

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

DISSERTAÇÃO

**Efeitos nas Frações da Matéria Orgânica do Solo
pela aplicação de N-fertilizante em Cana Crua com
deposição da Palhada**

Shirlei Almeida Assunção

2016



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**EFEITOS NAS FRAÇÕES DA MATÉRIA
ORGÂNICA DO SOLO PELA APLICAÇÃO DE N-
FERTILIZANTE EM CANA CRUA COM
DEPOSIÇÃO DA PALHADA**

SHIRLEI ALMEIDA ASSUNÇÃO

Sob a Orientação da Professora
Lúcia Helena Cunha dos Anjos

e Co-orientação da Pesquisadora
Ana Paula Pessim de Oliveira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2016

633.61
A851e
T

Assunção, Shirlei Almeida, 1986-

Efeitos nas frações da matéria orgânica do solo pela aplicação de N-fertilizante em cana crua com deposição da palhada / Shirlei Almeida Assunção. – 2016. 58 f.: il.

Orientador: Lúcia Helena Cunha dos Anjos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2016.

Bibliografia: f. 47-58.

1. Cana-de-açúcar - Cultivo - Teses. 2. Solos – Teor de compostos orgânicos - Teses. 3. Substâncias húmicas - Teses. 4. Fertilizantes nitrogenados – Teses. 5. Carbono – Teses. 6. Análise espectral – Teses. I. Anjos, Lúcia Helena Cunha dos, 1957- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo. III. Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO**

SHIRLEI ALMEIDA ASSUNÇÃO

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra**, no Curso de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do solo.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 22/02/2016.

Ana Paula Pessim de Oliveira. Dra. UFRRJ

Ademir Fontana. Dr. UFRRJ

Andrés Calderín García. Dr. UFRRJ

DEDICATÓRIA

*A todos que acreditam,
na força do trabalho e na
beleza dos sonhos.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre me permitiu realizar o projeto de vida que escolhi para mim.

A minha mãe, Querubina Alves Moreira e ao meu pai Valdemar Almeida Assunção (*in memoriam*), pelos valores ensinados e por ter me transmitido o valor do trabalho e da honestidade.

Aos meus irmãos (as): Neuza, Zózimo, Iris, Vianeí, Claudete, Gismar, Gislene, Amélia, Adelmo, Adalton, Anderson e Dênis (*in memoriam*), pelo apoio e confiança em mim depositado. E por as vezes acreditar mais em mim, que eu mesma.

Aos meus cunhados (as) e sobrinhos (as) pelo carinho e atenção.

A professora e orientadora Lúcia Helena Cunha dos Anjos, pela consistência na orientação, pelas dúvidas sanadas e pelas opiniões que contribuiu grandemente para melhorar esse trabalho.

A Ana Paula Pessim de Oliveira pela co-orientação e ajuda.

Ao professor Eduardo Lima por fazer com que tudo dê certo nos experimentos junto à destilaria LASA, pelo carinho e exemplo de vida e de profissionalismo.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de Gênese e Classificação de Solos, em especial a Celeste (minha malvada favorita), muito obrigada pela autenticidade, amizade e incansável ajuda, a Sandra pelo carinho, apoio e disponibilidade sempre, a Paula Fernanda pelo carinho e pelos momentos “divã”, ao Sidnei por toda a ajuda desde graduação, ao Júlio, Eduardo, Vanessa Fréo, Alexandre, Vanessa Vital, Anderson, David, Elias, Gilsonley e ao “meu amigo de fé irmão camarada” Rafael Cavassani e a todos os demais pela ajuda, pelas dúvidas sanadas, pelos churrascos e cafés, que ajudavam a aliviar a tensão do dia-a-dia.

Ao meu querido professor e orientador Marcos Gervasio Pereira, que durante esses setes anos me mostrou a grandiosidade da profissão de ser professor, pelo seu exemplo de profissionalismo e dedicação pelo o que faz, por ter sido sempre tão solícito todas as vezes que precisei da sua ajuda e por ter me proporcionado uma das experiências mais incríveis da minha vida, que foi minha viagem para Espanha. Se existissem mais professores Marcos Gervasio por aí, com certeza o Brasil estaria menos carente de educação e de bons profissionais.

As Camilas da minha vida, Camila Almeida e Camila Matos, obrigada por me conceder o privilegio de dividir um lar com vocês, obrigada pela paciência para comigo e muito obrigada por ter cuidado de mim quando eu fiz a cirurgia, eu não teria feito tão bem. Parafraseando Celeste. Os amigos são a família que Deus nos permitiu escolher.

A Iara Lopez e ao Rafael pela ajuda e dúvidas sanadas e ao Denilson Dorzatch pela ajuda com as análises realizadas na UDC. E pelo carinho e atenção.

Ao professor e amigo Nivaldo Shulctz agradeço pela oportunidade de vivenciar a agronomia na sua essência.

Ao Andrés Calderin García por toda ajuda com as análises espectroscópicas, pela paciência e por todo o conhecimentos compartilhado.

Ao Curso de Pós- graduação em Agronomia – Ciência do Solo da UFRRJ, a FAPERJ e CAPES pela concessão das bolsas de estudos.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e pelas valiosas opiniões que contribuíram para melhora desse trabalho.

Aos todos os funcionários do departamento de solos, em especial a Bethi, Adriana, Morais, ao Sr Carlinhos, Maria Helena, Michele, Cris e Marquinhos sempre tão solícitos.

Aos técnicos da UFRRJ da unidade de Campos dos Goitacazes, Geraldinho, Gilson e Sr Carmindo pela ajuda na coleta e na adubação do experimento.

A destilaria LASA por ceder a área para realização do experimento bem como por disponibilizar funcionários para condução do experimento e ajuda nas coletas.

A Embrapa Solos, pela realização de análises.

A linda e encantadora UFRRJ que me proporcionou estudo público, gratuito e de qualidade e além de tudo me ajudou a ser uma pessoa melhor.

A Universidade da Corunha (UDC) em nome do professor Antônio Paz Gonzalez por ter realizado parte das análises desse estudo, pela oportunidade de aprender coisas novas e de reaprender coisas velhas. A Katherine e a Diana pelo carinho e os momentos agradáveis.

Ao servidor Jorge do laboratório de análises espectroscópicas pela ajuda na realização das análises e pela paciência para entender meu “mineirês”.

A todos os colegas do laboratório de Edafologia da UDC: Jose Manuel, Aírto, Irene, Anton e Rosane, em especial a Rosane e também ao seu marido Pablo por toda ajuda e carinho, por não medir esforços para tornar minha estadia mais agradável, e por ter me tratado como uma filha mesmo tendo idade para serem meus irmãos, a vocês dois meus sinceros agradecimentos. Rosane o mundo está carente de pessoas como você!

Em fim a todos que contribuíram para conclusão desse trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

BIOGRAFIA

Shirlei Almeida Assunção filha de Querubina Alves Moreira e Valdemar Almeida Assunção, nasceu em Coluna - MG, no dia 20 de janeiro de 1986. Em 2003 concluiu o ensino médio na Escola Estadual Professora Heroína Torres. Em 2009 ingressou no curso de Engenharia Agrônômica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, concluindo-o em 2013. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq) por 3 anos e bolsista da Fundação AGRISUS por 1 ano junto ao Departamento de Solos. Em março de 2014 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo, na Universidade Federal do Rio de Janeiro, durante o mestrado foi bolsista NOTA 10 da FAPERJ por 12 meses e realizou um estágio de 3 meses na Universidade da Coruña – Espanha.

RESUMO

ASSUNÇÃO, S. A **Efeitos nas frações da matéria orgânica do solo pela aplicação de N-fertilizante em cana crua com deposição da palhada**. 58 f. Dissertação (Mestrado, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

O Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, com área plantada que ultrapassa os nove milhões de hectares. Para obter produtividade economicamente viável da cultura, são utilizadas elevadas doses de fertilizantes nitrogenados. Tais fertilizantes possuem elevados custos econômicos, podem contribuir para emissão de gases do efeito estufa e para poluição de cursos de água, além de influenciarem de forma direta na decomposição da matéria orgânica do solo (MOS). Neste contexto, entender como ocorre a interação entre o nitrogênio e a MOS no cultivo da cana é importante tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Assim sendo o objetivo desse estudo foi avaliar a quantidade e qualidade do carbono do solo em função de diferentes doses de nitrogênio adicionado na forma de sulfato de amônio no agroecossistema cana-de-açúcar crua em Argissolo Amarelo de Tabuleiro Costeiro. O experimento foi instalado em canavial renovado em 2009, em área cedida pela Usina LASA, no município de Linhares – ES, em Argissolo Amarelo de textura arenosa/média, no ambiente de Tabuleiros Costeiros. A variedade da cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) utilizada foi a RB918639. Foram avaliados cinco tratamentos/doses de N-sulfato de amônio quais sejam: 0 (testemunha), 80, 100, 120 e 160 kg ha⁻¹ de N com quatro repetições, estabelecidos segundo delineamento experimental de blocos ao acaso. Cada unidade experimental (parcela) tinha 70 m² (5 linhas com 10 m, espaçadas 1,4 m). As amostras de planta e terra foram coletadas no mês de setembro de 2014, correspondendo à 4^o soca. Os resultados indicaram que as doses de 100 e 120 kg, foram as mais eficientes para acumular o carbono nas frações húmicas, granulométricas, densimétricas e nas frações do carbono oxidável. A dose de 160 kg foi a menos eficiente para acumular o carbono nas frações húmicas, granulométricas, densimétricas e nas frações do carbono oxidável. O nitrogênio total, a abundância natural de ¹³C e ¹⁵N e a produtividade de colmo e palhada não apresentaram diferenças significativas. Na composição elementar dos ácidos húmicos (AH), as quantidades dos elementos químicos foram bem semelhantes entre as doses e coerentes com resultados na literatura para os AH. Para o coeficiente E4/E6 a dose de 160 kg de N foi a que apresentou o menor coeficiente E4/E6. Em relação ao infravermelho com transformação de Fourier verificou-se o predomínio de grupamentos alifáticos, e a análise de componentes principais possibilitou a separação clara do efeito das diferentes doses de N. No RMN ¹³C prevaleceram maiores quantidades de carbonos alifáticos, isto foi confirmado com o índice de alifaticidade das amostras que foram superiores a 80 % para todas as amostras. Verificou-se também através do RMN ¹³C que a testemunha e a dose de 160 kg foram as que apresentaram menores índices de aromaticidade. Portanto, conclui-se que os diferentes fracionamentos bem com as técnicas espectroscópicas foram eficientes para avaliar a influência das diferentes doses de N na decomposição da MOS.

Palavras-chave: Substâncias húmicas. Manejo da cana-de-açúcar. Espectroscopia.

ABSTRACT

ASSUNÇÃO, S. A. **Effects of N fertilizers use on the organic matter fractions in unburned sugarcane with straw deposition.** 2016. 58 p. Dissertation (Master Science in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2016.

Brazil is the biggest sugarcane producer of the world with cultivated area superior to nine millions hectares. To reach economically viable productivity levels it is necessary to make use of high amounts of N fertilizers. These fertilizers are high cost and they also can contribute to emission of greenhouse gases and pollution of watercourses, as well as, to influence directly on the decomposition of the soil organic matter (SOM). In this context to understand how interactions between nitrogen and SOM occurs in sugarcane fields is important from both economic and environmental points of view. Therefore, the objective of this study was to evaluate quantity and quality of soil carbon when different doses of nitrogen are added in the form of ammonium sulphate in a sugarcane raw agro-ecosystem in an ultisol from Coastal Plains. The experiment was conducted in sugarcane fields renovated in 2009 in area of the company LASA alcohol distillery, in Linhares - ES, in an Ultisol with sandy to medium texture, from Coastal Plain environment. The variety of sugarcane (*Saccharum spp.*) used was RB918639. There were evaluated five treatments of N ammonium sulphate doses: 0 (control), 80, 100, 120 and 160 kg of N per ha⁻¹ with four repetitions, established under experimental design of randomized blocks. Each experimental unit (plot) was 70 m² (5 lines with 10 m, spaced by 1.4 m between lines). Samples of plant and soil were collected in September 2013 and 2014, corresponding to 4th and 5th harvest. The results indicated that among the N doses evaluated, the doses of 100 and 120 kg were the most efficient on accumulating carbon on the humic fractions, particle size, densimetric and oxidizable carbon fractions. The dose of 160 kg was the less effective to carbon accumulation on the humic fractions, particle size, densimetric and oxidizable carbon fractions. Total nitrogen, natural abundance of ¹³C and ¹⁵N, stem and straw production were not influenced by N rates, with no differences on any of the seasons. About the elemental composition of humic acids (HA), the quantities of chemicals were very similar between doses and coherent with results in the literature for the HA. In the E4/E6 ratio, the dose of 160 kg of N was the one with the lowest E4/E6 ratio. Regarding the infrared with Fourier transformation it was observed the predominance of aliphatic groups, and the analysis of major components enabled the clear separation of the effects from different N doses. In the ¹³CNMR prevailed larger amounts of aliphatic carbons, it was confirmed with the aliphaticity index of the samples, the results were above 80% for all samples. It was also verified through the ¹³CNMR that the control area and the dose of 160 kg had the lowest aromaticity rates. Therefore, it was concluded that different fractionations of organic matter along with spectroscopic techniques were effective on evaluating the influence of different nitrogen doses to the decomposition of SOM.

Keywords: Humic substances. Sugarcane management. Spectroscopy

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Localização da área de estudo em Linhares, no Espírito Santo. Fonte: Autora.....	15
Figura 2: Média mensal das temperaturas máximas (Tmax) e mínimas (Tmin), pluviometria (Ppt), durante os meses de setembro de 2013 a setembro de 2014. Fonte: Posto Meteorológico da LASA (2015).	16
Figura 3: Cana planta, com detalhe para palhada remanescente da colheita mecanizada, na área experimental da destilaria Lasa em Linhares, ES. Fonte: Ana Paula Pessim de Oliveira.	16
Figura 4: Adubação do experimento na área experimental da destilaria Lasa em Linhares - ES. Fonte: Ana Paula Pessim de Oliveira.....	17
Figura 5: Croqui da área experimental: T1 = Controle absoluto; T2 = 80 kg de N; T3 = 100 kg de N; T4 = 120 kg de N e T5 = 160 kg de N.	18
Figura 6: Separação da cana em folha, ponteiro e colmo (imagem A); para determinação da massa fresca, (imagem B). Fonte: Iara Lopez.....	18
Figura 7: Espectros de UV-visível de ácidos húmicos extraídos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-Sulfato de amônio em cana crua (safra 2014, 5º soca), no município de Linhares-ES.....	36
Figura 8: Espectros de infravermelho IV(FTIR) de ácidos húmicos extraídos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua.	38
Figura 9: Bi-plot obtido a partir da análise de componentes principais das regiões de integração nos espectros de IV (FITR) do ácidos húmicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana.	39
Figura 10: Bi-plot obtido a partir da análise de componentes principais das regiões de integração nos espectros de ¹³ C-RMN de ácidos húmicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana.	41
Figura 11: Bi-plot obtido a partir da análise de componentes principais das regiões de integração nos espectros de ¹³ C-RMN de ácidos húmicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua,no município de Linhares-ES. Alif: alifaticidade; Arom: aromaticidade.	42
Figura 12: Análise de componentes principais (ACP) dos atributos químicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua, no município de Linhares-ES.....	43
Figura 13: Análise de componentes principais (ACP) dos atributos químicos de amostras de solo (5- 10 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana, no município de Linhares-ES.....	44
Figura 14: Análise de componentes principais (ACP) dos atributos químicos de amostras de solo (10-20 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua, no município de Linhares-ES.....	45

INDICE DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização química do solo da área experimental da Destilaria LASA, em Linhares, ES.	19
Tabela 2: Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) no solo em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua manejada com retenção de palha sobre o solo em diferentes profundidades.	25
Tabela 3: Carbono das substâncias húmicas da MOS em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo, em diferentes profundidades.	27
Tabela 4: Frações granulométricas da MOS em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo, em diferentes profundidades.	29
Tabela 5: Carbono da matéria orgânica leve do solo avaliadas em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo, em diferentes profundidades.	30
Tabela 6: Carbono das frações oxidáveis da MOS avaliadas em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo.	31
Tabela 7: Composição elementar dos ácidos húmicos extraídos do solo (0-5 cm) nos diferentes tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua	32
Tabela 8: Abundância natural de ¹³ C do solo em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua manejada com retenção de palhada sobre o solo em diferentes profundidades.	34
Tabela 9: Média de produtividade de massa fresca de colmos e massa seca de palhada (ponteiros e folhas), em função das doses de N-sulfato de amônio em cana de açúcar. ...	35
Tabela 10: Coeficiente E4/E6 de ácidos húmicos extraídos do solo (0-5 cm) nos diferentes tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua no município de Linhares-ES.	37
Tabela 11: Distribuição (%) dos compostos de carbono, índice de alifaticidade e índice de aromaticidade nos AH do solo (0-5 cm) nos diferentes tratamentos com N- sulfato de amônio em cana crua no município de Linhares ES.	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1	Solos de Tabuleiros Costeiros.....	3
2.2	A Lavoura da Cana-de-açúcar	3
2.3	Adubação Nitrogenada em Cana Soca.....	5
2.4	Matéria Orgânica em solos de Tabuleiros Costeiros	6
2.5	Fracionamento da MOS e Composição Elementar do Ácido Húmico	7
2.5.1	Fracionamento químico	7
2.5.2	Fracionamento granulométrico.....	8
2.5.3	Fracionamento densimétrico.....	9
2.5.4	Frações oxidáveis	9
2.5.5	Composição elementar do ácido húmico.....	10
2.5.6	Abundância natural de ^{13}C e ^{15}N	11
2.6	Métodos Espectroscópicos.....	12
2.6.1	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e Coeficiente E4/E612	12
2.6.2	Espectroscopia de absorção infravermelho (FTIR).....	13
2.6.3	Espectroscopia de ressonância magnética (RMN no ^{13}C).....	13
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	15
3.1	Descrição da Área Experimental	15
3.2	Implantação do Experimento e Práticas Agrícolas	16
3.3	Amostragem de Solo e Planta.....	17
3.4	Caracterização Analítica	19
3.4.1	Carbono orgânico total	19
3.4.2	Nitrogênio total.....	19
3.4.3	Fracionamento químico da MOS.....	19
3.4.4	Fracionamento granulométrico da MOS	19
3.4.5	Fracionamento densimétrico da MOS	20
3.4.6	Frações oxidáveis da MOS	20
3.4.7	Extração e purificação do ácido húmico.....	20
3.4.8	Composição elementar do ácido húmico.....	21
3.4.9	Abundância natural de ^{13}C e ^{15}N	21
3.4.10	Produtividade de colmo e palha.....	22
3.5	Análises Espectroscópicas	22
3.5.1	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e coeficiente E4/E622	22
3.5.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV).....	22

3.5.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³ C)	22
3.6	Análises Estatísticas	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total	24
4.2	Fracionamento Químico da MOS	25
4.3	Fracionamento Granulométrico da MOS	28
4.4	Fracionamento Densimétrico da MOS	29
4.5	Frações Oxidáveis da MOS	30
4.6	Composição Elementar do Ácido Húmico	31
4.7	Abundância Natural de ¹³ C e ¹⁵ N	32
4.8	Produtividade da Cana-de-açúcar	34
4.9	Análises Espectroscópicas	35
4.9.1	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e coeficiente E4/E635	
4.9.2	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)	37
4.9.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³ C)	39
4.10	Análise Conjunta dos Resultados das Frações da MOS	42
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47

1 INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca na produção agrícola mundial e dentre as culturas a cana-de-açúcar (*Saccharum ssp.*) assume papel relevante. Essa se adaptou bem as condições climáticas e de solos do Brasil e atualmente o país possui a maior área plantada no mundo e é o maior produtor e exportador mundial de etanol e de açúcar (CONAB, 2015).

A produção de cana no Brasil é importante sob vários aspectos. Do ponto de vista econômico, podemos citar a grande receita gerada pela lavoura para o país; do ponto de vista social, o elevado número de empregos diretos e indiretos gerados e do ponto de vista ambiental destaca-se a redução da emissão de gases de efeito estufa. Esta última é relevante, uma vez que o Brasil possui a maior frota de carro a álcool do mundo e a substituição dos combustíveis fósseis pelo uso do biocombustível, contribui de forma efetiva para minimizar a emissão de monóxido de carbono (CO₂) para atmosfera (Megda et al., 2012).

No entanto, mesmo com os benefícios ambientais gerados pelo uso do biocombustível, a lavoura da cana-de-açúcar, cultivada como monocultura, é objeto de crítica devido as grandes extensões de terras ocupadas e, em algumas regiões, a prática da queimada ainda é utilizada para a sua colheita (Oliveira et al., 2014). Assim sendo é necessário aliar o aumento da produtividade da cultura, com o manejo sustentável, com vistas a diminuir impactos causados aos recursos naturais.

Os restos culturais que são deixados no solo quando da colheita mecanizada (cana crua), promove diversos benefícios para o solo. Entre eles, a diminuição dos processos erosivos, uma vez que a palhada o mantém protegido dos impactos causados pelas gotas de chuva, do excesso de radiação solar bem com da erosão eólica. A palhada aumenta a retenção de água no solo (Oliveira et al., 2015), contribui com a ciclagem de nutrientes que pode resultar em melhoria na fertilidade do solo (Thorburn et al, 2012) e pode manter e até aumentar o teor de carbono orgânico no solo (Vitti et al., 2008; Trivelin et al., 2013).

Todavia para que haja acúmulo de carbono no solo é necessário que este esteja em forma mais estável, para que ocorram poucas transformações evitando assim possíveis perdas. A forma mais estável de carbono no solo é a matéria orgânica humificada, agrupada pelo termo húmus (Stevenson, 1994). O húmus fornece ao solo grande quantidade de grupamentos químicos altamente reativos, que contribuem para aumentar a capacidade de troca catiônica, neutralizar elementos tóxicos como o alumínio e hidrogênio, contribuindo assim para a maior disponibilidade de fósforo (Primo et al., 2011), dentre vários benéficos que podem conduzir ao melhor desenvolvimento das diversas lavouras, proporcionando assim maior produtividade da cana-de-açúcar.

Muitos estudos foram desenvolvidos com o intuito de encontrar uma quantidade de adubação nitrogenada adequada para uma produtividade satisfatória da cana-de-açúcar, sobretudo em sistemas de cultivo sem queima da palhada. Tais como: (Trivelin et al., 2002; Vitti et al, 2007; Franco et al., 2010; Oliveira. 2013 ; Fortes et al., 2013). No entanto na literatura, poucos estudos versam sobre o efeito da adubação nitrogenada sobre as frações da matéria orgânica do solo. Neste contexto a interação da matéria orgânica do solo (MOS) com a adubação nitrogenada é um importante atributo a ser levado em consideração, principalmente nos solos formados no ambiente dos Tabuleiros Costeiros, que são de maneira geral solos intemperizados e com baixa fertilidade natural.

Diante da necessidade de resposta quanto à interação da adubação nitrogenada e as frações da matéria orgânica em sistema cana crua, a hipótese do estudo é que o aumento da dose de adubação nitrogenada no início da adoção do sistema cana crua, com a deposição da

palhada sobre o solo, reduz o desequilíbrio entre imobilização e decomposição da palhada, contribuindo assim para o aumento do teor de carbono nas frações da MOS.

Assim sendo, o objetivo desse estudo foi avaliar a quantidade e qualidade do carbono do solo em função de diferentes doses de N adicionado na forma de sulfato de amônio no agroecossistema da cana-de-açúcar crua em Argissolo Amarelo de Tabuleiro Costeiro, no município de Linhares- ES.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Solos de Tabuleiros Costeiros

O Brasil é um país de dimensões continentais e em seu território são encontrados vários tipos de clima, vegetação, formações rochosas e diversas feições geomorfológicas que vão originar diferentes tipos de solos e ambientes, dentre estes podemos citar os solos de Tabuleiros Costeiros. Os Tabuleiros Costeiros estão localizados ao longo da costa brasileira, abrangendo desde Amapá até o estado do Rio de Janeiro, ocupando área de aproximadamente 8,42 milhões de hectares (Jacomine, 1974; Embrapa, 1994). Os solos nesse ambiente são oriundos de materiais da Formação Barreiras e as principais classes são os Latossolos e Argissolos Amarelos. O material de origem é principalmente de sedimentos pré-intemperizados, que foram influenciados pelas várias mudanças climáticas durante sua pedogênese (Jacomine, 1974; Suguio et al., 1985). A formação desses materiais teve início no período Terciário com a deposição de sedimentos continentais, sob condições climáticas áridas ou semi-áridas, cujo termino se deu no Pleistoceno junto com a transição para clima quente e úmido (Suguio et al., 1985).

Uma característica pedogenética típica de solos oriundos da Formação Barreiras, além da mineralogia dominante caulínica, é a ocorrência do caráter coeso, geralmente nos horizontes de transição AB e BA e na parte superior do horizonte B de vários perfis (Ribeiro, 1991). De acordo com a literatura, essa coesão ocorre tanto em ecossistemas naturais como em áreas de produção, desta forma deve ser entendida como peculiaridade inerente a essas classes de solos e não ligada a forma de manejo. Segundo vários autores (Oliveira et al., 1968; Jacomine, 1974; Aguiar Netto et al., 1988; Ribeiro, 1996) a acomodação de colóides que migram da superfície provoca a obstrução dos macroporos, diminuindo a permeabilidade e aeração, dando origem ao horizonte coeso.

Os solos de Tabuleiros apresentam algumas restrições à produção agrícola, devido as suas propriedades físicas e químicas. Do ponto de vista físico destaca-se o caráter coeso (Ribeiro, 1996), e no tocante as características químicas destacam-se a baixa fertilidade natural em função dos baixos teores de matéria orgânica (Jacomine, 1974; Nascimento, 2001) predomínio de caulinita na fração argila (Anjos, 1985) o aumento da acidez em profundidade, baixa retenção de água e a alta saturação por alumínio (Panoso, 1976; Fonseca et al., 2007).

Na região nordeste os solos de Tabuleiros Costeiros vêm sendo amplamente utilizados para produção agrícola desde o Brasil colônia, com destaque para a produção da cana-de-açúcar (Fonseca et al., 2007). Porém na região de Linhares (ES), os solos de Tabuleiro passaram a ser cultivados com cana-de-açúcar, apenas nas últimas décadas, onde áreas que eram ocupadas por florestas nativas e pastagens cederam lugar ao cultivo de cana (Ceddia et al., 1999), desta maneira torna-se importante o estudo das alterações edáficas causadas pelo cultivo da cana na região (Mendoza et al., 2000; Oliveira et al., 2014). Estratégias de manejo que contribuem com a deposição de matéria orgânica pela preservação da palhada na colheita podem reduzir a degradação dos solos e garantir a sustentabilidade de sistemas de produção agrícola da cana-de-açúcar e de outras culturas nos Tabuleiros Costeiros (Oliveira et al., 2014).

2.2 A Lavoura da Cana-de-açúcar

A história da canavicultura no Brasil se confunde com a própria história do país. A cana-de-açúcar tem sido cultivada desde época do Brasil colônia. As primeiras lavouras foram implantadas no estado de Pernambuco em meados de 1520 (Vargas, 1972). Com o interesse da Coroa portuguesa em ocupar o território brasileiro a cana começou a ser

difundida pelo país. No século XVI a cana chega às planícies do vale do Paraíba do Sul e em 1533 é inaugurado em Pernambuco o primeiro grande engenho do Brasil (Pereira, 1972).

A cana-de-açúcar é considerada uma gramínea semi-perene, devido à possibilidade de várias colheitas ou cortes depois de cada reforma realizada no canavial, apresenta sistema radicular fasciculado e é dependente das condições físicas e químicas dos solos para alcançar altas produtividades (Vitti et al., 2007). A cana tem como centro de origem a Nova Guiné, esta cultura foi uma das primeiras plantas de clima tropical a ser estudadas para adaptação para cultivos em grande escala (Cerri et al., 2011). Porém, essa gramínea se adaptou muito bem as condições climáticas do país e de acordo com dados da CONAB. (2015), o Brasil é o mais produtor mundial da cultura com área plantada superior a 9 milhões de hectares, em que o estado de São Paulo é o maior produtor nacional é detém mais de 50 % da produção, seguido por Goiás e Minas Gerais. O estado do Espírito Santo na safra 2014/2015 produziu média de 3.814 milhões de toneladas de cana-de-açúcar em área plantada de aproximadamente 65 mil hectares, juntamente com Rio de Janeiro e outros estados, o Espírito Santo contribuem com menos de 5% da produção nacional (CONAB, 2015).

Dentre as estratégias de manejo dessa cultura, que também remetem ao período de colonização, destaca-se, ainda hoje, a colheita usando-se o fogo, realizada para facilitar atividades de corte, carregamento e transporte da cana-de-açúcar (Baldotto et al., 2008). No entanto com o passar do tempo e as fortes pressões para diminuir a emissão de gases do efeito estufa e com a preocupação com a qualidade de vida das pessoas que residem no entorno das usinas, o uso do fogo com método despalhador vem sendo abolido gradativamente. Segundo Oliveira et al. (2014) a substituição do sistema de colheita impulsionou pesquisas regionais sobre o impacto da queima, quanto ao meio ambiente e à lavoura de cana-de-açúcar. Visando esclarecer como essas mudanças interferem nos atributos edáficos, na produtividade e qualidade industrial da cana-de-açúcar. O processo de colheita da cana sem queima e mecanizada é importante também do ponto de vista social, em especial os fatores ligados à saúde humana e ao meio ambiente (Baldotto et al., 2008).

Na literatura é possível encontrar várias vantagens e desvantagens geradas pela colheita da cana crua, alguns desses benefícios diz respeito à palhada que fica no solo, com o sistema de crua a quantidade de matéria seca deixada pode variar de 8 a 22 toneladas (Vitti et al., 2008; Thorburn et al., 2012) a palhada que fica retida no solo, quando da colheita mecanizada, influencia os atributos químicos, a mineralização e a humificação da MO, a fixação de P e favorece maior disponibilidade de nutrientes como o P e K (Vitti et al, 2007, Oliveira et al., 2014; Thorburn et al., 2001). Nas propriedades físicas do solo, destacam-se o aumento da estabilidade de agregados e a melhoria da estrutura do solo favorecendo a infiltração e diminuindo o escoamento superficial de água (Ceddia et al., 1999; Vasconcelos et al., 2014).

Do ponto de vista negativo da colheita da cana crua Silva & Garcia. (2009) cita o elevado custo dos implementos agrícolas, menor quantidade de material vegetal adicionada ao solo (Oliveira et al., 2014) e o intenso tráfego de máquinas pesadas pode compactar e desorganizar a estrutura do solo, comprometendo as propriedades físicas e afetando a infiltração e retenção de água no solo (Silva et al., 2012).

Com a crescente preocupação mundial com os impactos causados pela emissão de gases do efeito estufa provenientes da queima de combustível fósseis, tem-se buscado novas fontes de energia limpa, neste contexto a cana-de-açúcar é a cultura mais promissora para produção de biocombustíveis renováveis, como o etanol (Megda. 2013). O etanol é considerado a alternativa mais viável para a substituição dos derivados de petróleo, como gasolina e óleo diesel e atualmente o Brasil possui a maior frota de carro a álcool do mundo (Megda et al., 2012), desta maneira a demanda por matéria prima para produção de etanol é constante.

De acordo com as informações supracitadas, confirma-se a importância econômica e ambiental da produção de cana-de-açúcar no Brasil.

2.3 Adubação Nitrogenada em Cana Soca

Cerca de 70 % do ar atmosférico é composto por nitrogênio na forma de N_2 , sendo, portanto este elemento o mais abundante da atmosfera. No solo a forma predominante de N é orgânica, e, portanto pouco absorvida pelas plantas (Barbosa, 2007).

Em solos localizados em regiões de clima tropical, com baixa fertilidade natural, para uma boa produtividade da cana-de-açúcar é necessário o uso de grandes quantidades de fertilizantes, com destaque para o N que é um dos maiores limitantes a produtividade dessa lavoura no Brasil (Trivelli, 2000; Faroni et al., 2009).

Dentre os elementos essenciais necessários ao crescimento das plantas, o nitrogênio (N) é o que apresenta a maior complexidade, devido sua alta mobilidade e às múltiplas transformações caracterizadas por diversos estados de oxidação no sistema solo-planta-atmosfera (Vitti et al., 2008). Os fertilizantes nitrogenados amplamente utilizados na agricultura são submetidos a uma série de transformações químicas e microbianas, que podem resultar em elevadas perdas (Faroni et al., 2009). Considerando o elevado custo econômico e ambiental dos fertilizantes nitrogenados, é essencial o desenvolvimento de técnicas adequadas de manejo da adubação nitrogenada para o melhor aproveitamento do N pela cultura da cana-de-açúcar (Vitti et al., 2007; Franco et al., 2008).

Não é recomendada a adubação nitrogenada em cana-planta (Vitti, 2003), devido a baixa resposta obtida pela cultura (Segato et al., 2006). Quando a adubação na cana-planta é recomendada, geralmente as quantidades utilizadas são pequenas, em média 30 kg.ha⁻¹ (Sculz et al., 2010). Porém em cana-soca a adubação nitrogenada é necessária para produtividade e longevidade das soqueiras (Vitti et al., 2008), e em relação as quantidades recomendadas há variações, essas variações são de acordo com a cultivar utilizada, com as características dos solos e manejo do solo utilizado (Boddey et al., 2001; Urquiaga et al., 2003).

A quantidade de palhada que permanece no solo quando da colheita mecanizada da cana varia de 10 a 20 ton/ha/ano (Vitti et al., 2011; Oliveira et al., 2015) esse material pode conter em média de 30-80 kg N ha⁻¹ (Fortes et al., 2011; Robertson & Thorburn, 2007) o qual pode estar disponível no solo e contribuir para reduzir o uso de fertilizante nitrogenado mineral (Oliveira, 2013). Porém segundo Trivelin et al. (2013) ainda não é possível responder com exatidão quanto tempo é necessário para que isso ocorra e nem a magnitude desta diminuição.

Robertson & Thorburn, (2007) em estudos com cana-de-açúcar na Austrália, verificaram que a mineralização do N tornou-se gradualmente disponível para a cultura, atingindo o equilíbrio após 40 anos de cultivo, fornecendo cerca de 40 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de N.

Avaliando o efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada, em solos de Tabuleiros Costeiros Sculz et al., (2010) constataram que não foi verificado efeito residual das adubações do ciclo anterior no rendimento de colmos na cana planta. E que a adubação da cana-de-açúcar com vinhaça associada à complementação nitrogenada e a adubação com K_2O do KCl associada à complementação nitrogenada incorporada ao solo proporcionaram os melhores rendimentos de colmos frescos.

Oliveira et al. (2015) analisando o efeito do manejo da palhada sobre a dinâmica do carbono e nitrogênio no cultivo da cana-de-açúcar em Tabuleiros Costeiros, encontrou resultados que corroboram com os de Robertson & Thorburn. (2007) e Trivelin et al. (2013). Os autores verificaram que a palhada remanescente no solo na cana sem queima juntamente

com aplicação de fertilizantes nitrogenados ao longo de sucessivos ciclos. Podem promover em longo prazo efeito residual. Desta maneira as doses de N atualmente aplicadas na cana crua poderão ser reduzidas. Todavia a escala de tempo apropriada para reduzir a aplicação de N pode variar entre as áreas de cultivo da cana.

2.4 Matéria Orgânica em solos de Tabuleiros Costeiros

A MOS se refere a todo material orgânico depositado no solo na forma de resíduos vegetais, fração leve, biomassa microbiana, meso e macrofauna, substâncias orgânicas solúveis, matéria orgânica humificada e não humificada associada ou não à fração mineral (Stevenson, 1994; Primo et al., 2011; Barreto et al., 2014).

Em regiões de clima tropical com elevadas precipitações e altas temperaturas como o ambiente da maioria dos solos formados no Brasil o conteúdo de matéria orgânica é relativamente baixo, uma vez que devido as características citadas a mineralização da MOS ocorre de maneira intensa, impedindo dessa forma o seu acúmulo. O conhecimento a cerca dos fatores que alteram a dinâmica da MOS em solos de clima tropical é necessário, devido a importância da mesma para a produção agrícola nesse ambiente.

Em um sistema agrícola a quantidade de carbono (C) no solo é resultado da taxa de adição de resíduos, da taxa de mineralização e de humificação do material orgânico depositado no solo (Campos et al., 2004). Segundo Feller & Beare. (1997) a dinâmica da MOS é influenciada de forma direta pelo tipo de clima, de solo e gestão e uso da terra. Esses fatores interagem entre si e controlam a qualidade e quantidade do material orgânico no solo. Além dos fatores já citados, outros também podem influenciar na dinâmica da MOS, tais como a seleção de lavouras a serem utilizadas e a adição de fertilizantes químicos e/ou materiais orgânicos (Leite et al., 2003). Segundo Lima et al. (2008) quando ocorre a substituição de sistemas naturais, por culturas anuais (em monocultivo), florestas plantadas e pastagens, geralmente ocorre redução nos estoques da MOS, devido a intensificação do uso agrícola e dos processos erosivos, bem como o aumento da decomposição e redução na quantidade ou qualidade do material orgânico depositado no solo.

A matéria orgânica é um importante indicador da qualidade do solo, pelo fato desta ser o principal agente de cimentação das partículas do solo, além de contribuir para capacidade de troca de cátions, retenção de água, aumento da porosidade do solo, dentre outros benefícios (Martins et al., 2005; Santos et al., 2012; Yang et al., 2012).

Os resíduos orgânicos que são incorporados ao solo, atuam nas propriedades químicas e físicas do mesmo, especialmente nas classes dos Latossolos e Argissolos situados nos Tabuleiros Costeiros (Ceddia et al., 1999, Mendonza et al., 2000; Vasconcelos et al., 2014; Oliveira et al., 2015).

De acordo com Loss et al. (2014) o manejo adequado da MOS contribui de forma efetiva para o aumento da produtividade dos sistemas agrícolas, devido aos benefícios nos atributos edáficos do solo promovidos pela mesma. Outro fator relevante em relação ao manejo da MOS é o potencial para mitigar gases causadores do efeito estufa, através do sequestro de carbono pelos sistemas agrícolas (Olson et al., 2014).

Em solos de Tabuleiros no município de Linhares-ES Mendonza et al. (2000) verificou que a palhada oriunda da cana contribui para o aumento do teor de matéria orgânica no solo. E que o teor de carbono da fração húmica e frações de ácidos fúlvicos e ácidos fúlvicos livres foram maiores nos primeiros 5 cm de solo sob cana crua em relação a cana queimada.

Também em Linhares-ES Pinheiro et al. (2010) avaliando o impacto do fogo nos estoques de carbono e nitrogênio em solos de Tabuleiros verificaram diferença significativa para os estoques de C e N na camada 0-5 cm ,onde o tratamento com manutenção da palhada

apresentou os maiores valores quando comparada com área com queima. Os resultados de Pinheiro et al. (2010) indicaram que a substituição da colheita utilizando fogo pela colheita mecanizada, contribuiu para aumento do estoque de C até 100 cm de profundidade em aproximadamente 1 Mg ha⁻¹ ano⁻¹.

2.5 Fracionamento da MOS e Composição Elementar do Ácido Húmico

O método do fracionamento da matéria orgânica do solo (MOS) está bem consolidado nos estudos que envolvem os sistemas de produção, e de acordo com a literatura as técnicas de fracionamento são eficazes para avaliar as mudanças decorrentes dos diferentes tipos de uso e manejo da terra, permitindo respostas conclusivas e diretas. Dentre as técnicas mais utilizadas nas pesquisas brasileiras podemos citar o fracionamento químico, o fracionamento granulométrico, o fracionamento densimétrico e as frações oxidáveis da MOS.

2.5.1 Fracionamento químico

Os estudos sobre substâncias húmicas são antigos e algumas considerações sobre a sua natureza coloidal, propriedades ácidas, informações de interações com outros atributos do solo e identificação de estruturas químicas dos ácidos húmicos foram enunciadas ainda no século XIX (Primo et al., 2011). Desde então os estudos se intensificaram, porém, ainda hoje muitas perguntas não foram respondidas.

A matéria orgânica do solo (MOS) é dividida em substâncias húmicas (SHs) e não húmicas (Stevenson, 1994). O processo de humificação da MOS está intimamente atrelado aos processos de decomposição e de estabilização do material orgânico e durante esse processo ocorrem transformações, onde o material orgânico antes identificável torna-se amorfo (Merlim et al., 2014). As SHs representam aproximadamente de 70 a 80 % da MOS (Stevenson, 1994) e são divididas em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e humina (HU) (Stevenson, 1982; Stevenson, 1994;).

De acordo com Stevenson. (1994) as substâncias húmicas são uma mistura complexa de compostos orgânicos com natureza principalmente coloidal, apresentando propriedades ligeiramente ácidas e com grande interação com outros componentes do solo. Em função das interações SHs com solo, essas são utilizadas como indicadores da qualidade do mesmo (Kononova, 1982; Stevenson, 1994; Canellas et al., 2003; Canellas & Santos, 2005).

Das frações húmicas os AF e AH são os que mais contribuem com cargas negativas para o solo, uma vez que são formados por grupamentos carboxílicos e fenólicos, e aproximadamente 90% das cargas negativas oriundas das frações húmicas se originam dessas duas frações (Sposito, 1989). A fração humina é a mais estável das três frações húmicas e é intimamente associada à fração mineral do solo, sendo, portanto pouco reativa, quando comparada com as demais frações (Kononova, 1982). A humina é insolúvel em meio ácido e alcalino e é a fração que predomina nos estudos de fracionamento químico em solos de clima tropical (Canellas et al., 2003).

De acordo com a literatura o fracionamento químico da MOS tem-se mostrado eficiente para avaliar os efeitos dos sistemas de manejo do solo bem como a qualidade da MOS. Mendoza et al. (2000), estudando o efeito da palhada de cana-de-açúcar no solo, na mesma área do presente trabalho, verificou que a manutenção da palhada na superfície aumentou os teores de carbono da fração humina e da fração ácidos fúlvicos, corroborando em grande parte com os dados obtidos por Canellas et al. (2003).

Estudando a distribuição das substâncias húmicas em solos dos Tabuleiros Costeiros, sob diferentes coberturas vegetais Fontana et al. (2001), verificou que as substâncias húmicas (AF, AH e H) podem ser utilizadas como parâmetros na avaliação de modificações decorrentes do manejo. De acordo com os resultados, os autores observaram que para as

diferentes classes de solos e coberturas vegetais estudadas na profundidade 0-20 cm, a humina, dentre todas as frações humificadas, foi a presente em maior proporção, sendo significativamente mais elevada nos solo sob mata.

Avaliando o Fracionamento físico e caracterização da matéria orgânica do solo sob diferentes coberturas vegetais em solos de tabuleiros costeiros no município de Linhares – ES Pinheiro. (2007) verificou que na avaliação da distribuição das frações em profundidade onde, independente do manejo de colheita, a fração AF foi maior na camada superficial (0-5 cm) e na camada mais profunda (30-40 cm). Segundo Pinheiro. (2007) isto é normalmente esperado, pois a fração AF é constituída de compostos húmicos de maior solubilidade, sendo esta a principal responsável por mecanismos de transporte de cátions dentro do solo.

2.5.2 Fracionamento granulométrico

É concordância por parte dos pesquisadores, que grande avanços ocorreram com uso da técnica de fracionamento físico da MOS, uma vez que a partir de tal método é possível quantificar e caracterizar onde se encontra o carbono do solo (Cambardella & Elliot.1992; Rosco & Machado. 2002; Conceição et al., 2005).

De acordo com Leite et al. (2003) cada vez mais estudos tem mostrado que o carbono orgânico total (COT) estudado de forma isolada não é um bom indicador para avaliar o sistema de manejo do solo, visto que, é menos sensível a alterações de manejo e uso da terra.

Em função do compartimento onde se encontra as frações da MOS a velocidade de decomposição pode variar, podendo ser menor para o material orgânico que se encontra exposto (desprotegido) no solo e maior se estiver protegido, por exemplo dentro de agregados (Freixo et al., 2002). O carbono no solo pode acumular-se em frações lábeis ou estáveis da MOS, e pode levar a alterações nas propriedades físicas, químicas e biológicas da MOS e ainda influenciar na retenção de carbono atmosférico (Bayer et al., 2004).

O fracionamento granulométrico da matéria orgânica do solo (MOS) é baseado no grau de associação da MOS com a matriz do solo, ou seja, o carbono pode estar livre ou fracamente associado às partículas de solo, sendo chamado de carbono orgânico particulado (COP); ou estar fortemente ligado às partículas minerais, formando complexos organo-minerais (COam) (Conceição et al., 2005). Assim sendo, a utilização de sistemas de manejo que promovam diferentes contribuições de material pode ser identificada por meio do fracionamento físico da MOS. Este pode ser utilizado como ferramenta para avaliar a qualidade do solo, principalmente em um curto período de tempo (Gazolla et al., 2015).

Dentre os métodos de fracionamento físicos existentes, o método proposto por Cambardella & Elliot. (1992) é bastante utilizado no Brasil, e baseia-se na dispersão química das moléculas e posterior separação de acordo com o tamanho das partículas. A partir desta metodologia quantificam-se os teores de carbono orgânico com tamanho equivalente ao da fração areia (partículas com diâmetros superiores a 53 μm), chamado de COP (carbono orgânico particulado), e o carbono orgânico associado às frações silte e argila, que é chamado de COam.

Carmo et al. (2012), em estudo realizado em Latossolo Vermelho-Amarelo sob plantio direto com gramíneas em campo experimental na Universidade de Brasília (UnB), observaram que por meio do fracionamento granulométrico da MOS foi possível verificar que sob plantio direto, o milho em monocultivo ou consorciado com *Brachiaria humidicola* teve aumento nos estoques de carbono orgânico total e nas frações COP e COam, tendo o cerrado nativo como referência.

Avaliando o efeito do manejo da colheita e do sistema de cultivo da cana-de-açúcar, sobre atributos edáficos de um Argissolo Amarelo em Linhares - ES, Lopes. (2014) verificou que o sistema de preparo do solo com cultivo mínimo possibilitou maior manutenção do teor de COT, do carbono das frações húmicas e do COam. Segundo a autora, a partir dos

resultados foi possível inferir que a maior parte do carbono orgânico do solo está associada aos minerais (argila e silte) (COam).

2.5.3 Fracionamento densimétrico

No fracionamento densimétrico a matéria orgânica é dividida em duas frações, a fração leve livre (FLL), que corresponde à primeira entrada de carbono (C) no solo e tem características muito semelhantes à planta que lhe deu origem, sendo considerado um estoque transitório de C devido a rápida taxa de transformação (Roscoe & Buurman, 2003). A outra fração é a fração oclusa ou livre intra-agregado (FLI), a qual devido aos mecanismos de proteção de recalcitrância e oclusão é menos transformada e o tempo de ciclagem é maior quando comparado com a FLL (Freixo et al., 2002). Segundo Bayer et al. (2001) a FLL da MOS é um importante indicador da qualidade do manejo do solo, visto que, como esta fração está exposta no solo, as transformações ocorrem de forma mais intensa, em curto prazo de tempo. De acordo com Roscoe & Machado (2002) as frações FLL e a solo possuem características funcionais e estruturais diferentes, que às vezes não podem ser observadas, quando o C no solo é avaliado pelo seu valor total. Assim sendo o uso do método de fracionamento densimétrico, permite ampliar e detalhar informações a cerca da dinâmica da MOS.

Dentre os métodos para fracionamento densimétrico da MOS, o proposto por Sohi et al. (2001) é o mais utilizado e quantifica a matéria orgânica na FLL e a FLI com base na densidade dessas frações em soluções de densidade conhecida. Normalmente o iodeto de sódio e o politungstato são os mais utilizados como soluções extratoras, devido a baixa toxicidade dos mesmos. A densidade das soluções utilizadas no fracionamento densimétrico varia de 1,0 a 2,4 Mg.m⁻³ (Christensen, 1992).

Avaliando o Fracionamento físico e caracterização da matéria orgânica do solo sob diferentes coberturas vegetais em solos de Tabuleiros Costeiros no município de Linhares – ES Pinheiro (2007) verificou que ao comparar os sistemas de colheita da cana-de-açúcar, a cana crua apresentou estatisticamente maior massa de fração leve livre em comparação a cana queimada na camada superficial (0-5 cm). Após essa profundidade, não foi observada nenhuma diferença estatística entre os sistemas de manejo de corte da cana-de-açúcar. De acordo com a autora o efeito do manejo dos sistemas de corte da cana foi mais pronunciado na camada superficial, onde se pode observar que a queima dos resíduos vegetais contribuiu significativamente na perda desta fração. Nas camadas inferiores, a adição de fração leve livre deve ter sido, provavelmente, através do sistema radicular da cana-de-açúcar.

Em estudos de Frazão et al. (2010) sobre estoques de carbono e nitrogênio e fração leve da matéria orgânica em Neossolo Quartzarênico sob diferentes sistemas agrícolas no, os autores concluíram que as mudanças nos estoques de C e N do solo podem ser avaliadas a partir da fração leve livre da MOS como indicador.

2.5.4 Frações oxidáveis

O método de fracionamento onde a MOS é fracionada de acordo com os níveis de recalcitrância e labilidade do carbono orgânico (CO) foi proposto por Chan et al. (2001), neste método o CO é dividido em quatro frações, quais sejam: F1, F2, F3 e F4; que são separadas por quantidades crescentes de ácido sulfúrico concentrado (3, 6, 9 e 12 mL, respectivamente). As frações F1 e F2 são consideradas as mais lábeis e estão associadas com a disponibilidade de nutrientes e com a formação dos agregados (Blair et al., 1995); as frações F1 e F2 são consideradas as mais lábeis (Loss et al., 2009). Já as frações F3 e F4 são as mais recalcitrantes, possuem estruturas químicas de maior peso molecular e maior estabilidade,

sendo produtos da decomposição e humificação da MOS (Stevenson, 1994; Rangel et al., 2008). Dentre todas a fração F4 é a mais recalcitrante e, por essa razão, é denominada de “componente passivo”, onde no modelo de simulação de Chan et al. (2001) seu tempo de reciclagem pode ser superior a mil anos.

Estudos realizados em diferentes áreas (Loss et al., 2009; Loss et al., 2010; Guareschi et al., 2013; Guareschi & Pereira, 2013; Barreto et al., 2014) concluem que as frações oxidáveis foram eficientes para avaliar alterações na MOS em função de sistemas de manejo do solo.

Estudos realizados por Loss et al. (2014), com frações granulométricas e oxidáveis de matéria orgânica sob diferentes sistemas de uso do solo, no Paraná, o carbono oriundo das frações granulométricas (CO_p e CO_{am}) e oxidáveis (F1, F2, F3 e F4) da MOS permitiu identificar mudanças ocasionadas no solo, com ênfase nas áreas de SSD (sistema de semeadura direta) e SPC (sistema de plantio convencional) em todas as profundidades avaliadas. Ainda segundo os autores, através da relação F1/F4 foi possível inferir que o SPC desfavorece o equilíbrio das frações F1 e F4, enquanto o SSD apresentou valores similares aos das áreas sem interferência antrópica.

Barreto et al. (2011), avaliando a distribuição das frações oxidáveis do carbono orgânico em solos sob sistemas agroflorestais com cacau no sul da Bahia, constataram que os teores de carbono das frações oxidáveis foram maiores nos solos com teores mais elevados de argila e a fração F1 foi o indicador mais sensível para avaliar mudança da qualidade do C orgânico comparada com as demais frações.

Batista et al. (2014), utilizando as frações oxidáveis em estudos com macrofauna edáfica em sistema de integração lavoura-pecuária em Maracaju-MS, concluíram que a compartimentalização da MOS pode ser utilizada para avaliação da qualidade do manejo do solo e que as frações F1 e F2 foram as mais sensíveis na avaliação das frações oxidáveis.

De acordo com os trabalhos acima citados pode-se inferir que o método das frações oxidáveis é eficiente para avaliar sistemas de manejo agrícola em diferentes abordagens na ciência do solo.

2.5.5 Composição elementar do ácido húmico

A análise elementar de compostos orgânicos complexos (C, H, N, O) é do interesse de muitas áreas tais como química ambiental e alimentar, e os métodos térmicos são os mais comuns de análise elementar para avaliar a quantidade de C, H e N. Nesses métodos se decompõe a amostra usando oxidação a temperaturas elevadas seguida de detecção dos produtos formados por condutividade térmica ou por infravermelho não dispersivo (Crespo, 2011).

Uma das ferramentas mais utilizadas para caracterização das SHs é a análise de composição elementar. Embora não permita identificar de forma absoluta a forma molecular de uma estrutura, ela informa sobre a forma composicional geral e estabelece limites quanto à composição molecular possível (Aiken et al., 1985). Através das razões atômicas (O/C, H/C, C/N) oriundas da análise da composição elementar dos ácidos húmicos pode-se obter várias informações (Stevenson, 1994). A partir da relação H/C é possível inferir sobre aromaticidade ou alifaticidade de alguns compostos; elevada razão H/C indica maior alifaticidade, enquanto que baixa relação indica maior aromaticidade (Fontana et al. 2010). Valores da relação O/C também fornecem informações relevantes, onde razão O/C superior a 0,5 indica a presença de maior quantidade de grupos funcionais oxigenados como COOH e carboidratos (Fontana et al., 2010; Crespo, 2011)

Avaliando a qualidade da matéria orgânica de Argissolo, em Seropédica-RJ utilizando diferentes espécies de leguminosas herbáceas perenes, Canellas et al. (2004) verificaram significativa incorporação de C e N dos resíduos orgânicos das leguminosas na fração ácidos

húmicos, conferindo maior grau de condensação; o que foi confirmado pelas análises da composição elementar, espectroscopia de infravermelho e fluorescência.

Em estudos com a caracterização da matéria orgânica humificada do solo em uma cornoquequência no cerrado goiano, Rossi et al. (2016) verificaram que o número de anos de queima da palha de cana açúcar como prática agrícola e manejo da colheita (1, 5, 10 e 20 anos), nas mesmas profundidades, não afetou a composição da fração de ácidos húmicos (AH) da matéria orgânica humificada. No entanto, quando comparados os valores de AH sob manejo de cana-de-açúcar com os de solos sob pastagem, em cada profundidade, a queima da palhada parece contribuir com o aumento de C e O na composição dos AH, principalmente de 5-10 cm e 10-20 cm.

2.5.6 Abundância natural de ^{13}C e ^{15}N

Os processos e transformações que ocorrem na MOS é importante para a canavicultura, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Ao longo do tempo muitas técnicas vêm sendo desenvolvidas para estudar tais processos. Dentre estas, as técnicas isotópicas estão se mostrando as mais eficientes e são amplamente utilizadas (Fernandes et al., 2007). Dentre os isótopos na natureza, os mais conhecidos e estudados são os isótopos estáveis do carbono (C) e do nitrogênio (N). Os isótopos estáveis do carbono são o ^{12}C e o ^{13}C . O ^{12}C é chamado de isótopo leve e representa aproximadamente 98,98 % do total de C na natureza e o ^{13}C (isótopo pesado) contribui com apenas 1,1% do total (Alves et al., 2004).

Os valores de ^{13}C da matéria orgânica nos horizontes superficiais do solo são idênticos aos da vegetação nativa que os originou (Cerri et al., 1985; Balesdent et al., 1987; Fernandes et al., 2007); desta forma através das técnicas isotópicas é possível avaliar modificações que ocorreram com a MOS ao longo do tempo. Como nos estudos da MOS através das técnicas isotópicas por vários pesquisadores (Cerri et al., 1985; Volkoff & Cerri. 1987; Victoria et al., 1992; Liao et al., 2006; Puttock et al., 2012), em geral, avaliando como se deu a substituição da vegetação nativa.

As vias fotossintéticas de assimilação de CO_2 das plantas C3e C4 são utilizadas para estudos do tipo de vegetação que predomina e/ou predominou em determinado ambiente, isto por que estas vias de assimilação são bem discriminadas isotopicamente (Farquhar et al., 1989; Ehleringer et al., 2000). A enzima Ribulose bifosfato carboxilase/oxigenase (Rubisco) é utilizada pelas plantas C3 para assimilação do CO_2 atmosférico e possui um alto km , ou seja, tem pouca afinidade pelo CO_2 . Já as plantas de ciclo fotossintético C4 possuem mecanismo de concentração de CO_2 e utiliza a enzima Fosfoenol piruvato carboxilase (PEP carboxilase), que tem baixo km , portanto alta afinidade com o CO_2 (Magalhães. 1985; Taiz & Zeiger. 2004). A enzima Rubisco, pela sua baixa afinidade pelo CO_2 , discrimina o isótopo ^{13}C em detrimento ao isótopo ^{12}C , desta maneira as plantas C3 acumulam menos ^{13}C , quando comparadas com as plantas C4 (Smith & Epstein. 1971; Magalhães. 1985; Ehleringer et al., 2000).

Segundo Camargo. (2003) para o estudo da razão isotópica $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ da matéria orgânica é necessário fazer uma relação entre o isótopo leve e o pesado do C, em comparação a uma amostra padrão. No caso dos isótopos de C, o padrão de comparação internacionalmente utilizado é o Belemnite Peedee (PDB), um fóssil de rocha calcária oriunda da formação PeeDee (Lajtha & Marshall. 1994), encontrada nos EUA no estado da Carolina do Sul. Essa rocha tem uma relação molar de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de valor 0,01124 que é chamado coeficiente (R) e a partir dos desvios em relação ao padrão PDB são obtidas as unidades δ (delta). Como a composição isotópica das plantas é muito menor que o padrão PDB os valores de δ são sempre negativos e são expressos em partes por mil (‰) (O'Leary. 1981).

A partir do conhecimento prévio da composição isotópica do solo sob vegetação nativa e sob uma dada lavoura ou cobertura vegetal pode-se verificar a quantidade de C

derivado de plantas C3 e C4 (Sisti et al., 2003). De acordo com Smith & Epstein. (1971), os valores aproximados de $\delta^{13}\text{C}$ das plantas C3 e C4 são de -27% e -12%, respectivamente. Estes valores podem variar de acordo com o tipo de floresta, do clima da região e da planta C4. Balbinot. (2009), em estudos com $\delta^{13}\text{C}$ no solo e vegetação de estágios sucessionais de floresta no Paraná, encontraram valores $\delta^{13}\text{C}$ da área de floresta que variavam de -28% a -26,5%. Pinheiro et al. (2010), avaliando o estoque de C e N sob diferentes forma de colheita da cana em Linhares no ES, encontrou valores semelhantes, que oscilavam de -27,35% a -26,65%. No caso da cana-de-açúcar o valor de referência do $\delta^{13}\text{C}$ é -13 (Smith & Epstein. 1971).

Quanto à distribuição do carbono orgânico do solo, o padrão normal é que ocorra diminuição dos teores em profundidade, exceção quando ocorre ação antrópica ou quando essa distribuição é modificada pelo processo de formação, como nos Espodossolos. Para o $\delta^{13}\text{C}$ esse padrão se mantém, ou seja, à medida que aumenta a profundidade, ocorre redução dos valores de $\delta^{13}\text{C}$, esse padrão foi encontrado em vários estudos (Ehleringer et al., 2000; Ometto et al, 2006) a redução do $\delta^{13}\text{C}$ em profundidade pode ser atribuído ao fracionamento da matéria orgânica que ocorre ao longo do perfil do solo (Martinelli et al., 1999; Mello et al., 2003).

De todos os gases na atmosfera terrestre o nitrogênio é o de maior representatividade, aproximadamente 78 %, do ar atmosférico é composto de N. Assim como o carbono o N também possui isótopos estáveis, o ^{15}N (isótopo leve) e o ^{14}N (isótopo pesado). As concentrações de ^{15}N na natureza são muito baixas quando comparadas com o ^{14}N , aproximadamente 99,63% corresponde ao ^{14}N e apenas 0,3663 % ao ^{15}N (Oliveira. 2012). O padrão utilizado para quantificar o isótopo ^{15}N é o N_2 atmosférico (Laytha & Marshall. 1994).

Nas fontes naturais os valores de ^{15}N variam de -20 a +20 ‰, e quando se compara os tecidos de plantas com o material orgânico no solo, este tende a ser mais rico em ^{15}N , indicando assim que durante o processo de decomposição desse material ocorre discriminação por parte das bactérias decompositoras (Nardoto. 2005).

Assim como ocorre o enriquecimento de $\delta^{13}\text{C}$ em profundidade, o ^{15}N também segue esse padrão, ou seja, na medida em que aumenta a profundidade do solo os valores de ^{15}N tendem a aumentar. De acordo com Martinelli et al. (1999) o aumento de N^{15} no solo pode variar de 1,1 a 4,2 % em florestas tropicais e de 2,7 a 9,2 % em florestas temperadas. Esse aumento do ^{15}N em profundidade pode ser função da diluição isotópica que ocorre entre a camada de serapilheira e o solo. Todavia, nos valores de ^{15}N em solos sob cultivo agrícola, a dinâmica pode ser diferenciada, uma vez que é influenciado por vários fatores, tais como quantidade e qualidade da matéria orgânica, grau de humificação da matéria orgânica e fonte de N (Picollo et al., 1996).

2.6 Métodos Espectroscópicos

2.6.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) e Coeficiente E4/E6

A espectroscopia na região do Ultravioleta (200-400nm) e do Visível (400-800nm) é uma técnica que permite identificar as transições energéticas que ocorrem quando os átomos ou moléculas passam de um estado de baixa energia (estado basal) para um estado de alta energia (estado excitado) (Chen et al., 1977). Segundo Mendonça et al. (2004) a técnica de espectroscopia de UV-Visível (UV-VIS) permite fornecer informações úteis a respeito da composição e origem das substâncias húmicas.

Através da espectroscopia de UV-Visível (UV-VIS) é possível calcular a relação E4/E6 (razão entre as absorbâncias a 465 e a 665 nm), sendo comum o uso dessa relação em estudos sobre a matéria orgânica do solo (Chen et al., 1977).

Segundo Stevenson. (1982) a relação E4/E6 diminui com o aumento do peso molecular e com a quantidade de estruturas aromáticas. Kononova. (1982) ressalta a

importância da relação E4/E6 como indicador do grau de condensação dos núcleos aromáticos das substâncias húmicas ou grau de humificação. Segundo o autor, altos valores dessa relação indicam menor grau de humificação, enquanto que baixos valores indicam a predominância de compostos com cadeias aromáticas e, como consequência, maior grau de humificação da MOS.

2.6.2 Espectroscopia de absorção infravermelho (FTIR)

O método de espectrometria de absorção infravermelho (IV) aplica comprimento de onda na região do infravermelho de um espectro eletromagnético. Assim como as demais técnicas espectroscópicas pode ser útil para identificar a composição química de uma amostra (Mathers. 2004). Essa técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas de uma substância possuem frequência de vibrações específicas que correspondem aos níveis energéticos de cada molécula (Shirshova et al., 2006). Estas frequências são influenciadas pela energia potencial de cada molécula, pela geometria molecular, pela massa atômica da substância e possivelmente pela energia de vibração das moléculas (Giovanella et al., 2010).

Com a utilização do IV para caracterização da MOS é possível obter informações sobre a reatividade, o arranjo estrutural dos grupamentos funcionais, em especial dos grupamentos oxigenados; também é possível observar as transformações químicas e ainda avaliar a ausência ou presença de substâncias inorgânicas (Stevenson, 1994). O aperfeiçoamento do IV com o desenvolvimento da técnica não dispersiva de transformação de Fourier de Infravermelhos (FTIR) possibilitou melhoria nos resultados dos espectros de transmissão. O FTIR permite maior sensibilidade na análise, bem como melhora a obtenção de espectros de alta resolução com baixa relação sinal/ruído, facilitando a interpretação dos resultados (White & Roth, 1986; Davis et al., 1999).

Avaliando os atributos químicos e teor de matéria orgânica e sua resistência a oxidação em solos de altitude usando espectroscopia IV, Silva et al. (2008) verificaram que a matéria orgânica resistente á oxidação é aquela cujos grupamentos funcionais são compostos, na sua maioria, por grupos carboxilatos e carboxílicos associados a estruturas alifáticas e aromáticas. De acordo com Santana et al. (2011) a presença de duplas ligações conjugadas caracteriza um aumento no caráter aromático, indicando maior condensação das moléculas e portanto um material orgânico mais estável e humificado.

2.6.3 Espectroscopia de ressonância magnética (RMN no ¹³C)

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é um método espectral baseado nas propriedades magnéticas dos núcleos de determinados elementos químicos, como hidrogênio, carbono, nitrogênio, fósforo, boro, flúor, dentre outros (Mathers et al., 2000). Quando uma determinada amostra é submetida à excitação, por meio de um pulso de radiofrequência, esta amostra produz um sinal, que quando devidamente processado gera um espectro de RMN (Chilon et al., 2009). Características desses sinais como posição e intensidade, concomitante com a análise detalhada da estrutura fina dessas moléculas, geram informações sobre os tipos de átomos nas amostras e também sua distribuição espacial (Mathers et al., 2004). O que permite o estudo minucioso da estrutura eletrônica das amostras e, através das medidas dos desvios químicos de cada núcleo e da constante de acoplamento dos mesmos, é possível verificar o número de núcleos vizinhos que interagem uns com os outros (Mathers et al., 2000).

O RMN permite diferenciar os núcleos de cada átomo em seus ambientes químicos, indicando a composição química do carbono presente na amostra; isto é possível uma vez que os átomos de carbono nas estruturas químicas da matéria orgânica são diferenciados entre si, com base nos valores de energia de suas ligações químicas (Mathers, 2004).

A partir da identificação dos tipos de carbono contidos na matéria orgânica é possível conhecer a susceptibilidade desse carbono à decomposição microbiana em função dos níveis de recalcitrância dos mesmos (Baldock & Preston, 1992). A caracterização e identificação do carbono é realizada a partir dos grupos funcionais alifáticos, aromáticos e carboxílicos em suas respectivas bandas (Stevenson, 1994). De acordo com Mathers et al. (2000) é preciso atenção no uso do RMN para quantificação do carbono na amostra e a análise é considerada semi-quantitativa, podendo ocorrer sobreposição entre as regiões adjacentes das ligações químicas, desta maneira as quantidades e tipos de carbono podem ser superestimadas. Ainda segundo os autores, para obter dados confiáveis a técnica deve ser utilizada para comparar solos de origem semelhante e a análise realizada sob condições operacionais idênticas.

As técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas na área de química, com alguns estudos na literatura sobre a MOS. Skymstad et al. (1986) aplicaram técnicas espectroscópicas para investigar a influência do manejo do solo sobre as características dos diversos compartimentos da MOS, já na década de 90. Jonhston et al. (1994) utilizaram a espectroscopia para correlacionar algumas propriedades da MOS, com acidez total, relação H:O, relação O:C e aromaticidade dos grupos funcionais da MOS.

Pinheiro. (2007), em estudo com fracionamento físico e caracterização da matéria orgânica do solo sob diferentes coberturas vegetais em Linhares-ES, utilizou RMN e IV para caracterizar o carbono da fração leve livre, intra-agregado e do húmus da MOS. De acordo com a autora, os espectros de infravermelho da fração leve da MOS indicam que a qualidade do material desta fração foi similar a outras frações leves, citadas na literatura, sob diferentes condições edafo-climáticas, diferenciando-se apenas na intensidade dos picos, mostrando que a maior diferença é na quantidade dos compostos orgânicos na fração leve, como consequência do manejo empregado.

Rossi. (2013) em estudos com a matéria orgânica do solo e fósforo orgânico em cronosequência de cana-de-açúcar cultivada com queima da palhada em ambiente de cerrado, usou RMN e IV para caracterizar o C e o P orgânico do solo. Segundo a autora as análises espectroscópicas de carbono (RMN ^{13}C , UV-visível e infravermelho) dos ácidos húmicos permitiram concluir que independente do tempo de queima os grupos funcionais foram semelhantes e apareceram em diferentes intensidades; no entanto não foi possível verificar diferenças na qualidade da matéria orgânica causada pela queima para eliminação da palhada da cana-de-açúcar.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição da Área Experimental

O estudo foi realizado em área cedida pela destilaria LASA no município de Linhares-ES, que está situada entre os paralelos 19°06' e 19° 18' de latitude Sul e os meridianos 39° 45' e 40° 19' de Longitude Oeste (Figura 1).

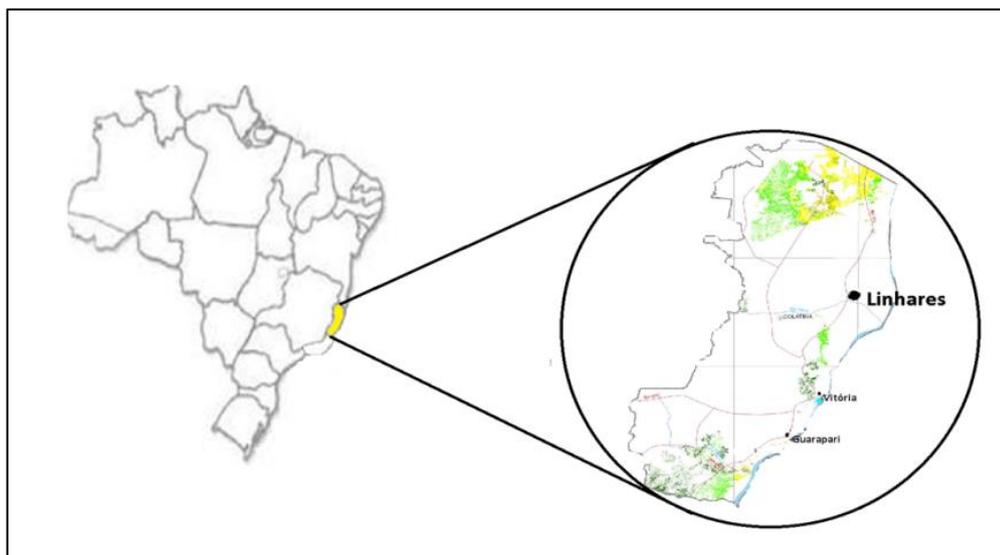


Figura 1: Localização da área de estudo em Linhares, no Espírito Santo. Fonte: Autora.

De acordo com a divisão regional do Estado, Linhares faz parte da zona fisiográfica denominada Baixo Rio Doce (EMBRAPA/SNLCS, 1978). Esta região se caracteriza pela ocorrência de extensas áreas de relevo suave ondulado onde uma série de baixos platôs compõe o chamado “relevo tabuliforme”. Os declives raramente são superiores a 3%. O solo da área experimental foi classificado como Argissolo Amarelo, textura arenosa/média e possui mineralogia dominante caulinítica, uma característica pedogenética típica dos solos de Tabuleiros (Jacomine, 1974).

A vegetação primária remanescente na região é representada pela floresta tropical subperenifólia. O clima corresponde na classificação de Köppen ao tipo Aw, ou seja, clima tropical úmido com estação chuvosa no verão e seca no inverno. A estação chuvosa geralmente vai de outubro a abril e a época seca abrange os meses de junho, julho e agosto, podendo se estender até setembro (Silva, 2000). Na Figura 2 estão apresentados os dados meteorológicos referentes aos anos de 2013 e 2014.

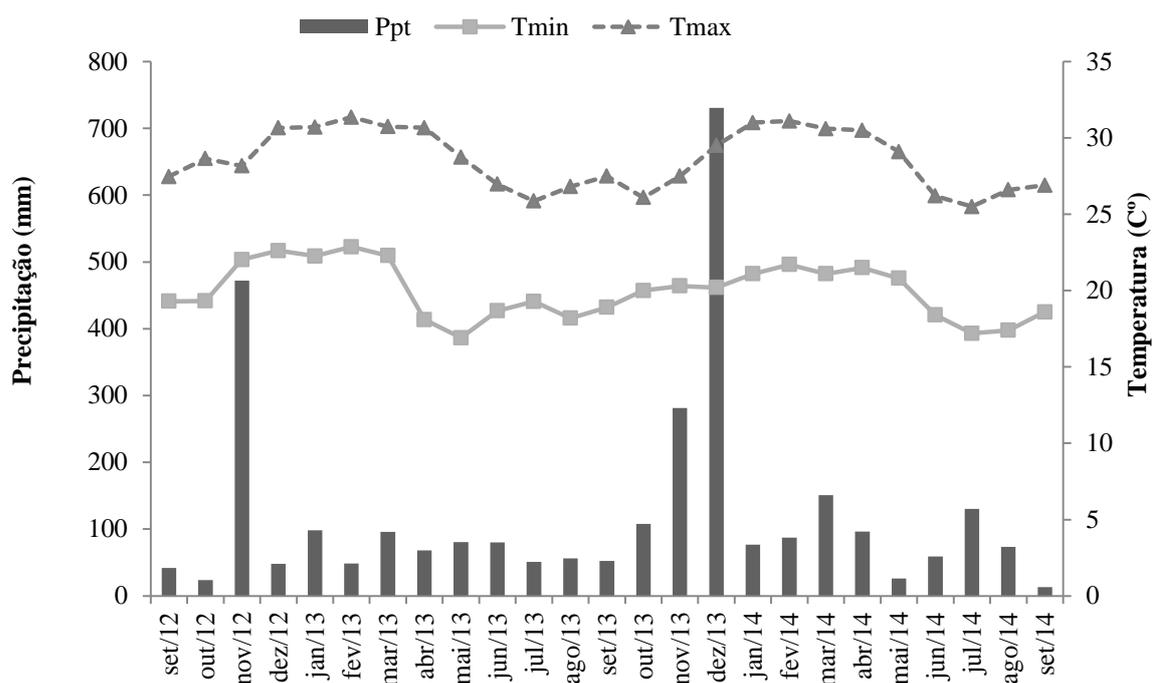


Figura 2: Média mensal das temperaturas máximas (Tmax) e mínimas (Tmin), pluviometria (Ppt), durante os meses de setembro de 2013 a setembro de 2014. Fonte: Posto Meteorológico da LASA (2015).

3.2 Implantação do Experimento e Práticas Agrícolas

A área experimental com total de 2240 m², foi utilizada com pastagem não manejada até 2007, após 2007 iniciou-se o plantio comercial de cana sem queima da palhada antes da colheita. O experimento foi instalado em canavial renovado em 2009 e foi utilizada a variedade RB918639, que tem maturação média e boa brotação de soqueira sob palhada RIDESA. (2010). O experimento foi conduzido de 11/2010 até 09/2014, o que corresponde aos ciclos da segunda, terceira e quarta socas da cana-de-açúcar. Na Figura 3 pode ser observada a área experimental, com destaque para a cana planta e a palhada remanescente da colheita mecanizada.



Figura 3: Cana planta, com detalhe para palhada remanescente da colheita mecanizada, na área experimental da destilaria Lasa em Linhares, ES. Fonte: Ana Paula Pessim de Oliveira.

Foram instalados cinco tratamentos/doses de N-sulfato de amônio quais sejam: 0 (testemunha), 80, 100, 120 e 160 kg ha⁻¹ de N com quatro repetições, estabelecidos segundo

delineamento experimental de blocos ao acaso. Cada unidade experimental (parcela) tem 70 m² (5 linhas com 10 m, espaçadas 1,4 m). Diante da conhecida baixa eficiência de uso da ureia em função do aumento das perdas de N-NH₃ por volatilização em áreas de cana colhida crua, a fonte de N foi o sulfato de amônio.

Para a implantação do experimento em 2009, o sistema de preparo do solo realizado foi o de cultivo mínimo, ou seja, dessecação da soqueira anterior com herbicida e uma abertura de sulco em sequência (COPERSUCAR. 1995). A adubação nas socas foi realizada, em cada parcela manualmente (Figura 4) sobre a palha residual da colheita e a 0,2 m da linha de cana-de-açúcar, juntamente com a dose de K (100 kg ha⁻¹ de K₂O), na forma de KCl e 40 kg ha⁻¹ de micronutrientes (FTE BR12), após o corte mecanizado da cana.



Figura 4: Adubação do experimento na área experimental da destilaria Lasa em Linhares - ES. Fonte: Ana Paula Pessim de Oliveira

3.3 Amostragem de Solo e Planta

A coleta de solo foi realizada em setembro de 2014, com a amostragem em duas trincheiras por parcela, abertas em posição transversal em relação à linha de plantio. Nas camadas de 0-5, 5-10 e 10-20 cm foram coletadas duas amostras simples, formando uma amostra composta em cada profundidade, com quatro repetições por tratamento avaliado. Após a coleta, o material foi identificado e acondicionado em sacos plásticos, sendo em seguida, transportado para o laboratório (LGCS/UFRRJ), onde foi secado ao ar e passado em peneiras de 2 mm de malha, para obter a terra fina seca ao ar (TFSA).

A coleta de amostras de colmo foi feita na parte central (parcela útil), desconsiderando a primeira e a última linha e a distância de 2 m no início e fim de cada linha (Figura 5). Nas canas cortadas nas sub-parcelas, os colmos, ponteiros e folhas foram pesados para cada parcela, assim determinou-se a produtividade de massa fresca (Figura 6).

RUA	BORDADURA	1 T1	2 T5	3 T2	4 T4	5 T3	L1	BLOCO 1
							L2	
							L3	
							L4	
							L5	
		6 T3	7 T4	8 T5	9 T1	10 T2	L1	BLOCO 2
							L2	
							L3	
							L4	
							L5	
		11 T2	12 T3	13 T1	14 T5	16 T4	L1	BLOCO 3
							L2	
							L3	
							L4	
							L5	
		16 T5	17 T4	18 T3	19 T2	20 T1	L1	BLOCO 4
							L2	
							L3	
							L4	
							L5	

Figura 5: Croqui da área experimental: T1 = Controle absoluto; T2 = 80 kg de N; T3 = 100 kg de N; T4 = 120 kg de N e T5 = 160 kg de N.

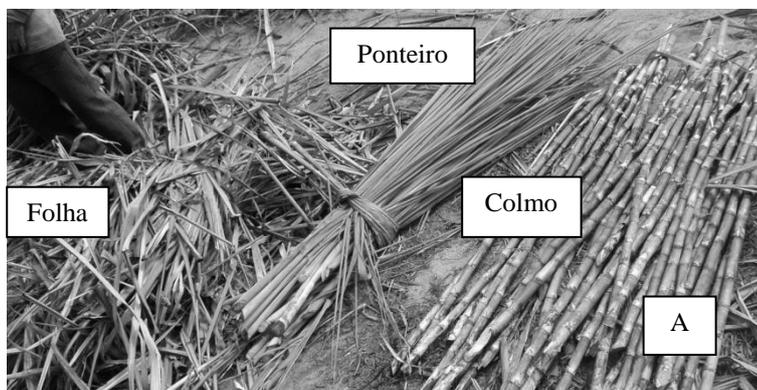


Figura 6: Separação da cana em folha, ponteiro e colmo (imagem A); para determinação da massa fresca, (imagem B). Fonte: Iara Lopez.

Antes da instalação do experimento foram coletadas amostras de terra nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm. O resultado da análise química indicou os seguintes valores para as duas profundidades avaliadas (Tabela 1):

Tabela 1: Caracterização química do solo da área experimental da Destilaria LASA, em Linhares, ES.

Prof (cm)	H+Al	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ⁺	K ⁺	P(*)	COT(**)	pH (água)
	----- (cmol/c.dm ⁻³) -----				(mg.dm ⁻³)		(g.kg ⁻¹)	
0-20	2,2	0,4	0,5	0,3	4,8	4,2	17,31	5,4
20-40	2,6	0,5	0,5	0,3	3,7	3,9	16,42	5,2

Amostragem em setembro de 2010. (*) P disponível (Mehlich-1). (**) C orgânico (Yeomans&Bremner, 1988).

3.4 Caracterização Analítica

3.4.1 Carbono orgânico total

O carbono orgânico total (COT) foi quantificado segundo Yeomans & Bremner. (1988), onde foram pesadas 0,5 g das amostras de TFSA, macerada e passada por peneira de 60 mesh. O material foi adicionado em erlenmeyer de 250 mL, sendo em seguida, adicionados 5mL de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇ 0,167 mol L⁻¹) e 7,5 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e titulado com sulfato de ferro II(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 6H₂O) 0,1 mol L⁻¹.

3.4.2 Nitrogênio total

O Nitrogênio total foi determinado por digestão com ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, o extrato obtido foi submetido à destilação a vapor (Kjeldahl) com hidróxido de sódio e titulação do coletado foi feito com ácido bórico (Tedesco et al., 1995).

3.4.3 Fracionamento químico da MOS

A matéria orgânica do solo foi separada em três frações: fração ácidos fúlvicos (FAF), fração ácidos húmicos (FAH) e humina (HU), sendo utilizada a técnica de solubilidade diferencial estabelecida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas conforme técnica adaptada e apresentada por Benites et al. (2003). Para tal, foi pesado uma massa de TFSA igual a 1,0 g, submetendo-se ao contato com 20 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 24 horas. A separação entre o extrato alcalino (EA = C-FAF + C-FAH) e o resíduo (C-HU) foi feita por centrifugação a 5000 rpm por 30 minutos. Seguida a mais uma lavagem com a mesma solução anterior, juntou-se o extrato com o anteriormente obtido, resultando em volume final de aproximadamente 40 mL. O resíduo foi retirado dos tubos da centrífuga, acondicionados em placa de petri e secado a 65 °C (secagem completa). O pH do EA foi ajustado a 1,0 (±0,1) com H₂SO₄ 20%, seguido de decantação por 18 horas em geladeira. O precipitado (C-FAH) foi separado da fração solúvel (C-FAF) por filtragem e ambos os volumes aferidos a 50 mL, com água destilada. A quantificação do carbono orgânico nas frações C-FAF e C-FAH foi feito usando-se alíquotas de 5,00 mL de extrato, 1,00 mL de dicromato de potássio 0,042 mol L⁻¹ e 5,00 mL de H₂SO₄ concentrado, em bloco digestor a 150 °C (30 min) e titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol L⁻¹. No resíduo seco em estufa, foi determinado o C-HU, adicionando-se 5,00 mL de dicromato de potássio 0,1667 mol L⁻¹ e 10,0 mL de H₂SO₄ concentrado, em bloco digestor a 150 °C (30 min) e titulação com sulfato de ferro II (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 6H₂O) 0,25 mol L⁻¹ e indicador ferroin.

3.4.4 Fracionamento granulométrico da MOS

Para o fracionamento granulométrico da MOS, 20 g de TFSA e 60 mL de solução de hexametáfosfato de sódio (5 g L⁻¹) foi agitado durante 15 horas em agitador horizontal

(Cambardella & Elliott, 1992). A seguir, a suspensão foi passada em peneira de 53 μm com auxílio de jato de água. O material retido na peneira, que consiste no carbono orgânico particulado (COp) associado à fração areia, será seco em estufa a 60°C, quantificado em relação a sua massa, moído em gral de porcelana e analisado em relação ao teor de COT segundo Yeomans & Bremner. (1988). O material que passar pela peneira de 53 μm , que consiste no carbono orgânico associado aos minerais (COam) das frações silte e argila, foi obtido por diferença entre o COT e COp.

3.4.5 Fracionamento densimétrico da MOS

As frações leves livre da matéria orgânica do solo foram obtidas através do fracionamento densimétrico da MOS, pelo procedimento proposto por Sohi et al. (2001). As FLL foram extraídas do solo por meio de uma solução de iodeto de sódio (NaI) a uma densidade de 1,80 g cm^{-3} ($\pm 0,02$). Foi pesado 5 g de TFSA em frascos de centrífuga de 50 mL, sendo adicionados 35 mL de iodeto de sódio. Os frascos foram agitados manualmente de maneira que as frações orgânicas menos densas ficam na superfície da solução. A seguir, as amostras ficarão em repouso por um período de 24 horas, a fim de promover a sedimentação das partículas minerais do solo. A fração orgânica sobrenadante presente na solução (fração leve livre) foi succionada juntamente com a solução de NaI, e, imediatamente separada por filtração a vácuo. As frações coletadas foram lavadas com água destilada, visando eliminar o excesso de NaI. A fração orgânica, juntamente com o filtro, posteriormente, foi seca em estufa a 65°C e pesada para a obtenção da massa de FLL (g FLL kg^{-1} solo). O carbono da fração leve livre (C-FLL) foi quantificado pelo CHN/Analiser (Perkim Elmer 2400 Series II) na Embrapa Solos - RJ. E o resultado foi calculado com base no carbono orgânico total.

3.4.6 Frações oxidáveis da MOS

O fracionamento do carbono foi obtido por graus de oxidação, segundo metodologia adaptada por Chan et al. (2001). Amostras de 0,5 g de amostra de terra foram acondicionadas em erlenmeyer de 250 mL, onde foi adicionado 10,0 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,167 mol L^{-1} e quantidades de H_2SO_4 , correspondentes às concentrações de 3, 6, 9 e 12 mol L^{-1} . A oxidação foi realizada sem fonte externa de calor e a titulação dos extratos foi feita com uma solução de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,5 mol L^{-1} , utilizando-se como indicador a fenantrolina. O fracionamento do carbono produziu quatro frações, com graus decrescentes de oxidação:

Fração muito facilmente oxidável (F1): C oxidado por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido com 3 mol L^{-1} de c;

Fração facilmente oxidável (F2): diferença entre o C oxidado por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido com 6 e 3 mol L^{-1} de H_2SO_4 ;

Fração moderadamente oxidável (F3): diferença entre o C oxidado por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido com 9 e 6 mol L^{-1} de H_2SO_4 ;

Fração resistente (F4): diferença entre o C oxidado por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido com 12 e 9 mol L^{-1} de H_2SO_4 .

3.4.7 Extração e purificação do ácido húmico

A extração, o fracionamento, bem como a purificação dos ácidos húmicos (AH) foi realizada segundo metodologia proposta pela IHSS (Swift, 1996), com uma modificação, onde foi realizado um pré-tratamento com HCl 0,1 mol L^{-1} para a redução do conteúdo de cinzas. Após essa fase, o solo foi submetido a 16 horas de agitação com NaOH 0,1 mol L^{-1} na proporção de 1:10 (solo: extrator), seguido por centrifugação a 5000 g por 10 minutos. A separação dos AHs foi feita com a redução do pH da solução até 1,0 com HCl 6 mol L^{-1} , e

após essa etapa as amostras foram colocadas na geladeira por uma noite para a precipitação dos ácidos húmicos, o sobrenadante foi retirado e feita redissolução e precipitação. Para a remoção dos sólidos solúveis em suspensão, foram adicionados 200 mL de solução de KOH mol L⁻¹ aos tubos de centrífuga contendo os ácidos húmicos precipitados e submetidos à agitação manual para a homogeneização da amostra e centrifugação por 10 minutos a 5000 g. O sobrenadante foi recolhido e imediatamente o pH foi ajustado para 1, e em seguida novamente centrifugado. Esse tratamento foi repetido. As amostras foram lavadas com solução de HCl 1 mol L⁻¹ para eliminar o excesso de sal. Em seguida, os ácidos húmicos foram purificados com 200 mL de solução aquosa diluída de HF e HCl (0,5%), agitados por 16 horas, centrifugados a 5000 g, repetindo-se esse processo duas vezes. As amostras foram lavadas com água gelada e transferidas para sacolas de celofane. A diálise foi realizada com água deionizada, trocadas duas vezes ao dia até o teste negativo com AgNO₃. Os AHs foram congelados a -80 C° e secos por liofilização.

3.4.8 Composição elementar do ácido húmico

A análise do conteúdo de C, H, N, S nas amostras de ácido húmico foi realizada usando analisador elementar Flash EA1112 (Thermo Finnigan) no SAI (Serviço de Apoio a Investigação) na Faculdade de Ciências da Terra da Universidade da Coruña. As amostras foram pesadas em micro balança MX5 (Mettler Toledo), precisão 1µg, em cápsula de estanho de 9 x 5 mm, e analisadas por combustão espontânea em tubo de quartzo contendo Cu/WO₃ e mantidas a 1020 °C.

O teste padrão para a quantificação de C, H, N, S foi a sulfanilamida e o BBot ([2,5-bis (5-ter-butil-2-benzoxazol-2-il) tiofeno]). Os teores de carbono (%C), hidrogênio (%H) e nitrogênio (%N) foram corrigidos para base seca e sem cinzas, utilizando as informações da análise termogravimétrica, utilizando a equação a seguir:

$$\% \text{ corrigido} = \% \text{ original} \times 100 / (100 - \% \text{umidade} - \% \text{cinzas}).$$

O teor de oxigênio foi determinado por subtração a partir dos dados corrigidos, sendo:

$$\% \text{O} = (100 - \% \text{C} - \% \text{H} - \% \text{N})$$

As razões atômicas foram obtidas pelas seguintes fórmulas:

$$\text{H/C} = (\% \text{H} / 1) / (\% \text{C} / 12);$$

$$\text{O/C} = (\% \text{O} / 16) / (\% \text{C} / 12);$$

$$\text{O/H} = (\% \text{O} / 16) / (\% \text{H} / 1) \text{ e}$$

$$\text{C/N} = (\% \text{C} / 12) / (\% \text{N} / 14)$$

3.4.9 Abundância natural de ¹³C e ¹⁵N

As amostras de TFSA foram maceradas em gral de porcelana e peneiradas em peneira de malha 100 mesh, posteriormente foi pesada uma amostra contendo 300 mg de solo com precisão de 4 casas decimais. Em seguida, as amostras foram introduzidas por meio de um amostrador automático no analisador elemental (EA 1108 – CHN – Fisons Instruments), onde cada amostra foi queimada, na presença de oxigênio (O₂) e óxido de Cobre (CuO) para a obtenção de CO₂ e NOx; sendo este último reduzido a N₂ pela presença de cobre. Posteriormente, os gases obtidos foram separados por meio de coluna cromatográfica gasosa e analisados no espectrômetro de massa de razões isotópicas (Delta S – Finnigan MAT, Bremen, Alemanha). Os resultados de ¹³C foram expressos pela unidade relativa “δ”, determinada em relação ao padrão internacional PDB (rocha calcária da formação Pee Dee) e o ¹⁵N em relação à composição atmosférica.

As análises foram realizadas no Serviço de Apoio á Investigação (SAI) da Universidade da Coruña - Espanha.

3.4.10 Produtividade de colmo e palha

Em cada faixa, foram delimitadas 3 sub-parcelas de 2,4 m² de área (referente a 2 linhas de 2 metros de comprimento) para coleta da cana-de-açúcar. Os colmos, ponteiros e folhas foram pesados para cada parcela, para quantificar a produtividade de massa fresca.

3.5 Análises Espectroscópicas

3.5.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e coeficiente E4/E6

Os espectros foram registrados a 25°C com o caminho ótico constante de 1 cm, em solução preparada com 2 mg de AH diluídos em 10 ml de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹. Os espectros de UV-Vis foram obtidos em espectrofotômetro modelo Nova 2000 UV do Laboratório de Gênese e Classificação de Solos da UFRRJ. A faixa espectral examinada foi de 200 a 380 nm para o ultravioleta, e de 380 a 700 nm para a região do visível. Para determinar o coeficiente E4/E6, dividiu-se a densidade ótica em 465 nm pela obtida em 665 nm.

3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de IV foram obtidos através da leitura das pastilhas do ácido húmico. Para preparar as pastilhas foram pesados 0,002 gr de ácido húmico e 0,200 gr de KBr, em balança com precisão de 4 casas decimais, em seguida a mistura foi transferida para gral de porcelana e com auxílio de um morteiro de Ágata, a mistura foi macerada até a amostra ficar homogênea e com textura bem fina. A amostra foi distribuída de forma homogênea em um molde para pastilha de 13mm e aplicada carga de 10 Mg com o auxílio de uma prensa hidráulica.

Os espectros de IV foram obtidos na faixa de 400 cm⁻¹ a 4.000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ num aparelho de infravermelho médio Bruker VECTOR 22 equipado com acessório ATR de diamante Specac Golden Gate do Serviço de apoio á investigação (SAI) da Universidade da Coruña – Espanha.

3.5.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C)

Para realização das leituras dos espectros de RMN foram pesados 0,025 gr de ácido húmico em balança com precisão de 4 casas decimais, em seguida a amostra foi transferida para um e-pondorf, foi adicionado com auxílio de uma pipeta 0,5mL de solução de NaOH 0,1 mol. L⁻¹(feito com água deuterada), em seguida a amostra foi agitada em agitador mecânico até homogeneizar. O líquido homogêneo foi transferido para funil com algodão na ponta, para que o líquido fosse filtrado. Este processo foi repetido por três vezes, em seguida foi realizado à leitura no equipamento.

Os espectros de RMN ¹³C foi obtido no espectrômetro de RMN Bruker Avance 500MHz equipado com criosonda dual ¹H/¹³C, empregando uma sequencia de tipo *power gated decoupling* (parâmetros de aquisição; AQ = 1,09 s, D1 = 1 s, NS = 20,000 – 40,000), do Serviço de apoio á investigação (SAI) da Universidade da Coruña – Espanha.

A partir das áreas dos espectros foram calculadas as intensidades relativas de cada grupo e as porcentagens de alifaticidade e aromaticidade a partir das áreas dos espectros, segundo Stevenson (1994).

$$\text{Alifaticidade (\%)} = \frac{\text{área dos sinais de C alifáticos 0-110 ppm} \times 100\%}{\text{área dos sinais de C 0-160 ppm}}$$

$$\text{Aromaticidade (\%)} = \frac{\text{área dos sinais de C aromáticos 110-160 ppm} \times 100\%}{\text{área dos sinais de C 0-160 ppm}}$$

3.6 Análises Estatísticas

Os dados referentes aos atributos químicos do solo foram submetidos a teste de normalidade do erro pelo teste de Lilliefors, homogeneidade de variâncias do erro pelo teste de Cochran e Bartlett. Posteriormente, foi feita a análise de variância com aplicação do teste F e as médias comparadas entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, utilizando o programa estatístico SAEG 9.1. Dado o caráter quantitativo da variável principal (doses de N), os dados de produtividade foram ajustados por análise de regressão, com o auxílio do programa SAEG 9.1.

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada a fim de complementar a análise de variância dos dados e permite visualizar a similaridade ou dissimilaridade entre os tratamentos avaliados, com relação às frações da matéria orgânica. As combinações lineares chamadas de componentes principais, permitiu reduzir a dimensão dos dados, com mínimas perdas de informações, buscando em um grande número de variáveis originais capturar o efeito simultâneo dessas variáveis. Esses componentes principais são independentes entre si e estimados com o intuito de agrupar, em ordem decrescente da variabilidade total, a maior quantidade de informações contidas nos dados. Visa também, simplificar a interpretação das análises, por meio do gráfico do círculo de correlações (Prado et al., 2002; Herlihy & McCarthy, 2006). A análise de ACP foi realizada no programa XLX biplot.

Para o tratamento estatístico na execução das análises de componentes principais (ACP) a partir dos espectros ¹³NMR e FTIR-IV, foi utilizado o programa The Unscrambler® X 10.3 (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway). Para as análises de ACP a partir da espectroscopia infravermelha, os espectros FTIR-IV correspondentes aos ácidos húmicos foram carregados a partir de seus arquivos originais, formando uma matriz de análise de 16x1915 (scores:loading). Depois, os espectros FTIR-IV foram submetidos a normalização pela área (Area normalization) e em seguida feitas análises de ACP, com valor máximo de PC=7, utilizando o modelo de validação “Cross validation” e o algoritmo NIPALS.

Para as análises de ACP a partir da espectroscopia ¹³CNMR, foram carregadas as regiões de integração correspondentes a cada tipo de carbono (grupos alifáticos (0-40ppm), N-alifáticos e metoxílicos (40-60 ppm), O-alifáticos (60-90 ppm), C-aromáticos (90-110 ppm), O-aromáticos (110-140 ppm), carboxílicos (140-160ppm) e carbonílicos (160-186 ppm)) em função da estrutura do carbono. As regiões onde não houve integração foram assumidas como valor zero e posteriormente foi aplicado a todos os dados a transformação de $\sqrt{(n + 1)}$, onde n representa o valor de integração obtido nos espectros. Sendo então carregados no programa para formar matriz de 24x10 (scores: região de integração/loading: tipo de estrutura do carbono). Seguidamente a matriz foi corrida em análises de ACP, com um máximo de PC=7, utilizando o modelo de validação “Cross validation” e algoritmo NIPALS.

Os gráficos de ACP na espectroscopia ¹³CRMN foram apresentados na forma de Biplot (loadings:scores). Finalmente a quantidade de estruturas aromáticas e alifáticas foi calculada como seu valor em porcentagem a partir da sua localização no gráfico ACP bi-plot.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Carbono Orgânico Total e Nitrogênio Total

Na Tabela 2, são representadas as médias referentes ao COT e ao NT.

Os teores de COT variaram de 10,30 até 16,54 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm, de 9,02 até 11,92 g.kg⁻¹ na profundidade 5- 10 cm e de 7,54 até 10,34 g.kg⁻¹ na profundidade de 10-20 cm. O COT foi sensível as diferentes doses de N apresentando diferenças significativas a 5% de significância para todas as profundidades avaliadas.

Na profundidade de 0-5 cm a dose de 120 kg de N apresentou o maior teor de carbono. O controle (0 kg de N) e a dose de 160 kg foram as menos eficientes para acumular carbono no solo. Para a profundidade de 5-10 cm mais uma vez o controle e a dose de 160 kg foram os que apresentaram as menores médias. Não foram observadas diferenças estatísticas entre as doses de 80, 100 e 120 kg de N, todavia em termos de valores absolutos é possível observar uma tendência de maior acúmulo de carbono na dose de 120 kg. Houve diferença significativa na profundidade de 10-20 cm para as doses de 100 e 120 e a dose de 160 kg foi a que apresentou a menor média. Muitos são os fatores que influenciam a dinâmica do carbono no solo. Dentre esses, cita-se a quantidade e qualidade do material orgânico depositado no solo, as condições climáticas, bem como as características de cada tipo de solo, a interação entre esses fatores podem contribuir para o aumento ou redução de carbono no solo.

Um material com elevada relação C:N como é o caso da palhada da cana (Thorburn et al., 2001; Oliveira et al., 2014), tende a favorecer a via da imobilização da MOS, desfavorecendo desta forma o acúmulo de carbono, devido a elevada quantidade de estruturas de carbono de difícil decomposição. Todavia com a adição de fertilizantes nitrogenados em doses adequadas, ocorre maior atividade microbiológica. Uma vez que, quando o nitrogênio é adicionado ao solo, ocorrem alterações na relação C/N, na relação lignina/N bem como nas interações microbianas, refletindo de maneira direta na decomposição a MOS.

De maneira geral a dose de 160 kg foi a menos eficiente para acumular carbono no solo e as doses de 100 e 120 kg foram as mais eficientes. Assim sendo pode-se inferir que, ocorreu maior desequilíbrio entre imobilização e decomposição com a utilização de 160 Kg de N, contribuindo para um menor acúmulo de carbono no solo.

O tempo de decomposição da palhada da cana pode variar de 12 a 14 meses, a depender da variedade utilizada e das condições edafoclimáticas (Thorburn et al., 2011) esses autores relatam que, nas regiões de clima tropical a taxa de decomposição pode ser até 10 vezes maior quando comparada com as regiões de clima temperado. Desta maneira uma possível explicação para o menor aporte de carbono na dose de 160 kg de N é que a alta concentração de N contribui para uma intensificação da atividade biológica dos microrganismos do solo, concomitante com as condições climáticas (altas temperaturas e precipitações) do local do experimento que favorece a mineralização da MOS. Já nas doses de 100 e 120 kg de N o desequilíbrio entre imobilização e decomposição foi menor, permitindo assim um maior acúmulo de COT.

Potrich et al. (2014) avaliando a decomposição de resíduos culturais de cana-de-açúcar com diferentes doses de nitrogênio, constataram que ao aplicar 100 e 150 N Kg.ha⁻¹ ocorreu aumento entre 41,34 e 44,76 % na decomposição da massa seca inicial da cana-de-açúcar, no período experimental (180 dias). Segundo os autores isto mostra a importância do aumento da adubação nitrogenada sobre a palhada da cana, a qual promove decomposição mais rápida do material vegetal.

Porém os autores não observaram diferenças significativas para o COT, mesmo com a maior decomposição da palhada nas doses de 100 e 150 kg de N. O presente estudo difere dos resultados de Potrich et al. (2014), uma vez que o COT apresentou diferença significativa em

função das diferentes doses de N, nas profundidades avaliadas. Essa diferença de resultados entre os dois estudos, pode ter ocorrido em função das condições climáticas (clima Am (Tropical Monçônico), temperatura inferior a 18°C no mês mais frio e superior a 22°C) e tipo de solo diferente (Latosolo Vermelho distroférrico).

Não foi verificado efeito significativo sobre os teores de NT do solo nas profundidades avaliadas (Tabela2). Dentre os elementos químicos conhecidos o N é o que apresenta a maior complexidade, devido sua alta mobilidade e às múltiplas transformações caracterizadas por diversos estados de oxidação no sistema solo-planta-atmosfera (Vitti et al., 2008). Devido a essas características intrínsecas ao N, em regiões de clima tropical com elevadas precipitações as perdas são muito grandes, concomitante com isso o solo da área de estudo tem textura arenosa no horizonte superficial, contribuindo ainda mais para que ocorra a perda de N.

A adubação da área de estudo foi realizada em setembro de 2013, e como identificado na Figura 2 nos meses subsequentes a adubação a precipitação aumentou gradativamente, chegando a ultrapassar 700 mm em dezembro de 2013. Este fato, dentre outros como a adubação realizada de uma única vez (sem parcelamento) e em superfície, podem ter contribuído para as elevadas perdas de N no sistema.

Tabela 2: Carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) no solo em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua manejada com retenção de palha sobre o solo em diferentes profundidades.

Doses N (kg.ha ⁻¹)	COT			NT		
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
	g.kg ⁻¹					
0	11,50 C	9,21 B	8,36 B	0,56 A	0,39 A	0,46 A
80	13,86 B	9,68 AB	8,64 B	0,57 A	0,42 A	0,45 A
100	13,57 B	9,62 AB	9,72 AB	0,43 A	0,57 A	0,42 A
120	16,54 A	11,92 A	10,34 A	0,50 A	0,50 A	0,39 A
160	10,30 D	9,02 B	7,54 C	0,69 A	0,47 A	0,38 A
F	18,13 *	8,45 *	8,045 *	2,31 ^{ns}	0,740 ^{ns}	2,22 ^{ns}
CV (%)	8,61	8,75	10,75	23,91	36,27	23,75

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância.* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey; ns: Não significativo; CV= Coeficiente de variação.

4.2 Fracionamento Químico da MOS

As médias referentes aos teores de carbono das SHs do solo são representadas na Tabela 3. Os teores da FAF variaram de 1,59 até 2,69 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm, de 1,17 até 2,11 g.kg⁻¹ na profundidade de 5-10 cm e de 1,15 até 1,83 g.kg⁻¹ na profundidade 10-20 cm; os teores de carbono na FAH variaram de 1,96 até 3,35 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm, de 1,65 até 1,93 g.kg⁻¹ na profundidade de 5-10 cm e de 0,68 a 1,80 g.kg⁻¹ na profundidade de 10-20 cm e na fração HU variaram de 3,40 até 8,76 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm; de 3,53 até 6,54 g.kg⁻¹ na profundidade de 5-10 cm e de 3,55 até 6,54 g.kg⁻¹ na profundidade de 10-20 cm.

O teor de carbono nas frações húmicas da MOS, ácido fúlvico, ácido húmico e humina foram sensíveis as diferentes doses de N, ocorrendo diferença significativa para todas as profundidades avaliadas. O carbono da fração humina, apresentou em valores absolutos os maiores teores de carbono, quando comparado aos das demais frações. Esses resultados corroboram com a maioria dos resultados na literatura para o fracionamento químico da MOS em clima tropical. A fração humina esta intimamente ligada a fração mineral do solo, sendo

portanto mais estável, desta maneira é mais difícil ser modificada e /ou perdida (Canellas et al., 2005).

Entre os tratamentos, observou-se que para a FAF na profundidade de 0-5 cm as doses de 100 e 120 kg de N apresentaram as maiores médias. Na profundidade de 5-10 cm a dose de 120 kg apresentou a maior média e na profundidade de 10-20 cm as doses de 100 e 120 apresentaram as maiores médias. Os menores teores de carbono foram observados no controle (0kg de N) e a dose de 160 kg de N. Dentre as frações húmicas os ácidos fúlvicos possuem maiores quantidades de grupamentos oxigenados e são constituídos por carbonos alifáticos, são também considerados de menor massa molecular e maior solubilidade e mobilidade no solo (Stevenson, 1994), dessa forma são mais sensíveis as alterações de manejo (Primo et al., 2011). De acordo com os resultados a utilização de 160 kg de N, contribui de forma negativa para cumular carbono na FAF, enquanto que as doses de 100 e 120 kg parece ser a ideal para promover mais acúmulo de carbono nessa fração.

Em relação aos teores de carbono da FAH pode-se observar que, nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm, as doses de 100 e 120 kg de N foram as que apresentaram as maiores médias. E nas profundidades de 5-10 e 10-20 cm a dose de 160 kg apresentou o menor teor de carbono. Em função dos resultados pode-se observar uma distribuição homogênea dos teores de carbono da FAH nas profundidades avaliadas, uma possível explicação para esse padrão, deve-se ao fato dessa fração possuir componentes com maior peso molecular e maior concentração de carbono aromático (Stevenson, 1994), tornando a FAH mais estável na sua distribuição ao longo do perfil do solo.

De acordo com a literatura em regiões de clima tropical, com elevadas temperaturas e precipitações é mais comum encontrar maiores teores de C-FAF em detrimento do C-FAH. Nesse estudo, isto não ocorreu, os valores do C-FAF e C-FAH se mostraram semelhantes. Por apresentar maior proporção de estruturas alifáticas, os ácidos fúlvicos possuem menor condensação estrutural (Sanches, 2007) desta forma é mais fácil de serem perdidos. Já os ácidos húmicos, com maior quantidade de estruturas aromáticas, possuem maior grau de condensação (Sanches, 2007), assim são mais difíceis de sofrer modificação e necessitam mais tempo para serem formados.

Em relação aos teores de carbono da fração húmica é possível observar que a dose de 120 kg de N foi a mais eficiente para cumular carbono nas profundidades de 0-5 e 5-10 cm, já para a profundidade de 10-20 cm não foram observadas diferenças significativas entre as doses de 80, 100 e 120 kg de N, no entanto em termos de valores absolutos é possível verificar que a dose de 120 kg de N apresenta o maior valor. O controle e a dose de 160 foram os menos eficientes para acumular o carbono da fração húmica nas profundidades de 0-5 e 10-20 cm.

De acordo com a literatura, de maneira geral, estudos com as SHs em solos de clima tropical tendem a encontrar maior contribuição da fração HU em detrimento das frações FAF e FAH. Além da estabilidade da fração HU, outro fator que contribui para os maiores teores desta fração é a metodologia utilizada, como a modificada por Benites et al. (2003), a qual conduz a quantificação de maiores teores da fração húmica.

Das três frações húmicas a fração HU é a que apresenta maior estabilidade, por apresentar grandes quantidades de grupamentos funcionais que se ligam aos minerais do solo, sendo, portanto mais estável e pouco sensível á alterações. Assim sendo pode-se inferir que, a maior estabilidade dessa fração favoreceu o seu acúmulo. Em função da elevada estabilidade da fração HU, pode ter ocorrido incremento de carbono nesta fração oriundo da pastagem, uso da área antes da implantação da cana-de-açúcar, ou coberturas anteriores incluindo a própria Floresta Atlântica. Ou seja, a fração HU é um produto de vários usos e coberturas do solo.

Utilizando resíduos de plantas de arroz duplamente marcadas com ^{13}C e ^{15}N , Moran et al. (2005) verificou que quando foi adicionado N mineral houve aumento na taxa de

decomposição do resíduo e da transferência do seu C para a fração humina com efeito positivo na formação da MOS. Ou seja, o N adicionado no solo está sendo incorporado nas estruturas de carbono e contribuição para o aumento do carbono na fração Humina. Esta é uma possível explicação para os maiores teores de humina encontrados nesse estudo.

De acordo com os resultados é possível observar que para todas as frações húmicas (FAF, FAH e HU), a dose de 160 foi a menos eficiente para acumular carbono. Esta resposta pode ter ocorrido em função do maior desequilíbrio entre decomposição e imobilização. O excesso de N conduz a maior atividade microbiana, favorecendo a mineralização do material orgânico, impedindo o acúmulo de carbono nesta dose.

É possível observar também que as doses de 100 e 120 kg de N foram as mais eficientes para acumular carbono nas frações húmicas, assim pode-se inferir que nestas doses o desequilíbrio entre imobilização e decomposição é menor.

Tabela 3: Carbono das substâncias húmicas da MOS em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo, em diferentes profundidades.

Doses de N (kg.ha ⁻¹)	C-FAF (g.kg ⁻¹)	C-FAH (g.kg ⁻¹)	C-HUM (g.kg ⁻¹)
0-5 cm			
0	1,59 B	1,96 B	3,40 C
80	1,83 B	2,09B	5,12 B
100	2,00 AB	2,29 A	6,05 B
120	2,69 A	2,35 A	8,76 A
160	1,95 B	1,98 B	4,44 C
F	6,60 *	26,30 *	15,06 *
CV%	15,82	13,23	18,62
5- 10 cm			
0	1,17 B	1,88 A	3,55 B
80	1,48 B	1,82 A	3,94 B
100	1,42 B	1,93 A	3,43 B
120	2,11 A	1,91 A	6,54 A
160	1,28 B	1,65 B	4,15 B
F	7,16 *	7,91 *	15,17 *
CV%	18,13	14,51	15,10
10-20 cm			
0	1,24 C	1,26 AB	3,73 C
80	1,65 B	1,09 B	4,60 AB
100	1,83 A	1,59 AB	5,16 AB
120	1,74 AB	1,80 A	5,76 A
160	1,15 C	0,68 C	4,00 B
F	15,95 *	6,13 *	6,37 *
CV%	13,21	17,47	13,72

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância. C-FAF: Carbono na fração ácido fúlvico; C-FAH: Carbono na fração ácido húmico; C-HUM: Carbono na fração humina; SH: Substâncias húmicas; Não significativo; e; * Significativo a 5% de probabilidade.

4.3 Fracionamento Granulométrico da MOS

Os resultados dos teores de carbono das frações granulométricas do solo são representados na tabela 4. As médias referentes ao COp não mostram diferenças significativas em relação às doses de N- sulfato de Amônio. Uma possível explicação para isso pode estar no fato da fração COp ser mais lábil e, portanto mais susceptível a alterações de manejo (Conceição et al., 2005). Concomitante com essa característica, as condições climáticas do local do experimento (elevadas taxas de precipitação e altas temperaturas), bem como as características do solo são fatores que favorecem a intensa mineralização da MOS, podendo assim promover perdas de carbono no sistema, principalmente nas frações mais lábeis como é o caso do COp.

Outra possível explicação para não ter ocorrido diferença entre a fração COp, pode ser o fato que nesta fração, a medida que vai ocorrendo a decomposição, ocorre acúmulo de fenóis derivados da lignina, enquanto carboidratos e proteínas são degradados preferencialmente (Grandy & Neff, 2008). Ainda segundo os autores em solos arenosos a recalcitrância do material aportado ao solo parece definir o seu tempo de permanência na fração COp. Assim sendo pode-se inferir que em solos de textura mais arenosa, como o solo do presente estudo, os resíduos de maior recalcitrância (COam) são acumulados preferencialmente em detrimento a fração mais lábil (COp), uma vez que a fração COp possui uma menor superfície reativa disponível no solo para estabilização dos produtos da decomposição.

Os teores de carbono da fração COam variaram de 6,50 até 12,19 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm, na profundidade de 5-10 cm de 6,85 até 9,94 g.kg⁻¹ e para a profundidade de 10-20 cm de 5,65 até 8,81 g.kg⁻¹. O COam se mostrou sensível em relação as diferentes doses de N apresentando diferença significativa para todas as profundidades avaliadas. Nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm, a dose de 120 kg foi a mais eficiente para acumular carbono. E nas profundidades de 5-10 e 10-20 cm, a dose de 160 kg apresentou a menor eficiência. Padrão semelhante foi observado nas frações húmicas, onde a dose de 160 kg de N foi a menos eficiente para acumular carbono no solo. Assim sendo pode-se inferir que, quantidades de adubação nitrogenadas elevadas, não são aconselháveis para promover o acúmulo de carbono no solo, tanto nas frações húmicas quanto nas frações granulométricas, uma vez que o excesso de nitrogênio, pode contribuir para intensificar o processo de mineralização da MOS.

Segundo Bayer et al. (2004) o COam é a fração mais estável quando comparada com o COp, apresenta ciclagem mais lenta, não apresentando transformações imediatas em função do manejo do solo. Isto pode explicar as diferenças que ocorreram na fração COam no presente estudo. Devido sua ciclagem mais lenta e a sua interação com a fração mineral do solo, a recalcitrância dessa fração é maior, conseqüentemente ocorreram menores transformações, que contribuíram para o acúmulo dessa fração.

Avaliando a Interação nitrogênio e resíduo de eucalipto na estabilização do carbono no solo, Oliveira. (2011) verificou que ocorreu incremento de C- COam no perfil do solo e evidencia a relação positiva entre a disponibilidade de N e estabilização de C no solo. Os resultados encontrados pela autora sugerem que a incorporação do N nessa fração mais estável estaria contribuindo para a estabilização do C proveniente das raízes do eucalipto.

As frações COam e COp diferem entre si quanto ao tamanho e também em relação as condições em que se formam e são preservadas no solo. Segundo Figueiredo et al. (2010) para que ocorra maior acumulação de COam e preciso que haja maior decomposição dos teores de COp, desta forma o produto da decomposição do COp se associa com os minerais do solo, nas frações silte e argila, resultando em maiores teores de COam. Todavia é necessário cuidado nessa interpretação, pois nem todo o produto de decomposição do COp do solo se associa aos

minerais dando origem ao COam, parte pode ser perdida. Segundo Conceição et al. (2005) o COp apresenta elevada sensibilidade a forma de manejo do solo, o que pode contribuir com perdas dessa fração, ou seja, o COp pode ser perdido e não necessariamente se transformar em COam.

Tabela 4: Frações granulométricas da MOS em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo, em diferentes profundidades.

Doses N N(kg.ha ⁻¹)	COp			COam		
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
	g kg ⁻¹					
0	3,78 A	1,97 A	1,07 A	7,72 BC	6,85 B	7,05 B
80	3,75 A	2,37 A	1,23 A	10,00 B	7,30 B	7,00 B
100	3,76 A	2,48 A	1,42 A	9,81 B	6,53 B	6,95 B
120	4,40 A	2,35 A	2,03 A	12,19 A	9,94 A	8,81 A
160	3,80 A	2,00 A	0,96 A	6,50 C	7,01 B	5,65 C
F	0,968 ^{ns}	0,811 ^{ns}	2,61 ^{ns}	10,82 [*]	7,45 [*]	7,16 [*]
CV(%)	14,70	23,22	52,00	14,51	13,38	11,87

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância; COp: Carbono orgânico particulado; COam: Carbono orgânico associado aos minerais; NS – Não significativo; * Significativo a 5% de probabilidade.

4.4 Fracionamento Densimétrico da MOS

Os resultados dos teores de carbono da fração leve livre (C-FLL) são apresentados na Tabela 5.

O C-FLL variou 6,48 até 9,90 g.gk⁻¹ na profundidade 0-5cm e de 6,08 até 15,71 na profundidade de 0-5 cm. O C-FLL foi sensível as diferentes doses de N, apresentando diferenças significativas para as duas profundidades avaliadas. As maiores médias do C-FLL foram observadas na dose de 120 kg de N. Assim como ocorreu nas demais frações da MOS (húmicas e granulométricas) o efeito do N na decomposição da MOS se mostrou mais eficiente quando foi utilizada a dose de 120 kg. Uma possível explicação para maior acúmulo de C-FLL, pode ser explicado pelo fato que nesta dose o N está sendo incorporado nas estruturas do carbono e contribuindo para sua manutenção no solo. E de acordo com os resultados é possível inferir que, com a utilização da dose de 120 kg, pode estar ocorrendo um aumento na mineralização do carbono e/ou favorecimento dos processos de transformação da MOS.

A fração leve da MOS, é a primeira entrada de carbono no solo e é oriunda de resíduos de plantas, raízes e restos animais, que ainda podem ser reconhecidos, além de ter elevada labilidade, visto que está mais exposta aos fatores que promovem a decomposição da MOS. Para Stevenson. (1994) os compartimentos mais lábeis da MOS como a FLL são os indicadores mais responsivos às alterações da qualidade do solo, uma vez que são mais sensíveis a alterações. Devido a essas características, a determinação da FL é importante para avaliar a qualidade dos sistemas de manejo em curto prazo (Jinbo et al., 2007).

A fração leve intra-agregado (FLI) é uma pequena porção da MOS, construída em sua maioria de resíduos vegetais em maior estágio de decomposição e presente no interior de agregados (Freixo et al., 2002). Devido a proteção física do agregado é considerada mais resistente a decomposição quando comparada com a FLL. Porém, devido a textura arenosa e a estrutura fracamente desenvolvida e em grãos simples do horizonte superficial do Argissolo Amarelo, no local do experimento, neste estudo só foi possível quantificar a FLL.

Tabela 5: Carbono da matéria orgânica leve do solo avaliadas em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo, em diferentes profundidades.

Doses de N N(kg.ha ⁻¹)	g .kg ⁻¹ F.L.L
0	5,23 B
80	5,65 BC
100	9,90 B
120	16,74 A
160	6,48 BC
F	22,269 *
CV%	23,12
0	5,02 C
80	5,19 C
100	9,47 B
120	15,71 A
160	6,08 BC
F	21,721 *
CV%	23,34

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância; NS: não significativo C-F.L.L: carbono da fração leve.

4.5 Frações Oxidáveis da MOS

Os resultados dos teores de carbono das frações oxidáveis são representados na Tabela 6. A fração F1 variou de 1,39 até 3,13 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm e de 1,66 até 2,02 g.kg⁻¹, na profundidade de 5-10 cm. A fração F2 variou de 0,81 até 1,19 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm e de 1,66 até 2,02 g.kg⁻¹ na profundidade de 5-10 cm. A fração F3 variou de 1,03 até 2,57 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm e de 1,41 até 2,72 g.kg⁻¹ na profundidade de 5-10 cm. A fração F4 variou de 3,05 até 4,73 g.kg⁻¹ na profundidade de 0-5 cm e de 3,68 até 4,57 g.kg⁻¹ na profundidade de 5-10 cm.

As frações F1 e F3 oxidáveis da MOS foram sensíveis as diferentes doses de N, com diferenças significativas para as duas profundidades avaliadas. Em termos de valores absolutos, a fração F4 apresentou os maiores de teores de C em relação às demais frações nas duas profundidades avaliadas. Os maiores teores de carbono encontrado nas F3 e F4 podem ser explicados devido á elevada recalcitrância dessas frações. Segundo Macedo et al. (2008), os compostos orgânicos mais recalcitrantes são decompostos pela biota do solo mais lentamente, assim, com o tempo, esse carbono é gradualmente incorporado ao solo.

As frações F1 e F2 têm maior labilidade no solo enquanto as frações F3 e F4 são mais recalcitrantes, portanto mais resistentes à decomposição. É desejável um equilíbrio nos teores de carbono destas frações, para que ocorra equilíbrio entre as funções (disponibilidade de nutrientes e estruturação do solo, F1 e F2; e proteção física e química, F3 e F4) que estas frações desempenham no solo (Loss et al., 2010).

Para a fração F1, nas duas profundidades avaliadas as doses de 100 e 120 kg de N apresentaram os maiores teores de C. Dessa forma, é possível inferir que para a fração mais lábil da MOS (F1) as doses de 100 e 120 kg de N são as que proporcionam um maior equilíbrio entre decomposição e imobilização nas frações oxidáveis, permitindo assim que houvesse um maior aporte de carbono nessas doses.

Para a fração F3 na profundidade de 0-5 cm a dose de 160 kg de N foi a que apresentou a menor média e na profundidade de 5-10 cm as doses de 100 e 120 kg de N foram as mais eficientes para acumular carbono.

Para a fração F4 não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre as doses. No entanto em termos de valores absolutos é possível observar que para ambas as profundidades as doses de 100 e 120 kg, forma as que apresentaram as maiores médias.

De modo geral, nos estudos com as frações oxidáveis do carbono do solo, os teores de carbono das frações F3 e F4 são maiores quando comparados com F1 e F2. Segundo Stevenson. (1994) nas F3 e F4 ocorre acúmulo de compostos orgânicos de maior estabilidade química e de elevado peso molecular, provenientes da decomposição e humificação da MOS. Os resultados encontrados neste estudo corroboram com esta afirmativa.

Tabela 6: Carbono das frações oxidáveis da MOS avaliadas em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua com retenção de palha sobre o solo.

Doses de N (kg.ha ⁻¹)	F1 (g.kg ⁻¹)	F2 (g.kg ⁻¹)	F3 (g.kg ⁻¹)	F4 (g.kg ⁻¹)
0-5cm				
0	1,12 C	1,19 A	1,67 BC	3,72 AB
80	1,14 C	0,66 A	1,66 AB	4,30 AB
100	2,78 B	1,19 A	2,57 A	4,54 A
120	3,13 A	0,67 A	2,18 AB	4,73 A
160	1,39 C	0,81 A	1,03 C	3,05 B
F	30,45 *	2,710 ^{ns}	19,071 *	10,121 *
CV	5,82	35,70	14,57	10,56
5-10 cm				
0	1,93 BC	0,61 AB	1,41 C	3,68 AB
80	1,46 C	0,38 B	2,13 B	3,72 AB
100	2,02 A	0,91 A	2,62 A	4,22 A
120	1,96 AB	0,62 AB	2,72 A	4,57 A
160	1,66 BC	0,66 AB	2,07 B	3,98 AB
F	12,295 *	9,039 *	12,302 *	11,565 *
CV	6,70	20,76	6,94	18,23

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância; F1: Fração1; F2: Fração 2; F3: Fração 3; F4: Fração 4; NS: Não Significativo e * Significativo a 5% de probabilidade.

4.6 Composição Elementar do Ácido Húmico

A composição elementar e as relações atômicas obtidas a partir da composição química dos AH são representadas na tabela 7. Os AH apresentaram valores médios de 46,73 % de carbono, 4,15 % de hidrogênio, 3,46 % de nitrogênio e 45,34 % de oxigênio. Esses valores são semelhantes aos encontrados na literatura para AH de solos de clima tropical (Dick et al., 2003; Cunha et al., 2005; Giovanela et al., 2010).

Em função das razões atômicas H/C, O/C e C/N é possível identificar as diferentes fontes das SHS além de observar possíveis mudanças estruturais e funcionais nas SHs de diferentes ambientes (Crespo, 2011), como os resultados dessas razões foram semelhantes entre si, não é possível afirmar com base na composição elementar do ácido húmico que as diferentes doses de N provocaram mudanças estruturais ou funcionais nas amostras de AH avaliadas. Porém, segundo Fontana et al. (2010) valores da relação O/C maiores que 0,5 indicam a maior quantidade de grupos funcionais oxigenados como o COOH e carboidratos. Ou seja, independente da dose de N utilizada é possível verificar que está ocorrendo predomínio de grupos funcionais oxigenados como o COOH e carboidratos no AH oriundo do

cultivo de cana-de-açúcar, uma vez que em todos os tratamentos avaliados os valores da relação O/C foram superiores a 0,5.

A relação H/C variou de 1,03 a 1,08. Segundo Xialo et al. (2013) alta relação H/C indica maior contribuição de componentes alifáticos, enquanto baixa relação indica maior aromaticidade, devido a maior condensação das estruturas ou em função da substituição de anéis aromáticos. Para o presente estudo as variações para relação H/C foram pequenas, desta forma não é possível verificar a partir da relação H/C se houve ou não contribuição de componentes alifáticos ou de componentes aromáticos para as diferentes doses avaliadas.

A razão O/C indica grau de oxidação dos ácidos húmicos, sendo influenciada pelas quantidades de grupos contendo hidroxilo, carboxilo e carbonilo, assim como ésteres e éteres (Tinoco et al., 2006), no presente estudo os valores foram semelhantes entre si, assim sendo não é possível concluir sobre mudanças estruturais ou funcionais ocorridas no AH.

Em caracterização espectroscópica da matéria orgânica do solo em cronossequência de cana colhida com uso de fogo no cerrado goiano, Rossi et al. (2016) verificaram valores médios de AH para a camada de 0-5cm de 49% de carbono, 4,54 % de hidrogênio, 3,80 % de nitrogênio e 41 % de oxigênio, com relação C/N de 16,20%. Em solos de Tabuleiros no município de Campos dos Goytacazes, cultivado com cana de açúcar colhida com uso de fogo por mais de 50 anos, Fontana et al. (2010) verificaram valores para os AH em média de 56,6% de carbono, 6,9% de hidrogênio, 4,9% de nitrogênio e 31,6% de oxigênio. Mesmo não sendo a forma de colheita o foco principal desse estudo, observam-se semelhanças nos valores encontrados com os acima citados, desta forma pode-se inferir que a composição elementar do AH de solos cultivados com cana-de-açúcar é semelhante e não depende da forma de colheita. Porém, de acordo com Tinoco et al. (2006) baixos valores da razão H/C indicam incremento da aromatização, condensação e descarboxilação da matéria orgânica, ou seja, o uso do fogo pode provocar mudanças na estrutura da MOS.

Nos sistemas naturais a razão C:N pode ser utilizada como indicador das fontes das SHs (Almendros et al., 1992; Crespo. 2011). Na dose de 160 kg de N a razão C/N apresentou valor pouco mais elevado que nas demais doses e o % de N também foi menor que nas demais doses. Este resultado pode indicar que possivelmente na dose de 160 kg de N estão ocorrendo maiores transformações do C e do N, promovendo mudanças na matéria orgânica do solo (Fernandez et al., 2001).

Tabela 7: Composição elementar dos ácidos húmicos extraídos do solo (0-5 cm) nos diferentes tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua .

Doses N(kg.ha ⁻¹)	%C	%H	%N	%O	H/C	O/C	O/H	C/N
0	47,18	4,21	3,58	44,71	1,07	0,71	0,66	15,38
80	47,4	4,21	3,53	44,53	1,07	0,7	0,66	15,67
100	46,4	4,00	3,40	45,93	1,03	0,74	0,72	15,92
120	46,12	4,2	3,48	45,56	1,08	0,73	0,68	15,46
160	46,59	4,16	3,32	45,97	1,08	0,75	0,69	16,37

N: nitrogênio; C: carbono; H: hidrogênio; S: enxofre; O: oxigênio.

4.7 Abundância Natural de ¹³C e ¹⁵N

Os valores das médias de abundância natural de ¹³C e ¹⁵N são representados na Tabela 8. Os valores de δ¹³C variaram de -17 até -19,50%. De acordo com os resultados é possível observar que os valores de δ¹³C são semelhantes entre si e não foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos.

Os valores aproximados de $\delta^{13}\text{C}$ das plantas C3 e C4 são -27% e -12% respectivamente, e para a cana-de-açúcar o valor de $\delta^{13}\text{C}$ é de -13 % (Smith & Epstein, 1971). Pinheiro et al. (2010) em estudos em Linhares-ES, no mesmo local desse trabalho, encontraram valores de $\delta^{13}\text{C}$ para a área de mata nativa variando de -27,35% a -26,65%. Assim, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ encontrados nesse estudo são mais aproximados dos valores das plantas C4. Esse padrão é explicado pela substituição da vegetação nativa da Floresta Atlântica, via de regra com espécies C3, por plantas de ciclo C4 (a pastagem (uso anterior) e a cana-de-açúcar uso atual). Assim, a tendência é que o $\delta^{13}\text{C}$ se aproxime de valores característicos dessas espécies (C4), ou seja, com o tempo ocorre a substituição gradativa do carbono C3 pelo carbono C4 (Ulloa et al., 2005).

Pode-se observar também que está ocorrendo redução os valores de $\delta^{13}\text{C}$ com o aumento da profundidade. Esse padrão foi verificado em muitos trabalhos na literatura e a redução de $\delta^{13}\text{C}$ em profundidade é explicado pelo avanço do processo de humificação da MOS e a maior liberação do ^{12}C . Nesse processo a matéria orgânica mais antiga é enriquecida em ^{13}C em relação a recém incorporada (Martinelli et al., 1999). Segundo Jantália et al. (2007) a redução de $\delta^{13}\text{C}$ em profundidade estava diretamente relacionado ao aumento da idade da matéria orgânica.

A contribuição da cultura para os teores de carbono encontrados poderia ser calculada a partir dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ da área de referência (vegetação nativa) e o valor de $\delta^{13}\text{C}$ da lavoura (cana-de-açúcar), ou seja, do total de carbono quantificado no solo, que percentual é oriundo da palhada da cana? Porém, não foi possível fazer esse cálculo nesse estudo, pois seria necessário analisar o $\delta^{13}\text{C}$ das amostras de solo antes da implantação de cana.

Os valores de ^{15}N variaram de 5,37 até 6,75%. Os valores de $\delta^{15}\text{N}$ foram semelhantes entre os tratamentos e assim como para ^{13}C não foram observadas diferenças significativas. O ^{15}N também apresenta tendência de redução em profundidade. Segundo Picollo et al. (1996) essa redução do ^{15}N em profundidade pode ser função da diluição isotópica que ocorre entre a camada de serapilheira e o solo. Todavia, para o ^{15}N no solo em áreas de cultivo agrícola a dinâmica pode ser diferenciada, uma vez que outros fatores influenciam, tais como quantidade e qualidade da matéria orgânica, o grau de humificação da matéria orgânica e a fonte de N.

Tabela 8: Abundância natural de ^{13}C do solo em função de doses de N-sulfato de amônio em cana crua manejada com retenção de palhada sobre o solo em diferentes profundidades.

Doses N(kg.ha ⁻¹)	$\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$		
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
0	-17,71 A	-18,82 A	-19,22 A
80	-17,57 A	-19,01 A	-19,76 A
100	-17,00 A	-18,63 A	-19,61 A
120	-17,65 A	-18,90 A	-19,78 A
160	-17,50 A	-18,70 A	-19,50 A
F	2,490 ^{ns}	2,163 ^{ns}	0,494 ^{ns}
CV(%)	6,47	5,06	8,24
	$\delta^{15}\text{N}(\text{‰})$		
	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm
0	6,24 A	6,56 A	6,66 A
80	6,06 A	6,73 A	6,73 A
100	5,95 A	6,51 A	6,50 A
120	5,37 A	6,49 A	6,50 A
160	5,81 A	6,52 A	6,75 A
F	4,187 ^{ns}	1,515 ^{ns}	1,46 ^{ns}
CV%	5,45	2,38	2,50

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância; NS: não significativo; CV= coeficiente de variação.

4.8 Produtividade da Cana-de-açúcar

Na Tabela 9 são representadas as médias de produtividade (Mg ha⁻¹) das partes da planta (colmo e palha), na safra de 2014 (5ª soca). A produtividade de colmo variou de 39,5 até 45,7 Mg.ha⁻¹ e a produtividade de palhada variou de 5,42 até 6,29 Mg.ha⁻¹. Não houve diferença significativa na produtividade de colmo e palhada entre os tratamentos. Na canavicultura é comum a queda de produtividade ao longo dos sucessivos cortes.

A produtividade das culturas é função de vários fatores que interagem entre si. Segundo Dias et al. (1999) a produtividade depende da interação de: fatores genéticos da cultura; fatores climáticos (principalmente precipitação e temperatura no caso da cana); características do solo e o manejo adotado na lavoura. Para a cana-de-açúcar isto não é diferente, o desequilíbrio entre qualquer um desses fatores pode reduzir a sua produtividade e em alguns casos comprometer totalmente a produção.

A produtividade da cana na área experimental foi abaixo da média de produtividade do Espírito Santo, que é de 55,3 Mg ha⁻¹ (CONAB. 2014). Para boa produtividade a cana-de-açúcar requer precipitação pluviométrica de aproximadamente 1000 mm.ano⁻¹, bem distribuída ao longo do ano. É importante também que não ocorra déficit hídrico nas fases de germinação, perfilhamento e alongamento dos colmos, em contra partida no período de maturação o déficit hídrico favorece o repouso fisiológico contribuindo para o enriquecimento em sacarose (Inman-Bamber & Smith. 2005). Na fase de brotação e emergência dos brotos que corresponde aos meses de outubro a janeiro a precipitação (Figura 2) ultrapassou os 1000 mm e esse excesso de chuva pode ter desfavorecido o desenvolvimento da cana e assim contribuiu para a baixa produtividade na área experimental, no período avaliado.

Outro fator pode ter sido a compactação do solo, já que uma das principais características dos solos de tabuleiros é a maior coesão nos horizontes transicionais AB e BA do perfil de solo. Mesmo quando não é suficiente para diagnosticar o caráter coeso, o gradiente textural observado (Argissolo Amarelo) e o intenso tráfego de máquinas pesadas,

uma vez que a cana é colhida de forma mecanizada, podem afetar o desenvolvimento da lavoura e comprometer a sua produtividade com o tempo (4ª soca).

A fonte nitrogenada utilizada para adubação da cana foi o sulfato de amônio, que contém aproximadamente 22-24 % de S, desta forma junto com as crescentes doses de N também foram acrescentadas doses de S. Entretanto, não foram observados sintomas na lavoura que pudessem indicar estresse devido ao excesso desse nutriente.

Tabela 9: Média de produtividade de massa fresca de colmos e massa seca de palhada (ponteiros e folhas), em função das doses de N-sulfato de amônio em cana de açúcar.

Doses de N (Kg ha ⁻¹)	Colmo	Palhada
(Mg ha ⁻¹).....	
0	39,5	5,42
80	44,8	6,10
100	45,7	6,43
120	42,0	5,49
160	41,5	6,29
F-RL	NS	NS
F-RQ	NS	NS
CV(%)	12,01	15,83

NS: não significativo; RL e RQ: Regressão linear e Regressão quadrática respectivamente.

4.9 Análises Espectroscópicas

4.9.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e coeficiente E4/E6

Os espectros de UV-visível nos diferentes comprimentos de ondas são representados na Figura 7. É possível observar que com o aumento do comprimento de onda ocorre decréscimo da absorção, esse padrão é típico das SHs (Mendonça et al., 2004).

De modo geral, os espectros de UV-visível indicam em todos os tratamentos (controle, 80, 100, 120 e 160 kg de N) a maior absorção ocorreu nas faixas entre 250 e 550 nm. Para as doses de 80, 100 e 120 kg de N pode-se observar a presença de ombro entre os comprimentos de onda de cerca de 270 a 350nm. Segundo Crespo. (2011) esta transição eletrônica (ombro) ocorre devido a sobreposição da absorção de um grande número de cromóforos presentes no núcleo dos ácidos húmicos. Via de regra os cromóforos são responsáveis pela absorção na região do UV-visível principalmente de arenos fenólicos, ácidos benzóicos, derivados de anilina, polienos e hidrocarbonetos policíclicos com dois ou mais anéis aromáticos (Fooken & Liebezeit. 2000).

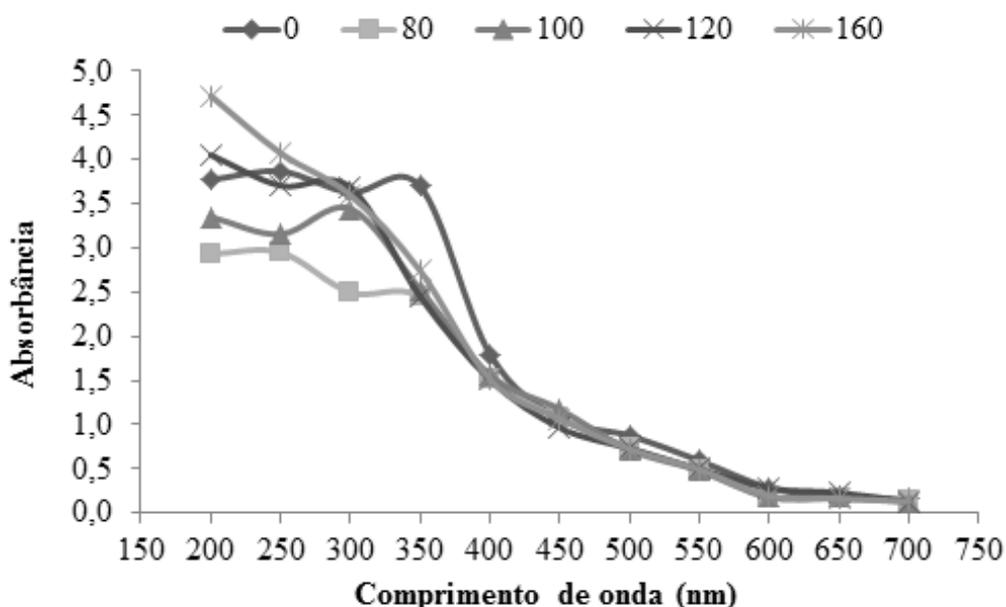


Figura 7: Espectros de UV-visível de ácidos húmicos extraídos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-Sulfato de amônio em cana crua (safra 2014, 5ª soca), no município de Linhares-ES.

A partir dos valores do coeficiente E4/E6 é possível explicar alguns dos comportamentos de absorção dos espectros de UV-visível. Na Tabela 10 são representadas as médias do coeficiente E4/E6 nos diferentes tratamentos. Os valores dos coeficientes E4/E6 variaram de 4,19 até 7,04. É possível observar diferença significativa para a dose de 160 kg de N, que apresentou a menor média (4,19).

O coeficiente E4/E6 é uma grandeza inversamente proporcional ao grau de decomposição da matéria orgânica, ou seja, quanto menor o coeficiente E4/E6 maior é o grau de humificação da MOS (Kononova, 1982). Desta maneira é possível inferir que no tratamento com a dose de 160 kg de N ocorreu maior grau de humificação da matéria orgânica e/ou presença de estruturas mais recalcitrantes de difícil decomposição.

Nos parâmetros quantitativos das frações da MOS, de maneira geral a dose de 160 kg de N foi a que apresentou os menores teores de carbono nas frações da MOS avaliadas, isto foi justificado pela maior atividade biológica, que agiu de forma intensa na decomposição da matéria orgânica e apenas os compostos de mais difícil degradação permaneceram no solo. Está hipótese é apoiada pelo valor do coeficiente E4/E6 que foi menor da dose de 160 kg

Em função do menor valor do coeficiente E4/E6, pode-se inferir que a maior absorbância nos ácidos húmicos do solo na dose de 160 kg de N pode ser explicada devido a maior quantidade de estruturas de C- aromático (<E4/E6) quando comparada às demais doses, onde o coeficiente E4/E6 foi maior.

A dose de 160 kg parece favorecer os processos de condensação aromática, isto foi observado mediante a relação E4/E6 que foi menor quando comparado com os outros tratamentos. Ou seja, a dose de 160 kg parece favorecer as reações de polimerização dos compostos de carbono, uma vez que não houve aumento de estruturas aromáticas na fração AH. Segundo Tinoco et al. (2006) a condensação das moléculas determina coeficientes E4/E6 mais baixos.

Tabela 10: Coeficiente E4/E6 de ácidos húmicos extraídos do solo (0-5 cm) nos diferentes tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua no município de Linhares-ES.

Doses N(kg.ha ⁻¹)	E4/E6
0	5,83 A
80	6,73 A
100	7,04 A
120	6,49 A
160	4,19 B
F	9,606*
CV%	12,06

4.9.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho (FTIR) para os AH nos diferentes tratamentos na profundidade de 0-5 cm são representados na Figura 8. Independente da origem dos AH alguns grupamentos funcionais são comumente sensíveis à radiação infravermelha. Dentre esses as hidroxilas alcoólicas e fenólicas, carboxilas e carbonilas, e estruturas alifáticas (alguns CH₃ e CH₂) e aromáticas. Todavia a intensidade de sinais desses grupos permite diferenciar uma amostra de outra. Analisando os espectros (Figura 8) é possível verificar que os grupamentos observados nos diferentes tratamentos são semelhantes entre si, diferenciando apenas na intensidade dos sinais.

Foram observadas bandas alargadas, características dos espectros de AH na região de a) 3440 – 3380 cm⁻¹: pertencentes a estiramentos de O-H em grupo fenólico, contribuição de OH alifático e NH de vários grupos funcionais, b) 2940- 2900 cm⁻¹: característicos de estiramento C-H em CH₂ e CH₃ alifáticos, c) 1725-1710cm⁻¹: estiramento C=O em COOH (principalmente), cetonas alifáticas, aldeídos e ésteres, d) 1660-1630cm⁻¹: estiramento C=O em amida (banda I), quinonas, ligação H com C=O de cetonas conjugadas, estiramento C=C em anéis aromáticos, e) 1420-1380cm⁻¹: deformação C-H em CH₂ e CH₃ alifáticos, deformação O-H e estiramento C-O em OH fenólico e estiramento COO-, f) 1260-1225: deformação O-H em COOH e estiramento, g) 1080-1040cm⁻¹: estiramento C-O em álcoois alifáticos, C-O-C de éteres e C-O em polissacarídeos (Baes e Bloom. 1989; Niemeyer et al., 1992; Stevenson. 1994).

Bandas de aproximadamente 2850 cm⁻¹ são atribuídas ao CH simétrico e assimétrico e ao alongamento dos grupos metilo e metileno dos hidrocarbonetos alifáticos (Baes e Bloom. 1989). Sinais de bandas em aproximadamente 2850 cm⁻¹ podem indicar predomínio de estruturas alifáticas (Giovanela et al., 2010). Essa afirmativa corrobora os dados de RMN no ¹³C onde se observa alta porcentagem de carbonos alifáticos em todas as amostras estudadas.

É possível também observar em todos os espectros um sinal de pequena intensidade na região aproximada de 580 cm⁻¹, que é atribuído a impurezas minerais no AH (Stevenson. 1994). Sinais de forte intensidade de picos na faixa de 1452-1225 cm⁻¹ podem indicar pouca aromaticidade dos AH. Este sinal é característico de deformações e/ou dobramentos em cadeias alifáticas nos maiores comprimentos de onda e estiramentos de grupos carboxílicos e fenólicos em menores comprimentos de onda (Ricca et al., 1993).

Bandas na região de 900-700 cm⁻¹ são atribuídas á deformação C-H de anéis aromáticos (Stevenson. 1994; Vergnoux et al., 2011). Essas bandas não foram observadas em nenhum dos espectros, possivelmente as diferentes doses de N podem ter contribuído para menor quantidade de grupamentos aromáticos. Esse padrão se repete para os dados de RMN, onde a porcentagem de carbonos alifáticos é bem superior ao carbono aromático.

A presença de grupamentos fenólicos e ácidos carboxílicos contribui para melhorar a fertilidade dos solos (Stevenson, 1994), principalmente em solos de clima tropical, que de maneira geral são intemperizados e de baixa fertilidade natural. Esses grupamentos possuem grande quantidade de O-H e COOH, que são altamente reativos e geram cargas negativas com potencial de realizar ligações eletroquímicas com os nutrientes no solo. Desta forma, contribuem principalmente para a maior disponibilidade do fósforo, devido a maior adsorção de Al^{3+} e H^+ , entre outros elementos (Rossi et al., 2016).

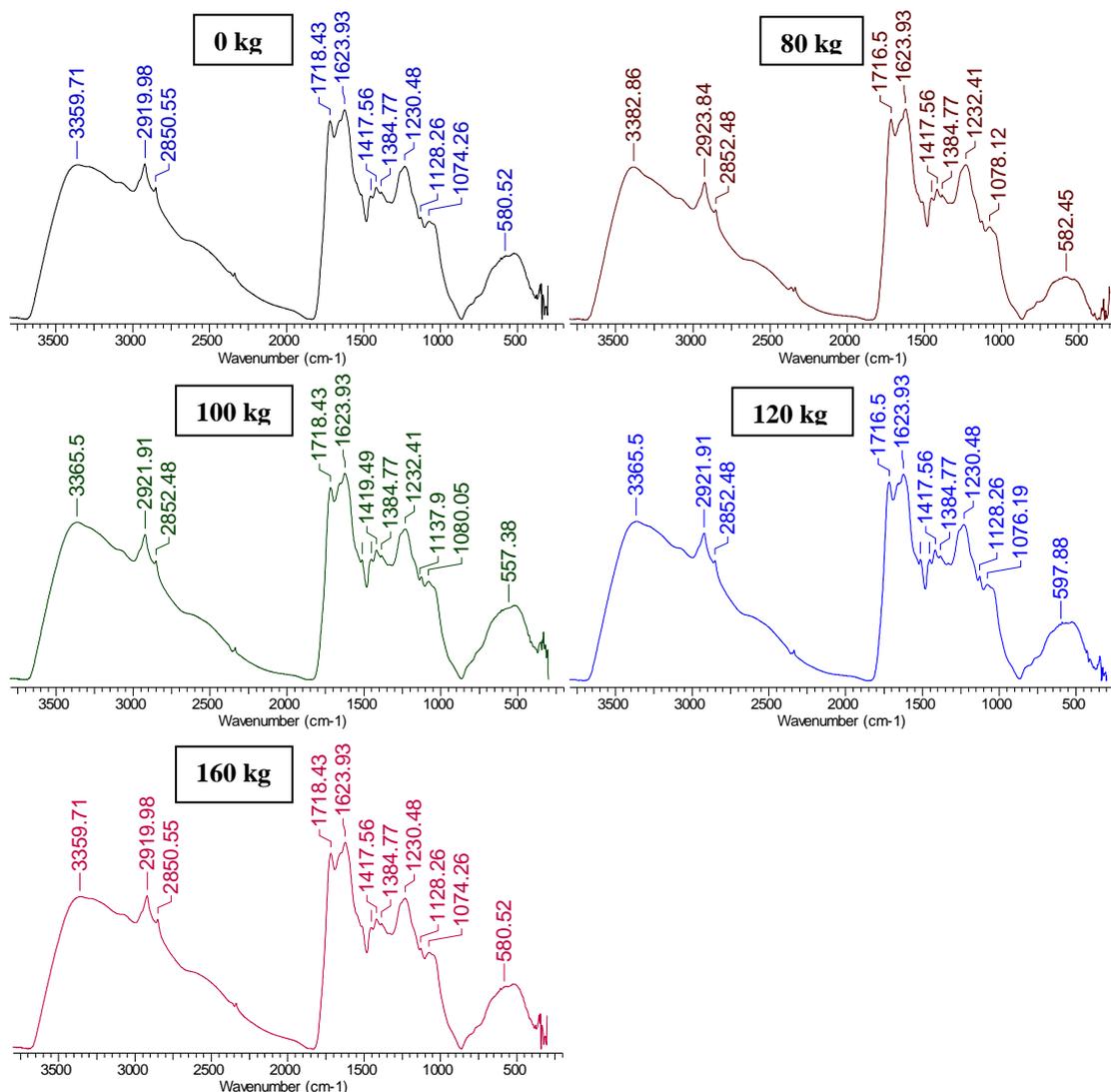


Figura 8: Espectros de infravermelho IV(FTIR) de ácidos húmicos extraídos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua.

A partir dos espectros de infravermelho (FTIR) foi realizada a análise estatística de ACP (Figura 9). O gráfico obtido mostra separação de dois grupos diferenciados, explicados por 93% em dois componentes (PC- 69% e PC-24%). Pode-se observar semelhanças nas doses de 100 e 120 kg de N, também no controle e 80 kg apresentam alguma semelhança entre si é a dose de 160 kg se diferencia das demais. A partir do resultado da ACP e dos espectros de FTIR é possível inferir que o efeito das diferentes doses de N nos grupamentos funcionais dos AH é refletido e nas propriedades das estruturas.

O agrupamento dos tratamentos com as doses de 100 e 120 kg em relação aos demais, também foi verificado também para as amostras quantitativas, onde de maneira geral as doses de 100 e 120 kg foram as mais eficientes para acumular carbono no solo e se diferenciam das demais.

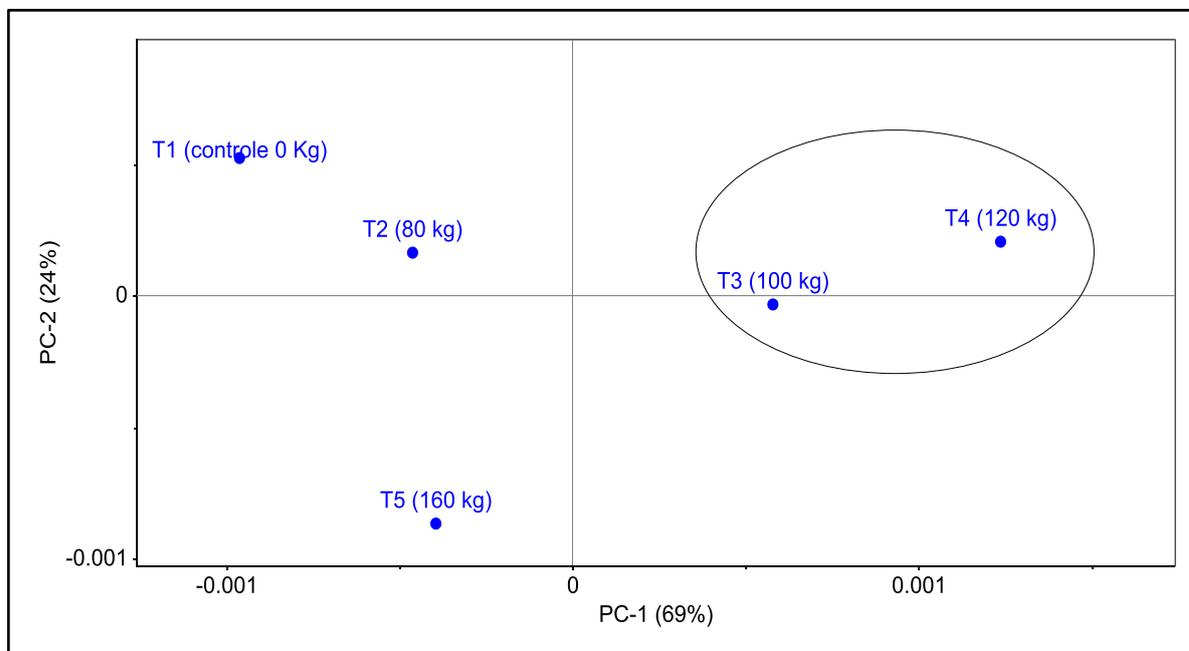


Figura 9: Bi-plot obtido a partir da análise de componentes principais das regiões de integração nos espectros de IV (FTR) do ácidos húmicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana.

4.9.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^{13}C)

As áreas relativas à integração dos espectros de RMN do ^{13}C das amostras de ácido húmico são representadas na Tabela 13. Sete regiões de deslocamentos químicos foram consideradas nos espectros: a) 0-40 ppm: para a região alifática, b) 40-60 ppm: para os grupos metoxilos em lenhinas e polissacarídeos/hemiceluloses, e C N-alquilo; c) 60-90 ppm: para C O-alquilo em álcoois superiores, C-2 a C-5 de hexoses; d) 90-110 ppm: para C di-O-alquilo, C-1 anomérico em polissacarídeos, C-2 a C-6 em unidades siringilo, C-2 em unidades guaiacilo, e) 110-140, ppm: C-C e C-H aromáticos, carbonos oleofínicos, f) 140-160 ppm: C-O aromático e grupos C-N, e g) 160-185 ppm: C de grupos carboxilo, amida e éster em lipídios e proteínas (Diagnac et al., 2002; Smernick. 2005).

Os principais picos espectrais observados são consistentes com os especificados na literatura para solo e ambientes aquáticos, embora as intensidades relativas dos picos possam variar muito entre as amostras (Giovanela et al., 2010).

Avaliando o estoque e qualidade da matéria orgânica de solo cultivado com cana-de-açúcar em Campos dos Goytacazes Canellas et al. (2007) verificaram que na área de cana crua houve aumento significativo no conteúdo de C armazenado nas frações alcalino-solúveis mais condensadas. O qual refletiu no acréscimo do grau de aromaticidade da MOS avaliado por RMN ^{13}C CP/MAS. Indicando mudança significativa na humificação da MOS com a preservação do palhicho sobre a cobertura do solo.

Padrão diferente foi encontrado nesse estudo, onde é possível inferir que as diferentes doses de N-sulfato de amônio estão favorecendo as frações de carbonos mais alifáticas. Os

valores da contribuição dos compostos de carbono referentes aos deslocamentos de 0-40, 40-60 e 60-90 (predomínio de compostos alifáticos) são muito superiores aos deslocamentos de 110-140 e 140-160 ppm (compostos aromáticos). Os conteúdos de grupos carboxílicos e aromáticos aumentam com o avanço do processo de humificação da matéria orgânica, por outro lado diminuem os grupos O-aromáticos e metoxilas, uma vez que esses grupos são constituintes da lignina, e são reduzidos com as transformações da matéria orgânica (Leinweber et al., 1993).

A dose de 160 kg de N apresentou a menor área relativa ao deslocamento químico de 40-60 ppm. Pode se inferir que nessa dose ocorre menor conteúdo de polissacarídeos (Lima et al., 2009), o que está relacionado a maior atividade microbiana, conduzindo a mineralização dos compostos de mais fácil degradação.

Valores mais elevados de aromaticidade indicam maior humificação da matéria orgânica e a partir do índice de aromaticidade é possível estimar o grau de decomposição da MOS (Kavdir et al., 2005). Nesse estudo, o índice de alifaticidade foi aproximadamente 80 % superior ao índice de aromaticidade para todos os tratamentos. Os menores índice de aromaticidade ocorrem no controle (0kg de N) e na dose de 160 kg, indicando que a elevada quantidade de N aplicada no solo na dose de 160 kg de N contribuiu para diminuir a aromaticidade nesse tratamento.

Tabela 11: Distribuição (%) dos compostos de carbono, índice de alifaticidade e índice de aromaticidade nos AH do solo (0-5 cm) nos diferentes tratamentos com N- sulfato de amônio em cana crua no município de Linhares ES.

Dose N (kg.ha ⁻¹)	Deslocamento Químico (ppm)								
	0-40 C _{ALq-HR}	40-60 C _{ALq-O,N}	60-90 C _{ALq-O}	90-110 C _{ALq-di-O}	110 140 C _{AR-HR}	140-160 C _{AR-O}	160-185 C _{COO-HR}	AR	AL
0	26,44	17,24	18,39	6,90	9,20	4,60	17,24	13,79	86,21
80	15,31	19,39	18,37	10,20	14,29	7,14	15,31	21,43	78,57
100	25,56	17,78	13,33	6,67	12,22	5,56	18,89	17,78	82,22
120	24,47	19,15	14,89	7,45	17,02	5,32	11,70	22,34	77,66
160	25,64	8,97	15,38	7,69	7,69	3,85	30,77	11,54	88,46

AR: aromaticidade; AL: alifaticidade.

As análises de componentes principais realizadas a partir dos espectros de RMN ¹³C (Figura 10) mostra separação de dois grupos diferenciados, explicados por 82 % em dois componentes (PC- 49% e PC-33%). Assim como para os espectros de FTIR é possível observar que os tratamentos com as doses de 100 e 120 kg são semelhantes entre si e diferentes dos demais tratamentos. A semelhança entre os grupamentos nas figuras 9 e 10, provenientes de diferentes técnicas de análise, mostra que os resultados são consistentes e refletem efeito das doses de N sobre as características dos ácidos húmicos extraídos das amostras de solo na camada de 0-5 cm.

A ACP na Figura 11 mostra a separação de dois grupos diferenciados, explicados por 92 % em dois componentes (PC- 78% e PC-14%). É possível verificar semelhanças entre os tratamentos nas doses de 100 e 120 kg e pode-se inferir que ocorreu redução da aromaticidade dos ácidos húmicos. Ainda, as dosagens 100 e 120 kg são semelhantes e que nessas doses predominam estruturas de maior alifaticidade nos ácidos húmicos extraídos das amostras de solo na camada de 0-5 cm.

Analisando a queda no rendimento de arroz, em função da adubação nitrogenada em lavouras nas Filipinas, Schmidt-Rohr et al. (2004) verificaram por espectroscopia de RMN avançado de estado sólido que quantidades significativas de N estavam diretamente ligadas a

anéis aromáticos na fração AH. Segundo os autores, o N ligado aos anéis aromáticos não é facilmente disponível para as plantas, o que explicaria o declínio de rendimento do arroz. Os pesquisadores questionaram a razão pela qual o N total do solo não diminuía na mesma proporção que o rendimento da lavoura. E propuseram que a aparente diminuição da disponibilidade de N no solo é causada pela ligação do elemento com substâncias químicas de elevada estabilidade. Esses compostos de N estariam ligados nos anéis aromáticos de resíduos de lignina, provavelmente através de funcionalidades fenólicas, assim sendo permaneciam no solo, entretanto as plantas não conseguiram absorver-lo.

Avaliando o impacto do uso de fertilizantes na cana colhida de forma mecanizada no estado de São Paulo, Trivelin et al. (2013) verificaram que a manutenção de resíduos da colheita sobre o solo promove a recuperação a longo prazo do resíduo da palhada pela cana, atingindo o equilíbrio após 40 anos com oferta de $40 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ de N. De acordo com os autores o N aplicado nas lavouras é incorporado as estruturas de carbono da MOS.

Nesse estudo nas doses de 100 e 120 kg de N (Figura 10) aparentemente ocorre a incorporação de N nas estruturas de carbono, corroborando com os resultados de Trivelin et al. (2013), segundo os autores o N mineral aplicado no solo ao longo do tempo é incorporado pelo carbono do solo.

Porém, ao contrário do observado por Schmidt-Rohr et al. (2004), nesse estudo o N foi incorporado nas estruturas alifáticas e não nas estruturas aromáticas.

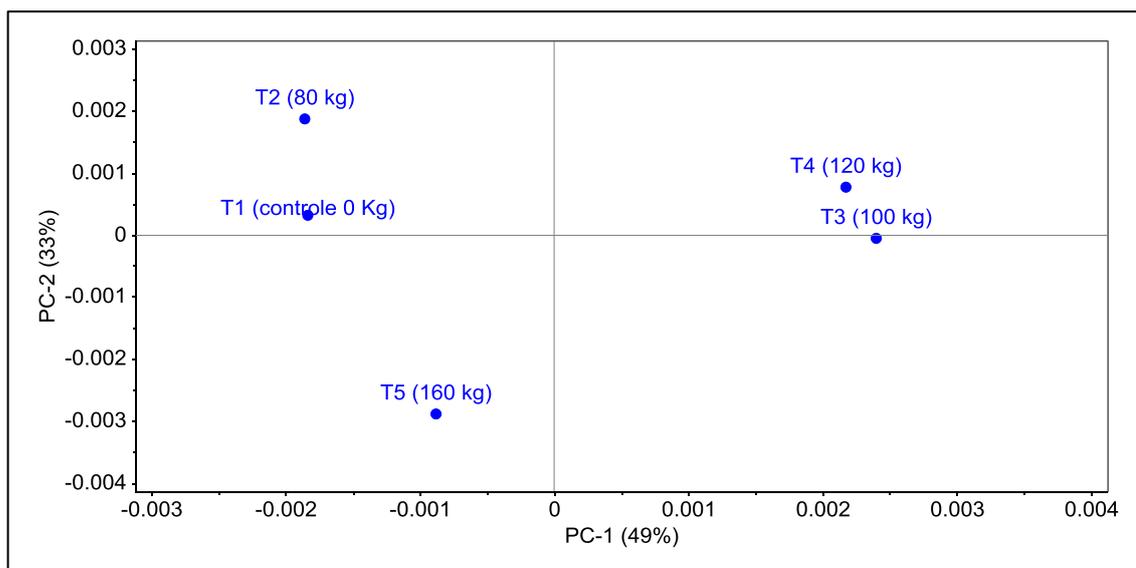


Figura 10: Bi-plot obtido a partir da análise de componentes principais das regiões de integração nos espectros de ^{13}C -RMN de ácidos húmicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana.

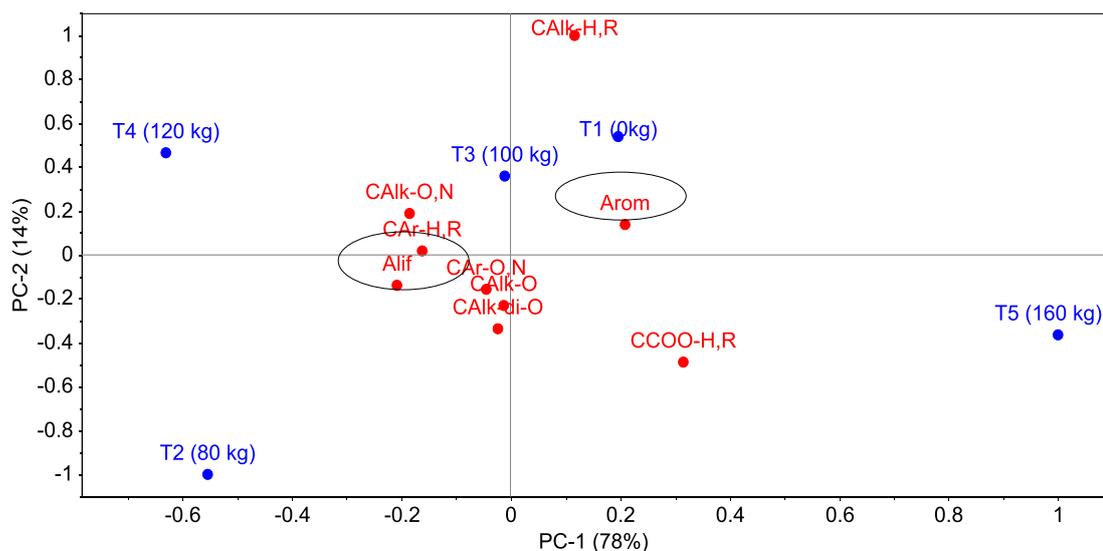


Figura 11: Bi-plot obtido a partir da análise de componentes principais das regiões de integração nos espectros de ^{13}C -RMN de ácidos húmicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua, no município de Linhares-ES. **Alif:** alifaticidade; **Arom:** aromaticidade.

4.10 Análise Conjunta dos Resultados das Frações da MOS

A análise de componentes principais realizadas a partir das frações da MOS (frações húmicas, granulométricas, densimétricas e frações da matéria orgânica leve livre) nas profundidades de 0-5, 5-10 e 10-20 cm para a safra de 2014 são representadas nas Figuras 12, 13 e 14. As doses de 100 e 120 kg de N foram as mais eficientes para acumular carbono no solo, para todas as camadas avaliadas, e o controle e a dose de 160 kg de N foram menos eficientes. O que indica que nas doses de 100 e 120 kg ocorre melhor equilíbrio entre os processos de decomposição e mineralização da MOS.

A ACP da camada de 0-5 cm (Figura 12) é capaz de resumir os principais resultados neste estudo, além de separar bem as frações da MOS de acordo com as doses de N. Onde a soma dos eixos F1 e F2 pode explicar 83 % dos atributos avaliados.

Pode se inferir que as doses de 100 e 120 kg são as mais eficientes para acumular carbono no solo e como já mencionado, essas são as doses onde ocorre maior equilíbrio entre os processos de imobilização e decomposição da palhada da cana. O NT apresentou padrão antagônico, ou seja, maior correlação com a dose de 160 kg, o tratamento com maior quantidade de adubação nitrogenada.

A ACP dos atributos químicos da camada de 5-10 cm (Figura 13) mostra que a soma dos eixos F1 e F2 pode explicar 77% dos atributos avaliados, sendo que os eixos F1 e F2 explicaram 55 e 22 %, respectivamente. Na camada de 10-20 cm (Figura 14) a soma dos eixos F1 e F2 explica 87%, sendo que os eixos F1 e F2 explicaram 71 e 16%, respectivamente. De maneira geral, se manteve o comportamento observado na camada de 0-5 cm.

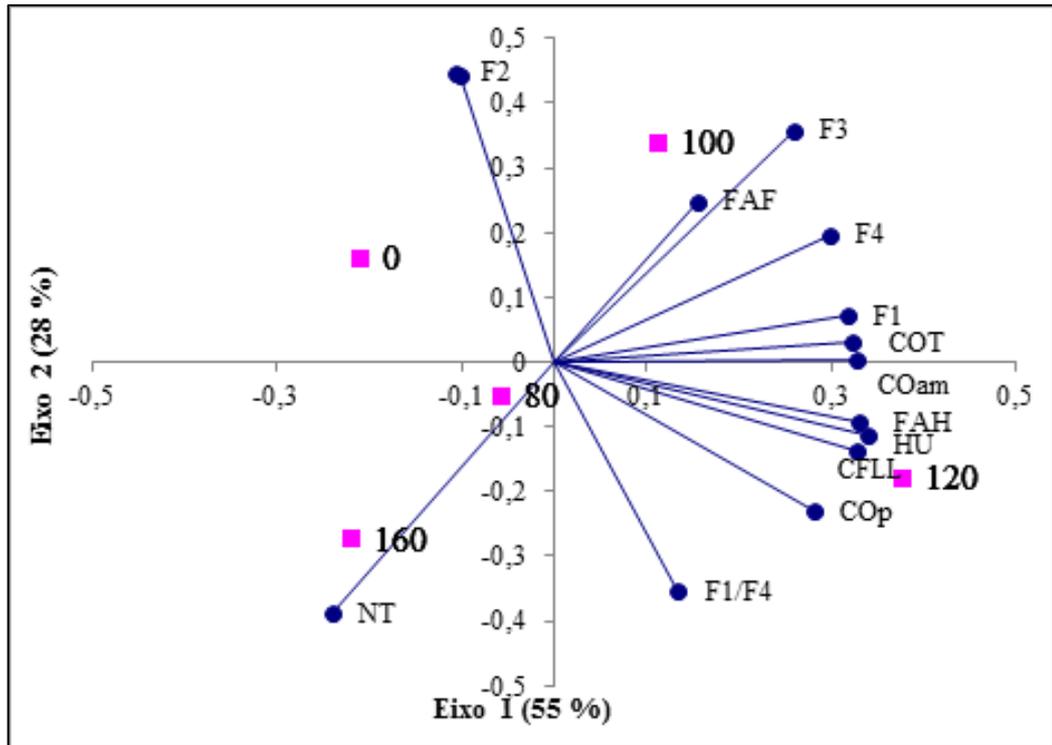


Figura 12: Análise de componentes principais (ACP) dos atributos químicos de amostras de solo (0-5 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua, no município de Linhares-ES.

COT: carbono orgânico total; **FAH:** carbono da fração ácido húmico; **FAF:** carbono da fração ácido fúlvico; **HU:** carbono da fração humina; **Cop:** carbono orgânico particulado; **COam:** carbono orgânico associado aos minerais; **C-FLL:** carbono da fração leve livre; **NT:** nitrogênio total; **F1,F2,F3,F4:** Frações oxidáveis do carbono do solo.

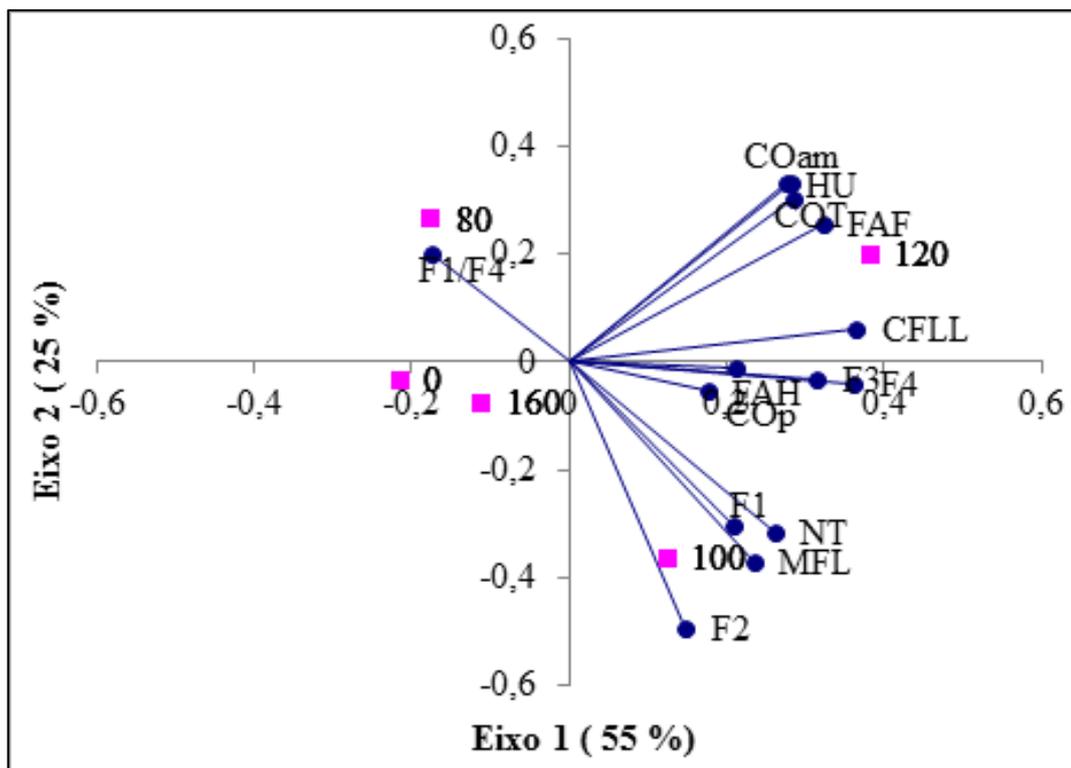


Figura 13: Análise de componentes principais (ACP) dos atributos químicos de amostras de solo (5- 10 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana, no município de Linhares-ES.

COT: carbono orgânico total; **FAH:** carbono da fração ácido húmico; **FAF:** carbono da fração ácido fúlvico; **HU:** carbono da fração humina; **Cop:** carbono orgânico particulado; **COam:** carbono orgânico associado aos minerais; **C-FLL:** carbono da fração leve livre; **NT:** nitrogênio total; **F1,F2,F3,F4:** Frações oxidáveis do carbono do solo.

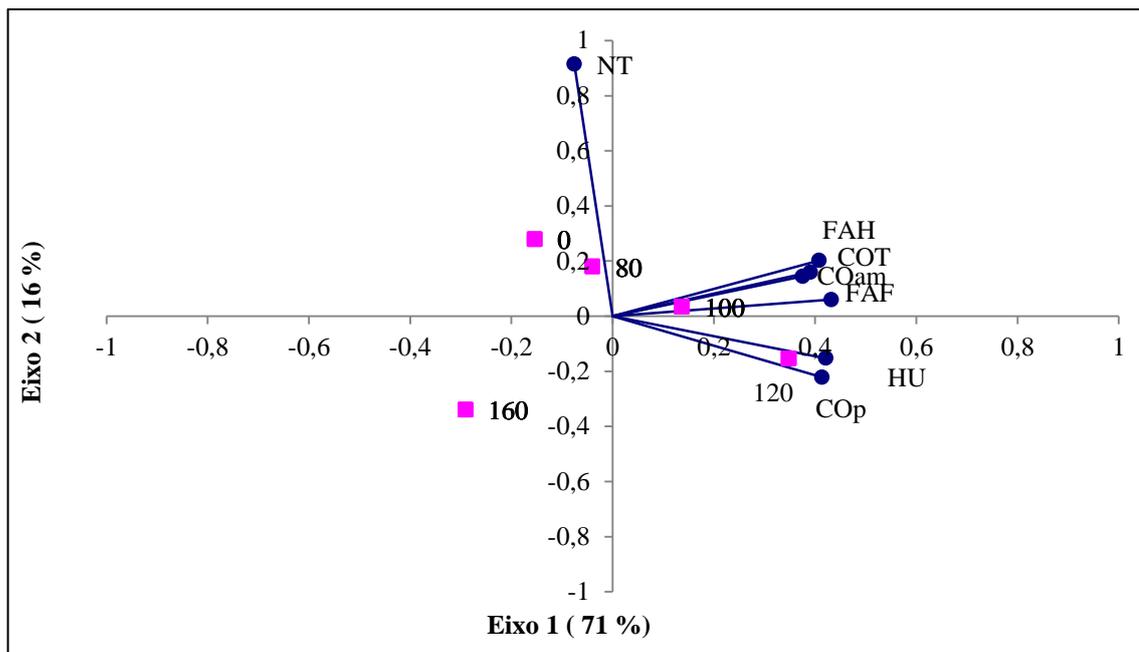


Figura 14: Análise de componentes principais (ACP) dos atributos químicos de amostras de solo (10-20 cm) nos tratamentos com N-sulfato de amônio em cana crua, no município de Linhares-ES.

COT: carbono orgânico total; **FAH:** carbono da fração ácido húmico; **FAF:** carbono da fração ácido fúlvico; **HU:** carbono da fração humina; **Cop:** carbono orgânico particulado; **COam:** carbono orgânico associado aos minerais; **C-FLL:** carbono da fração leve livre; **NT:** nitrogênio total; **F1,F2,F3,F4:** Frações oxidáveis do carbono do solo.

5 CONCLUSÕES

Os métodos quantitativos e qualitativos utilizados para avaliar o acúmulo de carbono no solo foram sensíveis e eficientes.

A aplicação de 100 e 120 kg de N-fertilizante propiciou o aumento do COT, das frações húmicas, granulométricas, densimétricas e frações lábeis. Isto pode indicar um aumento na mineralização do carbono e/ou favorecimento dos processos de transformação da MOS.

A dose de 160 kg de N-fertilizante apresentou as menores médias de COT, das frações húmicas, granulométricas, densimétricas e frações lábeis. Essa maior dose de N pode ter favorecido os processos de condensação aromática, apresentando a menor relação E4/E6 em comparação com os outros tratamentos.

No RMN ^{13}C observou-se maior quantidade de carbonos alifáticos em todos os tratamentos avaliados, onde o controle (sem adição de N) e a dose de 160 kg de N foram as que apresentaram menores índices de aromaticidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIAR NETTO, A.O.; NACIF, P.G.S.; REZENDE, J. O. **Caracterização morfológica e físico-hídrica de solos representativos do Recôncavo Baiano**. I. Determinação da capacidade de campo “in situ” e suas relações com dados obtidos em laboratório. Cruz das Almas: UFBA, p.59, 1988.
- AIKEN, A.C., DE CARLO, P.F., JIMENEZ, J.L. Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 79, p. 8350-8358, 2007.
- ALMENDROS, G., GONZÁLEZ-VILA, F. J., MARTIN, F., FRÜND, R., LÜDEMANN, H.-D. 1992. Solid state NMR studies of fire-induced changes in the structure of humic substances. **The Science of the Total Environment**, v. 117/118, p. 63–74, 1992.
- ALVES, B.J.R.; ZOTARELLI, L.; JANTALIA, C.P.; BODDEY, R.M. & URQUIAGA, S. Emprego de isótopos estáveis para o estudo do carbono e do nitrogênio no sistema solo-planta. In: AQUINO, A.M. & ASSIS, R.L., eds. **Processos biológicos no sistema solo-planta: Ferramentas para uma agricultura sustentável**. Brasília, Embrapa-SCT, 2005. p.343-350.
- ANJOS, L.H.C. **Caracterização, gênese, classificação e aptidão agrícola de uma seqüência de solos do terciário na região de Campos, RJ**. 1985. 160 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia- Ciência do solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, Rio de Janeiro 1985.
- BAES, A.U. & BLOOM, P.R. Diffuse reflectance and transmission fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Science Society American Journal**, v. 53, p. 695-700, 1989.
- BALBINOT, R. **Carbono, nitrogênio e razões isotópicas $\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{15}\text{N}$ no solo e vegetação de estágios sucessionais de floresta ombrófila densa submontana**. 2009. 99f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal, Conservação da Natureza), Universidade Federal do Paraná. 2009.
- BALDOCK, J & PRESTON, C. M., Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid state ^{13}C NMR spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v.35, p.1061-1083, 1992.
- BALDOTTO, M. A.; CANELLAS, L. P., CANELA, M. C.; REZENDE, C. E.; VELLOSO, A. C. X.; Propriedades redox de ácidos húmicos isolados de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v.3, n 2, p.1043-1052, 2008.
- BALESDENT, J.; MARIOTTI, A.; GUILLET, B. Natural ^{13}C abundance as a tracer for studies of soil organic matter dynamics. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 19, p. 25-30, 1987.
- BARBOSA, V. **Ciclos biogeoquímicos como subsídio para a sustentabilidade do sistema agroindustrial da cana-de-açúcar**. 2007. 98f. Dissertação. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias .Universidade Estadual Paulista, , Jabotical. São Paulo. 2007.
- BARRETO, P. A. B.; GAMA-RODRIGUES, E. F.; GAMA-RODRIGUES, A. C. Carbono das frações da matéria orgânica em solos sob plantações de eucalipto de diferentes idades. **Scientia Florestais** , v. 42, n. 104, p. 581-590, dez. 2014.
- BARRETO, P. A. B.; GAMA-RODRIGUES, E. F.; GAMA-RODRIGUES, A. C.; FONTES, A. G.; POLIDORO, J. C.; MOÇO, M. K.; REBOUCA, R. C.; BALIGAR, V. C. Distribution

of oxidizable organic C fractions in soils under cacao agroforestry systems in Southern Bahia, Brazil. **Agroforestry Systems**, Netherlands, v.81, n. 3, p. 213-220, 2011.

BATISTA, I.F. C.; ELIZABETH, M.; PEREIRA, M. G.; BIELUCZYK, W.; SCHIAVO, J. A.R.; JANAÍNA, C. R. Frações oxidáveis do carbono orgânico total e macrofauna edáfica em sistema de integração lavoura-pecuária. **Revista brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 3, p. 797-809, 2014.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L. MIELNICZUK, J.; PAVINATO, A.; DIECKOW, J. Carbon sequestration in two Brazilian Cerrado soil under no-till. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 86, n. 2, p. 237-245, 2006.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; PAVINATO, A. Armazenamento de carbono em frações lábeis da matéria orgânica de um Latossolo Vermelho sob plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, n. 7, p. 677-683, 2004.

BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; PILLON, C.N. & SANGOI, L. Changes in soil organic matter fractions under subtropical no-till cropping systems. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, p.1473-1478, 2001.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 7, 2003. (Embrapa Solos. **Comunicado Técnico**, 16).

BLAIR, G. J.; LEFROY, R. D. B.; LISLE, L. Soil carbon fractions based on their degree of oxidation, and the development of a carbon management index for agricultural systems. **Australian Journal of Agricultural Research**, Collingwood, v.46, n.7, p.1459-1466, 1995.

BODDEY, R.M.; POLIDORO, J.C.; RESENDE, A.S.; ALVES, B.J.R. & URQUIAGA, S. Use of the ¹⁵N natural abundance technique for the quantification of the contribution of N₂ fixation to sugar cane and other grasses. **Austrália Journal Plant Physiol**, v. 28, p. 1-7, 2001.

CAMBARDELLA, C. A. & ELLIOTT, E. T. 1992. Particulate soil organic matter changes across a grassland cultivation sequence. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p.777-783, 1992.

CAMPOS, D. V. B.; BRAZ, S. P.; MACHADO, P. L. O. A.; SANTOS, G. A.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, M. R. URQUIAGA, S. Mudança no conteúdo de matéria orgânica do solo sob a cultura de cana-de-açúcar e pastagem em Argissolo de Conceição da Barra – ES. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2004 (**Circular Técnica**, nº 10).

CANELLAS, L. P.; A. C. X.; VELLOSO, A. C. X.; MARCIANO, C. R.; RAMALHO, J. F. G. P.; RUMJANEK, V. M.; REZENDE, C. E.; SANTOS, G. A. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 5, p. 935-944, 2003.

CANELLAS, L.P.; ESPINDOLA, J.A.; REZENDE, C.E.; CAMARGO, P.B.; ZANDONADI, J.A.A.; RUMJANEK, V.M.; GUERRA, J.G.M.; TEIXEIRA, M.G.; BRAZ-FILHO, R. Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes, **Scientia Agricola**, v. 61, p. 53-61, 2004.

CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A. **Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, p.287, 2005.

CANELLAS, L. P.; BALDOTTO, M. A.; BUSATO, J. G.; MARCIANO, C. R.; MENEZES, S. C.; SILVA, N. M. S.; RUMJANEK, V. M.; VELLOSO, A. C. X.; SIMÕES, M. L.; NETO,

- L. M. Estoque e qualidade da matéria orgânica de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.331-340, 2007.
- CEDDIA, M. B.; ANJOS, L. H. C.; LIMA, E.; SILVA, L. A.; RAVELLI NETO, A. Sistemas de colheita de cana-de-açúcar e alterações nas propriedades físicas de um solo Podzólico amarelo no Estado do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.34, p.1467-1473,1999.
- CERRI, C.C.; FELLER, C.; BALESSENT, J.; VITÓRIA, R.L.; PLENECASSAGNE, A. Application du traçage isotopique naturel en ^{13}C , à l'étude de la dynamique de la matière organique dans les sols. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris**, v.300, n.1, p.423-429, 1985.
- CERRI, C.C.; GALDOS, M.V.; MAIA, S.M.F.; BERNOUX, M.; FEIGL, B.J.; POWLSON, D.; CERRI, C.E.P. Effect of sugarcane harvesting systems on soil carbon stocks in Brazil: an examination of existing data. **Journal of Soil Science**, v.62, n.1, p.23-28, 2011.
- CHAN, K. Y.; BOWMAN, A.; OATES, A. Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an Paleustalf under different pasture leys. **Soil Science**, v. 166, n. 1, p. 61-67, 2001.
- CHILOM, G., BRUNS, A.S., RICE, J.A. Aggregation of humic acid in solution: Contributions of different fractions. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 455-460, 2009.
- CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv. Soil Science*, v.20, P.1-90, 1992.
- CONAB; Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar. – v. 1 – Brasília: Conab, 2013- v. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br>,>acesso em 21 de junho de 2014.
- CONCEIÇÃO, P.C.; AMADO, T.J.C. & MIELNICZUK, J. & SPAGNOLLO, E. Qualidade do solo em sistemas de manejo avaliada pela dinâmica da matéria orgânica e atributos relacionados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.777-788, 2005.
- COPERSUCAR. Cooperativa de produtores de cana, açúcar e álcool do estado de São Paulo Ltda. **Boletim Técnico Copersucar**: edição especial, São Paulo, p. 24, 1995.
- CRESPO, M.P. **Impacto do fogo na matéria orgânica do solo – Caracterização estrutural**. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Aveiro, Aveiro. 2011.
- CUNHA, T.J.F. **Ácidos húmicos de solos escuros da Amazônia: Terra Preta de Índio**. 2005, 118f. Tese (Doutorado em Ciência do solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, Seropédica, Rio de Janeiro. 2005.
- DAVIS, W.M., ERICKSON, C.L., JOHNSTON, C.T., DELFINO, J.J., PORTER, J.E. Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition. **Chemosphere**, v. 38, p. 2913-2928, 1999.
- DIAS, F. L. F.; MAZZA, J. A.; MATSUOKA, S.; PERECIN, D.; MAULE, R. F. Produtividade da cana-de-açúcar em relação a clima e solos da região noroeste do estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 627-634, 1999.
- DICK D.P.; BARROS, L.S.; INDA JUNIOR, A.V. & KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2289-2296, 2008.

EHLERINGER, J.R.; BUCHMANN, N.; FLANAGAN, L. B. Carbon isotope ratios in belowground carbon cycle processes. **Ecological Applications**, v.10,n.2, p.412-422, 2000.

EMBRAPA. Centro de Pesquisa Agropecuária dos Tabuleiros Costeiros. Plano diretor do Centro de Pesquisa Agropecuária dos Tabuleiros Costeiros (CPATC). Brasília: EMBRAPA, SPI, 37p. 1994.

EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Levantamento de reconhecimento dos solos do Estado do Espírito Santo. (**Boletim técnico n.45**), RJ, EMBRAPA/SNLCS, , Rio de Janeiro, p.461,1978.

FARONI, C. E.; TRIVELIN, P.C.O.; FRANCO, H. C. J.; VITTI, A.C.; OTTO, R. & CANTARELLA, H. Estado nutricional da cultura de cana-de-açúcar (cana-planta) em experimentos com ¹⁵N. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v 33, p. 1919-1927, 2009.

FARQUHAR, G.D.; EHLERINGER, J.R.; HUBICK, K.T. Carbon Isotope Discrimination and Photosynthesis. Annual. Review. **Plant Physiology**, v. 40, p.503-537, 1989.

FELLER, C & BEARE, M. H. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics. **Geoderma** v.79 p.69-116. 1997.

FERNANDES, A.N., GIOVANOLA, M., ESTEVES, V.I., SIERRA, M.M.S. Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances. **Journal of Molecular Structure**,v. 971, p. 33-38, 2010.

FERNANDES, F.A.; CERRI, C.C. & FERNANDES, A.H.B.M. ¹³C e a dinâmica do carbono orgânico do solo em pastagemcultivada no Pantanal Sul-Mato-Grossense. Corumbá,Embrapa Pantanal, 2007. (**Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, 74).

FIGUEIREDO, C.C.; RESCK, D.V.S. & CARNEIRO M.A.C. Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34, p.907-916, 2010.

FONTANA, A.; BRITO, R. J.; PEREIRA, M. G. ; LOSS, A.; BENITES, V. M. Caracterização de substâncias húmicas da camada superficial do solo sob diferentes coberturas vegetais. **Magistra**, v. 22, p. 49-56, 2010.

FONTANA, A.; PEREIRA, M. G.; NASCIMENTO, G. B. DO; ANJOS, L. H. C. & EBELING, A. G. Matéria Orgânica Em Solos de Tabuleiros na Região Norte Fluminense do RJ. **Revista Floresta & Ambiente**, Instituto de Florestas - UFRRJ, ISSN 1415.0980, v. 8, n. 1, p. 114-119, 2001.

FOOKEN, U & LIEBEZEIT, G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, v. 164, n.3, p. 173-181. 200.

FORTES, C.; TRIVELIN, P.C.O.; FERREIRA, D.A.; VITTI, A.C.; FRANCO, H.C.J.; OTTO, R. Recovery of Nitrogen (¹⁵N) by Sugarcane from Previous Crop Residues and Urea Fertilisation Under a Minimum Tillage System. **Sugar Tech.**, v.13, n.1, p.42-46, 2011.

FORTES, C.; TRIVELIN, P.C.O.; VITTI, A.C.; OTTO, R.; FRANCO, H.C.J.; FARONI, C.E. Stalk and sucrose yield in response to nitrogen fertilization of sugarcane under reduced tillage. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.48, n.1, p.88-96, 2013.

FRANCO, H.C.J.; BOLOGNA, I.R.; FARONI, C.E.; VITTI, A.C.; TRIVELIN, P.C.O. Acúmulo de macronutrientes em cana-de-açúcar em função da adubação nitrogenada e dos resíduos culturais incorporados ao solo no plantio. **Bragantia**, v.66, p.699-674, 2008.

- FRANCO, H.C.J.; TRIVELIN, P.C.O.; FARONI, C.E.; VITTI, A.C.; OTTO, R. Stalk yield and technological attributes of planted cane as related to nitrogen fertilization. **Scientia Agricola**, v.67, n.5, p.579-590, 2010.
- FRAZÃO, L. A.; SANTANA, I. K. S.; CAMPOS, D. V. B.; FEIGL, B. J.; CERRI, C. C. Estoques de carbono e nitrogênio e fração leve da matéria orgânica em Neossolo Quartzarênico sob uso agrícola. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.45, n.10, p.1198-1204, 2010.
- FREIXO, A. A.; MACHADO, P. L. O. A.; GUIMARÃES, C. M.; SILVA, C. A.; FADIGAS, F. S. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de Latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira Ciência do Solo**, v. 26, p.425-434, 2002.
- GAZOLLA, P. R.; GUARESCHI, R. F.; PERIN, A.; PEREIRA, M. G.; ROSSI, C. Q. Frações da matéria orgânica do solo sob pastagem, sistema plantio direto e integração lavoura-pecuária. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 36, n. 2, p. 693-704, mar./abr. 2015. DOI: 10.5433/1679-0359.2015v36n2p693, 2015.
- GIOVANELA, M., CRESPO, J.S., ANTUNES, M., ADAMATTI, D.S, FERNANDES, A.N., BARISON, A., SILVA, C.W.P., GUÉGAN, R., MOTELICA-HEINO, M., SIERRA, M.M.D., Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v.981, p.111-119, 2010.
- GRANDY, A. S. & NEFF, J. C. Molecular C dynamics downstream: The biochemical decomposition sequence and its impact on soil organic matter structure and function. **Sci. Total Environ.**, v. 404, p. 297-307, 2008.
- GUARESCHI, R. F & PEREIRA, M. G. Carbono, matéria orgânica leve e frações oxidáveis do carbono orgânico sob sistemas de aléias. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, n. 74, p. 109-114, 2013.
- GUARESCHI, R. F.; PEREIRA, M. G.; PERIN, A. Frações oxidáveis do carbono em Latossolo Vermelho sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Ciências Agronomicas**, v. 44, n. 2, p. 242-250, 2013.
- HERLIY, M & MCCARTHY, J. Association of soil test phosphorus with phosphorus adsorption characteristics. **Nutr Cycl Agroecosyst**, v. 76, p-79-90, 2006.
- INMAN-BAMBER, N. G.; SMITH, D. M. Water relations in sugarcane and response to water deficits. **Field Crops Research**, Amsterdam, v. 92, p. 185-202, 2005.
- JACOMINE, P.K.T. **Fragipans em solos de tabuleiros: características, gênese e implicações no uso agrícola**. (Tese de Livre Docência). Universidade Federal Rural de Pernambuco. Recife. p. 113, 1974.
- JANTALIA, C. P.; RESCK, D. V. S.; ALVES, B. J. R.; ZOTARELLI, L.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Tillage effect on C stocks of a clayey oxisol under a soybean-based crop rotation in the Brazilian Cerrado. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v. 95, n. 1-2, p. 97-109. 2007.
- JINBO, Z.; CHANGCHUN, S.; SHENMIN, W. Dynamics of soil organic carbon and its fractions after abandonment of cultivated wetlands in Northeast China. **Soil and Tillage Research**, v. 96, p.350-360, 2007.

- JONHSTON, A. E. The Rothamsted classical experiments. In: LEIGH, R.A.; JONHSTON, A.E. (eds.). **Long-term experiments in agricultural and ecological science**. Oxon: CAB International, p. 9-37, 1994.
- KAVDIR, Y., EKINCI, H., YUKSEL, O., MERMUT, A. R. Soil aggregate stability and ^{13}C CP/MAS-NMR assessment of organic matter in soils influenced by forest wildfires in Çanakkale, Turkey. **Geoderma**, v. 129, p. 219-229, 2005.
- KONONOVA, M. M. Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propiedades y métodos de investigación. Barcelona: **Oikos-tau**, p.364, 1982.
- LAJTHA, K.; MARSHALL, J.D., 1994. Sources of variation in the stable isotopic composition of plants. In: Lajtha, K. and Michener, R.H. Stable isotopes in ecology and environmental science, **Blackwell**, Oxford, p. 1–21, 1994.
- LEINWEBER, P., FRÜND, R., REUTER, G. A ^{13}C -NMR study on the formation of soil organic matter from grass residues. **Zeitschrift Pflanzernähr Bodenk**, v.156, p. 415–420, 1993.
- LEITE, L. F. C; MENDONÇA, E. S; NEVES, J. C. L; MACHADO, P. L. O. A; GALVÃO J. C. C. Estoques totais de carbono orgânico e seus compartimentos em Argissolo sob floresta e sob milho cultivado com adubação mineral e orgânica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p.821-832, 2003.
- LIAO, J. D.; Bouttona, T. W.; Jastrowb, J. D. Organic matter turnover in soil physical fractions following woody plant invasion of grassland: Evidence from natural ^{13}C and ^{15}N . **Soil Biology & Biochemistry**, v.38,p.3197–3210, 2006.
- LOPEZ, I. M. **Efeito do manejo da colheita e do sistema de cultivo sobre atributos edáficos de Argissolo Amarelo e produtividade de cana soca em Linhares (ES)**. 2014. 100f. Dissertação (Mestrado em Agronomia- Ciência do solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, Seropédica, Rio de Janeiro. 2014.
- LOSS, A.; MORAES, A. G. L.; PEREIRA, M. G.; SILVA, E. M. R.; ANJOS, L. H. C. Carbono, matéria orgânica leve e frações oxidáveis do carbono orgânico sob diferentes sistemas de produção orgânica. **Comunicata Scientiae**, Bom Jesus, v. 1, n. 1, p. 57-64, 2010.
- LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C.; BEUTLER, S. J.; COSTA, E. M. Frações granulométricas e oxidáveis de matéria orgânica sob diferentes sistemas de uso do solo, no Paraná, Brasil. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 30, n.1, p. 43-54, Jan./Feb. 2014.
- LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; FERREIRA, E. P.; SANTOS, L. L.; BEUTLER, S. J.; FERRAZ-JUNIOR, A. S.L. Frações oxidáveis do carbono orgânico do solo em sistema de aléias sob Argissolo Vermelho-Amarelo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 4, p. 867-874, 2009.
- MAGALHÃES, A. C. N. Fotossíntese. In: FERRI, M. G., (Ed.). **Fisiologia vegetal**. São Paulo: EPU, p. 117-168, 1985.
- MARTINELLI, L. A.; PICCOLO, M. C.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M.; CUEVAS, E.; MCDOWEL, W.; ROBERTSON, G. P.; SANTOS, O. C.; TRESEDER, K. Nitrogen stable isotopic composition of leaves and soil. Tropical versus temperate forest. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.46, n.14, p 46-65, 1999.
- MARTINS, E. L.; CORINGA, J. E. S.; WEBER, O. L. S.; TOMAZI, M. Carbono orgânico nas frações granulométricas e fracionamento químico das Substancias Húmicas de um Latossolo Vermelho Amarelo sob diferentes agrossistemas. **Encontro brasileiro de**

Substancias Húmicas, v.01, p.16-18 nov. 2005, Rio de Janeiro. Resumos Expandidos. Embrapa Solos, 330 p, 2005.

MATHERS, N. J.; MAO, X. A.; SAFFIGNA, P. G.; XU, Z. H.; BERNERS-PRICE, S. J.; PERERA, M. C. S. Recent advances in the application of ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy to soil organic matter studies. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v.38, p.769-787, 2000.

MATHERS, N. J.; XU, Z. H.; BOYD, S. E. Forest residue management affects soil nitrogen availability and humic acid composition. **Journal of Forestry Science**, New Zealand, v.34, p.22-38, 2004.

MEGDA, M. X. V. **Transformações do N derivado do fertilizante no solo e a eficiência de utilização pela cultura da cana-de-açúcar cultivada em solo coberto por palha**. 2013. 156f. Tese (Doutorado em solos e nutrição de plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba – São Paulo. 2013.

MEGDA, M. X. V.; TRIVELIN, P. C. O.; FRANCO, H. C. J.; OTTO, R.; VITTI, A. C. Eficiência agrônômica de adubos nitrogenados em soqueira de cana-de-açúcar colhida sem queima. **Revista Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.47, n.12, p.1681-1690, 2012.

MELLO, A.W. F. **Avaliação do estoque e composição isotópica do carbono do solo no Acre**. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Agroecossistema), Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP, p. 74, 2003.

MELLO, A.W. F. **Avaliação do estoque e composição isotópica do carbono do solo no Acre**. 2003. 74f. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Agroecossistema), Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo. Piracicaba, São Paulo. 2003.

MENDONÇA, A., DUARTE, A.C., SANTOS, E.B.H.. Spectroscopic properties of sedimentary humic acids from a salt marsh (Ria de Aveiro, Portugal): comparison of sediments colonized by *Halimione portulacoides* (L.) Aellen and non-vegetated sediments. **Biogeochemistry**.v. 69, p. 159-174, 2004.

MENDOZA, H. N. S.; LIMA, E.; ANJOS, L. H. C. Propriedades químicas e biológicas de solo de tabuleiro cultivado com cana-de-açúcar com e sem queima da palhada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n.1, p.201-207, 2000.

NARDOTTO, G. **Abundância Natural de ^{15}N na Amazônia e Cerrado**– implicação para ciclagem de nitrogênio. 2005. 99f. Tese (Doutorado em Ecologia de Agroecossistema) Escola Superior de Agronomia Luiz de Queiros, Universidade de São Paulo, Piracicaba, São Paulo. 2005.

NASCIMENTO, G. B. do. **Caracterização dos solos e avaliação de propriedades edáficas em ambientes de tabuleiros costeiros da região Norte Fluminense (RJ)**. 2001. 162 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2001.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.56, p.135-140, 1992.

O’LEARY, M.H. Carbon isotope fractionation in plants. **Phytochemistry**, v.20, p.553-567, 1981.

OLIVEIRA, F. C. C. **Interação nitrogênio e resíduo de eucalipto na estabilização do carbono no solo**. 2011. 42f. Dissertação (Mestrado em solos e nutrição de plantas) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2011.

- OLIVEIRA, C. A. **Estimativas de fixação biológica de nitrogênio em cana-de-açúcar por ^{15}N** . 2012. 80f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropic e Subtropical). Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, São Paulo. 2012.
- OLIVEIRA, A. P.P. **Atributos edáficos e adubação nitrogenada em cana de açúcar em tabuleiros costeiros: respostas a sistemas de colheita com e sem queima da palhada**. 2013. 87f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – Rio de Janeiro. 2013.
- OLIVEIRA, A. P. P.; LIMA, E.; ANJOS, L. H. C.; ZONTA, E.; PEREIRA, M. G. Sistemas de colheita da cana-de-açúcar: conhecimento atual sobre modificações em atributos de solos de tabuleiro. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.9, p.939–947, 2014.
- OLIVEIRA, A. P.P.; THORBURN, P. J.; BIGGS, J. S.; LIMA, E.; ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; ZANOTTI, N. E. The response of sugarcane to trash retention and nitrogen in the brazilian coastal tablelands: a simulation study. **Experimental agriculture**, p. 1-18, 2015. doi:10.1017/S0014479714000568.
- OLSON, K. R.; AL-KAISIM, M. M.; LAL, R.; LOWERY, B. Experimental consideration, treatments, and methods in determining soil organic carbon sequestration rates. **Soil Science Society of América Journal**, v.78 p.348–360 2014. doi:10.2136/sssaj2013.09.0412.
- OMETTO, J. P. H. B.; EHLERINGER, J. R.; DOMINGUES, T. F.; BERRY, J. A.; ISHIDA, O. Y.; MAZZI, E.; HIGUCHI, N.; FLANAGAN, L. W. B.; NARDOTO, G. B.; MARTINELLI, L. A. The stable carbon and nitrogen isotopic composition of vegetation in tropical forests of the Amazon Basin, Brazil. **Biogeochemistry**, v.79, p.251–274, 2006. DOI 10.1007/s10533-006-9008-8.
- PANOSO, L.A. **Latosolo Vermelho Amarelo de tabuleiro do Espírito Santo: formação, características e classificação**. Recife : UFRPE, 1976. 116f. Tese de Livre Docência (Doutorado em Agronomia) Universidade Federal Rural de Pernambuco, 1976.
- PEREIRA, K. F. A. Quatrocentos e setenta anos de açúcar no Brasil. **Brasil Açucareiro**, Rio de Janeiro, v. 80, n.2, p. 113-121, 1972.
- PICCOLO, M.C., NEILL, C., MELILLO, J.M., CERRI, C.C., STEUDLER, P.A. ^{15}N natural abundance in forest and pasture soils of the Brazilian Amazon Basin. **Plant and Soil**, v 182, p.249–258, 1996.
- PINHEIRO, É. F. M. **Fracionamento Físico e Caracterização da Matéria Orgânica do Solo sob Diferentes Coberturas Vegetais**. 2007. 98f. Tese (Doutorado em Ciência do solo) Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, Seropédica, Rio de Janeiro. 2007.
- PINHEIRO, E. F. M.; LIMA, E.; CEDDIA, M. B.; URQUIAGA, S.; ALVES, B. J. R.; BODDEY, R. M. Impact of pre-harvest burning versus trash conservation on soil carbon and nitrogen stocks on a sugarcane plantation in the Brazilian Atlantic forest region. **Plant and Soil**, v. 333, p. 71-80, 2010.
- POTRICH, C. D.; MARCHETTI, E. M.; POTRICH, C. D. ENSINAS, S. C.; SERRA, A. P.; SILVA, E. F.; SOUZA, N. H. Decomposição de resíduos culturais de cana-de-açúcar submetidos a diferentes doses de nitrogênio. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 35, n. 4, p. 1751-1760, 2014.
- PRADO, P.I.; LEWINSOHN, T.M.; CARMO, R.L.; HOGAN, D.J. Ordenação multivariada na ecologia e seu uso em ciências ambientais. **Ambiente e Sociedade**, n.10, p. 15, 2002.

- PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p.1-13, 2011.
- PUTTOCK, A.; DUNGAIT, J. A. J.; BOL, R.; DIXON, E. R.; MACLEOD, C. J. A.; BRAZIER, R. E. Stable carbon isotope analysis of fluvial sediment fluxes over two contrasting C4-C3 semi-arid vegetation transitions. **Rapid Commun. Mass Spectrom**, v.26, P.2386–2392, 2012.
- RIBEIRO, L.P. Gênese, evolução e degradação dos solos amarelos coesos dos tabuleiros costeiros. In: REUNIÃO TÉCNICA SOBRE SOLOS COESOS DOS TABULEIROS COSTEIROS, 1996, Cruz das Almas. **Anais**. Aracaju: Embrapa-CPATC, p.27-35, 1996.
- ROBERTSON, F. A. & THORBURN, P. J. Decomposition of sugarcane harvest residue in different climatic zones. **Australian Journal of Soil Research**, v. 45, p. 1–11, 2007.
- ROSCOE, R & MACHADO, P. L. O.A. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 86 2002.
- ROSCOE, R. & BUURMAN, P. Tillage effects on soil organic matter in density fractions of a Cerrado. **Oxisol Soil Till Research**, v. 70, p. 107-119, 2003.
- ROSSI, C. Q.; PEREIRA, M. G.; GUIMARÃES, S. G.; BETTA, M.; POLIDORO, J. C. Frações lábeis da matéria orgânica em sistema de cultivo com palha de braquiária e sorgo. **Revista Ciência Agrônômica**, v. 43, n. 1, p. 38-46, 2012.
- ROSSI, C. Q. **Matéria Orgânica do Solo e Fósforo Orgânico em Cronossequência de Cana-de-Açúcar Cultivada no Cerrado**. 2013. 89f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro. 2013.
- ROSSI, Q. R.; PEREIRA, M. G.; GARCÍA, A. C.; BERBARA, R. L. B.; GAZOLLA, P. R.; PERIN, A.; GONZALÉZ, A. P. Effects on the composition and structural properties of the humified organic matter of soil in sugarcane strawburning: A chronosequence study in the Brazilian Cerrado of Goiás State. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 216, p. 34–43. 2016.
- SANCHES, S. M.; CAMPOS, S. M.; VIEIRA, E. M.; Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Enciclopédia São Paulo**, v. 32, p 49-56, 2007.
- 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. **Revista Brasileira Ciência Solo**, v. 35, p. 461-472, 2011.
- SANTOS, S. D.; ARRUDA, E. D.; 1; MORAES, R. E.; CFRANCO, O. E.; ARAÚJO, R. J.; RESENDE, M.; BORGES, N. E.; RIBEIRO, T. B. Atributos físicos e matéria orgânica de áreas de Latossolo utilizadas para atividade pecuária no bioma cerrado. **Bioscience Journal**, v. 28, n. 4, p. 500-508, Jul/Ago, 2012.
- SCHMIDT-ROHR, K.; MAO, J. D.; OLK, A. C. Nitrogen-bonded aromatics in soil organic matter and their implications for a yield decline in intensive rice cropping. **Agricultural Sciences**, v. 101, n. 17, p. 6351-6354, 2004.
- SCHULTZ, N.; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; ZONTA, E. Efeito residual da adubação na cana-planta e da adubação nitrogenada e potássica na cana-soca colhidas com e sem a queima da palhada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 811-820, 2010.

- SEGATO, S.V.; PINTO, A.S.; JENDIROBA, E. & NÓBREGA, J.C.M. Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba, **Gráfica Prol**, p. 415, 2006.
- SILVA, F.I.C.; GARCIA, A. Colheita mecânica e manual da cana-de-açúcar: histórico e análise. **Nucleus**, v.6, n1, p. 1-16, 2009.
- SILVA, L. A. **Efeitos da renovação do canavial com diferentes sistemas de colheita, implantado com cultivo mínimo, sobre as propriedades químicas do solo, análise do crescimento, produtividade e acúmulo de nitrogênio em cana soca**. 2000. 110f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica – Rio de Janeiro. 2000.
- 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. **Ciências Rural**, v. 38, p. 1167-1171, 2008.
- SILVA, W. R. N.; NUNES, M. C. M.; CALDEIRA, D. S. A.; ARANTES, E. M.; SOUZA, L. H. C Resistência à penetração de um Latossolo vermelho sob cultivo de cana-de-açúcar em diferentes manejos. **Revista Agrotecnologia**, v.3, p.49-61, 2012.
- SISTI, C. P. J.; SANTOS, H. P.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Change in carbon and nitrogen stocks in soil under 13 years of conventional or zero tillage in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**,v.33,p.507-559 2003.
- SKJEMSTAD, J.O. Estimation of charcoal in soil. *Comm. Soil Science Society of America Journal*, New York, 66: 2283-2298, 1986.
- SMITH, B. N., EPSTEIN, S. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. **Plant Physiology**. v. 47, p. 380-384, 1971
- SOHI, S.; MAHIEU, N.; ARAH, J.R.M.; POWLSON, D.S.P.; MADARI, B. & GAUNT, J.L. Procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society American Journal** , v.65, p.1121-1128, 2001.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York, Oxford University Press,p.277, 1989.
- STEVENSON, F. J.; **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: J. Wiley, p 496, 1994.
- STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions** . John Wiley and Sons, Inc., New York, NY, 1982.
- SUGUIO, K.; MARTIN, L.; BITTENCOURT, A.C.S.P.;DOMINGUES, J.M.L.; FLEXOR, J.; AZEVEDO, A.E.G. de. Flutuações do nível relativo do mar durante o Quaternário Superior ao longo do litoral brasileiro e suas implicações na sedimentação costeira. **Revista Brasileira de Geociências**, v.15, n.4, p.273-286, 1985.
- SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D. L., (Ed). *Methods of soil analysis: part 3*. Madison: **America Society of Agronomy**, 1996. p.1011-1020.
- TAIZ, L., ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. 3ª edição. Editora Artmed,p.719, 2004.
- TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. Análises de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995. 174p. (**Boletim técnico de solos**, 5).
- THORBURN, P. J.; BIGGS,J. S. WEBSTER, A. J & BIGGS, I. M. An improved way to determine nitrogen fertilizer requirements of sugarcane crops to meet global environmental challenges. **Plant Soil**. DOI 10.1007/s11104-010-0406-2 May2010.

THORBURN, P.J., E.A. MEIER, K. COLLINS, AND F.A. ROBERTSON. Changes in soil carbon sequestration, fractionation, and soil fertility in response to sugarcane residues retention are sitespecific. **Soil Tillage Research**, v.120, p.99–111, 2012.

THORBURN, P.J.; ROBERT, M. E.; ROBERT, F.A. Modelling decomposition of sugar cane surface residues with APSIM–Residue. **Field Crops Research**, Australia, v. 70, n. 3, p.223-232, 2001.

TINOCO, P., ALMENDROS, G., SANZ, J., GONZÁLEZ-VÁSQUEZ, R., GONZÁLEZ-VILA, F. J. Molecular descriptors of the effect of fire on soils under pine forest in two continental Mediterranean soils. **Organic Geochemistry**, v. 37, p. 1995-2018. 2006.

TRIVELIN, P.C.O. **Utilização do nitrogênio pela cana-de-açúcar: Três casos estudados com o uso do traçador ^{15}N** . 200. 143f. Tese (Doutorado em Ciência do solo) Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2000.

TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; VITTI, A.C.; GAVA, G.J.C. & BENDASSOLLI, J.A. Perdas do nitrogênio da uréia no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesquisa. Agropecuária. Brasileira**, v.37, p.193-201, 2002.

TRIVELIN, P. C. O.; FRANCO, H. C. J.; OTTO, R.; FERREIRA, D.; VITTI, A. C.; FORTES, C.; FARONI, C. E.; OLIVEIRA, O. C. A.; CANTARELLA, H. Impact of sugarcane trash on fertilizer requirements for São Paulo, Brazil. **Scientia Agricola**, v. 70, n. 5, p. 345-352, 2013.

ULLOA, L. M.; VELDKAMP, E.; DE KONING G.H.J. Soil Carbon Stabilization in Converted Tropical Pastures and Forests Depends on Soil Type. **Soil Science Society American Journal**. v. 69, p. 1110–1117.2005.

URQUIAGA, S.; LIMA, R.M.; XAVIER, R.P.; RESENDE, A.S.; ALVES, B.J.R. & BODDEY, R.M. Avaliação da eficiência do processo de fixação biológica de nitrogênio em diferentes variedades de cana-de-açúcar. **Agronomia**, v. 37, p. 55-58, 2003.

VARGAS, C. D. **História da cana** (II), Rio de Janeiro, v. 80, n. 4, p. 82- 87, 1972.

VASCONCELOS, R. F. B.; SOUZA, E. R.; CANTALICE, J. R. B.; SILVA, L. S. Qualidade física de Latossolo Amarelo de tabuleiros costeiros em diferentes sistemas de manejo da cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, p.381-386, 2014.

VENDRAMINI, J.M.B.; SILVEIRA, M.L.A.; DUBEUX JR.; J.C.B. & SOLLENBERGER. Environmental impacts and nutrient recycling on pastures grazed by cattle. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v.36, p. 139-149, 2007.

VICTORIA, R. L.; MARTINELLI, L. A.; TRIVELIN, P. C. O.; MATSUI, E.; FORSBERG, B. R.; RICHEY, J. E.; DEVOL, A. H. The use of stable isotopes in studies of nutrient cycling - carbon isotope composition of Amazon várzea sediments. **Biotropica**, v. 24, n. 2, p. 240-249,1992.

VITTI A.C.; FRANCO, H.C.J.; TRIVELIN, P.C.O.; FERREIRA, D. A.; OTTO, R.; FORTES, C; FARONI, C.E. Nitrogênio proveniente da adubação nitrogenada e de resíduos culturais na nutrição da cana-planta. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v.46, n.3, p.287-293, 2011.

VITTI A.C.; TRIVELIN, P.C.O.; CANTARELLA H.; FRANCO, H.C.J.; FARONI, C.E.; OTTO, R.; TRIVELIN, M.O.; TOVAJAR, J.G. Mineralização da palhada e crescimento de raízes de cana-de-açúcar relacionados com a adubação nitrogenada de plantio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.27, n especial, p.2757-2762, 2008.

VITTI, A.C. Adubação nitrogenada da cana-de-açúcar (soqueira) colhida mecanicamente sem a queima prévia: Manejo e efeito na produtividade. 2003. 114f. Tese (Doutorado em Ciência do solo). Centro de Energia Nuclear na Agricultura Piracicaba, Universidade de São Paulo. 2003.

VITTI, A.C.; TRIVELIN, P.C.O.; GAVA, G.J.C.; FRANCO, H.C.J.; BOLOGNA, I.R.; FARONI, C.E. Produtividade da cana-de-açúcar relacionada à localização de adubos nitrogenados aplicados sobre os resíduos culturais em canavial sem queima. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.3, n.3, p.491-498, Mai./Jun, 2007.

VOLKOFF, B.; CERRI, C. C. Carbon isotopic fractionation in subtropical Brazilian Grassland soils - comparison with Tropical forest soils. **Plant and Soil**, v. 102, n. 1, p. 27-31, 1987.

XIAOLI, C.; GUIXIANG, L.; XIN, Z.; YONGXIA,H.; YOUCAI, Z. Fluorescence excitation–emission matrix combined with regional integration analysis to characterize the composition and transformation of humic and fulvic acids from landfill at different stabilization stages. **Waste Management**, v. 32 ,p. 438–447, 2013.

YANG, X.; REN, W.; SUN, B.; ZHANG, S. Effects of contrasting soil management regimes on total and labile soil organic carbon fractions in a loess soil in China. **Geoderma**, p.177–178, 2012. doi:10.1016/j.geoderma.2012.01.033, 2012.

YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p.1467-1476, New York 1988.