

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF

LEISIANI MARIA BATISTA DOS SANTOS

FRAÇÕES DE CARBONO OXIDÁVEL EM SOLOS SOB
DIFERENTES COBERTURAS VEGETAIS

CAMPOS DOS GOYTACAZES / RJ
DEZEMBRO - 2006

6812
37f
ON

FRAÇÕES DE CARBONO OXIDÁVEL EM SOLOS SOB DIFERENTES
COBERTURAS VEGETAIS

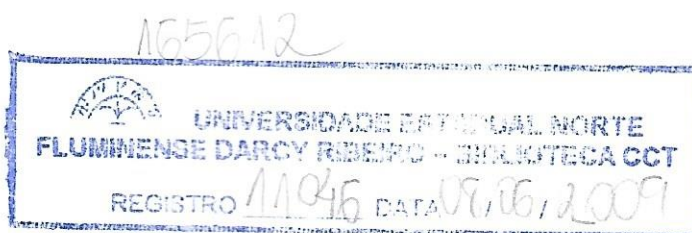


LEISIANI MARIA BATISTA DOS SANTOS



01656120011046 - CCT
Frações de carbono oxidável em
546.6812 S237f MON

Monografia apresentada ao Centro
de Ciências e Tecnologia da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como
parte dos requisitos para
obtenção do título de Licenciada
em Química.



Orientadora: Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues

546.6812
S237f
MON

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

DEZEMBRO DE 2006.

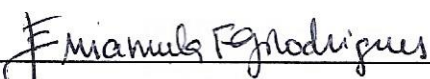
FRAÇÕES DE CARBONO OXIDÁVEL EM SOLOS SOB DIFERENTES
COBERTURAS VEGETAIS

LEISIANI MARIA BATISTA DOS SANTOS

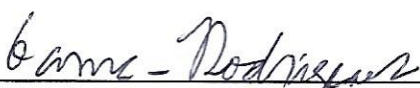
Monografia apresentada em 18 de Dezembro de 2006, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Licenciada em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, pela comissão examinadora formada pelos professores:

Aprovada em: ____ de _____ de 2006.

Comissão Examinadora:



Prof^a. Dr^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues – LSOL – CCTA – UENF
(Orientadora)



Prof. Dr. Antonio Carlos da Gama-Rodrigues – LSOL – CCTA – UENF



Prof^a. Dr^a. Marta Simone Mendonça Freitas – LSOL – CCTA – UENF

A Deus, meu refúgio, minha fortaleza, dono de tudo o que tenho e sou.
Aos meus pais, por todo amor recebido, pelo apoio, segurança, exemplo de
dignidade e vida, minha eterna gratidão.

OFEREÇO

Aos meus irmãos Cláudio, João, Paulo e Simone pelo amor, afeto e pelo
incondicional incentivo durante todo esse período.

A minha amada avó Almerinda, tão querida e especial.

Aos meus "fiótinhos" (minhas sobrinhas) Thaiany Eduarda e Karoliny, minhas
paixões.

Aos meus cunhados Catarina, Meiry, Fabiana e Conrado pelo apoio e amizade.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, meu TUDO. A Ele toda honra e glória!

A todos os meus familiares pelo apoio, afeto e união.

A minha querida orientadora Emanuela pela paciência, incentivo, amizade e ensinamentos, tanto para minha vida acadêmica como pessoal.

Ao professor Antônio Carlos pelo apoio e incentivo.

Aos professores do Laboratório de Ciências Químicas, principalmente aos professores Luis Passoni, Carlos e Glauco, e as professoras Cristina e Leda, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade e pela atenção em todos os momentos.

As minhas queridas amigas de curso, em especial a Isabela, Alice, Fernanda, Andréia e Rogéria pelo carinho, apoio, convivência, e por nossa linda amizade.

As minhas amigas de laboratório: Joice Cleide, Maria Kellen, Carmem e Daniele.

A minha amiga Kátia, técnica do Laboratório de Solos (LSOL), pelo incentivo, paciência e por tudo o que me ensinou.

Aos técnicos Vanilda e Ederaldo, pela amizade e cooperação, e a todos os demais funcionários do Laboratório de Solos (LSOL).

As minhas atuais irmãzinhas de república, Elaine, Neide, Suelem e Gutiele, pela boa convivência e amizade. Assim como as outras meninas que passaram pela república das superpoderosas: Juliana, Michelly, Lidiane e Raquel.

A Igor, Lindomar, Carlinho e Vinícius, pelo carinho e amizade.

A Keliane e Kleidiane, grandes amigas, que estiveram ao meu lado em todos os momentos.

Aos meus amados irmãos da igreja de Atílio Vivácqua, pelo amor e oração.

Ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da UENF pelo auxílio financeiro desde 2004.

Obrigada por tudo!

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
RESUMO	x
1 - INTRODUÇÃO	11
2 - OBJETIVOS	15
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	16
3.1 - Visão geral do trabalho.....	16
3.2 - Coletas do solo.....	17
3.3 - Preparo da amostra de solo	18
3.4 - Preparo das soluções.....	19
3.4.1 - Procedimento de preparo das soluções	19
3.5 - Determinação do C orgânico do solo	19
3.5.1 - Carbono Orgânico Total	19
3.5.2 - Método Walkley-Black	20
3.5.3 Método Walkley-Black Modificado	20
3.6 - Cálculos para Determinação do C orgânico	21
3.6.1 - Cálculo da conversão das normalidades das proporções (0,25: 1 0,5: 1, 1:1, com normalidade de 6N, 12N e 18N respectivamente):	21
3.6.2 - Cálculo da conversão das normalidades do redutor sulfato ferroso amoniacal [Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ H ₂ O] e do oxidante dicromato de potássio (K ₂ Cr ₂ O ₇):	22
3.6.3 - Cálculo de padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal [Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ H ₂ O] em normalidade:	22
3.6.4 - Cálculo da porcentagem (%) do C orgânico:.....	22
3.7 - Estabilidade de agregados em água	23
3.7.1 - Cálculo da porcentagem (%) de agregados de cada classe (1-0,5; 0,5-0,25 e 0,25-0,1):	24
3.8 - Análise estatística.....	24
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5 - CONCLUSÕES	30
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
7 - ANEXO.....	34

LISTA DE ABREVIATURAS

- BM - Biomassa Microbiana;
C - Carbono;
COT - Carbono Orgânico Total;
C_{WB} - Carbono Oxidado pelo Método de Walkley – Black;
FL - Fração Leve;
MOS - Matéria Orgânica do Solo;
N – Nitrogênio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Procedimento e metodologia empregada	16
Figura 2 – A área antes do plantio das espécies florestais.	18
Figura 3 – A área após o plantio das leguminosas florestais (acácia e sabiá).	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Carbono orgânico total (COT) e carbono oxidável pelo método de Walkley-Black (CWB) em solos sob diferentes coberturas vegetais.	25
Tabela 2 - Fracionamento do Carbono orgânico (g/kg) para solos sob diferentes coberturas vegetais usando o Método Walkley-Black Modificado com a variação de concentrações do ácido sulfúrico (valores em parênteses são porcentagens de carbono orgânico total da combustão seca).....	27
Tabela 3 - Porcentagem de agregados em diferentes classes e áreas.	28
Tabela 4 - Coeficientes de correlação entre frações de COT e estabilidade de macroagregados (>2 mm)	28
Tabela 5 - Coeficientes de correlação entre diferentes frações de C oxidável através método Walkley-Black Modificado e a estabilidade de macroagregados (>2 mm).	29

RESUMO

SANTOS, Leisiani Maria Batista. **Frações de Carbono Oxidável em Solos sob Diferentes Coberturas Vegetais**. Monografia de final de curso em Licenciatura em Química. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; Dezembro de 2006, 34p. Orientadora: Professora Emanuela Forestieri da Gama - Rodrigues.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência das leguminosas florestais nas frações de carbono (C) oxidável em um Latossolo Vermelho-Amarelo, estimadas em termos de grau de oxidação. O trabalho foi conduzido no período de janeiro a dezembro de 2006, em uma área da Fazenda Carrapeta, no município de Conceição de Macabú, Rio de Janeiro. Foram analisadas quatro áreas sob diferentes tipos de vegetação: plantios puros das espécies arbóreas *Acácia auriculiformis* (acácia), *Mimosa caesalpinhiifolia* (sabiá). As outras duas coberturas vegetais, utilizadas como referências adjacentes aos plantios puros, foram: um pasto degradado com predomínio de capim-gordura (*Melinis minutiflora*), grama-pernambuco (*Paspalum maritimum*) e sapê (*Imperata brasiliensis*), e um fragmento florestal de Mata Atlântica em sucessão secundária (capoeira). Os vários níveis de oxidação do C orgânico puderam ser determinados através de uma adaptação do método Walkley-Black (Modificado), onde o C orgânico foi separado em 4 frações: a fração 1, que representa uma fração mais lábil e de mais fácil oxidação; a fração 2, que é uma fração intermediária, moderadamente lábil, e as frações 3 e 4, representando as frações mais recalcitrantes, ou seja, mais resistentes à oxidação. Houve influência positiva das leguminosas florestais nas frações de C oxidável dos solos, além disso, a maior quantidade de C foi encontrada na fração mais lábil (fração 1) em todas as coberturas que também apresentaram maior quantidade de macroagregados.

Palavras-chave: carbono orgânico, leguminosas florestais, pasto e capoeira.

1 - INTRODUÇÃO

A humanidade depende do solo, e até certo ponto, os solos também dependem do homem e do uso que deles faz (BRADY, 1989). O solo é um recurso básico de suporte para toda a cobertura vegetal de terra, da qual depende a sobrevivência dos seres vivos. Inclui-se nessa cobertura, não só as culturas como, também, todos os tipos de árvores, gramíneas, raízes e herbáceas que podem ser utilizadas pelo homem (BERTONY *et al.*, 1993). O padrão de vida dos homens é muitas vezes determinado pela qualidade dos solos e pelos tipos de espécies de plantas e animais que neles se desenvolvem (BRADY, 1989). Além disso, o solo constitui-se como um importante elemento paisagístico, patrimonial e físico para o desenvolvimento de infra-estruturas e atividades humanas.

A agricultura e a silvicultura, por exemplo, dependem do solo para fixação de raízes, fornecimento de água e nutrientes, além de disponibilizar fontes de matérias-primas como argila, areias, minerais e turfa. O solo, também armazena e transforma parcialmente minerais, água, matéria orgânica (MOS) e diversas substâncias químicas. É nele que se encontra a maior variedade e quantidade de organismos vivos, que servem de reservatório de nutrientes.

Entretanto, o mover, o uso e o tempo de utilização causam alterações nas propriedades do solo. São vários os agentes causadores dessas alterações, que podem ser passageiras ou prolongadas por vários anos. Quase sempre o uso intensivo causa redução na estabilidade dos agregados, deixando os solos mais propícios à erosão (WENDLING *et al.*, 2005).

A formação desses agregados do solo é um processo de reorganização de suas partículas por meio do fluxo de MOS e energia que circulam no sistema solo-planta. Quando a quantidade de energia e matéria que está entrando no sistema através das plantas é grande, o sistema solo tem condições de se organizar em níveis sucessivamente mais elevados, formando estruturas maiores (macroagregados), que contêm grande quantidade de MOS retida. No entanto, se é pequena a quantidade de energia e matéria que está

sendo adicionada pela planta, o sistema se auto-organiza em estruturas menores (microagregados) e mais simples, com menor quantidade de MOS retida (MIELNICZUK *et al.*, 2003). Portanto, a agregação do solo constitui-se numa característica física importante para a manutenção da capacidade produtiva do solo, sobretudo pela sua influência na acumulação de C (BRONICK *et al.*, 2005).

A MOS é definida por Oades (1989) exclusivamente como resíduos de plantas e animais decompostos. Porém, a maioria dos métodos analíticos de determinação da MOS não distingue entre resíduos de plantas e animais decompostos ou não decompostos, que passem através da peneira de 2mm (DORAN e JONES, 1996). Já Magdoff (1992), define MOS como organismos vivos, resíduos de plantas e animais pouco ou bem decompostos, que possuem variância considerável em estabilidade, susceptibilidade ou estágio de alteração.

Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica tem grande importância para o fornecimento de nutrientes às culturas, assim como para a retenção de cátions, estabilidade da estrutura, infiltração e retenção de água, à aeração e na atividade da biomassa microbiana (BM), constituindo-se, assim, um componente fundamental da sua capacidade produtiva (BAYER e MIELNICZUK, 1999).

Segundo Sikora *et al.* (1996), o uso da MOS como um indicador de qualidade do solo deve focalizar os diferentes compartimentos que a compõem, mesmo que a preocupação seja com as perdas da MOS. Stevenson (1994) acrescenta dizendo que alguns compartimentos de C do solo são indicadores responsivos às alterações da qualidade do solo em função do manejo adotado, sendo exemplos os compartimentos mais lábeis da MOS, compostos pela BM e fração leve (FL), além de outros compostos orgânicos potencialmente mineralizáveis.

A compartimentalização da MOS está baseada na utilização de uma metodologia eficiente para sua extração e, em seguida, na quantificação indireta da MOS por meio da análise elementar de C.

A adoção de procedimentos que permitem extrair uma fração mais lábil do C pode ser apropriada para a caracterização do C orgânico sob diferentes práticas de manejo. Chan *et al.* (2001) propõe o fracionamento do C orgânico em quatro frações: a fração 1, que representa uma fração mais lábil sendo mais facilmente oxidável, a fração 2, que é intermediária, moderadamente lábil, e as frações 3 e 4, representando as frações mais recalcitrantes, ou seja, mais resistentes à oxidação.

A fração lábil representa aproximadamente 1/3 do C orgânico do solo, e apresenta uma alta taxa de decomposição em um curto período de permanência no solo (THENG *et al.* 1989; ANDRIULO *et al.* 1990), e sua principal função é o fornecimento de nutrientes às plantas, através de sua mineralização, e de energia e C aos microorganismos do solo (OADES, 1989).

Já as frações mais recalcitrantes, representam cerca de 2/3 do C orgânico do solo e tem maior permanência no solo (THENG *et al.* 1989; ANDRIULO *et al.* 1990) sendo sua principal função atuar sobre as condições físicas e químicas do solo.

Enfim, de acordo com Tisdall e Oades (1982), diferentes níveis de organização estrutural do solo são estabilizados por diferentes tipos de C orgânico.

A identificação e a quantificação de um reservatório lábil da MOS por métodos químicos seriam úteis para prever o suprimento potencial de nutrientes durante o ciclo de crescimento de uma cultura (FRAGA, 2002). Blair *et al.* (1995) observaram, em solos cultivados da Austrália, que a redução do C oxidável foi proporcionalmente maior que a redução do COT, podendo este C oxidável atuar como indicador das mudanças atribuídas ao cultivo. No entanto, pouca informação está disponível sobre a quantidade e qualidade do C orgânico sob diferentes coberturas vegetais.

Uma série de novas adaptações relacionadas à utilização desses métodos tem sido realizada atualmente. Isto reflete a necessidade de se obterem bons indicadores na avaliação da MOS, que sejam mais sensíveis em curto prazo às mudanças que o manejo do solo provoca na dinâmica e nos

teores de C orgânico de diversos compartimentos da MOS, e que não são observadas pela simples avaliação do teor total de C orgânico do solo.

Por considerar que a serrapilheira das coberturas florestais leva a formação de diferentes frações de C oxidável no solo, o presente trabalho analisou as diferentes frações de carbono oxidável em solos sob diferentes coberturas vegetais. Além disso, as frações do C orgânico foram estimadas em termos de grau de oxidação, relacionadas com a estabilidade dos agregados do solo.

2 - OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência das leguminosas florestais nas frações de C oxidável dos solos, estimados em termos de grau de oxidação e correlacionar as frações de C orgânico com a estabilidade dos agregados do solo.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Visão geral do trabalho

A etapa experimental pode ser esquematizada de acordo com o seguinte fluxograma (Figura 1) e será detalhada a seguir:

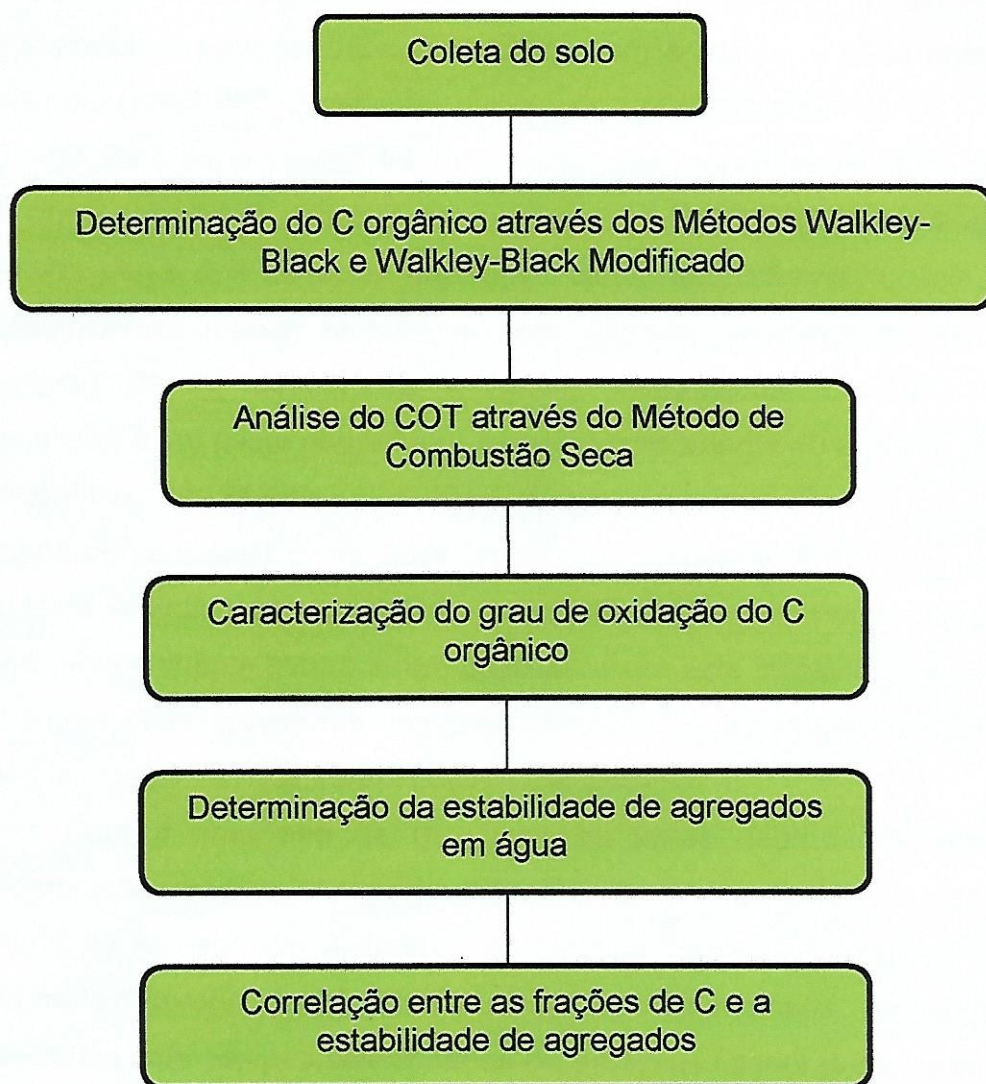


Figura 1 - Procedimento e metodologia empregada

3.2 - Coletas do solo

O trabalho foi conduzido na Fazenda Carrapeta, no município de Conceição de Macabú, RJ. O solo analisado foi um Latossolo Vermelho-Amarelo, de textura argilo-franco-arenosa e relevo ondulado, com declividade em torno de 35%.

Pela classificação de Köppen, o clima da região, é do tipo Am, quente e úmido. A temperatura média é de 26°C, e a precipitação média anual é de 1400mm, com período chuvoso entre outubro e março, e seco entre junho e setembro (PAULINO, 2003).

A área experimental foi implantada numa topossequência e constituída de cinco coberturas vegetais em parcelas de 1500m² (Figuras 2 e 3) cada: plantios puros das espécies arbóreas *Acácia auriculiformis* (acácia), *Mimosa caesalpiniiifolia* (sabiá) inoculadas com estirpes selecionadas de bactérias fixadoras de N₂ atmosférico e fungos micorrízicos, *Corymbia citriodora* (eucalipto) e um pasto degradado, de aproximadamente 40 anos de idade, com predomínio de *Melinis minutiflora* (capim-gordura), *Paspalum maritimum* (grama-pernambuco) e *Imperata brasiliensis* (sapê); e um fragmento florestal de Mata Atlântica em sucessão secundária (capoeira). Porém, destas cinco coberturas somente quatro foram analisadas por este trabalho: acácia, sabiá, e as outras duas coberturas vegetais, utilizadas como referências, adjacentes aos plantios puros, que foram: pasto e capoeira.

Com a finalidade de recuperar as terras degradadas, aumentar a incorporação de C e nitrogênio (N) no solo, e o potencial de regeneração natural da floresta, em dezembro de 1998, a Fazenda Carrapeta integrou o Programa "Cordão de Mata". No caso das leguminosas, as mudas foram inoculadas com estirpes selecionadas de bactérias fixadoras de N₂ atmosférico e fungos micorrízicos. O espaçamento utilizado foi 3 x 2m, em covas de 0,20 x 0,20 x 0,20m, às quais foram adicionados 150g de superfosfato simples e 10g de cloreto de potássio.

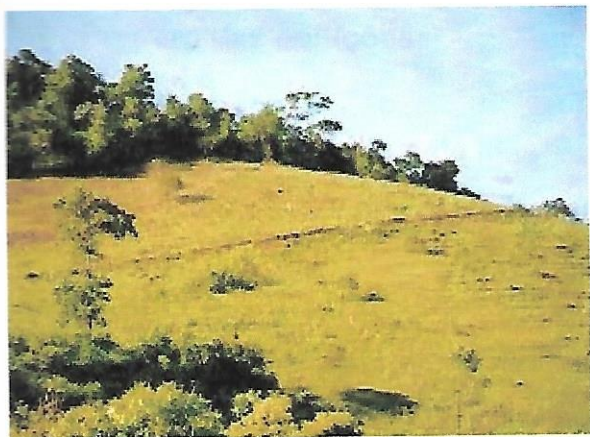


Figura 2 – A área antes do plantio das espécies florestais.



Figura 3 – A área após o plantio das leguminosas florestais (acácia e sabiá).

De acordo com o fluxograma apresentado na figura 1, o primeiro passo no desenvolvimento deste trabalho consistiu na coleta dos solos. No dia 02 de fevereiro de 2006, foram coletadas em cada cobertura vegetal (acácia, sabiá, capoeira e pasto), quatro amostras compostas de solo (no terço médio da topossequência), sendo cada uma, constituída de quinze amostras simples, ao acaso nas entrelinhas de plantio, na profundidade de 0-10cm.

As amostragens para análise de agregados foram conduzidas com abertura de mini-trincheiras, utilizando-se uma colher de pedreiro, para a retirada das amostras de solos na profundidade de 0-10cm, que em seguida, foram acondicionadas em sacos de polietileno. Para cada cobertura vegetal foram coletadas quatro amostras compostas de solo constituídas, cada uma, de cinco amostras simples. As análises foram realizadas no Laboratório de Solos da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF).

3.3 - Preparo da amostra de solo

Antes de começar a análise do C orgânico das amostras de solo coletadas, colocou-as em casa de vegetação por 17 horas para secagem. Depois de secas, as amostras foram maceradas em almofariz e peneiradas < 0,10mm.

3.4 - Preparo das soluções

Para o desenvolvimento das análises, foi necessário o preparo das seguintes soluções: solução de difenilamina 1% ($C_{12}H_{11}N$), solução de sulfato ferroso amoniacal [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot H_2O$] e solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$).

3.4.1 - Procedimento de preparo das soluções

- Solução de ($C_{12}H_{11}N$) 1%: Pesou-se 1g de difenilamina e dissolveu-se em 100mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
- Solução de $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ de sulfato ferroso amoniacal: pesou-se a amostra (para cada 1L de solução, pesou-se 196,07g de sulfato ferroso amoniacal), porém, antes de completar-se o volume de 1L com água deionizada, adicionou-se 20mL de ácido sulfúrico.
- Solução de $0,167 \text{ mol. L}^{-1}$ de dicromato de potássio: Separou-se uma quantidade próxima da desejada e colocou-a na estufa, à 105° C , por 2 horas para secagem. Depois de seco, o $K_2Cr_2O_7$ foi pesado (para cada 1L de solução preparada, pesou-se 49,13g de dicromato de potássio) e em seguida completou-se o volume com água deionizada.

3.5 - Determinação do C orgânico do solo

3.5.1 - Carbono Orgânico Total

O Carbono Orgânico Total (COT) foi determinado pelo método de combustão seca em analisador Perkin Elmer CHNS, através da pesagem em cápsulas de Estanho de 10 mg de solo finamente moído, sendo a digestão desses materiais processada em câmara de combustão fechada a 900° C (NELSON e SOMMERS, 1982).

3.5.2 - Método Walkley-Black

A determinação do C orgânico foi feita utilizando o método descrito pela EMBRAPA (1997).

Assim, inicialmente, pesou-se 0,5g de solo direto no erlenmeyer de 250mL. Em seguida, adicionou-se a cada um dos erlenmeyer, 10mL de $K_2Cr_2O_7$, misturando solo-solução. As amostras em branco (sem solo) também foram preparadas com 10mL de $K_2Cr_2O_7$. Depois, adicionou-se, em capela, 10mL de H_2SO_4 concentrado em cada um dos respectivos erlenmeyer (a adição foi feita lentamente e com agitação, por aproximadamente 1 minuto, para garantir a mistura íntima do solo com os reagentes).

A digestão foi feita com aquecimento da solução até ponto de ebulição (a placa aquecedora foi pré-aquecida por 30 minutos até atingir a temperatura média de $140^\circ C$). Após a reação, na capela, determinou-se o excesso de dicromato por titulação com $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ de sulfato ferroso amoniacal, porém antes, adicionou-se a solução 80mL de água deionizada e 3mL de ácido fosfórico (H_3PO_4 85%). Para indicação do ponto de viragem da titulação, utilizou-se 3 gotas de difenilamina 1%.

3.5.3 Método Walkley-Black Modificado

Para a realização desta etapa do trabalho (determinação do C oxidável), foi feita uma adaptação do método Walkley-Black, utilizado por Chan (2001). O procedimento inicial foi semelhante ao utilizado no Método Walkley-Black, porém, ao invés de adicionar somente o volume de 10mL de ácido sulfúrico, adicionaram-se também os volumes de 2,5 e 5mL em cada um dos respectivos erlenmeyer.

As proporções utilizadas por Chan (2001), foram de 0,5:1, 1:1 e 2:1, Estas proporções, no entanto, foram substituídas pelas três soluções proporcionais de 0,25:1; 0,5:1 e 1:1 que representam 3 mol. L^{-1} ; 6 mol. L^{-1} e 9 mol. L^{-1} de H_2SO_4 respectivamente (Cálculo 3.6.1), permitindo a extração do C em condições crescentes de oxidação.

Os volumes utilizados de H_2SO_4 (2,5; 5 e 10 mL), quando comparados com a concentração de carbono orgânico total (COT), permitiu a separação do C orgânico em quatro frações de decrescentes níveis de oxidação:

Fração 1 ($3\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$) -- C orgânico oxidável sob $3\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$;

Fração 2 ($6\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$) – $3\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$) - diferença entre o C oxidável extraído entre 6mol. L^{-1} e $3\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$;

Fração 3 ($9\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$ - $6\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$) - diferença entre o carbono oxidável extraído entre 9mol. L^{-1} e $6\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$;

Fração 4 (TOC – $9\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$) - C orgânico residual após a reação com $9\text{mol. L}^{-1} H_2SO_4$ quando comparado com o Carbono orgânico determinado.

3.6 - Cálculos para Determinação do C orgânico

3.6.1 - Cálculo da conversão das normalidades das proporções (0,25: 1 0,5: 1, 1:1, com normalidade de 6N, 12N e 18N respectivamente):

Para realização do cálculo do C orgânico, foi necessário converter as normalidades respectivas das concentrações, citadas na literatura, em molaridades.

Primeiramente, fez-se o cálculo da normalidade do H_2SO_4 (Equação 1):

$$\text{(Equação 1) } N/m = M/\varepsilon, \text{ sendo que o } \varepsilon = M/v$$

m = Molaridade

M = Massa molecular

ε = Equivalente em grama

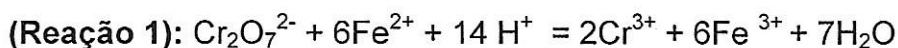
V = Valência do n° de Hidrogênio (H)

Substituindo os respectivos valores, encontramos $N = 2\text{mol. L}^{-1}$.

Como o valor da normalidade do H_2SO_4 encontrado equivale a 2M, podemos então constatar que o valor da molaridade das proporções 0,25:1; 0,5:1 e 1:1 é, respectivamente: 3mol. L^{-1} , 6mol. L^{-1} e 9mol. L^{-1} .

3.6.2 - Cálculo da conversão das normalidades do redutor sulfato ferroso amoniacal $[Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 H_2O]$ e do oxidante dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$):

Em seguida, ainda utilizando a equação 1, realizou-se o cálculo da conversão de molaridade em normalidade, para o redutor sulfato ferroso amoniacal, na reação com o oxidante dicromato de potássio (em meio ácido, durante a titulação) (Reação1).



3.6.3 - Cálculo de padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal $[Fe (NH_4)_2 (SO_4)_2 H_2O]$ em normalidade:

Para o cálculo da padronização do sulfato ferroso amoniacal, utilizou-se a equação 2:

$$\text{(Equação 2) } N \times V = N' \times V'$$

Onde,

N = normalidade do $K_2Cr_2O_7$

V = volume gasto de $K_2Cr_2O_7$

N' = normalidade do $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot H_2O$

V' = volume gasto do $Fe(NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2 \cdot H_2O$

3.6.4 - Cálculo da porcentagem (%) do C orgânico:

Para a obtenção do valor da % C orgânico, bastou substituí-lo na equação 3.

(Equação 3) $\%C = [(B - A) \times N_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}} \times 0,003 \times 100] / \text{Peso da amostra}$

Onde:

B = *volume do branco*

A = *volume do $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gasto pela amostra durante o processo de titulação*

$N_{\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2}$ = *normalidade do $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2$ padronizada*

0,003 = *Relação do peso molecular do ^{12}C*

100 = *relação de porcentagem.*

3.7 - Estabilidade de agregados em água

A estabilidade de agregados em água sob diferentes coberturas vegetais foi determinada pelo procedimento de peneiramento úmido. Durante o procedimento, passou-se a amostra de solo, com estrutura natural, por tamises de 4 e 2mm, pesou-se 25g da amostra retida no tamis de 2mm e transferiu-a para o tamis de 1mm. No tamis de 1mm, a amostra foi levemente umedecida (até o estado friável) com o auxílio do atomizador. Após o umedecimento, montou-se o jogo de tamises, obedecendo à ordem de grandeza dos mesmos no sentido decrescente (1,0; 0,5; 0,25; 0,10mm). Enquanto se preparava o jogo dos tamises, a umidade dos grânulos também era determinada, colocando-se cerca de 10g do material retido no tamis de 2mm num cadinho previamente pesado. Juntamente com a amostra o cadinho foi pesado, e em seguida, a amostra foi levada à estufa a 105°C por 24 horas. Depois de seca a amostra foi pesada. Após o preparo dos tamises e o preparo dos cadinhos com amostra, para determinação da umidade dos grânulos, para dar início ao tamisamento mecânico em água, colocou-se o jogo de tamis no aparelho de Yooder com movimento entre 30 a 40 rotações por minuto. Após 15 minutos, retirou-se o material contido em cada uma das peneiras com o auxílio de jatos de água do pissete, passando-o para as placas de pétri previamente pesadas. A amostra após esse processo foi levada à estufa a uma temperatura de 105°C por 24 horas, e em seguida, pesada.

3.7.1 - Cálculo da porcentagem (%) de agregados de cada classe (1-0,5; 0,5-0,25 e 0,25-0,1):

Primeiro calculou-se o fator de correção, através da equação 4;

$$\text{(Equação 4) } F_c = P_u/P_s, \text{ onde}$$

F_c = Fator de correção;

P_u = Peso úmido;

P_s = Peso sólido.

Em seguida calculou-se a porcentagem do agregado utilizando a equação 5:

$$\text{(Equação 5) } [\text{Peso de agregados no intervalo de classe} \times 100] / f_c$$

3.8 - Análise estatística

Para relação entre as frações de C oxidável e atributos de qualidade do solo realizou-se uma análise de correlação entre as frações de C oxidável e estabilidade de agregados em água.

Na análise de variância dos dados, foi adotado o delineamento inteiramente casualizado, com quatro repetições, a exemplo do procedimento empregado por Lugo *et al* (1990). Para comparar as médias, foi usado o teste de Tukey a 5 %. Cada cobertura vegetal foi considerada um tratamento de efeito fixo.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O maior valor de C orgânico total (COT) foi encontrado em solos sob o plantio de capoeira (33,6g/kg) (tabela 1), o que pode estar relacionado com a deposição de resíduos vegetais de diferentes quantidades e qualidade, produzidas pelas diversas espécies encontradas nesta área (GAMA-RODRIGUES *et al.*, 1997; GAMA-RODRIGUES *et al.*, 1999). O solo sob pasto, por outro lado, apresentou o menor valor de COT (25,8g/kg) (tabela 1). As leguminosas apresentaram valores intermediários, e não apresentaram diferença significativa entre si (tabela 1).

Na determinação do C orgânico pelo Método Walkley-Black Modificado (C_{WB} – 10mL de H_2SO_4), os solos sob capoeira e sabiá apresentaram os maiores teores, sendo estatisticamente iguais (tabela1). O solo sob pasto apresentou o menor teor e sob acácia valor intermediário, seguindo a mesma tendência do COT (tabela 1), sugerindo que o método por combustão úmido está promovendo uma oxidação eficiente do solo.

Na determinação do C_{WB} , as leguminosas apresentaram teor de C orgânico 30% maior que o solo sob pasto, assim como na determinação do COT, apresentando-se 20% maior. Em relação ao solo sob o plantio de capoeira, os solos sob leguminosas apresentaram uma quantidade 4,4% menor na análise do C_{WB} e 8,2% na determinação do COT (tabela 1).

Na tabela 1, tanto os valores do C_{WB} , quanto os valores do COT das leguminosas estão próximos dos valores encontrados para o solo sob capoeira, indicando que as leguminosas estão promovendo no solo o enriquecimento de C, quando se comparam ambos os valores em relação ao solo sob pasto (tabela 1).

Tabela 1 - Carbono orgânico total (COT) e carbono oxidável pelo método de Walkley-Black (C_{WB}) em solos sob diferentes coberturas vegetais.

g/Kg	Acácia	Sabiá	Capoeira	Pasto	CV (%)
C_{WB}	27,5ab ⁽¹⁾	29,1a	29,6a	21,8b	11,0
COT, g/Kg	31,1ab	30,6ab	33,6a	25,8b	9,7

⁽¹⁾ Médias seguidas de mesma letra, nas colunas e para cada elemento, não diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey.

Os solos sob leguminosas (acácia e sabiá) apresentaram maior quantidade de C oxidável na fração 1 (fração mais lábil), o solo sob capoeira apresentou teor intermediário e sob pasto o menor valor (tabela 2). Já na fração 2, não houve diferença significativa entre as coberturas (tabela 2). Na fração 3, o solo sob capoeira apresentou a maior quantidade de C oxidável seguido do solo sob sabiá que apresentou valor intermediário, enquanto solos sob coberturas de acácia e pasto apresentaram os menores valores (tabela 2). Na fração 4, o solo sob a cobertura de sabiá apresentou menor valor de C oxidável, quando comparado às demais coberturas (tabela 2). Estes resultados sugerem que a qualidade diferenciada dos resíduos vegetais produzidos por estas coberturas estaria alterando a qualidade química do C orgânico do solo.

As frações 1 e 2 representaram mais de 60% do COT em todas as coberturas (Tabela 2). Isto significa que estes solos possuem maior quantidade de C lábil, ou seja, um C orgânico de mais fácil decomposição, e sua principal função seria o fornecimento de nutrientes às plantas, através de sua mineralização, e de energia e C aos microrganismos do solo (OADES, 1989). Resultado semelhante foi observado por Chan (2001), onde foram analisadas quatro áreas sob os diferentes tipos de vegetação: pousio, gramínea e duas leguminosas. As frações 1 e 2, juntas, extraíram mais que metade (65%) do COT em todas as coberturas. Além disso, os solos sob acácia e pasto, analisados neste trabalho, apresentaram a mesma tendência que as leguminosas e gramíneas respectivamente analisadas por Chan (2001) em relação à ordem decrescente dos teores de C oxidável nas quatro frações. Porém, no tratamento sob pousio utilizado por Chan (2001) para comparação, a fração 1 apresentou a maior quantidade de C orgânico oxidável, enquanto a fração 3 a menor. Já as coberturas utilizadas, neste trabalho, para comparação (capoeira e pasto) apresentaram maiores teores nas frações 3 e 4, respectivamente (tabela 2).

Analisando cada fração, podemos observar que na fração 1, a quantidade de C oxidável nos solos sob leguminosas foi 12% maior que no solo sob capoeira e 27% no solo sob pasto (tabela 2). Na fração 2, a quantidade extraída nos solos sob capoeira e pasto juntos, foi 22% menor que no solo sob acácia e 9,5 % maior que o solo sob sabiá (tabela 2). Na fração 3, nos solos sob o plantio de acácia e pasto, a quantidade de C foi em torno de 48% menor

que no solo sob sabiá e 63% menor que no solo sob capoeira (quase três vezes menor) (tabela 2). Por fim, o solo sob sabiá apresentou na fração 4, uma quantidade de C em torno de 61 % menor quando comparado à média dos demais solos que não diferiram estatisticamente entre si (tabela 2).

Tabela 2 - Fracionamento do Carbono orgânico (g/kg) para solos sob diferentes coberturas vegetais usando o Método Walkley-Black Modificado com a variação de concentrações do ácido sulfúrico (valores em parênteses são porcentagens de carbono orgânico total da combustão seca).

Tratamentos	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4
Acácia	16,8 (54%) ^a (¹)	7,7 (25%) ^a	3,0 (10%) ^b	3,6 (11%) ^a
Sabiá	16,9 (55%) ^a	5,7 (19%) ^a	6,5 (21%) ^{ab}	1,5 (5%) ^b
Capoeira	14,8 (44%) ^{ab}	6,3 (19%) ^a	8,5 (25%) ^a	4,0 (12%) ^a
Pasto	12,2 (47%) ^b	6,3 (24%) ^a	3,3 (13%) ^b	4,1 (16%) ^a

(Fração 1 = 3 Mol L⁻¹ de H₂SO₄; Fração 2 = 6 – 3 Mol L⁻¹ de H₂SO₄; Fração 3 = 9 – 6 Mol L⁻¹; Fração 4 = TOC – 9 Mol L⁻¹). (¹) Médias seguidas de mesma letra, nas colunas e para cada elemento, não diferem entre si a 5% pelo teste de Tukey.

Na Tabela 3, a maior porcentagem de agregados foi encontrada na classe de 2,0 – 1,0, o que indica a maior quantidade de macroagregados em todas as áreas, o que era esperado pelo fato destas áreas também apresentarem maior porcentagem de C lábil (Fração 1) (Tabela 2). Os macroagregados (agregados maiores que 0,25 mm) são resultados da ação mecânica de raízes finas e hifas de fungos, principalmente micorrízicos e material orgânico que se decompõe rapidamente pelos microrganismos, entrelaçando os microagregados, formando estruturas maiores mais complexas e diversificadas (TISDALL e OADES, 1982). Desta forma, a matéria orgânica associada aos macroagregados é menos humificada se comparado àquela associada aos microagregados (mais humificada) (GUPTA e GERMIDA, 1988).

Tabela 3 - Porcentagem de agregados em diferentes classes e áreas.

Classes	% Agregados			
	Acácia	Sabiá	Capoeira	Pasto
2,0 – 1,0	96,00	98,58	97,54	96,38
1,0 – 0,5	1,00	0,36	0,18	0,89
0,5 – 0,25	0,62	0,10	0,12	0,37
0,25 – 0,10	0,18	0,06	0,44	0,18
0,10 – 0,05	2,20	0,90	1,73	2,17

Não se encontrou correlação significativa do COT e do C_{WB} com a estabilidade dos macroagregados (Tabela 4). Encontraram-se apenas maiores tendências de correlação entre a estabilidade dos macroagregados e as frações 2, 3 e 4 do C oxidável (tabela 5). Por outro lado, observou-se correlação significativa entre a estabilidade dos microagregados e a fração 4, que representa a fração mais recalcitrante do C orgânico do solo (Tabela 5). Estes resultados eram esperados uma vez que a matéria orgânica responsável pela formação dos microagregados é representada por agentes de ligação persistente, ou seja, de lenta decomposição pelos microrganismos (TISDALL e OADES, 1982).

Tabela 4 - Coeficientes de correlação entre frações de COT e estabilidade de macroagregados (>2 mm)

	COT	C_{WB}
Estabilidade dos macroagregados	$R^2 = 0,1481$	$R^2 = 0,3518$

Tabela 5 - Coeficientes de correlação entre diferentes frações de C oxidável através método Walkley-Black Modificado e a estabilidade de macroagregados (>2 mm).

Estabilidade	Fração 1	Fração 2	Fração 3	Fração 4
Macroagregados	$R^2 = 0,1167$	$R^2 = 0,6791$	$R^2 = 0,6215$	$R^2 = 0,5516$
Microagregados	$R^2 = 0,2645$	$R^2 = 0,4686$	$R^2 = 0,1020$	$R^2 = 0,8034^*$

(Fração 1 = 3 Mol L⁻¹ de H₂SO₄; Fração 2 = 6 – 3 Mol L⁻¹ de H₂SO₄; Fração 3 = 9 – 6 Mol L⁻¹ de H₂SO₄; Fração 4 = TOC – 9 Mol L⁻¹ H₂SO₄).

5 - CONCLUSÕES

A maior quantidade de C oxidável foi encontrada na fração mais lábil (Fração 1) em todas as coberturas vegetais.

As leguminosas influenciaram positivamente nas frações de C oxidável, apresentando um elevado teor de C orgânico armazenado no solo na fração 1 e baixo teor na fração 4, principalmente o solo sob a cobertura de Sabiá, apresentando respectivamente o maior e o menor teor, quando comparado aos demais solos.

Todas as áreas apresentaram maior quantidade de macroagregados.

A correlação significativa entre a estabilidade dos microagregados e a fração 4 é devida à presença de Carbono orgânico do solo mais recalcitrante.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRIULO, A.; GALANTTINI, J.; PECORARI, C.; TORIONI, E. (1990) *Materia orgánica del suelo en la región pampeana argentina*. I. Un método de fraccionamiento por tamizado. *Agrochimica*, Pisa, v. 34, n. 5/6, p. 475-489.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. (1999). Dinâmica e função da matéria orgânica, *In: Santos, G. A; Camargo, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica do solo*. Porto Alegre: Gênese, 508 p.
- BERTONY, J.; NETO, F. L.; Conservação do solo (1993) Coleção Brasil Agrícola, 3ª ed. São Paulo, editora Ícone, p. 28.
- BLAIR, G. J.; LEFROY, R. D. B.; LISLE, L. (1995) Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. *Australian Journal Agricultural Research*, Victoria, v.46, p.1459-1466.
- BRADY, N. C.; Natureza e propriedades dos solos (1989) 7ª Edição. Rio de Janeiro, Livraria Freitas Bastos, p. 17.
- BRONICK, C. J.; LAL, R. (2005) Soil structure and management: a review. *Geoderma*, v.124, p. 3-22.
- CHAN, K. Y.; BOWMAN, A.; OATES, A. (2001) Oxidizable organic carbon fractions and soil changes in a non-oxic paleustalf under different pasture leys. *Soil Science*, Vol 166. n1. p. 61-67.
- DORAN, J. W.; JONES, A. J. (1996) *Methods for Assessing Soil Quality*. SSSA Special Publication n. 49. Madison: Soil Science Society of America, 410p.
- EMBRAPA, 1997. *Manual de Métodos de análise de Solo*. 2ª edição.
- FRAGA, V. S. (2002) Mudanças na matéria orgânica (C, N e P) de solos sob agricultura de subsistência. Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 76p. (Tese de Doutorado).
- GAMA-RODRIGUES, E. F. (1999) Biomassa microbiana e ciclagem de nutrientes. *In: SANTOS, G.A., CAMARGO, F.A.O. (eds) Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*, 1. ed. Porto Alegre: Gênese, p.227-243.

- GAMA-RODRIGUES, A.C. Ciclagem de nutrientes por espécies florestais em povoamentos puros e mistos em solos de tabuleiro da Bahia, Brasil. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1997. 107p. (Tese de Doutorado).
- GUPTA, V. V. S. R.; GERMIDA, J. J. (1988). Distribution of microbial biomass and its activity in different soil aggregate size classes as affected by cultivation. *Soil. Biology and Biochemistry*, v.20, p.777-786.
- LUGO, A. E.; CUEVAS, E.; SÁNCHEZ, M. J. 1990. Nutrients and mass in litter and soil of ten tropical tree plantations. *Plant Soil*, v.125, p. 263-280.
- MAGDOFF, F. (1992) *Building Soils for Better Crops: Organic Matter Management*. Lincoln: Univ. of Negraska Press, 433p.
- MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; VEZZANI, F. M.; LOVATO, T.; FERNANDES, F. F.; DEBARBA, L. (2003). Manejo de solo e culturas e sua relação com os estoques de carbono e nitrogênio do solo. *Tópicos em Ciência do Solo*, v.3, p. 165-208.
- NELSON, D. W.; SOMMERS, L. E. (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: PAGE, A. L. (ed.) *Methods of soil analysis, part 2, 2nd Ed, Chemical and microbiological properties..* ASA, Madison, WI, p.539-570.
- OADES, J. M.; GILLMAN, G. P.; UEHARA, G. (1989) Interaction of soil organic matter and variable charge clays. In: *DYNAMICS of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu: University of Hawai. Cap.3, p.69-95.
- PAULINO, G. M. (2003) *Cobertura Florestal e Qualidade de Solos em terras Degradadas no Norte Fluminense*. 63f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- SIKORA, L.J.; YAKOVCHENKO, V: (1996) Soil organic matter mineralization after compost amendment. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 60:1401-1404.
- STEVENSON, F.J. (1994) *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2 ed. New York: J. Wiley, 496p.
- THENG, B. K. G.; TATE, K. R.; SOLLINS, P. (1989) Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: *DYNAMICS of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu: University of Hawai, Cap.1, p.5-32.
- TISDALL, J. M.; OADES, L. M. (1982) Organic matter and water-stable aggregates in soil. *J. Soil Sci.*, 33:141-163.

VOGEL, A.I., Análise Química Quantitativa, LTC Editora 5a edição, Rio de Janeiro, 1992. 712p.

WENDLING, B.; JUCCKSCH, I.; MENDONÇA, E. de S.; NEVES, C. L.; (2005) Carbono Orgânico e estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho sob diferentes Manejos. Revista PAB, Pesquisa Agropecuária Brasileira; vol. 40; número 5; maio.

7 – ANEXO

Análise do procedimento adotado para utilização do Método Walkley-Black Modificado

O valor da normalidade encontrado no item 3.6.2 foi utilizado na padronização do sulfato ferroso amoniacal. Isso só foi possível, porque o dicromato é um padrão primário excelente, pois pode ser obtido puro, é estável até o seu ponto de fusão, além disso, só é usado em solução ácida, se reduzindo rapidamente, na temperatura ambiente, ao sal de cromo (III) verde (VOGEL, 1992). Assim, com o valor da normalidade do dicromato conhecido, pode-se realizar a padronização do sulfato ferroso amoniacal e calcular sua respectiva normalidade em cada solução, através da equação 2 e comparar esse valor com o valor de normalidade do sulfato ferroso amoniacal encontrado no mesmo item.

O valor padronizado do sulfato ferroso amoniacal em normalidade é muito importante, porque ele indica a quantidade exata de C oxidado na solução titulada, equivalendo em g essa quantidade.

O ponto de viragem da titulação é muito nítido e claro, passando de uma cor violeta-azulado para verde. Porém, a percepção do ponto final da titulação pelo dicromato mediante a simples inspeção visual da solução seria impossível se não houvesse a introdução de um indicador redox (difenilamina 1%) que proporcionasse uma mudança de cor forte e segura.

Além da adição do indicador à solução a ser titulada, a adição do ácido fosfórico também é desejável, pois baixa o potencial formal do sistema Fe(III) - Fe(II) de modo que o potencial do ponto de equivalência coincida melhor com o indicador, em outras palavras, o ácido fosfórico elimina a interferência do ferro, facilitando a visibilidade do ponto de viragem (VOGEL, 1992).