

Nº 10, dez/96, p.1-7

FRACIONAMENTO FÍSICO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO E CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE EPR

Ladislau Martin Neto¹
Adrian Andriulo²
Dinis Gomes Traghetta³

É bem aceito a nível internacional que a matéria orgânica (m.o.) embora um componente em menor quantidade da vasta maioria do solo é sem dúvida o principal responsável pela estrutura, bom funcionamento e sustentabilidade do ecossistema (Tate III, 1996). Também é consenso que após quase um século de estudo a dinâmica da m.o. do solo permanece sem um entendimento completo (Sollins et al., 1996). Este quadro é agravado no Brasil onde até recentemente somente estudos quantitativos sobre o conteúdo total de carbono do solo vinham sendo executados.

Do ponto de vista de estabilidade do solo, a matéria orgânica pode ser simplificada em uma fração lábil (biodegradável, leve) e uma fração humificada (estável, pesada). A fração lábil representa aproximadamente 1/3 do carbono orgânico do solo, e apresenta um alta taxa de decomposição e um curto período de permanência no solo (Theng et al., 1989; Andriulo et al., 1990) e sua principal função é o fornecimento de nutrientes as plantas através de sua mineralização e de energia e carbono aos microorganismos do solo (Oades, 1989). A fração humificada representa cerca de 2/3 do carbono 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.

A estabilidade química da m.o. é relacionada ao grau de aromaticidade das moléculas orgânicas no solo (Stout et al., 1985). Quanto mais aromática a m.o., maior a sua estabilidade à decomposição microbiana.

Por sua vez a estabilização da m.o. pela associação com a fração mineral do solo - estabilidade física - pode ser dividida em estabilidade estrutural e estabilidade coloidal, de acordo com a origem de proteção. A estabilidade estrutural provém da formação de

¹ Físico, Dr, EMBRAPA-CNPDIA, Caixa Postal: 741, 13560-970 São Carlos/SP.

² Agrônomo, Dr, INTA-EEA Pergamino, CC 31, 2700 Pergamino, Argentina.

³ Físico, Dr, USP-IFSC, Caixa Postal: 369, 13560-970 São Carlos/SP.

CT/10, CNPDIA, dez/96, p.2

microagregados, sendo a m.o. localizada no interior destes agregados protegida da ação dos microorganismos. A estabilidade coloidal é resultante da formação de ligações estáveis (coordenativas) entre a m.o. e os cátions metálicos e os minerais do solo. De modo geral, os sistemas de manejo afetam a fração lábil da m.o. do solo, e a fração humificada localizada no interior de microagregados, não tendo efeito sobre a fração coloidal (Duxbury et al., 1989).

O fracionamento físico da matéria orgânica (m.o.) dos solos tem se revelado uma excelente alternativa ao procedimento químico convencional, baseado em características de solubilidade (Stevenson, 1982) para estudos qualitativos da m.o. do solo. O procedimento consiste na separação das frações de solo em suspensão aquosa por peneiramento em frações com tamanho acima de 150 μm e entre 50-150 μm . Em seguida o material que passou na peneira mais fina (< 50 μm) é tratado com um complexo de troca com sódio (NaOH, pH 10-11) e por aplicação de ultra-som por 10 minutos para obter completa dispersão dos agregados. Após esse procedimento o material < 50 μm é separado nas faixas 50-20 μm , 20-2 μm e < 2 μm por sedimentação natural, sob gravidade. A operação deve ser repetida algumas vezes para otimizar a separação.

Neste trabalho em cooperação com o INTA/Pergamino-Argentina (Martin-Neto et al., 1994; Colnago et al., 1996) a Ressonância Paramagnética Eletrônica foi utilizada para possivelmente detectar os radicais livres semiquinona geralmente presentes na m.o. humificada de um solo Mollisol, da Estação Experimental do INTA, em Pergamino. Amostras foram coletadas de uma área nativa (NG) e de duas áreas adjacentes, uma cultivada somente com soja por dez anos (S) e outra onde a rotação milho e trigo/soja (duas culturas por ano) foram as principais espécies durante 80 anos (R), cujas principais características são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais características dos horizontes do solo nas três situações estudadas: área nativa (NG), monocultura de soja por 10 anos (S) e rotação de culturas por 80 anos (R).

Vegetação	NG			S			R		
	A ₁₁	A ₁₂	B ₁	A _p	A ₁₂	B ₁	A _p	A ₁₂	B ₁
Profundidade (cm)	14	14	7	15	8	7	16	5	7
Argila (%)	25	25	27	22	23	24	21	22	27
Limo (%)	63	61	60	60	60	60	65	64	60
Areia (%)	12	14	13	18	17	16	14	14	13
Densidade Volumétrica (g/cm ³)	1.07	1.1	1.25	1.18	1.22	1.26	1.25	1.32	1.28
Carbono Total (%)	2.7	1.6	2.1	2.1	2.0	1.8	1.8	1.8	1.7
C:N	11.8	11.2	11.5	14.3	13.5	12.0	13.4	14.9	11.8
pH	6.1	6.1	6.3	5.8	6.0	6.0	5.9	5.9	6.1
Fe Total (ppm)	2150	962		1975	850	1875	2187	2175	1712

CT/10, CNPDIA, dez/96, p.3

As medidas de EPR foram feitas utilizando um espectrômetro Varian, Banda X (9 GHz) do Lab. de Biofísica da USP/IFSC - São Carlos/SP.

Na Figura 1 são apresentados os espectros de EPR típicos observados nas diferentes frações granulométricas. O sinal presente em todas as amostras é típico de radical livre estável, com valor de g de 2,00 e largura de linha (ΔH) de 6 Gauss. Essas características do sinal permitem propor tratar-se de radicais livres semiquinona normalmente presentes em substâncias húmicas. Uma linha adicional, de pequena intensidade, tipo "ombro" nos espectros de EPR das frações com tamanho de 50-150 μm é outro centro paramagnético, conforme evidenciado por experimentos de saturação de potência. Considerando o valor de g , a largura de linha, e curva de saturação de potência o sinal é provavelmente outro radical livre e deverá ser objeto de estudos complementares.

Na Tabela 2 é apresentado a quantificação do nível de radicais livres presentes nas diferentes frações granulométricas levando em conta o conteúdo de carbono orgânico, expressos em spins/g C. O procedimento de quantificação foi através da aproximação $I \times \Delta H^2$ e a concentração absoluta usando o método do padrão secundário (Martin-Neto et al., 1991).

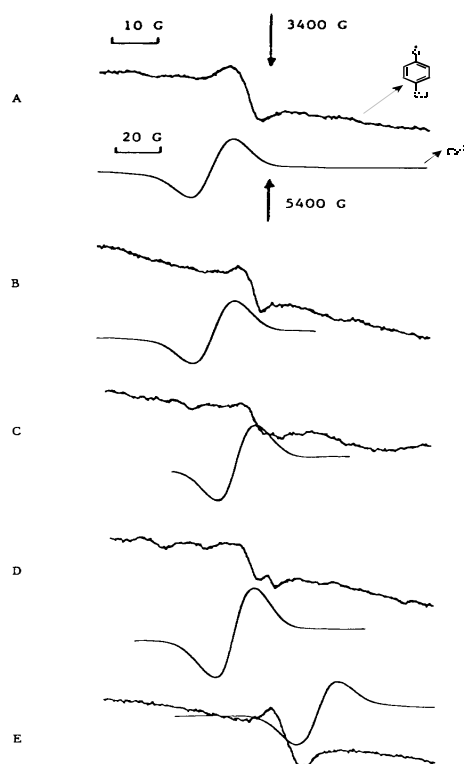


Figura 1 - Espectros de EPR de frações organo-minerais de um Molissol da Argentina com diferentes tamanhos: A) $< 2 \mu\text{m}$; B) $2-20 \mu\text{m}$; C) $20-50 \mu\text{m}$; D) $50-150 \mu\text{m}$; E) $> 150 \mu\text{m}$.

CT/10, CNPDIA, dez/96, p.4

Tabela 2: Nível de radicais livres semiquinona, detectado por EPR, para amostras com diferentes frações granulométricas do solo.

Vegetação	NG			S			R		
	A ₁₁	A ₁₂	B ₁	A _p	A ₁₂	B ₁	A _p	A ₁₂	B ₁
	Spins/gC (X10 ¹⁸)								
<i>Frações:</i>									
>150µm	0.69	0.54	0.51	0.60	ND	ND	1.44	0.54	0.84
	±0.06	±0.03	±0.06	±0.06			±0.12	±0.06	±0.02
50-150µm	0.69	2.34	0.57	0.84	0.69	0.33	1.29	1.08	1.59
	±0.09	±0.36	±0.09	±0.15	±0.12	±0.06	±0.30	±0.24	±0.30
20-50µm	2.70	2.34	1.89	3.30	ND	0.54	1.53	1.20	1.86
	±0.50	±0.30	±0.36	±0.30		±0.09	±0.24	±0.18	±0.30
2-20µm	2.34	2.85	2.73	16.5	3.60	2.10	2.76	3.00	3.00
	±0.30	±0.24	±0.18	±0.6	±0.30	±0.30	±0.18	±0.30	±0.18
<2µm	0.63	1.92	1.26	3.90	2.34	0.30	1.02	1.02	1.20
	±0.06	±0.15	±0.12	±0.30	±0.24	±0.06	±0.06	±0.09	±0.09

Observa-se que os maiores níveis de radicais livres semiquinona estão presentes nas amostras com tamanho < 50 µm, o que correlaciona razoavelmente bem com baixas razões C/N (Figura 2) as quais tem sido associados a amostras com maior grau de humificação (Schnitzer & Khan, 1978). Também da Tabela 2 verifica-se que o nível de semiquinonas presentes na fração 2-20 µm das amostras de solos não cultivados (NG) e após 80 anos de cultivo (R) são semelhantes. O mesmo nível de semiquinonas é uma evidência forte, também detectada pela razão C/N, que esta fração, a qual tem sido associada com a fração húmica estável do solo, foi pouca afetada após 80 anos de cultivo. Datação por carbono radioativo tem também identificado que a matéria orgânica de maior idade está associada a fração silte (Anderson & Paul, 1984). É notável ainda o significativo aumento de conteúdo de radicais livres para a área com soja para as frações 2-20 µm no horizonte A_p. Uma possível explicação é que a soja tem uma rápida mineralização devido a sua composição de componentes hidrosolúveis e também alto conteúdo de lignina, comparado com milho por exemplo (Broder & Wagner, 1988). A rápida velocidade de mineralização permitiria uma incorporação mais rápida de seus resíduos na forma de m.o. humificada e o alto conteúdo de lignina é associada a altos conteúdo de radical livre, como detectado por Wikander & Norden, 1988, em experimentos com lignina e turfa.

CT/10, CNPDIA, dez/96, p.5

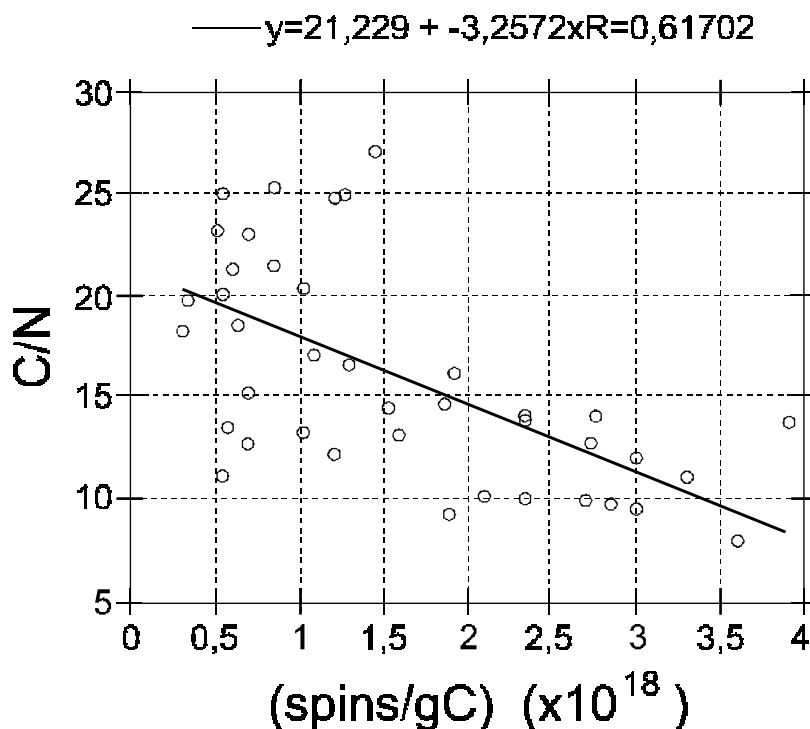


Figura 2 - Gráfico da relação C/N versus nível de radicais livres semiquinona nas frações organo-minerais de um Mollisol da Argentina.

Esses resultados mostram que com a técnica de EPR é possível monitorar a matéria orgânica humificada de agregados organo-minerais, em medidas não destrutivas com amostras sólidas, e portanto possibilita estudos detalhados da dinâmica da matéria orgânica.

Em experimentos com dois solos do Rio Grande do Sul, podzólicos vermelho-escuro e vermelho-amarelo, em áreas de experimentos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Universidade Federal de Santa Maria, está sendo possível o uso de EPR para avaliar a matéria orgânica em diferentes frações granulométricas de solos submetidos a diferentes manejos e rotação de culturas (Bayer, 1996). Contudo para solos com altos teores de íons metálicos, particularmente ferro (III), como é geralmente o caso dos latossolos, poderão existir limitações da espectroscopia de EPR para detectar os radicais livres semiquinona. Isto porque o íon ferro (III) é paramagnético e seu intenso sinal se sobrepõe ao dos grupos semiquinonas. Portanto alternativas para reduzir essa interferência deverão ser pesquisadas.

Referências Bibliográficas

ANDERSON, D.W.; PAUL, E.A. Organo-mineral complexes and their study by radiocarbon dating. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.48, p.298-301, 1984.

CT/10, CNPDIA, dez/96, p.6

ANDRIULO, A.E.; GALANTINI, J.A.; PECORATI, C.; TORIONI, E. *Materia organica del suelo en la región pampeana. I. Un método de fraccionamiento por tamizado. Agrochimica*, Pisa, v.34, n.5-6, p.475-489, 1990.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas de manejo do solo**. Porto Alegre: UFRGS-Faculdade de Agronomia, 1996. 202p. Tese Doutorado.

BRODER, M.W.; WAGNER, G.H. Microbial colonization and decomposition of corn, wheat, and soybean residue. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.52, p.112-117, 1988.

COLNAGO, L.A.; MARTIN-NETO, L.; BISCEGLI, C.I.; NASCIMENTO, O.R.; BONAGAMBA, T.J.; PANEPUCCI, H.; VIEIRA, E.M.; SEIDEL, P.R.; SPOSITO, G.; OPELLA, S.J. Aplicações da ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR). In: CRESTANA, S.; CRUVINEL, P.E.; MASCARENHAS, S.; BISCEGLI, C.I.; MARTIN-NETO, L.; COLNAGO, L.A., ed. **Instrumentação agropecuária: contribuições no limiar do novo século**. Brasília: EMBRAPA-SPI, 1996. Cap.1, p.15-50.

DUXBURY, J.M.; SMITH, M.S.; DORAN, J.M. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: DYNAMICS of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu: University of Hawaii, 1989. Cap.2, p.33-67.

MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A. E.; TRAGHETTA, D.G. Effects of cultivation on the ESR spectra of different soil organic size fractions of a molissol. **Soil Science**, Baltimore, v.157, n.6, p.365-372, 1994.

MARTIN-NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N.R. EPR study of micronutrients-humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. **Soil Science**, Baltimore, v.151, n.5, p.369-376, 1991.

OADES, J.M.; GILLMAN, G.P.; UEHARA, G. Interaction of soil organic matter and variable charge clays. In: DYNAMICS of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu: University of Hawaii, 1989. Cap.3, p.69-95.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978.

SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL, B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, Amsterdam, v.74, p.65-105, 1996.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: J. Wiley, 1982.

CT/10, CNPDIA, dez/96, p.7

STOUT, J.D.; GOH, K.M.; RAFTER, T.A. Chemistry and turnover naturally occurring resistant organic compounds in soil. In: SOIL biochemistry. New York: Marcel Dekker, 1985.

TATE III, R.L. Humic substances: analytical perplexities. **Soil Science**, Baltimore, v.161, n.3, p.144-166, 1996.

THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: DYNAMICS of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu: University of Hawai, 1989. Cap.1, p.5-32.

WIKANDER, G.; NORDEN, B.O. Investigations of paramagnetic species in peat. **Soil Science**, Baltimore, v.145, p.289-297, 1988.