

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

***Boletim de Pesquisa
e Desenvolvimento***

2

ISSN 1678-8842
Novembro, 2002

**Alterações Estruturais de Frações
Orgânicas com a Humificação
Monitoradas por Ressonância
Magnética Nuclear do ^{13}C**



República Federativa do Brasil

Fernando Henrique Cardoso
Presidente

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

Marcus Vinicius Pratini de Moraes
Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Conselho de Administração

Márcio Fortes de Almeida
Presidente

Alberto Duque Portugal
Vice-Presidente

Dietrich Gerhardt Quast
José Honório Accarini
Sérgio Fausto
Urbano Campos Ribeiral
Membros

Diretoria-Executiva da Embrapa

Alberto Duque Portugal
Diretor-Presidente

Bonifácio Hideyuki Nakasu
Dante Daniel Giacomelli Scolari
José Roberto Rodrigues Peres
Diretores

Embrapa Suínos e Aves

Dirceu João Duarte Talamini
Chefe Geral

Paulo Roberto Souza da Silveira
Chefe Adjunto de Comunicação e Negócios

Paulo Antônio Rabenschlag de Brum
Chefe Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Claudinei Lugarini
Chefe Adjunto de Administração



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Suínos e Aves
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

*ISSN 1678-8842
Novembro, 2002*

Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento 2

Alterações Estruturais de Frações Orgânicas com a Humificação Monitoradas por Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C

Clenio Nailto Pillon
João Mielniczuk
Ladislau Martin Neto
Airton Kunz

Concórdia, SC
2002

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Suínos e Aves

Caixa Postal 21, 89.700-000, Concórdia, SC

Telefone: (049) 4428555

Fax: (049) 4428559

<http://www.cnpsa.embrapa.br>

sac@cnpsa.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade:

Presidente: *Paulo Roberto Souza da Silveira*

Membros:

Paulo Antônio Rabenschlag de Brum

Jean Carlos Porto Vilas Boas Souza

Janice Reis Ciacci-Zanella

Gustavo Julio Mello Monteiro de Lima

Julio Cesar Pascali Palhares

Suplente: *Cícero Juliano Monticelli*

Revisão Técnica:

Cícero Juliano Monticelli

Milton Seganfredo

Tratamento editorial: *Tânia Maria Biavatti Celant*

Normalização bibliográfica: *Irene Zanatta Pacheco Camera*

1ª edição:

1ª impressão: 2002 - Tiragem: 300 unidades

Para reclamações e sugestões **Fale com o Ouvidor via homepage**

www.embrapa.br/ouvidoria, e-mail ouvidoria@sede.embrapa.br, fax (61)

273.7383, telefones (61) 349 5045, (61) 348. 4199 ou, pessoalmente, na

Sede da Embrapa, Brasília, DF.

Todos os direitos reservados.

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

Alterações estruturais de frações orgânicas com a humificação monitoradas por ressonância magnética nuclear do ^{13}C /, Clenio Nailto Pillon... [et al.]. – Concórdia: Embrapa Suínos e Aves, 2002.

24p.; 21cm. - (Embrapa Suínos e Aves. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 2).

1. Solo – humificação – índice. 2. Solo - matéria orgânica. 3. RMN ^{13}C . I. Pillon, Clenio Nailto. II. Série.

CDD 631.42

© EMBRAPA 2002

Sumário

Resumo.....	05
Abstract.....	07
Introdução	08
Material e Métodos	10
Resultados e Discussão	15
Conclusões	22
Referências Bibliográficas	23

Alterações Estruturais de Frações Orgânicas com a Humificação Monitoradas por Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C

Clenio Nailto Pillon¹

João Mielniczuk²

Ladislau Martin Neto³

Airton Kunz⁴

Resumo

A dinâmica da matéria orgânica (MO) do solo é função do balanço entre a taxa de adição de resíduos vegetais e a magnitude dos processos de decomposição. Porém, as alterações qualitativas que ocorrem aos diferentes resíduos orgânicos adicionados ao solo são pouco conhecidas em regiões subtropicais. O objetivo deste estudo foi estabelecer o potencial da Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C CP/MAS) para detectar alterações estruturais em frações orgânicas obtidas do solo e plantas. Experimentos de RMN ^{13}C e EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) foram realizados sobre

¹ Eng. Agr., D.Sc., Pesquisador da Embrapa Clima Temperado, Cx. Postal 403, 96001-970, Pelotas, RS. e-mail: pillon@cpact.embrapa.br;

² Eng. Agr., Ph.D., Prof. da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 7712, 91540-000, Porto Alegre, RS. e-mail: mieln@vortex.ufrgs.br;

³ Físico, D.Sc., Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária, Cx. Postal 741, 13560-970, São Carlos, SP. e-mail: martin@cnpdia.embrapa.br;

⁴ Quím. Ind., D.Sc., Pesquisador da Embrapa Suínos e Aves, Cx. Postal 21, 89700-000, Concórdia, SC. e-mail: airton@cnpssa.embrapa.br.

frações físicas e químicas da MO do solo (planta inteira, liteira, MO leve livre, MO leve oclusa e ácido húmico-AH), representando uma seqüência de humificação dos resíduos vegetais no solo. Com o avanço da decomposição dos resíduos vegetais, a redução de C-O-alquil, aumento de C-alquil e C-aromático foram as alterações químicas mais evidentes. A razão C-O-alquil/C-alquil diminuiu na ordem planta inteira>liteira>MO leve livre>MO leve oclusa>AH. A redução na razão C-O-alquil/C-alquil foi associada com o incremento do conteúdo de radicais livres semiquinona, determinado por EPR, indicando que a alteração na razão C-O-alquil/C-alquil pode ser utilizada com sucesso para determinar o grau de decomposição de compostos orgânicos.

Termos para indexação: Índice de humificação, frações da matéria orgânica do solo, RMN¹³C.

Abstract

The dynamics of soil organic matter (OM) is known to be affected by the amount of residues added to the soil and their decomposition rate. However the quality changes on different organic residues added to soil are low known under subtropical climatic conditions. The objective of this study was to test the potential of the solid state Nuclear Magnetic Resonance ^{13}C (NMR ^{13}C CP/MAS) as a method to detect structural changes in some organic fractions of the soil and plant material. NMR ^{13}C and EPR (Electronic Paramagnetic Resonance) experiments was performed on physical and chemical soil organic matter fractions (whole plant, litter, free light fraction, free occluded fraction and humic acid- HA), which are the humification steps of the crop residues applied to the soil. During the crop residues decomposition in the soil, the more evident chemical changes were O-alquil C reduction and alquil and aromatic C increase. The O-alquil C/alquil C ratio decreased in the order whole plant > litter > free light fraction > free occluded fraction > HA. The O-alquil C/alquil decrease was associated to a spin concentration increase, determined by EPR, showing that O-alquil C/alquil ratio can be used as a valid method to measure the decomposition/humification degree of the organic materials.

Index terms: Humification index, soil organic matter fractions, NMR ^{13}C .

Introdução

Os resíduos vegetais contribuem significativamente para o armazenamento de matéria orgânica (MO) no solo, com reflexos positivos na melhoria de diversos indicadores químicos, físicos e biológicos, essenciais para o aumento da qualidade e da produtividade do solo. Além disso, são importantes na ciclagem de nutrientes, pois influem sobre a mineralização e imobilização de nutrientes e constituem-se em fonte de C e energia para a biosíntese microbiana. A maioria dos estudos sobre dinâmica da MO têm se preocupado em quantificar o efeito de sistemas de manejo sobre as alterações nos conteúdos de C e N do solo, entretanto, possíveis alterações qualitativas que ocorrem durante a decomposição dos diferentes resíduos orgânicos adicionados ao solo são pouco conhecidas, especialmente em regiões tropicais e subtropicais. A relação C/N é um índice que tem sido utilizado para caracterizar seqüências de decomposição e/ou humificação de compostos orgânicos. No entanto, para pequenas alterações no avanço da decomposição, este indicador tem se mostrado pouco sensível.

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN ^{13}C CP/MAS) tem sido utilizada para caracterizar as mudanças na composição estrutural em diferentes resíduos orgânicos durante o processo de decomposição (Baldock et al., 1992). Geralmente, a decomposição de resíduos vegetais tem

sido associada ao aumento do conteúdo de C-alquil e decréscimo de C-O-alquil, indicando que a relação C-O-alquil/C-alquil pode ser um índice sensível para avaliação do grau de decomposição de frações orgânicas de mesmo material de origem. Baldock et al. (1992) propuseram um modelo de decomposição de resíduos vegetais onde, inicialmente, polissacarídeos (celulose e hemicelulose) (C-O-alquil) são decompostos, com preservação seletiva de estruturas mais recalcitrantes como C-alquil e C-aromático. Num segundo estágio, moléculas de lignina, anteriormente protegidas por polissacarídeos, são expostas aos microorganismos e suas enzimas, resultando na redução do conteúdo de C-aromático e aumento de cadeias alifáticas (C-alquil). Consequentemente, num terceiro estágio, ocorre acúmulo de C-alquil por ambos processos, ou seja, pela preservação seletiva e pela síntese microbiana *in situ*.

Visando estabelecer o potencial da RMN ^{13}C CP/MAS (RMN ^{13}C) para detectar alterações estruturais em resíduos orgânicos e gerar índices de humificação, foram realizados experimentos de RMN ^{13}C sobre diferentes resíduos orgânicos oriundos de sistemas de culturas incluindo gramíneas e leguminosas cultivadas sob plantio direto há 16 anos, cujas frações coletadas e/ou obtidas supunha-se representariam uma sequência com diferentes estágios de humificação. A fim de estabelecer uma relação entre os possíveis índices de humificação obtidos por RMN ^{13}C com outros indicadores de humificação existentes, realizaram-se experimentos de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) sobre as mesmas amostras,

cuja concentração de radicais livre semiquinona (spins) representa um outro parâmetro estrutural, o qual tem sido relacionado ao grau de humificação de resíduos vegetais e de frações da MO do solo.

Material e Métodos

As frações orgânicas analisadas e descritas a seguir são oriundas do experimento "*Cobertura Vegetal como Alternativa para Conservação do Solo*", instalado em 1983 na Estação Experimental Agronômica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Eldorado do Sul, RS. O experimento é composto por dez sistemas de cultura em plantio direto, contendo espécies para cobertura de solo de inverno e de verão, sendo o milho a cultura principal. Amostras de tecido vegetal da planta inteira, coletadas no pleno florescimento, e as frações orgânicas: resíduos vegetais sobre o solo, frações leve livre e leve oclusa da MO e ácido húmico (AH), oriundas da camada 0-2,5 cm do solo, foram coletadas em três sistemas de cultura: pousio/milho-*Zea mays* (P/M), guandu-*Cajanus cajan*/milho (G/M) e *lablab-Lablab purpureus*/milho (Lab/M) e numa área de campo nativo (CNativo) adjacente à área experimental, em janeiro de 1999. A seqüência de plantas de inverno e verão utilizadas nos sistemas de cultura e alguns atributos químicos e físicos da camada superficial do solo da área experimental são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de pH-H₂O (1:1), teores de carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT), e distribuição de agregados da camada 0-2,5 cm de um ARGISSOLO VERMELHO, sob diferentes sistemas de cultura em plantio direto.

Sistema	Cobertura vegetal		pH	COT g dm ⁻³	Percentagem agregados ¹ g dm ⁻³	NT	
	Inverno	Verão				<0,25 mm	>0,25 mm
P/M	pousio	milho	6,0	26,7	2,09	23,2	76,8
G/M	guandu	milho + guandu	5,7	35,2	2,67	17,4	82,6
Lab/M	pousio/lablab	milho + lablab	5,9	36,5	3,09	20,3	79,7
CNativo	<i>Paspalum</i> sp.	<i>Paspalum</i> sp.	5,4	49,8	3,73	15,9	84,1

¹ Paladini (1989).

Obtenção das frações orgânicas

Fração planta inteira: Na plena floração das espécies vegetais de cobertura e do milho, coletou-se a parte aérea de três plantas de milho, guandu e lablab, as quais foram secas, moídas, sub-amostradas e moídas novamente até 0,5mm. A parte aérea da vegetação presente no campo nativo não foi amostrada.

Fração resíduo em decomposição: Os resíduos de milho e das plantas de cobertura em decomposição na superfície do solo, nos sistemas P/M, Lab/M e G/M, foram amostrados cerca de 45 dias após o manejo do milho e do lablab com rolo-faca, ou do corte da parte aérea do guandu. No sistema campo nativo, coletaram-se todos os resíduos vegetais e a parte aérea das plantas numa área de 0,50 m x 0,50 m, as quais estavam em período senil devido à ocorrência de geadas. Após a coleta, os resíduos em decomposição foram secos ao ar, desintegrados em moinho de facas,

sub-amostrados e posteriormente moídos até atingirem 0,5 mm.

Fração leve livre da MO do solo: A fração leve livre foi obtida por flotação dos resíduos orgânicos presentes em uma massa de solo da camada 0-2,5 cm em NaI com densidade $1,65 \text{ g cm}^{-3}$ (Fig. 1). Após repouso, o material foi centrifugado e o sobrenadante filtrado, lavado o excesso de NaI, seco e moído até 0,25 mm. Esta fração consiste de resíduos vegetais parcialmente decompostos, localizados externamente aos agregados e ricos em polissacarídeos.

Fração leve oclusa da MO do solo: A fração leve oclusa foi obtida após dispersão dos agregados da massa de solo remanescente da obtenção da fração leve livre em NaI $1,65 \text{ g cm}^{-3}$; repouso; centrifugação; filtragem; lavagem e moagem dos resíduos vegetais, similar ao procedimento adotado para a obtenção da fração leve livre. Esta fração consiste de fragmentos de plantas protegidos no interior de agregados estáveis, com maior grau de decomposição e maior tempo de permanência no solo, comparado à fração leve livre. Pela sua localização, estas duas frações da MO possuem diferentes graus de acessibilidade aos microorganismos e, conseqüentemente, diferem em estabilidade, grau de humificação e composição química.

Fração ácido húmico: A fração ácido húmico da MO do solo foi obtida pela extração, em meio alcalino (NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), de compostos orgânicos do solo da camada 0-2,5 cm, a uma relação solo/extrator

1:10; acidificação; centrifugação; purificação; diálise e liofilização.

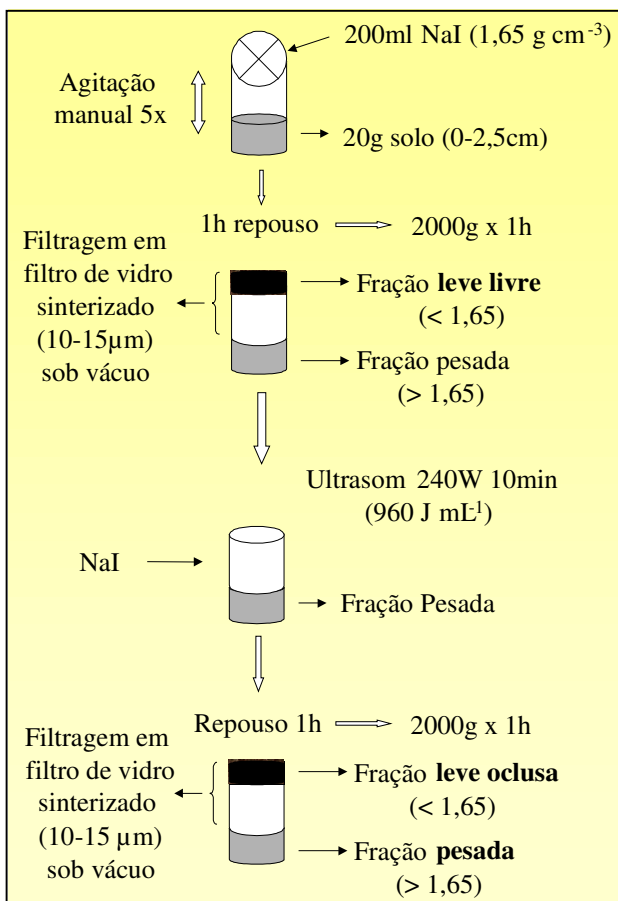


Fig. 1. Esquema do fracionamento físico da MO por densidade, utilizado para separar a MO leve livre e leve oclusa. Adaptado de Golchin et al. (1994).

Obtenção dos espectros de RMN ¹³C

Os espectros foram obtidos usando-se condições experimentais padrão (Preston et al., 1994) e foram gerados entre -20 e 220 ppm. A contribuição relativa de cada tipo de C para a intensidade total do sinal foi quantificada por integração da área dos sinais nas regiões de 0-50, 50-110, 110-140, 140-160 e 160-200 ppm. As formas predominantes de C associadas a cada região espectral são apresentadas na Tabela 2. O grau de aromaticidade (Arom.) das frações orgânicas foi determinado pela seguinte expressão:

$$\text{Arom. (\%)} = \frac{\text{Área espectro 110-160 ppm}}{\text{Área espectro 0-160 ppm}} \times 100$$

Tabela 2. Limites de deslocamento químico e descrição das formas de carbono predominantes, nas quatro regiões espectrais em que os espectros de RMN ¹³C CP/MAS foram divididos. Adaptado de Baldock et al. (1992).

	Deslocamento químico (ppm)	Formas predominantes de C
Alquil	0-50	Grupos metil, metileno, metino, C-metoxil do tipo -CH ₂ O- em álcoois
O-alquil	50-110	C-alquil ligado a O e C-alquil ligado a N, C oxigenado grupo metoxil em ligninas, C cetil e C acetal (di-oxigenado) de polissacarídeos
Aromático	110-160	C-aromático H-substituído, C-aromático alquil-substituído, C olefínico
Fenólico	140-160	C-aromático O-substituído, C-aromático N-substituído
Carboxila	160-200	Ácidos carboxílicos, ésteres e amidas

Resultados e Discussão

Os espectros de RMN ^{13}C das frações orgânicas do sistema de cultura Lab/M são mostrados na Fig. 2. Na RMN ^{13}C , as integrais dos picos ou áreas mostraram-se diretamente relacionados às concentrações dos diferentes tipos de C existentes. Os espectros foram divididos em quatro regiões de deslocamento químico, de acordo com os tipos de C predominantes (Tabela 2).

Embora todos os espectros tenham exibido ressonâncias similares, o efeito da composição química das frações orgânicas sobre a distribuição das intensidades relativas dos sinais foi evidente (Tabela 3). Nas frações orgânicas de todos os sistemas de cultura, o C-O-alquil apresentou a maior contribuição, indicando que os polissacarídeos são os compostos orgânicos mais abundantes, independentemente do grau de humificação. As principais alterações estruturais verificadas com o avanço do grau de decomposição/humificação foram associadas a redução do conteúdo de C-O-alquil e aumento de C-alquil, indicando que os polissacarídeos são utilizados preferencialmente pelos microorganismos como fonte de C quando comparado à estruturas aromáticas e cadeias longas de C-alquil. O aumento na proporção de C-alquil na ordem planta inteira < resíduo em decomposição < fração leve livre < fração leve oclusa < AH pode estar relacionado à preservação seletiva de C-alquil recalcitrante e à síntese microbiana *in situ*.

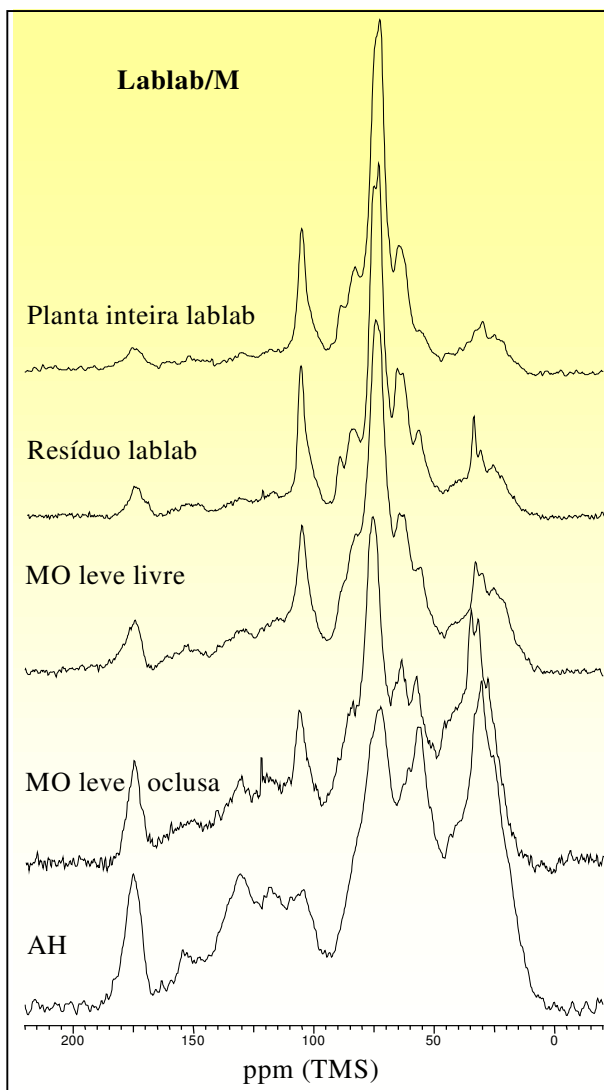


Fig. 2. Espectros de RMN ^{13}C CP/MAS adquiridos para frações orgânicas obtidas do sistema de cultura lablab/milho.

Como consequência do progressivo decréscimo no conteúdo de C-O-alquil e correspondente incremento de C-alquil, passando da planta inteira até a fração AH, a alteração na magnitude da razão C-O-alquil/C-alquil pode fornecer uma medida do grau de decomposição ou humificação de compostos orgânicos, especialmente nos estágios iniciais desses processos. Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que a razão C-O-alquil/C-alquil diminui na ordem planta inteira > resíduo > MO leve livre > MO leve oclusa > AH. Geralmente, o decréscimo na razão C-O-alquil/C-alquil tem sido associado ao aumento do grau de decomposição (Skene et al., 1996; Nierop, 1999). Entretanto, este índice de humificação deve ser analisado com cautela em frações orgânicas em estágios mais avançados de decomposição, como a fração AH, já que a interação dos compostos orgânicos com a fração mineral, especialmente de tamanho argila, pode resultar na preservação seletiva de determinados compostos como os polissacarídeos (C-O-alquil), os quais seriam facilmente degradados caso não existisse a proteção coloidal oferecida pela fração mineral (Christensen, 1992; Baldock et al., 1992).

Tabela 3. Contribuição dos diferentes tipos de carbono para a intensidade total adquirida do sinal de RMN ^{13}C CPMAS, nas frações obtidas em cada sistema de cultura.

Sistema de Cultura	Fração	Tipos de carbono					
		Alquil 0-50	O-alkil 50-110	Aromá- tico 110-140	Fenó- lico 140-160	Arom. total 110-160	Carbo- xílico 160-200
		%					
Guandu/ M	Planta int.	14,76	73,51	5,38	2,40	7,78	3,95
	Resíduo dec	19,02	66,69	8,43	2,80	11,23	3,06
	Leve Livre	22,35	60,14	9,20	4,44	13,64	3,87
	Leve Oclusa	26,19	49,68	12,79	4,97	17,76	6,37
	AH	31,79	45,40	13,34	4,17	17,51	5,31
Lablab/M	Planta int.	11,92	73,14	6,92	2,95	9,87	5,07
	Resíduo dec	15,32	70,65	7,99	2,75	8,43	3,29
	Leve Livre	18,85	62,87	10,23	3,25	13,48	4,80
	Leve Oclusa	27,00	51,79	12,17	4,20	16,37	4,83
	AH	31,98	44,13	14,20	4,02	18,22	5,68
Pousio/M	Planta int.	11,65	83,03	2,99	0,77	3,76	1,56
	Resíduo dec	10,03	78,75	7,35	2,57	9,92	1,30
	Leve Livre	17,34	70,08	6,70	2,80	9,50	3,08
	Leve Oclusa	34,42	48,44	9,56	3,46	13,02	4,11
	AH	35,66	41,96	12,85	3,53	16,38	6,00
CNativo	Planta int.	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	Resíduo dec	9,03	79,99	6,46	2,25	8,71	2,27
	Leve Livre	15,44	67,67	10,23	3,40	13,63	3,26
	Leve Oclusa	26,49	53,44	10,98	3,75	14,73	5,34
	AH	28,97	46,21	14,22	4,20	18,42	6,39

nd = não determinado.

Tabela 4. Razão entre os diferentes tipos de carbono em relação ao C-alquil, obtidas para as frações orgânicas em quatro sistemas de cultura.

Sistema de Cultura	Fração	O-alquil/ alquil	aromático/ alquil	carbó- xílico/ alquil	aroma- ticidade (%)
Guandu/M	Planta inteira.	4,98	0,53	0,27	8,1
	Resíduo dec.	3,51	0,59	0,16	11,6
	Leve Livre	2,69	0,61	0,17	14,2
	Leve Oclusa	1,90	0,68	0,24	19,0
	AH	1,43	0,55	0,17	18,5
Lablab/M	Planta inteira.	6,14	0,83	0,43	10,4
	Resíduo dec.	4,61	0,70	0,21	8,7
	Leve Livre	3,34	0,72	0,25	14,2
	Leve Oclusa	1,92	0,61	0,18	17,2
	AH	1,38	0,57	0,18	19,3
Pousio/M	Planta inteira.	7,13	0,32	0,13	3,8
	Resíduo dec.	7,85	0,99	0,13	10,1
	Leve Livre	4,04	0,55	0,18	9,8
	Leve Oclusa	1,41	0,38	0,12	13,6
	AH	1,18	0,46	0,17	17,4
CNativo	Resíduo dec.	8,86	0,96	0,25	8,9
	Leve Livre	4,38	0,88	0,21	14,1
	Leve Oclusa	2,02	0,56	0,20	15,6
	AH	1,60	0,64	0,22	19,7

A Fig. 3 mostra que a concentração de radicais livre semiquinona (spins), utilizado como um índice de humificação, aumenta com o avanço do grau de decomposição das frações orgânicas. O aumento da concentração de spins com a decomposição tem sido relacionado com o incremento de estruturas aromáticas condensadas determinadas por RMN ^{13}C (Fig. 4), indicando que o grau de aromaticidade, obtido pela RMN ^{13}C , pode ser utilizado como um indicador de humificação de resíduos orgânicos.

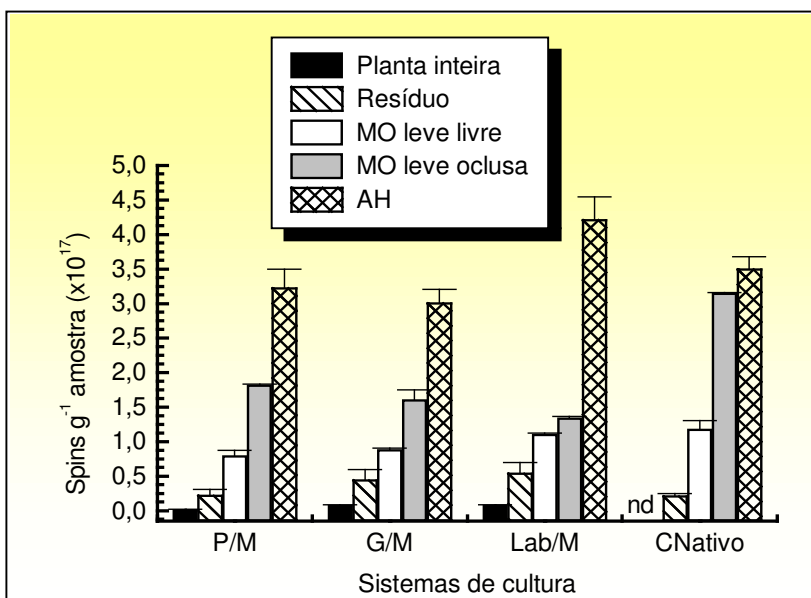


Fig. 3. Concentração de spins de resíduos orgânicos obtidas da camada 0-2,5 cm do solo, em quatro sistemas de cultura, após 16 anos sob plantio direto. (nd = não determinado).

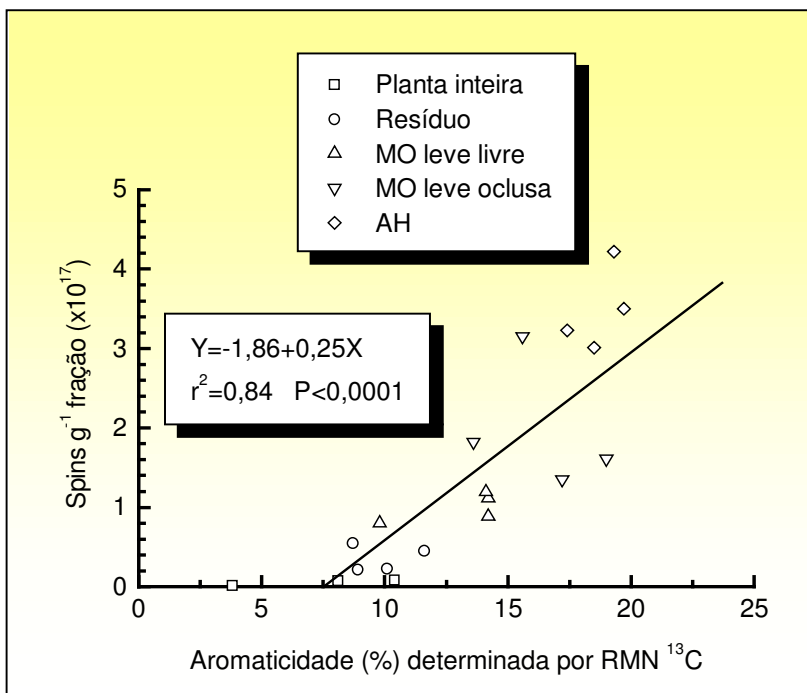


Fig. 4. Relação entre o grau de aromaticidade, determinado por RMN ¹³C, com a concentração de radicais livre semiquinona (spins g⁻¹), determinada por EPR, em amostras extraídas da camada 0-2,5 cm de um Argissolo Vermelho sob os sistemas P/M, G/M, Lab/M e do CNativo.

A estreita e inversa relação entre a razão C-O-alquil/C-alquil, determinada por RMN ¹³C e o conteúdo de radicais livres semiquinona, determinada por EPR (Fig. 5) indica que a alteração na razão C-O-alquil/C-alquil se constitui num índice válido para determinar o grau de decomposição de compostos orgânicos oriundos de um mesmo material de origem.

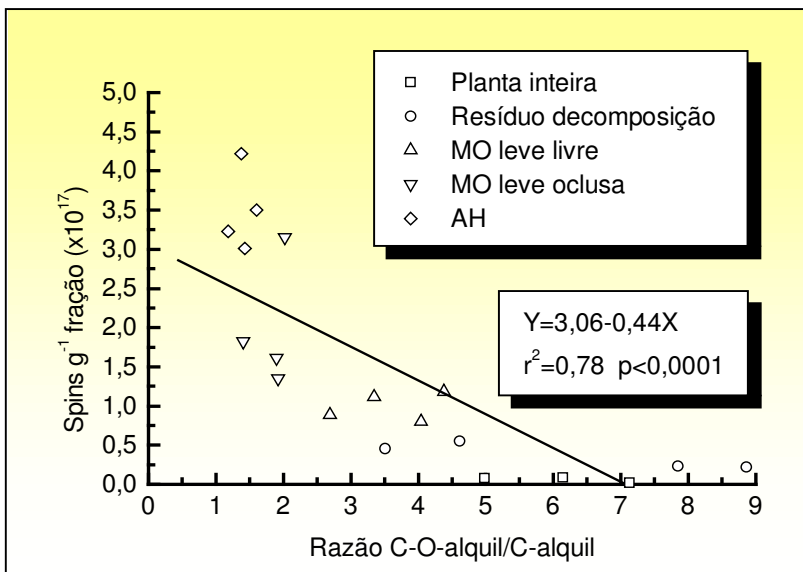


Fig 5. Relação entre a concentração de spins g^{-1} fração, detectado por EPR (spins g^{-1}) e a razão C-O-alkil/C-alkil, determinada por RMN ^{13}C CP/MAS, para os resíduos orgânicos obtidas da camada 0-2,5 cm do solo nos sistemas de cultura P/M, G/M, Lab/M após 16 anos em PD e no CNativo.

Conclusões

As principais alterações químico-estruturais observadas em frações orgânicas oriundas de resíduos vegetais durante o avanço do processo de decomposição/humificação foram a redução do conteúdo de C-O-alkil e os incrementos nos conteúdos de C-alkil e C-aromático. De acordo com os índices fornecidos por RMN ^{13}C CP/MAS, referendados pelos dados de EPR, o grau de humificação das frações orgânicas aumenta na ordem

planta inteira < resíduo < fração leve livre < fração leve oclusa < AH.

A espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS apresenta-se como uma técnica sensível à detecção das alterações estruturais que ocorrem com os compostos orgânicos durante a decomposição/humificação.

As alterações na razão C-O-alkil/C-alkil e no grau de aromaticidade das amostras podem ser considerados como índices de humificação obtidos a partir dos espectros de RMN ^{13}C e comparado a avaliação na alteração da relação C/N como um indicador de humificação, a metodologia proposta apresenta como vantagens maior rapidez e sensibilidade dos indicadores obtidos e como principal desvantagem a necessidade de acesso a um espectrômetro de RMN e os maiores custos da análise.

Referências Bibliográficas

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

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, New York, v.20, p1-90, 1992.

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

NIEROP, K. **Origin and fate of organic matter in sandy soils along a primary vegetation succession**. Veenendaal: Universitair Hoofddocent, 1999. 160f. Tese (Hoogleraar in de Bodemvorming en Ecopedologie) - Universitair Hoofddocent, Veenendaal, 1999.

PALADINI, F.L. **Distribuição e tamanho de agregados em solo podzólico vermelho-escuro afetados por sistemas de culturas**. Porto Alegre, 1989. 89f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1989.

PRESTON, C.M.; NEWMAN, R.H.; ROTHER, P. Using ^{13}C CPMAS NMR to assess effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil. **Soil Science**, Baltimore, v.157, n.1, p.26-35, 1994.

SKENE, T.M.; SKJEMSTAD, J.O.; OADES, J.M.; CLARKE, P.J. The influence of inorganic matrices on the decomposition straw. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.34, p.413-426, 1996.



***Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Suínos e Aves
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Caixa Postal 21, 89.700-000, Concórdia, SC
Telefone (49) 4428555, Fax (49) 4428559
<http://www.cnpsa.embrapa.br>
sac@cnpsa.embrapa.br***