Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Matéria orgânica e a sorção de herbicidas em solos sob plantio direto nas regiões tropical e subtropical do Brasil

Eloana Janice Bonfleur

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2014

Eloana Janice Bonfleur
Engenheira Agrônoma

Matéria orgânica e a sorção de herbicidas em solos sob plantio direto nas regiões tropical e subtropical do Brasil

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dra. **JUSSARA BORGES REGITANO**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutora em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - DIBD/ESALQ/USP

Bonfleur, Eloana Janice
Matéria orgânica e a sorção de herbicidas em solos sob plantio direto nas regiões tropical e subtropical do Brasil / Eloana Janice Bonfleur. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2014.
94 p: il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2014.

1. ^{13}C-RMN CP/MAS 2. Complexos organominerais 3. Fracionamento físico 4. Óxidos de ferro 5. Óxidos de alumínio I. Título

CDD 631.41
B713m

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte -O autor"

Para aqueles que nasceram do mesmo ventre;
Mas que caminham por diferentes estradas.
Meus irmãos, Débora e Paulo Bonfleur

OFEREÇO

Para vocês, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la com dignidade.
Para vocês, que sempre prezaram pela minha educação.
Para vocês, que iluminaram os meus caminhos com afeto e dedicação.
Para vocês que se doaram por inteiro e renunciaram os seus sonhos para que eu pudesse realizar os meus sonhos.

Para vocês, meu amado pai Armando Bonfleur e minha amada mãe Fátima Bonfleur,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Dr[a]. Jussara Borges Regitano pela confiança e amizade nos momentos de alegria, mas principalmente nos momentos difíceis.

Ao Dr. Rai Kookana da CSIRO *Land and Water* Austrália, pela oportunidade de conhecer o ambiente de trabalho no exterior e por toda infraestrutura disponibilizada para execução de parte deste trabalho.

Ao Dr. Valdemar Luiz Tornisielo pelo companheirismo, amizade, disponibilização do Laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP e por toda ajuda profissional e pessoal.

Ao Dr. Arquimedes Lavorenti por todos os ensinamentos e amizade.

Ao Dr. Pablo Vidal-Torrado, pela ajuda intelectual, revisões de texto e amizade.

Ao estagiário Ernani Vicente Pereira Jr. pela enorme ajuda na execução dos trabalhos, mas principalmente pela amizade e pelo interesse intelectual no tema.

Aos que disponibilizaram as áreas de estudo, Dr. Manuel Claúdio Motta Macedo (CNPGC/EMBRAPA), Dr. Valdemir Antonio Laura (CNPGC/EMBRAPA), Dr. Alexandre Romeiro Araújo (CNPGC/EMBRAPA), Dr. Aguinaldo Leal (UFMS), Dr. Julio César Salton (CPAO/EMBRAPA), Dr. Paulo Pavinato (ESALQ/USP), Dr. Sebastião Brasil Campos Lustosa (UNICENTRO) e Dr[a] Neyde Fabíola Balarezo Giarola (UEPG).

Aos membros da banca de qualificação de Doutorado, Dr. Luis Reynaldo Ferracciú Alleoni, Dr. Antonio Carlos de Azevedo e Dr. Robson Rolland Barizon por todas as considerações feitas.

Aos técnicos de laboratório do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ/USP: Luiz Silva Jr., Anderson Scarazate, Jair Ferrer da Silva, Leandro Luís Goia, Reginaldo Ferreira e Eleuza Bassi pela prontidão.

Aos técnicos do laboratório de Ecotoxicologia do CENA/USP, Rodrigo e Dorelli por toda ajuda e experiências compartilhadas.

Aos amigos da Pós-graduação: Thalita Abbruzzini, Diana Signor, Fernando Henrique Barroso Toledo (Zumbi), Mariana Durigan, Carolina Brandani Alexys Boim, Roberta Santin, Letícia de Abreu Faria (Eva), Altina Lacerda, Rafael Leal, Marina Reia, Rodrigo Macedo (Yes), Jairo Oliveira, Josiane Milani Lopes, Ingrid Horák, Suzana Romeiro Araújo, Thiago Tonieto, Fabricio Giori, Sheila Santos, Susana Churka Blum e Sérgio Monteiro, por todos os momentos e experiências vividas.

I would like to thank Kee Fai James Foong for your patience, attention, friendship and English language corrections in my Thesis.

Aos amigos feitos na Austrália: Kee Fai James Foong, Vanessa Nunes, Ana Cristina Coelho, Vinod Joel Abraham, Dayana Moscardi, Danilo Manzani, Mariana Caetano, Rodrigo Cóqui da Silva, Patrícia Cunico, Danilo Freitas, Meritxell Gros, Divina Navarro, Supriya Lath e Konrad Miotlinski; pela convivência, dúvidas e todas as experiências e as alegrias que a Austrália nos proporcionou.

Aos amigos de toda vida: Rodolfo Ohpis Rodrigues, Marion Cabral, Jeferson Ohpis, Maryelen Lechinhoski e Vânia Portes Kulka por estarem sempre torcendo por mim.

Ao Departamento de Solos e Nutrição de Plantas da ESALQ/USP pela infraestrutura disponibilizada.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa de estudos no Brasil.

À CAPES, pela concessão de bolsa de estudos no exterior e parte da bolsa de estudos no Brasil.

Á FAPESP, pela concessão de bolsa de Doutorado.

SUMÁRIO

RESUMO....9
ABSTRACT....11
LISTA DE FIGURAS....13
LISTA DE TABELAS....13
LISTA DE ANEXOS....17
1 INTRODUÇÃO GERAL....19
Referências....22
2 MATÉRIA ORGÂNICA E INTERAÇÕES ORGANO-MINERAIS EM LATOSSOLOS SOB PLANTIO DIRETO NAS REGIÕES TROPICAL E SUBTROPICAL DO BRASIL...27
Resumo....27
Abstract....27
2.1 Introdução....28
2.2 Material e Métodos....30
2.2.1 Áreas de Estudo....30
2.2.2 Atributos físicos e químicos dos solos....30
2.2.3 Concentração da MOS....31
2.2.4 Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética do ^{13}C com polarização cruzada e rotação em torno do ângulo mágico (^{13}C-RMN CP/MAS) da MOS....32
2.2.5 Fracionamento Físico dos Solos....33
2.2.6 Cálculos e Análise estatística....33
2.3 Resultados e Discussão....34
2.4 Conclusões....45
Referências....46
3 MATÉRIA ORGÂNICA, COMPLEXOS ORGANOMINERAIS E SORÇÃO DE HERBICIDAS EM LATOSSOLOS BRASILEIROS SOB PLANTIO DIRETO EM SOLOS TROPICAIS E SUBTROPICAIS....55

Resumo 55
Abstract..... 56
3.1 Introdução 56
3.2 Material e Métodos 59
3.2.1 Atributos físicos e químicos, fracionamento físico e caracterização da matéria orgânica (grupos funcionais e índices qualitativos) dos solos 59
3.2.2 Sorção dos herbicidas 60
3.2.3 Cálculos Adicionais e Análise Estatística..... 61
3.3 Resultados e Discussão 62
3.3.1 Sorção nos solos e correlações com as variáveis 62
3.3.2 Sorção nos agregados..... 67
3.3.3 Sorção experimental e sorção relativa..... 74
3.4 Conclusões 78
Referências..... 79
ANEXOS 85

RESUMO

Matéria orgânica e a sorção de herbicidas em solos sob plantio direto nas regiões tropical e subtropical do Brasil

O sistema de plantio direto (SPD) é extensivamente utilizado no Brasil por tratar-se de prática conservacionista, capaz de melhorar a qualidade do solo e diminuir os custos da produção em relação ao plantio convencional. Neste sistema as condições edafoclimáticas distintas e a adoção de diferentes culturas na entressafra sugerem diferenças na distribuição e na qualidade da matéria orgânica de solos (MOS), devido ao tempo de resiliência da palha em cobertura. A interação entre a MOS e os pesticidas já foi bastante estudada, mas apenas parcialmente esclarecida uma vez que a maioria dos estudos considera a MOS como um compartimento homogêneo, ignorando o papel de seus diferentes componentes moleculares. Assim sendo, o objetivo principal deste trabalho é avaliar o efeito da composição, distribuição e interação com a fase mineral da MOS na sorção de herbicidas aplicados às culturas de soja e milho, sob sistema plantio direto em diferentes condições edafoclimáticas: tropical (Região Centro-Oeste) e subtropical (Região Sul). Os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir foram selecionados devido às suas importâncias junto a essas culturas e suas propriedades físico-químicas distintas. Para tal, soram amostrados 12 Latossolos, na camada de 0 a 5 cm excluindo a palha de superfície, sendo seis representativos do Estado do Paraná (clima subtropical) e seis representativos do Estado do Mato Grosso do Sul (clima tropical). A determinação dos atributos físico e químicos, formas de ferro e alumínio, estudo da qualidade da MOS por espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética do ^{13}C e fracionamento físico dos solos foram os métodos utilizados. Foi observado maior acúmulo de carbono orgânico (C.O) nos solos subtropicais devido ao maior teor de óxidos de alumínio de baixa cristalinindade, além da maior precipitação. Para os solos de ambas as regiões, a estabilização da MOS ocorre através da formação de complexos nos agregados tamanho argila (~ 50% do teor de C.O). Em relação às interações com a fase mineral, observou-se que os óxidos de alumínio estão relacionados à proteção física da MOS enquanto que os óxidos de ferro parecem participar das reações de decomposição e humificação através da formação de complexos com grupos carboxílicos. Para o alaclor, a presença de formas de alumínio de baixa cristalinidade diminuiu a sua sorção a MOS, entretanto a sorção deste herbicida não foi correlacionada a nenhum grupo funcional. Para o bentazon, foi observada correlação positiva entre a sorção e materiais orgânicos mais decompostos e também, com o alumínio complexado a MOS. Para o imazetapir, houve correlações positivas com as formas de ferro e alumínio e o grupo funcional carboxil. Para os três herbicidas a maior sorção foi observada nos agregados de tamanho silte (53 a 2 µm) e, de maneira geral, a sorção nos solos tropicais foi maior que nos subtropicais. O efeito da exposição de sítios de carga após o fracionamento físico dos solos foi evidente para o imazetapir incrementando sua sorção em comparação a sorção no solo inteiro o que evidencia a maior quantidade de sítios bloqueados nos solos tropicais.

Palavras-chave: ^{13}C-RMN CP/MAS; Complexos organominerais; Fracionamento físico; Óxidos de ferro; Óxidos de alumínio

ABSTRACT

Organic matter and herbicides sorption in soils under no-tillage in tropical and subtropical regions of Brazil

No-tillage System (NT) is widely used in Brazil due to improve soil quality and reduce production costs compared to conventional tillage. Different climatic conditions and the adoption of different cultures in the offseason suggest differences in the distribution and quality of soil organic matter (SOM) due to the resilience time of straw in coverage in NT. Interactions between SOM and pesticides has been widely studied, but only partially elucidated. In most of studies, the MOS as a homogeneous compartment and there is not the knowledge about the role of its various molecular components. Therefore, the aim of this work is to evaluate the effect of the composition, distribution and interaction with the mineral phase of SOM on sorption of herbicides applied to soybean and corn under no-tillage in tropical (Central-west) and subtropical (South Region) soils. Alachlor, bentazon and imazethapyr herbicides were selected because of its large use in these cultures and different physicochemical properties. For this, it was sampled 12 soils at 0-5 cm layer excluding the straw surface, six representing the Paraná State (subtropical) and six representative of Mato Grosso de Sul State (tropical). Physical and chemical attributes, iron and aluminum forms, study of quality of SOM by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of ^{13}C and soil physical fractionation methods were used for this purpose. Greater accumulation of organic carbon (OC) was observed in subtropical soils due to higher low crystalline aluminum oxides contents, in addition to lower temperatures and higher moisture in this region. For soils of both regions, the SOM stabilization occurs through the formation of complexes in the clay fraction (~ 50 % of the OC content). Regarding interactions with the mineral phase, it was observed that aluminum oxides are related to physical protection of SOM while iron oxides appear to participate in the decomposition and humification reactions by forming complexes with carboxylic groups. For alachlor, low crystallinity aluminum forms decreased its MOS sorption but sorption of this herbicide was not correlated with any functional group. For bentazon, positive correlation was observed between sorption and more decomposed organic material and with the complexed aluminum in MOS. For imazethapyr, there were positive correlations with iron and aluminum forms and carboxyl functional group. For the three herbicides better sorption was observed in the silt size fractions (53-2 µm) and in general, sorption in tropical was higher than in subtropical soils. The effect of charge sites exposure after soil physical fractionation was evident for imazethapyr increasing its sorption compared to the whole soil which shows the greatest amount of blocked sites in tropical soils.

Keywords**:** ^{13}C-NMR CP/MAS; Organomineral complexes; Physical fractionation; Iron oxides; Aluminum oxides

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comparativo entre o Al_t (%) nas regiões subtropical e tropical (A), correlação linear simples entre Al_t (%) e C.O (%) (B), comparativo entre o Al_o (%) nas regiões subtropical e tropical (C), correlação linear simples entre Al_o (%) e C.O (%) (B) e, comparativo entre a razão Al_p/C.O nas regiões subtropical e tropical. 37

Figura 2 - Boxplot dos atributos H+Al (A) e C.O (C) nas regiões tropical e subtropical e regressões lineares simples entre precipitação média anual (mm) e H+Al (B) e C.O (D) 38

Figura 3 - Correlações lineares simples entre Fe_t (A), Fe_d (B) e Fe_o (C) e a proporção relativa no espectro do grupo carboxil (%). 41

Figura 4 - Porcentagem de C.O em relação ao C.O total do solo nas nos agregados (A) 2000-53 µm, (B) 53-20 µm, (C) 20-2 µm e (D) <2 µm 44

Figura 5 - (A) Teor de argila (%) nos agregados de tamanho entre 2000 a 2 µm. (B) Regressão linear simples entre o teor de argila e o $\sum C.O_{rel}$ (%) nos agregados entre 2000 a 2 µm. 45

Figura 6 - Coeficientes de sorção (k_d) para o herbicida alaclor nos solos e agregados granulométricos para as amostras subtropicais e tropicais 68

Figura 7 - Coeficientes de sorção (k_d) para o herbicida bentazon nos solos e agreagados granulométricos das amostras subtropicais e tropicais 69

Figura 8 - Coeficientes de sorção (K_d) para o herbicida imazetapir nos solos e agregados granulométricos das amostras subtropicais e tropicais 70

Figura 9 - $K_{d\text{-}rel}$ e $K_{oc\text{-}rel}$ (%) nos agregados 2000-53, 53-20 e <2 µm para os herbicidas alaclor (A e B), bentazon (C e D) e imazetapir (E e F) em relação ao $K_{d\text{-}teo}$ e $K_{oc\text{-}teo}$ (%) dos solos subtropicais e tropicais..... 71

Figura 10 - Correlação linear simples entre o teor de argila e a porcentagem sorvida dos herbicidas alaclor, bentazon e Imazetapir nos agregados de tamanho silte (53-2 µm) 72

Figura 11 - Correlação linear simples entre o teor de carbono orgânico (C.O) e os coeficientes de sorção (K_d) dos herbicidas (A) alaclor, (B) bentazon e (C) imazetapir nos agregados dos solos subtropicais e tropicais.....73

Figura 12 - Correlações lineares simples entre $K_{d\ exp.}$ – $K_{d\ rel.}$(L Kg^{-1}) do herbicida Imazetapir e (A) ferro total (ataque sulfúrico), (B) alumínio total (ataque sulfúrico), (C) ferro extraído por oxalato de amônio, (D) alumínio extraído por oxalato de amônio. * $\rho < 0,05$ e ** $\rho < 0,01$.....78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos dos solos na camada 0 a 5 cm com exclusão da palha de superfície 35

Tabela 2 – Porcentagem da área do espectro dos principais grupos funcionais obtidos por ^{13}C RMN CP/MAS e razões C-alquil/O-alquil-C, C-alquil/C-carboxil e Aril/O-aril-C 40

Tabela 3 - Coeficientes de correlação e significância entre as formas de Ferro e Alumínio nos solos e os índices C-alquil/O-alquil-C, C-alquil/C-carboxil e Aril/O-Alquil-C 41

Tabela 4 - Massa de solo recuperada em gramas (m) no fracionamento físico dos solos e C.O (%) em cada classe de agregado..... 43

Tabela 5 - Atributos físico e químicos dos solos, grupos funcionais e índices da qualidade da matéria orgânica do solo 59

Tabela 6 – Parâmetros de Freundelich, coeficientes de sorção no solo (K_d) e sorção normalizada ao C.O (K_{oc}) para os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir nos solos subtropicais e tropicais 65

Tabela 7 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os atributos físico e químicos do solo (C.O, CTC, H+Al, pH $CaCl_2$ e teor de argila), formas de ferro e alumínio e os coeficientes de sorção (K_d) e sorção normalizada ao C.O dos solos (K_{oc}) para os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir 66

Tabela 8 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os grupos funcionais e índices de qualidade da MOS e os coeficientes de sorção (K_d) e sorção normalizada ao C.O dos solos (K_{oc}) para os herbicidas Alaclor, Bentazon e Imazetapir 66

Tabela 9 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os valores de K_d (L Kg^{-1}) e C.O (%) nos agregados dos diferentes solos 74

Tabela 10 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os valores de K_d (L Kg^{-1}) e C.O (%) entre os agregados de cada solo..... 74

Tabela 11 – Coeficientes de sorção experimental ($K_{d\text{-}exp}$ e $K_{oc\text{-}exp}$) e sorção teórica ($K_{d\text{-}teo}$ e $K_{oc\text{-}teo}$) nos solos subtropicais e tropicais 76

LISTA DE ANEXOS

Anexo A - Localização e condições edafoclimáticas das áreas em estudo..... 87
Anexo B - Tempo de Plantio Direto e manejo das áreas amostradas 88
Anexo C. - Espectros de ^{13}C-RMN dos solos subtropicais e tropicais..... 89
Anexo D - Principais propriedades físico-químicas dos pesticidas utilizados..... 90
Anexo E - Parâmetros utilizados no cálculo das concentrações utilizadas nos ensaios de sorção dos herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir 91
Anexo F – Coeficientes de sorção normalizados ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do herbicida alaclor nos diferentes agregados dos solos subtropicais e tropicais..... 92
Anexo G - Coeficientes de sorção normalizados ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do herbicida bentazon nos diferentes agregados dos solos subtropicais e tropicais..... 93
Anexo H - Coeficientes de sorção normalizados ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do herbicida imazetapir nos diferentes agregados dos solos subtropicais e tropicais 94

1 INTRODUÇÃO GERAL

> "As paisagens insignificantes existem para os grandes paisagistas; as paisagens raras e notáveis são para os pequenos." (*Friedrich Nietzsche*).

A previsão para o cenário agrícola brasileiro nos próximos anos é bastante promissora. Estimativas apontam que o Brasil irá se tornar o maior exportador mundial de grãos em 2018. A tendência é de que a produção supere os 26% da produção mundial atual para 35% em 2019 (FAO, 2010). Este crescimento deve-se a abertura de fronteiras agrícolas e investimentos em tecnologia nos últimos 40 anos. Entre os aparatos tecnológicos bastante difundidos na agricultura mundial destaca-se o manejo químico de plantas daninhas, pragas e doenças das culturas através do uso de pesticidas.

Mundialmente são aplicados aproximadamente 1,87 milhões de toneladas de pesticidas por ano (KIELY, 2004) e o segmento de herbicidas corresponde a 45% deste total (PACANOSKI, 2007). No Brasil, o maior consumidor mundial (PEDLOWSKI et al., 2012), com um volume comercializado de 825 mil toneladas em 2012, este percentual é de 57% (SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL – SINDIVEG, 2013). Em relação ao consumo interno de pesticidas, as regiões Sul e Centro-Oeste são as maiores consumidoras com participação de 37,5% e 25%, respectivamente (SINDIVEG 2013). As mesmas regiões são as maiores produtoras de cereais, leguminosas e oleaginosas com percentuais de 42 e 38,6% para as regiões Centro-Oeste e Sul, respectivamente (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2013).

Além da utilização de pesticidas na agricultura, outro importante aspecto na agricultura brasileira refere-se ao manejo conservacionista denominado sistema de plantio direto (SPD). O SPD é definido como o plantio de culturas com revolvimento do solo apenas no sulco de plantio, para adequada cobertura de sementes, sem a realização de qualquer outro preparo de solo (PHILLIPS; YOUNG, 1973). Este sistema é reconhecido por diminuir custos operacionais de produção e pela capacidade de

melhorar a qualidade física, química e biológica dos solos (MADEJÓN et al., 2007; SINGH; MALHI, 2006; CARPENTER-BOGGS et al., 2003; LAL, 1989; KLADIVKO et al., 1986). Com relação a matéria orgânica do solo (MOS), é observado a longo prazo que este sistema é capaz de restituir de 50 a 100% os níveis originais de carbono no solo (BAYER et al., 2000; DIECKOW et al., 2005; BODDEY et al., 2010).

No Brasil, houve enorme expansão do SPD nas últimas décadas passando de menos de 1000 hectares na safra 1973/1974 para 25,5 milhões de hectares (38,4 % da área cultivada do país) na safra 2009/2010 (FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA – FEBRAPDP, 2010; FAO AQUASTAT, 2010). A soja é a cultura dominante neste cenário, ocupando 70% da área plantada sob SPD (AGROCONSULT, 2010) e também, a cultura do milho é bastante relevante, principalmente em segunda safra (ou safrinha) (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 2006).

O início da utilização do SPD ocorreu no Estado do Paraná na safra 1972/1973 com o objetivo de diminuir os problemas com erosão e compactação, resultantes do longo período chuvoso da região (BOLLIGER et al., 2006). Hoje, mais de 80% da área total cultivada na região Sul está em plantio direto (AMADO et al., 2006). Na região Centro-oeste, onde era localizava a fronteira agrícola nos anos 80, os problemas com degradação dos solos foram semelhantes aos da região Sul. Neste período houve migração de agricultores da região Sul para o Centro-oeste e desta forma a transferência da tecnologia de SPD para a região tropical brasileira. Hoje, o Cerrado é a maior área de expansão do SPD no Brasil (BOLLIGER et al., 2006).

Devido as diferentes condições edafoclimáticas e tempo de estabelecimento do SPD nas regiões Sul (Subtropical) e Centro-Oeste (Tropical) é certo afirmar a existência de certa heterogeneidade no SPD nestes ambientes. Por exemplo, se considerarmos o fator clima, que sabidamente determina a quantidade de material orgânico produzido e a intensidade da atividade microbiana no solo (STEVENSON, 1994), é de se esperar uma dinâmica completamente distinta entre regiões tropicais e subtropicais/temperadas o que impactará diretamente na quantidade e qualidade deste atributo nos solos (CHRISTENSEN, 2001).

A matéria orgânica do solo (MOS) desempenha importante papel na qualidade do solo, pois sua composição e quantidade afetam diretamente as propriedades físicas, químicas e biológicas dos solos. Entre outros objetivos, o sistema de plantio direto (SPD) preconiza o aumento e a proteção da MOS pela diminuição da perda deste material por erosão e pela maior entrada de material orgânico no solo (FU et al., 2006). Muitos trabalhos demonstram esse aumento nas condições climáticas subtropical (BAYER; SCHENEIDER, 1999; COSTA et al., 2008) e tropical (OGLE et al., 2005). Entretanto, grande parte dos trabalhos mostram estes contrastes em relação ao plantio convencional (PC) o que no Brasil não será uma realidade nos próximos anos devido a extensa adoção do SPD. Por isso, torna-se essencial, o estudo de contrastes entre a MOS dentro do SPD, mas em diferentes condições edafoclimáticas.

Além de melhorar a qualidade dos solos, a MOS exerce papel fundamental na dinâmica de pesticidas no solo. Sabe-se que a sorção no solo é o principal mecanismo que atua na diminuição da mobilidade dos pesticidas (MORILLO et al., 2002) e afeta diretamente a sua persistência e biodisponibilidade no ambiente (KHAN, 1978), portanto o movimento de pesticidas para as água superficiais e subsuperficiais. Um dos principais componentes envolvidos neste processo é a MOS (DICK et al., 2010, BURAUEL; BAßMANN, 2005) e, em geral, quanto maior sua quantidade, maior a sorção e menor a mobilidade de pesticidas (BRICEÑO et al., 2007).

Considerando a extensa adoção do SPD no Brasil, bem como a grande diversidade edafoclimática das áreas sob este sistema torna-se essencial o conhecimento dos contrastes entre a MOS nesses ambientes e consequentemente a influência na dinâmica de pesticidas nos solos. Este conhecimento se faz necessário para o entendimento e a diferenciação da dinâmica das moléculas em diferentes ambientes e consequentemente a adoção de medidas em relação ao controle químico específicas para cada situação. Portanto, este conhecimento é fundamental com o objetivo de mitigar a contaminação ambiental por pesticidas principalmente sua transferência do compartimento solo para água. Os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir foram selecionados para o presente estudo por serem largamente utilizados nas principais culturas utilizadas no SPD, soja e milho. Além disso, apresentam baixo potencial de sorção no solo (< 5 L kg^{-1}) e, são potencialmente poluidores de águas

superficiais e subsuperficiais (PRIMEL et al. 2005, DORES & DE-LAMONICA-FREIRE 2011, ANDRADE et al. 2011).

Desta forma, o objetivo principal deste trabalho foi observar como é a composição e distribuição da MOS nos solos sob SPD em solos sob clima tropical e subtropical, tentando estabelecer diferenças baseadas no aspecto climático e a partir disso determinar como é a sorção dos herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir em cada situação.

Referências

AGROCONSULT. Disponível em:< http://www.rallydasafra.com.br/rally2010/home/index.php>. Acesso em: 01 nov. 2010.

AMADO, T.J.C.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; SPAGNOLLO, E.; CAMPOS, B.C.; VEIGA, M. da. Potential of carbon accumulation in zero tillage soils with intensive use and cover crops in Southern Brazil. **Environmental Quality***,* Washington, v*.* 35, p. 1599-1607, 2006.

ANDRADE, A.S.; de QUEIROZ, V.T.; de LIMA, D.T.; de QUEIROZ, M.E.L.R.; NEVES, A.A. Análise de risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas por pesticidas em municípios do Alto Paranaíba – MG. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 7, p. 1129-1135, 2011.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; AMADO, T.J.C.; MARTIN-NETO, L.; FERNANDES, S.V. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 54, p. 101–109, 2000.

BAYER, C.; SCHENEIDER, N.G. Plantio direto e o aumento no conteúdo de matéria orgânica do solo em pequenas propriedades rurais no município de Teutônia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n. 1, p. 165-166, 1999.

BODDEY, R.M.;JANTALIA, C.P.; CONCEIÇÃO P.C.; ZANATTA, J.A.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; DIECKOW, J.; dos SANTOS, H.P.; DENARDIN, J.E.; AITA, C.; GIACOMINI, S.J.; ALVES, B.J.R.; URQUIAGA, S. Carbon accumulation at depth in Ferralsols under zero-till subtropical agriculture in southern Brazil. **Global Change Biology**, Oxford, v. 16, n. 2, p. 784-795, 2010.

BOLLIGER, A.; MAGID, J.; AMADO,T.J.C.; NETO,F.S.; RIBEIRO, M.F.S.; CALEGARI, A.; RALISCH, R.; de NEERGAARD, A. Taking stock of the Brazilian "zero-till revolution": a review of landmark research and farmers' practice. **Advances in Agronomy**, New York, v. 91, p. 47-110, 2006.

BRICEÑO, G.; PALMA, G.; DURÁN, N. Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides.**Critical Reviews in Environmental Science and Technology**,Boca Raton, v. 37, p. 233–271, 2007.

BURAUEL, P.; BAßMANN, F. Soils as filter and buffer for pesticides: Experimental concepts to understand soil functions. **Environmental Pollution**. Barking, v. 133, p. 11–16, 2005.

CARPENTER-BOGGS, L.; STAHL, P.D.; LINDSTROMC, M. J.; SCHUMACHER, T. E. Soil microbial properties under permanent grass, conventional tillage, and no-till management in South Dakota. **Soil & Tillage Research**. Amsterdam, v. 71, p. 15–23, 2003.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 52, p. 345-353, 2001.

COSTA, F.S.; BAYER, C.; ZANATTA, J.A.; MIELNICZUK, J. Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, p. 323-332, 2008.

DICK, D.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P.S.G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Quimica Nova**, São Paulo, v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

DIECKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, H.; BAYER, C.; DICK, D.P.; KÖGEL-KNABNER, I. Carbon and nitrogen stocks in physical fractions of a subtropical Acrisol as influenced by long-term no-till cropping systems and N fertilization. **Plant and Soil**, The Hague, v. 268, p. 319–328, 2005.

DORES, E.F.G.C.; DE-LAMONICA-FREIRE, E.M. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas, estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso – Análise preliminar. Química Nova, São Paulo, v. 24, n.1, p. 27-36, 2001.

EMBRAPA. **Sistema Plantio Direto: Introdução e Histórico**. Disponível em: < http://www22.sede.embrapa.br/plantiodireto/IntroducaoHistorico/sistemaPlantioDireto.htm>. Acesso em: 20 ago. 2010.

FAO. AQUASTAT. Disponível em: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=en>. Acesso
em: 25 out. 2010.

FAO. **Perspectivas agrícolas 2010-2019**. Paris: OECD Publ., 2010. 283 p.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA - FEBRAPDP. **Evolução do Plantio Direto no Brasil por décadas.** Disponível em: <http://www.febrapdp.org.br/?i1=34eAcoBnLhRWY05WYsBXYlJXYa12&i2=4b8QYlJXYfde&i3=e46ARQBSZkBSYlJXwece&i4=d4127e&i5=34eAcoBnLhRWY05WYsBXYlJXYa12&m=1>. Acesso em: 15 ago. 2010.

FU, G.; CHEN, S.; MCCOOL, D.K. Modeling the impacts of no-till practice on soil erosion and sediment yield with RUSLE, SEDD, and ArcView GIS. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 85, p. 38–49, 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Indicadores IBGE, Estatística da Produção Agrícola – Novembro de 2013.** Disponível em: < http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/lspa/estProdAgr_201309.pdf>. Acesso em: 01 maio 2014.

KIELY, T.; DONALDSON, D.; GRUBE, A. **Pesticides Industry Sales and Usage: 2000 and 2001 Market Estimates. EPA's Biological and Economic Analysis Division, Office of Pesticide Programs, and Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances. 2004**. Disponível em:<http://www.epa.gov/pesticides>. Acesso em: 25 mar. 2012.

KHAN, S.U.The interaction of organic matter with pesticides. **Developments in Soil Science**. New York, v. 8, p. 137-171, 1978.

KLADIVKO, E.J.; GRIFFITH, D.R.; MANNERING, J.V. Conservation tillage effects on soil properties and yield of corn and soya beans in Indiana**. Soil and Tillage Research,** Amsterdam, v. 8, p. 277-287, 1986.

LAL, R. Conservation tillage for sustainable agriculture. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 42, p. 85–197, 1989.

MADEJÓN, E.; MORENO, F.; MURILLO, J.M.; PELEGRÍN, F. Soil biochemical response to long-term conservation tillage under semi-arid Mediterranean conditions. **Soil & Tillage Research**. Amsterdam, v. 94, p. 346–352, 2007.

MORILLO, E.; MAQUEDA, C.; REINOSO, R.; UNDABEYTIA, T. Effect of two organic amendments on norflurazon retention and release by soils of different characteristics. **Environmental Science and Technology**. Easton, v. 36, p. 4319–4325, 2002.

OGLE, S.M.; BREIDT, F.J.; PAUSTIAN, K. Agricultural management impacts on soil organic carbon storage under moist and dry climatic conditions of temperate and tropical regions. **Biogeochemistry**. Dordrecht, v. 72, p. 87–121, 2005.

PACANOSKI, Z. Herbicide use: benefits for society as a whole: a review. **Pakistan Journal of Weed Science Research**, Peshawar, v. 13, p. 135–147, 2007.

PEDLOWSKI, M.A.; CANELA, M.A.; TERRA, M.A.C.; de FARIA, R.M.R. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. **Crop Protection**, Guildford, v. 31, n. 1, p. 113-118, 2012.

PHILIPS, S.H.; YOUNG, H.M**. Zero tillage Farming.** Wisconsin: Reiman Associates, Milwaukee, 1973. 123p.

PRIMEL, E.G.; ZANELLA, R.; KURZ, M.H.S.; GONÇALVES, F.F.; MACHADO, S.O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: Predição teórica e monitoramento. Química Nova, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, 2005.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL – SINDIVEG. Vendas de defensivos agrícolas por Estados e classes – 2010/2012. (comunicação pessoal). 2013.

SINGH, B.; MALHI, S.S. Response of soil physical properties to tillage and residue management on two soils in a cool temperate environment. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 85, p. 143–153, 2006.

STEVENSON, F.J**. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions**. New York: John Wiley, 1994. 443p.

2 MATÉRIA ORGÂNICA E INTERAÇÕES ORGANO-MINERAIS EM LATOSSOLOS SOB PLANTIO DIRETO NAS REGIÕES TROPICAL E SUBTROPICAL DO BRASIL

Resumo

Os Latossolos são de grande importância na agricultura brasileira devido à extensa área ocupada e adequadas condições para o cultivo agrícola. No país, o sistema de plantio direto (SPD) é bastante difundido e conhecidamente incrementa os teores de carbono orgânico (C.O) dos solos. Entretanto, em relação a este tema, pouco é discutido sobre os possíveis contrastes nas regiões edafoclimáticas tropical e subtropical do Brasil. Portanto, o objetivo deste estudo foi observar possíveis contrastes em relação a MOS e interações organominerais em Latossolos cultivados em plantio direto nas regiões tropical e subtropical do Brasil. Para tal, foram amostrados seis solos da região subtropical e cinco solos da região tropical. As partir dos resultados dos atributos físico-químicos, fracionamento físico granulométrico e avaliação da qualidade da MOS por ^{13}C-RMN CP/MAS foi possível observar que os teores de C.O nos solos em clima subtropical são maiores que nos de clima tropical, entretanto não existiu diferença na qualidade da MOS. Além das variáveis climáticas temperatura e umidade, o maior acúmulo na condição subtropical é explicado pelo maior teor de óxidos de alumínio de baixa cristalinidade o que favorece a proteção física MOS. Em ambas as regiões, a estabilização da MOS ocorre através da formação de complexos nos agregados tamanho argila (~ 50% do teor total de C.O). Os óxidos de alumínio parecem influenciar a proteção física do material do material orgânico. Já os óxidos de ferro, através de ligações com os grupos carboxílicos da MOS, promovem a proteção da MOS por via química.

Palavras-chave: ^{13}C-RMN CP/MAS; Óxidos de ferro; Óxidos de alumínio; Fracionamento físico; Grupos carboxílicos

Abstract

Oxisols have a great importance in Brazilian agriculture due to the large area and suitable conditions for crop cultivation. The No Tillage system (NT) is widely used and is known for increasing the content of Organic Carbon (OC) in soil. However, little is discussed about the possible contrasts in the Brazilian tropical and subtropical regions. Therefore, the aim of this study was to investigate the possible differences between the OC quality in soil as well as the accumulation and organomineral interactions in different size fractions in Oxisols under NT in tropical and subtropical conditions. For this, we sampled six subtropical and five tropical soils in 0 to 5 cm of depths, excluding the surface straw. Results of the physico-chemical properties, particle size, physico fractionation of Soil Organic Matter (SOM) and its chemical composition determined by ^{13}C - NMR CP / MAS indicated that the OC levels in subtropical soils are higher than in

tropical, however there was no difference in SOM quality. It was found that, in addition to the climatic variables of temperature and humidity, the higher accumulation in subtropical conditions is explained by the higher poorly-crystalline aluminum oxides content present in the soil which results in the physical protection of SOM. In both regions, the SOM stabilization SOM occurs through the formation of complexes in the clay fraction (~ 50% of total OC content). The aluminum oxides are related to physical protection of MOS and the iron oxides through bonds with carboxyl groups of the SOM appear to be involved in the chemical protection of SOM.

Keywords: ^{13}C-NMR CP / MAS; Iron oxides; Aluminum oxides; Physical fractionation; carboxylic groups

2.1 Introdução

Os Latossolos ocupam vastas áreas no Brasil e apresentam características favoráveis ao cultivo agrícola, pois ocorrem predominantemente em relevos planos e suaves ondulados e são profundos e bem drenados (EMBRAPA, 2013 - SiBICS). A fração argila desses solos apresenta baixa CTC e cargas dependentes de pH, com predomínio de caulinita e óxidos de ferro e alumínio (CHARLET; SPOSITO, 1987). Por isso, a matéria orgânica do solo (MOS) é um importante constituinte responsável por grande parte da CTC, principalmente no horizonte superficial (SOARES; ALLEONI, 2008). De forma geral, em solos altamente intemperizados, a cada 1% de aumento no conteúdo de carbono orgânico do solo (C.O), ocorre decréscimo de uma unidade no valor do ponto de carga zero (PCZ) (ANDA et al., 2008). Além disso, solos de textura argilosa tendem a acumular maiores quantidades de C.O (EBELING et al., 2011; LUGO; SANCHEZ, 1986). No entanto, as condições climáticas e a vegetação também influenciam o acúmulo de MOS.

Grande parte da agricultura brasileira está situada em regiões com clima tropical ou subtropical, que se diferenciam pela temperatura e precipitação média anual. Paralelamente, a decomposição da MOS também está correlacionada com a temperatura ambiente, ou seja, quanto maior é a temperatura média anual, maior a taxa de decomposição do substrato orgânico no solo (HARTLEY; INESON, 2008; ZIMMERMANN; BIRD, 2012). Portanto, o acúmulo de C.O tende a ser maior em solos sob clima subtropical (DIECKOW et al., 2005; CALEGARI et al., 2008) devido às médias

de temperatura serem inferiores nesta região. Em trabalho de revisão literatura sobre MOS, biota e agregação em solos tropicais e temperados, os autores agruparam os solos tropicais e subtropicais com o argumento de semelhanças na mineralogia destes solos (SIX et al., 2002). Apesar disso, o acúmulo de material orgânico pode ser distinto, o que pode afetar a dinâmica de poluentes nestas regiões.

Em ambas as regiões, o plantio direto (PD) vem substituindo o plantio convencional (PC) devido às melhorias nos atributos físico, químicos e biológicos dos solos (KLADIVKO et al., 1986; LAL, 1989; CARPENTER-BOGGS et al., 2003; SINGH; MALHI, 2006; MADEJÓN et al., 2007) devido ao aumento no conteúdo de MOS resultante da diminuição das perdas por erosão e do maior aporte de resíduos orgânicos em superfície (FU et al., 2006). No Brasil, a área cultivada com PD é de 25,5 milhões de hectares (38,4 % da área cultivada do país) (FEBRAPD, 2010; FAO AQUASTAT, 2010). Inúmeros são os trabalhos envolvendo a quantificação e a qualificação da MOS em sistemas de PC e PD (1126 trabalhos foram publicados no período de 1987 a 2014, base de dados *Web of Science*), mas são muito escassos os trabalhos envolvendo os contrastes existentes entre solos das regiões tropical e subtropical do Brasil, principalmente com o objetivo de estabelecer práticas de manejo específicas para cada situação.

Através do fracionamento físico é possível separar os solos em frações de diferentes tamanhos (ou seja, agregados organominerais), com pouca influência sobre a composição química da MOS (BARRIUSO; BENOIT, 2003). Esses agregados podem ser submetidos a análises (por exemplo, técnicas espectroscópicas) que fornecem informações estruturais sobre a MOS (MARTIN-NETO et al., 1998; PRESTON, 1996). Desta forma, pode-se identificar qual(ais) compartimento(s) há acumulado de C.O e qual a persistência deste material no solo. Em outras palavras, esta metodologia permite inferir sobre os processos de interação e de estabilização da matéria orgânica com os minerais do solo, além da caracterização da composição química da MOS nos diferentes agregados do solo (SCHULTEN; LEINWEBER, 2000).

Portanto, o objetivo deste estudo foi observar possíveis contrastes em relação a MOS e interações organo-minerais em Latossolos cultivados em plantio direto nas regiões tropical e subtropical do Brasil.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Áreas de Estudo

Seis Latossolos do estado do Paraná (clima subtropical) e cinco do Mato Grosso do Sul (clima tropical) em plantio direto foram selecionados (ANEXO A). Em cada área foram coletadas 20 subamostras na profundidade 0 a 5 cm, excluindo a palha em superfície, para compor a amostra final que foi tamizada em peneira 2 mm.

Os solos são formados de basalto, folhelhos, arenitos, argilitos e sedimentos inconsolidados. No PR, as amostras de solo foram coletadas nos climas Cfa (temperatura média do mês mais quente ≥ 22°C) e Cfb (temperatura média do mês mais quente <22°C), ambos sem estação seca, o que caracteriza o clima temperado da região subtropical do Brasil. No MS, os climas foram Cwa (clima temperado quente) e Aw (clima tropical), com estação seca definida entre março e outubro. As temperaturas mínimas anuais estão entre 12 e 17ºC, as médias de precipitação anual entre 1300 a 2150 mm e a altitude entre 430 e 1120 m. As maiores precipitações e altitudes ocorrem na região subtropical (ANEXO A).

No verão, as culturas predominantes são o milho e a soja. Na região subtropical, as culturas de inverno são as gramíneas para formação de palhada e alimentação animal (aveia, azevém) e a leguminosa ervilhaca quando o cultivo de verão é milho, pois o objetivo é promover a fixação biológica de nitrogênio. Já na região tropical é comum o uso de *baquiarias*, nabo forrageiro e milheto (ANEXO B). O tempo de implementação do plantio direto nas áreas subtropicais é maior que nas áreas tropicais (ANEXO B), ou seja, no Centro-Oeste.

2.2.2 Atributos físicos e químicos dos solos

Os valores de pH em água e KCl 1 mol L^{-1} foram determinados pelo método da Embrapa (1997). Para o pH $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} utilizou-se o método proposto por Raij et al (2001). A acidez potencial foi determinada a partir do extrato usado para medição do pH em $CaCl_2$ após adição de 5,0 mL da solução tampão SMP preparado em pH 7,0

(RAIJ et al., 2001). Os elementos P, K, Ca e Mg foram extraídos por resina trocadora de íons (RAIJ; QUAGGIO, 1987) e determinados por espectrometria de absorção atômica (P, Ca e Mg) e fotometria de emissão de chama (K). O íon Al^{3+} foi extraído com solução de KCl 1 mol L^{-1} e posterior titulação com solução padronizada de NaOH 0,025 mol L^{-1}, usando vermelho de fenol como indicador (RAIJ et al., 2001). A soma de bases (SB) foi calculada pelo somatório das concentrações dos elementos K, Ca e Mg. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC) foram obtidos somando os valores de acidez potencial e a SB. O teor de carbono orgânico total do solo (C.O) foi determinado no analisador elementar por combustão seca.

Os teores de Al_2O_3 (Al_t) e Fe_2O_3 (Fe_t) foram determinados pelo ataque sulfúrico (VETTORI, 1969; EMBRAPA, 1997), o que permitiu calcular as relações moleculares K_i e K_r (EMBRAPA, 1997). Os óxidos de ferro (Fe_d) pedogênicos foram determinados a partir da extração com solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), a quente (MEHRA; JACKSON, 1960). Os óxidos de ferro (Fe_o) e alumínio (Al_o) pouco cristalinos foram determinados pela extração com oxalato de amônio (pH 3), no escuro (SCHWERTMANN, 1964). O alumínio complexado à MOS (Al_p) foi extraído com pirofosfato de sódio 0,1 mol L^{-1} (pH 10) (BUURMAN et al., 1996). Todos os extratos foram centrifugados e as leituras foram feitas por espectrometria de absorção atômica.

A análise granulométrica foi feita pelo método do densímetro (GEE; BAUDER, 1986). Para tal, amostra de 50 g de solo foi dispersa em solução aquosa de hidróxido de sódio (4 g L^{-1}) + hexametafosfato de sódio (10 g L^{-1}), o que foi agitado durante 18 h. A areia foi separada por lavagem e peneiramento e o silte e argila por sedimentação (densimetria).

2.2.3 Concentração da MOS

As amostras de solo inteiro foram submetidas ao tratamento com ácido fluorídrico (HF) para remoção de materiais paramagnéticos e concentração do material orgânico (SKJEMSTAD et al., 1994). Para tal, foram pesados 3 g de solo em tubos de polipropileno. Uma alíquota de 50 mL da solução de HF 2% foi adicionada e as amostras foram agitadas em agitador horizontal por uma hora. Na sequência, as

amostras foram centrifugadas a 3000 *g* por 20 min e o sobrenadante descartado. Este procedimento foi repetido oito vezes, sendo quatro vezes por 1 h, três vezes por 16 h e uma vez por 64 h. Após esta etapa, o resíduo foi lavado três vezes com água deionizada e liofilizado. O C.O neste material foi determinado por combustão seca.

2.2.4 Espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética do ^{13}C com polarização cruzada e rotação em torno do ângulo mágico (^{13}C-RMN CP/MAS) da MOS

As amostras obtidas após o tratamento com HF foram analisadas no estado sólido por ^{13}C-RMN com polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (^{13}C-RMN CP/MAS) com a frequência do ^{13}C de 50.3 MHz em um espectrômetro Varian Unity 200. Para tal, as amostras foram inseridas em um rotor de zircônio com 7 mm de diâmetro OD com tampas Kel-F (5000 ± 100 Hz). As medidas foram realizadas com tempo de contato de 1 ms. Os decaimentos livres foram adquiridos com uma largura de varredura de 40 kHZ. Os deslocamentos químicos foram reportados em relação ao tetrametil-silano (0 ppm), o qual foi ajustado com glicina (C-carboxila = 176,04 ppm). As atribuições foram feitas de acordo com Knicker e Ludeman (1995): C-alquil (0-45 ppm); N-alquil/C-metoxil (45–60 ppm); C-O-alquil (60–90 ppm); C-di-O-alquil (90-110 ppm); C-aromático (110-140 ppm); C-fenólico (140–160 ppm); C-carboxila (160-185 ppm) e C-carbonila (185-220 ppm). A proporção relativa (%) do sinal de cada grupo funcional foi obtida por integração da respectiva região espectral com o software do aparelho. A partir das porcentagens relativas de cada região espectral foram calculadas as seguintes razões:

- C alquil/O-alquil-C: (0-45ppm/45-110ppm) (BALDOCK et al., 1997);
- C-alquil/C-carboxílico: (0-45 ppm/165-215 ppm) (KNICKER et al., 2000);
- Aril/O-alquil-C: (110-140 ppm/60-95 ppm) (DIECKOW et al., 2009);
- Hidrofobicidade: [(0-45 ppm) + (110-165 ppm)/(45-110 ppm) + (165+215 ppm)] (SPACCINI et al., 2002).

2.2.5 Fracionamento Físico dos Solos

O fracionamento físico das amostras de solo foi feito segundo a metodologia proposta por Cambardella e Elliot (1992), com modificações. Uma massa de 20 g de solo foi adicionada a 80 mL de água deionizada e este conjunto foi submetido à dispersão ultrasônica (480 Joules, amplitude 70%, 15 minutos) fornecendo uma energia de aproximadamente 13 J mL^{-1}. Durante a dispersão, o recipiente contendo solo foi colocado em um béquer com gelo para evitar o aquecimento do sistema. Após este procedimento, a suspensão foi passada em peneiras 250, 53 e 20 µm e foram efetuadas sucessivas lavagens com água deionizada. O material presente em cada peneira foi transferido para fôrmas de alumínio e posto para secagem em estufa com circulação forçada a 45ºC. A suspensão que passou pelas peneiras foi transferida para provetas de 1 L, submetidas a agitação manual e postas em repouso a 20°C. Este procedimento foi utilizado para separar os agregados de tamanhos 20-2 e < 2 µm. Para tal, foi utilizada a Lei de "Stokes" para o cálculo do tempo de sedimentação das partículas de tamanho 2 µm. Para este cálculo foi considerado o deslocamento de 20 cm através da coluna de água das provetas e densidade de partículas de 2,65 g cm^{-3}. Após o período de sedimentação, o conteúdo presente nesta coluna foi sifonado e armazenado em recipientes de vidro. Este procedimento foi efetuado duas vezes. A suspensão restante foi submetida a ciclos de centrifugação (1000 rpm, 3 min), com o objetivo de finalizar a separação entre as duas classes de agregados de forma mais rápida. O cálculo da rotação e tempo necessário para este procedimento foi feito com base na equação de Jackson (1969). O material do sobrenadante correspondeu aos agregados < 2 µm e o que sedimentou no fundo do frasco de centrifugação constituiu os agregados de tamanho 20-2 µm. Ambas as classes de agregados foram postas para secagem nas mesmas condições das classes de agregados obtidas pelo peneiramento úmido e, posteriormente o C.O foi determinado por combustão seca.

2.2.6 Cálculos e Análise estatística

A contribuição relativa do teor de C.O nos agregados em relação ao teor total no solo ($C.O_{-rel}$) foi calculada pela equação 1 (Eq. 1).

$$C.O_{-rel} = (C.O_{-fração} \times m_{fração})] / C.O_{solo} \quad (1)$$

em que $C.O_{-fração}$ = porcentagem de carbono orgânico no agregado; $m_{fração}$ = porcentagem de massa recuperada no fracionamento físico e $C.O_{solo}$ = teor de carbono orgânico total do solo

A existência de interações entre vários atributos do solo e o teor de C.O, $C.O_{-rel}$, seus grupos funcionais e índices de qualidade (C-alquil/O-alquil-C, C-alquil/C-carboxil e Aril/O-alquil-C), assim como o contraste entre solos e seus agregados, foi avaliado por estudos de analise de variância. Quando interações positivas foram encontradas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($\rho < 0,01$ ou 0,05). Além disso, estudos de correlação linear simples foram traçados entre vários atributos físicos e químicos dos solos, além dos grupos funcionais e índices qualitativos da MOS, e o teor de C.O no solo e nas diferentes classes de agregados ($\rho < 0,01$ e 0,05). Todas as análises foram realizadas pelo software R (R DEVELOPMENT CORE TEAM 2012).

2.3 Resultados e Discussão

Os Latossolos deste estudo podem ser divididos em oxídicos ($K_r < 0,75$) e cauliníticos ($K_r > 0,75$) (RESENDE; SANTANA, 1988), com índices de intemperismo distintos (Ki = 0,80 a 2,22) (Tabela 1). O ΔpH negativo indica a predominância de cargas negativas nos solos. A textura variou entre média (LVA1), argilosa (LB, LB1, LVa, LV11 e LV12) e muito argilosa (LV, LV1, LV7, LV8 e LV9) e o teor de carbono orgânico total (C.O) variou de 19,7 a 48,1 g kg^{-1} (Tabela 1). A capacidade de troca catiônica (CTC) está correlacionada ao teor de C.O dos solos ($R = 0,94$; $\rho < 0,01$). Soares e Alleoni (2008) observaram que a contribuição da matéria orgânica na CTC de solos altamente intemperizados chega a ser 44 vezes maior que a contribuição da fração argila.

Os solos derivados de basalto apresentaram teores de óxidos de ferro (Fe_t) na ordem de 15 a 18%, enquanto que nos solos derivados de arenitos e/ou sedimentos inconsolidados foram da ordem de 3 a 6 %. Os teores de Fe_o foram consideravelmente menores que os de Fe_d, evidenciando o predomínio de formas mais cristalinas dos

óxidos de ferro, o que é característico dos Latossolos (KÄMPF; SCHEINOST; SCHULZE, 2000). Houve correlação entre os teores de Fe_t, Fe_d e Fe_o (R = 0,58, 0,60 e 0,69, respectivamente, $\rho < 0,05$) e o teor de C.O das amostras. Entretanto, o contraste entre as regiões não foi observado devido à dependência destas variáveis em relação ao material de origem.

Tabela 1 - Atributos físicos e químicos dos solos na camada 0 a 5 cm com exclusão da palha de superfície

Atributos	Unidade	Subtropical						Tropical				
		LV	LB	LB1	LV1	LVA	LVA1	LV7	LV8	LV9	LV11	LV12
Δ pH	-	-1,1	-0,5	-0,5	-0,9	-0,8	-1,1	-1,1	-0,8	-0,4	-0,8	-0,8
pH $CaCl_2$		5,0	5,5	5,2	4,9	4,6	4,6	4,5	5,4	5,8	5,5	5,6
Ki		1,3	0,9	0,8	0,8	0,9	2,2	1,0	1,0	0,9	0,9	1,7
Kr		0,9	0,7	0,6	0,6	0,7	1,9	0,9	0,9	0,8	0,7	1,0
H+Al	$mmol_c\ Kg^{-1}$	118,0	55,0	92,0	91,0	89,0	58,0	48,6	32,6	14,0	23,6	19,4
SB		140,7	163,8	130,8	96,9	68,4	45,3	27,0	88,8	175,2	68,4	108,2
CTC		258,3	219,0	222,9	188,1	157,9	103,2	75,6	121,4	189,2	92,0	127,6
C.O	%	4,8	4,0	4,7	3,7	3,2	2,0	2,4	3,0	3,7	2,1	2,3
Al_t		22,7	30,2	29,2	31,3	17,8	9,7	23,8	30,7	33,2	12,1	16,5
Al_o		0,9	0,9	1,0	1,2	0,8	0,5	0,7	0,8	0,5	0,6	0,6
Al_p		1,5	0,5	1,2	0,8	0,6	1,0	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3
Fe_t		16,5	15,1	17,7	17,4	6,7	3,0	5,4	6,0	4,9	5,9	18,2
Fe_d		13,4	12,6	13,8	14,5	4,1	2,0	3,7	4,7	4,8	5,6	14,1
Fe_o		0,7	0,4	0,6	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,7
Argila		69,5	64,8	67,8	64,1	43,3	29,5	67,1	73,9	63,0	37,8	56,0
Silte		24,9	27,2	27,6	31,6	18,8	2,7	2,2	6,6	26,0	2,2	3,6
Areia		5,6	8,0	4,6	4,3	37,9	67,8	30,7	19,5	12,0	60,0	40,4

O teor de Al_t foi semelhante entre as regiões, entretanto houve correlação com o teor de C.O (Figura 1A e 1B). Por outro lado, os solos de clima subtropical apresentaram maiores teores de Al_o e razão Al_p/C.O e o Al_o foi positivamente correlacionado ao teor de C.O (Figura 1C, 1D e 1F). Nas interações organominerais, a estabilidade das ligações entre os óxidos de alumínio de baixa cristalinidade (Al_o) e a MOS tende a ser maior do que com a gibbsita ou a caulinita (DICK et al., 2009). Geralmente, os minerais pouco cristalinos possuem maior capacidade de sorção dos

grupos funcionais da MOS em função do maior número de grupos hidroxila desemparelhados ocasionados pela desordem estrutural (MCBRIDE, 2000). Vários autores já reportaram correlações positivas entre os teores de óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de Al e o de C.O, tanto em superfície como subsuperfície (JOHNSON et al., 2011; KAISER et al., 2002; KAISER; GUGGENBERGER, 2000). Em solos tropicais, a MOS e os óxidos de ferro e alumínio de baixa cristalinidade influenciam a agregação das partículas (IGWE et al., 2009), através de mecanismos de pontes entre as argilas, os cátions polivalentes e a MOS (EDWARDS; BREMMER, 1967). Desta forma, é possível afirmar que as formas pouco cristalinas de Al servem como indicativo do teor de C.O nos nossos solos, conforme já reportado por Bruun et al. 2010 e Kleber et al. 2005. Portanto, os maiores valores de Al_o nos solos subtropicais explicam, pelo menos em parte, os maiores valores de C.O. Em outras palavras, a adsorção de materiais orgânicos aos minerais de baixa cristalinidade diminui a taxa de decomposição da MOS (MILTNER; ZECH, 1998), o que pode ter contribuído para os maiores valores de C.O nos solos subtropicais.

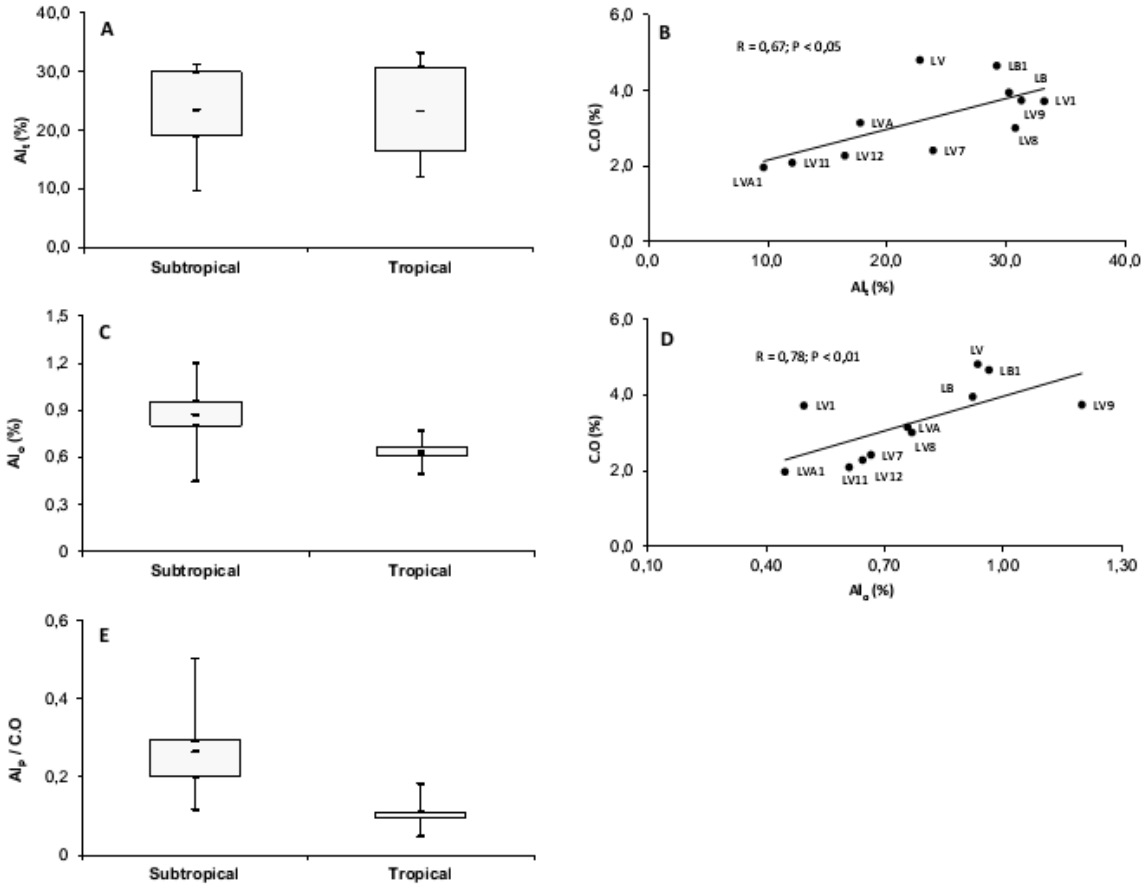


Figura 1 - Comparativo entre o Al_t (%) nas regiões subtropical e tropical (A), correlação linear simples entre Al_t (%) e C.O (%) (B), comparativo entre o Al_o (%) nas regiões subtropical e tropical (C), correlação linear simples entre Al_o (%) e C.O (%) (B) e, comparativo entre a razão Al_p/C.O nas regiões subtropical e tropical

Os valores de acidez potencial (H+Al) e C.O apresentaram diferenças visíveis entre as regiões (Figuras 2A e 2C) e apresentaram correlação entre si (R = 0,63, ρ < 0,05). De forma geral, os solos tropicais apresentaram menores teores de C.O e subsequentemente menor acidez potencial que os solos subtropicais. Essas diferenças parecem estar relacionadas à precipitação média anual (Figuras 2B e 2D), a qual afeta a decomposição e o acúmulo da MOS em escala regional (MEENTEMEYER, 1984), entre outros. A precipitação condiciona os ciclos de molhamento e secagem do solo, o que influencia a biomassa microbiana e sua atividade (VORONEY, 2007; DONNELLY et al., 1990) e os mecanismos de agregação nos solos (STONE; SCHLEGEL, 2010). A existência de um período seco, como nos solos da região tropical, favorece a quebra e a fissura dos agregados devido ao déficit hídrico, o que resulta na exposição da MOS,

anteriormente protegida fisicamente, e contribui para sua maior mineralização (WU; BROKES 2005). Existe também a possibilidade de elevados valores de H+Al exercerem efeito biotóxico sobre os microrganismos, retardando a decomposição da MOS (SCHWESIG et al., 2003). Além disso, não pode ser esquecido que o aporte de biomassa vegetal deva ser maior na região subtropical devido justamente à maior precipitação e as menores temperaturas.

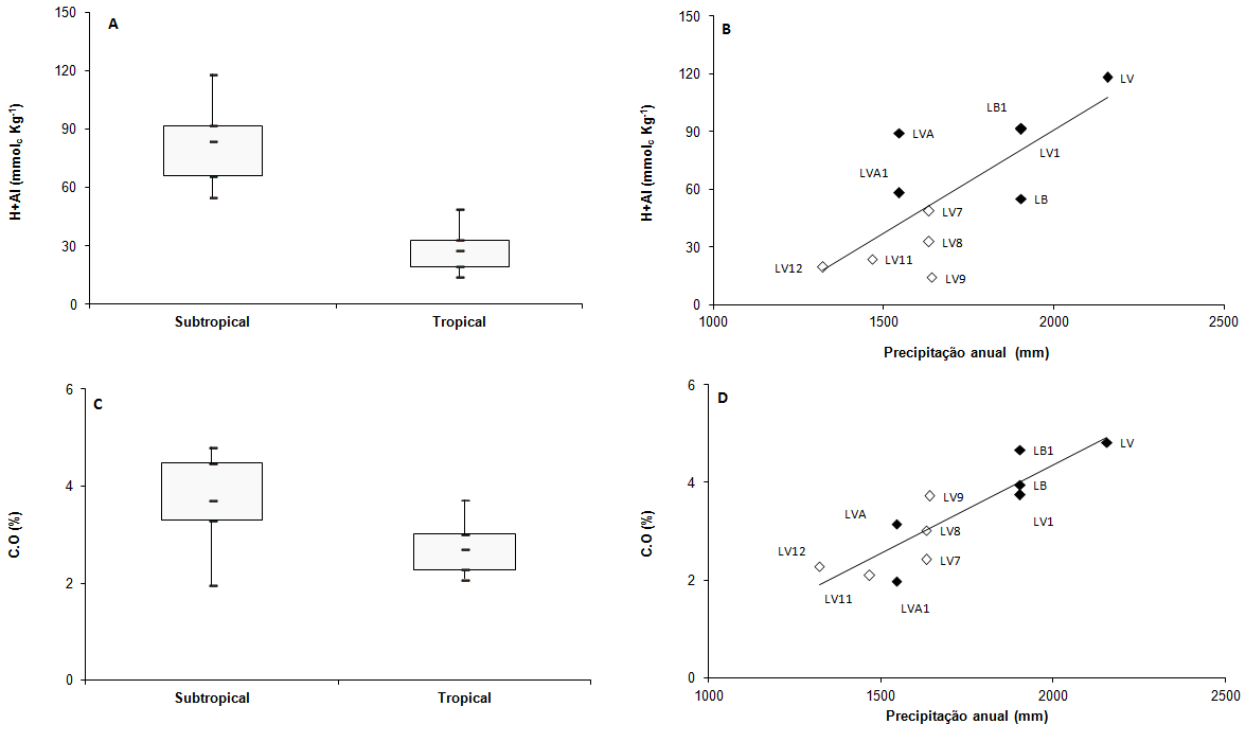


Figura 2 - Boxplot dos atributos H+Al (A) e C.O (C) nas regiões tropical e subtropical e regressões lineares simples entre precipitação média anual (mm) e H+Al (B; R= 0,74 ρ<0,001) e CO (D; R = 0,87; ρ<0,001)

A MOS é composta por materiais quimicamente heterogêneos (KÖGEL-KNABNER, 2002), sendo fundamental conhecer seus aspectos qualitativos. As porcentagens dos grupos funcionais foram semelhantes entre todas as amostras, não havendo grandes contrastes entre as regiões. Os grupos aromáticos (Aril e O-Aril) corresponderam de 20,8 a 34,4% da área dos espectros (Tabela 2, ANEXO C) e os grupos alquils de 43,3 a 65,9% (Tabela 2, ANEXO C). Dick et al. (2005) encontraram de 10 a 14% de estruturas aromáticas em Latossolos brasileiros sob vegetação nativa, o que contrasta bastante com os nossos resultados.

A razão C-alquil/O-alquil-C (0-45ppm/45-110ppm) informa o grau de decomposição da MOS (BALDOCK et al., 1997), pois os grupos O-alquil-C são constituintes de carboidratos, peptídeos e proteínas (MALCOLM, 1990), os quais são facilmente decomponíveis (DICK et al. 2005). Usualmente, esta razão aumenta com o grau de decomposição da MOS (BALDOCK; PRESTON, 1995 e BALDOCK et al., 1997). Novamente, não houve contrastes para os valores desta razão entre as regiões. Six et al. (2002) também não observaram diferenças entre solos tropicais e temperados, mas os valores foram maiores nos agregados tamanhos areia e silte dos solos tropicais, o que indica maior grau de decomposição da MOS. Para latossolos tropicais e subtropicais sob vegetação nativa no Brasil, valores entre 7,7 e 9,3 foram reportados (DICK et al., 2005), os quais são muito superiores aos encontrados neste estudo. Isto permite concluir que a fração orgânica de solos cultivados com plantio direto é menos decomposta que a de solos nativos.

A razão C-alquil/C-carboxílico (0-45 ppm/165-215ppm) permite inferir sobre o tamanho da cadeia alquila, pois quanto mais funcionalizada a cadeia, menor será a sua extensão (KNICKER et al., 2000). Baixos valores (< 3) sugerem o acúmulo de ácidos de cadeia curta, por exemplo, aminoácidos (KNICKER et al., 2000). Os valores variaram de 0,71 a 1,31 e de 0,54 a 1,16 nos solos subtropicais e tropicais, respectivamente, não existindo grandes diferenças. Já a razão Aril/O-Alquil-C permite inferir sobre o grau de humificação da MOS. Geralmente, quanto mais decomposta a MOS, maior será seu grau de humificação (DIECKOW et al., 2009), sendo que os materiais mais humificados tendem a ser hidrofóbicos e de maior resistência à decomposição no solo (LUTZOW et al., 2006). Os valores desta razão variaram de 0,63 a 1,73, sendo que os menores valores foram encontrados nos solos com menores teores de argila (LVA e LVA1). Pela existência de correlação negativa ($R = -0,61$, $\rho < 0,05$), parece razoável afirmar que quanto menor o tamanho da cadeia alquila (razão C-alquil/C-carboxílico), maior o grau de humificação (razão Aril/O-Alquil-C) de nossos solos. Isto sugere que o processo de humificação envolve a degradação de estruturas macromoleculares em moléculas menores, que são estabilizadas através da adsorção à fração mineral do solo (EUSTERHUES et al., 2003).

Tabela 2 – Porcentagem da área do espectro dos principais grupos funcionais obtidos por ^{13}C RMN CP/MAS e razões C-alquil/O-alquil-C, C-alquil/C-carboxil e Aril/O-aril-C

Grupos funcionais	Região (ppm)	Subtropical						Tropical				
		LV	LB	LB1	LV1	LVA	LVA1	LV7	LV8	LV9	LV11	LV12
Alquil-C	0-45	16,8	12,5	13,6	12,7	15,1	17,3	16,3	12,7	14,7	13,6	10,9
Alquil-N/Metoxil	45-60	5,9	6,5	5,7	5,6	7,5	8,0	7,0	6,7	7,8	7,1	5,2
O-Alquil-C	60-95	20,2	26,3	22,6	23,9	31,2	32,8	25,0	27,1	27,4	26,3	21,1
Di-O-Alquil-C	95-110	5,4	6,9	6,3	6,6	7,6	7,7	6,7	7,1	7,2	7,0	6,0
Aril	110-145	24,3	21,5	22,0	22,2	17,2	15,0	22,7	22,6	21,4	22,4	23,9
O-Aril	145-165	10,0	9,2	10,8	10,6	6,8	5,9	8,4	8,7	7,6	8,6	12,7
Amida/Carboxil	165-190	14,6	14,2	15,3	15,2	12,5	11,6	11,8	12,3	11,8	12,4	15,9
Cetona	190-215	2,7	2,8	3,8	3,3	2,1	1,7	2,2	2,6	2,2	2,7	4,2
C-alquil/O-alquil-C	-	0,5	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3
C-alquil/C-carboxil	-	1,0	0,7	0,7	0,7	1,0	1,3	1,2	0,9	1,1	0,9	0,5
Aril/O-alquil-C	-	1,2	0,8	1,0	0,9	0,6	0,5	0,9	0,8	0,8	0,9	1,1

As diferentes formas de Al nos solos não influenciaram as razões C-alquil/O-alquil-C, C-alquil/C-carboxil e Aril/O-Alquil-C (Tabela 3), o que significa que o Al pouco interferiu nos processos de decomposição e humificação da MOS. Entretanto, a correlação existente entre Al_t e C.O, sugere que este elemento promove a proteção física da MOS, permitindo seu acúmulo. Basicamente, esta estabilização física impede a acessibilidade dos microrganismos ao substrato orgânico devido à oclusão nos agregados (HERNÁNDEZ-SORIANO, 2012). Já as formas de Fe influenciaram os índices de qualidade da MOS, sendo que os valores de Fe_t e Fe_d apresentaram correlação negativa com a razão C-alquil/C-carboxil e os de Fe_t, Fe_o e Fe_d apresentaram correlação positiva com a razão Aril/O-Alquil-C. Isto significa que a presença de hidróxidos e oxihidróxidos de Fe favorecem a formação de um material orgânico com cadeias alquilas menores e com maior grau de humificação. Os hidróxidos e oxihidróxidos de Fe podem complexar ligantes orgânicos ácidos, particularmente aqueles associados a estruturas aromáticas (KAISER; GUGGENBERGER, 2000). Isto permite inferir que as hidroxilas dos óxidos de Fe, quando carregadas positivamente, podem formar fortes de coordenação com os grupos carboxílicos do material orgânico (EUSTERHUES et al., 2003; DENG; DIXON, 2002), sendo que as reações de humificação podem ocorrer subsequentemente à ligação

(WAGAI; MAYER 2007). Este mecanismo pode ser evidenciado pela forte correlação entre sinal do grupo carboxil e os valores Fe_t, Fe_d e Fe_o (FIGURA 3 A, B E C).

Tabela 3 - Coeficientes de correlação e significância entre as formas de Ferro e Alumínio nos solos e os índices C-alquil/O-alquil-C, C-alquil/C-carboxil e Aril/O-Alquil-C

Atributos	C-alquil/O-alquil-C	C-alquil/C-carboxil	Aril/O-Alquil-C
Al_t	n.s	n.s	n.s
Al_o	n.s	n.s	n.s
Al_p	0,71*	n.s	n.s
Fe_t	n.s	-0,80**	0,79**
Fe_d	n.s	-0,81**	0,80**
Fe_o	n.s	n.s	0,64*

* ρ<0,05, ** ρ<0,01; n.s: não significativo

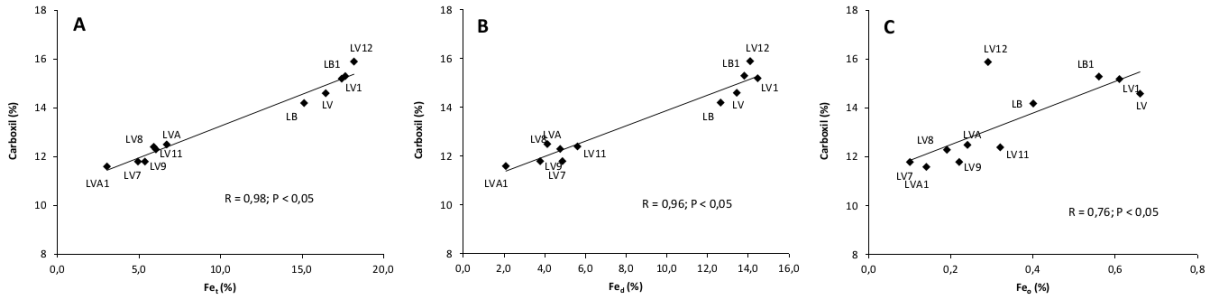


Figura 3 - Correlações lineares simples entre Fe_t (A), Fe_d (B) e Fe_o (C) e a proporção relativa no espectro do grupo carboxil (%).

De maneira geral, os solos subtropicais apresentaram distribuição mais uniforme dos teores de C.O nos agregados do solo, sendo que os maiores teores foram observados nos agregados < 53 µm (Tabela 4). Os solos subtropicais apresentaram maiores teores de C.O (3,70 a 6,29%) nos agregados tamanho argila (< 2 µm) do que os tropicais (2,42 a 4,12%) (Tabela 4). Por outro lado, os solos mais arenosos (LVA, LVA1, LV11 e LV12) apresentaram os menores teores de C.O nos agregados de tamanho areia (2000-53 µm). Nesta fração, de forma geral, os solos tropicais apresentaram menores teores de C.O do que os solos subtropicais.

Em termos relativos, os agregados de tamanho 2000-53 µm contribuíram com menos que 30% da fração orgânica dos solos, ou seja, foi à classe de agregado em que

houve menor acúmulo de C.O, exceto pelo solo LV (Figura 4A). Este solo foi o único que mostrou presença de minerais de argila do tipo 2:1 na sua composição (dados não mostrados), o que explicaria o seu maior teor de argila (45%) nos agregados tamanho areia e, subsequentemente, a maior contribuição destes agregados para o teor total de C.O. O teor de C.O nos macroagregados de solos ricos em minerais 2:1 é, em média, 1,65 vezes maior que em solos dominados por minerais 1:1 (SIX et al., 2000). Por outro lado, exceto pelo solo LV, os maiores acúmulos de C.O ocorreram nos agregados < 2 μm, seguido dos agregados tamanho silte fino (20-2 μm), as quais foram responsáveis por cerca de 50 e 30 % do C.O total dos solos, respectivamente, (Figuras 4C e 4D). Embora os solos tropicais apresentem menores teores de C.O nos agregados < 2 μm, as massas desta classe foram significativamente maiores nesses solos (Tabela 4), o que resultou em valores similares de acumulo de C.O nos solos de ambas as regiões (Figura 4A). Isto sugere que o principal mecanismo de estabilização da MOS é a formação de complexos organominerais de alta estabilidade na fração argila (CHENU; PLANTE, 2006; ZHAO et al., 2006; KAISER et al. 1998 e HASSINK 1997). Além disso, a alta correlação entre as porcentagens calculadas de argila e de $C.O_{-rel}$ nos agregados entre 2 e 2000 μm (Figuras 5A e 5B) também sugere que a estabilização da MOS deve ocorrer nos minerais de argila mesmo nos agregados de maior tamanho, sendo que a argila atua como agente cimentante. Os complexos organominerais formados nos agregados < 20 μm servem como os principais agentes de ligação primários para formação de micro e macroagregados (ASANO; WAGAI, 2014).

O teor de C.O é distribuído heterogeneamente entre os diferentes tamanhos de agregados do solo e responde de forma diferente de acordo com o manejo (JAGADAMMA; LAL, 2010). Em geral, agregados < 53 μm apresentam maiores teores de C.O devido às suas maiores superfícies de adsorção (BALABANE; PLANTE, 2004). No entanto, concentrações maiores de C.O foram encontradas nos agregados > 53 μm quando apenas o peneiramento úmido foi usado como método de fracionamento (ZHAO et al., 2012; ZERAATPISHE; KHORMALI, 2012), o que mostra que a força envolvida no processo de fracionamento do solo deve ser considerada quando os resultados da literatura são contrastados.

Tabela 4 - Massa de solo recuperada em gramas (m) no fracionamento físico dos solos e C.O (%) em cada classe de agregado

Região	Solo	Parâmetros (%)	Agregados (µm)					Perda
			2000-250	250-53	53-20	20-2	<2	
Subtropical	LV	m	24,10 ± 8,63	20,73 ± 4,09	8,63 ± 1,21	16,61 ± 3,98	17,96 ± 5,50 **ef****	11,97 ± 0,08
		C.O	4,49	4,96	6,34	5,67	5,12	-
	LB	m	10,88 ± 1,38	9,83 ± 2,40	6,07 ± 0,64	21,87 ± 0,39	39,18 ± 2,26 **b**	12,17 ± 0,42
		C.O	3,42	4,9	3,13	4,52	3,87	-
	LB1	m	15,27 ± 3,51	11,23 ± 1,53	8,67 ± 0,33	21,55 ± 0,63	29,84 ± 1,81 **cd**	13,44 ± 0,43
		C.O	2,88	5,39	6,38	4,93	5,05	-
	LV1	m	10,90 ± 0,77	12,36 ± 4,24	7,93 ± 1,17	20,35 ± 0,24	37,10 ± 4,55 **bc**	11,36 ± 0,14
		C.O	3,00	3,40	4,10	4,20	3,70	-
	LVA	m	23,68 ± 0,81	22,42 ± 0,62	5,36 ± 0,09	16,03 ± 0,27	22,68 ± 0,89 **de**	9,83 ± 1,62
		C.O	0,85	1,06	7,19	5,35	5,67	-
	LVA1	m	36,43 ± 0,41	29,69 ± 0,16	3,87 ± 0,29	10,97 ± 0,08	12,90 ± 0,79 **f**	6,14 ± 0,03
		C.O	0,55	0,42	2,66	5,67	6,29	-
Tropical	LV7	m	13,05 ± 0,89	20,34 ± 1,12	2,81 ± 0,23	10,57 ± 0,84	51,85 ± 2,79 **a**	1,38 ± 0,35
		C.O	2,76	2,18	6,68	7,41	3,00	-
	LV8	m	14,31 ± 3,86	12,02± 2,76	3,51± 0,63	12,94± 0,51	50,91± 5,62 **a**	6,30 ± 8,82
		C.O	0,93	1,43	7,97	6,48	2,78	-
	LV9	m	9,52± 2,34	14,72± 5,52	5,08± 0,73	17,44± 1,85	52,15± 9,60 **a**	1,08 ± 0,22
		C.O	1,91	2,35	7,15	4,99	2,97	-
	LV11	m	15,98± 0,35	43,98± 1,62	3,39± 0,72	10,52± 0,28	24,76± 2,34 **de**	1,37 ± 0,70
		C.O	0,89	1,17	3,77	7,82	4,12	-
	LV12	m	8,76± 0,33	13,22± 0,24	5,63± 0,21	16,44± 0,49	55,23± 0,57 **a**	0,71 ± 0,15
		C.O	1,49	1,07	1,25	5,94	2,42	-

** Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade.

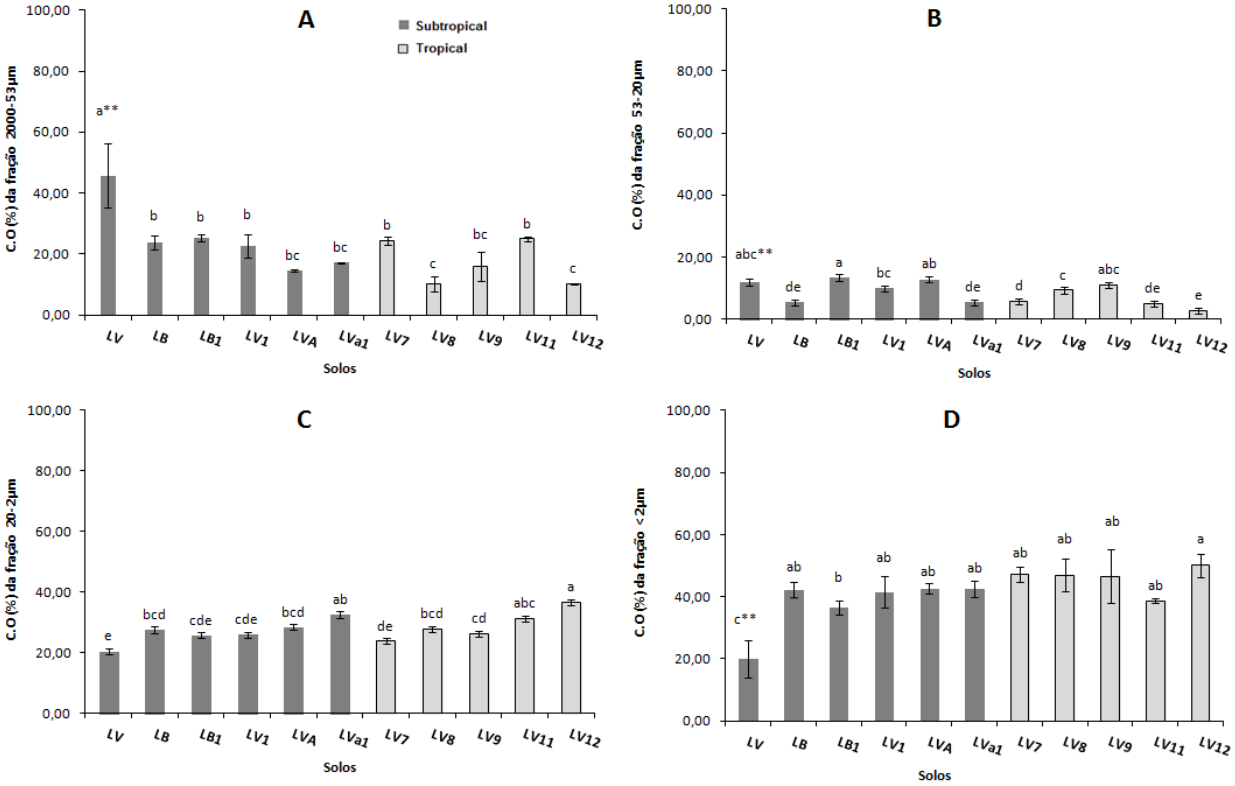


Figura 4 - Porcentagem de C.O em relação ao C.O total do solo nos agregados (A)2000-53 µm; DMS: 11,25; CV: 18,07%. (B) 53-20 µm; DMS:3,06; CV: 12,59%. (C) 20-2 µm; DMS: 5,53; CV: 6,81%. (D) <2 µm; DMS: 12,56; CV:10,41. ρ<0,01

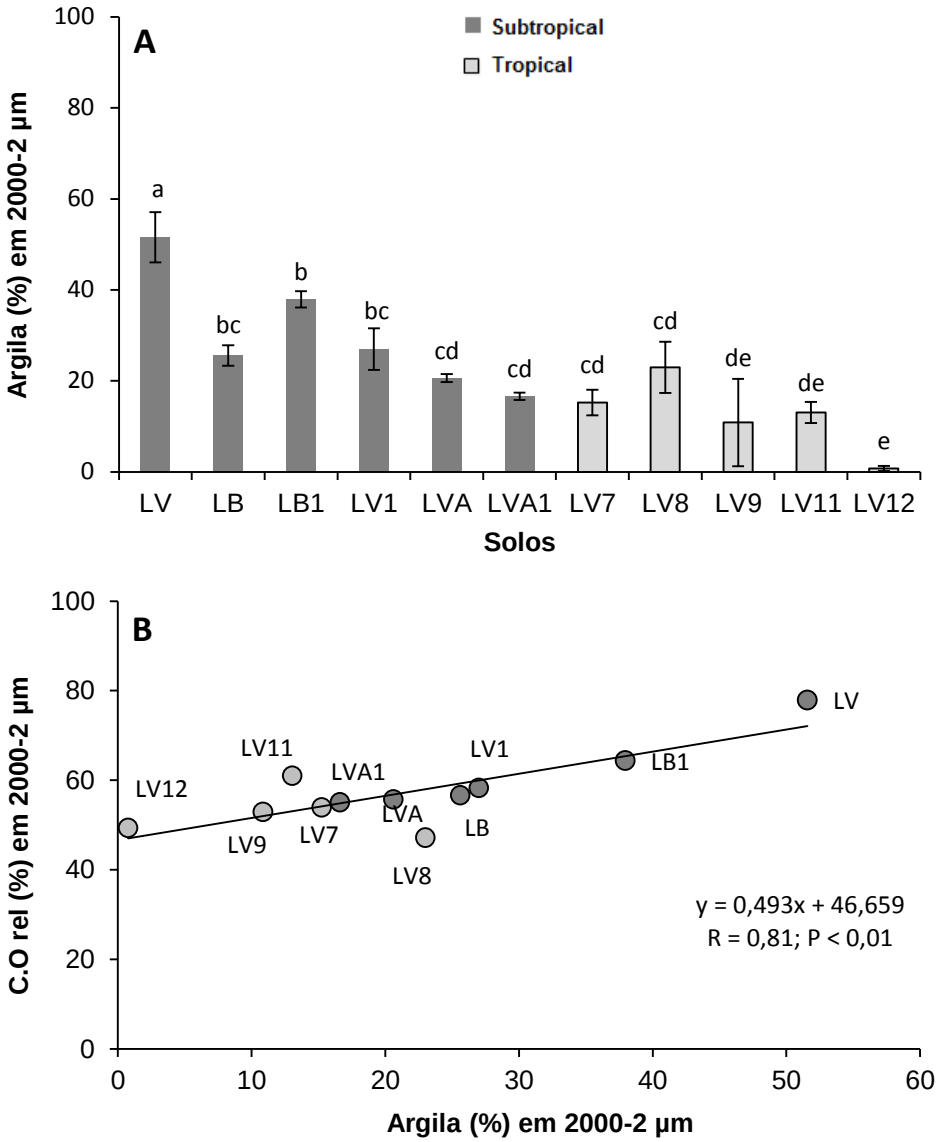


Figura 5 - (A) Teor de argila (%) nos agregados entre 2000 a 2 µm. Médias seguidas pela mesma letra não diferem pelo teste de Tukey a 1% de probabilidade. DMS: 12,38; CV: 19,27%. (B) Regressão linear simples entre o teor de argila e o $\sum C.O_{rel}$ (%) nos agregados de tamanho 2000 a 2 µm.

2.4 Conclusões

Os maiores teores de C.O observados nos solos subtropicais, além das variáveis climáticas temperatura e umidade, podem ser explicados pelos maiores teores de óxidos de Al de baixo grau de cristalinidade, que estão envolvidos na proteção física do material orgânico.

Os óxidos de Fe, através de ligações com os grupos carboxílicos da MOS, parecem estar envolvidos no processo de humificação. A interação química entre estes óxidos e a MOS também promove a proteção deste material no solo. Além disso, o principal mecanismo de estabilização e acúmulo da MOS está associado a formação de complexos de alta estabilidade com a fração argila dos solos.

Referências

ANDA, M.; SHAMSHUDDIN, J.; FAUZIAH, C.I; SYED OMAR, S.R. Mineralogy and factors controlling charge development of three Oxisols developed from different parent materials. **Geoderma**, Amsterdam, v. 143, p. 153 – 167, 2008.

ASANO, M.; WAGAI, R. Evidence of aggregate hierarchy at micro- to submicron scales in an allophanic Andisol. **Geoderma**, Amsterdam, v. 216, p. 62-74, 2014.

BALABANE, M.; PLANTE, A.F. Aggregation and carbon storage in silty soil using physical fractionation techniques. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 55, p. 415-427, 2004.

BALDOCK, J.A.; OADES, J.M.; NELSON, P.N.; SKENE, T.M.; GOLCHIN, A.; CLARKE, P. Assessing the extent of decomposition of natural organic materials using solid-state13C-NRM spectroscopy. **Australian Journal of Soil Research,** Melbourne, v. 35, p. 1061–1083, 1997.

BALDOCK, J.A.; PRESTON, C.M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. In: MCFEE, W.W.; KELLY, J.M. (Ed.) .**Carbon Forms and Functions in Forest Soils**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 89–117.

BARRIUSO E.; BENOIT P. Experimental approaches to analyze the role of soil organic matter on pesticides behavior: application of fractionation techniques. In: XII Symposium Pesticide Chemistry, 2003, Piacenza. **Proceedings Paper…** Piacenza: La Goliardica Pavese, 2003. p.193-2002.

BONNARD, P.; BASILE-DOELSCH, I.; BALESDENT, J.; MASION, A.; BORSCHNECK, D.; ARROUAYS, D. Organic matter content and features related to associated mineral fractions in an acid, loamy soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 63, n. 5, p. 625-636, 2012.

BRUUN, T.B.; ELBERLING, B.; CHRISTENSEN, B.T. Lability of soil organic carbon in tropical soils with different clay minerals. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 42, n. 6, p. 888-895, 2010.

BUURMAN, P.; LAGEN, B.; VELTHORST, E.J. **Manual of soil and water analysis**. Leiden: Backhuys Publishers Leiden, 1996. 314p.

CHENU, C.; PLANTE, A.F. Clay-sized organomineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organomineral complex'. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, n. 4, p. 596-607, 2006.

CALEGARI, A; HARGROVE, W. L.; RHEINHEIMER, D.S.; RALISCH, R.; TESSIER, D.; DE TOURDONNET, S.; GUIMARÃES, M.F. Impact of Long-Term No-Tillage and Cropping System Management on Soil Organic Carbon in an Oxisol: A Model for Sustainability. **Agronomy Journal**, Madison, v. 100, n. 4, p. 1013-1019, 2008.

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

CARPENTER-BOGGS, L.; STAHL, P.D.; LINDSTROMC, M.J.; SCHUMACHER, T E. Soil microbial properties under permanent grass, conventional tillage, and no-till management in South Dakota. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 71, p. 15–23, 2003.

CHARLET, L.; SPOSITO, G. Monovalent ion adsorption by an Oxisol. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 51, p. 1155–1160, 1987.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. **Advances in Soil Science**, San Diego, v. 20, p. 1-90, 1992.

CLARK,M.S.; HORWATH, W.R.; SHENNAN, C.; SCOW, K.M. Changes in Soil Chemical Properties Resulting from Organic and Low-Input Farming Practices. **Agronomy Journal,** Madison, v. 90, p. 662–671, 1998.

CLEMENTE, J.S.; SIMPSON, A.J.; SIMPSON, M.J. Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 42, p.1169-1180, 2011.

DA SILVA, L.B.; DICK, D.P.; INDA JUNIOR, A.V. Solos subtropicais de altitude: atributos químicos, teor de matéria orgânica e resistência à oxidação química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 4, p. 1167-1171, 2008.

DENG, Y.; DIXON, J.B. Soil organic matter and organic–mineral interactions. In: DIXON, J.B.; SCHULZE, D.G. (Ed.). **Soil Mineralogy with Environmental Applications**. Madison: Soil Science of America, 2002. p.69–107.

DICK, D.P.; GONCALVES, C.N.; DALMOLIN, R.S.D.; KNICKER, H.; KLAMT, E.; KÖFGEL-KNABNER, I.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. **Geoderma**, Amsterdam, v. 124, p. 319–333, 2005.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J. & BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. p.1-67.

DIECKOW, J.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; ZANATTA, J.A.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.B.M.; SALTON, J.C.; MACEDO, M.M.; MIELNICZUK, J.; HERNANI, L.C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 60, p. 240-249, 2009.

DIECKOW, J.; MIELNICZUK, J.; KNICKER, H.; BAYER, C.; DICK, D.P.; KÖGEL-KNABNER, I. Carbon and nitrogen stocks in physical fractions of a subtropical Acrisol as influenced by long-term no-till cropping systems and N fertilization. **Plant and Soil**, The Hague, v. 268, p. 319–328, 2005.

DONNELLY, P.K.; ENTRY, J.A.; CRAWFORD, D.L.; CROMACK, K. Cellulose and Lignin Degradation in Forest Soils: Response to Moisture, Temperature, and Acidity. **Microbial Ecology,** New York, v. 20, p. 289-295, 1990.

DUIKER, S.W.; RHOTON, F.E.; TORRENT, J.; SMECK, N.E.; LAL, R. Iron (Hydr)Oxide Crystallinity Effects on Soil Aggregation. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 67, p. 606–611, 2003.

EBELING, A.G.; dos ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G.; PINHEIRO, E.F.M.; VALLADARES, G.S. Substâncias húmicas e relação com atributos edáficos. **Bragantia,** Campinas, v. 70, n. 1, p. 157-165, 2011.

EDWARDS, A.P.; BREMNER, J.M. Microaggregates in soils. **Jounal of Soil Science.** Iowa, v. 18, p. 65–73, 1967.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1997. 212p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solo**s. 3. ed. Brasília: EMBRAPA, 2013. 353p.

EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KLEBER, M.; KÖGEL-KNABNER, I. Stabilisation of soil organic matter by interactions with minerals as revealed by mineral dissolution and oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 34, n. 12, p. 1591-1600, 2003.

FAO AQUASTAT. Disponível em: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/data/query/index.html?lang=en>. Acesso em: 25 out. 2010.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA - FEBRAPDP. **Evolução do Plantio Direto no Brasil por décadas.** Disponível em: <http://www.febrapdp.org.br/?i1=34eAcoBnLhRWY05WYsBXYlJXYa12&i2=4b8QYlJXYfde&i3=e46ARQBSZkBSYlJXwece&i4=d4127e&i5=34eAcoBnLhRWY05WYsBXYlJXYa12&m=1>. Acesso em: 15 ago. 2010.

FU, G.; CHEN, S.; MCCOOL, D.K. Modeling the impacts of no-till practice on soil erosion and sediment yield with RUSLE, SEDD, and ArcView GIS. **Soil & Tillage Research**,Amsterdam, v. 85, p. 38–49, 2006.

GEE, GW; BAUDER, JW. Particle-size analysis. In: KLUTE, A. (Ed.) **Methods of Soil Analysis.** pt Physical and Mineralogical Methods. Madison: American Society of Agronomy/Soil Science Society of America, 1986. p. 383-411.

HARTLEY, I.P.; INESON, P. Substrate quality and the temperature sensitivity of soil organic matter decomposition. **Soil Biology and Biochemistry,** Elmsford, v. 40, p. 1567–1574, 2008.

HASSINK, J. The capacity of soils to preserve organic C and N by their association with clay and silt particles. **Plant and Soil,** The Hague, v. 191, p. 77–87, 1997.

HERNANDEZ-SORIANO, M.C. The role of Aluminum-Organo Complexes in Soil Organic Matter Dynamics. In:_____. **Soil Health and Land Use Management**. Rijeka: InTech, 2012. chap. 2, p.17-32.

INDA Junior, A.V.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; BOENI, M.; SALTON, J.C.; TONIN, A.T. Variáveis relacionadas à estabilidade de complexos organo-minerais em solos tropicais e subtropicais brasileiros. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 37, n. 5, p. 1301-1307, 2007.

IGWE, C.A.; ZAREI, M.; STAHR, K. Colloidal stability in some tropical soils of southeastern Nigeria as affected by iron and aluminium oxides. **Catena,** Amsterdam, v. 77, n. 3, p. 232-237, 2009.

JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis:** advanced course. Madison: Wisconsin University, 1969. 894p.

JAGADAMMA, S.; LAL, R. Distribution of organic carbon in physical fractions of soils as affected by agricultural management. **Biology and Fertility of Soils,** Berlin, v. 46, p. 543-554, 2010.

JOHNSON, K.D.; SCATENA, F.N.; SILVER, W.L. Atypical soil carbon distribution across a tropical steepland forest catena. **Catena,** Amsterdam, v. 87, p. 391– 397, 2011.

KAISER, K.; GUGGENBERGER, G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 711-725, 2000.

KAISER, K.; ZECH, W. Dissolved organic matter sorption by mineral constituents of subsoil clay fractions. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science,** Weinheim, v. 163, p. 531-535, 1998.

KAISER, K.; EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; GUGGENBERGER, G.; KÖGEL-KNABNER, I. Stabilization of organic matter by soil minerals – investigations of density and particle-size fractions from two acid forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science,** Weinheim, v. 165, p. 451-459, 2002.

KÄMPF, N.; SCHEINOST, A. C.; SCHULZE, D. G. Oxide minerals. In: SUMNER, M. E. (Ed.). **Handbook of Soil Science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p.F125-F168.

KLADIVKO, E.J.; GRIFFITH, D.R.; MANNERING, J.V. Conservation tillage effects on soil properties and yield of corn and soya beans in Indiana. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 8, p. 277-287, 1986.

KLEBER, M.; MIKUTTA, R.; TORN; M.S.; JAHN, R. Poorly crystalline mineral phases protect organic matter in acid subsoil horizons. **European Journal of Soil Science.** Oxford, v. 56, p. 717–725, 2005.

KNICKER, H.; LUDEMANN, H.D. N-15 and C-13 CPMAS and solution NMR studies of N-15 enriched plant material during 600 days of microbial degradation. **Organic Geochemistr,.** Oxford, v. 23, n. 4, p. 329-341, 1995.

KNICKER, H.; SCHMIDT, M.W.I.; KOÈGEL-KNABNER, I. Nature of organic nitrogen in fine particle size separates of sandy soils of highly industrialized areas as revealed by NMR spectroscopy. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 32, n. 2, p. 241-252, 2000.

KÖGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of Plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 34, p. 139–162, 2002.

LAL, R. Conservation tillage for sustainable agriculture. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 42, p. 85–197, 1989.

LEHMANN, J.; KINYANGI, J.; SOLOMON, D. Organic matter stabilization in soil microaggregates: implications from spatial heterogeneity of organic carbon contents and carbon forms. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 85, p. 45-57, 2007.

LUGO, A.E.; SANCHEZ, M.J. Land use and organic carbon content of some subtropical soils. **Plant and Soil**, The Hague, v. 96, p. 185-196, 1986.

LUTZOW, M.V.; KOEGEL-KNABNER, I.; EKSCHMITT, K.; MATZNER, E. GUGGENBERGER, G.; MARSCHNER, B.; FLESSA, H. Stabilization of organic matter in temperate soils: Mechanisms and their relevance under different soil conditions: A review. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 57, p. 426-445, 2006.

MADEJÓN, E.; MORENO, F.; MURILLO, J. M.; PELEGRÍN, F. Soil biochemical response to long-term conservation tillage under semi-arid Mediterranean conditions. **Soil & Tillage Research**. Amsterdam, v. 94, p. 346–352, 2007.

MALCOLM, R.L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments**. Analytica Chimica Acta**. Amsterdam, v. 232, p. 19-30, 1990.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R. ; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 81, p. 305-311, 1998.

MCBRIDE, M.B. Chemisorption and precipitation reactions. In: SUMNER, M.E. (Ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. B265–B303.

MEENTEMEYER V. The geography of organic matter decomposition rates. **Annals of the Association of American Geographers,** Washington, v. 74, p. 551–560, 1984.

MEHRA, O.P.; M.L. JACKSON. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clay Minerals**, New York, v. 7, p. 317-327, 1960.

MILTNER, A.; ZECH, W. Carbohydrate decomposition in beech litter as influenced by aluminium, iron and manganese oxides. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 30, p. 1–7, 1998.

PRESTON, C.M. Applications of NMR to Soil Organic Matter Analysis: History and Prospects. **Soil Science**, Philadelphia, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.

QUIROGA, A.R.; BUSCHAIAZZO, D.E.; PEINEMANN, N. Soil organic matter particle size fractions in soils of the semiarid Argentinian Pampas. **Soil Science**, Philadelphia, v. 161, p. 104–107, 1996.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R:** A language and environment for statistical computing, reference index version 3.0.2. Vienna, 2012. Disponível em: <http://www.R-project.org>. Acesso em: 02 maio 2014.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). Análise **química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170p.

RESENDE, M.; SANTANA, D.P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para classificação dos Latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., 1988, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1988. p. 225-232.

SCHULTEN, H.R.; LEINWEBER, P. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and molecular structure. **Biology and Fertility of Soils,** Berlin, v. 30, p. 399-432, 2000.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-lösung. **Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd**. v. 105, p. 194-202, 1964.

SCHWESIG, D.; KALBITZ, K.; MATZNER, E. Effects of aluminum on the mineralization of dissolved organic carbon derived from forest floors**. European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 54, p. 311–322, 2003.

SINGH, B.; MALHI, S.S. Response of soil physical properties to tillage and residue management on two soils in a cool temperate environment. **Soil & Tillage Research**. Amsterdam, v. 85, p. 143–153, 2006.

SIX, J.; FELLER, C.; DENEF, K.; OGLE, S.M.; SA, J.C.M.; ALBRECHT, A. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils – Effects of no-tillage**. Agronomie**, Paris, v. 22, p. 755–775, 2002.

SIX, J.; PAUSTIAN, K.; ELLIOT, E.T.; COMBRINK, C. Soil Structure and Organic Matter I. Distribution of Aggregate-Size Classes and Aggregate-Associated Carbon. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, n. 2, p. 681-689, 2000.

SKJEMSTAD, J.O.; CLARKE, P.; TAYLOR, J.A. OADES, J.M.; NEWMAN, R.H. The removal of magnetic materials from surface soils - a solid state 13C CP/MAS NMR study. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 32, n. 6, p. 1215 – 1229, 1994.

SOARES, M.R.; ALLEONI, L.R.F.Contribution of Soil Organic Carbon to the Ion Exchange Capacity of Tropical Soils. **Journal of Sustainable Agriculture**, Binghamton, v.32, n. 3, p. 439-462, 2008.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; CONTE, P.; HABERHAUER, G.; GERZABEK ,M.H. Increased soil organic carbon sequestration through hydrophobic protection by humic substances. **Soil Biology and Biochemistry**, Elmsford, v. 34, p. 1839–1851, 2002.

STEVENSON, F.J**. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions**. New York: John Wiley, 1994. 443p.

STONE, L.R.; SCHLEGEL, A.J. Tillage and crop rotation phase effects on soil physical properties in the West-Central great plains. **Agronomy Journal**, Madison, v. 102, p. 483-491, 2010.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solos**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura, 1969. 24p.

VORONEY, R.P. The soil habitat. In: PAUL, E.A. (Ed.). **Soil Microbiology, Ecology, and Biochemistry**. Oxford: Elsevier, 2007. p.25–49.

WAGAI, R.; MAYER, L.M. Sorptive stabilization of organic matter in soils by hydrous iron oxides. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 71, p. 25–35, 2007.

WU, J.; BROOKES, P.C. The proportional mineralisation of microbial biomass and organic matter caused by air-drying and rewetting of a grassland soil. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 37, p. 507–515, 2005.

ZERAATPISHE, M.; KHORMALI, F. Carbon stock and mineral factors controlling soil organic carbon in a climatic gradient, Golestan province. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition,** Tokyo, v. 12, n. 4, p. 637-654, 2012.

ZHAO, H.; YIZHONG, L.V.; WANG, X. ZHANG, H.; YANG, X. Tillage impacts on the fractions and compositions of soil organic carbon. **Geoderma**, Amsterdam, v. 189-190, p. 397-403, 2012.

ZHAO, L.; SUN, Y.; ZHANG,X.; YANG, X.; DRURY, C.F. Soil organic carbon in clay and silt sized particles in Chinese mollisols : Relationship to the predicted capacity. **Geoderma**, Amsterdam, v. 132, p. 315-323, 2006.

ZIMMERMANN, M.; BIRD, M.I. Temperature sensitivity of tropical forest soil respiration increase along an altitudinal gradient with ongoing decomposition. **Geoderma**, Amsterdam, v. 187, p. 8-15, 2012.

3 MATÉRIA ORGÂNICA, COMPLEXOS ORGANOMINERAIS E SORÇÃO DE HERBICIDAS EM LATOSSOLOS BRASILEIROS SOB PLANTIO DIRETO EM SOLOS TROPICAIS E SUBTROPICAIS

Resumo

O sistema de plantio direto (SPD) é uma prática de cultivo extensamente utilizada no Brasil. Entre outros objetivos, o SPD preconiza o aumento dos teores de carbono orgânico (C.O) no solo devido a maior entrada de material e diminuição de perdas por erosão. Em virtude da heterogeneidade climática do país, expressa pelas diferenças nos regimes térmico e hídrico, é evidente que a dinâmica da matéria orgânica do solo (MOS) é distinta entre as regiões tropical e subtropical. A dependência do uso de pesticidas, especialmente herbicidas, no SPD é notável, pois não é utilizado o revolvimento do solo. Sendo a MOS um importante componente envolvido no processo de retenção de pesticidas, o entendimento da sua qualidade e interações com a fase mineral em ambientes climáticos distintos é essencial. Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da qualidade e da distribuição da MOS, assim como o efeito de suas interações com a fase mineral do solo na sorção de herbicidas (alaclor, bentazon e imazetapir) em solos tropicais (Região Centro-Oeste) e subtropicais (Região Sul), cultivados sob SPD. Para tal, foram determinados os principais atributos físico-químicos dos solos e grupos funcionais da MOS por ^{13}C RMN / CP MAS. Os solos foram submetidos ao fracionamento físico para obtenção de agregados de tamanho 2000-250, 250-53, 53-20, 20-2 e <2 μm e posteriormente foram realizados ensaios de sorção das moléculas nos solos e nos seus respectivos agregados. Os três herbicidas apresentaram baixa sorção no solo (K_d < 5 L Kg^{-1}). Para o alaclor, a presença de formas de alumínio de baixa cristalinidade diminuiu a sua sorção a MOS. A sorção do alaclor não foi correlacionada a nenhum grupo funcional, entretanto, houve correlação com a hidrofobicidade da MOS. Para o bentazon, foi observada correlação positiva entre a sorção e materiais orgânicos mais decompostos e também, com o alumínio complexado a MOS. Para o imazetapir, houveram correlações positivas com as formas de ferro e alumínio e o grupo funcional carboxil. Para os três herbicidas a maior sorção foi observada nos agregados de tamanho silte (53 a 2 μm) e, de maneira geral, a sorção nos solos tropicais foi maior que nos subtropicais. O efeito da exposição de sítios de carga após o fracionamento físico dos solos foi evidente para o imazetapir incrementando sua sorção em comparação a sorção no solo inteiro o que evidencia a maior quantidade de sítios bloqueados nos solos tropicais.

Palavras-chave: ^{13}C-RMN CP/MAS; Óxidos de ferro; Óxidos de alumínio; Fracionamento físico do solo; Alaclor, imazetapir

Abstract

No tillage System (NT) is widely used in Brazil. Generally, NT increases soil organic carbon (OC) due to input of organic material and reduction of erosion losses. Because differences in Brazilian climate, mainly because differences in temperature and humidity, it is clear that soil organic matter (SOM) dynamics is distinct in tropical and subtropical regions. In SPD, pesticides use is necessary because in this system soil disturbance is not used. SOM is an important soil component involved in pesticides retention so, is essential to understand how its quality and interactions with the mineral phase in different climatic environments can affect pesticides sorption. Therefore, the aim of this work is to evaluate the effect of the composition, distribution and interaction with the mineral phase of SOM on sorption of herbicides applied to soybean and corn under no-tillage in tropical (Central-west) and subtropical (South Region) soils. We determined the main soils physico-chemical properties and functional groups of SOM by ^{13}C NMR / CP MAS. Soils physical fractionation was used to obtain the following size fractions: 2000-250, 250-53 , 53-20 , 20-2 and < 2 µm. Sorption of molecules in soils and their fractions were subsequently performed. The three herbicides showed low sorption (K_d < 5 Kg L^{-1}). For alachlor, the presence of low crystallinity aluminum forms decreased its sorption MOS but, was not correlated with any functional group. For bentazon, positive correlation was found between sorption and decomposed organic material and SOM complexed aluminum. For imazethapyr, there were positive correlations with the iron and aluminum forms and carboxyl functional group. For the three herbicides the biggest sorption was observed in the silt size fractions (53-2 µm) and, in general, tropical soils sorption was higher than subtropical. The effect of exposure of charge sites after physical fractionation of soil was evident for imazethapyr increasing its sorption compared to the whole soil which shows the greatest amount of blocked sites in tropical soils .

Keywords: ^{13}C-RMN CP/MAS; Iron oxides; Aluminum oxides; Soil physical fractionation; Alachlor; Imazethapyr

3.1 Introdução

O plantio direto é um sistema conservacionista utilizado em mais de 25,5 milhões de hectares do Brasil (FEBRAPD, 2010). Na Região Sul do país (subtropical), mais de 80% da área cultivada com grãos está sob sistema de plantio direto (SPD) (AMADO et al., 2006). Na Região Centro-oeste (tropical), a implantação do SPD é mais recente e corresponde à área de maior expansão do SPD no país (BOLLIGER et al., 2006). Este sistema preconiza o aumento e a proteção da matéria orgânica do solo (MOS) pela

diminuição das perdas por erosão e pelo maior aporte de material orgânico no solo (FU et al., 2006). Em geral, o incremento da MOS desses solos é atribuído à sua proteção física (DIECKOW et al., 2009; KRULL et al., 2003) e química pelas partículas do solo (BALDOCK; SKJEMSTAD, 2000), ou seja, está associado ao aumento da agregação das partículas do solo (BEARE et al., 1994). Considerando a heterogeneidade climática do país, é evidente que dinâmica da MOS é distinta, principalmente devido à velocidade de decomposição da palhada (CHRISTENSEN, 2001). No entanto, independentemente da região edafoclimática, os produtores dependem do uso de pesticidas para o controle de plantas daninhas, pois o SPD é fundamentado na ausência de revolvimento do solo (BOLLIGER et al., 2006). Portanto, torna-se fundamental conhecer e compreender o destino dos pesticidas no solo, especialmente em SPD de diferentes regiões edafoclimáticas do Brasil.

O entendimento das interações entre os pesticidas e a MOS é indispensável para avaliar a possibilidade de transporte dessas moléculas entre os compartimentos ambientais (FARENHORST, 2006). Para a maioria dos pesticidas, o conteúdo de carbono orgânico (C.O) nos solos é positivamente correlacionado com o potencial de sorção dessas moléculas (ALLETO, 2010) e, portanto, o principal componente do solo envolvido nos processos de retenção de poluentes orgânicos. Devido à elevada área superficial específica e da diversidade de grupos funcionais, a MOS pode interagir com moléculas orgânicas de diferentes formas (DICK et al., 2010).

A investigação da heterogeneidade do solo e de seus efeitos na sorção de moléculas orgânicas é mais apropriado através do fracionamento físico dos solos (SÉQUARIS et al., 2005). A MOS apresenta composição bastante variável (CARTER, 2001) e, portanto, o uso do fracionamento físico dos solos permite separar frações homogêneas em relação à natureza e função (CHRISTENSEN, 2001) e inferir sobre as possíveis interações organo-minerais, através de correlações com atributos químicos dos solos (WANG E KELLER, 2009; SÉQUARIS et al., 2005; de JONGE et al., 2000; HUANG et al., 1984). De maneira geral, esses autores encontram maiores potencias de sorção nas frações mais finas do solo (< 20 µm), o que foi atribuído à maior superfície específica e a presença de material orgânico mais humificado. Além disso, foi feito uso

de técnicas espectroscópicas para caracterização da qualidade da MOS e possíveis relações com a sorção de pesticidas (MARTIN-NETO et al.,1998; PRESTON, 1996).

As interações físico-químicas entre os diferentes componentes dos solos resultam na formação de macro e microagregados que determinam mudanças no pH, superfície específica e disponibilidade de cargas de superfície, entre outros (MOREAU-KERVÉVAN; MOUVET, 1998). Além disso, as fases orgânicas e minerais dos solos são diferentes em termos de capacidade de retenção de moléculas orgânicas (HERWIGET al., 2001; LIU et al., 2002). Isto quer dizer que, além do teor e qualidade da MOS, a formação de complexos organominerais determina os sítios livres para sorção (SALLOUM et al., 2001). Portanto, conhecer o potencial de retenção individual desses componentes e a forma como estas partículas estão distribuídas ou unidas nos solos é fundamental para estimar a retenção de xenobióticos no solo.

Estudos enfatizando o efeito da distribuição espacial dos coloides orgânicos e minerais nos solos (ou complexos organo-minerais) no comportamento sortivo de pesticidas ainda são incipientes. Normalmente, eles utilizam a técnica de desmineralização do solo com ácido fluorídrico (HF) e posterior comparação da capacidade de sorção entre o solo inteiro e o solo tratado com HF (AHANGAR et al., 2008). Entretanto, esta técnica destrói as formas que o material orgânico está ligado à fase mineral, mudando as características físicas e químicas da fração orgânica do solo, limitando o entendimento da forma como os complexos organominerais afetam a sorção dos pesticidas.

Portanto, o objetivo principal deste estudo foi avaliar o efeito da qualidade e da distribuição da MOS, assim como o efeito de suas interações com a fase mineral do solo (ou seja, os agregados organo-minerais) na sorção de herbicidas (alaclor, bentazona e imazetapir) em solos de duas condições edafoclimáticas distintas tropical (Região Centro-Oeste) e subtropical (Região Sul), cultivados com soja e milho sob SPD. Esses herbicidas foram selecionados por apresentarem atributos físico-químicos distintos, baixo potencial de sorção e persistência suficiente para que possam contaminar ambientes aquáticos, principalmente águas subterrâneas.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Atributos físicos e químicos, fracionamento físico e caracterização da matéria orgânica (grupos funcionais e índices qualitativos) dos solos

As metodologias para caracterização destes atributos já foram devidamente descritas no capítulo anterior (itens 2.2.2, 2.2.3, 2.2.4 e 2.2.5), no entanto os seus valores foram repetidos com objetivo de facilitar a leitura do texto (Tabela 7).

Tabela 5 - Atributos físicos e químicos dos solos, grupos funcionais e índices da qualidade da matéria orgânica do solo

Variáveis		Subtropical						Tropical				
		LV	LB	LB1	LV1	LVA	LVA1	LV7	LV8	LV9	LV11	LV12
pH $CaCl_2$	-	5,0	5,5	5,2	4,9	4,6	4,6	4,5	5,4	5,8	5,5	5,6
C.O	%	4,8	4,0	4,7	3,7	3,2	2,0	2,4	3,0	3,7	2,1	2,3
Argila	%	69,5	64,8	67,8	64,1	43,3	29,5	67,1	73,9	63,0	37,8	56,0
Al_t	%	22,7	30,2	29,2	31,3	17,8	9,7	23,8	30,7	33,2	12,1	16,5
Al_o	%	0,9	0,9	1,0	1,2	0,8	0,5	0,7	0,8	0,5	0,6	0,6
Al_p	%	1,5	0,5	1,2	0,8	0,6	1,0	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3
Fe_t	%	16,5	15,1	17,7	17,4	6,7	3,0	5,4	6,0	4,9	5,9	18,2
Fe_d	%	13,4	12,6	13,8	14,5	8,3	4,2	7,6	9,5	9,7	11,2	14,1
Fe_o	%	0,7	0,4	0,6	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,3	0,7
Alquil-C	%	16,8	12,5	13,6	12,7	15,1	17,3	16,3	12,7	14,7	13,6	10,9
Alquil-N/Metoxil	%	5,9	6,5	5,7	5,6	7,5	8,0	7,0	6,7	7,8	7,1	5,2
O-Alquil-C	%	20,2	26,3	22,6	23,9	31,2	32,8	25,0	27,1	27,4	26,3	21,1
Di-O-Alquil-C	%	5,4	6,9	6,3	6,6	7,6	7,7	6,7	7,1	7,2	7,0	6,0
Aril	%	24,3	21,5	22,0	22,2	17,2	15,0	22,7	22,6	21,4	22,4	23,9
O-Aril	%	10,0	9,2	10,8	10,6	6,8	5,9	8,4	8,7	7,6	8,6	12,7
Amida/Carboxil	%	14,6	14,2	15,3	15,2	12,5	11,6	11,8	12,3	11,8	12,4	15,9
Cetona	%	2,7	2,8	3,8	3,3	2,1	1,7	2,2	2,6	2,2	2,7	4,2
C-alquil/O-alquil-C	-	0,5	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,3	0,3
C-alquil/C-carboxil	-	1,0	0,7	0,7	0,7	1,0	1,3	1,2	0,9	1,1	0,9	0,5
Aril/O-Alquil-C	-	1,2	0,8	1,0	0,9	0,6	0,5	0,9	0,8	0,8	0,9	1,1
Hidrofobicidade	-	1,0	0,8	0,9	0,8	0,6	0,6	0,9	0,8	0,8	0,8	0,9

3.2.2 Sorção dos herbicidas

Os ensaios de sorção nos solos foram conduzidos seguindo o método “Batch” para os três herbicidas em estudo (alaclor, bentazon e imazetapir), cujas propriedades físico-químicas estão descritas no anexo D. Para tal, foram utilizadas 11 amostras de solo provenientes das regiões tropical (05) e subtropical (06) do Brasil. Para o desenvolvimento das isotermas de sorção foram utilizadas cinco soluções com diferentes concentrações de cada herbicida, preparadas em $CaCl_2$ 0,01 mol L^{-1} misturando o produto técnico com seu isótopo radioativo conforme as especificações (vide ANEXO E). As amostras solo/solução foram agitadas em agitador horizontal (180 rpm por 24 h) e em seguida centrifugadas (10.000 rpm por 15 min). Após a centrifugação das amostras, foi retirada uma alíquota de 1 mL do sobrenadante para determinação da concentração de equilíbrio em solução (C_e) por espectrometria de cintilação líquida (ECL). A determinação dos coeficientes de sorção (K_d) foi feita com base na maior dose recomendada a campo para cada herbicida. A sorção nos diferentes agregados do solo (2000-250, 250-53, 53-20, 20-2 e < 2 μm) foi feita em um único ponto da isoterma (a concentração correspondente à maior dose recomendada a campo), sendo utilizadas as mesmas relações solo/solução. No entanto, a massa de solo foi de 0,5 g.

A quantidade e pesticida sorvida ao solo (S) foi calculada pela diferença entre a concentração na solução inicial (C_i) e a concentração de equilíbrio (C_e), levando-se em consideração a relação solo:solução. Os valores dos coeficientes de sorção (K_f) foram obtidos a partir da equação linearizada de Freündlich (Eq.2). Os valores dos coeficientes de partição (K_d) e de partição normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico do solo (K_{oc}) foram calculados após verificação de que as isotermas apresentavam comportamento próximo à linearidade (N ~ 1), conforme eq. (2), eq. (3) e eq. (4).

$$\text{Log } S = \text{Log } K_f + N \text{ Log } C_e \quad (2)$$

$$K_d = S / C_e \quad (3)$$

$$K_{oc} = K_d * 100 / C.O \quad (4)$$

em que: S = concentração do herbicida sorvido no solo (µg g^{-1}); C_e = concentração do herbicida na solução de equilíbrio (µg mL^{-1}); K_f = coeficiente de sorção de Freündlich e N = coeficiente exponencial da isoterma; K_d = coeficientes de partição pontual (L kg^{-1}) e K_{oc} = coeficiente de partição normalizado pelo conteúdo de carbono orgânico do solo (L kg^{-1}).

3.2.3 Cálculos Adicionais e Análise Estatística

A partir dos valores de K_d experimentais ($K_{d\text{-}exp}$) obtidos nos agregados dos solos, foram calculados os valores de K_d relativos às porcentagens em massa ($\%_{frac}$) de cada classe de agregado ($K_{d\text{-}rel}$, eq. 5), obtidas pelo fracionamento físico. A soma dos valores de $K_{d\text{-}rel}$ corresponde ao valor teórico de K_d no solo ($K_{d\text{-}teo}$, eq. 6), o qual deve corresponder ao valor experimental obtido para o solo como um todo caso os sítios de sorção não estejam bloqueados nos complexos organo-minerais do solo. Isto permitiu calcular a contribuição relativa (em porcentagem) de cada classe de agregado na sorção do solo inteiro ou ($S_{rel(\%)}$, eq. 7). Raciocínio semelhante foi utilizado para os valores de K_{oc}. Além disso, os valores de Al_o, Fe_o e Fe_d nos diferentes tamanhos de agregados do solo foram estimados assumindo que os seus valores determinados no solo advém exclusivamente da fração argila.

$$K_{d\text{-}rel} = (K_{d\ exp} * \%_{\ frac}) / 100 \quad (5)$$

$$K_{d\text{-}teo} = \sum K_{d\text{-}rel} \quad (6)$$

$$S_{rel(\%)} = K_{d\text{-}rel} * 100 / K_{d\text{-}teo} \quad (7)$$

O efeito dos vários atributos do solo na sorção dos pesticidas (K_d ou K_{oc}) foi avaliado por estudos de analise de variância. Quando interações positivas foram encontradas, as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($\rho < 0,01$ ou 0,05).

Além disso, estudos de correlação linear simples foram traçados entre os atributos físicos e químicos dos solos, além dos grupos funcionais e índices qualitativos da MOS, e os valores de K_d e K_{oc} dos herbicidas ($\rho < 0,01$ e 0,05).

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Sorção nos solos e correlações com as variáveis

As isotermas de sorção dos três herbicidas estudados ajustaram-se adequadamente à equação de Freündlich ($R > 0,99$), sendo que todas elas apresentaram comportamento muito próximo à linearidade ($0,85 < N < 0,94$) (Tabela 6). Isto sugere que a sorção destes herbicidas independe da sua concentração no ambiente e que o uso do coeficiente de partição linearizado (ou seja, o valor de K_d) é adequado para avaliar o potencial de retenção dessas moléculas no solo. Todos os herbicidas (alaclor, bentazon e imazetapir) apresentaram baixos potenciais de sorção nos solos ($K_d < 5,0$ L kg^{-1}), sendo que o imazetapir e o bentazon mostraram maior potencial de sorção nos solos subtropicais. Na média, o potencial de sorção do alaclor não diferiu entre os de solos de ambas as regiões (Tabela 6).

O valor de K_d para o alaclor variou de 1,04 a 3,04 L kg^{-1} (Tabela 6), o qual apresentou correlação significativa com o conteúdo de carbono orgânico dos solos (Tabela 7) e a hidrofobicidade desse material (Tabela 8), conforme previamente observado na literatura (PETER; WEBER, 1985; CHESTERS et al., 1989; KOSKINEN; HARPER, 1990; DORADO et al., 2005). Os valores de K_{oc} também foram baixos (44,2 - 81,0 L kg^{-1}) e menores nos solos de clima subtropical (Tabela 6), provavelmente devido à menor hidrofobicidade do material orgânico nesses solos, exceto para o LV. A elevada correlação negativa entre os valores de K_{oc} e Al_o (Tabela 7) sugere que a presença do alumínio em formas de baixo grau de cristalinidade afetam (diminui) os sítios de cargas disponíveis para as ligações por pontes de hidrogênio e transferência de cargas, uma vez que estes são os principais mecanismos de sorção do alaclor à fração orgânica dos solos (LIU et al. 2001). A complexação entre o alumínio e a MOS

pode diminuir os sítios disponíveis para a sua sorção (SCHLAUTMAN; MORGAN, 1993).

Apesar de a literatura mencionar que a sorção do alaclor está condicionada ao grau de polaridade e aromaticidade da fração orgânica do solo (TORRENTS et al., 1997), neste estudo, além da hidrofobicidade, não foi observada correlação entre o K_d e K_{oc} com os demais indicadores da qualidade e grupos funcionais da MOS (Tabela 8). Isto pode ter ocorrido devido às limitações do método, uma vez que a análise por ^{13}C-NMR é feita após a desmineralização da amostra e nem todos os grupos funcionais podem estar acessíveis para as reações de sorção no solo inteiro devido à influência da fração mineral (SALLOUM et al., 2001).

Os valores de K_d e K_{oc} do bentazon foram bastante baixos (K_d = 0,18 - 1,16 e K_{oc} = 6,1 – 24,1 L kg^{-1}) e, em média, maiores nos solos subtropicais (Tabela 6). O bentazon é um herbicida com caráter ácido (pK_a = 3,2), que apresenta baixo potencial de sorção devido à natureza aniônica da maioria de suas moléculas no solo (ABERNATHY, WAX, 1973). Trabalhos na literatura mostram que a sorção do bentazon não está relacionada à fração orgânica do solo quando o pH > 7,0 (BOIVIN et al., 2004; BOIVIN et al., 2005), o que não é verdade para solos ácidos (LARSBO et al. 2009). Neste estudo, os valores de K_d não apresentaram correlação com o conteúdo de carbono orgânico dos solos (Tabela 7). No entanto, conforme observado para a maioria dos herbicidas ácidos, houve correlação entre os valores de K_{oc} e o pH dos solos, sugerindo que a sua sorção diminui à medida que o pH aumenta devido à maior dissociação de suas moléculas favorecendo a repulsão eletrostática junto à fração coloidal do solo. No entanto, a sua sorção está associada principalmente à fração orgânica do solo (REGITANO et al., 1997 e 2001; LI et al., 2003). Além disso, os valores de K_d e K_{oc} apresentaram correlação positiva com o índice C-alquil/O-aquil-C e negativa entre o K_d e os grupos funcionais O-alquil e di-O-alquil (Tabela 8). A menor afinidade por compostos alquílicos substituídos é bastante reportada na literatura (AHANGAR et al. 2008a; KILE et al. 1999). Por último, a alta correlação positiva entre os valores de K_{oc} e Al_p (Tabela 7) sugere que este alumínio, ao complexar-se a materiais orgânicos mais decompostos (Al_p x Alquil/O-alquil-C, R = 0,71; $\rho < 0,05$), favoreça a sorção do bentazon, devido

provavelmente à prevalência de microssítios com carga positiva no entorno deste elemento.

Conforme já mencionado, a sorção de imazetapir foi baixa nos solos estudados (K_d = 0,67 - 4,64 e K_{oc} = 8,7 - 96,0 L kg^{-1}) e, em média, maior nos solos subtropicais (Tabela 6). Assim como o bentazon, o imazetapir também apresenta caráter ácido (pK_a = 3,9) e está predominantemente na forma aniônica na faixa de pH natural dos solos, favorecendo sua repulsão pelos coloides do solo (CHE et al., 1992). Oliveira Jr et al. (2001) observaram baixo potencial de sorção em outros solos brasileiros (K_d = 0,08 a 0,76 L kg^{-1}), sendo que os maiores valores de K_d foram encontrados para solos derivados de basalto. No presente estudo, foram observadas interações positivas entre os valores de K_d e as formas de Al e Fe (Tabela 7), principalmente aqueles extraídos com oxalato, o que indica o importante papel de formas de baixo grau de cristalinidade na sorção do imazetapir. Diferentemente do bentazon, os valores de K_{oc} não correlacionaram com os de pH (Tabela 7), sugerindo que outros mecanismos que não partição hidrofóbica à fração orgânica do solo ditem a sorção do imazetapir, tais como as interações eletrostáticas e a formação de ligantes com a fração dos óxidos, dominante em solos ácidos. Oliveira Jr et al. (1999) observaram que a sorção é controlada basicamente pelo pH quando > 6,5, e que outros atributos ditam a sorção em solos ácidos (pH < 6,5). Os valores de K_{oc} também apresentaram correlação positiva com o Fe_o (Tabela 7), ratificando que os óxidos de ferro de baixo grau de cristalinidade favorecem a sorção do imazetapir. Apesar da não correlação com os conteúdos de C.O, os valores de K_d apresentaram correlações positivas com alguns índices de qualidade da MOS, tais como as razões aril/O-aril, amida/carboxil e negativas com alguns grupos funcionais, tais como N-alquil, O-alquil e Di-O-alquil (Tabela 8). A menor afinidade por compostos alquilícos substituídos também é evidente para o imazetapir.

Tabela 6 – Parâmetros de Freundelich, coeficientes de sorção no solo (K_d) e sorção normalizada ao C.O (K_{oc}) para os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir nos solos subtropicais e tropicais

Região	Solo	Alaclor				Bentazon				Imazetapir			
		K_f	N	K_d	K_{oc}	K_f	N	K_d	K_{oc}	K_f	N	K_d	K_{oc}
				.....L Kg^{-1}.....				.....L Kg^{-1}.....				.....L Kg^{-1}.....	
Subtropical	LV	2,93	0,88	3,04 ± 0,011 **a ****	63,10 **d ****	1,21	0,87	1,16 ± 0,012 **a ****	24,10 **a****	2,86	0,88	4,16 ± 0,019 **b ****	86,50 **bc**
	LB	1,85	0,87	1,91 ± 0,024 **d**	48,30 **ef**	0,43	0,85	0,38 ± 0,018 **c**	9,50 **e**	0,93	0,89	1,14 ± 0,007 **f**	28,70 **f**
	LB1	2,13	0,88	2,09 ± 0,006 **c**	44,90 **f**	0,65	0,84	0,62 ± 0,021 **b**	13,40 **cd**	2,15	0,85	3,25 ± 0,091 **c**	69,80 **d**
	LV1	1,71	0,89	1,65 ± 0,043 **ef**	44,10 **f**	0,61	0,86	0,56 ± 0,002 **b**	15,00 **bc**	2,85	0,84	4,64 ± 0,240 **a**	124,10 **a**
	LVA1	1,52	0,89	1,52 ± 0,043 **fg**	48,10 **ef**	0,57	0,8	0,59 ± 0,001 **b**	18,70 **b**	1,53	0,88	2,04 ± 0,002 **d**	64,70 **d**
	LVA1	1,06	0,92	1,04 ± 0,000 **h**	52,90 **e**	0,38	0,81	0,36 ± 0,020 **cd**	18,10 **b**	0,78	0,88	0,99 ± 0,022 **fg**	50,30 **e**
Tropical	LV7	1,62	0,89	1,58 ± 0,055 **efg**	65,10 **cd**	0,37	0,94	0,37 ± 0,001 **c**	15,10 **bc**	1,25	0,91	1,55 ± 0,008 **e**	64,20 **d**
	LV8	2,21	0,87	2,22 ± 0,038 **c**	73,70 **b**	0,19	0,93	0,18 ± 0,010 **e**	6,00 **e**	0,57	0,93	0,67 ± 0,020 **gh**	22,20 **f**
	LV9	2,50	0,85	2,59 ± 0,006 **b**	69,60 **bc**	0,2	0,94	0,26 ± 0,107 **cde**	7,00 **e**	0,31	0,94	0,32 ± 0,005 **h**	8,70 **g**
	LV11	1,68	0,86	1,69 ± 0,001 **e**	80,90 **a**	0,18	0,94	0,18 ± 0,005 **e**	8,60 **e**	1,26	0,89	1,58 ± 0,147 **e**	75,40 **cd**
	LV12	1,46	0,87	1,47 ± 0,073 **g**	64,60 **cd**	0,22	0,94	0,23 ± 0,008 **de**	9,80 **de**	1,63	0,88	2,19 ± 0,071 **d**	95,90 **b**
DMS		-	-	0,15	5,45	-	-	0,13	3,8	-	-	0,36	0,36
CV (%)		-	-	1,99	2,31	-	-	7,62	7,24	-	-	4,52	4,52
Médias													
Subtropical		-	-	1,87 **n.s**	50,29 **b ****	-	-	0,61 **a ****	16,51 **a****	-	-	2,70 **a****	70,74 **a ****
Tropical		-	-	1,91	70,85 **a**	-	-	0,24 **b**	9,36 **b**	-	-	1,26 **b**	5,32 **b**
DMS		-	-	0,04	1,35	-	-	0,06	1,29	-	-	0,19	5,36
CV (%)		-	-	0,59	0,52	-	-	3,68	2,33	-	-	2,28	2,01

** Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo Teste de Tukey a 1% de probabilidade. **n.s**: não significativo

Tabela 7 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os atributos físico e químicos do solo (C.O, CTC, H+Al, pH $CaCl_2$ e teor de argila), formas de ferro e alumínio e os coeficientes de sorção (K_d) e sorção normalizada ao C.O dos solos (K_{oc}) para os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir

Atributos	**Unidade**	**K_d**			**K_{oc}**		
		Alaclor	Bentazon	Imazetapir	Alaclor	Bentazon	Imazetapir
C.O	%	0,74**	n.s	n.s	-	-	-
CTC	$mmol_c\ Kg^{-1}$	0,67*	n.s	n.s	-	-	-
H+AL		n.s	n.s	0,77**	-0,66*	0,82**	n.s
pH	-	n.s	n.s	n.s	n.s	-0,75**	n.s
Argila	%	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Al_t	%	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Al_o		n.s	n.s	0,72*	-0,59*	n.s	n.s
Al_p		n.s	n.s	0,65*	n.s	0,80**	n.s
Fe_t		n.s	n.s	0,73**	n.s	n.s	n.s
Fe_d		n.s	n.s	0,71**	n.s	n.s	n.s
Fe_o		n.s	n.s	0,90***	n.s	n.s	0,65*

*** ρ <0,001 ** ρ < 0.01; * ρ <0.05; $^{n.s}$: não significativo

Tabela 8 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os grupos funcionais e índices de qualidade da MOS e os coeficientes de sorção (K_d) e sorção normalizada ao C.O dos solos (K_{oc}) para os herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir

Parâmetros	**Alaclor**		**Bentazon**		**Imazetapir**	
	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}
	.....L kg^{-1}.....					
Grupos Funcionais (%)						
Alquil-C	n.s	n.s	n.s	0,67*	n.s	n.s
Alquil-N/Metoxil	n.s	n.s	n.s	n.s	-0,70*	-0,63*
O-Alquil-C	n.s	n.s	-0,63*	n.s	-0,61*	n.s
Di-O-Alquil-C	n.s	n.s	-0,74**	n.s	-0,68*	n.s
Aril	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
O-Aril	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Amida/Carboxil	n.s	n.s	n.s	n.s	0,71*	0,62*
Cetona	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Índices de Qualidade						
C-alquil/O-alquil-C	n.s	n.s	0,91**	0,71*	n.s	n.s
C-alquil/C-carboxil	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Aril/O-alquil-C	n.s	n.s	n.s	n.s	0,58*	n.s
Aromaticidade	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s
Hidrofobicidade	0,59*	n.s	0,80**	n.s	n.s	n.s

** ρ < 0.01; * ρ <0.05; $^{n.s}$: não significativo

3.3.2 Sorção nos agregados

Para os três herbicidas estudados, os maiores valores de K_d foram observados nos agregados 20-2 e 53-20 µm (tamanho silte) (Figuras 6, 7 e 8). Isto pode ser explicado pelos maiores teores de C.O presentes nestes agregados (vide capítulo anterior) e ratificado pelas correlações obtidas entre os valores de K_d x C.O nos diferentes agregados dos solos (R = 0,76, 0,66 e 0,62 para alaclor, bentazon e imazetapir, respectivamente; $\rho < 0,01$). Neste agregados, de maneira geral, os solos tropicais apresentaram maiores potenciais de sorção, com valores de K_d maiores do que os observados no solo inteiro.

De forma geral, os agregados de tamanho silte (53-2 µm) contribuíram com 40-52, 44-56 e 40-53% do potencial de sorção do alaclor, bentazon e imazetapir, respectivamente, nos solos subtropicas e 53-77, 44-84 e 53-87% nos solos tropicais (Figura 9). Além da contribuição da fração orgânica, pode-se observar que a porcentagem de sorção também correlacionou positivamente com a quantidade de argila presente nestes agregados (Figura 10). Em solos, é sabido que estes atributos (C.O x argila) apresentam estreita correlação entre si, conforme também observado aqui (R = 0,63, $\rho < 0,05$).

A contribuição dos agregados de tamanho 2000-53 µm foi bastante significativa para os solos LV e LV12, correspondendo a 40-50% da sorção dos herbicidas nestes solos (Figura 9). Isto pode ser explicado pelo fato destes solos apresentarem os maiores teores de argila (30 e 43 %, respectivamente) nesta classe de agregados, demonstrando elevada capacidade de agregação de partículas. Para todos os solos, a relevância dos agregados < 2 µm (tamanho argila) foi menor, contribuindo com menos que 30% da sorção nos solos. Pode-se observar que seus valores de K_d são inferiores às outras classes de agregados e ao solo inteiro. No entanto, sua contribuição foi mais significativa nos solos de clima subtropical (Figura 9). Esses resultados diferem de muitos trabalhos encontrados na literatura. Por exemplo, Wamg e Keller (2009), observaram que em solos de textura arenosa a contribuição dos agregados de tamanho argila na sorção de atrazina e diuron foi maior. No presente estudo, para os três herbicidas, a contribuição dos agregados de tamanho silte foi maior (~ 40 a 90%) sendo mais evidente nos solos tropicais. As correlações entre a massa de silte obtida pelo fracionamento físico e o C.O total (R=0,83; $\rho<0,01$), Al_o (0,80; $\rho<0,01$) e Fe_o (R=0,70; $\rho<0,01$) evidenciam a formação

de microagregados compostos por material orgânico e formas de baixo grau de cristalinidade de ferro e alumínio. A mesma observação não foi feita para os agregados < 2 µm.

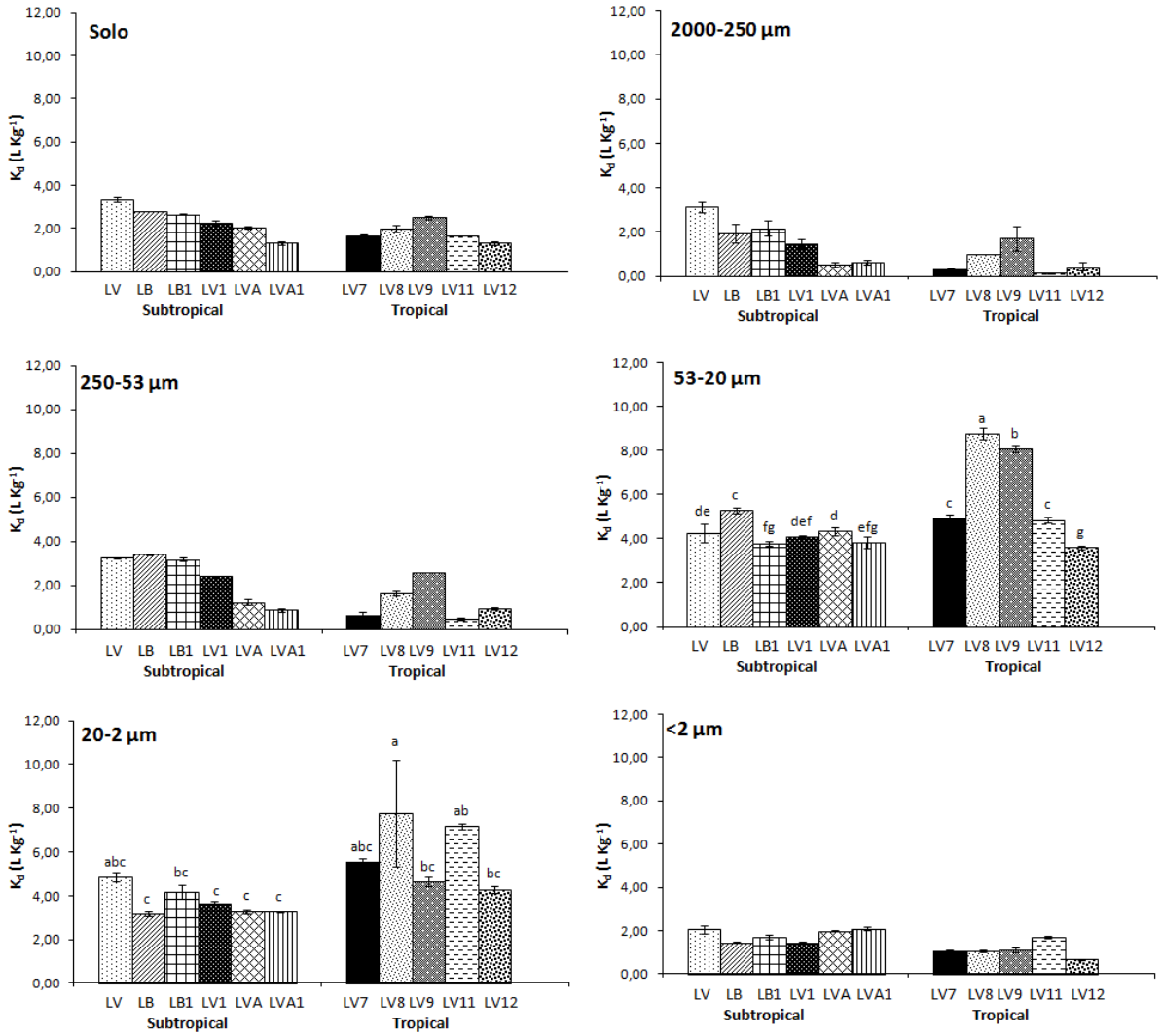


Figura 6 - Coeficientes de sorção (k_d) para o herbicida alaclor nos solos e agregados granulométricos para as amostras subtropicais e tropicais. 53-20 µm: DMS = 0,44, CV = 3,96%, ρ <0,01. 20-2 µm: DMS = 3,00; CV = 16,09%, ρ < 0,01

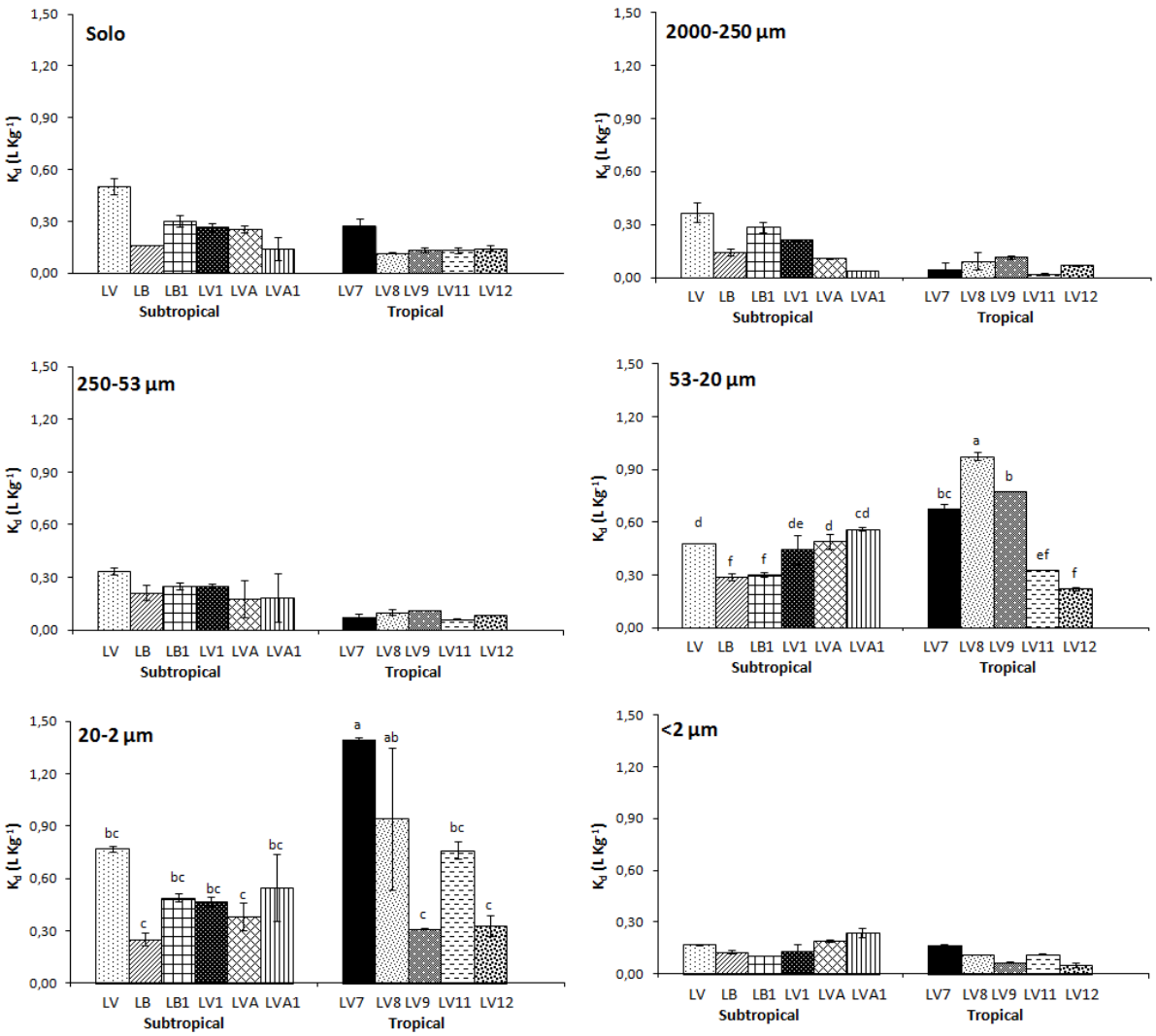


Figura 7 - Coeficientes de sorção (k_d) para o herbicida bentazon nos solos e agregados granulométricos das amostras subtropicais e tropicais. 53-20 µm: DMS = 0,12; CV = 6,37%, ρ <0,01. 20-2 µm: DMS = 0,55; CV = 23,02%, ρ < 0,01.

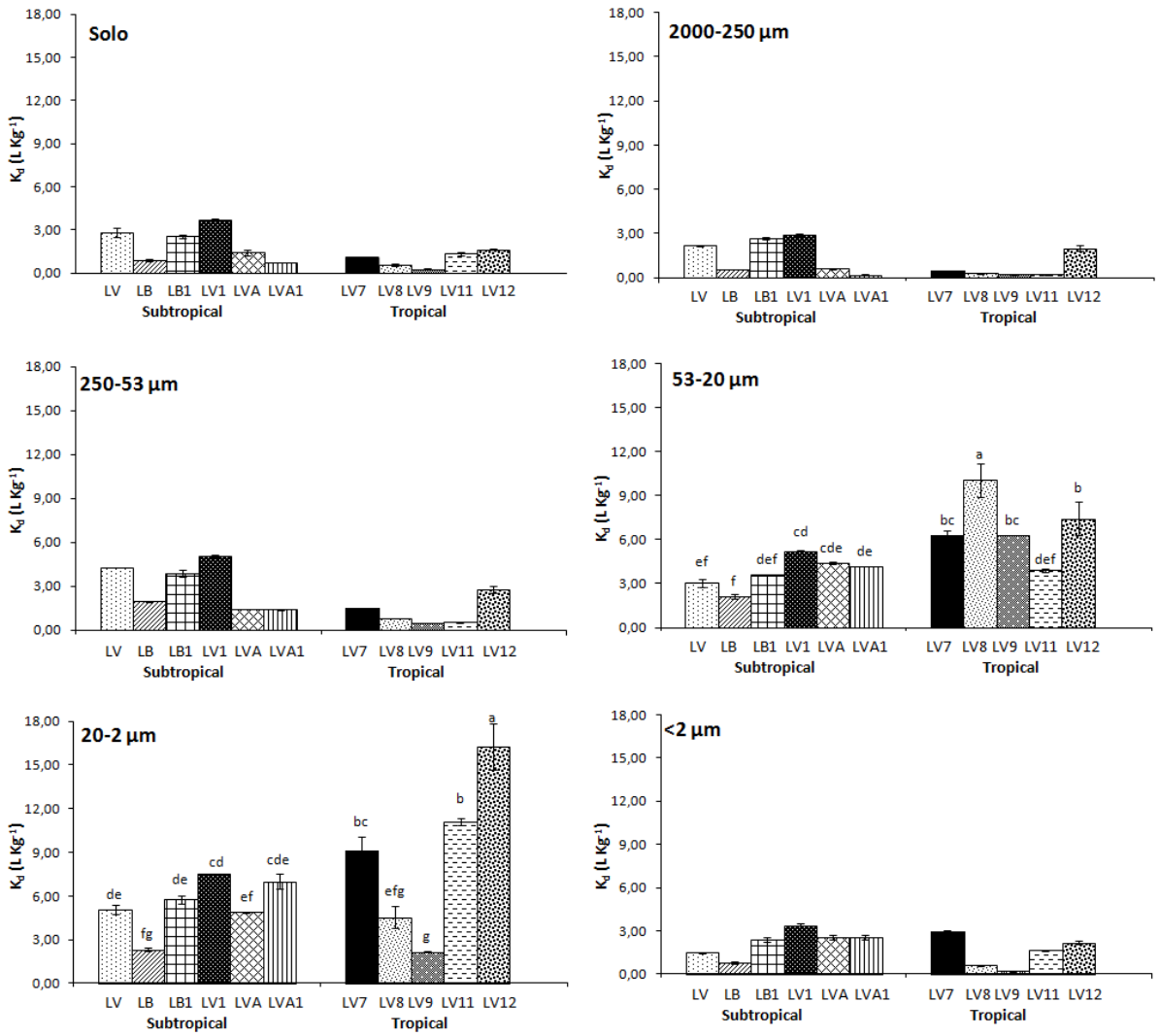


Figura 8 - Coeficientes de sorção (K_d) para o herbicida imazetapir nos solos e agregados granulométricos das amostras subtropicais e tropicais. 53-20 µm: DMS = 1,99; CV = 9,75%, ρ <0,01. 20-2 µm: DMS = 2,57; CV = 9,41%, ρ < 0,01.

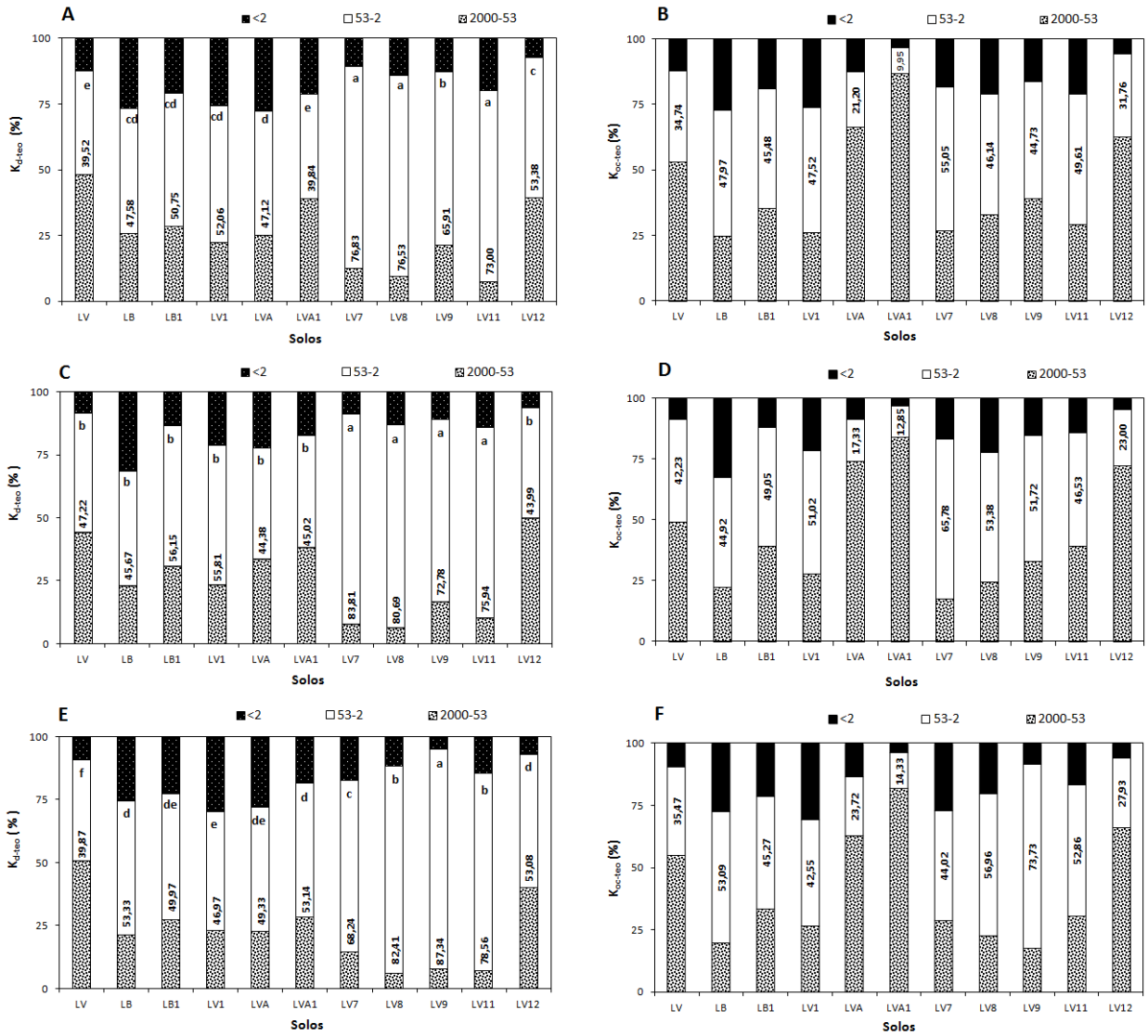


Figura 9 - K_{d-rel} e K_{oc-rel} (%) dos agregados 2000-53, 53-20 e <2 µm para os herbicidas alaclor [(A -DMS = 6,12; CV = 4,92%) e B] , bentazon [(C - DMS = 12,88; CV = 9,88%) e D] e imazetapir [(E- DMS = 4,03; CV = 3,04%) e F], em relação ao K_{d-teo} e K_{oc-teo} (%) dos solos subtropicais (LV, LB, LB1, LV1, LVA e LVA1) e tropicais (LV7, LV8, LV9, LV11 e LV12)

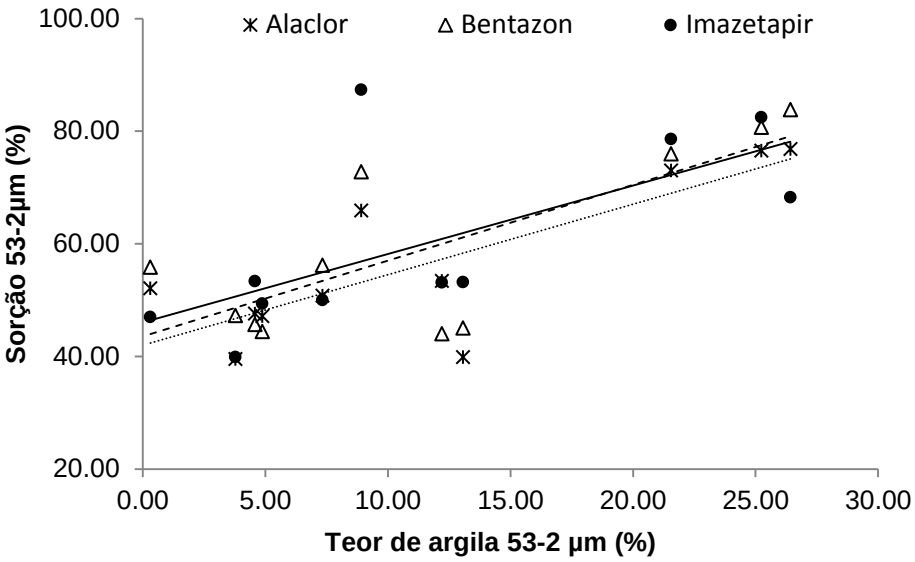


Figura 10 - Correlação linear simples entre o teor de argila e a porcentagem sorvida dos herbicidas alaclor (R = 0,80; ρ<0,01), bentazon: (R = 0,76; ρ<0,01) e imazetapir (R = 0,68, ρ<0,05) nos agregados de tamanho silte (53-2 µm).

Os potenciais de sorção nos diferentes agregados correlacionaram melhor com os seus respectivos teores de C.O dos solos tropicais do que dos solos subtropicais (Figura 11). No mais, para o alaclor e o bentazon, observou-se correlação positiva entre os valores de K_d x C.O dentro de cada uma das cinco diferentes classes de agregados do solo, sendo que para o imazetapir isto só foi observado para os agregados 250-53 e 2000-250 µm (Tabela 9). Considerando os solos individualmente, a correlação entre estes atributos foi positiva primariamente nos solos tropicais (Tabela 10). Todos esses resultados dificultam a interpretação sobre a contribuição da fração orgânica no potencial de sorção dos herbicidas nesses solos, mas seu papel é inquestionável.

Os valores de K_{oc} também foram maiores nos agregados 20-2 e 53-20 µm (ANEXOS, F, G e H). Após normalização pelo teor de C.O, a contribuição destes agregados no processo de sorção dos herbicidas continua sendo a mais importante, exceto nos solos LVA, LVA1 e LV12. Nestes solos, a contribuição dos agregados de tamanho 2000-53 µm foi maior (> 70 %, Figura 9), provavelmente devido ao fato deles apresentarem elevados teores de areia (38, 68 e 40 %, respectivamente), o que traduz em baixos teores de C.O. Entretanto, não foram observados grandes contrastes entre os valores de K_{oc} dos solos das duas regiões. Além disso, os valores de K_{oc} nos agregados < 2 µm foram menores que nos demais agregados. A

sorção nos minerais de argila pode subestimar o K_{oc} ou bloquear os sítios de sorção da MOS causando mudanças conformacionais na sua estrutura (SALLOUM et al., 2001, CELIS et al., 2006; BONIN; SIMPSON, 2007). Já é fato conhecido que a interação entre a fase orgânica e mineral muitas vezes é mais importante que a composição da MOS na sorção de moléculas orgânicas (AHANGAR et al. 2008b; WANG et al. 2007).

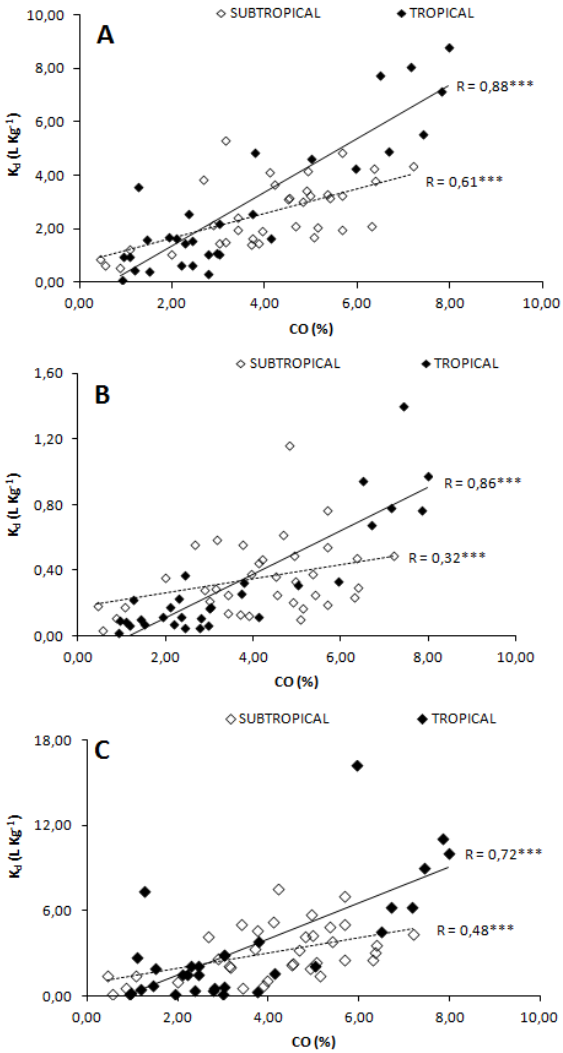


Figura 11 - Correlação linear simples entre o teor de carbono orgânico (C.O) e os coeficientes de sorção (K_d) dos herbicidas (A) Alaclor, (B) Bentazon e (C) Imazetapir nos agregados dos solos subtropicais e tropicais. *** ρ < 0,001.

Tabela 9 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os valores de K_d (L Kg^{-1}) e C.O (%) nos agregados dos diferentes solos

Agregados (µm)	Alaclor	Bentazon	Imazetapir
Solo	0,74**	n.s	n.s
2000-250	0,79**	0,79**	0,56*
250-53	0,89***	0,72**	0,63*
53-20	0,56*	0,68**	n.s
20-2	0,75**	0,73**	n.s
<2	0,95***	0,75**	n.s

*** ρ <0,001 ** ρ < 0.01; * ρ <0.05; $^{n.s}$: não significativo

Tabela 10 - Coeficientes de correlação linear simples e significância entre os valores de K_d (L Kg^{-1}) e C.O (%) entre os agregados de cada solo

Solos		Alaclor	Bentazon	Imazetapir
Subtropical	LV	n.s	n.s	n.s
	LB	n.s	n.s	n.s
	LB1	n.s	n.s	n.s
	LV1	n.s	n.s	n.s
	LVA	0,89*	n.s	0,86*
	LVA1	n.s	n.s	n.s
Tropical	LV7	0,97***	0,90*	0,95**
	LV8	0,96***	0,96**	0,92**
	LV9	0,93***	0,94**	0,93**
	LV11	0,91**	0,92**	0,93**
	LV12	n.s	n.s	0,83*

*** ρ <0,001 ** ρ < 0.01; * ρ <0.05; $^{n.s}$: não significativo

3.3.3 Sorção experimental e sorção relativa

De forma geral, os valores de K_d obtidos experimentalmente ($K_{d\text{-}exp}$) e aqueles calculados com base nos valores relativos de K_d obtidos nos diferentes agregados ($K_{d\text{-}teo}$) foram bastante próximos para o alaclor e bentazon, principalmente nos solos subtropicais (Tabela 11). Já para o imazetapir, os valores de $K_{d\text{-}teo}$ foram maiores que os de $K_{d\text{-}exp}$ em todos os solos testados (Tabela 11), o que sugere a existência de sítios de sorção bloqueados pela agregação dos solos; ou seja, estes sítios não estão disponíveis para a sorção do imazetapir. Este resultado também enfatiza que o imazetapir apresenta mecanismo de ligação às partículas do solo distinto do alaclor e do bentazon, o que pode ser ratificado pela estreita relação existente entre seu potencial de sorção e os teores de óxidos de Fe e Al nos solos.

Interessantemente, para o imazetapir, foi observada correlação positiva entre a diferença dos valores de $K_{d\text{-}teo}$ e $K_{d\text{-}exp}$ e os teores de argila ($R = 0,71$; $\rho < 0,01$), Fe_o, Fe_d e Al_o presentes nos agregados de tamanho silte (53-2 μm) (Figura 12), fração esta responsável pela maioria da sorção do imazetapir nos solos, principalmente nos tropicais (Figura 9). Assumindo que quanto maior a diferença entre os valores $K_{d\text{-}teo}$ e $K_{d\text{-}exp}$, maior a quantidade de sítios bloqueados, fica claro que os solos tropicais apresentam maiores quantidades de sítios bloqueados (Figura 12), o que pode ser explicado pela presença de maiores quantidades de agentes cimentantes (argila e óxidos de Fe e Al), que favorecem a agregação desse solos primariamente nos agregados de tamanho silte, bloqueando assim alguns sítios de sorção. Esse resultados podem explicar os menores valores de K_d nos solos tropicais (Tabela 6). A mesma correlação não foi observada para os agregados de tamanho areia (2000-53 μm) (resultados não apresentados).

Os valores de $K_{oc\text{-}exp}$ e $K_{oc\text{-}teo}$ também foram próximos para o alaclor e o bentazon, exceto no solo LVA1. Para o imazetapir, esses valores foram geralmente mais discrepantes, principalmente nos solos LVA, LVA1 e LV12. Nestes solos, os valores de $K_{oc\text{-}teo}$ foram maiores que os de $K_{oc\text{-}exp}$, indicando que a fração mineral pode assumir papel importante na sorção destes herbicidas após a exposição dos sítios bloqueados durante o fracionamento físico (AHANGAR et al. 2008b). Esses solos apresentam os maiores teores de areia, especialmente o solo LVA1 (68%), no qual foram observadas as maiores discrepâncias, e a maioria da sorção dos herbicidas ocorre nos agregados de tamanho areia (2000-53 μm), que consequentemente apresenta menores teores de argila e C.O. Isto favorece a desagregação entre as partículas de solo desta fração, aumentando a quantidade de sítios expostos à sorção, que não os sítios orgânicos. Resultados semelhantes foram encontrados para as moléculas 1-naphthol (SALLOUM et al. 2001) e phenanthrene (BONIN; SIMPSON 2007). Esses autores procederam a extração química da MOS, sendo o cálculo do $K_{oc\text{-}teo}$ baseado na sorção das moléculas nas frações humina, ácido fúlvico e ácido húmico. Esse processo de extração química destrói as interações organo-minerais existentes, podendo levar a interpretações errôneas sobre a sorção de pesticidas no solo.

Tabela 11 – Coeficientes de sorção experimental ($K_{d\text{-}exp}$ e $K_{oc\text{-}exp}$), sorção teórica ($K_{d\text{-}teo}$ e $K_{oc\text{-}teo}$) nos solos subtropicais e tropicais

Variáveis		Unidade	Subtropical					
			LV	LB	LB1	LV1	LVA	LVA1
Alaclor	$K_{d\text{-}exp}$	L Kg^{-1}	3,34 ± 0,10 a*	2,81 ± 0,01 a	2,64 ± 0,02 a	2,24 ± 0,15 a	2,02 ± 0,05 a	1,33 ± 0,09 a
	$K_{d\text{-}teo}$		3,37 ± 0,10 a	2,42 ± 0,06 b	2,79 ± 0,02 a	2,32 ± 0,02 a	1,79 ± 0,05 a	1,35 ± 0,08 a
	$K_{oc\text{-}exp}$		69,47 ± 2,02 a*	71,08 ± 0,29 a	56,67 ± 0,38 a	60,00 ± 4,02 a	64,36 ± 1,59 a	67,71 ± 4,78 b
	$K_{oc\text{-}teo}$		65,33 ± 1,99 a	60,70 ± 1,46 b	59,44 ± 1,23 a	61,08 ± 0,67 a	68,77 ± 5,85 a	127,61 ± 13,13 a
Bentazon	$K_{d\text{-}exp}$		0,50 ± 0,05 a*	0,16 ± 0,00 a	0,30 ± 0,03 a	0,27 ± 0,03 a	0,25 ± 0,02 a	0,14 ± 0,06 a
	$K_{d\text{-}teo}$		0,41 ± 0,01 b	0,18 ± 0,01 a	0,27 ± 0,00 a	0,27 ± 0,03 a	0,22 ± 0,01 a	0,19 ± 0,02 a
	$K_{oc\text{-}exp}$		10,46 ± 1,04 a*	4,10 ± 0,08 a	6,50 ± 0,70 a	7,12 ± 0,69 a	8,10 ± 0,65 a	7,19 ± 3,26 b
	$K_{oc\text{-}teo}$		7,83 ± 0,20 a	4,53 ± 0,30 a	6,02 ± 0,00 a	6,96 ± 0,86 a	10,09 ± 2,11 a	19,04 ± 10,00 a
Imazetapir	$K_{d\text{-}exp}$		2,83 ± 0,33 b*	0,92 ± 0,09 b	2,55 ± 0,11 b	3,74 ± 0,07 b	1,43 ± 0,18 b	0,72 ± 0,02 b
	$K_{d\text{-}teo}$		3,16 ± 0,08 a	1,36 ± 0,04 a	3,59 ± 0,01 a	4,66 ± 0,09 a	2,29 ± 0,05 a	1,87 ± 0,01 a
	$K_{oc\text{-}exp}$		58,81 ± 6,89 a*	23,38 ± 2,34 b	54,74 ± 2,27 b	100,23 ± 1,87 b	45,56 ± 5,80 b	36,64 ± 0,86 b
	$K_{oc\text{-}teo}$		61,11 ± 1,41 a	32,96 ± 0,85 a	76,71 ± 0,53 a	123,15 ± 2,31 a	83,84 ± 0,70 a	146,55 ± 5,88 a

continua....

Tabela 11 – Coeficientes de sorção experimental ($K_{d\text{-}exp}$ e $K_{oc\text{-}exp}$), sorção teórica ($K_{d\text{-}teo}$ e $K_{oc\text{-}teo}$) nos solos subtropicais e tropicais Continuação

Variáveis		Unidade	Tropical					DMS	CV (%)
			LV7	LV8	LV9	LV11	LV12		
Alaclor	$K_{d\text{-}exp}$	L Kg^{-1}	1,64 ± 0,06 b	1,99 ± 0,14 b	2,51 ± 0,09 b	1,69 ± 0,00 b	1,32 ± 0,10 a	0,29	6,30
	$K_{d\text{-}teo}$		2,00 ± 0,05 a	3,32 ± 0,56 a	2,99 ± 0,09 a	2,14 ± 0,05 a	1,22 ± 0,04 a		
	$K_{oc\text{-}exp}$		67,66 ± 2,39 a	66,02 ± 4,69 b	67,53 ± 2,50 b	80,88 ± 0,23 a	58,09 ± 4,39 a	9,15	6,57
	$K_{oc\text{-}teo}$		39,07 ± 2,97 b	80,70 ± 7,73 a	77,43 ± 5,42 a	48,37 ± 2,72 b	64,22 ± 3,35 a		
Bentazon	$K_{d\text{-}exp}$		0,27 ± 0,04 b	0,12 ± 0,01 b	0,14 ± 0,01 b	0,13 ± 0,02 b	0,14 ± 0,02 a	0,06	14,09
	$K_{d\text{-}teo}$		0,39 ± 0,01 a	0,37 ± 0,11 a	0,21 ± 0,00 a	0,20 ± 0,01 a	0,11 ± 0,01 a		
	$K_{oc\text{-}exp}$		11,31 ± 1,74 a	3,92 ± 0,22 a	3,68 ± 0,36 a	6,41 ± 0,84 a	6,34 ± 0,81 a	5,00	33,11
	$K_{oc\text{-}teo}$		6,91 ± 0,27 a	8,30 ± 2,36 a	5,11 ± 0,10 a	4,85 ± 0,35 a	5,98 ± 0,10 a		
Imazetapir	$K_{d\text{-}exp}$		1,10 ± 0,04 b	0,56 ± 0,06 b	0,27 ± 0,02 b	1,34 ± 0,09 b	1,64 ± 0,05 b	0,22	5,09
	$K_{d\text{-}teo}$		3,42 ± 0,23 a	2,22 ± 0,10 a	1,34 ± 0,02 a	2,81 ± 0,05 a	4,15 ± 0,03 a		
	$K_{oc\text{-}exp}$		45,50 ± 1,58 b	18,51 ± 2,13 b	7,28 ± 0,62 b	64,18 ± 4,42 a	71,92 ± 2,36 b	8,40	6,12
	$K_{oc\text{-}teo}$		73,45 ± 3,40 a	45,98 ± 1,46 a	26,66 ± 0,58 a	59,44 ± 0,78 a	202,75 ± 13,29 a		

* Médias seguidas da mesma letra não diferem pelo Teste de Tukey a 5% de probabilidade

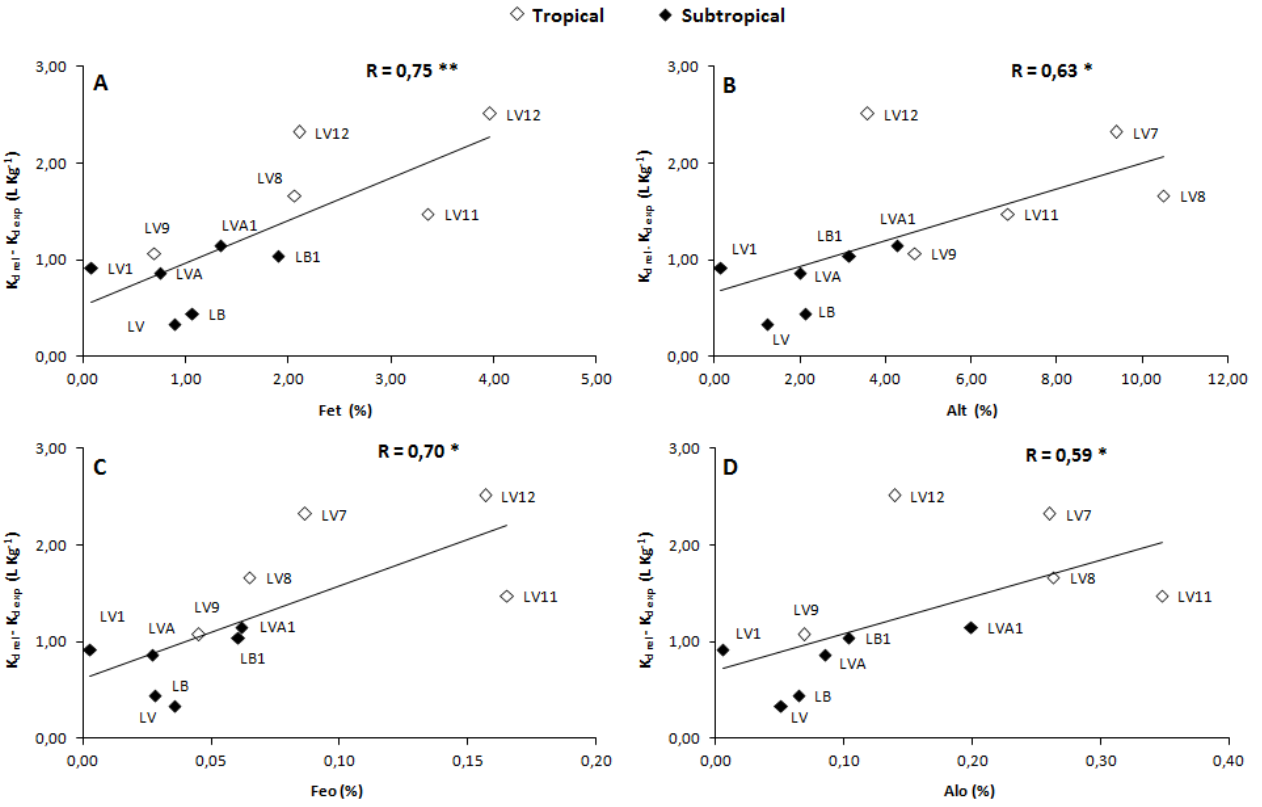


Figura 12 - Correlações lineares simples entre $K_{d\ exp.}$ – $K_{d\ rel.}$(L Kg^{-1}) do herbicida Imazetapir e (A) ferro total (ataque sulfúrico), (B) alumínio total (ataque sulfúrico), (C) ferro extraído por oxalato de amônio, (D) alumínio extraído por oxalato de amônio. * ρ < 0,05 e ** ρ < 0,01

3.4 Conclusões

A presença de formas de alumínio pouco cristalinas diminuiu a sorção do alaclor a MOS o que pode explicar os menores valores de K_{oc} na condição subtropical. Para o bentazon, o Al complexado a MOS incrementou os valores de K_{oc} o que traduz nos maiores valores nos solos subtropicais. A sorção do imazetapir está associada aos óxidos de Fe e Al, principalmente as formas de Fe pouco cristalinas. Provavelmente os maiores teores na condição subtropical explicam a maior sorção do imazetapir nesta condição.

Para os três herbicidas, a maior sorção foi observada nos agregados de tamanho silte (53-20 e 20-2 μm) que é composta basicamente por materiais orgânicos complexados a formas pouco cristalinas de Fe e Al. Nos solos tropicais a sorção nestes

agreagados foi maior, o que evidencia a maior quantidade de cargas nesta fração em relação aos solos subtropicais. O efeito da exposição de sítios de cargas após o fracionamento físico dos solos foi evidente para o imazetapir o que demonstra a maior quantidade de sítios bloqueados nos solos tropicais.

Referências

ABERNATHY, J.R.; WAX, LM. Bentazon mobility and absorption in twelve Illinois soils. **Weed Science**. Champaign, v.21, p.224-227, 1973.

AHANGAR, A.G.; SMERNIK, R.J.; KOOKANA, R.S.; CHITTLEBOROUGH, D.J. Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. **Chemosphere**, Oxford, v.70, p.1153-1160, 2008a.

AHANGAR, A.G.; SMERNIK, R.J.; KOOKANA, R.S; CHITTLEBOROUGH. Separating the effects of organic matter–mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. **Chemosphere**, Oxford, v. 72, n. 6, p.886-890, 2008b.

ALLETTO, L.; COQUET, W.; BENOIT, B.; HEDDADJ, D.; BARRIUSO, E. Tillage management effects o n pesticide fate in soils. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, Paris, v. 30, p. 367-400, 2010.

AMADO, T.J.C.;BAYER, C,; CONCEIÇÃO, P.C.; SPAGNOLLO, E.; CAMPOS, B. C.; da VEIGA, M. Potential of carbon accumulation in zero tillage soils with intensive use and cover crops in Southern Brazil. **Environmental Quality**, Washington, v. 35, p. 1599-1607, 2006.

BALDOCK, J.A.; SKJEMSTAD, J.O. Role of the soil matrix and minerals in protecting natural organic materials against biological attack. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 31, p. 697-710, 2000.

BEARE, M.H.; CABRERA, M.L.; HENDRIX, P.F. ; COLEMAN, D.C. Aggregate-protected and unprotected pools of organic matter in conventional and no-tillage soils. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 58, p. 787-795, 1994.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; PERRIN-GANIER, C.; SCHIAVON, M. Time effect on bentazone sorption and degradation in soil. **Pest Management Science**, Sussex, v. 60, n. 8, p. 809-814, 2004.

BOIVIN, A.; CHERRIER, R.; SCHIAVON, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. **Chemosphere**, Oxford, v. 61, p. 668-676, 2005.

BOLLIGER, A.; MAGID, J. AMADO,T.J.C.; NETO,F.S.; RIBEIRO, M.F.S.; CALEGARI, A.; RALISCH, R.; de NEERGAARD, A. Taking stock of the brazilian "zero-till revolution": a review of landmark research and farmers' practice. **Advances in agronomy**, Book Series: Advances in Agronomy. v. 91, p. 47-110, 2006.

BONIN, J.; SIMPSON, M.J. Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: the result of structure or conformation?. **Environmental Science and Technology,** Washington, v. 41, p. 153-159, 2007.

CARTER, M. R. Organic matter and sustainability. In: REES, R. M.; BALL, B.C.; CAMPBELL, C. D.; WATSON, C. A. (Ed.). **Sustainable management of soil organic matter**. New York: CABI Publishing, 2001. p. 9-22.

CELIS, R.; de JONGE, H.; de JONGE, L.W.; REAL, M.; HERMOSIN, M.C.; CORNEJO, J. The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, p. 308-319, 2006.

CHE, M.; LOUX, M.M.; TRAINA, S.J.; LOGAN, T.J. Effect of pH on sorption and desorption of imazaquin and imazethapyr on clays and humic acid. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 21, n. 4, p. 698-703, 1992.

CHESTERS, G.; SIMSIMAN, G.V.; LEVY, J.; ALHAJJAR, B.J.; FATHULLA, R.N.; HARKIN, J.M. Environmental fate of alachlor and metolachlor. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 110, v. 1–74, 1989.

CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal of Soil Science,** Oxford, v. 52, n. 345-353, 2001.

DICK, D.; MARTINAZZO, R.; KNICKER, H.; ALMEIDA, P.S.G. Matéria orgânica em quatro tipos de solos brasileiros: composição química e sorção de atrazina. **Quimica Nova,** São Paulo, v. 33, n. 1, p. 14-19, 2010.

DIECKOW, J.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P.C.; ZANATTA, J.A.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D.B.M.; SALTON, J.C.; MACEDO, M.M.; MIELNICZUK, J. HERNANI, L.C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 60, p. 240–249, 2009.

DORADO, J.; LÓPEZ-FANDO, C.; ZANCADA, M.C.; ALMENDROS, G. Sorption−Desorption of Alachlor and Linuron in a Semiarid Soil As Influenced by Organic Matter Properties after 16 Years of Periodic Inputs**. Journal of Agricultural and Food Chemistry,** Easton, v. 53, n. 13, p. 5359-5365, 2005.

FARENHORST, A. Importance of Soil Organic Matter Fractions in Soil-Landscape and Regional Assessments of Pesticide Sorption and Leaching in Soil. **Soil Science Society of America Journal,** Madison, v. 70, p. 1005–1012, 2006.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA - FEBRAPDP. **Evolução do Plantio Direto no Brasil por décadas.** Disponível em: <http://www.febrapdp.org.br/?i1=34eAcoBnLhRWY05WYsBXYlJXYa12&i2=4b8QYlJXYfde&i3=e46ARQBSZkBSYlJXwece&i4=d4127e&i5=34eAcoBnLhRWY05WYsBXYlJXYa12&m=1>. Acesso em: 15 ago. 2010.

FU, G.; CHEN, S.; MCCOOL, D.K. Modeling the impacts of no-till practice on soil erosion and sediment yield with RUSLE, SEDD, and ArcView GIS. **Soil & Tillage Research**,Amsterdam, v. 85, p. 38–49, 2006.

HERWIG, U.; KLUMPP, E.; NARRES, H.; SCHWUGER, M.J. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. **Applied Clay Sciences,** Amsterdam, v. 18**,** p. 211–222, 2001.

HUANG, P.M. R.; GROVER, R.B.; MCKERCHER, P. Components and particle size fractions involved in atrazine adsorption by soils. **Soil Science**, Philadelphia, v. 138, p. 20–24, 1984.

JONGE, de L.W.; DE JONGE, H.; MOLDRUP, P.; JACOBSEN O.H.; CHRISTENSEN, B.T. Sorption of Prochloraz on Primary Soil Organomineral Size Separates. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 29, n. 1, p. 206-2013, 2000.

KILE, D.E.; WERSHAW, R.L.; CHIOU, C.T. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds. **Environmental Science & Technology,** Easton, v. 33, p. 2053-2056, 1999**.**

KOSKINEN, W.C.; HARPER, S.S. The retention process: mechanisms. In: CHENG, H. H. (Ed.) **Pesticides in the soil environment:** processes, impacts, and modeling. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 51-77.

KRULL, E.S.; BALDOCK, J.A.; SKJEMSTAD, J.O. Importance of mechanisms and processes of the stabilization of soil organic matter for modeling carbon turnover. **Functional Plant Biology**, Victoria, v. 30, p. 207-222, 2003.

LARSBO, M.; STENSTRÖM, J.; ETANA, A.; BÖRJESSON, E.; JARVIS, N.J. Herbicide sorption, degradation, and leaching in three Swedish soils under long-term conventional and reduced tillage. **Soil and Tillage Research,** Amsterdam, v. 105, n. 2, p. 200-208, 2009.

LI, K.; LIU, W.; XU, D.; LEE, S. Influence of Organic Matter and pH on Bentazone Sorption in Soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v.51, p.5362-5366, 2003.

LIU, W.; GAN, J.; YATES, S.R. Influence of herbicide structure, clay acidity, and humic acid coating on acetanilide herbicide adsorption on homoionic clays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 4003–4008, 2002.

MARTIN-NETO, L.; ROSELL, R. ; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, Amsterdam, v. 81, p. 305-311, 1998

MOREAU-KERVÉVAN, C.; MOUVET, C. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. **Journal of Environmental Quality,** Madison, v. 27, p. 46–53, 1998.

OLIVEIRA JR, R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A.; KHAKURAL, B.R.; MULLA, D.J.; ROBERT, P.C. Spatial variability of imazethapyr sorption in soil. **Weed Science**,Champaign, v. 47, n. 2, p. 243-248, 1999.

OLIVEIRA Jr, R.S.; KOSKINEN, W.C.; FERREIRA, F.A. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. **Weed Research**, Oxford, v. 41, p. 97-110, 2001.

PETER, C.J.; WEBER, B.J. Adsorption, mobility and efficacy of alachlor and acetochlor as influenced by soil properties. **Weed Science**, Champaign, v. 33, n. 6, p. 874-881, 1985.

PRESTON, C.M. Applications of NMR to Soil Organic Matter Analysis: History and Prospects. **Soil Science**, Philadelphia, v. 161, n. 3, p. 144-166, 1996.

REGITANO, J.B. ; BISCHOFF, M. ; LEE, L.S. ; REICHET, J.M. ; TURCO, R.F. Retention of imazaquin in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 16, n. 3, p. 397-404, 1997.

REGITANO, J.B.; ALLEONI, L.R.F.; TORNISIELO, V.L. Atributos de solos tropicais e a sorção de imazaquin. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 58, n. 4, p. 801-807, 2001.

SALLOUM, M.J.; DUDAS, M.J.; MCGILL, W.B. Variation of 1-naphthol sorption with organic matter fractionation: the role of physical conformation. **Organic Geochemistry**, Oxford, v. 32, p. 709-719, 2001.

SCHLAUTMAN, M.A.; MORGAN, J.J. Binding of a fluorescent hydrophobic organic probe by dissolved humic substances and organically-coated aluminium oxide surfaces. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 27, p. 2523-2532, 1993.

SÉQUARIS, J.M.; LAVORENTI, A.; BURAUEL, P. Equilibrium partitioning of ^{14}C-benzo(*a*)pyrene and ^{14}C-benazolin between fractionated phases from an arable topsoil. **Environmental Pollution**, Barking, v.135, n. 3, p. 491-500, 2005.

TORRENTS, A.; JAYASUNDERA, S.; SCHMIDT, W.J. Influence of the polarity of organic matter on the sorption of acetamide pesticides. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 45, p. 3320-3325, 1997.

WANG, P.; KELLER, A.A. Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. **Water Research**, New York, v. 43, n. 5, p. 1448-1456, 2009.

WANG, X.; COOK, R.L.; TAO, S.; XING, B. Sorption of organic contaminants by biopolymers: role of polarity, structure and domain spatial arrangement. **Chemosphere**,Oxford, v. 66, p. 1476-1484, 2007.

ANEXOS

Anexo A - Localização e condições edafoclimáticas das áreas em estudo

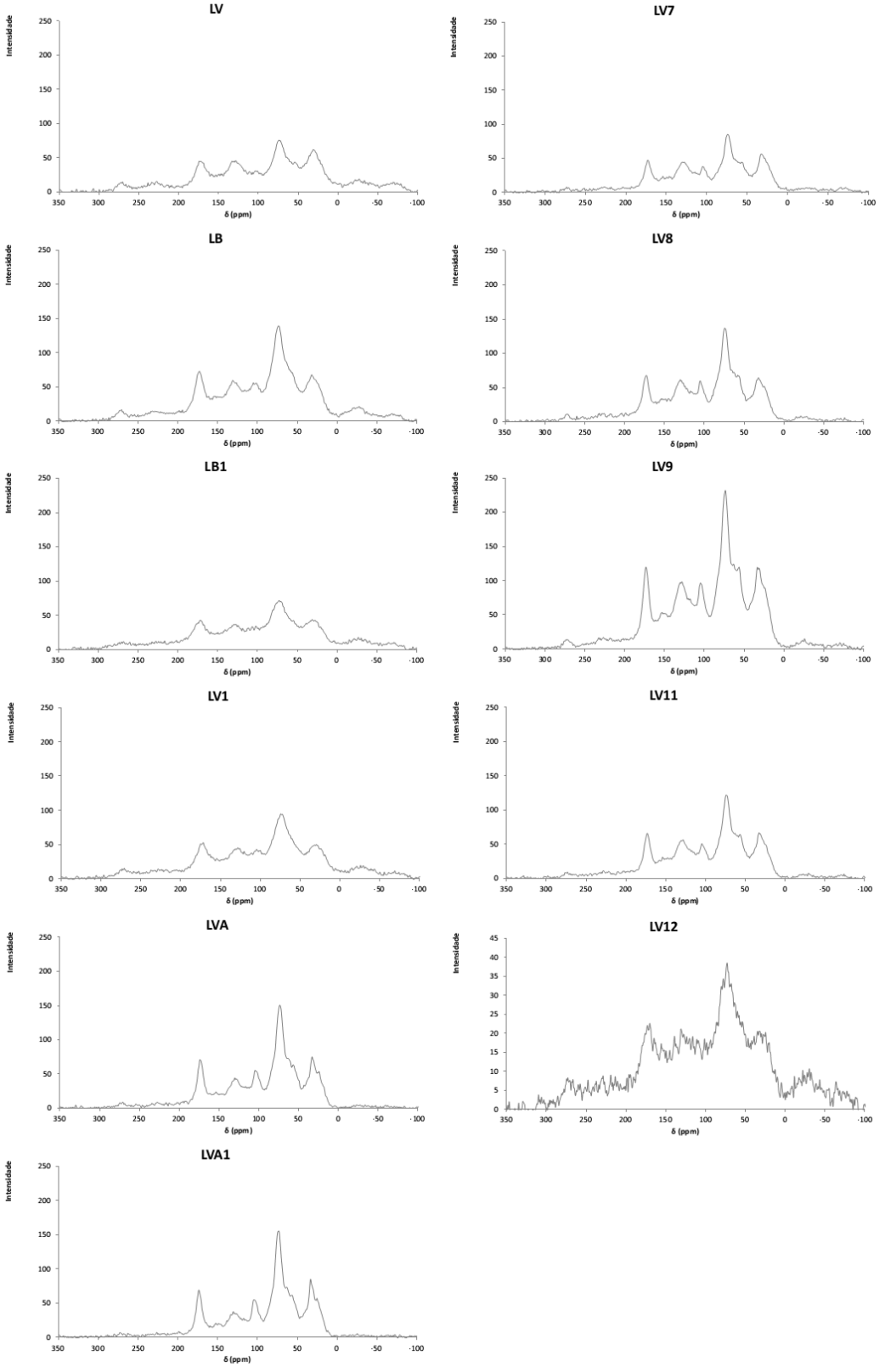
Sigla	Solo (SIBCS, 2006)*	Município	Altitude (m)	Clima	Precipitação Anual Média (mm)**	Temperatura media**		Bioma	Material de origem	Formação geológica
						Máxima	Mínima			
LV	Latossolo Vermelho	Pato Branco - PR	760	Cfa	2157,1	26.26	14.89	Mata Atlântica	Basalto	Serra Geral
LB	Latossolo Bruno	Guarapuava - PR	1120	Cfb	1904,6	23.95	12.79	Mata Atlântica	Basalto	Serra Geral
LB1	Latossolo Bruno	Candói - PR	930	Cfb	1904,6	23.95	12.79	Mata Atlântica	Basalto	Serra Geral
LV1	Latossolo Vermelho	Candói - PR	930	Cfb	1904,6	23.95	12.79	Mata Atlântica	Basalto	Serra Geral
LVA	Latossolo Vermelho-amarelo	Ponta Grossa - PR	975	Cfb	1546,3	25.18	13.82	Mata Atlântica	Folhelhos e arenitos	Ponta Grossa/Furnas
LVA1	Latossolo Vermelho-amarelo	Ponta Grossa - PR	975	Cfb	1546,3	25.18	13.82	Mata Atlântica	Folhelhos e arenitos	Ponta Grossa/Furnas
LV7	Latossolo Vermelho	Chapadão do Sul - MS	790	Cwa	1633,3	27.45	15.95	Cerrado	Sedimentos inconsolidados	Cachoeirinha
LV8	Latossolo Vermelho	Chapadão do Sul - MS	790	Cwa	1633,3	27.45	15.95	Cerrado	Arenito quartzoso e argilitos	Santo Anastácio
LV9	Latossolo Vermelho	Chapadão do Céu - GO	840	Cwa	1641,2	27.70	16.50	Cerrado	Sedimentos inconsolidados	Cachoeirinha
LV11	Latossolo Vermelho	Campo Grande - MS	532	Aw	1467,7	28.45	17.37	Cerrado	Basalto, arenito	Serra Geral
LV12	Latossolo Vermelho	Dourados - MS	430	Aw	1322,1	29.18	17.93	Mata Atlântica / Cerrado	Basalto, arenito	Serra Geral

*Embrapa ** Fonte: Agritempo

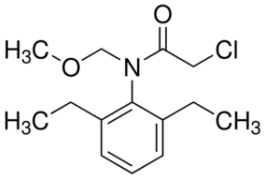
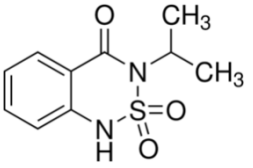
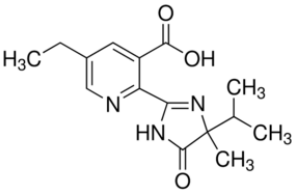
Anexo B - Tempo de Plantio Direto e manejo das áreas amostradas

Região	Solo	Plantio Direto (anos)	Manejo de culturas	
			Verão	Inverno
Subtropical	LV	19	Milho/soja	Aveia / Aveia + Ervilhaca
	LB	10	Milho/Soja	Aveia/Azevém (integração lavoura-pecuária)
	LB1	33	Milho/Soja	Aveia/Azevém (integração lavoura-pecuária)
	LV1	20	Milho/Soja	Aveia/Azevém (integração lavoura-pecuária)
	LVA	16	Milho/Soja	Trigo / aveia preta + Ervilhaca
	LVA1	16	Milho/Soja	Trigo / aveia preta + Ervilhaca
Tropical	LV7	8	Milho/Soja	Nabo forrageiro / milheto
	LV8	5	Milho/Soja	Milho safrinha/milheto
	LV9	9	Soja	Milho safrina + Brachiaria (consórcio)
	LV11	19	Milho/Soja	Brachiaria (integração lavoura-pecuária)
	LV12	17	Milho/Soja	Trigo/aveia/nabo forrageiro

Anexo C. - Espectros de ^{13}C-RMN dos solos subtropicais (LV, LB, LB1, LV1, LVA E LVA1) e tropicais (LV7, LV8, LV9, LV11 E LV12)



Anexo D **-** Principais propriedades físico-químicas dos pesticidas utilizados

Propriedades	**Alaclor**	**Bentazon**	**Imazetapir**
Grupo Químico	Cloroacetamidas	Benzotiadizoles	Imidazolinonas
Nome (IUPAC)	2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethylacetanilide	3-isopropyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide	(RS)-5-ethyl-2-(4-isopropyl-4-methyl-5-oxo-2-imidazolin-2-yl)nicotinic acid
Peso molecular	269,76	240,28	289,30
Solubilidade (mg L^{-1})	200,00	500,00	1400,00
log kow	3,52	2,80	1,49 (pH 7,0); 1,04 (pH 5,0)
pKa	não iônico	3,30	3,90
Fórmula molecular*			

* Fonte: Sigma Aldrich

Anexo E - Parâmetros utilizados no cálculo das concentrações utilizadas nos ensaios de sorção dos herbicidas alaclor, bentazon e imazetapir

Parâmetros		Unidade	Ingrediente ativo		
			Imazetapir	**Bentazon**	**Alaclor**
Produto comercial	Concentração	**g L^{-1}**	-	600,00	480,00
		g Kg^{-1}	700,00	-	-
	Maior dose	**L ha^{-1}**	-	1,60	7,00
		g ha^{-1}	140,00	-	-
	Dose i.a	**g ha^{-1}**	98,00	960,00	3360,00
Solo	Densidade	**g cm^{-3}**	1,20	1,20	1,20
	Profundidade	**m**	0,05	0,05	0,05
	Massa	**g ha^{-1}**	6,00E+08	6,00E+08	6,00E+08
Dose i.a		**µg g^{-1}**	0,163	1,6	5,6
Massa de solo		**g**	5,00	5,00	5,00
Volume de solução		**mL**	5,00	5,00	10,00
Radioatividade		**DPM mL^{-1}**	10000	10000	10000
Atividade Específica		**MBq mg^{-1}**	0,767	5,211	3,7027
Concentração radioativa		**µg g^{-1} solo**	0,22	0,03	0,02
Concentrações de trabalho	1	**µg mL^{-1}**	0,22	0,40	0,70
	2		0,43	0,80	1,40
	3		0,87	1,60	2,80
	4		1,74	3,20	5,60
	5		3,48	6,40	11,20

Anexo F **–** Coeficientes de sorção normalizados ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do herbicida alaclor nos diferentes tamanhos de agregados dos solos subtropicais e tropicais

Região	Solo	2000-250	250-53	53-20	20-2	<2	DMS	CV
Subtropical	LV	69,57±5,33 bBC	65,48±0,17 bD	67,25±6,66 bGH	85,43±3,70 aBC	39,98±3,83 cA	11,6	6,86
	LB	56,97±12,43 bcCD	69,82±0,71 bD	168,94±3,74 aB	70,05±2,08 bBCD	37,48±0,94 cABC	23,5	7,32
	LBA	75,02±11,67 aBC	59,01±1,67 b D	59,64±1,59 bH	84,52±6,49 aBC	33,47±2,13 cC	24,5	9,84
	LV1	48,72±0,60 cCD	70,86±0,67 bD	99,99±1,26 aF	87,45±1,84 aBC	38,67±0,85 cAB	12,6	4,56
	LVA	61,89±10,02 bBC	117,40±12,95 aB	60,41±2,81 bH	61,56±1,99 bCD	34,95±0,75 bB	29,8	11,1
	LVA1	114,63±19,22 bA	208,32±16,28 aA	143,85±9,67 bC	57,48±0,76 cD	33,29±1,55 cC	48,2	10,8
Tropical	LV7	11,94±6,86 cE	30,42±5,24 bE	74,02±2,32 aG	75,12±1,82 aBCD	35,35±2,10 bBC	16,7	9,22
	LV8	107,60±0,26 aA	115,34±6,58 aB	110,29±3,18 aE	120,02±37,94 aA	38,01±1,79 bAB	69	17,6
	LV9	89,78±29,28 abAB	109,88±0,12 aB	113,34±1,98 aE	93,08±3,89 aB	37,15±2,93 bABC	53,1	15
	LV11	15,45±5,18 dE	40,39±3,99 cE	128,79±3,35 aD	91,72±1,65 bB	40,96±1,11 cA	13,6	5,36
	LV12	29,95±12,70 cDE	90,09±3,45 bC	288,78±5,84 aA	72,38±2,81 bBCD	27,23±0,60 cD	26,2	6,46
DMS		29,1	15,34	10,02	25,99	4,27	-	-
CV		21,35	7,85	3,81	14,46	5,39	-	-

Letra minúscula = linha, Letra maiúscula = coluna

Anexo G - Coeficientes de sorção normalizados ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do herbicida Bentazon nos diferentes tamanhos de agregados dos solos subtropicais e tropicais

Região	Solo	2000-250	250-53	53-20	20-2	<2	DMS	CV
Subtropical	**LV**	8,22±1,24 bBCD	6,78±0,43 bB	7,55±0,02 bFG	13,59±0,26 aB	3,32±0,03 cBC	2,38	7,57
	LB	4,24±0,53 bEFG	4,34±0,87 bB	9,20±0,58 aE	5,63±0,78 bD	3,32±0,22 bBC	2,53	11,9
	LBA	9,90±0,96 aABC	4,68±0,39 bB	4,73±0,18 bH	9,96±0,50 aBCD	2,07±0,03 cD	2,06	8,27
	LV1	7,18±0,12 abBCDE	7,41±0,32 abB	10,83±2,05 aCD	11,23±0,63 aBC	3,59±1,13 bBC	4,36	13,6
	LVA	12,77±0,27 aA	16,88±10,05 aB	6,81±0,56 aG	7,17±1,44 aCD	3,42±0,11 aBC	18,2	48,4
	LVA1	7,11±0,45 aBCDE	43,46±32,56 aA	21,13±0,42 aA	9,67±3,35 aBCD	3,82±0,44 aB	58,4	85,9
Tropical	**LV7**	1,66±0,09 dG	3,26±0,89 dB	10,11±0,44 bDE	18,84±0,13 aA	5,61±0,09 cA	1,78	5,66
	LV8	10,24±5,57 aAB	7,07±1,20 aB	12,23±0,31 aC	14,56±6,27 aAB	3,97±0,02 aB	15,1	39,5
	LV9	6,02±0,59 bCDEF	4,82±0,08 cB	10,88±0,01 aCD	6,23±0,07 bD	2,26±0,09 dD	1,07	4,47
	LV11	2,14±0,48 cFG	5,39±0,40 bB	8,71±0,02 aEF	9,76±0,64 aBCD	2,74±0,06 cCD	1,59	6,94
	LV12	4,68±0,33 cDEFG	7,93±0,03 bB	17,66±0,61 aB	5,55±0,97 cD	2,02±0,57 dD	2,36	7,82
DMS		3,91	22,63	1,58	4,93	0,91	-	-
CV		26,38	101,03	6,62	21,99	12,6	-	-

Letra minúscula = linha, Letra maiúscula = coluna

Anexo H **-** Coeficientes de sorção normalizados ao carbono orgânico do solo (K_{oc}) do herbicida Imazetapir nos diferentes tamanhos de agregados dos solos subtropicais e tropicais

Região	Solo	2000-250	250-53	53-20	20-2	<2	DMS	CV
Subtropical	LV	48,71±1,08 bD	85,90±0,40 aD	48,19±4,05 bD	89,91±5,33 aE	28,70±0,96 cE	12,2	5,09
	LB	15,86±0,31 dFG	39,95±1,01 cG	66,94±5,00 aCD	51,68±1,83 bFG	20,24±1,32 dF	9,96	6,42
	LBA	92,65±3,74 bB	72,03±4,49 cDE	56,75±0,22 cdD	116,69±6,08 aD	47,25±3,14 dC	16,1	5,22
	LV1	96,56±2,98 dB	150,02±2,22 bC	126,65±2,87 cBC	178,84±0,30 aB	90,71±5,20 dB	12,5	2,44
	LVA	72,70±3,22 cC	134,79±2,64 aC	61,28±1,44 dD	91,37±1,01 bE	45,12±3,16 eCD	9,83	3,04
	LVA1	34,61±8,52 dE	336,99±10,66 aA	157,49±0,36 bB	123,78±9,70 cCD	40,51±2,55 dD	30,2	5,46
Tropical	LV7	16,24±4,65 cFG	71,03±0,13 bDE	94,13±4,81 bCD	122,68±13,53 aCD	97,59±4,56 abA	28,1	8,78
	LV8	31,34±4,25 cdE	58,03±0,43 bcEF	126,26±13,93 aBC	70,21±11,26 bEF	21,06±0,43 dF	32,8	13,4
	LV9	11,46±1,17 dG	20,72±1,33 cH	88,42±0,01 aCD	43,37±0,78 bG	6,66±1,03 eG	3,92	3,88
	LV11	25,38±3,28 dEF	45,98±3,95 cFG	104,11±3,21 bBCD	141,93±3,22 aC	39,43±0,54 cD	12,3	4,31
	LV12	134,46±14,25 bcA	258,48±20,46 bcB	596,56±91,32 aA	273,37±26,62 bA	89,24±4,60 cB	176	16,3
DMS		12,62	16,01	61,57	22,91	6,62	-	-
CV		10,88	6,29	20,17	8,79	6,29	-	-

Letra minúscula = linha, Letra maiúscula = coluna