

QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA PELA ESPECTROSCOPIA
DE INFRAVERMELHO DE SOLOS SOB PLANTIOS FLORESTAIS E
PASTOS NO NORTE FLUMINENSE - RJ

JÉSSICA DA GLÓRIA SANT'ANA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

AGOSTO – 2014

QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA PELA ESPECTROSCOPIA
DE INFRAVERMELHO DE SOLOS SOB PLANTIOS FLORESTAIS E
PASTOS NO NORTE FLUMINENSE - RJ

JÉSSICA DA GLÓRIA SANT'ANA

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

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

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO – 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCTA / UENF 006/2015

Sant'Ana, Jéssica da Glória

Qualidade da matéria orgânica pela espectroscopia de infravermelho de solos sob plantios florestais e pastos no Norte Fluminense - RJ / Jéssica da Glória Sant'Ana. – 2014.

42 f. : il.

Orientador: Emanuele Forestieri da Gama-Rodrigues
Dissertação (Mestrado - Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Campos dos Goytacazes, RJ, 2014.

Bibliografia: f. 27 – 32.

1. Leguminosas 2. Grupos funcionais 3. Tratamento com ácido fluorídrico 4. Carbono I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. II. Título.

CDD– 631.4

QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA PELA ESPECTROSCOPIA
DE INFRAVERMELHO DE SOLOS SOB PLANTIOS FLORESTAIS E
PASTOS NO NORTE FLUMINENSE - RJ

JÉSSICA DA GLÓRIA SANT'ANA

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Aprovada em 12 de agosto de 2014

Comissão Examinadora

Prof^a. Patrícia Anjos Bittencourt Barreto (D.Sc., Ciência do Solo) – UESB

Prof^a. Daniela Barros de Oliveira (D.Sc. Química de Produtos Naturais) – UENF

Prof. Antonio Carlos da Gama-Rodrigues (D.Sc., Ciência do Solo) – UENF

Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues (Ph.D., Ciência do Solo) – UENF
(Orientadora)

A Deus autor da minha vida;
Aos meus queridos pais Alvanir Sant'Ana e Luzinete da Glória Sant'Ana
pela educação, pelo carinho e pelo amor;
Ao meu esposo Ramon de Carvalho Ramos pelo companheirismo, pela
compreensão e pelo suporte emocional;
A meus avós, exemplo de superação e força, e especial minha avó
Fidelina Batista da Glória (*in memoriam*);
A toda a minha família, com todo o carinho.

Dedico e ofereço.

AGRADECIMENTOS

A Deus todo poderoso;

A Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal e ao Laboratório de Solos (LSOL), pela oportunidade de realização deste curso;

À equipe do laboratório de Solo, às técnicas Kátia e Vanilda, pelo companheirismo e pela amizade;

À minha orientadora Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues, pela confiança, pelas palavras de incentivo, pelos ensinamentos e pelo carinho;

À Prof^a Deborah Dick pela colaboração nos resultados;

Aos meus colegas de estudos que me acompanharam na caminhada;

A todos, mesmo que não estejam aqui citados que, direta ou indiretamente, contribuíram com a minha formação.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA	4
3.1 Plantio com Leguminosas.....	4
3.2. Matéria Orgânica do Solo.....	5
3.3. Método da Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa (DRIFTS).....	7
4. MATERIAL E MÉTODOS	9
4.1 Desmineralização do solo com solução de HF 10%.....	10
4.2. Caracterização Química do carbono – Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS).....	10
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	12
6. RESUMO E CONCLUSÕES	26
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	27

RESUMO

SANT'ANA, Jéssica da Glória, M.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Agosto de 2014. Título: Qualidade da matéria orgânica pela espectroscopia de infravermelho de solos sob plantios florestais no norte fluminense - rj. Orientadora: Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

O objetivo do trabalho foi estudar a qualidade química do carbono estocado, utilizando a técnica de infravermelho, em solos sob diferentes sistemas florestais e pasto no município de Conceição de Macabú, região Norte-Fluminense-RJ. A área em estudo foi formada por parcelas de plantios de leguminosas (Acácia, Ingá e sabiá), pasto e capoeira. A coleta das amostras de solo foi feita até 60 cm com 3 repetições/parcela. As amostras foram desmineralizadas com o uso de HF 10%. Em seguida, as amostras purificadas foram analisadas por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Foram calculadas as intensidades relativas e o índice de aromaticidade. Os espectros de FTIR das amostras de solo sem tratamento com solução de HF 10% apresentaram as seguintes bandas de absorção e suas respectivas atribuições: bandas em 3.720 cm^{-1} que se refere ao O-H livre; 3.683 cm^{-1} e 3.618 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos de Al-OH da caulinita e as bandas 3.480 e 3.458 cm^{-1} características de estiramentos de Al-OH da gibsitita; Um pico em 1.620 cm^{-1} de C=C ligadas às estruturas aromáticas e ao estiramento C=O de íon carboxílico; 1.533 cm^{-1} que representa a deformação N-H e estiramento C=N de amidas; 1.383 cm^{-1} referente a C-H de grupos alifáticos; 1.101 cm^{-1} atribuída à

ligação de C-O de carboidratos e aos estiramentos C-O de álcool e polissacarídeos; 1.033 cm^{-1} correspondente às vibrações do Si-O, da caulinita e do quartzo. Esse mesmo comportamento foi observado em todas as profundidades. A ausência das bandas referentes aos componentes minerais nas amostras de solo tratadas com HF em todas as profundidades, confirma a eficiência deste tratamento na dissolução dos silicatos do solo. Nestes espectros foram identificadas as seguintes bandas de absorção e suas respectivas atribuições: bandas largas em $3390\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento OH em ligação de hidrogênio; bandas na região de $2923\text{-}2845\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento C-H alifático; banda em $1698\text{ a }1705\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico; $1649\text{-}1613$ atribuída ao estiramento C=C aromático e C=O de grupo carboxílico; banda em torno de 1541 cm^{-1} referente à deformação N-H e ao estiramento C=N; bandas em torno de $1400\text{ a }1380\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento C-H alifático, banda em 1253 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico; picos na região de 1070 cm^{-1} correspondente aos estiramentos C-O de carboidratos e de Si-O. Não foram observadas diferenças relevantes entre as leguminosas no que se refere ao índice de aromaticidade. Com os resultados em profundidade observa-se que com exceção do pasto o índice de aromaticidade foi maior na camada 10-20 cm, o que sugere um aumento do caráter aromático em profundidade. O pré-tratamento com HF foi fundamental na eliminação da fração inorgânica que interfere na identificação dos grupos funcionais relacionados à matéria orgânica do solo. Apenas na camada superficial dos solos houve maior expressão dos grupos funcionais da matéria orgânica. Não houve diferença entre as profundidades no que se refere aos grupos funcionais identificados. As leguminosas florestais, o pasto e a capoeira não apresentaram diferenças nos grupos funcionais identificados pela técnica de infravermelho.

Palavras-chave: Leguminosas, grupos funcionais, tratamento com ácido fluorídrico, carbono.

ABSTRACT

SANT'ANA, Jéssica da Glória, M.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. August, 2014. Title: Quality of organic matter by infrared spectroscopy of soils under forest plantations in northern Rio de Janeiro - RJ. Advisor: Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

The objective was to study the chemical quality of stored carbon, using the infrared technique, in soils under different forest and pasture systems in the municipality of Conceição de Macabu, North Part of Rio de Janeiro State-RJ region. The area under study was made up of legume crops plots (Acacia, Inga and thrush), pasture and capoeira. The collection of soil samples were made up to 60 cm with 3 repetitions / plot. The samples were demineralized using HF 10%. Then, the purified samples were analyzed by infrared spectroscopy with Fourier transform spectroscopy (FTIR). And relative intensities were calculated aromaticity index. The FTIR spectra of untreated soil samples with 10% HF solution had the following absorption bands and their assignments: bands at 3720 cm^{-1} which refers to free OH; 3683 cm^{-1} and 3618 cm^{-1} attributed to the stretching of Al-OH kaolinite and the bands 3480 and 3458 cm^{-1} stretching characteristics of Al-OH of gibbsite; a peak at 1620 cm^{-1} C = C aromatic and connected to the stretching C = O of carboxylic acid ion structures; 1533 cm^{-1} which represents NH deformation and C = N stretching amides; 1383 cm^{-1} refers to aliphatic C-H groups; 1101 cm^{-1} assigned to CO binding carbohydrates and CO stretches of alcohol and polysaccharides; 1033 cm^{-1} corresponding to the vibrations of Si-O, kaolinite and

quartz. This same behavior was observed at all depths. The absence of the bands related to the mineral components in the samples treated with HF at all depths, confirms the efficacy of this treatment on the dissolution of mineral silicates. In these spectra were identified the following absorption bands and their assignments: wide strip in 3390-3250 cm^{-1} assigned to OH stretching in hydrogen bond; bands in the region 2923-2845 cm^{-1} due to the CH stretching aliphatic; band at 1698-1705 cm^{-1} related to C = O stretching of the carboxylic group; 1649-1613 attributed to C = C aromatic stretching and carboxylic group C = O; band around 1541 cm^{-1} strain on the NH and C = N stretching; bands around 1400-1380 cm^{-1} due to the CH stretch, aliphatic band 1253 cm^{-1} assigned to OH and CO stretch deformation of the carboxylic group; peaks in the region of 1070 cm^{-1} corresponding to the CO stretches of carbohydrates and Si-O. No relevant differences were observed between the pulses with regard to the aromaticity index. From the results in depth can be observed that except the pasture aromaticity index was higher in the 10-20 cm layer which suggests an increase in depth of aromatic character. The pretreatment with HF was instrumental in eliminating the inorganic fraction, which interferes with the identification of functional groups related to the organic matter of the soil. Only the surface layer of soil had greater expression of functional groups of organic matter. There was no difference between depths in relation to the identified functional groups. Forest vegetables, pasture and capoeira no differences in functional groups identified by infrared technique.

Keywords: Legumes, functional groups, treatment with hydrofluoric acid, carbon.

1. INTRODUÇÃO

Na região Norte Fluminense, segundo SOS Mata Atlântica/INPE (2009), a cobertura média atual é de 13% da mata original, as atividades agropecuárias, especialmente o plantio da cana-de-açúcar e do café, com uso regular do fogo e mecanização intensiva foram os grandes responsáveis por esta realidade, que teve como consequência, também, a degradação acelerada dos solos da região. Assim, o plantio de leguminosas florestais tem sido uma estratégia para recuperação destes solos, com resultados positivos no que se refere a melhoria da fertilidade do solo, otimização da atividade biológica e aumento no estoque de carbono (Gama-Rodrigues et al., 2008). Outra vantagem na utilização de sistemas florestais com leguminosas é o aumento no teor de matéria orgânica, melhorando as propriedades físicas desse solo (Macedo et al., 2008).

A adição de matéria orgânica ao solo (MOS) acontece naturalmente pela deposição de restos vegetais. As plantas utilizando o sistema de fotossíntese captam o CO₂ atmosférico, fixando-o no tecido vegetal. Mais da metade deste C assimilado é transportado para o solo via desenvolvimento e ciclagem das raízes, exsudados de raízes e deposição de serapilheira, que contribuem para a formação da MOS (Montagnini e Nair, 2004). Este acúmulo de C é essencial para redução das taxas de emissão de CO₂ na atmosfera e para o aumento da qualidade do solo e da água e, conseqüentemente, da sustentabilidade da produção agrícola (Gama-Rodrigues, 2004; Lal et al., 2004). Esse efeito de atenuar a concentração de dióxido de carbono na atmosfera depende do

armazenamento de carbono, preferencialmente na fração estável da matéria orgânica, e está relacionado diretamente ao manejo aplicado, ao tempo em que a mudança do uso da terra ocorreu, à adição à manutenção de resíduos vegetais no solo (Bayer, et al 2004). O tipo de cobertura vegetal, também interfere na qualidade da MOS e esta varia de acordo com as condições de decomposição e biossíntese (Barreto et al.,2008).

O presente estudo faz parte de uma série de trabalhos que vêm sendo desenvolvidos na Fazenda Carrapeta, em Conceição de Macabú, RJ, onde se utilizou o plantio de leguminosas florestais visando à melhoria da qualidade dos solos. Inicialmente, observou-se que o uso das leguminosas: Acácia (*Acacia auriculiformis*), Ingá (*Ingá spp*) e Sabiá (*Mimosa caesalpinifolia*) melhorou a qualidade química, microbiológica e biológica dos solos (Costa et al., 2014; Gama-Rodrigues et al., 2008; Manhães et al. 2013). De forma complementar, Gomes (2014) e Faustino (2014) desenvolveram trabalhos nos mesmos solos, onde o primeiro observou, em média, 142 Mg ha⁻¹ de estoque de carbono até os 100 cm de profundidade. Já o segundo autor, através da análise das frações oxidáveis do carbono, observou que a fração lábil foi a fração de C predominante nestes solos, principalmente nas camadas mais superficiais, e, a contribuição das frações mais recalcitrantes com o aumento da profundidade.

A espectroscopia do infravermelho permite a análise qualitativa de grupos funcionais, tais como O-H, C-H, N-H, C-C, C-O e C-N encontrados por Ceretta et al. (2008) em diferentes frequências de vibrações específicas, ou seja, pode ser encontrado grupo de compostos aromáticos e alifáticos (Stevenson, 1994). Esta técnica possibilita uma melhor compreensão sobre a composição e reatividade da matéria orgânica, e, portanto, permite distinguir as frações recalcitrantes e lábeis presentes. No Brasil, estudos sobre o monitoramento da qualidade do C pelo uso da espectroscopia do infravermelho em solos sob diferentes coberturas vegetais e ao longo do perfil são alvo de interesse, porém, ainda relativamente escassos. Dick et al. (2008) estudaram a qualidade da matéria orgânica de solos em profundidade, pela técnica de espectroscopia de infravermelho, e observaram que o caráter aromático da matéria orgânica não diferiu de modo relevante ao longo do perfil. Potes et. al. (2010), utilizando a mesma técnica avaliaram a composição química da matéria orgânica em solos sob pastagens submetidos à queima. Os autores observaram que a queima da vegetação da pastagem favoreceu a

formação de matéria orgânica lábil. Além disso, Dick et al. (2008) investigando a qualidade da matéria orgânica em solos de altitude do sul do Brasil demonstraram, também com o uso do infravermelho, que houve semelhança no grau de aromaticidade da matéria orgânica entre as diferentes classes de solos estudadas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da qualidade química do carbono orgânico do solo estocado na matéria orgânica, utilizando a técnica do infravermelho, em solos sob plantações de leguminosas florestais e pasto no norte fluminense – RJ.

2.2. Objetivos Específicos

- Identificar os grupos funcionais presentes nas diferentes profundidades da matéria orgânica do solo, sob diferentes sistemas florestais;
- Verificar se houve diferença na qualidade do carbono estocado de acordo com as áreas estudadas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Plantio com Leguminosas

A Floresta Atlântica era o bioma predominante no estado do Rio de Janeiro, na região Norte Fluminense. Dados de SOS Mata Atlântica/INPE (2009) mostram que a cobertura média atual é de 13% da mata original. Segundo Costa, (2004) fica evidente a necessidade de buscar alternativas para recuperar essas áreas degradadas. A preocupação com a exploração agrícola é crescente, uma vez que é a grande responsável pela degradação do solo, principalmente nos países tropicais e que estão em desenvolvimento e que vem cada vez mais se alarmando (Melniczuk, 1999).

As queimadas, entre outros fatores, dificultam a regeneração natural das florestas (Parrotta et al.,1997). Pesquisas atualmente vêm mostrando que o plantio de árvores leguminosas acelera a sucessão natural (Brown & Lugo, 1994).

O reflorestamento com leguminosas arbóreas foi eficaz no mecanismo de sucessão natural em área degradada em Angra dos Reis, RJ segundo Chada et al. (2004). Costa et al. (2004) mostraram em seu trabalho com leguminosas arbóreas em uma área degradada pela remoção de solo, no estado RJ, que o aporte de nutrientes formado por deposição de serapilheira foi capaz de fornecer nutrientes para o solo ajudando as espécies sucessoras a se firmar no sistema. Além disso, mostraram que a espécie vegetal Sabiá (*Mimosa caesalpinifolia*)

apresentou-se como o material mais eficiente para o aporte de nutrientes associado a maior produção de fitomassa.

A implantação de leguminosas nos sistemas de produção é um tipo de manejo adequado do solo, cujo objetivo é um sistema de sucessão de culturas que incluem plantas com alta produção de resíduos vegetais e, ainda, capaz de acumular nutrientes no solo (Carvalho et al, 2010).

Dentro desse estudo de revegetação com leguminosas Franco & Faria, (1997) mostraram que leguminosas arbóreas associadas a bactérias fixadoras de N_2 atmosférico e fungos micorrízicos foi uma técnica eficaz para reabilitação de solos degradados. Costa et al. (2004) dizem que a ciclagem de nutrientes proporcionada por esse tipo de cobertura vegetal favorece a ciclagem de nutrientes, pois parte da planta retorna ao solo (como folhas, galhos e outras partes) e dessa forma devolvendo ao solo parte da biomassa produzida durante seu crescimento. Esse ciclo é importante na reabilitação de áreas degradadas.

3.2. Matéria Orgânica do Solo

O solo é um importante componente do sistema ambiental e é a base de sustentação das coberturas vegetais, sendo composto pelas fases sólida, líquida e gasosa (Colinvaux, 1986). É na fase sólida do solo que a matéria orgânica está presente em vários estágios de decomposição, isso varia de acordo com tipo o de material depositado e o intemperismo, e apesar de estar em menor proporção em relação à massa total do solo, a matéria orgânica exerce importantes funções no mesmo (Reeves, 1997). Essas funções exercem grande influência sobre vários processos físicos, químicos e biológicos do solo (Tan, 1986).

A influência da matéria orgânica sobre os processos físicos do solo está na sua atuação sobre a agregação, e que acaba afetando indiretamente a densidade, porosidade, retenção e infiltração da água no solo (Mendes et al., 2003).

Essa influência da matéria orgânica sobre os processos que ocorrem no solo acaba afetando em sua qualidade. Desde o início dos anos de 90 o meio

científico iniciou uma discussão sobre a qualidade do solo, devido ao aumento da preocupação com a degradação do mesmo (Vezzani & Mielniczuk, 2009).

Autores tais como Pulleman et al., (2000); Carter, (2001) apontam o estudo da matéria orgânica como o indicador ideal para avaliar a qualidade do solo. Isso é baseado nas funções físicas, químicas e biológicas do solo que estão relacionadas diretamente com a matéria orgânica, com isso a matéria orgânica torna-se eficiente em monitorar as transformações da qualidade do solo ao longo do tempo (Shukla et al., 2006).

Além disso, a matéria orgânica do solo (MOS) ajuda a sustentar os diferentes sistemas agrícolas, devido a sua capacidade de manter a fertilidade dos mesmos (Reeves, 1997). Isto está relacionado com o acúmulo de MOS que proporciona aumento a resistência a erosão e lixiviação, retenção de água no solo, aumento na capacidade de troca catiônica, disponibilidade e estoque de nutrientes, no sequestro de carbono atmosférico e aumento na atividade biológica do solo (Vezzani, 2001; Mielniczuk e t al., 2003).

Nessa contexto, a matéria orgânica vem sendo utilizada como um atributo do solo mais fortemente relacionado à sua qualidade, especialmente por ser altamente sensível ao sistema de manejo adotado (Mielniczuk et al., 2003).

Uma outra discussão que relaciona qualidade do solo com a matéria orgânica é a capacidade dos solos de sequestrar CO₂ da atmosfera (Bayer et al., 2000; Mielnicczuk et al., 2003, Lal, 2004).

A matéria orgânica do solo (MOS) constitui o maior reservatório de carbono da superfície terrestre. Mais da metade deste C assimilado é transportado para o solo, pelo desenvolvimento e pela ciclagem das raízes e de seus exsudatos e a própria deposição de serapilheira, que contribuem para a formação da matéria orgânica do solo (Montagnini e Nair, 2004). Quase um terço desse carbono é constituído de formas lábeis com altas taxas de ciclagem (Schimel, 1995).

Este acúmulo de C no solo aumenta a qualidade do mesmo, ajudando na sustentabilidade da produção agrícola, segundo Gama-Rodrigues, A. C. (2004); além de ser importante para redução das taxas de emissão de CO₂. (Lal et al., 2004).

Isso se relaciona com as práticas conservacionistas, as quais conseguem sequestrar esse carbono atmosférico, porém o inverso pode acontecer, práticas

de manejo com impactos negativos no acúmulo desse carbono podem causar a liberação desse CO₂ para a atmosfera.

Baseado nisso, o carbono presente na matéria orgânica do solo é um indicador de qualidade do solo (Reeves, 1997), pois influencia na capacidade produtiva do mesmo, devido à sua propriedade em melhorar os atributos químicos, físicos e biológicos do solo (Moreira e Siqueira, 2006).

3.3. Método da Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Refletância Difusa (DRIFTS)

Russell & Fraser, (1994) afirmam que a espectroscopia de Infravermelho (IV) é uma técnica rápida e muito utilizada em análises de solo, onde cada molécula responde de forma diferente à radiação, o que proporciona diferentes bandas de absorção no infravermelho (IV). Os espectros de IV fornecem informações sobre a natureza química de suas ligações, portanto, é utilizada para identificar grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas, aminas, amidas, estruturas alifáticas e aromáticas, entre outros, os quais podem estar presentes na Matéria Orgânica do Solo (Stevenson, 1994).

A espectroscopia de FTIR trabalha utilizando energia eletromagnética na região do infravermelho, de forma que cada molécula ao receber essa energia reage de maneira diferente, ou seja, os átomos ao absorver a radiação, ficam excitados e emitem um comprimento de onda específico (Stevenson, 1994).

Com isso, as moléculas ao captarem onda eletromagnética, suas ligações respondem como vibrações, que podem ser interpretadas através da correlação com uma tabela específica contendo os valores das vibrações com a presença de bandas características de cada grupo funcional ali representado. Ceretta et al. (2008) mostram as diferenças de frequência e dizem que a região de mais alta frequência (3700 a 2650 cm⁻¹) ocorrem as vibrações dos grupos funcionais O-H, C-H e N-H em (2300 a 2000 cm⁻¹) e que são caracterizados pelas ligações triplas, já as duplas ligações, absorvem energia em (1900 a 1500 cm⁻¹) e a região entre (1300 a 800 cm⁻¹) a dos grupos C-C, C-O e C-N.

Outros trabalhos foram feitos mostrando a utilização da técnica do infravermelho em estudos de qualidade do solo. Silva et al. (2008) afirmam que a matéria orgânica mais resistente à oxidação é composta por grupos carboxilatos e carboxílicos associados a estruturas alifáticas e aromáticas.

Dick et al. (2005) encontraram informações sobre os grupos funcionais que constituem a MOS e possibilitam a avaliação do grau de humificação. Segundo Santana et al. (2011), o aumento do caráter aromático, ou seja, presença de duplas ligações conjugadas é indicativo de maior condensação das moléculas, típico de material orgânico mais humificado e mais estável.

Dick (2008) utilizou a técnica de FTIR para analisar a matéria orgânica de um Latossolo Vermelho nas camadas 0–5, 0–20, 20–40 e 40–60 cm e observou que a aromaticidade aumentou com a profundidade.

A presença de polissacarídeos em frações da matéria orgânica também foi mostrada por Dick et al. 2008, Silva et al. 2008, Potes et al. 2010, utilizando o IV identificaram a banda de 1270 cm^{-1} , região de absorção do estiramento C-O e a deformação O-H do grupo carboxílico.

Dessa forma, a técnica de infravermelho é uma ferramenta utilizada no estudo qualitativo do carbono do solo, isto porque, através desta, é possível monitorar qualitativamente os grupos funcionais identificando a presença ou ausência desses compostos (Ceretta et al. 2008) e entender a interferência da matéria orgânica no solo, e entender esse efeito em profundidade.

4. MATERIAL E MÉTODOS

A área estudada está localizada no município de Conceição de Macabú – RJ, Norte Fluminense, Fazenda Carrapeta, (21° 37' S e 42° 05' W). Pela classificação de Köppen, o clima da região é do tipo Am, quente e úmido. Com temperatura em média de 26 °C e a precipitação média anual é de 1.400 mm, concentrado entre outubro e março e o período seco entre junho e setembro (Gama-Rodrigues *et al.*, 2008). O tipo de solo é Latossolo Vermelho – Amarelo de textura argilo-franco-arenosa apresentando um relevo ondulado com declividade de 35 cm m⁻¹.

A área experimental constituiu-se das seguintes coberturas vegetais em parcelas de 1.500 m² (75 x 20 m): Parcelas 1, 2, 3: plantios puros com 13 anos de idade de *Acacia auriculiformis* (Acácia); *Mimosa caesalpinifolia* (Sabiá) e Ingá spp (Ingá). Todas foram inoculadas com estirpes selecionadas de bactérias fixadoras de N₂ atmosférico e fungos micorrízicos (um combinado de *Gigaspora margarita* e *Glomus clarum* para todas as espécies de leguminosas).

Parcela 4: Um fragmento de Mata Atlântica em sucessão secundária, com espécies em diferentes estádios sucessionais (Capoeira), utilizado como referência, com aproximadamente 50 anos de idade. A capoeira foi escolhida como referência, pois sendo uma floresta nativa, serve como um indicador de variação do uso do solo, em relação aos outros sistemas de cobertura vegetal que foram implantados na área em estudo (Barros & Comerford, 2002).

Parcela 5: Pasto típico da região, não manejado tecnicamente. A capacidade de suporte é relativamente baixa, sendo frequentemente observados sinais de uso do fogo e de erosão laminar, o que evidencia falhas na cobertura vegetal do solo. Esta região representa a vegetação anterior ao plantio das espécies arbóreas, com predomínio de capim-gordura (*Melinis minutiflora*), grama-pernambuco (*Paspalum maritimum*) e sapê (*Imperata rasilensis*).

Para a coleta das amostras de solos, na parte central de cada plantação florestal, foram delimitadas três parcelas (30 x 30 m) uniformes (em termos de homogeneidade do solo, declividade, histórico do uso da terra, densidade das árvores) e separadas entre si por pelo menos 100 m de distância. Em cada parcela, trincheiras (1 x 1 x 1,5 m) foram abertas entre as linhas das árvores. O solo foi coletado em quatro profundidades: 0-10, 10-20, 20-40, 40-60 cm.

4.1. Desmineralização do solo

Para desmineralização das amostras do solo, de acordo com sua profundidade até 60 cm, 10 g de amostra foram tratados com 30 mL de HF 10%. A suspensão foi mecanicamente agitada por 2 h, centrifugada a 3000 rpm por 10 min e em cada extração o sobrenadante foi devidamente descartado. Este procedimento foi repetido oito vezes. Ao final as amostras de solo foram lavadas três vezes com água destilada, e secas em estufa com circulação de ar a 60 °C (Dick, 2008).

4.2. Caracterização química do carbono – Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS)

As amostras que passaram pelo tratamento HF 10% foram analisadas (em duplicatas) por espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Shimadzu FTIR 8300) em pastilhas de KBr (1 mg amostra : 100 mg KBr, 32 scans, resolução de 4 cm⁻¹, intervalo espectral de 4000 a 400 cm⁻¹). Foi calculado o índice de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$) que relaciona a intensidade de absorção em torno de 1630 cm⁻¹ (estiramento de C=C aromático), com aquela em

torno de 2920 cm^{-1} (estiramento de C-H alifático) cm^{-1} (Dick et al., 2008). Esse índice por indicar de forma específica a complexidade dos grupos aromáticos, sugere qual amostra apresenta mais intensamente os grupos aromáticos. A intensidade foi obtida pelo programa do espectrômetro, após estabelecer a linha de base entre 1790 e 1500 cm^{-1} e entre 3000 e 2800 cm^{-1} , respectivamente.

As intensidades relativas servem como um método comparativo entre amostras para verificar se ao longo da profundidade e entre as diferentes coberturas houve diferença na intensidade dos principais grupos funcionais presentes. As intensidades relativas das principais bandas de absorção foram calculadas de acordo com Dick et al (2008), onde, dividindo-se a intensidade corrigida de um dado pico (p.ex, em torno de 2920 , 1710 , 1630 , 1540 , 1380 , 1250 , 1180 e 1070 cm^{-1}) pela soma das intensidades de todos os picos e multiplicando-se por 100%. Os limites (cm^{-1}) para determinação da base para cada pico foram estabelecidos como segue (base1/pico/base2): $1800/1720/1700$; $1560/1540/1490$ e $1190/1070-1030/900$.

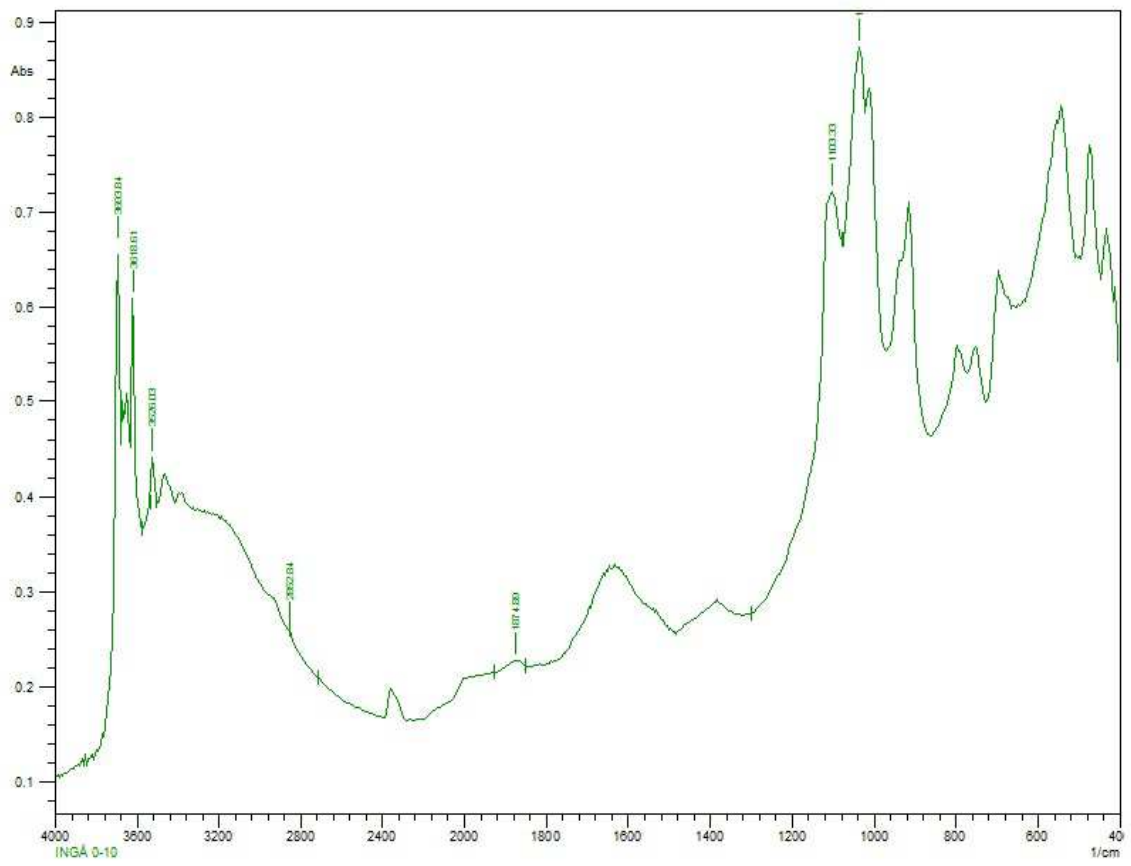
De acordo com as atribuições das bandas de absorção, foi calculado o índice de aromaticidade ($I_{C=C}/I_{C-H}$) das amostras de leguminosas 0-10 cm, que relaciona a intensidade de absorção em torno de 1640 cm^{-1} , atribuída aos grupos aromáticos, com aquela em 2920 cm^{-1} , que representa os grupos alifáticos (Gonçalves et al., 2003).

As comparações do índice de aromaticidade e absorbância relativa foram feitas somente na camada 0-10 cm, pois foi a profundidade que melhor representou os grupos da matéria orgânica.

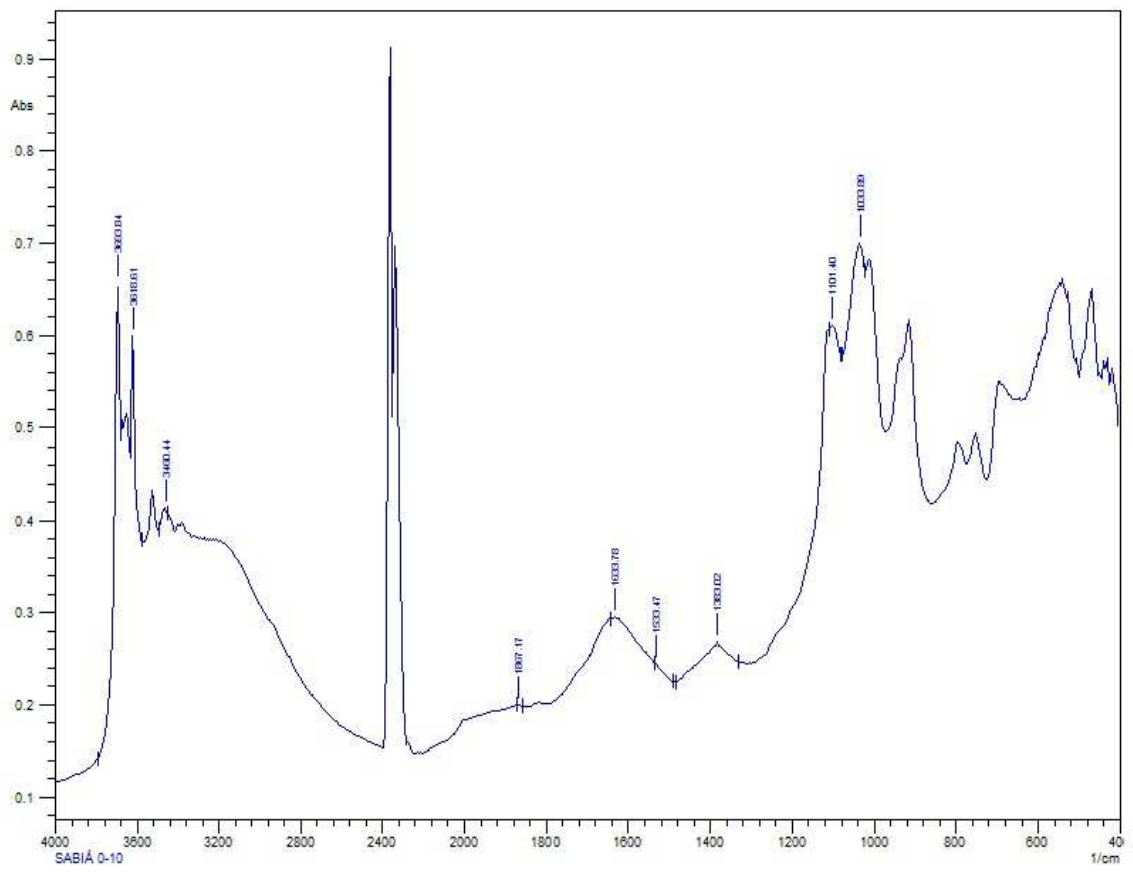
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR das amostras de solo sem tratamento com solução de HF 10%, apresentaram padrão semelhante em todas as coberturas vegetais (Figura 1). Nesses espectros as principais bandas identificadas e suas atribuições foram: bandas em 3.720 cm^{-1} que se refere ao O-H livre; 3.683 cm^{-1} e 3.618 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos de Al-OH da caulinita e as bandas 3.480 e 3.458 cm^{-1} características de estiramentos de Al-OH da gibsitita (Dick et al., 2003; Silva et al., 2008). Um pico em 1.620 cm^{-1} de C=C ligadas às estruturas aromáticas e ao estiramento C=O de íon carboxílico; 1.533 cm^{-1} que representa a deformação N-H e estiramento C=N de amidas (Dick et al., 2008; Potes et al., 2010); 1.383 cm^{-1} referente a C-H de grupos alifáticos; 1.101 cm^{-1} atribuída à ligação de C-O de carboidratos e estiramentos C-O de álcool e polissacarídeos; 1.033 cm^{-1} correspondente às vibrações do Si-O, da caulinita e do quartzo (Dick et al., 2003). Esse mesmo comportamento foi observado em todas as profundidades.

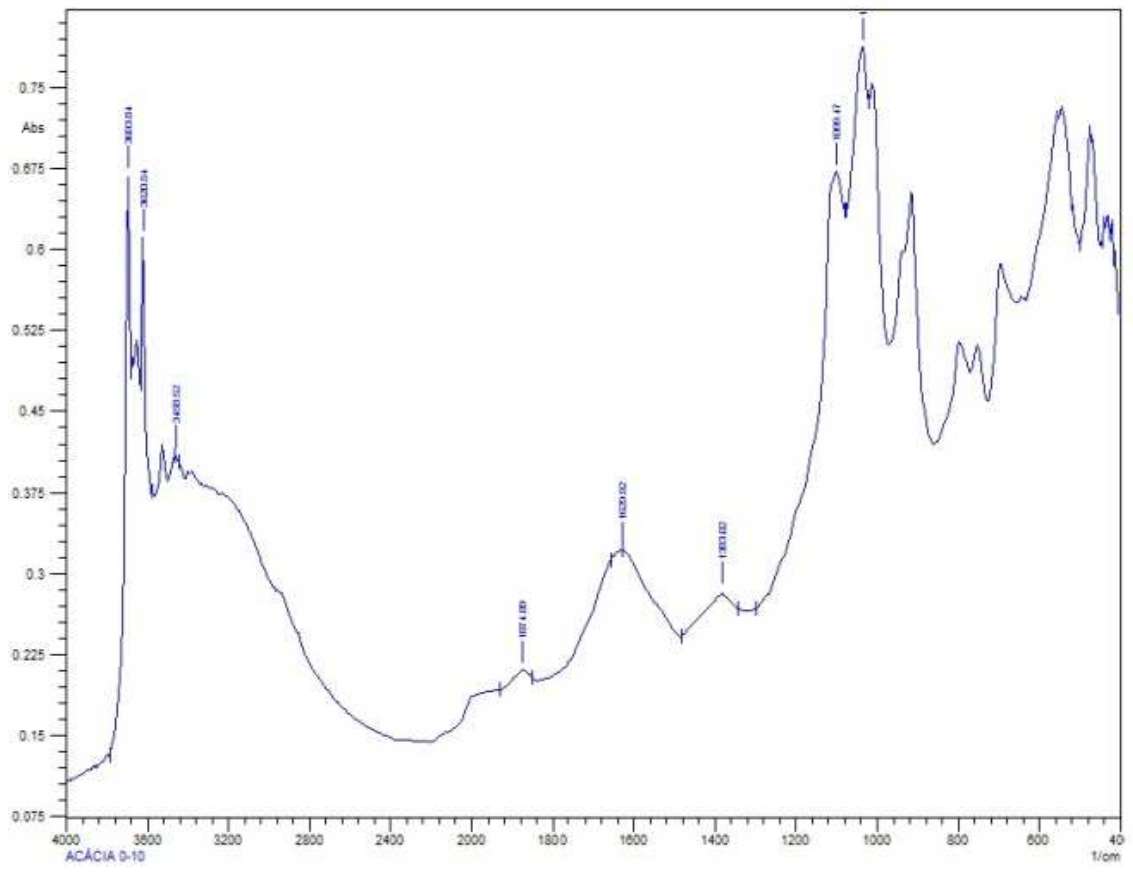
(a)



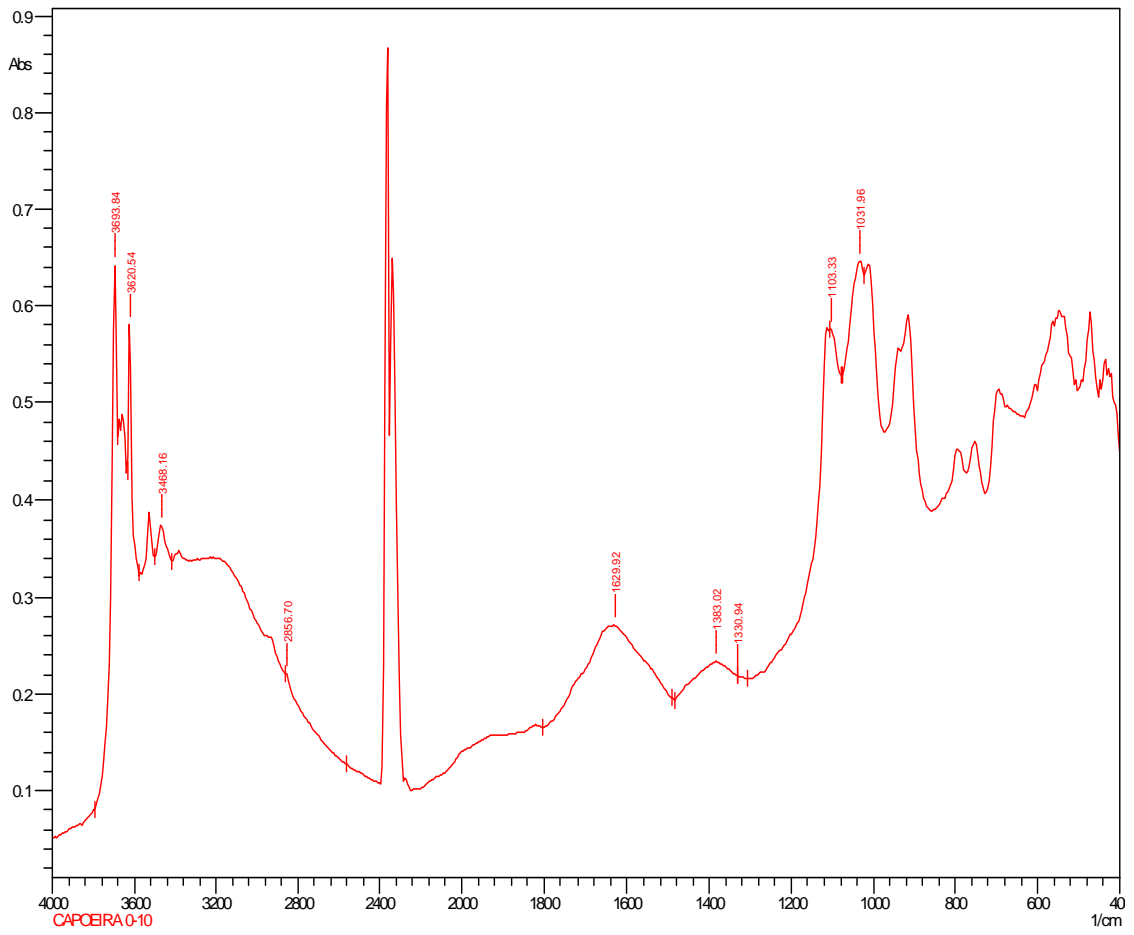
(b)



(c)



(d)



(e)

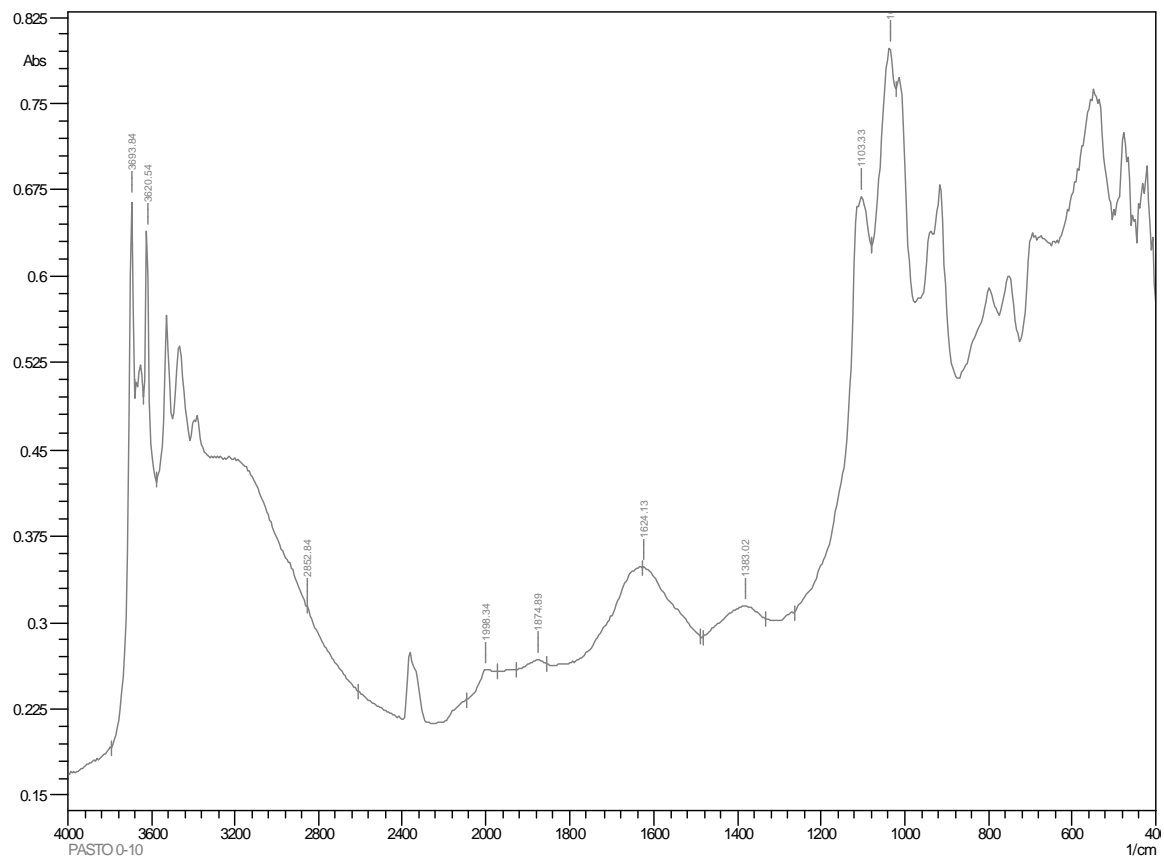


Figura 1. Espectro de FTIR do solo (sem tratamento com HF) na camada de 0-10 cm do solo: a) Ingá, b) Sabiá, c) Acácia, d) Capoeira, e) Pasto

A ausência das bandas referentes aos componentes minerais nas amostras de solo tratadas com HF em todas as profundidades (Figura 2, 3, 4 e 5), confirma a eficiência deste tratamento na dissolução dos silicatos do solo. Segundo Potes et al. (2010) e Silva et al (2008), os baixos teores de C no solo em relação à matriz inorgânica dificultam a observação das características químicas da matéria orgânica do solo por FTIR. Nestes espectros foram identificadas as seguintes bandas de absorção e suas respectivas atribuições da matéria orgânica: bandas largas em $3390-3250\text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento OH em ligação de hidrogênio; bandas na região de $2923-2845\text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento C-H alifático; banda em $1698\text{ a }1705\text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento C=O do grupo carboxílico; $1649-1613\text{ cm}^{-1}$ atribuída ao estiramento C=C aromático e C=O de grupo carboxílico; banda em torno de 1541 cm^{-1} referente à deformação N-H e ao

estiramento C=N; bandas em torno de 1400 a 1380 cm^{-1} devido ao estiramento C-H alifático, banda em 1253 cm^{-1} atribuída ao estiramento C-O e à deformação OH do grupo carboxílico; picos na região de 1070 cm^{-1} correspondente aos estiramentos C-O de carboidratos e de Si-O. Resultados semelhantes foram obtidos por Silva et al. (2008) em amostras de Neossolos Litólicos e Potes et al. (2010) também em Neossolos de altitude.

De acordo com estes espectros pode observar que não houve variação entre as coberturas vegetais e profundidades quanto à presença dos diferentes grupos funcionais da matéria orgânica. É provável que o tempo de implantação destes plantios de leguminosas florestais, assim como de substituição da capoeira pelo pasto não tenha sido suficiente para promover alteração na qualidade do C que possa ser detectada pelos espectros de FTIR.

Faustino (2014) trabalhando nas mesmas áreas e utilizando a técnica de fracionamento do C pelo uso de doses crescentes de H_2SO_4 também não encontrou diferença entre as coberturas vegetais nos níveis de labilidade do C orgânico do solo.

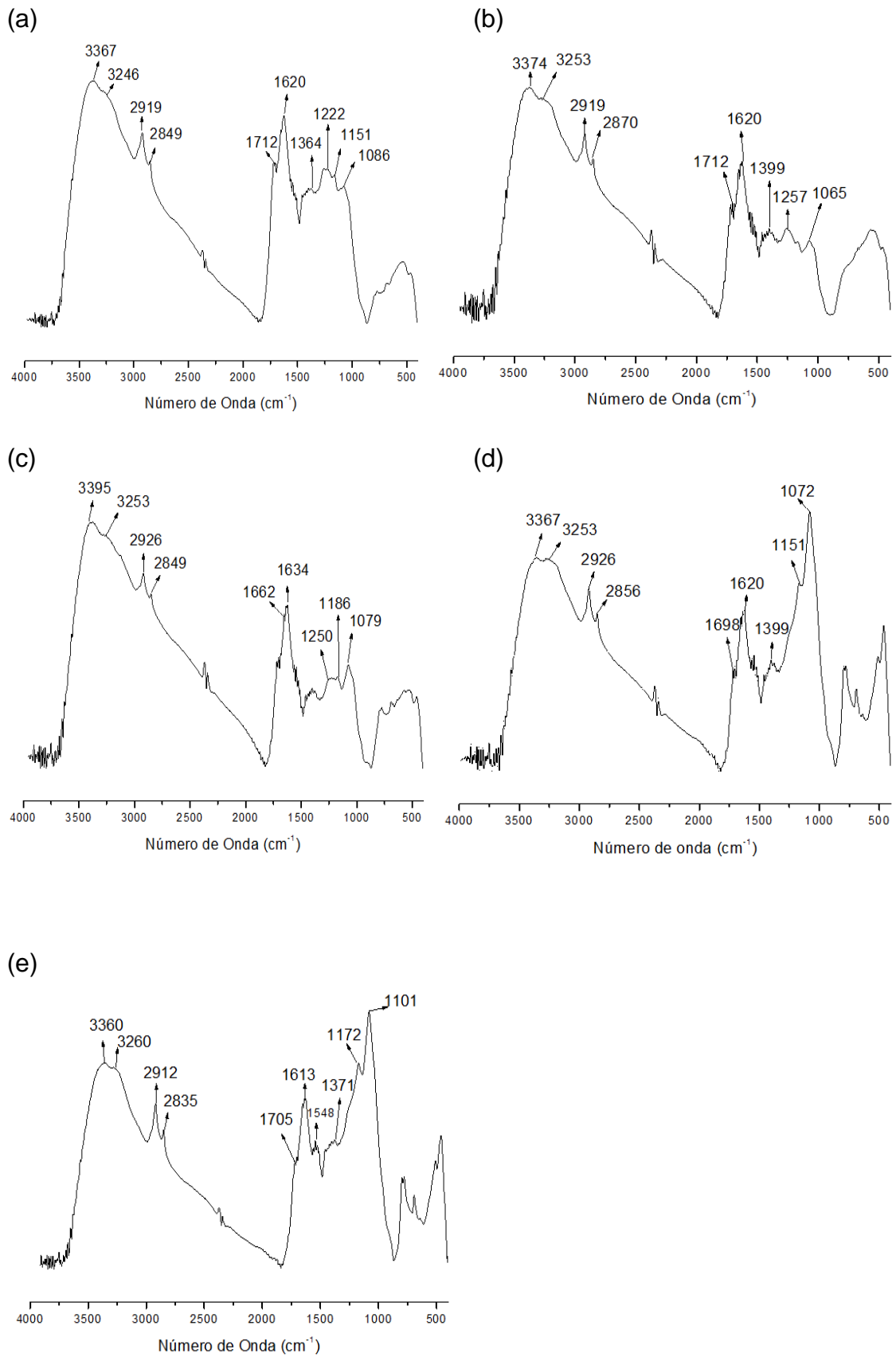


Figura 2. Espectros de FTIR do solo tratado com solução de HF 10% da camada de 0-10 cm: Acácia (a), Ingá (b), Sabiá (c), Pasto (d), Capoeira (e).

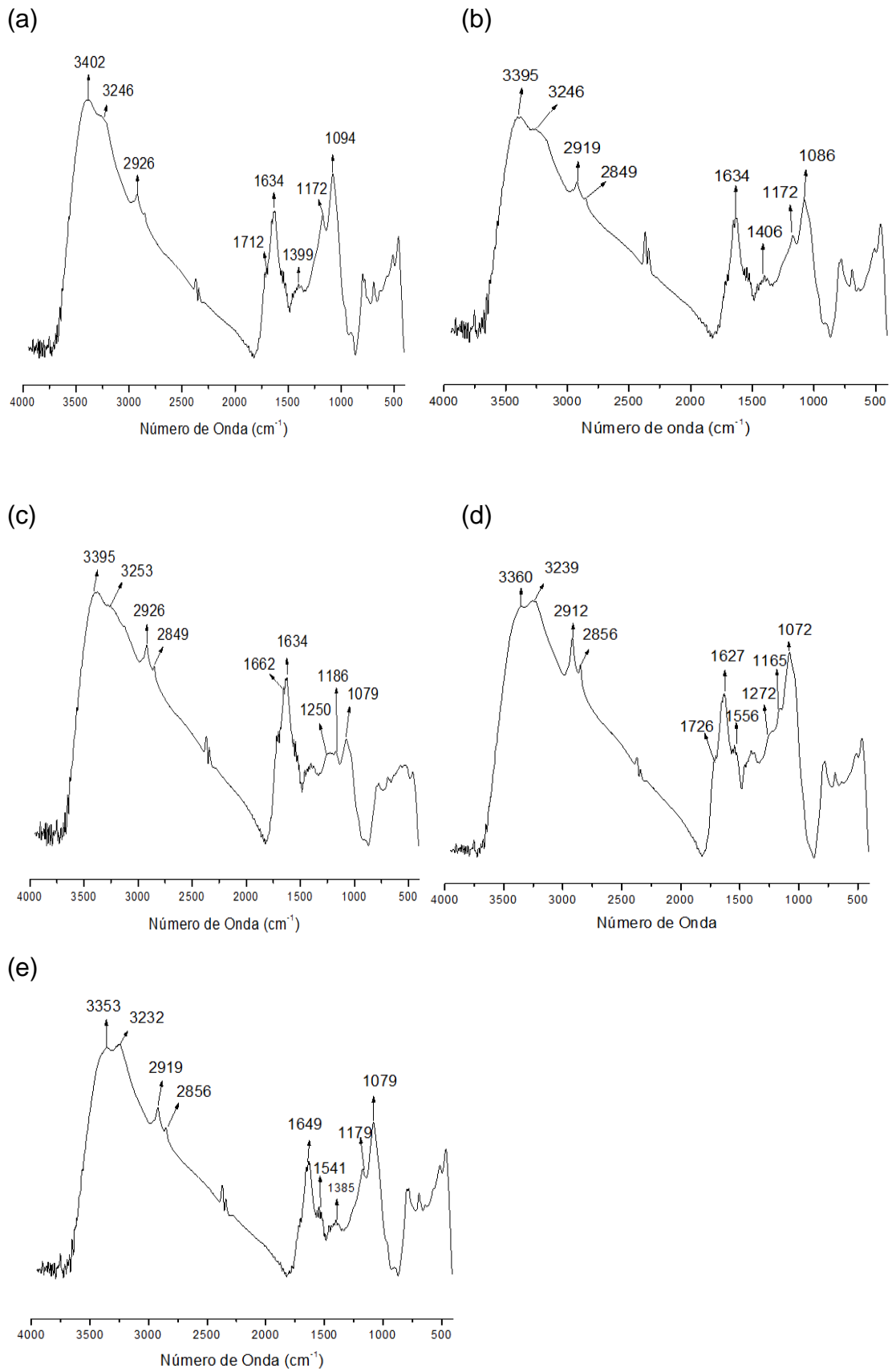


Figura 3. Espectros de FTIR do solo tratado com solução de HF 10% da camada de 10-20 cm: Acácia (a), Ingá (b), Sabiá (c), Pasto (d), Capoeira (e).

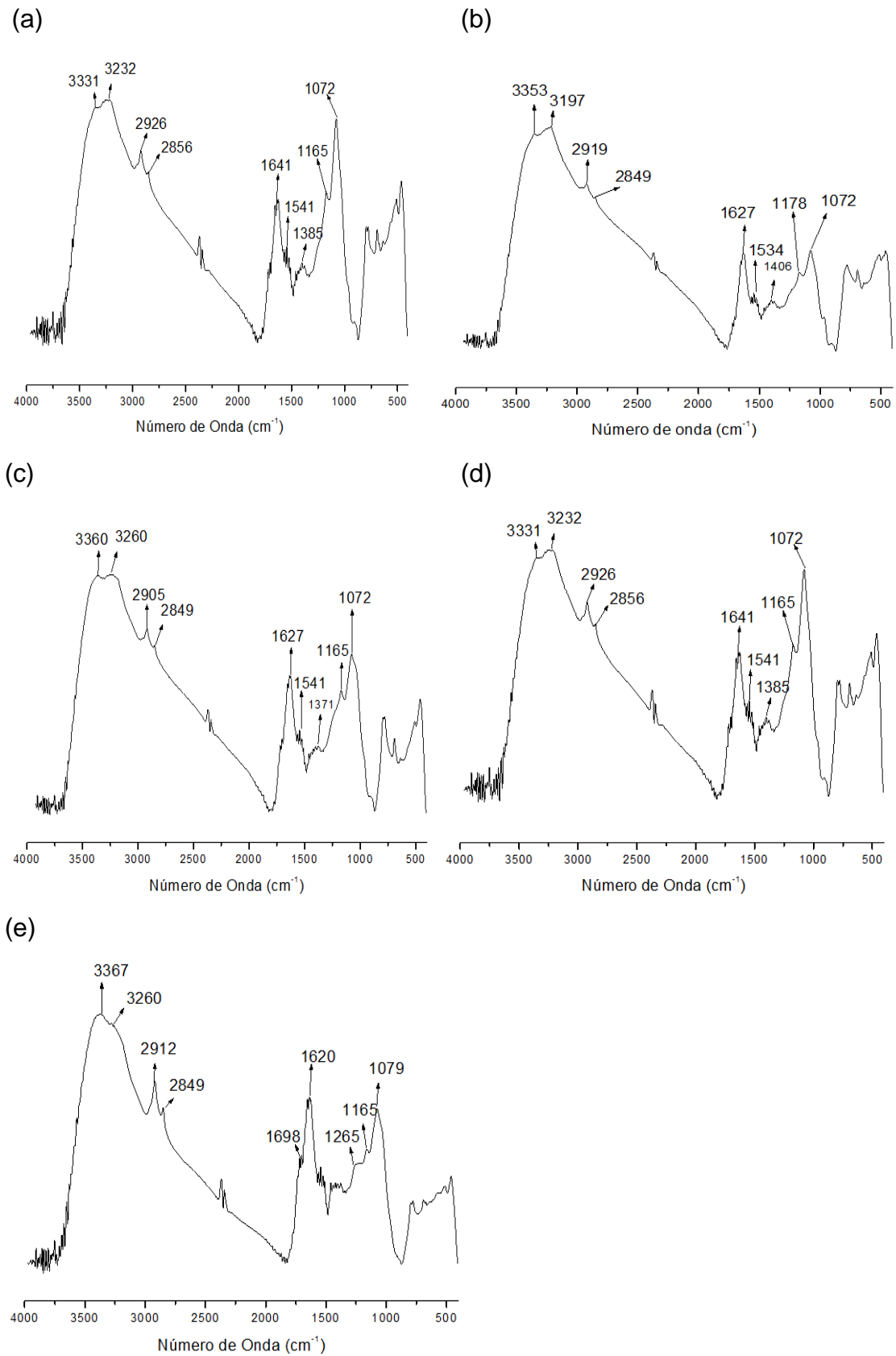


Figura 4. Espectros de FTIR do solo tratado com solução de HF 10% da camada de 20-40 cm: Acácia (a), Ingá (b), Sabiá (c), Pasto (d), Capoeira (e).

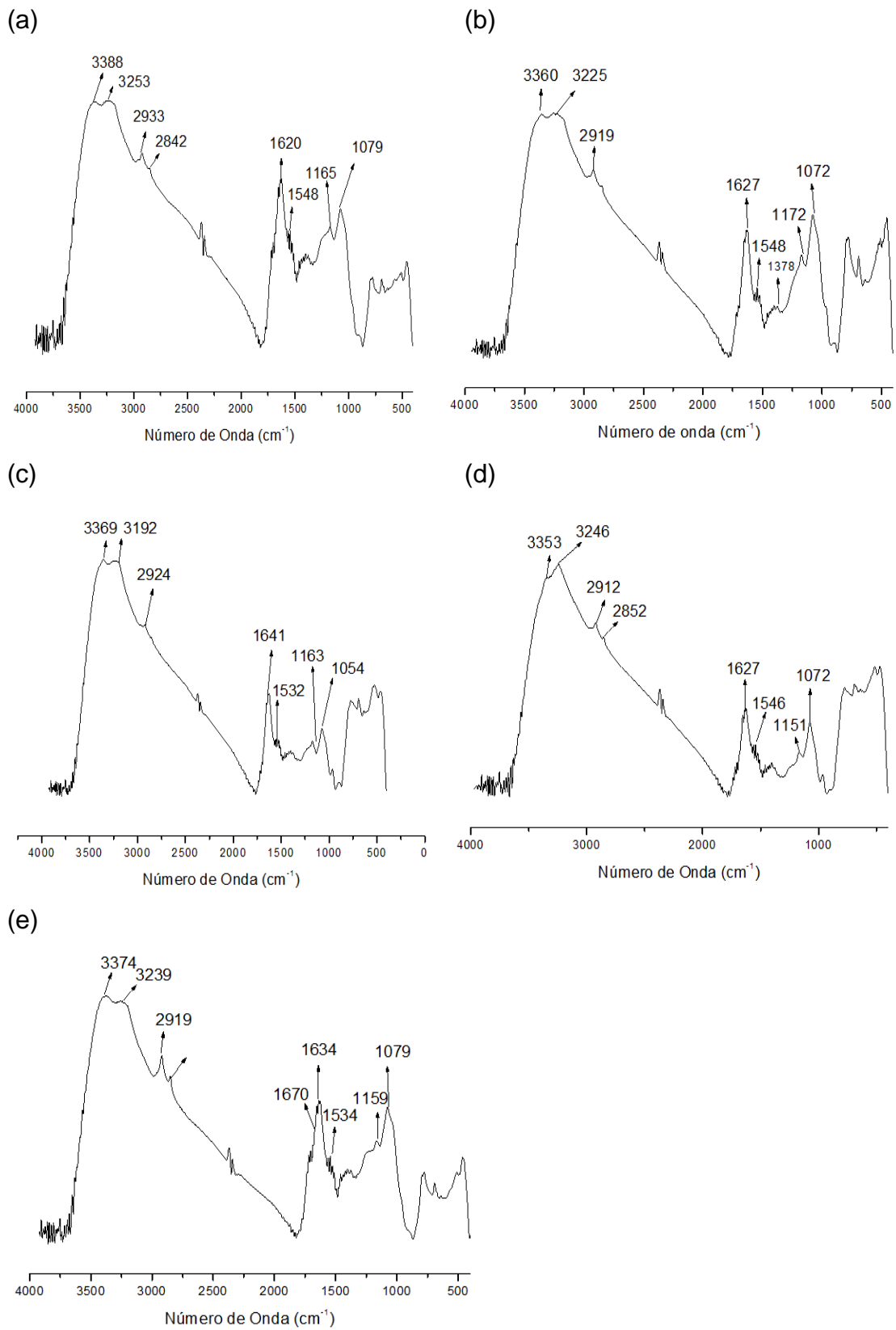


Figura 5. Espectros de FTIR do solo tratado com solução de HF 10% da camada de 40-60 cm: Acácia (a), Ingá (b), Sabiá (c), Pasto (d), Capoeira (e).

Nas amostras de Pasto (0-60 cm) e de Capoeira (0-60 cm) e nas amostras de leguminosas nas profundidades 10-20, 20-40 e 40-60 cm (Figuras 3, 4 e 5, respectivamente), o tratamento com HF 10% não foi eficaz em remover totalmente a fração inorgânica. O fator mais provável limitante para esse resultado é o aumento do teor de areia com a profundidade. Trabalhos como de Gonçalves et al 2003 e Dick et al 2005, mostram que o fato de não ter variado o carbono não afeta o resultado da concentração com HF, o que realmente determina a efetividade do tratamento é o teor de areia, pois a fração areia que é quartzo, não sofre reação relevante por adição HF 10% nesta concentração de ácido. A permanência da fração inorgânica nessas amostras após tratamento com HF 10% é evidenciada pela ocorrência de bandas típicas da fração inorgânica identificada em torno de 1031; 1000 e 920 cm^{-1} . Conforme evidenciado por Potes et al. (2010), grãos de quartzo tamanho areia são resistentes ao ataque com HF 10%. Nessas amostras se observam, porém com menor definição, as bandas da matéria orgânica do solo com ácido fluorídrico (MOS_{HF}), situadas em torno de 3360 e 3250 cm^{-1} , 2920 e 2835 cm^{-1} , 1700 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} e em 1540 cm^{-1} .

As amostras de MOS_{HF} apresentaram comportamento parecido entre si nas camadas inferiores do solo (abaixo de 0-10 cm). As diferenças observadas foram em relação ao grupo nitrogenado (estiramento entre 1590-1517 cm^{-1}): amostras Acácia, Ingá, e Sabiá na profundidade de 10-20 cm e o Pasto e a capoeira na profundidade de 20-40 cm não apresentaram essa banda (Figuras 3.a; 3.b; 3.c; 4.d e 4.e), a outra diferença observada foi o estiramento do grupo de C-O atribuído a polissacarídeos (1170 – 1100 cm^{-1}) que não apareceu na amostra de Sabiá 10-20 cm (Figura 3.c). Por outro lado, a MOS_{HF} das demais coberturas e em todas as profundidades também apresentou esse grupo (Figuras 2; 3.d; 3.e; 4.a; 4.b; 4.c; 5.).

As intensidades relativas e o índice de aromaticidade $I_{\text{C}=\text{C}}/I_{\text{C}-\text{H}}$ foram calculados apenas nas amostras de leguminosas 0-10 cm (Figura 2.a; 2.b; 2.c.). Nas amostras de Pasto e Capoeira e nas camadas mais profundas das leguminosas esses parâmetros não foram calculados devido à interferência da fração inorgânica na região de 1500 a 1000 cm^{-1} .

Quadro 1. Intensidades relativas e índice de aromaticidade (FTIR) da matéria orgânica concentrada das amostras de Acácia 0-20 cm, Sabiá 0-20 cm e de Ingá 0-20 cm.

Amostra	IR ₂₉₂₀	IR ₁₇₂₀	IR ₁₆₂₀	IR ₁₅₄₀	IR ₁₃₈₀	IR ₁₂₅₀	IR ₁₀₇₀	I _{C=C} /I _{C-H}
Acácia 0-10 cm	6	20	24	8	9	16	17	3,8
Acácia 10-20	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	6,6
Sabiá 0-10 cm	5	18	27	13	7	12	18	4,7
Sabiá 10-20	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	4,3
Ingá 0-10 cm	8	21	26	12	8	12	13	3,1
Ingá 10-20	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	5,3
Pasto 0-10	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	3,1
Pasto 10-20	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	2,5
Capoeira 0-10 cm	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	2,6
Capoeira 10-20 m	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	n.d*	3,7

O índice de aromaticidade variou de 3,1 a 5,1 (Quadro 1) e decresceu na ordem Sabiá > Acácia > Ingá. Não consideraram estas diferenças relevantes e, portanto, não consideraram diferenças entre as leguminosas no que se refere à aromaticidade da matéria orgânica.

A comparação dos valores de Intensidade relativa (IR) entre as amostras mostra que a MOS_{HF} de Acácia 0-10 cm e de Ingá 0-10 cm apresentaram, em geral, valores de IR semelhantes (Quadro 1). A exceção ocorre para IR₁₅₄₀ que foi maior para Ingá e Sabiá, com valores bem próximos e de IR₁₀₇₀ que foi maior na Acácia e Sabiá também com valores parecidos (Quadro 1). Esses resultados sugerem que a MOS do Sabiá seria comparativamente mais rica em grupos nitrogenados. Gomes (2014) trabalhando nas mesmas áreas observou que o estoque de N das leguminosas Ingá e Sabiá foi bem próximo (1,50 Mg/ha e 1,58 Mg/ha respectivamente) na profundidade de 0-10 cm⁻¹. Adicionalmente, a MOS_{HF}

de Sabiá $0-10\text{ cm}^{-1}$ difere das demais também por apresentar menor valor para IR_{1720} referente ao grupo carboxílico COOH.

Ao analisar os resultados em profundidade observa-se que com exceção do pasto o índice de aromaticidade foi maior na camada 10-20 cm, o que sugere um aumento do caráter aromático em profundidade. Esse comportamento já foi observado por outros autores (Santana et al., 2012; Potes et al, 2010; Reis, 2012) e foi atribuído a um efeito de diluição na superfície do solo como resultado do aporte de resíduos, bem como à translocação de compostos aromáticos ao longo do perfil. Já na amostra de Pasto o comportamento foi inverso e o enriquecimento em estruturas alifáticas em profundidade pode estar relacionado à alteração de uso do solo, o qual a MOS desse ambiente era submetida à alteração pela queima (Potes et al., 2010).

Foi considerado que a repetição do tratamento com HF na tentativa de se eliminar ainda mais a influência da fração inorgânica destas amostras se faz necessária. Assim, como se trata de dados preliminares nenhuma ideia conclusiva pode ser feita com estes dados.

6. RESUMO E CONCLUSÕES

O pré-tratamento com HF é fundamental na eliminação da fração inorgânica que interfere na identificação dos grupos funcionais relacionados à matéria orgânica do solo.

Na camada superficial dos solos houve maior expressão dos grupos funcionais da matéria orgânica. Porém, não houve diferença entre as profundidades no que se refere aos grupos funcionais identificados.

As leguminosas florestais, o pasto e a capoeira não apresentaram diferenças nos grupos funcionais identificados pela técnica de infravermelho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bayer, C.; Mielniczuk, J. & Martin-Neto, L. Efeito de sistemas de preparo e de cultura na dinâmica da matéria orgânica e na mitigação das emissões de CO₂. R. Bras. Ci. Solo, 24:599-607, 2000.
- Bayer, C.; Martin-neto, L.; Mielniczuk, J E.; Pavinato A. Armazenamento de carbono em frações lábeis da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v.39, n.7, p. 677-683, jul. 2004.
- Barreto, A. C.; Freire, M. B. G. S.; Nacif, P. G. S.; Araújo, Q. R.; Freire, F. J. & Inácio, E. S. B. Fracionamento físico e químico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. R. Bras. Ci. Solo, 32: 1471-1478, 2008.
- Barros, N.F. & Comerford, N.B. Sustentabilidade da produção de florestas plantadas na região tropical. In: Alvarez V., V.H.; Schaefer, C.E.G.R.; Barros, N.F.; Mello, J.W.V. & Costa, L.M., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo,. v.2. p.487-592, 2002.

- Brown, S. & Lugo, A.E. Rehabilitation of tropical lands: a key sustaining development. *Rest. Ecol.*, 2:97-111, 1994.
- Ceretta, C. A.; Bayer, C.; Dick, D. P.; Martin Neto, L; Colnago, L. A. Métodos espectroscópicos. In: Santos, G. A.; Silva L. S.; Canellas, L. P.; Camargo, F. A. O. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2ª Ed. Porto Alegre: Metrópole. p. 201-228, 2008.
- Carter, M.R. Organic matter and sustainability. In: Rees, B.C.; Ball, B.C.; Campbell, C.D. & Watson, C.A., eds. *Sustainable management of soil organic*. Wallingford, CAB International,. p.9-22, 2001.
- Carvalho, J.L.N., Avanzi, J.C., Silva, M. L. N., Mello, C. R. & Cerri, C. E. P. Potencial de Sequestro de Carbono em Diferentes Biomas do Brasil, Revisão de Literatura. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 34:277-289, 2010.
- Chada, S.S; Campelo, E.F.C; Faria, S.M. Sucessão vegetal em uma encosta reflorestada com leguminosas arbóreas em Angra dos Reis, RJ. *Rev. Árvore*, Viçosa, v. 28, n. 6, dez, 2004 .
- Colinvaux, P. *Ecology*. J Wiley & Sons, New York, 1986.
- Costa, G. S.; Franco, A. A.; Damasceno, R. N. & Faria, S. M. Aporte de nutrientes pela serapilheira em uma área degradada e revegetada com leguminosas arbóreas. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, Viçosa , v. 28, n. 5, Oct. 2004 .
- Costa, M.G.; Gama-Rodrigues, A.C., Zaia, F.C., Gama-Rodrigues, E.F. Leguminosas arbóreas para recuperação de áreas degradadas com pastagem em Conceição de Macabu, Rio de Janeiro, Brasil. *Scientia. Forestalis.*, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 101-112, mar. 2014.
- Dick, D. P; Ferranti, E. M. & Santos, J. H. Z. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 27, p. 29-39, 2003.

- Dick, D. P.; Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kögel-Knabner, I.; Simoes, M.L. & Martin-Neto, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, v. 124, p. 319-333, 2005.
- Dick, D. P.; Martinazzo, R.; Dalmolin, R. S. D.; Jacques, A. V. A.; Mielniczuk, J.; Rosa, A. S. Impacto da queima nos atributos químicos do solo, na composição da matéria orgânica e na vegetação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 43, n. 5, p. 633-640, 2008.
- Faustino, L. L. Frações do carbono oxidável em solos sob diferentes leguminosas florestais no norte fluminense. Dissertação de Mestrado (Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro) Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 29p, 2014.
- Franco, A.A & Faria, S.M. The contribution of N₂-fixing tree legumes to land reclamation and sustainability in the tropics. *Soil Biochem.*, 29:897-983, 1997.
- Gama-Rodrigues, A.C. Ciclagem de nutrientes em sistemas agroflorestais na região tropical: funcionalidade e sustentabilidade. In: Müller, M.W.; Gama-Rodrigues, A.C.; Brandão, I.C.S.F.L.; Seródio, M.H.C.F. eds. *Sistemas agroflorestais, tendência da agricultura ecológica nos trópicos: Sustento da vida e sustento de vida*. Ilhéus, SBSAF/CEPLAC/UENF. p.64-84, 2004.
- Gama-Rodrigues, E.F.; Barros, N.F.; Viana, A. P. & Santos, G.A. Alterações na biomassa e na atividade microbiana da serapilheira e do solo, em decorrência da substituição de cobertura florestal nativa por plantações de eucalipto, em diferentes sítios da região Sudeste do Brasil. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:1489-1499, 2008.

- Gomes, D. S.; Estoque de Carbono e Nitrogênio em Solos sob Diferentes Sistemas Florestais e Pasto no Norte Fluminense. Monografia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Dezembro de 2013.
- Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S. D.; Dick, D. P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Koegel-Knabner, I. The effect of 10% HF treatment in the resolution of CPMAS ^{13}C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*, Amsterdam, v. 116, p. 373-392, 2003.
- Lal, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*. v.123, p.1–22, 2004.
- Macedo, M. O.; Resende, A. S.; Garcia, P. C.; Boddey, R. M.; Jantalia, C. P.; Urquiaga, S.; Campello, E. F. C.; Franco, A. A. Changes in soil C And N stocks and nutrient dynamics 13 years after recovery of Degraded land using leguminous nitrogen-fixing trees. *Forest Ecology Management*, v. 255, p.1516–1524, april, 2008.
- Manhães, C. M. C.; Gama-Rodrigues, E. F.; Moço, M. K. S.; Gama-Rodrigues, A. C. Caracterização da fauna do solo e da serapilheira de leguminosas florestais em pastagem na região norte fluminense. *Revista Brasileira de Agroecologia*, v.2, p.1220–1223, outubro, 2007.
- Mendes, I. C.; Souza, L. V.; Resk, D. V. S.; Gomes, A. C. Propriedades biológicas em agregados de um Latossolo Vermelho-Escuro sob plantio convencional e direto no Cerrado. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 27, p. 435-443, 2003.
- Mielniczuk, J. Matéria orgânica e sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. Porto Alegre: Genesis. p.1– 8, 1999.

- Mielniczuk, J.; Bayer, C.; Vezzani, F.; Lovato, T.; Fernandes, F. F.; DEBARBA, L. Manejo de solo e culturas e sua relação com estoques de carbono e nitrogênio do solo. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; Guilherme, L.; G.; Lima, J. M.; Lopes, A. S. S.; Alvarez V., V. H. (Eds.) *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa: SBCS, v. 3. p.209-248, 2003.
- Montagnini, F.; Nair, P.K.R. Carbon sequestration: An underexploited environmental benefit of agroforestry systems. *Agroforestry Systems*, v. 61, p. 281-295, 2004.
- Moreira, F. M. S. & Siqueira, J. O. Microbiologia e bioquímica do solo. Lavras: UFLA. 729p, 2006.
- Parrotta, J.A.; Turnbull, J.W. & Jones, N. Catalyzing native forest regeneration on degraded tropical lands. *For. Ecol. Manag.*, 99:1-7, 1997.
- Potes, M. L.; Dick, D. P.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H. & Rosa, A. S. Matéria orgânica em neossolos de altitude: Influência da queima da pastagem e do tipo de vegetação na sua composição e teor. *R.bras. Ci. Solo*, v. 34, p. 23-32, 2010.
- Pulleman, M.M.; Bouma, J.; van Essen, E.A. & Meijles, E.W. Soil organic matter content as a function of different land use history. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:689-693, 2000.
- Reeves, D. W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil Till. Res.*, v. 43, p. 131-167, 1997.
- Reis, C. E. S. Estoque e qualidade da matéria orgânica e retenção de carbono em perfis de dois latossolos subtropicais sob diferentes manejos. Defesa:18/05/2012. 131 f. Tese Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, faculdade de agronomia, programa de pós-graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS, 2012.

- Russell, J.D. and Fraser, A.R. Infrared methods. Pp.11–67 in: Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall, London,1994.
- Santana, G. S.; Dick, D. P.; Jacques, A. V. A. & Chitarra, G. S. Substâncias húmicas e suas interações com Fe e Al em latossolo subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 35, p. 461-472, 2011.
- Silva, L. B.; Dick, D. P. & Inda Júnior, A. V. Solos subtropicais de altitude: Atributos químicos, teor de matéria orgânica e sua resistência à oxidação química *Ci. Rural*, v. 38, p. 1167-1171, 2008.
- Schimel, D. S. Terrestrial Ecosystems and the Carbon-Cycle. *Global Change Biology*, v. 1, n. 1, p. 77-91, 1995.
- Stevenson, F. J. Humus chemistry; genesis, composition, reactions. New York: Jonh Wiley & Sons, p.496, 1994.
- SOS Mata Atlântica/INPE. *Atlas dos Remanescentes da Mata Atlântica*. Resultado por município período 2005–2008, p.61, 2009.
- Tan, K. H. Infrared spectroscopy. In: TAN, H.K., ed. Soil sampling, preparation and analysis. New York, Marcel Dekker, p. 278-298, 1996.
- Tisdall, J. M.; Oades, I. M. Organic matter and water-stable aggregates in soil. *Journal of Soil Science*. v.33, p.141-163, 1982.
- Vezzani, F.M. Qualidade do sistema solo na produção agrícola. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 184p (Tese de Doutorado) 2001.
- Vezzani, F. M.; Mielniczuk, J. Uma visão sobre qualidade do solo. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, Viçosa , v. 33, n. 4, Aug. 2009 .