,71	2,55	2,31	0,83 **	1,84	2,02	0,26	0,24	0,13	0,08			
	60-80	16,26	14,27	3,05	1,80	2,58	0,94 **	1,50	1,63	0,23	0,17	0,12	0,07			
Cambissolo	0-5	54,13	60,96	18,14	23,19 *	13,10	11,85	4,73	5,79 *	1,18	1,63 **	0,73	0,79			
Háplico	5-10	52,85	52,64	12,54	16,14 <sup>0</sup>	4,97	6,87	4,56	4,93	0,89	1,16 <sup>0</sup>	0,30	0,41			
Distrófico	10-20	35,19	45,10 *	9,14	13,43 *	5,94	2,95	3,01	4,11	0,74	0,97 <sup>0</sup>	0,41	0,17 *			
	30-40	35,32	32,30	6,89	6,58	3,28	1,29	2,93	2,81	0,57	0,49	-	-			
	40-60	25,58	26,67	4,92	4,85	2,86	2,78	2,12	2,36	0,42	0,40	-	-			
	60-80	19,51	16,70	3,41	2,86	0,63	1,32	1,78	1,66	0,35	0,31	-	-			
Neossolo	0-5	57,29	64,11	22,94	28,13	17,73	17,71	4,57	6,01 *	1,48	2,26 **	0,98	1,28			
Regolítico	5-10	62,11	57,44	22,60	22,06	9,34	11,83	4,99	5,24	1,53	1,84	0,59	0,75			
Distrófico	10-20	55,44	50,03	20,55	17,26	12,11	8,04	4,49	4,23	1,46	1,40	-	0,41			
	30-40	44,94	39,07	13,46	10,97	2,37	5,82	3,35	2,93	0,95	0,82	-	-			
	40-60	34,39	31,58	9,86	8,85	1,06	3,24	2,56	2,38	0,71	0,59	-	-			
	60-80	23,06	22,22	5,67	6,96	-	-	1,74	1,66	0,47	0,57	-	-			

<sup>0</sup>, \*, \*\*: Significativo a 10, 5 e 1% de probabilidade pelo teste de Tukey entre os sistemas de uso na mesma profundidade; -: abaixo do limite de detecção (< 0.001 g kg<sup>-1</sup>)

A distribuição de C e N na fração argila foi geralmente maior que nas frações silte e areia, mesmo o teor de argila sendo menor em quase todas profundidades em relação ao silte e areia (Tabela 9 e Figura 12), o que confirma o efeito da interação organo-mineral na fração argila como sendo um dos mecanismos de proteção da MOS (Six et al., 2002). Entre os solos, a contribuição do  $C_{\text{argila}}$  ao C do solo foi maior no Cambissolo e Neossolo devido ao maior teor de argila nesses solos comparativamente ao Argissolo (Figura 12). A distribuição do teor de C e N dos compartimentos físicos após cultivo de *Eucalyptus* teve comportamento diferente entre os solos. No Argissolo, foi observada uma redução na proporção de C e N na fração areia até os 20 cm de profundidade, o que se refletiu em aumento de 41% (C) e 24% (N) na fração silte (Figura 12a, 12b).

A contribuição do teor de C e N na fração areia para o teor C e N total do solo no Cambissolo tendeu a ser maior na área sob *Eucalyptus* até 40 e 20 cm de profundidade, respectivamente (Figura 12c, 12d). Já no Neossolo, a distribuição do teor de C e N nos compartimentos físicos foi semelhante entre as áreas de *Eucalyptus* e  $R_E$ .

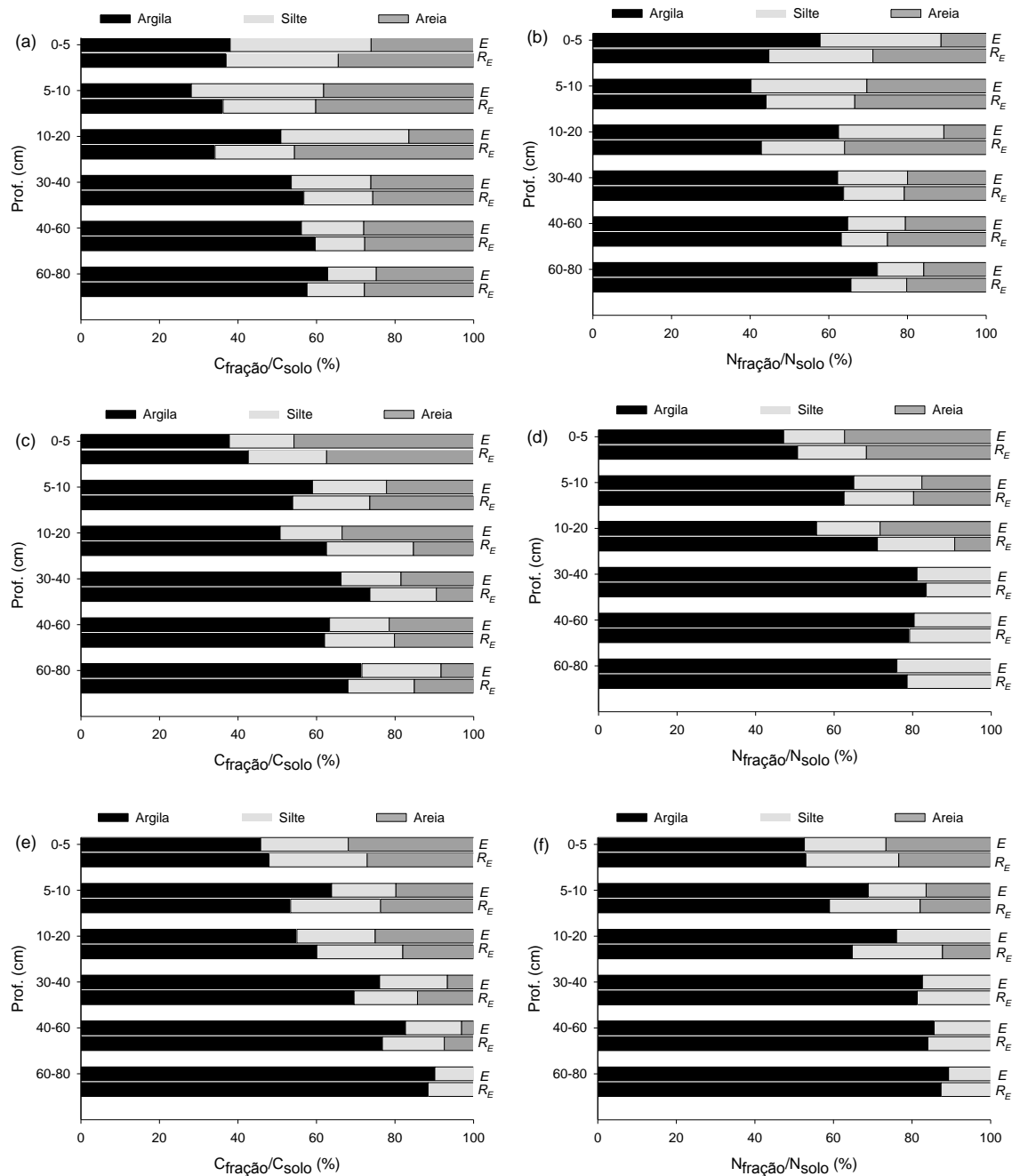


FIGURA 12. Distribuição do teor de C e N nos compartimentos físicos da MOS no perfil de Argissolo (a; b), Cambissolo (c; d) e Neossolo (e; f) sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>).

### 7.3.2 Capacidade de retenção de C na argila e silte

Para estimar-se matematicamente a máxima retenção de C em cada fração, os dados experimentais foram ajustados a equações polinomiais de primeira ordem inversa e exponencial e, extrapolou para o C<sub>solo</sub> tendendo ao infinito. Em geral, as curvas obtidas a partir da relação entre o C<sub>fração</sub> (argila e

silte) e o  $C_{\text{solo}}$  forneceram resultados satisfatórios com  $R^2 > 0,70$ . Exceção ocorreu com  $C_{\text{argila}}$  (Argissolo) e o  $C_{\text{silte}}$  (Cambissolo) em área sob cultivo de *Eucalyptus*, cujos valores foram de  $R^2$  foram 0,54 e 0,64, respectivamente (Figuras 13b e 13d). Ainda que nesses dois casos houve comportamento linear, para fins de discussão sobre a capacidade máxima de retenção de C estimada, os parâmetros obtidos a partir das equações polinomiais de primeira ordem inversa e exponencial tendendo ao máximo foram utilizadas. Esse comportamento assintótico permite estimar a capacidade máxima de retenção de C das frações argila e silte à medida que os sítios de interação da superfície dos minerais vão sendo ocupados pela MOS, tendendo a um nível de saturação.

A capacidade máxima de retenção de C das frações argila e silte nas classes de solos variou entre 17 e 124 g kg<sup>-1</sup> e aumentou na mesma ordem em relação ao teor de argila e silte no solo, Argissolo < Cambissolo < Neossolo, independentemente do cultivo (Figura 13 e Tabela 9). Associado ao conteúdo de argila, a composição mineralógica é um fator importante porque determina a superfície específica e conseqüentemente a reatividade da fração argila com a matéria orgânica (Zinn et al., 2007).

A retenção máxima de C da fração argila nos solos variou entre 48 e 124 g kg<sup>-1</sup> e foi sempre maior em comparação a da fração silte (17 a 57 g kg<sup>-1</sup>) (Figura 13). Os valores de retenção de C da fração argila encontrado no Argissolo sob  $R_E$  (Figura 2b) foi semelhante ao observado por Diekow et al. (2005), que encontraram valor de 48,8 g kg<sup>-1</sup> de argila em um Argissolo da região Sul do Brasil. A maior superfície específica da fração argila devido ao seu pequeno tamanho de partícula em relação à fração silte, favorece a retenção de C pelos sítios sortivos dos minerais. Reis et al. (2014, *In press*) verificaram maior retenção de C da fração silte do que da fração argila em solos sob vegetação nativa da região Sul do Brasil e esse fenômeno foi atribuído ao enriquecimento de matéria orgânica particulada presente na fração silte e a autoassociação da MOS .

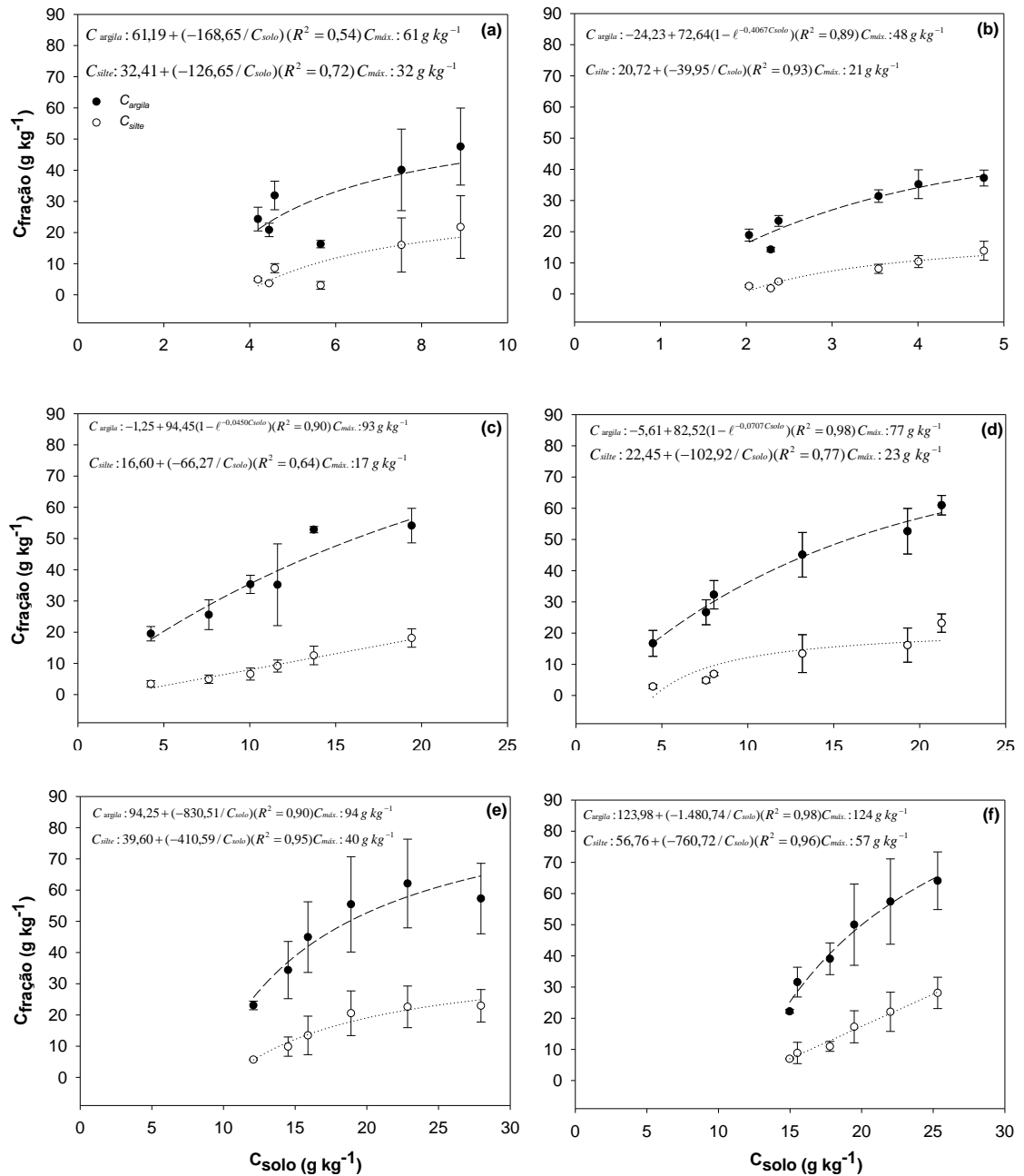


FIGURA 13. Relação entre o teor de C dos compartimentos físicos e o teor de C do solo em Argissolo sob *Eucalyptus* (a) e sem *Eucalyptus* (b), Cambissolo sob *Eucalyptus* (c) e sem *Eucalyptus* (d) e Neossolo sob *Eucalyptus* (e) e sem *Eucalyptus* (f).

A máxima retenção de C em ambas as frações variou de acordo com a classe e uso do solo. No Argissolo e no Cambissolo sob cultivo de *Eucalyptus*, em geral, as frações apresentaram os maiores valores de retenção de C em relação ao  $R_E$ . Enquanto o Neossolo apresentou comportamento inverso (Figura 13).



Uma vez que a máxima retenção de C dos solos é geralmente relacionada aos sítios disponíveis para a interação organo-mineral, esperava-se que a retenção de C para uma dada fração fosse semelhante para o mesmo tipo de solo, independentemente do seu uso e manejo. No entanto, essa diferença nos valores de retenção de C observada entre os distintos uso do solo (E e R<sub>E</sub>) indica a presença de outros mecanismos de retenção, além da interação organo-mineral. A maior retenção estimada e o teor de C observado nas frações sob cultivo de *Eucalyptus* no Argissolo, estão associados à entrada de material vegetal proveniente da serrapilheira do *Eucalyptus* (como será comentado a seguir na seção de biomarcadores) que, possivelmente, está promovendo o acúmulo de C no solo pela preservação das cadeias alifáticas da MOS (*n*-alcanos/alquenos) através de possíveis interações hidrofóbicas (Kleber et al., 2007). Já no Neossolo, a capacidade máxima de retenção das frações estimada foi menor sob cultivo de *Eucalyptus*. Possivelmente nesse solo, a autoassociação da MOS estabelecida em condições originais foi rompida por ocasião da implantação do plantio florestal. E esse mecanismo não foi reestabelecido na condição de nova vegetação.

Como esperado, o déficit de saturação de C ( $C_{ds}$ ) que representa o potencial que o solo possui para reter C, seguiu a mesma tendência da capacidade máxima de retenção de C das frações argila e silte (Tabela 12). A fração silte do Cambissolo na camada de 0-5 cm, atingiu o nível de saturação estimado, independente do uso.

TABELA 12. Déficit de saturação de carbono ( $C_{ds}$ ) nas frações argila e silte em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo ( $R_E$ ) em perfil de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.

	Prof.	Déficit de saturação de carbono - Argila			Déficit de saturação de carbono - Silte		
		Argissolo	Cambissolo	Neossolo	Argissolo	Cambissolo	Neossolo
	cm	----- g kg <sup>-1</sup> -----					
E	0-5	20,5 (1,5) <sup>1</sup>	38,9 (5,5)	36,7 (11,3)	10,2 (10,0)	-1,1 (2,9)	17,1 (5,2)
	5 - 10	28,5 (0,1)	40,1 (1,0)	31,9 (14,2)	16,0 (8,7)	4,5 (3,0)	17,4 (6,7)
	10 - 20	29,1 (4,6)	57,8 (13,1)	38,6 (15,3)	23,4 (1,4)	7,9 (1,9)	19,4 (7,1)
	30 - 40	36,7 (3,8)	57,7 (2,9)	49,1 (11,3)	27,1 (0,5)	10,1 (1,9)	26,5 (6,2)
	40 - 60	40,2 (2,2)	67,4 (4,8)	59,6 (9,2)	28,3 (0,2)	12,1 (1,3)	30,1 (3,1)
	60 - 80	44,7 (1,2)	73,5 (2,3)	70,9 (1,4)	29,0 (1,2)	13,6 (1,0)	34,3 (0,2)
$R_E$	0-5	10,8 (2,6)	16,0 (3,1)	59,9 (9,3)	7,1 (3,0)	-0,2 (2,9)	28,9 (5,0)
	5 - 10	12,8 (4,6)	24,4 (7,3)	66,6 (13,7)	10,6 (1,9)	6,9 (5,5)	34,9 (6,3)
	10 - 20	16,6 (2,0)	31,9 (7,1)	74,0 (13,1)	12,9 (1,5)	9,6 (6,1)	39,7 (5,1)
	30 - 40	24,5 (1,7)	44,7 (4,6)	84,9 (5,1)	17,0 (0,3)	16,4 (0,5)	46,0 (1,6)
	40 - 60	29,1 (1,9)	50,3 (4,0)	92,4 (4,8)	18,4 (0,4)	18,1 (0,7)	48,2 (3,4)
	60 - 80	33,7 (0,7)	60,3 (4,2)	101,8 (0,6)	19,2 (0,1)	20,1 (0,7)	50,0 (0,2)

<sup>1</sup> valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão

### 7.3.3 Composição lipídica dos compartimentos físicos da MOS (frações argila e silte)

O teor de lipídios totais da fração argila (2,1 a 28,5 mg g<sup>-1</sup> lipídios) foi maior do que da fração silte (1,2 a 4,3 mg g<sup>-1</sup> lipídios) (Tabela 13). Quénéa et al. (2004) também observaram um enriquecimento de lipídios na fração argila em comparação ao silte, o que correspondeu a 23% da matéria orgânica total da fração argila.

Na fração argila, a quantidade de lipídios diminuiu na ordem Cambissolo > Neossolo > Argissolo, enquanto que na fração silte o conteúdo lipídico não seguiu o mesmo sentido (Tabela 13). No Argissolo sob cultivo de *Eucalyptus*, o teor de lipídios em ambas as frações e profundidades foi maior que na área sob R<sub>E</sub> (Tabela 13). E esse resultado pode estar relacionado ao maior teor de C no solo na área sob *Eucalyptus* em ambas as profundidades (0-5 e 60-80 cm) (Tabela 10). No Cambissolo e Neossolo, o teor de lipídios extraídos da fração argila em ambas as profundidades tendeu a ser maior na área sob R<sub>E</sub> em comparação com área sob cultivo de *Eucalyptus*, e o teor de lipídios na fração silte foi em geral semelhante entre as mesmas áreas (Tabela 13).

As diferenças observadas quanto ao teor de lipídios apresentaram comportamento semelhante ao encontrado para o teor de C do solo e dos compartimentos físicos. Embora a fração lipídica do solo representa apenas cerca de 10% da MOS, essa fração parece ser uma boa ferramenta para a detecção de alterações na MOS.

TABELA 13. Extratos de lipídios e índices moleculares de *n*-alcanos e *n*-ácidos graxos das frações argila e silte em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>) na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.

Índices	Argissolo				Cambissolo				Neossolo			
	0-5 cm		60-80 cm		0-5 cm		60-80 cm		0-5 cm		60-80 cm	
	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>
<i>Lp</i> <sup>a</sup> (mg g <sup>-1</sup> )												
Argila	7,1	4,6	4,5	2,1	18,3	28,5	14,3	17,9	7,6	8,3	3,3	10,1
Silte	4,2	2,8	4,3	1,3	2,7	2,4	3,7	2,5	3,2	3,4	1,8	1,2
----- <i>n</i> -alcanos -----												
<i>Argila</i>												
CMC <sup>b</sup>	24,9	25,7	22,0	22,9	27,6	28,6	24,6	25,0	29,1	29,5	25,6	27,2
IPC <sup>c</sup>	1,8	1,6	0,6	0,7	1,5	2,3	1,2	1,5	3,8	3,9	1,3	1,2
R <sub>c/l</sub> <sup>d</sup>	0,8	0,8	2,8	2,0	0,3	0,3	0,9	0,8	0,2	0,2	0,8	0,4
<i>Silte</i>												
CMC	25,8	24,5	25,3	24,9	24,3	23,6	23,7	23,8	26,8	26,9	24,2	24,0
IPC	0,3	0,5	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,5	0,5
R <sub>c/l</sub>	0,5	1,3	0,8	1,1	1,1	1,4	1,5	1,4	0,6	0,6	1,4	1,5
----- <i>n</i> -ácidos graxos -----												
<i>Argila</i>												
CMC	21,0	19,1	19,4	18,2	21,1	21,0	19,0	19,4	22,4	21,4	19,6	20,1
IPC <sup>e</sup>	5,2	7,2	*	6,9	6,6	6,6	9,3	8,1	5,5	6,2	5,9	5,7
R <sub>c/l</sub>	1,1	2,6	1,6	3,8	1,2	1,2	2,6	2,1	0,7	1,1	1,9	1,5
<i>Silte</i>												
CMC	19,7	17,0	22,8	17,0	17,2	17,3	17,6	17,1	19,3	18,6	17,1	16,8
IPC <sup>e</sup>	*	9,6	4,8	9,3	6,2	8,4	9,9	5,2	5,3	4,9	5,0	5,1
R <sub>c/l</sub>	1,8	7,3	0,6	7,4	4,9	4,9	4,5	6,1	2,1	2,7	5,6	8,5

<sup>a</sup> Teor total de lipídios extraídos (mg g<sup>-1</sup>)

<sup>b</sup> Comprimento medico da cadeia=( $\sum zn \times n / \sum zn$ ), onde zn é a quantidade relativa de *n*-alcanos com *n*-carbonos

<sup>c</sup> Índice de preferência de carbono de *n*-alcanos=( $\sum C_{\text{impar}} / \sum C_{\text{par}}$ ).

<sup>d</sup> Relação entre cadeia de *n*-alcanos curta e longa =  $\sum C_{17-26} / \sum C_{27-35}$

<sup>e</sup> Índice de preferência de carbon de *n*-ácidos graxos=( $\sum C_{\text{par}} / \sum C_{\text{impar}}$ ).

\* não aplicável (somente ácidos graxos de carbono de número par)

### 7.3.3.1 *n*-alcanos

Em ambas as frações, a proporção de *n*-alcanos foi maior em relação à de *n*-ácidos graxos e a distribuição da série homóloga de *n*-alcanos em geral variou de C<sub>15-16</sub> a C<sub>35</sub> (Figura 14).

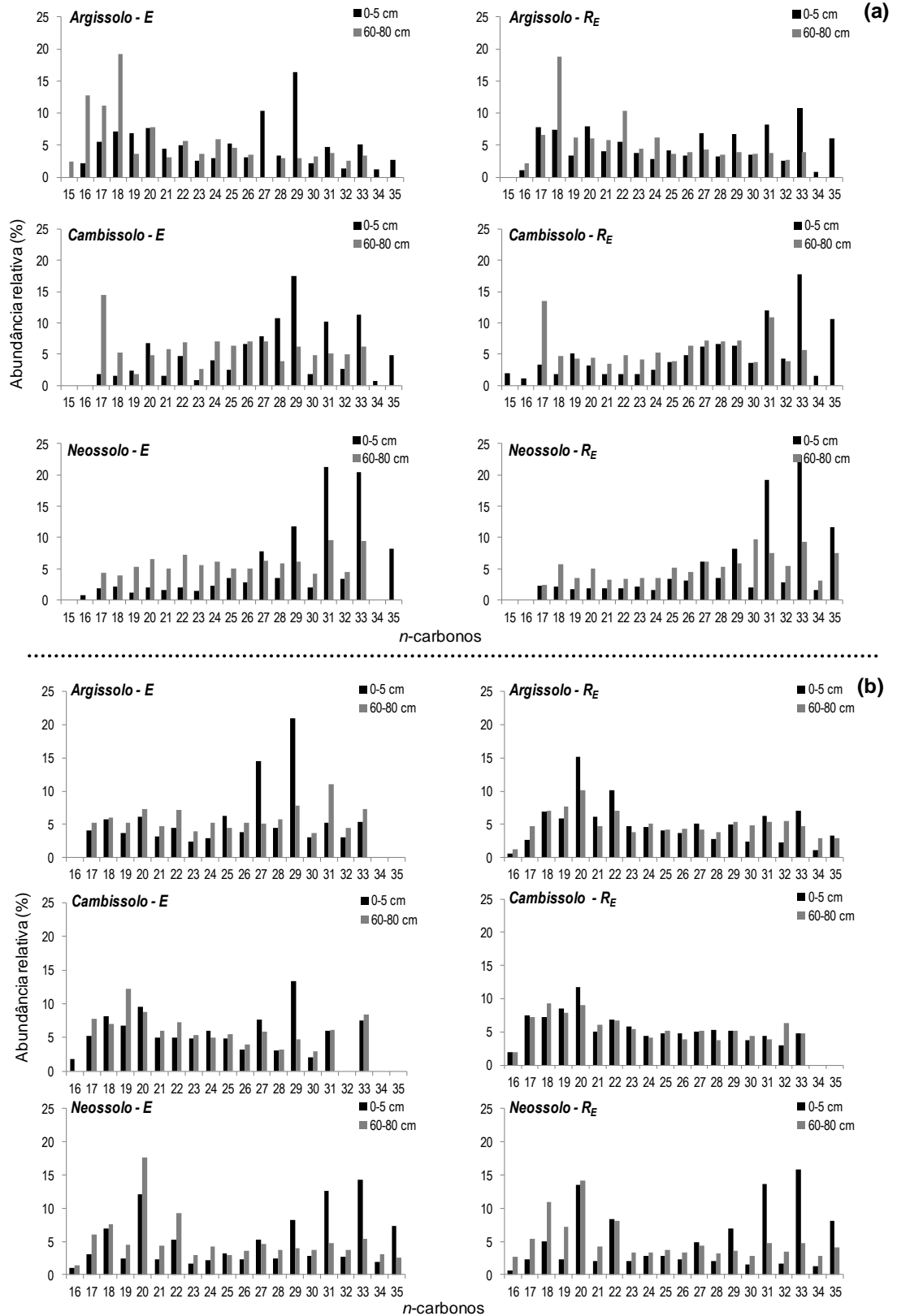


FIGURA 14. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-alcanos (m/z 85) da fração argila (a) e silte (b) dos extratos de lipídios na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo ( $R_E$ ).

A distribuição da série homóloga de *n*-alcanos nas frações argila e silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm não apresentou um padrão característico de distribuição, unimodal ou bimodal. Nas frações de argila, a distribuição dos *n*-alcanos foi predominada por carbono de cadeia ímpar ( $IPC > 1$ ), exceto no Argissolo na camada de 60-80 cm, enquanto que na fração silte por cadeia de número par ( $IPC < 1$ ) (Figura 14). Em relação às cadeias longas de *n*-alcanos ( $> C_{27}$ ), ambas as frações apresentaram predomínio ímpar sobre par (Tabela 5), o que caracteriza constituintes normalmente derivados de ceras de plantas superiores (van Bergen et al., 1997). Alguns autores observaram que cadeias longas de *n*-alcanos também podem ser formadas por fungos (Bull et al., 2000; Naafs et al., 2004), mas apenas em cadeias longas de *n*-alcanos que não apresentam predominância de cadeia ímpar ou par (Grimalt et al., 1988).

No Argissolo, a distribuição da série homóloga de *n*-alcanos nas frações argila e silte na camada de 0-5 cm apresentou carbono máximo em  $C_{29}$  sob cultivo de *Eucalyptus* e,  $C_{33}$  na área sob  $C_E$  (Figura 14). Tais componentes são típicos e caracterizam uma vegetação específica, sendo assim utilizados como biomarcadores de plantas. No capítulo II, a amostra de serrapilheira do *Eucalyptus* apresentou carbono máximo em  $C_{29}$ . Portanto, esses máximos observados também nas frações argila e silte do Argissolo confirmam a presença de matéria orgânica proveniente da serrapilheira do *Eucalyptus* na camada de 0-5 cm. Além disso, na fração silte esse resultado é ainda mais evidente devido ao aumento do comprimento médio da cadeia (CMC) e a baixa relação  $R_{c/l}$  após cultivo de *Eucalyptus* (Tabela 13). Apesar da fração argila também apresentar carbono máximo em  $C_{29}$ , o valor do CMC tendeu a ser maior na área sob  $C_E$  e a relação  $R_{c/l} > 1$  em 60-80 cm em ambos os sistemas (*Eucalyptus* e  $R_E$ ) indicam maior contribuição microbiana nessa profundidade. Cadeias alifáticas curtas são geralmente atribuídas a fragmentos microbianos de lipídios ou partes de cadeias mais longas degradadas por microrganismos (Dinel et al., 1990; Buurman et al., 2007).

A presença de carbono máximo em  $C_{29}$  nas frações argila e silte na camada de 0-5 cm no Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* também foi verificada, porém menos intensa devido à presença dos biomarcadores  $C_{31}$ ,  $C_{33}$  e  $C_{35}$  proveniente da vegetação original antes do

cultivo de *Eucalyptus* (Figura 14). Os valores do CMC e da  $R_{c/l}$  na fração argila confirmam a preservação seletiva de vegetação antiga nesta fração.

### 7.3.3.2 *n*-ácidos graxos

A distribuição da série homóloga de *n*-ácidos graxos variou de  $C_{12}$  a  $C_{32}$  na fração silte e na fração argila de  $C_{14}$  a  $C_{32}$  com predominância de *n*-ácidos graxos par sobre ímpar. A distribuição de *n*-ácidos graxos em todas as amostras foi dominada principalmente por  $C_{16}$  e  $C_{18}$ , os quais representam juntos mais de 50% do TIC (Figura 15). Apesar da alta abundância destes componentes, nenhuma informação específica adicional pode ser adquirida, porque eles estão presentes nos microrganismos e plantas (Quénéa et al., 2006).

No Argissolo, a presença de ácidos graxos saturados de cadeia longa, maior valor do CMC e baixa relação  $R_{c/l}$  observada nas frações argila e silte sob *Eucalyptus* em comparação a área sob  $R_E$ , evidencia a entrada de vegetação proveniente do *Eucalyptus* (Tabela 13). No Cambissolo e Neossolo, a distribuição dos *n*-ácidos graxos da fração argila e silte foi semelhante entre as áreas sob cultivo de *Eucalyptus* e  $R_E$  (Figura 15).

A contribuição de microrganismos, também pode ser verificada na distribuição de *n*-ácidos graxos que é geralmente caracterizada pela presença de ácidos insaturados  $C_{16:1-2}$  e também cadeias ramificadas iso e ante-iso  $C_{15}$  e  $C_{17}$  (van Bergen et al., 1998; Quénéa et al., 2006; Wiesenbergs et al., 2010). Estes compostos foram observados apenas na fração argila a 0-5 cm de profundidade e representaram menos de 1% da TIC.

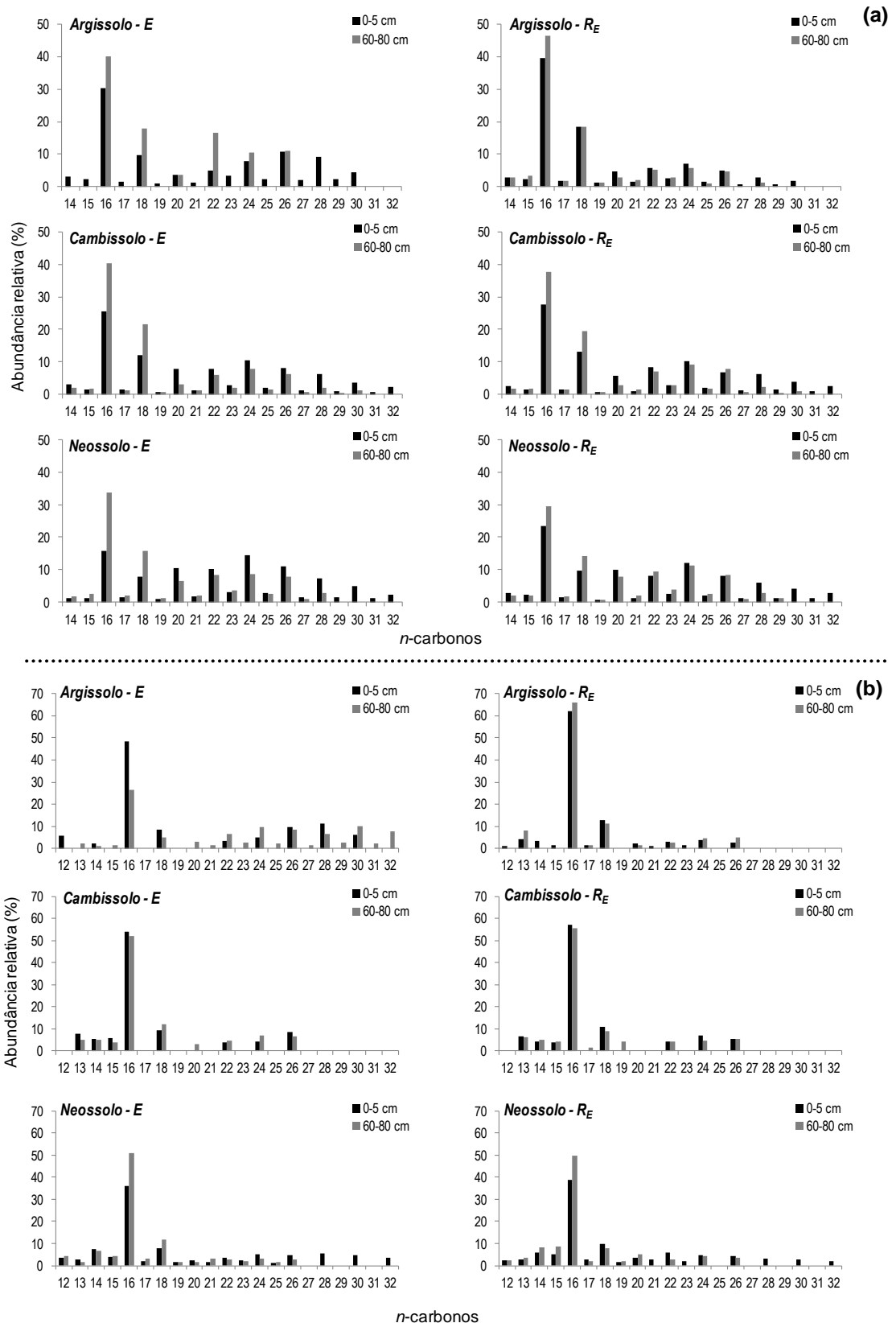


FIGURA 15. Distribuição e abundância relativa da série homóloga de *n*-ácidos graxos (*m/z* 74) da fração argila (a) e silte (b) dos extratos de lipídios na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>).



### 7.3.4 Composição química da MOS em compartimentos físicos (frações argila e silte) avaliada por Pi-CG/EM

Os compostos obtidos por Pi-CG/EM nas amostras de argila e silte de solos sob cultivo de *Eucalyptus* e R<sub>E</sub> nas camadas de 0-5 cm e 60-80 cm estão apresentados no Apêndice 4.

Os cromatogramas das frações argila e silte sob *Eucalyptus* na camada de 60-80 cm foram iguais nos dois tipos de vegetação das três classes de solos estudados, e por este motivo serão discutidos para esta profundidade os dados referente apenas à área R<sub>E</sub> (Figura 16 e 17). Os compostos de pirólise foram agrupados de acordo com seus prováveis precursores e semelhança na composição química, os quais incluíram aromáticos (A), poliaromáticos (Pa), compostos derivados de polissacarídeos (Ps), hidrocarbonetos (cadeia linear de *n*-alcano/alqueno) (C<sub>n</sub>) e cadeia ramificada de *n*-alcano/alqueno (Br), ácidos graxos (Fa), metoxifenóis derivados da lignina (Lg), compostos nitrogenados (N), fenóis (Ph) e terpenóides (Tp) (biomarcadores específicos de planta) (Tabela 14).

Os cromatogramas dos compostos da pirólise em todas as amostras foram dominados pela presença de compostos aromáticos e hidrocarbonetos (Figura 16 e 17). Em geral, a presença de compostos aromáticos de baixo peso molecular (A<sub>1-3</sub>) hidrocarbonetos de cadeia linear curta (C<sub>8-23</sub>) é um indicativo de matéria orgânica mais degradada (Vancampenhout et al., 2012). No entanto, a alta abundância de hidrocarbonetos de cadeia linear longa (> C<sub>27</sub>) nas frações argila e silte (19 a 35%), principalmente na camada de 0-5 cm, sugere uma preservação seletiva destes compostos, devido a recalcitrância molecular endógena e hidrofobicidade, promovendo a estabilização da matéria orgânica pela interação com as superfícies minerais através de interações hidrofóbicas (von Lützow et al., 2006).

Em geral, os compostos aromáticos tenderam a aumentar em profundidade, independentemente da classe de solo e da fração (Tabela 14), resultado da decomposição dos compostos de matéria orgânica, tais como proteínas e polifenóis. Além disso, aumento de compostos nitrogenados em profundidade, também foi observado na fração de argila. Esse aumento pode ser devido a um enriquecimento proporcional de compostos aromáticos e de

nitrogenados devido a depleção dos grupos proteicos, como também a uma contribuição mais relevante dos componentes presentes nos microrganismos.

Os principais compostos derivados da lignina foram guaiacol (Lg1), vinilfenol (Lg3) e vinilguaiacol (Lg4) detectados apenas na camada de 0-5 cm em ambas as frações (Apêndice 4). Os compostos derivados de lignina são os produtos da pirólise típicos de plantas e são preservados seletivamente durante a fase inicial de degradação dos resíduos de plantas (Kalbitz et al., 2003).

A proporção de compostos derivados de lignina nas frações argila e silte foi afetada pelo cultivo de *Eucalyptus*. No Argissolo, foi verificado um aumento na proporção de compostos derivados de lignina após o cultivo de *Eucalyptus* nas duas frações, enquanto que no Cambissolo esse aumento foi observado apenas na fração silte. Na fração argila do Cambissolo e Neossolo os compostos derivados da lignina tendeu a ser menor sob cultivo de *Eucalyptus* (Tabela 14).

Na fração argila houve uma redução da abundância relativa de compostos derivados de polissacarídeos após o cultivo de *Eucalyptus* em todos os solos. Enquanto que na fração silte esses compostos foram detectados apenas nas áreas sob *Eucalyptus* (Tabela 14).

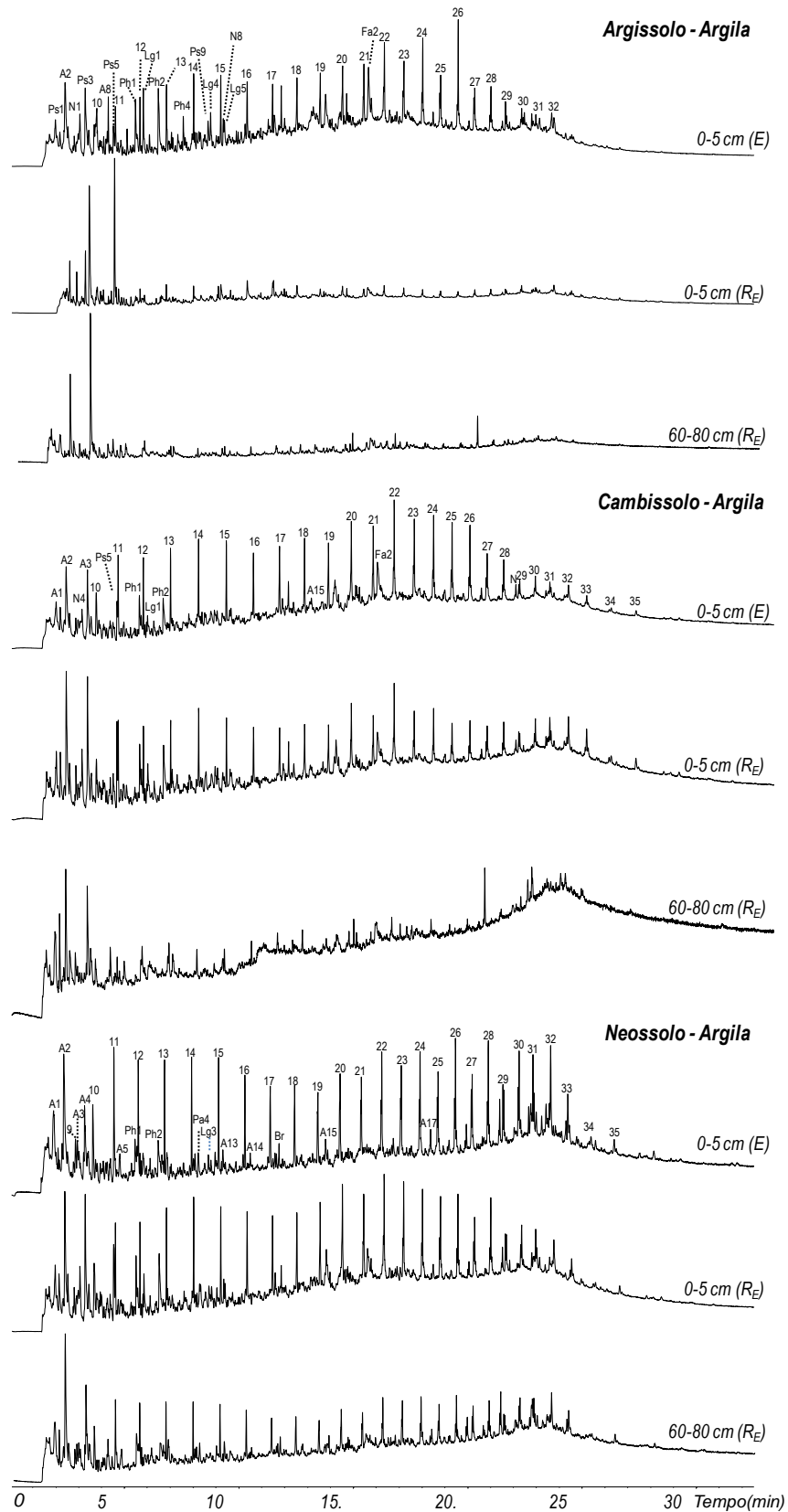


FIGURA 16. Cromatogramas dos produtos de pirólise das frações argila nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo ( $R_E$ ). As identificações sobre os picos estão listados no Apêndice 4.

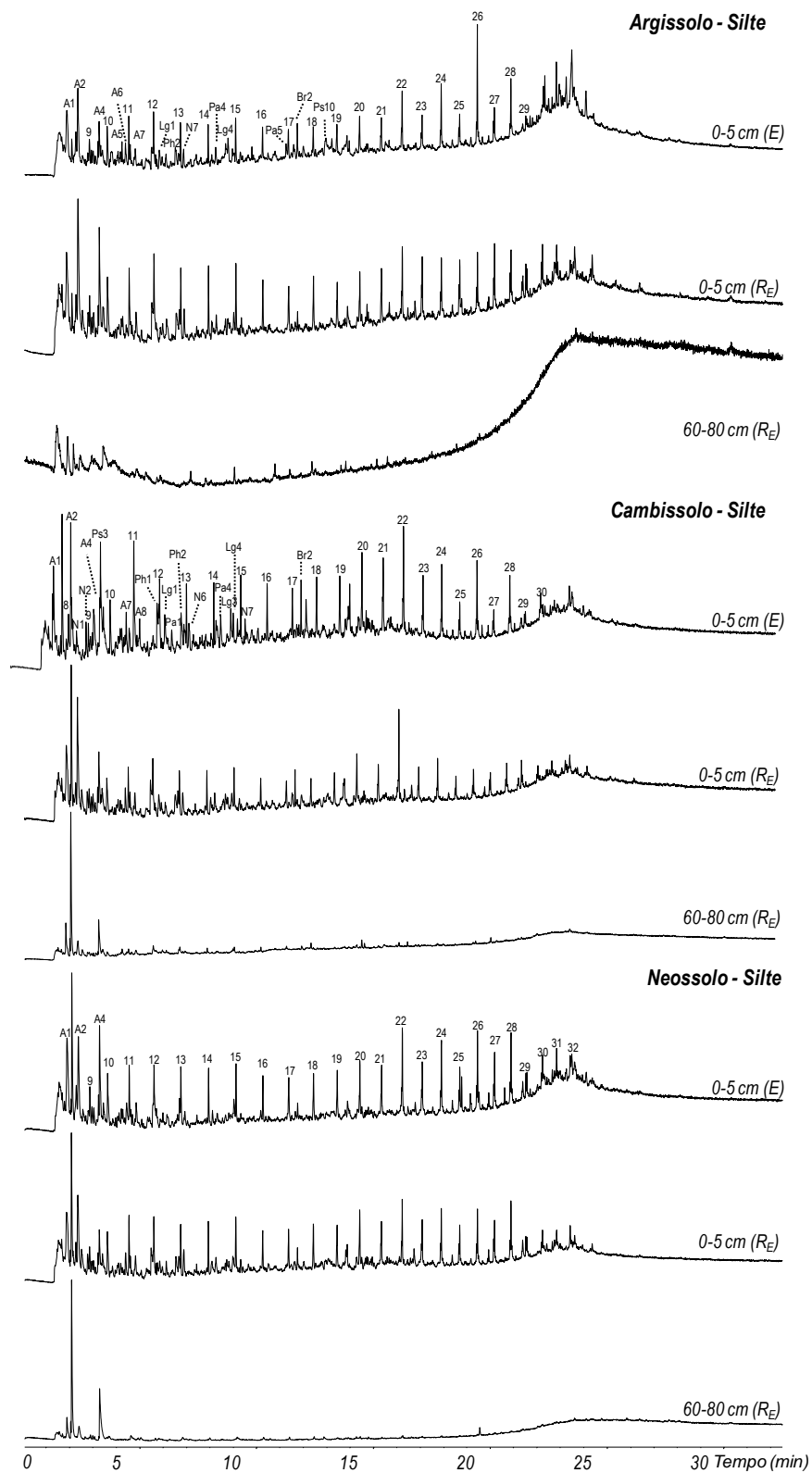


FIGURA 17. Cromatogramas dos produtos de pirólise das frações silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>). As identificações sobre os picos estão listados no Apêndice 4.

TABELA 14. Abundância relativa (%) dos principais grupos de compostos identificados por Pi-CG/EM das frações argila e silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>).

Fração	Possíveis precursores	Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
		- 0-5 cm -		60-80 cm	- 0-5 cm -		60-80 cm	- 0-5 cm -		60-80 cm
Argila	Aromáticos	7	2	36	20	23	39	25	8	24
	Poliaromáticos	0	0	0	0	0	1	0	2	4
	Polissacarídeos	11	41	2	4	7	0	0	6	0
	Cadeia linear <i>n</i> -alcano/alqueno	58	42	22	54	43	31	66	60	52
	Cadeia ramificada <i>n</i> -alcano/alqueno	2	3	0	0	0	0	0	1	2
	Ácidos graxos	5	4	4	5	3	7	1	5	3
	Metoxifenols	6	2	0	6	8	0	2	5	0
	Compostos nitrogenados	4	6	33	6	9	20	2	6	12
	Fenóis	7	0	2	6	8	2	4	6	5
	Terpenóides/Planta	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Silte		Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
		- 0-5 cm -		60-80 cm	- 0-5 cm -		60-80 cm	- 0-5 cm -		60-80 cm
	Aromáticos	31	29	68	19	29	64	26	30	81
	Poliaromáticos	4	4	0	6	5	4	2	4	4
	Polissacarídeos	5	0	0	7	0	0	9	0	0
	Cadeia linear <i>n</i> -alcano/alqueno	51	54	0	45	47	20	59	55	15
	Cadeia ramificada <i>n</i> -alcano/alqueno	2	0	0	2	2	0	1	1	0
	Ácidos graxos	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Metoxifenols	5	1	0	6	4	0	0	0	0
	Compostos nitrogenados	1	7	32	6	8	8	1	6	0
	Fenóis	2	4	0	3	6	4	1	4	0
Terpenóides/Planta	0	0	0	6	0	0	0	0	0	

#### 7.4 Composição isotópica dos compartimentos físicos (frações argila e silte)

Na Tabela 15 encontram-se os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das frações silte e argila e a proporção de carbono aportado pela nova vegetação. Como esperado, devido a mudança de vegetação e entrada de material vegetal proveniente do *Eucalyptus* observado na fração lipídica, também se verificaram diferenças dos valores de  $\delta^{13}\text{C}$  entre os compartimentos físicos e os ambientes.

Os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  aumentaram da camada de 0-5 cm a de 60-80 cm, independentemente do ambiente e fração (Tabela 15). Esse aumento da proporção de  $^{13}\text{C}$  em profundidade é atribuído ao fracionamento isotópico promovido pelos organismos decompositores do solo, os quais usam preferencialmente  $^{12}\text{C}$ , resultando na concentração de  $^{13}\text{C}$  do material remanescente (Boutton, 2002; Salvo et al., 2014).

Considerando os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  das frações, a proporção de  $^{13}\text{C}$  tendeu a ser maior na fração argila em relação à fração silte (Tabela 15), indicando aumento na proporção de carbono mais decomposto, o qual pode ser derivado tanto de tecidos microbianos quanto do próprio processo de decomposição promovida pelos microrganismos (Balesdent & Mariotti, 1996).

Na camada superficial, os valores de  $\delta^{13}\text{C}$  da fração silte na área sob *Eucalyptus* foi maior que em comparação ao controle no Argissolo e Neossolo, o que indica a entrada de carbono jovem derivado do *Eucalyptus*. No Argissolo a percentagem de carbono jovem na fração silte foi de 93%, mostrando que quase todo o carbono presente nesta fração é derivado da matéria orgânica proveniente do *Eucalyptus*. Enquanto que na fração argila para o mesmo solo essa proporção foi de 54%.

No Neossolo, embora o teor de C do solo e das frações não tenham sido alterados, foi constatada ciclagem da MOS. A contribuição do carbono derivado do *Eucalyptus* para a MOS na fração argila foi de 21% enquanto que na fração silte 39%, e esse resultado corrobora a presença de biomarcadores específicos observados na fração lipídica do solo (Figura 14). Neste caso, o motivo pelo qual não houve incremento do carbono do solo e

das frações após cultivo *Eucalyptus* pode ser devido ao consumo da matéria orgânica endógena pelos microrganismos.

Tem sido observado que a taxa de substituição do carbono em áreas sob florestas plantadas varia em função das condições climáticas e textura do solo (Pulrolnik et al., 2009). Lima et al. (2006) verificaram que a contribuição de carbono derivado do *Eucalyptus* para a MOS, após 32 anos de cultivo, foi maior quando cultivado em região de temperatura mais alta e em solo gibbsítico (> 90%) em relação ao cultivo de *Eucalyptus* em solo caulinitico com temperatura mais amena (25%). No nosso estudo, o fator predominante que pode ter contribuído para a variação da ciclagem do carbono é a textura do solo. A baixa taxa de substituição do carbono encontrada no Neossolo é devido a textura mais argilosa em comparação ao Argissolo, o que pode ter contribuído para a estabilização da MOS (Zinn et al., 2005).

O percentual de carbono jovem da área sob cultivo de *Eucalyptus* no Cambissolo não foi calculada devido à assinatura isotópica da vegetação original ( $\delta^{13}\text{C}$  -27,34‰) ser semelhante a da plantação de *Eucalyptus* ( $\delta^{13}\text{C}$  -29,78‰).

TABELA 15. Composição isotópica  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) e proporção de carbono jovem ( $\alpha$ ) das frações argila e silte em ambientes sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo ( $R_E$ ) na camada de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo.

	argila		silte		$\alpha$ (%)	
	E	$R_E$	E	$R_E$	argila	silte
<i>Argissolo</i>						
0-5 cm	-24,56 (0,77)	-18,38 (0,45)	-29,30 (0,52)	-22,12 (0,69)	53,9	93,3
60-80 cm	-16,65 (0,17)	-17,38 (0,47)	-23,09 (1,36)	-21,06 (0,62)	-	32,8
<i>Cambissolo</i>						
0-5 cm	-22,77 (1,85)	-23,28 (0,18)	-24,97 (1,55)	-24,85 (0,57)	na	na
60-80 cm	-17,96 (0,72)	-17,09 (0,74)	-20,68 (0,17)	-20,07 (0,67)	na	na
<i>Neossolo</i>						
0-5 cm	-23,74 (0,67)	-22,10 (0,34)	-26,57 (0,96)	-20,13 (1,64)	21,3	38,6
60-80 cm	-17,60 (0,44)	-16,52 (1,23)	-24,58 (0,47)	-18,82 (0,39)	-	11,9

- sem contribuição de vegetação nova; na: não aplicável ( $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação controle e *Eucalyptus* mesmo padrão de vegetação);  $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação do *Eucalyptus* = - 29,78‰;  $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação referência Argissolo = - 13,90‰;  $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação referência Cambissolo = - 27,34‰;  $\delta^{13}\text{C}$  da vegetação referência Neossolo = - 16,46‰.

## 7.5 Conclusões

O impacto no teor de C e de N do solo devido ao cultivo de *Eucalyptus* variou em função da classe de solo e se refletiu nos compartimentos físicos da MOS.

No Argissolo, o cultivo de *Eucalyptus* favoreceu o aumento do teor de C e N do solo ao longo do perfil e dos compartimentos físicos da MOS na camada superficial, e esse aumento foi devido a entrada de material vegetal proveniente da serrapilheira do *Eucalyptus*, evidenciado pela presença de biomarcadores específicos da fração lipídica. Embora no Cambissolo e Neossolo, a presença de biomarcadores da serrapilheira do *Eucalyptus* tenha sido encontrada, esses não refletiram no teor de C e N do solo e dos compartimentos físicos da MOS.

A ciclagem de C nos compartimentos físicos da MOS foi mais intensa no Argissolo sob *Eucalyptus* em comparação ao demais solos devido a sua textura mais arenosa e possivelmente menor reatividade da argila.



## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A contribuição da vegetação proveniente das florestas para a MOS do solo é afetada pelo manejo florestal, espécie de floresta, condição original do solo e textura.

O teor de matéria orgânica do solo (MOS) não foi alterado após 7 anos de cultivo de *Acacia* e *Eucalyptus*. No entanto, alterações nos estoques de C e N das frações leves (fração leve livre e fração leve oclusa) da MOS foi observado principalmente na camada de 0-5 cm. No solo sob *Acacia*, ocorreu redução dos estoques de C e N da fração leve oclusa enquanto que a introdução de *Eucalyptus* aumentou os estoques de C e N das frações leves. Em ambas as áreas cultivadas com florestas, foi encontrada a presença de biomarcadores específicos de plantas proveniente da serrapilheira de floresta, indicando a entrada de resíduo vegetal proveniente da nova vegetação no solo (*Acacia*) e nos compartimentos físicos da MOS (*Acacia* e *Eucalyptus*). No entanto, a contribuição da serrapilheira foi mais acentuada no solo e nas frações leves sob o cultivo de *Acacia*, devido a presença de compostos mais lábeis, como polissacarídeos, e também menor relação C:N.

Além do tipo de espécie, esse trabalho mostrou que a condição original do solo e a textura também afetam o sequestro de C. No Argissolo, devido a sua textura mais arenosa, o cultivo de *Eucalyptus* favoreceu o aumento do teor de C e N do solo e da fração areia até 80 cm e nas frações argila e silte na camada superficial, enquanto que no Cambissolo e Neossolo esse aumento não foi observado. Em todos os solos sob cultivo de *Eucalyptus*

foi observado a presença de biomarcadores específicos de plantas proveniente da serrapilheira do *Eucalyptus*. No entanto, a ciclagem de carbono foi mais efetiva no Argissolo por este apresentar textura mais grosseira e possivelmente uma argila menos reativa que possibilita a troca mais rápida de MOS, e também pelo menor teor de C original do solo, onde qualquer entrada de C resulta em aumento significativo do teor de C do solo em comparação aos demais solos estudados.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAF. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012**. Brasília, 2013.

ALCÂNTARA, F.A. Pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa aplicada a estudos de caracterização química da matéria orgânica do solo In: ROSCOE, R.; MERCANTE, F.M.; SALTON, J.C. (Ed.). **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste. 2006. p. 281-304.

AMELUNG, W. et al. Carbon, Nitrogen, and Sulfur Pools in Particle-Size Fractions as Influenced by Climate. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.62, n.1, p.172-181, 1998.

ANGERS, D.A. et al. Estimating and mapping the carbon saturation deficit of French agricultural topsoils. **Soil Use and Management**, Oxford, v.27, n.4, p.448-452, 2011.

ASSIS, C.P.D. et al. Lipid abundance and composition of a humic Oxisol as a function of land use. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.68, n.2, p.230-236, 2011.

BALESDENT, J.; MARIOTTI, A. Measurement of soil organic matter turnover using <sup>13</sup>C natural abundance. In: BOUTTON, T. W. et al. (Ed.). **Mass spectrometry of soil**. New York: [S.n.], 1996. p.83-111.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e funções da matéria orgânica. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais**. 2 ed. Porto Alegre : Metrópole, 2008. p.7-18.

BAYER, C. et al. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soils under no-till. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.86, n.2, p.237-245, 2006.

BEHERA, N.; SAHANI, U. Soil microbial biomass and activity in response to Eucalyptus plantation and natural regeneration on tropical soil. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.174, n.1–3, p.1-11, 2003.

BOUDIAF, I. et al. The exotic legume tree species, *Acacia mearnsii*, alters microbial soil functionalities and the early development of a native tree species, *Quercus suber*, in North Africa. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v.65, n.0, p.172-179, 2013.

BOUTTON, T.W. Stable carbon isotope ratios of soil organic matter and their use as indicators of vegetation and climate change. In: BOUTTON, T. W., YAMASAKI, S. (Ed.). **Mass Spectrometry of Soil**. New York : Marcel Dekker, 2002. p.47-82.

BULL, I.D. et al. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments—V. The fate of lipids in different long-term experiments. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.31, n.5, p.389-408, 2000.

BUSH, R.T.; MCINERNEY, F.A. Leaf wax n-alkane distributions in and across modern plants: Implications for paleoecology and chemotaxonomy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v.117, n.0, p.161-179, 2013.

BUURMAN, P.; ROSCOE, R. Different chemical composition of free light, occluded light and extractable SOM fractions in soils of Cerrado and tilled and untilled fields, Minas Gerais, Brazil: a pyrolysis-GC/MS study. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.62, n.2, p.253-266, 2011.

BUURMAN, P.; PETERSE, F.; ALMENDROS MARTIN, G. Soil organic matter chemistry in allophanic soils: a pyrolysis-GC/MS study of a Costa Rican Andosol catena. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.58, n.6, p.1330-1347, 2007.

CALDEIRA, M.V.W. et al. Carbono orgânico e solos florestais. In: SANQUETTA, C.R. et al. (Ed.). *As florestas e o carbono*. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 2002. p.251-264.

CARVALHO, J.L.N. et al. Carbon sequestration in agricultural soils in the Cerrado region of the Brazilian Amazon. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.103, n.2, p.342-349, 2009.

CARVALHO, J.L.N. et al. Impact of pasture, agriculture and crop-livestock systems on soil C stocks in Brazil. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.110, n.1, p.175-186, 2010.

CHEFETZ, B. et al. Chemical and Biological Characterization of Organic Matter during Composting of Municipal Solid Waste. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.25, n.4, p.776-785, 1996.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advanced in Soil Science**, New York, v.201-90, 1992.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.52, n.3, p.345-353, 2001.

CONCEIÇÃO, P.C. et al. Fracionamento densimétrico com politungstato de sódio no estudo da proteção física da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, n.2, p.541-549, 2008.

DE LA ROSA, J.M. et al. Molecular composition of sedimentary humic acids from South West Iberian Peninsula: a multi-proxy approach. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.42, n.7, p.791-802, 2011.

DE LA ROSA, J.M. et al. Use of pyrolysis/GC-MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. **CATENA**, Amsterdam, v.74, n.3, p.296-303, 2008.

DICK, D.P. et al. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.1, p.14-19, 2010.

DICK, D.P. et al. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v.124, n.3-4, p.319-333, 2005.

DIECKOW, J. et al. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.60, n.2, p.240-249, 2009.

DIEKOW, J. et al. Carbon and nitrogen stocks in physical fractions of a subtropical Acrisol as influenced by long-term no-till cropping systems and N fertilisation. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.268, n.1, p.319-328, 2005.

DIGNAC, M.F.; HOUOT, S.; DERENNE, S. How the polarity of the separation column may influence the characterization of compost organic matter by pyrolysis-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v.75, n.2, p.128-139, 2006.

DINEL, H.; SCHNITZER, M.; MEHUYS, G.R. Soil lipids: origin, nature, content, decomposition and effect on soil physical properties. In: BOLLAG, J. M.; STOTZKY, G. (Ed.). **Soil Biochemistry**. New York: Marcel Dekker, 1990. v.6, p.397-429.

EGLINTON, E.; HAMILTON, R.J. Leaf epicuticular waxes. **Science**, Washington, v.156, n.3780, p.1322-1334, 1967.

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

FERREIRA, F.P. et al. Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Soil Organic Matter Extracted from a Brazilian Mangrove and Spanish Salt Marshes. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.73, n.3, p.841-851, 2009.

FIALHO, R.C.; ZINN, Y.L. Changes in soil organic carbon under Eucalyptus plantations in Brazil: a comparative analysis. **Land Degradation and Development**, Chichester. 2012. Disponível em : <<http://dx.doi.org/10.1002/ldr.2158>>. Acesso em:

FORRESTER, D.I. et al. Assessing nitrogen fixation in mixed- and single-species plantations of Eucalyptus globulus and Acacia mearnsii. **Tree Physiology**, Oxford, v.27, n.6, p.1319–1328, 2007.

FRANCO, A.A. et al. Uso de leguminosas florestais noduladas e micorrizadas como agentes de recuperação e manutenção da vida do solo: um modelo tecnológico. In: OECOLOGIA Brasiliensis: estrutura, funcionamento e manejo de ecossistemas. Rio de Janeiro: [S.n.], 1995. p.459-467.

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, n.2, p.425-434, 2002.

GARAY, I. et al. Comparação da matéria orgânica e de outros atributos do solo entre plantações de Acacia mangium e Eucalyptus grandis. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.4, p.705-712, 2003.

GATTO, A. et al. Estoques de carbono no solo e na biomassa em plantações de eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, n.4, p.1069-1079, 2010.

GOLCHIN, A. et al. Study of free and occluded particulate organic matter in soils by solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectroscopy and scanning electron microscope. **Australian Journal of Soil Research**, Lismore, v.32, p.85-309, 1994.

GONÇALVES, C.N., et al. The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS <sup>13</sup>C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. **Geoderma**, v.116, n.3-4, p.373-392, 2003.

GONZÁLEZ-VILA, F.J., et al. Pyrolysis–GC–MS Analysis of the Formation and Degradation Stages of Charred Residues from Lignocellulosic Biomass. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.49, n.3, p.1128-1131, 2001.

GONZÁLEZ-VILA, F.J., et al. Biomarker patterns in a time-resolved holocene/terminal Pleistocene sedimentary sequence from the Guadiana river estuarine area (SW Portugal/Spain border). **Organic Geochemistry**, v.34, n.12, p.1601–1613, 2003.

GRIMALT, J.O.; TORRAS, E.; ALBAIGÉS, J. Bacterial reworking of sedimentary lipids during sample storage. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.13, n.4–6, p.741-746, 1988.

GUO, L.B.; GIFFORD, R.M. Soil carbon stocks and land use change: a meta analysis. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.8, n.4, p.345-360, 2002.

HAILE, S.G.; NAIR, V.D.; NAIR, P.K.R. Contribution of trees to carbon storage in soils of silvopastoral systems in Florida, USA. **Global Change Biology**, Oxford, v.16, n.1, p.427-438, 2010.

HASSINK, J. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.191, n.1, p.77-87, 1997.

HERNANDEZ-RAMIREZ, G. et al. Carbon Sources and Dynamics in Afforested and Cultivated Corn Belt Soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.75, n.1, p.216-225, 2011.

HERNÁNDEZ, J.; SALVO, L. Contribución de rotaciones de cultivos y pasturas sin laboreo, y sistemas forestales al carbono orgánico del suelo, mediante el uso de técnicas isotópicas. In: ISÓTOPOS estables en agroecosistemas. Ampliación de actas de las primeras jornadas argentinas sobre el empleo de isótopos estables en agroecosistemas Bahía Blanca, Argentina, 2006 Bahía Blanca, Argentina: Universidad Nacional del Sur (Bs. As., Argentina), 2006. p.110-124.

HORN, D.H.S.; KRANZ, Z.H.; LAMBERTON, J.A. The composition of Eucalyptus and some others leaf waxes. **Australian Journal of Chemistry**, Melbourne, v.17, n.4, p.464-476, 1964.

HUANG, Z. et al. Soil carbon pools, plant biomarkers and mean carbon residence time after afforestation of grassland with three tree species. **Soil Biology and Biochemistry**, New York, v.43, n.6, p.1341-1349, 2011.

HUGGINS, D.R. et al. Soil organic C in the tallgrass prairie-derived region of the corn belt: effects of long-term crop management. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.47, n.3-4, p.219-234, 1998.

KAAL, J.; RUMPEL, C. Can pyrolysis-GC/MS be used to estimate the degree of thermal alteration of black carbon? **Organic Geochemistry**, Oxford, v.40, n.12, p.1179-1187, 2009.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. Mineral surfaces and soil organic matter. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.54, n.2, p.219-236, 2003.

KAISER, K. et al. Dissolved organic matter sorption on subsoils and minerals studied by <sup>13</sup>C-NMR and DRIFT spectroscopy. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.48, n.2, p.301-310, 1997.

KALBITZ, K. et al. Biodegradation of soil-derived dissolved organic matter as related to its properties. **Geoderma**, Amsterdam, v.113, n.3-4, p.273-291, 2003.

KLEBER, M.; SOLLINS, P.; SUTTON, R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces. **Biogeochemistry**, Netherlands, v.85, n.1, p.9-24, 2007.

KNICKER, H. et al. Characteristic alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.57, n.4, p.558-569, 2006.

KNICKER, H. et al. Modification of biomarkers in pyrogenic organic matter during the initial phase of charcoal biodegradation in soils. **Geoderma**, Amsterdam, v.197–198, n.0, p.43-50, 2013.

KÖGEL-KNABNER, I. et al. Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR and analytical pyrolysis. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v.113, n.1-2, p.89-106, 1992.

KOLATTUKUDY, P.E.; CROTEAU, R.; BUCKNER, J.S. **Chemistry and Biochemistry of Natural Waxes**. Amsterdam: Elsevier Science Publisher: 1976.

KONG, A.Y.Y. et al. The relationship between carbon input, aggregation, and soil organic carbon stabilization in sustainable cropping systems. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.69, n.4, p.1078-1085, 2005.

LAGANIÈRE, J.; ANGERS, D.A.; PARÉ, D. Carbon accumulation in agricultural soils after afforestation: a meta-analysis. **Global Change Biology**, Oxford, v.16, n.1, p.439-453, 2010.

LAVRIEUX, M. et al. Preservation of an ancient grassland biomarker signature in a forest soil from the French Massif Central. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.51, n.0, p.1-10, 2012.

LEITE, F.P. et al. Alterations of soil chemical properties by eucalyptus cultivation in five regions in the Rio Doce Valley. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.34, n.3, p.821-831, 2010.

LIMA, A.M.N. et al. Frações da matéria orgânica do solo após três décadas de cultivo de eucalipto no Vale do Rio Doce-MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, n.3, p.1053-1063, 2008.

LIMA, A.M.N. et al. Soil organic carbon dynamics following afforestation of degraded pastures with eucalyptus in southeastern Brazil. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.235, n.1–3, p.219-231, 2006.

MENDEZ-MILLAN, M. et al. Molecular dynamics of shoot vs. root biomarkers in an agricultural soil estimated by natural abundance  $^{13}\text{C}$  labeling. **Soil Biology and Biochemistry**, New York, v.42, n.2, p.169-177, 2010.

NAAFS, D.F.W. et al. Solvent-extractable lipids in an acid andic forest soil; variations with depth and season. **Soil Biology and Biochemistry**, New York, v.36, n.2, p.297-308, 2004.

NASCENTE, A.S.; LI, C.Y.; CRUSCIOL, C.A.C.C. Cover crops and no-till effects on physical fractions of soil organic matter. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.130, p. 52-57, 2013.



NIEROP, K.G.J. Origin of aliphatic compounds in a forest soil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.29, n.4, p.1009-1016, 1998.

NIEROP, K.G.J.; VERSTRATEN, J.M. Organic matter formation in sandy subsurface horizons of Dutch coastal dunes in relation to soil acidification. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.34, n.4, p.499-513, 2003.

NIEROP, K.G.J.; VAN LAGEN, B.; BUURMAN, P. Composition of plant tissues and soil organic matter in the first stages of a vegetation succession. **Geoderma**, Amsterdam, v.100, n.1-2, p.1-24, 2001.

OADES, J.M. The retention of organic matter in soils. **Biogeochemistry**, Netherlands, v.5, n.1, p.35-70, 1988.

OTTO, A.; SIMPSON, M.J. Evaluation of CuO oxidation parameters for determining the source and stage of lignin degradation in soil. **Biogeochemistry**, Netherlands, v.80, n.2, p.121-142, 2006.

PLANTE, A. et al. Pyrolysis-molecular beam mass spectrometry to characterize soil organic matter composition in chemically isolated fractions from differing land uses. **Biogeochemistry**, Netherlands, v.92, n.1, p.145-161, 2009.

PRESCOTT, C.E.; GRAYSTON, S.J. Tree species influence on microbial communities in litter and soil: Current knowledge and research needs. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.309, n.0, p.19-27, 2013.

PRESTON, C.M. et al. Comparison of CPMAS RMN <sup>13</sup>C and chemical techniques for measuring the degree of decomposition in virgin and cultivated peat profiles. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v.67, n.1, p.187-198, 1987.

PULROLNIK, K. et al. Estoques de carbono e nitrogênio em frações lábeis e estáveis da matéria orgânica de solos sob eucalipto, pastagem e cerrado no Vale do Jequitinhonha - MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.33, n.5, p.1125-1136, 2009.

QUÉNÉA, K. et al. Variation in lipid relative abundance and composition among different particle size fractions of a forest soil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.35, n.11-12, p.1355-1370, 2004.

QUÉNÉA, K. et al. Molecular and isotopic study of lipids in particle size fractions of a sandy cultivated soil (Cestas cultivation sequence, southwest France): Sources, degradation, and comparison with Cestas forest soil. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.37, n.1, p.20-44, 2006.

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A. Estoques de carbono e nitrogênio e frações orgânicas de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.31, n.6, p.1609-1623, 2007.

REIS, C.E.S. et al. Carbon sequestration in clay and silt fractions of Brazilian Soils under conventional and no-tillage systems. **Scientia Agricola**, Piracicaba, 2014. (In press.)

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

ROSCOE, R. et al. Soil organic matter dynamics in density and particle size fractions as revealed by the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotopic ratio in a Cerrado's oxisol. **Geoderma**, Amsterdam, v.104, n.3–4, p.185-202, 2001.

SAIZ-JIMENEZ, C. The origin of alkylbenzenes and thiophenes in pyrolysates of geochemical samples **Organic Geochemistry**, Oxford, v.23, n.1, p.81–85, 1995.

SALVO, L.; HERNÁNDEZ, J.; ERNST, O. Soil organic carbon dynamics under different tillage systems in rotations with perennial pastures. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.135, n.0, p.41-48, 2014.

SANTANA, G.S.; DICK, D.P.; TOMAZI, M.; BAYER, C.; JACQUES, A.V.Á. Chemical Composition and Stocks of Soil Organic Matter in a South Brazilian Oxisol under Pasture. **Journal Brazilian of Chemical Society**, v.24, n.5, p.821-829, 2013.

SANTANA, G.S.; KNICKER, H.; GONZÁLEZ-VILA, F.J.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J.A.; DICK, D.P. Soil nutrients and soil organic matter composition as affected by exotic forest plantations in Southern Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, submetido.

SANTOS, H.G.D., et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos: 2 ed. 2006, 306p.

SBCS. **Manual de adubação e de calagem para os Estados do RS e SC**. 10 ed. Porto Alegre: SBCS - Núcleo Regional Sul, 2004. 400p.

SCARPINELLA, G.D. **Reflorestamento no Brasil e o Protocolo de Kyoto**. 2002. 182 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SCHULTEN, H.R.; GLEIXNER, G. Analytical pyrolysis of humic substances and dissolved organic matter in aquatic systems: structure and origin. **Water Research**, New York, v.33, n.11, p. 2489–2498, 1999.

SHI, J.; CUI, L. Soil carbon change and its affecting factors following afforestation in China. **Landscape and Urban Planning**, Amsterdam, v.98, n.2, p.75-85, 2010.

SILVA, L.G.D. et al. Atributos físicos, químicos e biológicos de um Latossolo de cerrado em plantio de espécies florestais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.44, n.6, p.613-620, 2009.

SILVÉRIO, F.O.; BARBOSA, L.C.U.A.; PILÓ-VELOSO, D. A pirólise como técnica analítica. **Química Nova**, v.31, 1543-1552, 2008.

SIX, J. et al. Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.241, n.2, p.155-176, 2002.

STEWART, C.E. et al. Soil carbon saturation: Implications for measurable carbon pool dynamics in long-term incubations. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v.41, n.2, p.357-366, 2009.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solos, plantas e outros materiais**. 2 ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p.

THEVENOT, M.; DIGNAC, M.F.; RUMPEL, C. Fate of lignins in soils: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v.42, n.8, p.1200-1211, 2010.

VAN BERGEN, P.F. et al. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted classical experiments – I. Total lipid extracts, solvent insoluble residues and humic acids from Broadbalk Wilderness. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.26, n.1-2, p.117-135, 1997.

VAN BERGEN, P.F. et al. Organic geochemical studies of soils from the Rothamsted Classical Experiments—IV. Preliminary results from a study of the effect of soil pH on organic matter decay. **Organic Geochemistry**, Oxford, v.29, n.5–7, p.1779-1795, 1998.

VANCAMPENHOUT, K. et al. Differences in chemical composition of soil organic matter in natural ecosystems from different climatic regions - A pyrolysis-GC/MS study. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v.41, n.3, p.568-579, 2009.

VANCAMPENHOUT, K. et al. Organic matter of subsoil horizons under broadleaved forest: Highly processed or labile and plant-derived? **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v.50, n.0, p.40-46, 2012.

VEZZANI, F.M.; TEDESCO, M.J.; BARROS, N.F. Alterações dos nutrientes no solo e nas plantas em consórcio de eucalipto e acácia negra. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.25, n.1, p.225-231, 2001.

VON LÜTZOW, M. et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.57, n.4, p.426-445, 2006.

VON LÜTZOW, M. et al. SOM fractionation methods: Relevance to functional pools and to stabilization mechanisms. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v.39, n.9, p.2183-2207, 2007.

WIESENBERG, G.L.B.; SCHWARK, L.; SCHMIDT, M.W.I. Improved automated extraction and separation procedure for soil lipid analyses. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v.55, n.2, p.349-356, 2004.

WIESENBERG, G.L.B.; DORODNIKOV, M.; KUZYAKOV, Y. Source determination of lipids in bulk soil and soil density fractions after four years of wheat cropping. **Geoderma**, Amsterdam, v.156, n.3-4, p.267-277, 2010.

YASSIR, I.; BUURMAN, P. Soil organic matter chemistry changes upon secondary succession in Imperata Grasslands, Indonesia: A pyrolysis–GC/MS study. **Geoderma**, Amsterdam, v.173–174, n.0, p.94-103, 2012.

ZAIA, F.C.; GAMA-RODRIGUES, A.C. Ciclagem e balanço de nutrientes em povoamentos de eucalipto na região norte fluminense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.28, n.2, p.843-852, 2004.

ZINN, Y.L.; RESCK, D.V.S.; DA SILVA, J.E. Soil organic carbon as affected by afforestation with Eucalyptus and Pinus in the Cerrado region of Brazil. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v.166, n.1-3, p.285-294, 2002.

ZINN, Y.L.; LAL, R.; RESCK, D.V.S. Changes in soil organic carbon stocks under agriculture in Brazil. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v.84, n.1, p.28-40, 2005.

ZINN, Y.L.; LAL, R.; RESCK, D.V.S. Edaphic Controls on Soil Organic Carbon Retention in the Brazilian Cerrado: Texture and Mineralogy. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v.71, n.4, p.1204-1214, 2007.

ZINN, Y.L.; LAL, R.; RESCK, D.V.S. Eucalypt plantation effects on organic carbon and aggregation of three different-textured soils in Brazil. **Soil Research**, Rome, v.49, n.7, p.614-624, 2011.

## 10. APÊNDICES

APÊNDICE 1. Abundância relativa (%) dos compostos liberados por Pi-CG/EM de amostras de serrapilheira (Ser.) e solos em ambientes sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>).

Compostos		A		R <sub>A</sub>		E		R <sub>E</sub>	
		Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo	Ser.	Solo
<i>Aromáticos</i>									
A1	Toluene	+	+	+++	+++	++++	++++	++	+++
A2	Benzene	+	-	+++	tr	+++	-	-	-
A3	Xylene	-	-	-	-	+++	tr	++	-
A4	Styrene	-	-	-	-	+++	+	+	-
A5	Benzene, ethyl-	-	-	+	-	-	-	-	-
A6	Benzaldehyde	-	+	+++	-	-	-	-	-
A7	Benzaldehyde, 2-hydroxy-	-	+	tr	tr	-	-	-	-
A8	1H-Indene, x-methyl-	-	-	-	-	tr	tr	tr	-
A9	Benzene, methylenecyclopropyl	tr	-	-	-	++	-	-	-
A10	Benzene, 1-methylene-2-propenyl-	-	-	-	-	-	-	tr	-
A11	2,4-xyleneol	tr	-	-	-	-	-	++	-
<i>Poliaromáticos</i>									
Pa1	Naphthalene	-	tr	++	-	-	-	-	-
Pa2	Naphthalene, x-methyl-	tr	-	+	-	+	-	-	-
Pa3	1,4-Dihydrophenanthrene	++	-	-	-	+++	-	-	-
<i>Polissacarídeos</i>									
Ps1	Acetic acid	-	tr	+	+++	-	-	-	++
Ps2	Vinylfuran	-	-	+	-	-	tr	-	-
Ps3	Furan, 2-methyl-	++	-	+++	-	++	-	++	-
Ps4	2-Vinyl-5-methylfuran	-	-	+	-	-	+	tr	-
Ps5	Furan, 2,5-dimethyl-	++	-	++++	++	tr	+++	-	++
Ps6	2-Pentanone, 4-methyl-	-	-	+	-	-	-	-	-

Ps7	Furfural	-	++++	+	+++	-	++++	-	+++
Ps8	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	-	-	+	-	++	+	++	-
Ps9	Ethanone,1-(2-furanyl)-	-	-	++	tr	-	+	-	tr
Ps10	4-Cyclopentene-1,3-dione	-	-	++	-	-	-	-	+
Ps11	1,3-Cyclopentenedione	-	tr	+	-	-	-	-	-
Ps12	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl	-	+++	+	+++	-	+++	-	+++
Ps13	4.4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	-	-	+	-	-	-	tr	-
Ps14	2-Cyclopenten-1-one	-	-	tr	-	-	++	-	-
Ps15	2H-Pyran, 3,4-dihydro-	-	-	tr	-	-	+	-	+
Ps16	2(5H)-Furanone	-	+	-	+	-	-	-	-
Ps17	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	-	+	-	tr	-	-	-	-
Ps18	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	-	+	-	-	-	tr	++	tr
Ps19	Acetophenone	-	tr	-	-	-	++	-	-
Ps20	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	+	-	-	-	++	-	+++	-
Ps21	1;4;3,6-Dianhydro-alpha-d-glucopyranose	-	+++	-	++	-	-	++	++
Ps22	2H-Pyran, 2,4-(3H)dione, 3-acetyl-6-methyl-	+	-	-	-	-	tr	-	tr
Ps23	5-hydroxybenzofuran, 2-methyl-	+	-	-	-	-	-	-	-
Ps24	D-allose	++++	++++	-	+++	+	-	++++	++++
Ps25	Cyclotridecanone	-	-	-	-	++	-	-	-

*Ligninas*

Lg1	Phenol, 2-methoxy (Guaiacol)	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	++
Lg2	x-Methylguaiacol	++	+	tr	+	+	++	+	tr
Lg3	4-Ethylguaiacol	tr	tr	tr	+	++	++	++++	tr
Lg4	4-Vinylguaiacol	+++	+++	++++	+++	++++	++	++++	+++
Lg5	Phenol, 2,6-dimethoxy (Syringol)	+	++	++	++	tr	++	+++	+
Lg6	Eugenol	-	-	+	-	+++	-	+	-
Lg7	x-(x-propenyl) Guaiacol	+++	tr	+++	tr	+	tr	-	tr

Lg8	Benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	++	-	+	-	+	-	++	-
Lg9	4-(1-propenyl) Syringol	+++	-	tr	-	+++	-	++++	-
Lg10	Ethanone, 1-(2,6-dihydroxy-4-methoxyphenyl)-	-	-	tr	+	-	-	-	-
Lg11	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	-	++	-	++	-	++	+	+
Lg12	Acetovanillone	+	-	-	-	tr	-	-	-
Lg13	Guaiacylacetone	-	-	-	-	+	-	-	-
Lg14	3,4-Dimethoxy-2-methylBenzaldehyde	-	-	-	-	-	-	+++	-
Lg15	Ethanone, 1-(4 hydroxyphenyl)-	-	tr	-	tr	-	-	-	-
Lg16	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	-	tr	-	+	-	-	tr	-
Lg17	Desaspidinol	tr	-	-	-	-	-	+	-
<i>Compostos nitrogenados</i>									
N1	Pyridine	+	-	++	++	-	++	-	++
N2	Pyridine, 2-methyl-	-	tr	+++	++	-	tr	-	++
N3	1H-Pyrrole	-	-	++	++	-	++	-	+
N4	1H-Pyrrole, x-methyl-	+	-	+	+++	-	++	-	+++
N5	1H-Pyrrole, 2,5-dimethyl-	-	-	+	-	-	tr	-	-
N6	1H-Pyrrole, 1-ethyl-	-	-	+++	-	-	-	-	-
N7	Pyridine, 3-methoxy-	-	++	-	++	-	-	-	+
N8	1H-Pyrrole-2-carboxaldehyde-	-	+	-	+	-	-	-	tr
N9	2-Acetylpyrrole	-	+	-	+	-	-	-	tr
N10	2-Pyrrolidinone	-	+	-	-	-	-	-	++
N11	Benzil nitrile	-	+	-	tr	-	+	-	tr
N12	Pyrroline, 1-acetyl-	-	tr	-	-	-	tr	-	-
N13	Benzene propanenitrile	-	+	-	tr	-	tr	-	tr
N14	Indole	-	++	-	+	-	+	-	+
N15	4(1H)-Pyrridinone, 2,3-dihydro-1-methyl-	-	tr	-	-	-	+	-	tr
N16	1H-Indole, x-methyl-	tr	tr	-	-	tr	tr	-	-



N17	1H-Isoindole -1,3-(2H)-dione-	-	tr	-	tr	-	tr	-	tr
N18	Pyridinamine	-	+	-	++	-	+	-	+
N19	Hexadecanamide	-	-	-	tr	-	+	-	+
N20	Octadecamide	-	-	-	-	-	tr	-	tr
<i>Fenóis</i>									
Ph1	Phenol	+++	+++	++	+++	+++	+++	++++	+++
Ph2	Phenol, x-methyl-	++	++++	tr	++++	+++	++++	++++	+++
Ph3	Phenol, x-dimethyl-	+++	+	+	+	++++	+	-	+
Ph4	Phenol, x-ethyl-	++	-	tr	-	-	++	++	tr
Ph5	Pentanoic acid, 4-methyl-	tr	tr	+	-	-	-	-	-
Ph6	Phenol, 2-ethyl-x-methyl-	+++	-	tr	-	-	+	-	-
Ph7	1,3-Benzenediol (Resorcinol)	-	+++	-	++	-	-	-	+
<i>n-alcános</i>									
11:0	Undecane	tr	tr	tr	tr	+	tr	tr	+
12:0	Dodecane	tr	tr	tr	+	-	++	tr	++
14:0	Tetradecane	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
15:0	Pentadecane	tr	-	tr	-	+	tr	tr	tr
16:0	Hexadecane	tr	-	tr	tr	-	tr	tr	tr
17:0	Heptadecane	tr	-	tr	tr	-	tr	tr	+
18:0	Ocdecane	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
19:0	Nonadecane	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
20:0	Eicosane	+++	tr	tr	tr	++	tr	+	tr
21:0	Heneicosane	tr	tr	tr	tr	+	tr	+	+
22:0	Docosane	+	+	tr	+	++	+	+	+
23:0	Tricosane	+	tr	tr	tr	+	+	+	+
24:0	Tetracosane	+	tr	tr	tr	++	+	tr	tr
25:0	Pentacosane	+	tr	tr	tr	++	+	+	tr

26:0	Hexacosane	++	tr	tr	tr	+++	+	+	+
27:0	Heptacosane	++	tr	tr	tr	++	+	tr	+
28:0	Octacosane	++	tr	tr	tr	++	tr	+	tr
29:0	Nonacosane	+++	tr	tr	tr	+	+	tr	tr
30:0	triacontane	+	tr	tr	tr	-	tr	tr	tr
31:0	Hentriacontane	+++	+	tr	+	-	++	++	+
32:0	Dotriacontane	-	tr	tr	tr	-	tr	-	tr
33:0	Tritriacontane	-	tr	tr	tr	-	++	+	+
34:0	Tetracontane	-	tr	tr	tr	-	tr	-	tr
35:0	Pentacontane	-	tr	+	tr	-	tr	-	tr
<i>n-alkenes</i>									
8:1	Octene	-	-	++	tr	-	-	-	tr
12:1	Dodecene	-	++	++	-	-	-	tr	-
13:1	Tridecene	tr	+	+	+	+	tr	-	+
14:1	Tetradecene	-	+++	+	+++	tr	tr	-	++
15:1	Pentadecene	-	++	++	++	-	+	+	+
16:1	Hexadecene	-	+	++	+	-	tr	-	+
17:1	Heptadecene	-	+	+	+	-	tr	-	+
18:1	Octadecene	-	++	++	++	-	+	-	+
19:1	Nonadecene	-	+	++	+	-	+	-	+
20:1	Eicosene	-	++	++	+	-	+	-	++
21:1	Heneicosene	-	+	++	+	-	+	-	+
22:1	Docosene	-	++	++	+	-	+	-	++
23:1	Tricosene	-	+	+	+	-	+	-	++
24:1	Tetracosene	-	+	tr	+	-	++	-	++
25:1	Pentacosene	-	+	tr	+	-	+	-	+
26:1	Hexacosene	-	+	tr	+	-	++	-	++

27:1	Heptacosene	-	+	tr	+	-	+	-	+
28:1	Octacosene	-	+	tr	+	-	+	-	+
29:1	Nonacosene	-	tr	tr	tr	-	tr	-	tr
30:1	Triacontene	-	+	tr	+	-	+	-	+
31:1	Hentriacontene	-	tr	tr	tr	-	tr	-	tr
32:1	Dotriacontene	-	+	tr	+	-	+	-	+
33:1	Tritriacontene	-	-	tr	+	-	tr	-	-
<i>n-alcanos/alquenos de cadeia ramificada</i>									
Br1	1,3-Cyclohexadiene	+	-	-	-	-	-	-	-
Br2	Cycloundecane, 1,1,2-trimethyl-	-	+	-	+	tr	-	-	-
<i>Ácidos graxo</i>									
Fa1	Propanoic acid	-	-	+	tr	-	-	+	tr
Fa2	Butenoic acid	-	tr	-	+++	-	-	-	+++
Fa3	Pentenoic acid	-	+	-	++	-	-	++	+
Fa4	Hexanoic acid	-	-	-	-	-	tr	-	+
Fa5	Octanoic acid	-	+	-	-	-	-	-	-
Fa6	Nonanoic acid	-	tr	-	+	+	-	-	-
Fa7	Pentadecanoic acid	-	-	-	-	-	++	-	-
Fa8	n-hexadecanoic acid	++	+++	-	+++	++	+++	-	++++
Fa9	Oxacycloheptadec-8-em-2-one	tr	-	-	-	-	-	-	tr
Fa10	Oleic acid	-	tr	-	tr	-	++	-	+
Fa11	Octadecanoic acid	-	tr	-	-	-	+	-	+
<i>Terpenóides</i>									
Tp1	Neophytadiene	++	-	-	-	-	-	tr	-
Tp 2	A-Neoursa-3(5), 1,2-diene	tr	-	-	tr	-	-	-	-
Tp 3	Lup-20(29)-en-3-one	-	-	-	-	+++	-	-	-
Tp 4	Germinicol	++++	-	-	-	-	-	-	-

Tp 5	Olean-12-ene	+	-	-	-	-	-	-	-
Tp 6	Sterol (362)	-	-	-	-	++++	-	++	-
Tp 7	Urs-20-em-3-ol (3beta,18alpha,19alpha)	+++	-	-	-	-	-	-	-
Tp 8	Stigmastan-3,5-diene	+++	-	-	-	+	-	+++	-
Tp 9	D:A-Friedo-oleana-3,7-Diene	+	-	-	-	-	-	-	-
Tp 10	Oleana 11,13(18)diene	+++	-	-	-	-	-	-	-
<hr/>									
<i>Biomarcador de planta</i>									
PI	Psoralene	+++	+++	tr	++	-	-	+	+

-: Não detectado; tr: traços; abundância relativa <0.5%; +: 0.5-1%; ++: 1-2%; +++: 2-5%; ++++: >5% da área do cromatograma do íon total

Ar: Aromáticos; Pa: Poliaromáticos; Ps: Polissacarídeos; C<sub>n,0</sub>: Cadeia linear *n*-alcano; C<sub>n,1</sub>: Cadeia linear *n*-alqueno; Br: Cadeia ramificada *n*-alcano/alqueno; Fa: Ácidos graxo; Tp: Terpenóides; Lg: Compostos derivados de lignina; N: Compostos nitrogenados; Ph: Fenóis; PI: Biomarcador de planta.

APÊNDICE 2. Abundância relativa (%) dos compostos liberados por Pi-CG/EM de amostras dos compartimentos físicos da MOS (FLL, FLO e FP) e serrapilheira (Ser.) sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência (R<sub>A</sub> e R<sub>E</sub>) em Cambissolo.

<b>Código</b>	<b>Compostos</b>		
<b>Aromáticos</b>		<b>A21</b>	Benzene, hexyl
<b>A1</b>	Benzene	<b>A22</b>	Benzene, 1-methyl-4-(2-methylpropyl)-
<b>A2</b>	Toluene	<b>A23</b>	1-methylindene
<b>A3</b>	Ethylbenzene	<b>A24</b>	1H-Indene, 4,7-dimethyl
<b>A4</b>	p-Xylene	<b>A25</b>	Benzene, heptyl
<b>A5</b>	Benzene, 1,3-dimethyl-	<b>A26</b>	Benzene, octyl-
<b>A6</b>	Styrene	<b>A27</b>	2,4-xlenol
<b>A7</b>	Benzene, (1-methylethyl)	<b>A28</b>	Benzene, (1-methylheptyl)-
<b>A8</b>	Benzene, (1-methylethenyl)	<b>A29</b>	Benzene, nonyl
<b>A9</b>	Benzene, 1,2,4-trimethyl	<b>A30</b>	Benzene, decyl
<b>A10</b>	Benzene, 1-propenyl-	<b>A31</b>	benzene, undecyl
<b>A11</b>	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl	<b>A32</b>	Benzene dodecyl
<b>A12</b>	Benzaldehyde	<b>A33</b>	Benzene, tetradecyl
<b>A13</b>	Benzene, butyl-	<b>A34</b>	Benzene, pentadecyl
<b>A14</b>	Benzene, 1-methyl-2-propyl	<b>A35</b>	Benzene, hexadecyl
<b>A15</b>	Benzene, 1-propynyl	<b>A36</b>	n-Heptadecylbenzene
<b>A16</b>	Indene	<b>A37</b>	Benzene, octadecyl
<b>A17</b>	Benzeneacetaldehyde	<b>A38</b>	Benzene, nonadecyl
<b>A18</b>	Benzene, 1-methyl-3-propyl	<b>Poliaromáticos</b>	
<b>A19</b>	Benzaldehyde, 3-hydroxy	<b>Pa1</b>	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro
<b>A20</b>	Benzene, pentyl	<b>Pa2</b>	Naphthalene, 1,2-dihydro
		<b>Pa3</b>	Naphthalene

<b>Pa4</b>	Naphthalene, 2-methyl	<b>Ps18</b>	2(5H)-Furanone
<b>Pa5</b>	Biphenyl	<b>Ps19</b>	2(3H)-Furanone, 5-methyl-
<b>Pa6</b>	Phenanthrene	<b>Ps20</b>	2-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one
<b>Pa7</b>	Anthracene	<b>Ps21</b>	4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one
<b>Pa8</b>	Naphthalene, 2-phenyl	<b>Ps22</b>	3-Methyl-5-methyliden-2(5H)-furanone
<b>Pa9</b>	1,4-Dihydrophenanthrene	<b>Ps23</b>	3-Pentanone, 2-methyl
<b><i>Polissacarídeos</i></b>			
<b>Ps1</b>	Furan, 2-methyl-	<b>Ps24</b>	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl
<b>Ps2</b>	Butanal, 2-methyl-	<b>Ps25</b>	2-Cyclohexen-1-ol
<b>Ps3</b>	Furan, 2,5-dimethyl	<b>Ps26</b>	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-
<b>Ps4</b>	Acetic acid	<b>Ps27</b>	2-Nonanone
<b>Ps5</b>	Vinylfuran	<b>Ps28</b>	Acetophenone
<b>Ps6</b>	Hexanal	<b>Ps29</b>	1,4:3,6-Dianhydro-.alpha.-D-glucopyranose
<b>Ps7</b>	1,2-Cyclopentadione	<b>Ps30</b>	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro
<b>Ps8</b>	Furfural	<b>Ps31</b>	2-Furancarboxylic acid 5-(hydroxymethyl),methylester
<b>Ps9</b>	2-Cyclopenten-1-one	<b>Ps32</b>	Tridecanone
<b>Ps10</b>	2-propyl cyclopentanone	<b>Ps33</b>	7-Oxabicyclo[4.1.0]heptane, 3-oxiranyl-
<b>Ps11</b>	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl	<b>Ps34</b>	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose
<b>Ps12</b>	4-Cyclopentene-1,3-dione	<b>Ps35</b>	2-n-Octylfuran
<b>Ps13</b>	Protoanemonine	<b>Ps36</b>	Oxacycloheptadecan-2-one
<b>Ps14</b>	Ethanone 1-(2-furanyl)-	<b>Ps37</b>	Oxacyclododecan-2-one
<b>Ps15</b>	Octanone	<b>Ps38</b>	2-Propen-1-one, 1-(1,3-cyclooctadien-6-yl)
<b>Ps16</b>	Benzofuran	<b>Ps39</b>	1,10-Cycloeicosanedione
<b>Ps17</b>	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	<b>Ps40</b>	2-Pentacosanone
		<b>Ps41</b>	2-Heptacosanone

<b>Ps42</b>	2H-Pyran,2,4-(3H)dione,3-acetyl-6-methyl
<b><i>Cadeia linear n-alcanos</i></b>	
<b>13</b>	Tridecane
<b>17</b>	Heptadecane
<b>19</b>	Nonadecane
<b>20</b>	Eicosane
<b>21</b>	Heneicosane
<b>22</b>	Docosane
<b>23</b>	Tricosane
<b>24</b>	Tetracosane
<b>25</b>	Pentacosane
<b>26</b>	Hexacosane
<b>27</b>	Heptacosane
<b>28</b>	Octacosane
<b>29</b>	Nonacosane
<b>30</b>	triacontane
<b>31</b>	Hentriacontane
<b>32</b>	Dotriacontane
<b>33</b>	Tritriacontane
<b>34</b>	Tetratriacontane
<b>35</b>	Pentatriacontane
<b><i>Cadeia linear n-alquenos</i></b>	
<b>5</b>	2-Pentene
<b>7</b>	3-heptene

<b>8</b>	1-Octene
<b>9</b>	1-Nonene
<b>10</b>	1-Decene
<b>11</b>	2-Undecene, (E)-
<b>12</b>	2-Dodecene
<b>13</b>	Tridecene
<b>14</b>	1-Tetradecene
<b>15</b>	1-Pentadecene
<b>16</b>	1-Hexadecene
<b>17</b>	1-Heptadecene
<b>18</b>	1-Octadecene
<b>19</b>	1-Nonadecene
<b>20</b>	Eicosene
<b>21</b>	Heneicosene
<b>22</b>	1-Docosene
<b>23</b>	9-Tricosene, (Z)-
<b>24</b>	Tetracosene
<b>25</b>	Pentacosene
<b>26</b>	1-Hexacosene
<b>27</b>	1-Heptacosene
<b>28</b>	Octacosene
<b>29</b>	Nonacosene
<b>30</b>	triacontene
<b>31</b>	Hentriacontene

<b>32</b>	Dotriacontene
<b>33</b>	Tritriacontene
<b>34</b>	Tetratriacontene
<b>35</b>	Pentatriacontene
<b><i>Cadeia ramificada n-alcano/alqueno</i></b>	
<b>Br1</b>	Cyclopropane, 1-methyl-2-octyl
<b>Br2</b>	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl
<b>Br3</b>	4-Undecene, 5-methyl
<b>Br4</b>	Cyclopentane, 1-pentyl-2-propyl
<b>Br5</b>	6-tridecene, 7-methyl
<b>Br6</b>	Cyclohexene, 3-(2-methylpropyl)-
<b>Br7</b>	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-
<b>Br8</b>	Cyclohexene, 1-methyl-
<b>Br9</b>	Cyclopentene, 1-heptyl
<b>Br10</b>	Heptylcyclohexane
<b>Br11</b>	Cycloundecene
<b>Br12</b>	1,13-Tetradecadiene
<b>Br13</b>	2-Methyl-1-octadecene
<b>Br14</b>	1,21-Docosadiene
<b>Br15</b>	Cyclotetradecane
<b>Br16</b>	Cyclopentadecane
<b>Br17</b>	Cycloeicosane
<b><i>Ácidos graxos</i></b>	
<b>Fa1</b>	Propanoic acid

<b>Fa2</b>	Pentanoic acid
<b>Fa3</b>	Octanoic acid
<b>Fa4</b>	Pentanoic acid, 4-methyl-
<b>Fa5</b>	Hexadecanoic acid, methyl ester
<b>Fa6</b>	Octadecanoic acid, methyl ester
<b>Fa7</b>	Eicosanoic acid, methyl ester
<b>Fa8</b>	9-Hexadecenoic acid
<b>Fa9</b>	Hexadecanoic acid
<b>Fa10</b>	Erucid acid
<b>Fa11</b>	Octadecanoic acid
<b>Fa12</b>	9-Octadecenoic acid
<b><i>Compostos de lignina</i></b>	
<b>Lg1</b>	Phenol, 2-methoxy-
<b>Lg2</b>	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-
<b>Lg3</b>	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy
<b>Lg4</b>	4-vinylphenol
<b>Lg5</b>	2-Methoxy-4-vinylphenol
<b>Lg6</b>	Eugenol
<b>Lg7</b>	Phenol, 2,6-dimethoxy-
<b>Lg8</b>	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-
<b>Lg9</b>	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy (Vanillin)
<b>Lg10</b>	Vanillin
<b>Lg11</b>	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
<b>Lg12</b>	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)

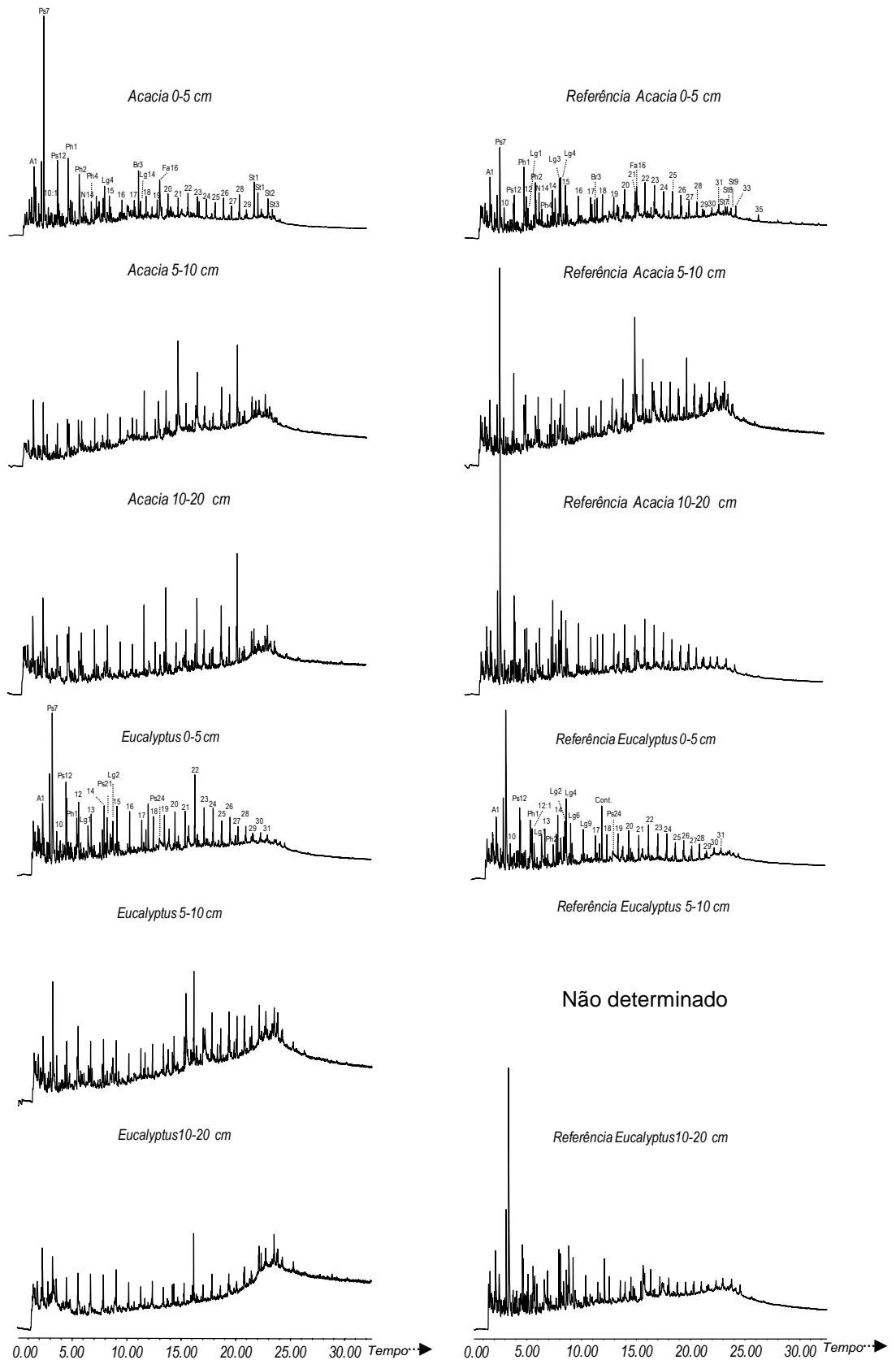


<b>Lg13</b>	Ethanone,1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
<b>Lg14</b>	Ethanone,1-(3,4-dimethoxyphenyl)
<b>Lg15</b>	Ethanone,1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
<b>Lg16</b>	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3, 5-dimethoxy
<b>Lg17</b>	2-Propanone,1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)
<b>Lg18</b>	Desaspidinol
<b>Compostos nitrogenados</b>	
<b>N1</b>	Pyridine
<b>N2</b>	1H-Pyrrole
<b>N3</b>	Pyridine, 4-methyl-
<b>N4</b>	1H-Pyrrole, 3-methyl
<b>N5</b>	3-Acetoxypyridine
<b>N6</b>	2,5-Pyrrolidinedione, 1-methyl
<b>N7</b>	Benzyl nitrile
<b>N8</b>	2,5-Pyrrolidinedione
<b>N9</b>	Benzenepropanenitrile
<b>N10</b>	Indole
<b>N11</b>	1H-Indole, 4-methyl-
<b>N12</b>	Pyridine, 3-(1-methyl-2-pyrrolidinyl)
<b>N13</b>	Pentadecanenitrile
<b>N14</b>	Hexadecanenitrile
<b>N15</b>	Heptadecanenitrile
<b>N16</b>	Tetradecanamide
<b>N17</b>	Octadecanenitrile

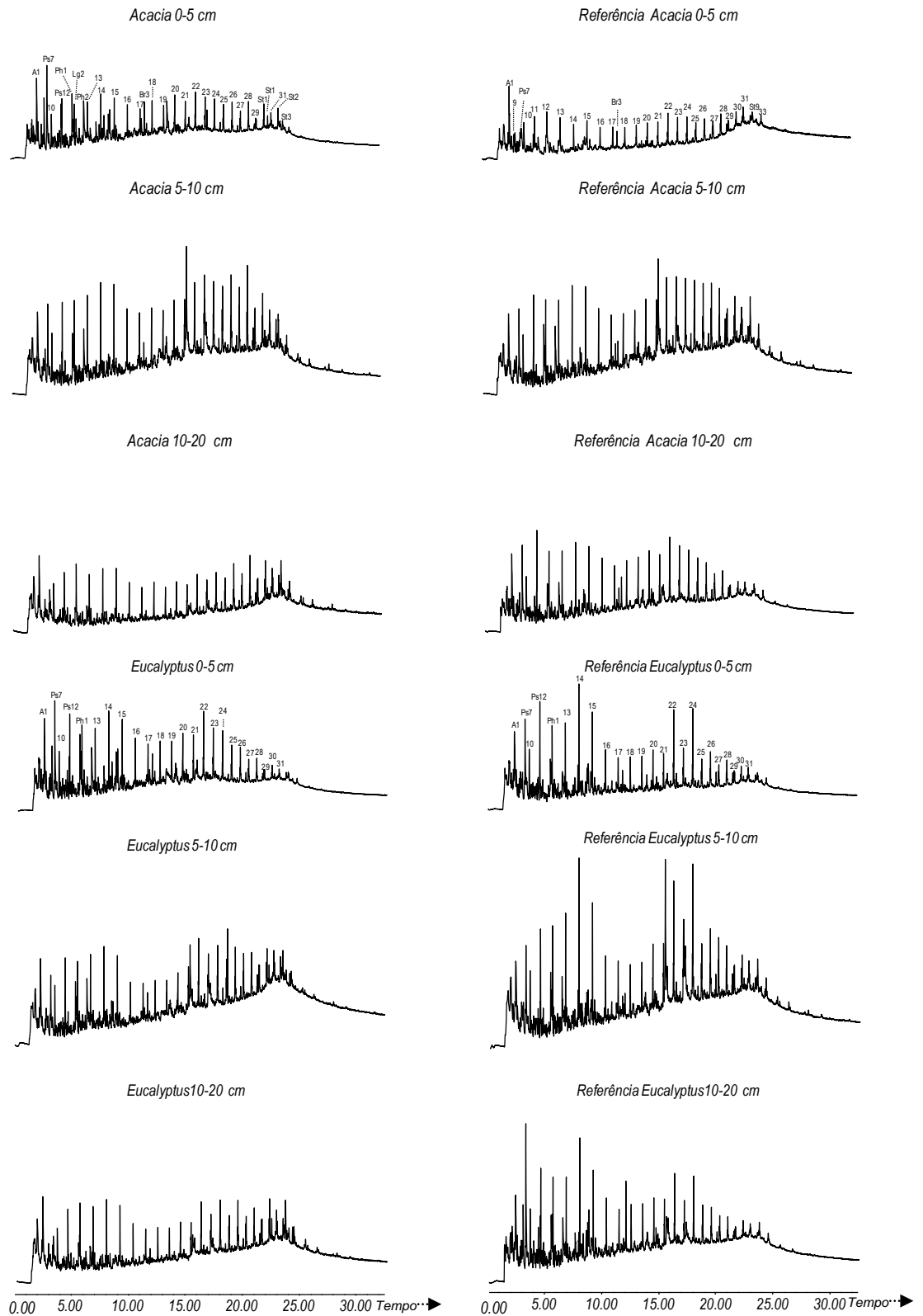
<b>N18</b>	Nonadecanenitrile
<b>N19</b>	Pyridine, 2-methyl
<b>N20</b>	Benzonitrile
<b>N21</b>	2-Pyridinecarbonitrile
<b>N22</b>	1H-Pyrrole-2-carbonitrile
<b>N23</b>	4(1H)-Pyridinone, 2,3-dihydro-1-methyl
<b>N24</b>	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione
<b>Fenóis</b>	
<b>Ph1</b>	Phenol
<b>Ph2</b>	Resorcinol
<b>Ph3</b>	Phenol, 2-methyl-
<b>Ph4</b>	Phenol, 3-(1-methylethyl)
<b>Ph5</b>	Phenol, 2,4-dimethyl-
<b>Ph6</b>	Phenol, 3-ethyl-
<b>Ph7</b>	Phenol, phenox
<b>Terpenóides/plantas</b>	
<b>Tp1</b>	Anthiaergosta-5,7,9-trien-3-one
<b>Tp2</b>	D:A-Friedo-oleana-3,7-diene
<b>Tp3</b>	Cholesta-3,5-diene
<b>Tp4</b>	A-neoursa-3(5),12-diene
<b>Tp5</b>	A-Neoleana-3(5),12-diene
<b>Tp6</b>	Colesta-6,22,24-triene, 4,4-dimethyl
<b>Tp7</b>	Cholest-5-em-24-one, 3-(acetyloxy)
<b>Tp8</b>	3-cholestanone ethylene dithioketal

<b>Tp9</b>	Stigmastan-3,5,22-trien
<b>Tp10</b>	Germinacol
<b>Tp11</b>	Olean-12-ene
<b>Tp12</b>	Urs-20-en-3-ol, (3.beta.,18.alpha.,19.alpha.)-
<b>Tp13</b>	Stigmastan-3,5-dien

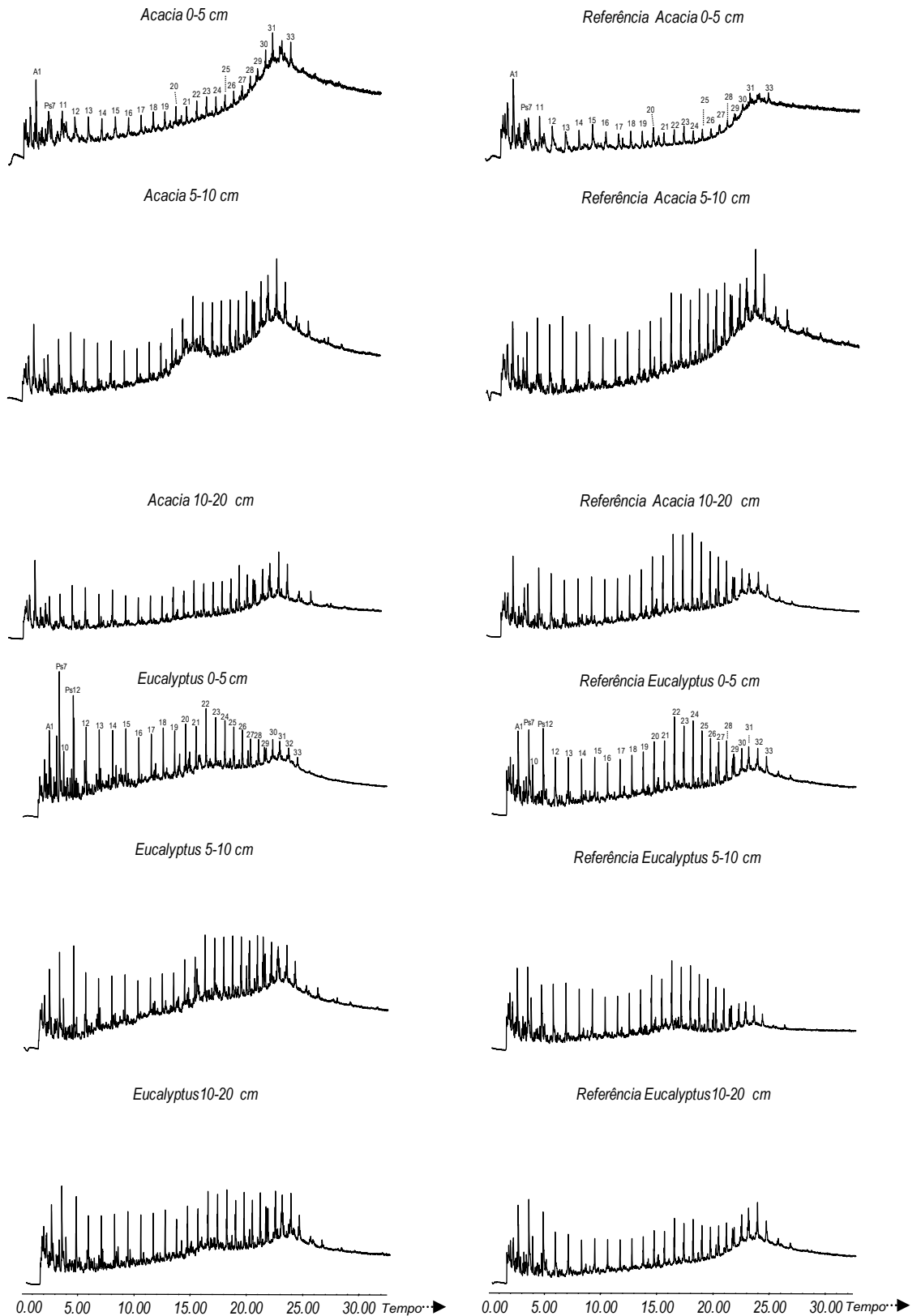
<b>Tp14</b>	Lupa-12,20(29)-dien-3-one
<b>Tp15</b>	Sterol (362)
<b>Tp16</b>	Neophytadiene
<b>Tp17</b>	Psoralene



APÊNDICE 3a. Cromatogramas dos produtos de pirólise de amostras das frações leve livre nas camada de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de Cambissolo sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ).



APÊNDICE 3b. Cromatogramas dos produtos de pirólise de amostras das frações leve oclusa nas camada de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de Cambissolo sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ).



APÊNDICE 3c. Cromatogramas dos produtos de pirólise de amostras das frações pesada nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm de Cambissolo sob cultivo de *Acacia* (A), *Eucalyptus* (E) e suas respectivas áreas de referência ( $R_A$  e  $R_E$ ).

APÊNDICE 4. Abundância relativa (%) dos compostos liberados por Pi-CG/EM das frações argila e silte nas camadas de 0-5 e 60-80 cm de Argissolo, Cambissolo e Neossolo sob cultivo de *Eucalyptus* (E) e condição original antes do cultivo (R<sub>E</sub>).

Código	Compostos	Argila									Silte								
		Argissolo			Cambissolo			Neossolo			Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm	0-5 cm	60-80 cm		
<i>Aromáticos</i>																			
A1	Benzene	-	-	++++	++++	+++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
A2	Toluene	+++	-	-	++++	+++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	+++	++++	++++	++++	++++	++++
A3	Benzene, ethyl	-	-	-	+++	++++	++++	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A4	Styrene	+++	-	++++	-	-	-	+++	-	+++	+++	++++	++++	-	+++	++++	++	+++	++++
A5	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl	++	-	++++	-	+++	+++	-	-	+++	++	-	-	+++	-	++	-	-	-
A6	Benzaldehyde	-	+++	++	-	+++	-	-	-	-	+++	-	-	++	++	-	-	++	+++
A7	Indene	-	-	-	+	++	-	++	-	++	+++	++	-	+++	++	-	-	++	-
A8	Benzene, 1-metyl-2-1-(1-methylethenyl)	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A9	1H Indene, 1-methyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-
A10	Benzene, hexyl	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A11	biphenyl	-	-	++	++	++	++	+	+	+	-	-	-	++	++	++	++	++	-
A12	Benzene heptyl	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	++	-
A13	benzene, octyl	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A14	benzene, nonyl	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A15	benzene, undecyl	-	-	-	+++	++	-	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A16	benzene hexadecyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-
A17	benzene heptadecyl	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A18	octylundecylbenzene	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Poliaromáticos</i>																			
Pa1	1,4-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	++	++	-	+++	-	-	-	-	-

Código	Compostos	Argila									Silte								
		Argissolo			Cambissolo			Neossolo			Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm			
	Dihydrophenanthrene																		
Pa2	Naphthalene, 1,2-dihydro	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Pa3	Naphthalene	-	-	-	-	-	++	-	-	-	++	+++	-	+++	+++	++	+++	+++	+++
Pa4	Naphthalene, x-methyl	-	-	-	-	-	-	-	+++	++	-	-	-	-	++	-	-	-	-
Pa5	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-
Pa6	9H-Fluorene	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pa7	phenanthrene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++	-	-	-
<i>Polissacarídeos</i>																			
Ps1	Butanal, 2-methyl	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ps2	Acetic acid	++	++++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ps3	Furfural	++	++++	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	+++	-	-	++++	-	-
Ps4	2-cyclopentene, 1,4-dione	-	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ps5	Furancarboxaldehyde, 2-5-methyl	++	++++	++	+	+++	-	-	++	-	++	-	-	++	-	-	+++	-	-
Ps6	2(5H)Furanone	-	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ps7	acetophenone	-	-	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-
Ps8	1H-Inden-1-one, dihydro	-	-	-	++	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ps9	Benzofuran, dihydro	++	-	-	++	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ps10	d-allose	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Cadeia linear de n-alcano/alqueno</i>																			
8	octene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	+++	-	+++	+++	-	+++	+++	-
9	Nonene	-	-	-	-	-	-	++	-	-	+++	+++	-	++	++	-	+	+++	-
10	decene	++	-	+++	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	-	+++	+++	-	++	+++	-

Código	Compostos	Argila									Silte								
		Argissolo			Cambissolo			Neossolo			Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm	
11	undecene	++	++	++	++	++	++	+++	++	+++	+++	+++	-	-	++	++	+++	+++	-
12	dodecene	++	++	+++	++	++	+++	+++	++	+++	+++	+++	-	++	+++	-	++	+++	+
13	tridecene	++	+++	++	++	++	+++	++	++	++	++	++	-	++	++	+++	+++	++	-
14	tetradecene	++	++	+	+++	+++	+++	++	++	++	++	++	-	++	++	++	+++	++	+
15	pentadecene	+++	+++	++	+++	++	++	+++	++	++	++	+++	-	++	++	++	+++	++	+++
16	hexadecene	+++	+++	++	+++	++	++	++	++	++	++	++	-	++	++	++	++	++	+++
17	heptadecene	++	++	+++	+++	++	++	+++	+++	++	++	++	-	++	++	++	+++	++	+
17	Heptadecene	-	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
18	octadecene	+++	+++	++	+++	+++	++	+++	+++	++	++	++	-	+++	++	++	+++	+++	+
19	nonadecene	+++	++	-	+++	++	++	+++	+++	++	++	++	-	+++	++	-	+++	++	-
20	eicosene	+++	++	++	+++	+++	++	+++	+++	++	++	++	-	+++	+++	-	+++	+++	-
21	Heneicosane	+++	++	++	+++	++	++	+++	+++	++	++	++	-	+++	++	-	+++	++	-
22	Docosane	++++	++	+	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	-	+++	+++	++	+++	+++	-
23	Tricosane	+++	++	+	+++	++	++	+++	+++	++	+++	++	-	++	++	-	+++	++	-
24	Tetracosane	+++	+	+	+++	++	++	+++	+++	++	+++	++	-	+++	++	-	+	++	-
25	Pentacosane	+++	+	tr	+++	++	tr	+++	+++	++	++	++	-	++	++	-	+++	++	-
26	Hexacosane	+++	+	tr	+++	++	+	+++	+++	++	+++	++	-	+++	++	-	+++	+++	-
27	Heptacosane	+++	++	tr	++	++	+	+++	+++	++	++	+++	-	+	++	-	+++	++	-
28	Octacosane	+++	++	+	++	+	-	+++	+++	++	+++	++	-	++	++	-	+++	+++	-
29	Nonacosane	+++	++	tr	++	++	-	+++	+++	++	+	++	-	+	++	-	++	++	-
30	Triacotane	++	+++	tr	++	+	-	+++	+++	+++	+	++	-	++	++	-	++	++	-
31	Hentriacotane	++	+++	-	++	++	-	+++	+++	++++	-	++	-	++	+	-	++	++	-
32	Dotriacotane	-	-	-	++	+++	-	+++	+++	+++	-	++	-	++	++	-	+++	+	-
33	Tritriacotane	-	-	-	+	++	-	+++	++	+++	-	+	-	+	tr	-	tr	tr	-



Código	Compostos	Argila									Silte								
		Argissolo			Cambissolo			Neossolo			Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm			
34	Tetracontane	-	-	-	tr	+	-	+	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	
35	Pentacontane	-	-	-	tr	tr	-	+	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-	-	
<i>Cadeia ramificada de alcano/alqueno</i>																			
Br1	Pentadecane, 2,6,10 trimethyl	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Br2	Branched	++	-	-	-	-	-	-	+	-	++	-	-	++	++	-	+	+	
Br3	Pentadecanone, 6,10,14 trimethyl	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Br4	branched/erucid acid	-	-	-	-	tr	-	-	-	++	-	tr	-	tr	tr	-	+	-	
<i>Ácidos graxos</i>																			
Fa1	n-hexadecanoic acid	++++	+++	+++	+++	+++	++++	+	+++	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	
Fa2	Erucid acid	-	-	-	tr	-	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
<i>Compostos derivados de lignina</i>																			
Lg1	phenol, 2-methoxy	+++	+++	-	++	++	-	++	++	-	++	-	-	+++	++	-	-	-	
Lg2	xmethylguaiacol	+	-	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Lg3	vinylphenol	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	++	-	+++	++	-	-	-	
Lg4	vinyl guaiaicol	++	-	-	++	++	-	-	+	-	++	-	-	++	+	-	-	-	
Lg5	syringol	++	-	-	+	++	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Lg6	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenol)	-	-	-	++	++	-	-	++	-	++	-	-	-	-	-	-	-	
<i>Compostos nitrogenados</i>																			
N1	Pyridine	++	+++	++++	++	+++	+++	-	++	+++	-	-	++++	++	+++	-	-	+++	
N2	1H-Pyrrole	-	-	+++	++	++	+++	-	++	-	-	-	-	++	++	-	-	-	
N3	1H-Pyrrole, methyl	-	-	++++	++	+++	++++	-	++	+++	-	+++	-	-	-	-	-	-	
N4	Benzonitrile	-	-	+++	-	-	+++	-	-	-	-	-	-	-	-	+++	-	-	

Código	Compostos	Argila									Silte								
		Argissolo			Cambissolo			Neossolo			Argissolo			Cambissolo			Neossolo		
		E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>	E	R <sub>E</sub>	R <sub>E</sub>
0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm		0-5 cm	60-80 cm			
N5	Pyridine 3-methoxy	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N6	Benzil nitrile	-	-	++	-	-	+++	-	-	+++	++	++	-	++	++	-	+	++	-
N7	Indole	+	-	+	+	++	-	-	+	++	-	+	-	+	+	-	-	+	-
N8	1H-Indole, x-methyl	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N9	4-Pyridinamine	-	-	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N10	Hexadecanenitrile	-	-	++	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	++	-	-	-
N11	Heptacanenitrile	-	-	++	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
N12	Eicosanenitrile	-	-	-	+	+	-	-	tr	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N13	Heneicosanenitrile	-	-	-	+	tr	-	++	+	+++	-	++	-	-	-	-	-	-	-
<i>Fenóis</i>																			
Ph1	phenol	++	-	+++	++	+++	++	++	++	+++	-	+++	-	++	+++	+++	++	+++	-
Ph2	phenol, x-methyl	+++	-	-	+++	+++	-	+++	+++	+++	+++	+++	-	++	+++	-	-	++	-
Ph3	Phenol, x-dimethyl	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph4	phenol, x-ethyl	++	-	-	++	++	-	+	++	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Terpenóides/Planta</i>																			
Tp1	camphene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	++++	-	-	-	-	-

-: Não detectado; tr: traços; abundância relativa <0.5%; +: 0.5-1%; ++: 1-2%; +++: 2-5%; +++++: >5% da área do cromatograma do íon total