

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP  
FACULDADE DE ENGENHARIA - CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**SEBASTIÃO NILCE SOUTO FILHO**

**NANOPARTÍCULAS, MORFOLOGIA DA NANOESTRUTURA E  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COMO INDICADORES DA  
RECUPERAÇÃO DE UM LATOSSOLO VERMELHO**

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia - UNESP - Campus de Ilha  
Solteira, para obtenção do título de Doutor  
em Agronomia.

Especialidade: Sistemas de Produção

*Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Marlene Cristina Alves*  
Orientadora

Ilha Solteira

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S728n Souto Filho, Sebastião Nilce.  
Nanopartículas, morfologia da nanoestrutura e espectrometria de massa como indicadores da recuperação de um latossolo vermelho / Sebastião Nilce Souto Filho. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016  
51 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Especialidade: Sistemas de Produção, 2016

Orientador: Marlene Cristina Alves  
Inclui bibliografia

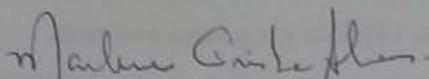
1. Qualidade do solo. 2. Solo degradado. 3. Microscopia eletrônica. 4. Porosidade do solo. 5. Lodo de esgoto.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

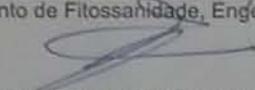
TÍTULO DA TESE: Nanopartículas, morfologia da nanoestrutura e espectrometria de massa como indicadores da recuperação de um Latossolo Vermelho

AUTOR: SEBASTIÃO NILCE SOUTO FILHO  
ORIENTADORA: MARLENE CRISTINA ALVES

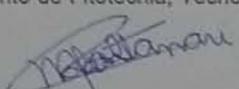
Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em AGRONOMIA, especialidade: SISTEMAS DE PRODUÇÃO pela Comissão Examinadora:



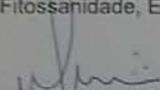
Profa. Dra. MARLENE CRISTINA ALVES  
Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



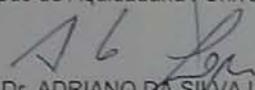
Prof. Dr. MARIO LUIZ TEIXEIRA DE MORAES  
Departamento de Fitotecnia, Tecnologia de Alimentos e Sócio Economia / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. RAFAEL MONTANARI  
Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. MARCOS ANTONIO CAMACHO DA SILVA  
Campus de Aquidauana / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul



Prof. Dr. ADRIANO DA SILVA LOPES  
Campus de Aquidauana / Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul

Ilha Solteira, 23 de agosto de 2016

## DEDICATÓRIA

Dedido esta tese à pessoa que, independente das circunstâncias, nunca desistiu de mim e me ensinou algo fundamental: que não há nada mais bonito do que dar uma oportunidade, estender a mão, a quem precisa. Obrigado professora Dra MARLENE CRISTINA ALVES.



## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por tantas oportunidades que tem me proporcionado.

À Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira –Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, que possibilitou a realização desse trabalho e ensinamentos.

A professora Dra . Marlene Cristina Alves pela esplêndida orientação, atenção, auxílio prestado, principalmente pela amizade e confiança dedicados a minha pessoa, além da paciência e de todos os ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Carlos Monreal pelas sugestões e orientações nas análises de microscopia eletrônica de transmissão e estudos de nanotecnologia.

Ao Eastern Cereal and Oilseed Research Center (ECORC) of Agriculture and Agri-Food Canada, pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos Drs. P. Leinweber and Kai-Uwe Eckhardt da Rostock University, responsáveis pelas análises de espectrofotometria de massa.

A CAPES pela concessão de bolsa de doutorado.

A FUDUNESP (Processo nº 010/2013-DFP) pelo auxílio para realização das análises de espectrometria de massa.

Ao Eastern Cereal and Oilseed Research Center (ECORC) of Agriculture and Agri-Food Canada, pela realização das análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos Drs. Peter Leinweber and Kai-Uwe Eckhardt da Rostock University pela realização das análises de espectrometria de massa.

# NANOPARTÍCULAS, MORFOLOGIA DA NANOESTRUTURA E ESPECTROMETRIA DE MASSA COMO INDICADORES DA RECUPERAÇÃO DE UM LATOSSOLO VERMELHO

**Autor:** Sebastião Nilce Souto Filho

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marlene Cristina Alves

## RESUMO

A utilização incorreta do uso e ocupação dos solos agrícolas vêm causando alterações no mesmo, tornando-os menos produtivos, aumentando assim as áreas degradadas. No processo de recuperação de um solo dois pontos são fundamentais: definir as melhores interferências quanto à aceleração do seu processo de reabilitação e, os indicadores mais adequados para diagnosticar a sua qualidade. Portanto, este trabalho teve como objetivo investigar as nanopartículas, a morfologia da nanoestrutura e a espectrometria de massa de um Latossolo Vermelho em recuperação há oito anos, como indicadores da sua qualidade. O trabalho foi desenvolvido na Fazenda de Ensino e Pesquisa, da Faculdade de Engenharia, Campus de Ilha Solteira (UNESP), localizada em Selvíria, MS. Utilizou-se um delineamento em blocos casualizados, com três tratamentos, cinco blocos e três replicações. Os tratamentos foram: solo sob vegetação natural do cerrado, solo sem tratamento para recuperação (solo degradado) e solo cultivado com espécie nativa *Astronium fraxinifolium* Schott + *Urochoa decumbens* Stapf. + lodo de esgoto ( $60 \text{ t ha}^{-1}$  base seca). Comparou-se o solo em processo de recuperação com o seu estado natural e degradado. Na camada superficial do solo (0,00-0,05 e de 0,05-0,10 m) foram quantificadas as nanopartículas ( $\phi < 100 \text{ nm}$ ) e a argila fina ( $\phi < 200 \text{ nm}$ ), assim como a argila total e areia, estudada a morfologia de nanoestruturas por meio de imagens obtidas por microscópio eletrônico de transmissão e realizada análises de espectrometria de massa das condições do solo em estudo. Para auxiliar na interpretação da qualidade do solo foram analisados alguns atributos físicos (porosidade e densidade do solo) e químicos (C, nitrogênio total e hidrogênio). As nanopartículas, e a morfologia de nanoestruturas de um Latossolo Vermelho são melhores indicadores que os atributos físicos e químicos estudados. A espectrometria de massa é eficaz na identificação da qualidade da MOS, possibilitando visualizar as diferenças entre o solo em recuperação e degradado, o que não foi apontado em termos de quantidade da MOS entre ambas condições. Na classe de partículas com diâmetro menor que 200 nm, para o Latossolo Vermelho estudado, é mais eficaz a visualização de nanoestruturas.

**Palavras-chave:**Lodo de esgoto. Microscopia eletrônica. Porosidade do solo. Qualidade do solo. Solo degradado.

# NANOPARTICLES, NANOSTRUCTURE MORPHOLOGY AND MASS SPECTROMETRY AS INDICATORS OF AN OXISOL IN RECLAMATION

**Author:**Sebastião Nilce Souto Filho

**Advisor:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marlene Cristina Alves

## ABSTRACT

Inappropriate use and occupation of arable land affects agricultural soils making them less productive and consequently, increasing degraded areas. In the soil reclamation process two points are essential: i) to define the optimal strategies to accelerate the restoration process and, ii) to determine which are the most appropriate indicators to diagnose soil quality. Therefore, this study aimed to investigate the nanoparticles and the nanostructure morphology by mass spectrometry, as indicators of soil quality in an Oxisol that has been under restoration process for eight years. This research was conducted at the Experimental Station of the Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual do São Paulo (UNESP), Campus de Ilha Solteira, in Selvíria, Mato Grosso do Sul, Brazil. The experiment was arranged in a randomized complete block design with three treatments and five blocks per treatment. The experiment was conducted three times. The treatments tested were: a) soil under native vegetation (Savannah) canopy, b) untreated soil (degraded soil) and, c) soil cultivated with *Astronium fraxinifolium* Schott (native species) and *Urochloa decumbens* Stapf. and amended with sewage sludge (60 ton ha<sup>-1</sup> dry matter). We aimed to compare soil undergoing reclamation process with soil in its natural state and degraded soil. In the topsoil layer we quantified nanoparticles ( $\phi < 100$  nm), fine clay ( $\phi < 200$  nm), thick clay, as well as clay and sand total content. We also studied the nanostructure morphology by transmission electron microscopy and mass spectrometry. In addition, to assess soil quality we determined soil physical (soil porosity and bulk density) and chemical (carbon, nitrogen and hydrogen content) attributes of soil samples under the three treatments. Our results showed that nanoparticles and nanostructure morphology of Oxisol are better indicators of soil quality than the soil physical and chemical attributes examined in this study. Mass spectrometry was effective for identifying the quality of soil organic matter (SOM) and for visualizing differences between degraded and reclaimed soils that were not evidenced by SOM

quantification. The examination of nanostructure morphology was the most efficient indicator for particles of  $\phi < 200$  nm in an Oxisol.

**Keywords:** degraded soil, electron microscopy, sewage sludge, soil porosity, soil quality.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Detalhe da área degradada (A), camada média de solo decaptado (B), na Fazenda de Ensino, Pesquisa e Extensão da Faculdade de Engenharia, Campus Ilha Solteira e localização dos locais de avaliação (COLODRO, 2005 e GIÁCOMO, 2013)..... | 22 |
| Figura 2 - Vista geral da área com vegetação natural de Cerrado na qual encontram-se espécies arbóreas como a Curatella americana, Stryphnodendron adstringen, Byrsomia verbascifolia, Astronium faxinifolium. ....                                 | 23 |
| Figura 3 - Vista geral da área com solo em recuperação. ....                                                                                                                                                                                        | 23 |
| Figura 4 - Vista geral da área com solo degradado.....                                                                                                                                                                                              | 23 |
| Figura 5 - Detalhe do croqui da área e da localização dos tratamentos. ....                                                                                                                                                                         | 24 |
| Figura 6 – Detalhe dos perfis do solo dos 3 tratamentos avaliados. (A) área degradada (B) solo em recuperação (C) área de vegetação natural do Cerrado. ....                                                                                        | 25 |
| Figura 7 - Agitador horizontal. ....                                                                                                                                                                                                                | 27 |
| Figura 8 - Sonicador.....                                                                                                                                                                                                                           | 28 |
| Figura 9 - Frascos usados para dispersão das amostras de solo. ....                                                                                                                                                                                 | 28 |
| Figura 10 - Sonicador com frasco com suspensão solo+água. ....                                                                                                                                                                                      | 28 |
| Figura 11 - Nanoestruturas e partículas (diâmetro < 200 nm) de um Latossolo Vermelho sob vegetação Natural de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado. ....                                                                                   | 33 |
| Figura 12- Nanopartículas (diâmetro < 100 nm) de um Latossolo Vermelho sob vegetação Natural de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado. ....                                                                                                 | 38 |
| Figura 13- Termogramas das classes de compostos orgânicos volatilizados do Latossolo Vermelho sob vegetação nativa de Cerrado. ....                                                                                                                 | 40 |
| Figura 14 - Termogramas das classes de compostos orgânicos volatilizados do Latossolo Vermelho em recuperação há oito anos. ....                                                                                                                    | 41 |
| Figura 15 - Termogramas das classes de compostos orgânicos volatilizados do Latossolo Vermelho degradado. ....                                                                                                                                      | 42 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Atributos físicos do solo degradado antes da implantação da pesquisa, Selvíria, MS, 2004. ....                                                                                                                   | 26 |
| Tabela 2 - Atributos químicos do solo degradado antes da implantação da pesquisa, Selvíria, MS, 2004. ....                                                                                                                  | 26 |
| Tabela 3 - Propriedades químicas do lodo de esgoto utilizado para pesquisa. ....                                                                                                                                            | 26 |
| Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partículas de um Latosso Vermelho sob três condições de uso na camada de 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m. Selvíria, Mato Grosso do Sul, Brasil. 2012. ....                                    | 32 |
| Tabela 5 - Macroporosidade, microporosidade, porosidade total e densidade do solo na camada de 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m de um Latossolo Vermelho sob vegetação nativa de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado. .... | 35 |
| Tabela 6 - Nitrogênio total, C orgânico e Hidrogênio na camada de 0,00-0,05 m de um Latossolo Vermelho sob vegetação nativa de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado. ....                                          | 36 |

## SUMÁRIO

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMO .....                                                                           | 5  |
| ABSTRACT .....                                                                         | 7  |
| 1 INTRODUÇÃO .....                                                                     | 12 |
| 2 HIPÓTESES DO TRABALHO .....                                                          | 15 |
| 3 REVISÃO DE LITERATURA.....                                                           | 16 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS .....                                                             | 21 |
| 4.1 Caracterização da área experimental.....                                           | 21 |
| 4.2 Delineamento experimental e tratamentos.....                                       | 21 |
| 4.3 Análises das nanopartículas e nanoestruturas do solo.....                          | 26 |
| 4.3.1 <i>Dispersão das amostras</i> .....                                              | 26 |
| 4.3.2 <i>Separação do silte, argila, nanopartículas e nanoestruturas do solo</i> ..... | 29 |
| 4.4 Análise de espectrometria de massa.....                                            | 30 |
| 4.5 Análises da porosidade e densidade do solo.....                                    | 30 |
| 4.6 Análises C orgânico, Nitrogênio total e Hidrogênio .....                           | 30 |
| 4.7 Análise dos resultados.....                                                        | 30 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                         | 31 |
| 6 CONCLUSÕES .....                                                                     | 44 |
| REFERÊNCIAS .....                                                                      | 45 |

## 1 INTRODUÇÃO

Estruturas e partículas nanométricas têm sido estudadas há décadas no ambiente de sistemas aquáticos e atmosfera (LEPPARD, 2008), mas em muito menor extensão no ecossistema solo. Pouco se sabe, em escala nanométrica, sobre as interações entre componentes inorgânicos e orgânicos do solo e a dinâmica do carbono (C) e nitrogênio(N) do solo, embora os solos contenham muitos componentes com dimensões em nanoescala, tais como vírus, argilas, óxidos e substâncias húmicas (THENG;YUAN, 2008). Em solos, materiais com nano-tamanhos são hidratados e têm grandes áreas de superfície, e assim parecem controlar a retenção de água, permeabilidade, transporte de solutos, a retenção de pesticidas e disponibilidade no solo de nutrientes para as plantas. Nanomateriais também controlam reações de troca de espécies inorgânicas e orgânicas dissolvidas entre a solução do solo e as superfícies coloidais.

Os solos são misturas complexas de sólidos constituídos com partículas de diâmetros que variam de milímetros até dimensões em nanômetros ( $10^{-9}$  m). Ao longo dos últimos vinte anos e, particularmente, nos últimos dez anos, a nanotecnologia tem evoluído como uma área interdisciplinar, o que tem despertado grande interesse. Embora a nanotecnologia não seja nova, não é química, física, biologia ou engenharia, mas uma mistura única de todos. A definição no dicionário grego de nano é anão, mas a nanotecnologia refere-se normalmente à ciência no nível de  $10^{-9}$  m, o que não está fora dos domínios da bioquímica, química macromolecular, ou ciência de superfície (WILSON et al., 2008).

Em particular, as nanopartículas, que são menores do que 100 nm são importantes em um sistema natural devido à sua elevada área superficial e reatividade de superfície e suas propriedades associadas de adsorção ou ligação aos contaminantes orgânicos e metais traço. Isto é devido, provavelmente, pelo menos em parte, a diferenças na superfície e estrutura atômica perto da superfície, bem como da forma de cristal e a topografia da superfície, como uma função do tamanho do menor dos regimes de tamanho (HOHELLA et al., 2008). Portanto, essas variações podem fazer a diferença na cinética e mecanismos de importantes reações geoquímicas e biogeoquímicas.

Calabi-Floody et al. (2011), estudando nanoargilas em um Andisol (Andossolo) do Chile, verificaram que a caracterização dos solos em escala nanométrica pode contribuir para melhor compreender os componentes e mecanismos envolvidos na estabilização da matéria orgânica do solo (MOS) e de sua qualidade química, bem como as interações de

nanopartículas naturais do solo com o transporte e persistência de xenobióticos dispostos no mesmo. Assim, a fração de nanoargila parece ser um local privilegiado para o acúmulo de matéria orgânica estabilizada (EUSTERHUES et al., 2005.; LEHMANN et al., 2008; MONREAL et al., 2010), e pode ser considerada como um sumidouro de C. Do mesmo modo, a fração de nanoargila tem o potencial de sequestro de C no solo e de reduzir a emissão de CO<sub>2</sub>.

A estabilização em longo prazo do C atmosférico na MOS envolve a estabilização física por proteção em microagregados e colóides de argila; estabilização físico-química pela proteção e interações da MOS com matrizes inorgânicas, reações de condensação e bioquimicamente por polimerização e reticulação de moléculas orgânicas recalitrantes (MONREAL et al., 2010).

A espectrometria de massa tem desempenhado um papel importante em ajudar a compreensão sobre poluição ambiental e seus processos, água potável principalmente as águas de superfície, águas subterrâneas, águas residuais, solos, entre outros. Muitas aplicações de espectrometria de massa no meio ambiente está focada em estudos de ar. Estas incluíram estudos e medições de matérias aerossóis/partículas, as emissões industriais e as emissões biogênicas.

A recuperação da qualidade do solo e ganho com produtividade agrícola é um processo lento e a obtenção de níveis estáveis de C no solo demora alguns anos para ser obtida. A maioria das práticas agrícolas não provoca elevações significativas dos níveis de C em pouco tempo, sendo necessário pelo menos entre 25 a 50 anos antes que um novo equilíbrio seja atingido (BATJES, 2001). Entretanto, a escala de tempo dos mecanismos de resposta de mudanças nos níveis da MOS e o equilíbrio para tipos específicos de solo, clima e uso da terra não são bem conhecidos apesar de sua importância para previsão da qualidade do solo e sua degradação, produtividade em longo prazo e o potencial para liberação de gases que provocam o efeito estufa.

A qualidade da MOS é um dos aspectos que requer mais estudos, tendo em vista as condições tropicais, ou seja, de acelerada decomposição dos materiais orgânicos. Informações sobre o estoque de C orgânico bem como a sua estabilidade no solo são importantes na compreensão do processo de recuperação do solo e/ou de manutenção de sua qualidade.

Os indicadores físicos do solo que se tem utilizado na maioria das vezes não são sensíveis para detectar em curto prazo alterações na melhoria da sua estrutura. Portanto, este trabalho teve como objetivo investigar as nanopartículas, a morfologia da nanoestrutura e a

espectrometria de massa de um Latossolo Vermelho em recuperação há oito anos, como indicadores da sua qualidade.

## **2 HIPÓTESES DO TRABALHO**

- ✓ Nanopartículas e nanoestruturas de um solo em elevado nível de degradação podem ser eficazes na identificação da sua recuperação física.
- ✓ A espectrometria de massa de um solo em recuperação pode ser indicador da sua qualidade.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

A utilização incorreta dos solos agrícolas causa alterações negativas em seus atributos físicos, químicos e biológicos, diminuindo os seus potenciais produtivos, aumentando, assim, as áreas degradadas. No planejamento de recuperação de um solo degradado, um dos principais desafios a serem alcançados é o restabelecimento da sua estrutura e, conseqüentemente, das condições da camada superficial e subsuperficial, ou seja, um ambiente favorável às atividades agrícolas e/ou paisagísticas. Giácomo (2013) menciona que, por meio do uso de indicadores de qualidade do solo pode-se acompanhar as respostas fornecidas pelo solo após o uso de diferentes manejos com finalidade de sua recuperação.

A qualidade é definida como a capacidade do solo funcionar dentro dos limites do ecossistema de forma a sustentar a produtividade biológica, mantendo a qualidade ambiental e promovendo a saúde vegetal e animal (DORAN et al., 1996). Porém, essa avaliação por meio de atributos do solo é bastante complexa devido à grande diversidade de usos, à multiplicidade de inter-relações entre fatores físicos, químicos e biológicos que controlam os processos e aos aspectos relacionados a sua variação no tempo e no espaço (MENDES et al., 2006).

Stenberg (1999) relata que nenhum indicador, individualmente, conseguirá descrever e quantificar todos os aspectos de qualidade do solo, pois deve haver relação entre todos os atributos do solo. Para Ingaramo (2003), a mensuração da porosidade, distribuição do tamanho de poros, densidade do solo, resistência mecânica à penetração mecânica de raízes, condutividade hidráulica e a distribuição de tamanhos de partículas são atributos adequados para a avaliação das condições físicas de um solo. No entanto, a definição de um solo ideal fisicamente é um trabalho difícil, pois variações físicas de diferentes tipos e natureza ocorrem no solo ao longo do tempo, tanto em superfície como em profundidade (RODRIGUES, 2009).

Os fatores que afetam o crescimento das plantas podem ser divididos em fatores diretos e indiretos. Água, temperatura, resistência mecânica à penetração mecânica de raízes e oxigênio, constituem os fatores que afetam diretamente o crescimento das plantas, enquanto a densidade do solo, textura, agregação, estabilidades de agregados e distribuição do tamanho de poros exercem influência indireta (LETEY, 1985).

A presença da MOS é fundamental para o seu processo de recuperação. A estabilização em longo prazo do C atmosférico na MOS envolve a estabilização física por proteção em microagregados e colóides de argila; estabilização físico-química pela proteção e

interações da MOS com matrizes inorgânicas, reações de condensação e bioquimicamente por polimerização e reticulação de moléculas orgânicas recalcitrantes (MONREAL et al., 2010).

A importância da MOS no ciclo global do C é fundamental, pois ela se constitui no maior reservatório de C terrestre, compreendendo cerca de duas vezes a quantidade de C na atmosfera e na biomassa vegetal, sendo que abaixo do solo o armazenamento orgânico é duas vezes maior que acima do solo (BRUCE et al., 1999; SWIFT, 2001; ROSCOE, 2003), e, portanto, constituindo-se num compartimento que desempenha papel crucial no sequestro do C (STEVENSON, 1994), principalmente em regiões tropicais e subtropicais, onde o clima quente e úmido, e o intenso revolvimento do solo contribuem para a rápida mineralização de resíduos vegetais (SARANTE, 2010).

No solo, o acúmulo gradual e lento da deterioração do material orgânico continuará a acumular o C, agindo desse modo como sequestrador. Os resíduos de plantas (ex. folhas, galhos, frutos) que caem sobre o solo são gradualmente alterados por interações entre a fauna do solo e microorganismos formando húmus (MACHADO, 2005).

A capacidade de armazenamento, composição e distribuição do C nos diferentes compartimentos da matéria orgânica são influenciados pelo tipo de solo, condições ambientais, atividade microbiana, qualidade do resíduo, e sistema de preparo do solo (CONCEIÇÃO, 2006; SANTOS, 2005; TOMAZI, 2008; VASCONCELOS et al., 2009).

O solo, dependendo do uso e sistema de manejo adotado, pode funcionar como fonte ou dreno de CO<sub>2</sub> atmosférico. Áreas sob intenso revolvimento do solo com culturas anuais sob sistemas convencionais, tendem a apresentar menor estoque de C em relação a sistemas conservacionistas (ZINN et al., 2005), devido à exposição da matéria orgânica ao ataque dos microorganismos pelo rompimento dos macroagregados, ocasionando a liberação do C armazenado. No entanto, sistemas conservacionistas que visam o mínimo ou nenhum revolvimento do solo, proporcionam maior mineralização dos resíduos e, conseqüentemente, maior acúmulo de C do solo.

A estabilidade da MOS, promovida pelo efeito integrado dos mecanismos de recalcitrância química, proteção física e interação organo-mineral (CHRISTENSEN, 2001), é afetada diretamente pelo uso e manejo do solo. Os sistemas de manejo que incluem mínimo ou nulo revolvimento mecânico do solo, sistema de cultivo perene com alta produção de biomassa e sistema radicular bem desenvolvido, como é o caso das pastagens, favorecem o acúmulo de matéria orgânica (GRANDY; ROBERTSON, 2007; TAN et al., 2007; TOMAZI, 2008), melhorando a atividade biológica e disponibilidade de nutrientes no meio.

O uso de plantas de cobertura é altamente viável quer pelo efeito direto e imediato sobre o rendimento das culturas subsequentes quer pelo efeito indireto na melhoria crescente nos atributos químicos, físicos e biológicos do solo, na diminuição da ocorrência e disseminação de pragas, doenças e plantas daninhas, bem como na redução dos custos para seu controle. Além disso, muitas espécies apresentam múltiplos usos, pois podem ser utilizadas para adubação verde, para produção de grãos, para pastejo animal e para produção de feno e silagem. Outras espécies vegetais podem ser capazes de romper camadas compactadas e melhorar a estrutura do solo. Essas plantas devem compor sistemas de sucessão/rotação de culturas de forma planejada e duradoura, de acordo com a recomendação para cada região, observando-se a densidade e a época de semeadura.

O uso de técnicas inovadoras é importante no processo para o entendimento das transformações no solo e monitoramento dos mesmos, caracterizando química e fisicamente a MOS em unidades arquetípicas (união de coloides orgânicos e inorgânicos). No sistema de manejo do solo, a escolha da melhor fonte de matéria orgânica, levando em consideração sua estabilidade e conhecendo a forma como está unida a fração coloidal do solo, poderá contribuir para a eficácia no processo de aumento de produtividade e sustentabilidade agrícola.

A matéria orgânica é uma mistura complexa de substâncias, tais como aminoácidos, hidratos de C, lípidos, ceras, ligninas, ácidos orgânicos, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. Substâncias húmicas são estruturas macromoleculares complexas que geralmente têm pesos moleculares maiores que 2000 Da. Uma variedade de grupos funcionais têm sido relatados em substâncias húmicas, incluindo COOHs, OHs fenólicos, OHs enólicos, quinonas, hidroquinonas, lactonas, éteres, e alcoólica OHs e grupos funcionais diferentes de nitrogênio, fósforo e enxofre (RICHARDSON, 2001).

Pegoraro et al. (2011) mencionaram que aMOS é composta de resíduos de plantas, animais e microrganismos em vários estádios de decomposição, e a maior parte encontra-se intimamente associada à fase mineral do solo (MÖLLER et al., 2002; SILVA; MENDONÇA, 2007; BALIEIRO et al., 2008). Mudanças no uso e em práticas de manejo de ambientes naturais, como os de pastagem ou florestas naturais, devido ao plantio de culturas agrícolas ou florestais, influenciam na composição química e biológica da MOS (GUGGENBERGER et al., 1995; GLASER et al., 2000), por alterar a qualidade e disponibilidade de substrato e nutrientes à comunidade microbiana do solo, principal responsável pela ciclagem do C e do N no solo.

Uma das formas de avaliação da qualidade da MOS tem sido a quantificação do teor de C relacionado às substâncias húmicas (EBELING et al., 2011). Essas substâncias constituem de 70% a 80% da MOS e por meio de seus grupos carboxílicos, fenólicos e aminos, influenciam nas propriedades químicas, físicas e biológicas de águas, solos e sedimentos (CUNHA et al., 2000). A caracterização das substâncias húmicas e suas proporções na MOS são, portanto, essenciais para se entender a sustentação dos diferentes sistemas agrícolas, o ciclo global do C, a lixiviação de espécies químicas causando poluição das águas e empobrecimento ou recuperação do solo (BAYER et al., 2002).

O efeito ecológico de nanopartículas de Fe na fotossíntese é particularmente intrigante, porque o Fe é um elemento essencial para as estruturas de apoio nos processos biofísicos e eletroquímicos como a síntese e fotofosforilação da clorofila (por exemplo, citocromos) (SPILLER; TERRY, 1980), mas o seu grau de absorção e biodisponibilidade em nanopartículas de plantas é, geralmente, pouco conhecido (MARUSENKO et al., 2013). Nanopartículas coloidais de Fe (uma dimensão <100 nm) demonstraram estar bio-acessíveis a cianobactéria marinha, provavelmente a desempenhar um papel importante na produtividade de fitoplâncton (WANG; DEI, 2003). Plantas de abóbora (*Cucurbita maxima*) foram cultivadas em meio aquoso contendo nanopartículas de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (nanopartículas individuais de ≈ 20 nm e aglomerados de até 2 µm) e foi verificado que as mesmas absorveram as nanopartículas bem como houve a translocação e acúmulo no tecido das plantas, porém no feijão lima (*Phaseolus limensis*) cultivado sob condições semelhantes não ocorreu absorção de nanopartículas (ZHU et al., 2008).

Estudos do comportamento de nanopartículas aplicadas a poluição ambiental tem sido desenvolvidos. O destino do meio ambiente e da ecotoxicidade de nanominerais de Fe em usina de energia a carvão, pode ser influenciada por uma série de propriedades, incluindo o tamanho e distribuição de nanopartículas, solubilidade e estado de agregação, composição elementar, a massa e o número de concentração da estrutura, forma e cristal, área de superfície, carga química e à presença de impurezas. Estudos sobre o efeito na saúde, como o de Gurgueira et al. (2002), têm mostrado que a evolução nociva no pulmão e coração que se seguem a inalação de partículas de poluição do ar são ligados à composição química das partículas (notadamente para o teor de metais).

Portanto, nesta proposta pretende-se fomentar os estudos com a utilização de nanopartículas e nanoestruturas do solo aplicadas a investigação das alterações físicas e químicas do solo, enfocando a recuperação da estrutura do solo.

Será associado ao estudo de nanotecnologia a espectrometria de massa, para melhor compreender as alterações na microestrutura do solo. O uso de técnicas de análises de imagens nos estudos quantitativos e qualitativos de estrutura do solo, tem se tornado mais comum, com maior acesso a equipamentos e programas, e maior número de pesquisadores na área.

Os indicadores físicos do solo que se tem utilizado na maioria das vezes não são sensíveis para detectar em curto prazo alterações na melhoria da sua estrutura. Para complementação e melhor compreensão do processo pretendeu-se investigar o solo numa visão microscópica.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização da área experimental

A área experimental pertence à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista, em Selvíria, MS, com 20° 22'S, 51° 22'W e altitude de 335 m (Figura 1) (COLODRO, 2005). O clima da região de acordo com Köppen (1948), é definido como tropical úmido (Aw), com estação chuvosa no verão e seca no inverno. As médias anuais de temperatura e precipitação pluvial são de 24,7°C e 1.259 mm, e a umidade relativa média anual do ar é de 62,5% (HERNANDEZ,2007).

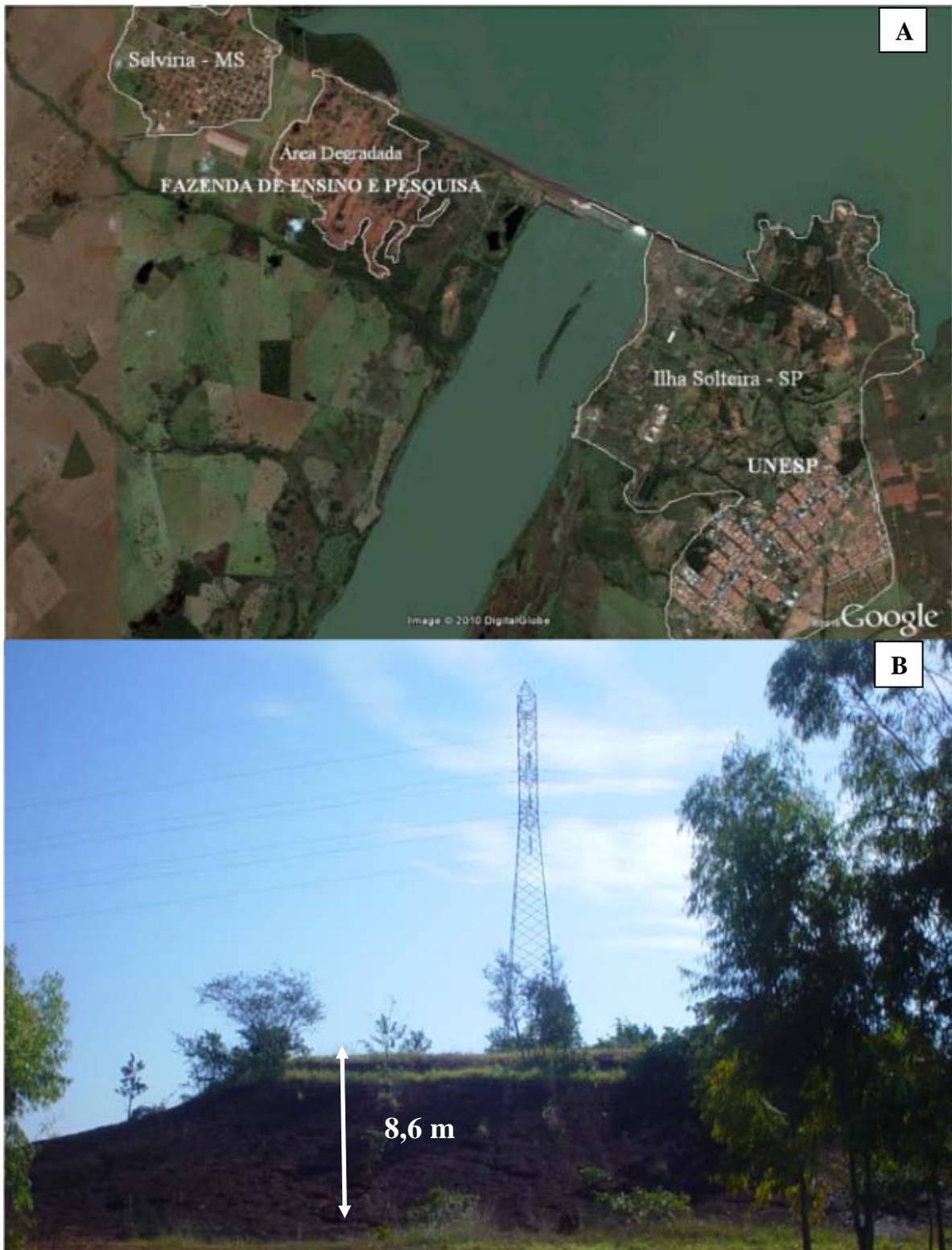
O experimento foi implantado em área degradada, de onde foi retirada uma camada média de solo de 8,60 m de espessura para utilização na terraplanagem e fundação da Usina Hidrelétrica de Ilha Solteira, SP, a qual teve sua construção iniciada na década de 1960, e o solo decapitado da área de estudo está exposto desde 1969. Mesmo após a retirada dessa espessa camada de solo, este apresenta horizonte B remanescente, sobre o qual o experimento foi instalado (GIÁCOMO, 2013).

O relevo é suave a plano e o solo é um Latossolo Vermelho Distrófico (DEMATTE, 1980; EMBRAPA, 2013), muito profundo textura franco argilo arenosa. Sua fração argila é constituída principalmente por gibbsita e caulinita (DEMATTE, 1980).A vegetação original da região é o Cerrado.

### 4.2 Delineamento experimental e tratamentos

O delineamento experimental adotado foi o de blocos casualizados. O experimento, implantado em 2004, constou de três tratamentos, cinco blocos e três replicações. Cada parcela teve uma área de 96 m<sup>2</sup> (12 m x 8 m).Os tratamentos estudados foram: vegetação natural de Cerrado (distante 1,5 km do local dos demais tratamentos) (Figura 2); espécie *Astronium fraxinifolium* Schott+*Urochloa decumbens* Stapf.+lodo de esgoto (60 t ha<sup>-1</sup> a base seca) (Figura 3); área sem tratamento para recuperação (solo degradado) (Figura 4). Na Figura 5 apresenta-se o croqui da área experimental e a imagem da sua localização.

Figura 1 - Detalhe da área degradada (A), camada média de solo decaptado (B), na Fazenda de Ensino, Pesquisa e Extensão da Faculdade de Engenharia, Campus Ilha Solteira e localização dos locais de avaliação (COLODRO, 2005 e GIÁCOMO, 2013).



Fonte: Giácomo(2013).

Figura 2 - Vista geral da área com vegetação natural de Cerrado na qual encontram-se espécies arbóreas como a *Curatella americana*, *Stryphnodendron adstringen*, *Byrsomia verbascifolia*, *Astronium faxinifolium*.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 3 - Vista geral da área com solo em recuperação.



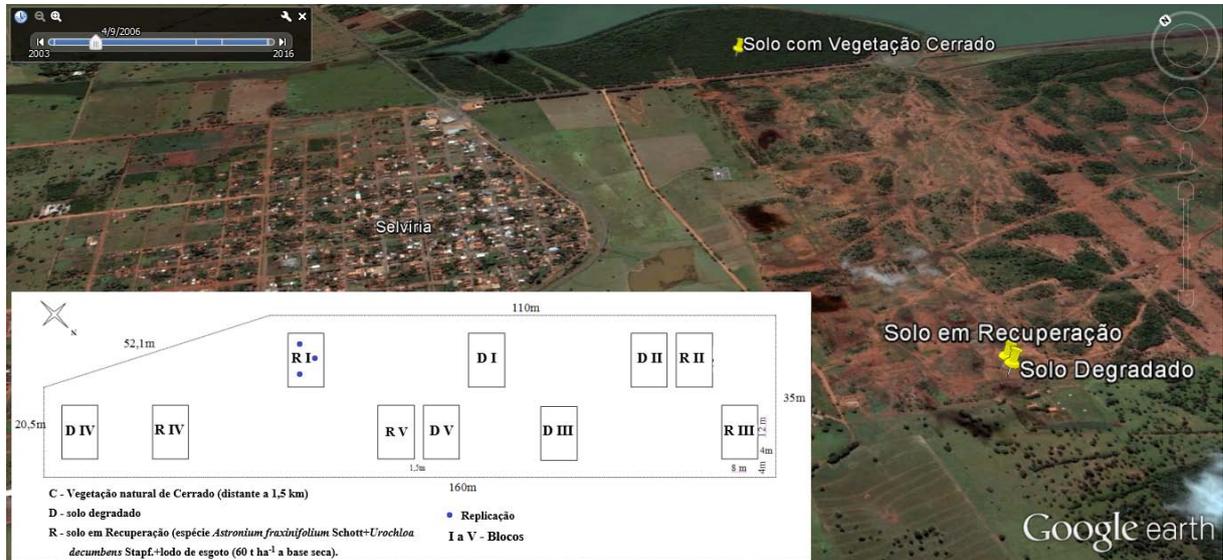
Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 4 - Vista geral da área com solo degradado.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 5 - Detalhe do croqui da área e da localização dos tratamentos.



Fonte: Google earth maps (2016).

Foi realizada a abertura de três trincheiras para a descrição morfológica do perfil do solo observam-se respectivamente, da esquerda para a direita, o perfil do solo referente à área degradada, local em recuperação e solo de vegetação natural do Cerrado (Figura 6).

Figura 6 – Detalhe dos perfis do solo dos 3 tratamentos avaliados. (A) área degradada (B) solo em recuperação (C) área de vegetação natural do Cerrado.



Fonte: Dados do próprio autor

Antes da implantação do experimento foi realizada a caracterização química e física do solo, sendo contada baixa macroporosidade e porosidade total, alta densidade do solo, segundo Kihel (1979) e valores muito baixos dos atributos químicos P, K Ca, Mg e MO, altos valores de H+Al, de acordo com Raij et al. 1997 (Tabelas 1 e 2). O lodo de esgoto utilizado possuía alto conteúdo de MO (Tabela 3).

O preparo do solo constou de subsolagem e posterior gradagens (aradora e níveladora). Foi realizada a correção do solo na parcela que recebeu a espécie nativa de cerrado utilizando-se  $2 \text{ t ha}^{-1}$  de calcário dolomítico. Após o preparo do solo, realizou-se a aplicação do lodo de esgoto sendo incorporado no solo com grade aradora.

A espécie arbórea nativa de cerrado (*Astronium fraxinifolium* Schott) foi implantada com espaçamento entre as árvores de 3 m x 2 m, portanto, 25 plantas por parcela.

Tabela 1 - Atributos físicos do solo degradado antes da implantação da pesquisa, Selvíria, MS, 2004.

| Camada    | Macroporosidade                | Microporosidade | Porosidade total | Densidade do solo   |
|-----------|--------------------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| m         | m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> |                 |                  | kg dm <sup>-3</sup> |
| 0,00-0,05 | 0,06                           | 0,28            | 0,34             | 1,63                |
| 0,05-0,10 | 0,06                           | 0,26            | 0,32             | 1,77                |

Fonte: Kitamura, 2008.

Tabela 2 - Atributos químicos do solo degradado antes da implantação da pesquisa, Selvíria, MS, 2004.

| Camada    | P      | M.O.                  | pH                   | K                                  | Ca | Mg | H+Al | Al | SB  | CTC  | V   |
|-----------|--------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|----|----|------|----|-----|------|-----|
| (m)       | resina | (g dm <sup>-3</sup> ) | (CaCl <sub>2</sub> ) | mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> |    |    |      |    |     |      | (%) |
| 0,00-0,05 | 1      | 7                     | 4,4                  | 0,8                                | 4  | 2  | 17   | 2  | 6,5 | 23,3 | 28  |
| 0,05-0,10 | 1      | 3                     | 4,4                  | 0,4                                | 3  | 2  | 17   | 2  | 4,6 | 21,4 | 22  |

Fonte: Kitamura, 2008.

Tabela 3 - Propriedades químicas do lodo de esgoto utilizado para pesquisa.

| MO                 | N                  | P  | K  | Ca | Mg | S | B                   | Cu  | Fe  | Mn  | Zn  |
|--------------------|--------------------|----|----|----|----|---|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| g dm <sup>-3</sup> | g kg <sup>-1</sup> |    |    |    |    |   | mg kg <sup>-1</sup> |     |     |     |     |
| 200                | 71                 | 19 | 15 | 11 | 3  | 8 | 16                  | 160 | 960 | 116 | 583 |

Fonte: Kitamura, 2008.

### 4.3 Análises das nanopartículas e nanoestruturas do solo

As amostras deformadas e indeformadas foram coletadas nas camadas de 0,00-0,05 e de 0,05-0,10 m, em março de 2012. As deformadas foram colocadas para secar e primeiramente passadas numa peneira de 2 mm de abertura e posteriormente em moinho.

#### 4.3.1 Dispersão das amostras

A dispersão das partículas do solo foi efetuada usando energia ultrasônica. Para a sonificação 15 g de solo foi colocada em um recipiente com água e submetida a nível de energia igual a 1.419 J/g soil (solo + água). A quebra dos microagregados é causada pela cavitação, ou seja: a formação de bolhas de ar na água pelas ondas de energia ultrasônica. Essa cavitação ocorre principalmente na superfície dos agregados e em suas linhas de fraqueza (TIPPOKOTTER, 1994) e pode ser dividida em três etapas: nucleação (formação de

bolhas microscópicas), crescimento e implosão (colapso) das bolhas (CHRISTENSEN, 1992). O colapso das bolhas de ar na superfície e naslinhas de fraqueza dos agregados causa a desagregação e a dispersão das partículas (SA ; LIMA, 2005).

Neste trabalho foi utilizada a combinação de método mecânico, por agitação lenta, e método usando energia ultrasônica. Na dispersão mecânica utilizou-se o agitador horizontal Modelo Eberbach (Figura 7).As amostras foram colocadas para agitar por 16 horas com baixa velocidade.Para a dispersão usando energia ultrasônica foi utilizado o Sonificador (Figura 8) com a seguinte descrição: modelo: VC 750 - Watt Model – High Intensity Ultrasonic Processor; potencia: 750 watts; Sonda: nº630-0208; diâmetro da ponteira: ¾” (19 mm); Tipo: sólida; intensidade média; volume - 25-500 mL; amplitude micrométrica (microns) - 58; polegadas - 0.0022; profundidade – 5” (127 mm); Volts: 50-60 Hz; Frequencia: 20 kHz; amplitude de controle: 80 % ; energia: 750 watts; tempo de processamento: 5 minutos; Pulsação: inicial -50 segundos e final – 9, 9 segundos; profundidade de imersão da sonda de 3,5 cm; energia aplicada: 1.419 J/g solo (solo+água).

O procedimento adotado para dispersão foi:pesou-se 15 g de solo seco ao ar, passado na peneira com malha de 2 mm de abertura e moido, e após foi colocado em frascos plásticos (Figura 9); adicionou-se 3 g de esferas de vidro de 6 mm de diâmetro e 2 g de 4 mm; adicionou-se 75 mL de água e foi colocado para agitar durante a noite (16 h). Após a suspensão,foi para a sonicação a 80% de amplitude por 5 minutos. As partículas dispersas, em suspensão, foram transferidas para tubo Falcon com capacidade de 50 mL. Efetuou-se três vezes a sonicação.Para efetuar a sonicação e controlar a temperatura da suspensão foi usado gelo seco ao redor do frasco (Figura 10).

Figura 7 - Agitador horizontal.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 8 - Sonicador



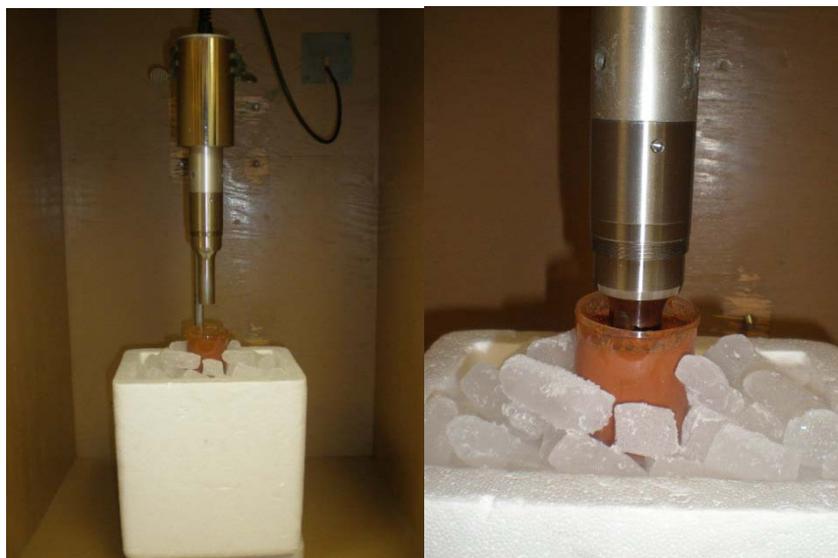
Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 9 - Frascos usados para dispersão das amostras de solo.



Fonte: Dados do próprio autor.

Figura 10 - Sonicador com frasco com suspensão solo+água.



Fonte: Dados do próprio autor.

Foram realizadas análises de nanopartículas e da morfologia de nanoestruturas do solo usando o microscópio eletrônico de transmissão (MET), de acordo com metodologias de Tanner e Jackson (1947) e Monreal e Kodama (1997). Determinou-se a distribuição de tamanho de partículas do solo desde a areia até nanopartículas. As análises foram realizadas no Laboratório de microscopia do Eastern Cereal and Oilseed Research Center of Agriculture and Agri-Food Canada.

#### ***4.3.2 Separação do silte, argila, nanopartículas e nanoestruturas do solo***

As classes de diâmetros das partículas estudadas, em micrômetros, foram: 2-53(silte); <2 (argila total); 0,2-2 (argila grossa); 0-1-0,2 (argila fina) e <0,1 (nanopartículas), sendo que da argila total foram separadas a argila grossa, argila fina e nanopartículas. Desta forma a classe que representou a areia foi a de diâmetro entre 53-2000 $\mu\text{m}$ .

A separação foi realizada após dispersão do solo utilizando-se centrifugação, a 4.500 rpm (silte, argila total, argila grossa e argila fina) e a 40.000 rpm (nanopartículas). O cálculo do tempo de centrifugação foi realizado empregando-se a teoria de sedimentação e centrifugação de Clarke (2009):

$$T = \frac{9 l \eta}{2 r^2 (\rho_p - \rho_s) \omega^2 R}$$

Onde:

T = Tempo necessário para precipitar todas as partículas em suspensão (segundos)

l = profundidade da suspensão (m)

$\eta$  = viscosidade da solução (Pa.s)

r = raio das partículas suspensas (m)

$\rho_p$  = densidade das partículas suspensas ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\rho_s$  = densidade da solução ( $\text{kg m}^{-3}$ )

$\omega$  = velocidade angular das partículas ( $\text{radian s}^{-1}$ ) e

R = Raio do movimento circular da centrífuga (m).

#### **4.4 Análise de espectrometria de massa**

As análises de espectrometria de massa foram realizadas na Universidade de Rostock, na Alemanha.

Foram realizadas análises de: a) espectrometria de massa (Py-FIMS) utilizando a double-focussing Finnigan MAT 900 mass spectrometer (Finnigan, MAT, Bremen, Germany), de acordo com metodologia descrita em Monreal e Schnitzer (2013); b) análises de açúcares e polissacarídeos segundo metodologia de Schulten (1984) e Kögel et al. (1988).

#### **4.5 Análises da porosidade e densidade do solo**

A porosidade total foi determinada pela saturação do solo (volume de poros totais do solo ocupado pela água), a microporosidade pelo método da mesa de tensão com coluna de água de 0,060 kPa e a macroporosidade foi calculada por diferença entre a porosidade total e a microporosidade. A densidade do solo foi determinada pelo método do anel volumétrico (EMBRAPA, 1997).

#### **4.6 Análises C orgânico, Nitrogênio total e Hidrogênio**

A concentração (% em peso/peso) de C orgânico, N total e H foram determinadas por via seca no laboratório de isótopo estável da Universidade de Ottawa (<http://www.isotope.uottawa.ca/techniques/quantitative-analysis.html#vario>).

#### **4.7 Análise dos resultados**

Os resultados das imagens foram analisados qualitativamente comparando as condições natural, em recuperação e degradada do solo estudado. Para os resultados numéricos realizou-se a análise de variância e teste de Tukey para comparação de médias, no nível de 5 % de probabilidade. O programa computacional utilizado para a realização das análises estatísticas foi o SISVAR (FERREIRA, 2008).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação a distribuição de tamanho de partículas o solo degradado apresentou maior quantidade de areia e menor de argila e nanopartículas (200-100, < 100 nm de diâmetro) e nanoestruturas (Tabela 4 e Figura 11), na camada de 0,00-0,05 m. Por causa da tendência das partículas em se agregar e interagir umas com as outras ou formarem revestimentos sobre superfícies minerais, as nanopartículas são difíceis de se dispersar e, portanto, isolar grandes quantidades a partir do solo, de modo que a quantidade é geralmente baixa (<1% peso/peso) (THENG; YUAN, 2008). Os autores mencionam que poder ser alcançado maiores eficiências na dispersão repetindo-se, por exemplo, o uso de ultrassom, prolongando a agitação. Neste trabalho, usou-se agitação prolongada e três vezes a sonicação.

Portanto, os resultados baixos verificados para a quantidade de nanopartículas provavelmente não foram devido a problemas na dispersão do solo, uma vez que tomou-se cuidado na dispersão do mesmo.

A litologia do material estudado é de Arenito do Grupo Bauru, Formação Santo Anastácio, de granulção fina a média. Apresenta subordinadamente conglomerados, siltitos e argilitos. Tal formação assenta-se discordantemente sobre derrames Basálticos do Cretáceo inferior, que afloram junto a calha dos grandes rios (MALTONI, 1994). O material de origem do solo explica a quantidade de areia presente na sua granulometria. Porém, na camada de 0,00-0,05 m no solo degradado a maior quantidade de areia, comparada as outras duas condições de estudo do solo, pode estar relacionada a deposição de material erodido, trazido pelo escoamento superficial, pois, a área experimental e parcelas estão sob o mesmo material de origem.

Já, na camada de 0,05-0,10 m verificou-se maior quantidade de silte e baixa de argila no solo degradado. O solo sob condição natural apresentou 107 g kg<sup>-1</sup> de silte e, relação silte argila igual a 0,32. Provavelmente, no tratamento que houve a incorporação do lodo de esgoto e cultivo de braquiária nas linhas de semeadura da espécie nativa de Cerrado, houve maior intensidade do intemperismo, apresentando-se o solo mais parecido com a sua condição original.

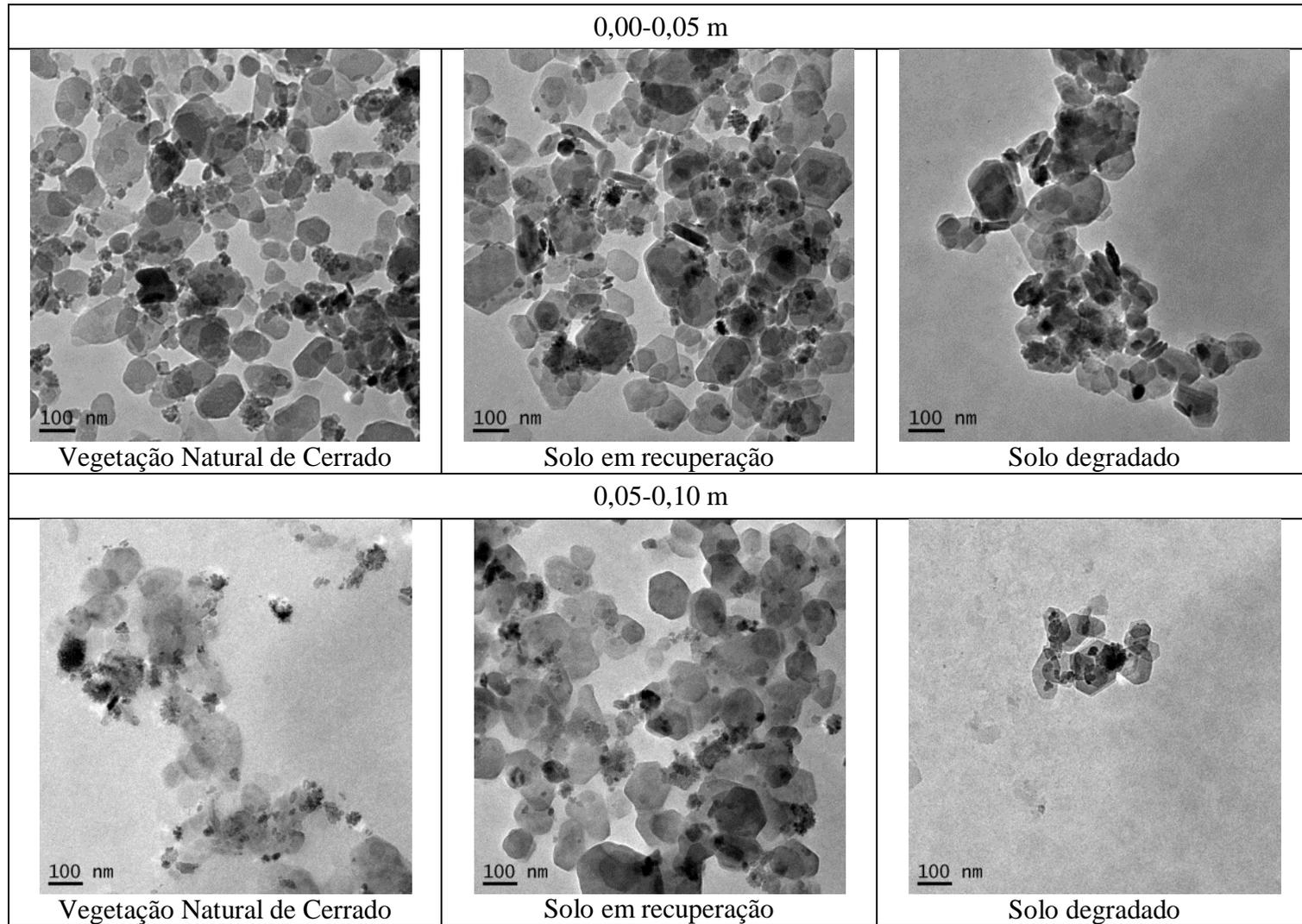
Tabela 4 - Distribuição de tamanho de partículas de um Latosso Vermelho sob três condições de uso na camada de 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m. Selvíria, Mato Grosso do Sul, Brasil. 2012.

| Tratamento          | Classe de diâmetro da partícula - $\mu\text{m}$ |                 |                      |                          |                          |                         |
|---------------------|-------------------------------------------------|-----------------|----------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
|                     | Areia<br>(53-2000)                              | silte<br>(2-53) | Argila total<br>(<2) | Argila grossa<br>(0,2-2) | Argila fina<br>(0,1-0,2) | Nanopartícula<br>(<0,1) |
| 0,00-0,05 m         |                                                 |                 |                      |                          |                          |                         |
|                     | $\text{g kg}^{-1}$                              |                 |                      |                          |                          |                         |
| Vegetação Natural   | 597 b                                           | 122 a           | 281 a                | 112 a                    | 130 a                    | 39 b                    |
| Solo em Recuperação | 642 b                                           | 69 b            | 289 a                | 105 a                    | 132 a                    | 52 a                    |
| Solo Degradado      | 775 a                                           | 62 b            | 163 b                | 75 b                     | 64 b                     | 24 c                    |
| DMS -5%             | 83,44                                           | 15,51           | 37,68                | 16,57                    | 44,11                    | 7,41                    |
| CV - %              | 4,24                                            | 6,31            | 5,29                 | 5,83                     | 13,96                    | 6,65                    |
| 0,05-0,10 m         |                                                 |                 |                      |                          |                          |                         |
| Vegetação Natural   | 564 c                                           | 107 b           | 329a                 | 146a                     | 118a                     | 65a                     |
| Solo em Recuperação | 656 b                                           | 57 b            | 287 b                | 145a                     | 86a                      | 56a                     |
| Solo Degradado      | 708a                                            | 289a            | 3 c                  | 1 b                      | 1 b                      | 1 b                     |
| DMS - 5%            | 33,99                                           | 71,43           | 21,14                | 55,25                    | 57,12                    | 11,12                   |
| CV - %              | 1,82                                            | 16,29           | 3,54                 | 19,00                    | 28,77                    | 9,12                    |

Nota: Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem no nível de 5 % de probabilidade de acordo com o Teste de Tukey. CV = Coeficiente de variação. DMS - Diferença mínima significativa.

Fonte: Dados do próprio autor

Figura 11 - Nanoestruturas e partículas (diâmetro < 200 nm) de um Latossolo Vermelho sob vegetação Natural de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado.



Fonte: Laboratório de microscopia do Eastern Cereal and Oilseed Research Center of Agriculture and Agri-Food Canada, 2013.

Relação silte/argila menor do que 0,7, indica maior intemperização (PEREIRA et al., 2010). A relação silte/argila serve como base para avaliar o estágio de intemperismo presente em solos de região tropical. Assim sendo, valores inferiores a 0,7 nos solos de textura média ou inferiores a 0,6 nos de textura argilosa ou muito argilosa são indicativos de intemperismo mais acentuado (EMBRAPA, 2013).

Com relação a quantificação da fração argila fina do solo ( $\phi < 200$  nm) e nanopartículas ( $\phi < 100$  nm) o solo degradado apresentou menor quantidade (Tabela 4), o que também levou a menor quantidade de nanoestruturas (Figura 11). Nesta condição, na camada de 0,05-0,10 m a quantidade de silte foi superior. A fração silte pode dar indicativo do grau de intemperismo ou do potencial em minerais facilmente intemperizáveis. A relação silte/argila de 0,15 é considerada como um indicativo de solo num estágio muito avançado do intemperismo. Na área degradada sem intervenção a maior quantidade de silte comparada as outras duas condições de estudo indica, portanto, menor intensidade de intemperização.

O processo de intemperização mais lento pode estar associado a menor entrada de água e trocas gasosas no perfil do solo (Tabela 5), menor conteúdo de C orgânico (Tabela 6) e consequentemente menor atividade microbiológica e química do solo. Numa amostra de solo há uma ampla coleção de nanopartículas presentes no ambiente como resultado do intemperismo, de óxido-redução, desintoxicação e processos microbianos, entre outros. Nanopartículas minerais são geralmente formadas em ambientes com umidade, e, assim, a água é habitualmente encontrada nas suas estruturas, que determina muitas das suas propriedades, como, por exemplo, a sua agregação, ou a química da sua superfície. Além disso, elas normalmente contêm grupos de hidroxila nas suas superfícies, que afetam a sua hidrofilicidade e, assim, a sua solubilidade (FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, 2013).

Esta hipótese sobre menor intemperização no solo degradado pode ser provavelmente porque a formação (e transformação) das nanopartículas no solo pode ser afetada pela ação abiótica ou via biológica, ou pela combinação de ambas. Os minerais de argila, por exemplo, são, em grande parte formados por meio de uma via abiótica. Por outro lado, as substâncias húmicas e claramente biogênicas, uma vez que representam os produtos de decomposição de materiais de plantas (biopolímeros), enquanto que a formação de algum ferro de tamanho nano e minerais de manganês no solo são afetados por meio de uma combinação de meios biológicos e abióticos (THENG; YUAN, 2008).

De forma geral, notou-se que a distribuição de tamanho de partículas foi semelhante entre a condição natural do solo e a condição do solo em recuperação. Em nenhuma fração

textural o solo degradado foi similar ao solo sob condição natural e, comparado com o solo em recuperação, só foi semelhante na camada de 0,00-0,05 m para o conteúdo de silte. Isso provavelmente aponta que, quanto a este indicador, pode-se inferir que o solo em recuperação está com horizonte A sendo formado.

Tabela 5 -Macroporosidade, microporosidade, porosidade total e densidade do solo na camada de 0,00-0,05 e 0,05-0,10 m de um Latossolo Vermelho sob vegetação nativa de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado.

| Tratamento          | Macroporosidade                           | Microporosidade | Porosidade Total | Densidade do solo          |
|---------------------|-------------------------------------------|-----------------|------------------|----------------------------|
|                     | -----m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ----- |                 |                  | ---kg dm <sup>-3</sup> --- |
| 0,00-0,05 m         |                                           |                 |                  |                            |
| Vegetação Natural   | 0,16 a                                    | 0,31 a          | 0,48 a           | 0,98 b                     |
| Solo em Recuperação | 0,07 b                                    | 0,28 a          | 0,35 b           | 1,66 a                     |
| Solo Degradado      | 0,07 b                                    | 0,29 a          | 0,36 b           | 1,74 a                     |
| DMS - 5%            | 0,060                                     | 0,097           | 0,082            | 0,267                      |
| CV%                 | 27,28                                     | 15,17           | 9,46             | 7,92                       |
| 0,05-0,10 m         |                                           |                 |                  |                            |
| Vegetação Natural   | 0,20 a                                    | 0,31 a          | 0,51 a           | 1,20 b                     |
| Solo em Recuperação | 0,10 b                                    | 0,26 a          | 0,37 b           | 1,64 a                     |
| Solo Degradado      | 0,06 b                                    | 0,29 a          | 0,35 b           | 1,69 a                     |
| DMS - 5%            | 0,077                                     | 0,069           | 0,064            | 0,198                      |
| CV %                | 28,83                                     | 11,11           | 7,23             | 6,04                       |

Nota: Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem no nível de 5 % de probabilidade de acordo com o Teste de Tukey. CV= Coeficiente de variação. DMS = Diferença mínima significativa.

Fonte: Dados do próprio autor

Para ser possível a visualização das imagens no MET (Figura 11) as suspensões referentes as amostras dispersas dos solos das parcelas sob condição natural e recuperada, foi necessário fazer diluição em água de 1:10, o que reforça a hipótese de que o solo em recuperação está semelhante a condição natural do solo de Cerrado, não só quanto a morfologia da nanoestrutura, como também relacionada a quantidade de nano e microunidades (Figura 11). O solo degradado apresentou a morfologia das nanoestruturas semelhantes as outras duas condições de estudo (Figura 11), porém com baixa concentração,

pois não foi necessário diluir a suspensão para obter as imagens e, também houve dificuldade de visualizar e localizar nanoestruturas quando da realização da análise no MET.

Tabela 6 - Nitrogênio total, C orgânico e Hidrogênio na camada de 0,00-0,05 m de um Latossolo Vermelho sob vegetação nativa de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado.

| Tratamento          | N                             | C       | H      |
|---------------------|-------------------------------|---------|--------|
|                     | -----g kg <sup>-1</sup> ----- |         |        |
| Vegetação Natural   | 1,17 a                        | 20,37 a | 6,00 a |
| Solo em Recuperação | 0,55 b                        | 8,50 b  | 3,65 b |
| Solo Degradado      | 0,37 b                        | 5,39 b  | 3,36 b |
| DMS – 5%            | 0,24                          | 4,87    | 1,35   |
| CV - %              | 12,03                         | 14,66   | 10,72  |

Nota: Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem no nível de 5 % de probabilidade de acordo com o Teste de Tukey. CV= Coeficiente de variação. DMS = Diferença mínima significativa.

Fonte: Dados do próprio autor

Observações pelo MET também mostraram que as partículas dispersas do solo foram dominadas pelas formas esféricas e hexagonais nas três condições de estudos (Figuras 11 e 12). Isto foi perfeitamente visível na Figura 11 com nanoestruturas e partículas ( $\varnothing < 200$  nm). As partículas esferoidais são, provavelmente, os óxidos de ferro. Tang et al. (2009) separaram nanopartículas utilizando uma combinação de crivagem, sedimentação, centrifugação, e filtragem de fluxo cruzado de três solos chineses. Os autores verificaram usando microscopia eletrônica de transmissão dos nanocolóides com um diâmetro de ~ 250 nm de tamanho. Os agregados foram associados com partículas lamelares com um diâmetro entre 50 e 100 nm. Análise elementar sugeriu que as partículas esferoidais consistiam em óxidos e hidróxidos de ferro incorporado em sílica coloidal amorfa (Fe/Si = 0,529), enquanto que as grandes partículas lamelares representavam caulinita (Al/Si = 0,931). Maltoni (1994) verificou, para o mesmo solo desta pesquisa, na fração mineral, a presença de: caulinita, gibbsita, goethita, hematita e magnetita.

As partículas de forma hexagonal, provavelmente representa a hematita, porque Qafoku (2010) apresenta em seu trabalho imagens pelo MET mostrando os cristais hexagonais de nanopartículas hematita formado nos sedimentos do local. Também Madden e Hochella Jr. (2005) verificaram em seu estudo, sobre síntese da hematita, que partículas

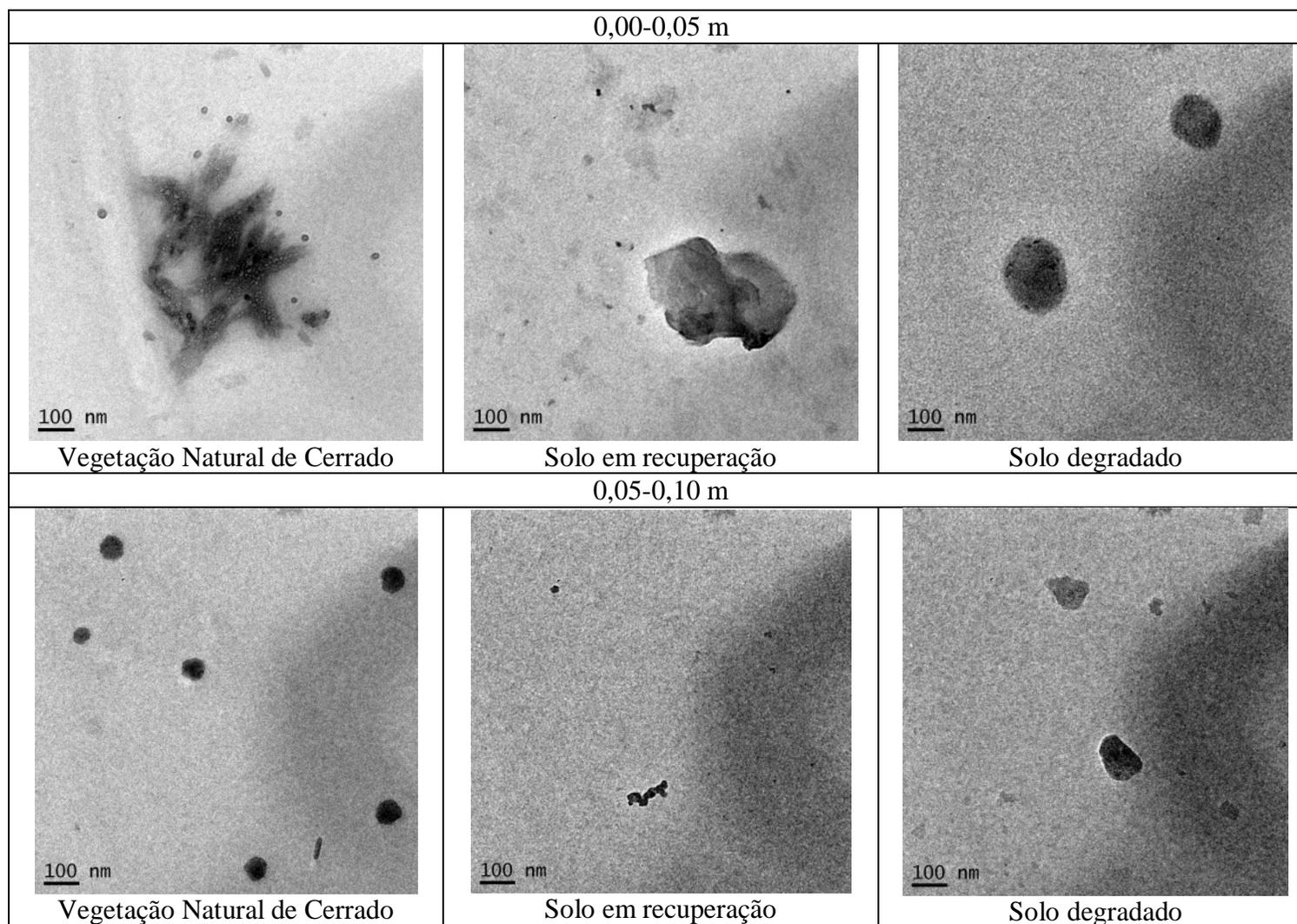
menores tinham uma morfologia semelhante a placas e as maiores de hematita tinham, tanto formato de placas planas como morfologias romboédricas.

Na Figura 11 observa-se também estruturas com formato acicular. Nanocristais de goethita de solos e sedimentos podem exibir as morfologias aciculares habituais, mas sob condições de inadequadas, formas irregulares podem predominar, e várias morfologias distintas de goethita nos solos e sedimentos foram relatados na literatura. Os autores mencionam que as morfologias típicas de hematita (nano) cristais são arredondados, romboédricas e placas, no entanto, nanocristais de hematita formados a partir de goethita nos solos apresentaram formas irregulares e orientações aleatórias, indicando que a sua formação nem sempre é uma transformação topotática simples (GUO; BARNARD, 2013).

Na Figura 12 observa-se nas imagens as quantidades menores de nanopartículas, conforme já abordado na discussão dos resultados constantes na Tabela 1. A forma predominante é arredondada.

Nas Tabelas 5 e 6 observa-se que, tanto os indicadores físicos (macroporosidade, microporosidade, porosidade total e densidade do solo) como químicos (C, N e H) resultaram em valores que nos levam a interpretação que a parcela cujo solo encontra-se em recuperação e a que o mesmo está degradado, apresentam-se sem diferenças significativas. Ou seja, as práticas usadas para recuperação ainda não agiram de forma a recuperar os atributos físico-químicos do solo, de acordo com estes indicadores. Porém, o solo da parcela em recuperação está revegetado, enquanto que na parceladegradada apresenta-se descoberto, erodido e sem condições do estabelecimento de plantas. Indicadores das plantas e da macrofauna do solo estudados por Alves et al. (2007), Kitamura et al. (2008) e Marchini et al. (2015), atestaram que a parcela em recuperação está em melhores condições do que a parcela com o solo degradado.

Figura 12- Nanopartículas (diâmetro < 100 nm) de um Latossolo Vermelho sob vegetação Natural de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado.



Fonte: Laboratório de microscopia do Eastern Cereal and Oilseed Research Center of Agriculture and Agri-Food Canada, 2013.

Neste sentido o estudo das nanopartículas e nanoestruturas das três condições do solo foi um indicador mais sensível, pois na escala nano, o solo em recuperação foi semelhante ao solo na sua condição natural.

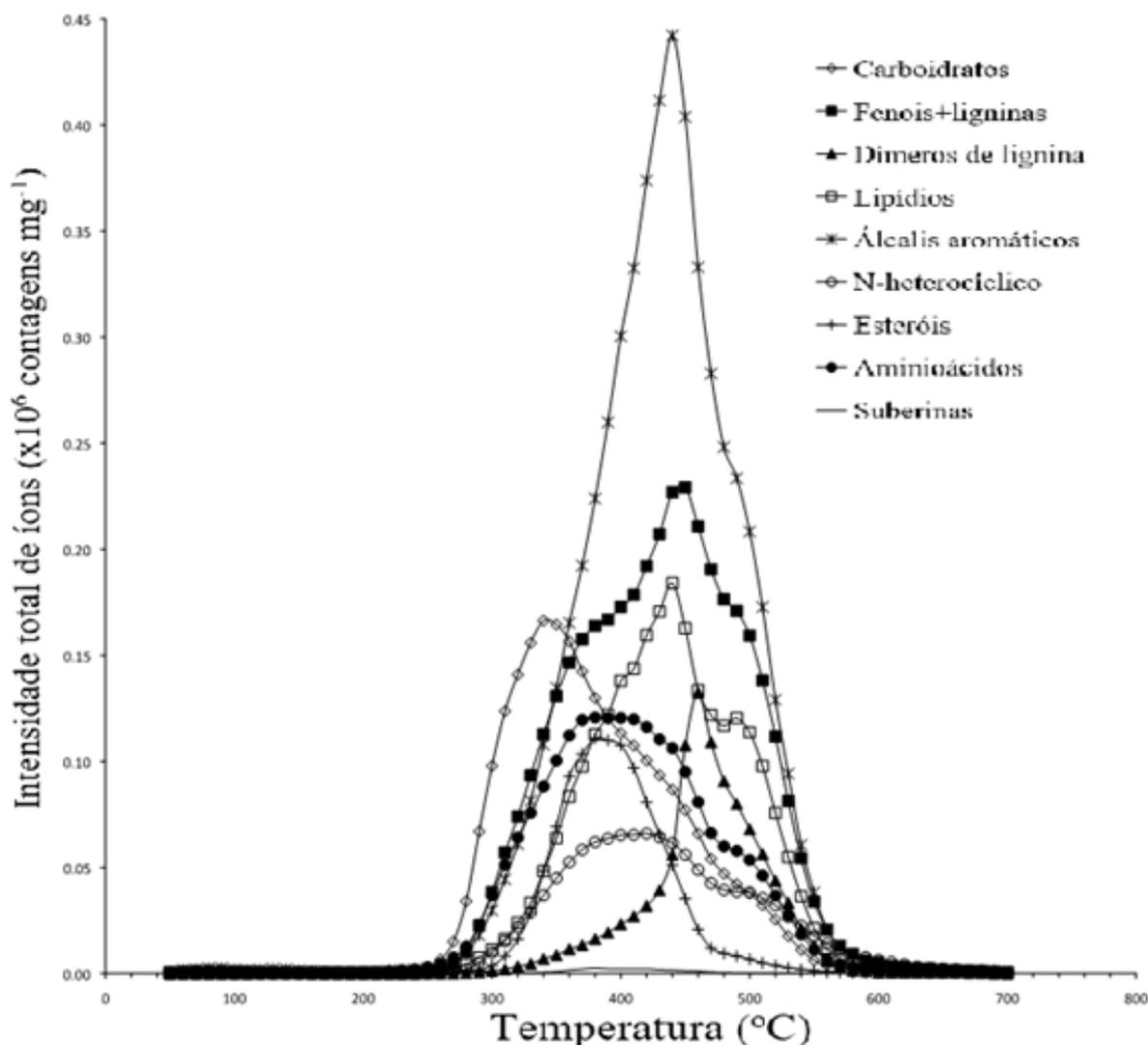
Na análise da espectrometria de massa foram identificados 217 componentes orgânicos, em cada condição do solo estudado, os quais foram agrupados em 12 classes: carboidratos; aminoácidos; fenóis+manômeros de ligninas; dímeros de lignina; lipídios; alcanos; alcenos; ácidos graxos; ésteres de n-alcalis; compostos aromáticos de alcalis; flavonóides; n-alcanos+ácidos graxos (lipídios); n-dioles; N-heterocíclico; nitrilos; esteróis+esteroides e ésteres de suberinas.

Os espectros Py-FIMS do solo sob vegetação nativa de Cerrado, solo em recuperação e solo degradado estão apresentados nas Figuras 13 a 15, respectivamente. Verificou-se que o solo sob vegetação de Cerrado apresentou na sua maioria valores mais elevados dos compostos encontrados referentes as classes químicas, seguido pelo solo em recuperação. O comportamento para a maioria dos componentes foi solo sob vegetação de Cerrado > solo em recuperação > solo degradado.

Observa-se na Tabela 6 que os valores de N, C e H foram maiores para a condição de solo sob vegetação natural quando comparado as outras duas condições (solo em recuperação e solo degradado), e estas duas últimas não diferiram entre si. Ou seja, quantitativamente, o solo em recuperação, após oito anos, apresentou-se igual ao solo degradado, porém, a MO encontra-se com componentes orgânicos em maiores quantidades que o solo degradado.

Esses resultados evidenciam a importância da investigação, além da quantidade, também da qualidade da MOS. A maioria da MOS é encontrada em complexos organo-minerais estáveis em frações de argila e agregados de diferentes tamanhos, e a matéria orgânica não pode ser separada facilmente de minerais de argila (CHENU; PLANTE, 2006). A associação entre os constituintes orgânicos e minerais em frações de tamanho de microagregados e argila pode aumentar o tempo de reposição de MOS (MONREAL et al., 1997, 2011). Substâncias húmicas do solo pode representar de 60 a 80% do total da MOS, e são principalmente estabilizadas como humatos de cálcio, e em reações com a fração cristalina, amorfa mineral e metais. Por exemplo, foi verificado que o acúmulo de substâncias húmicas na fração argila fina foi favorecido por filossilicato expansível em um solo Chernozêmico do Canadá (SCHNITZER; KODAMA, 1977).

Figura 13- Termogramas das classes de compostos orgânicos volatilizados do Latossolo Vermelho sob vegetação nativa de Cerrado.



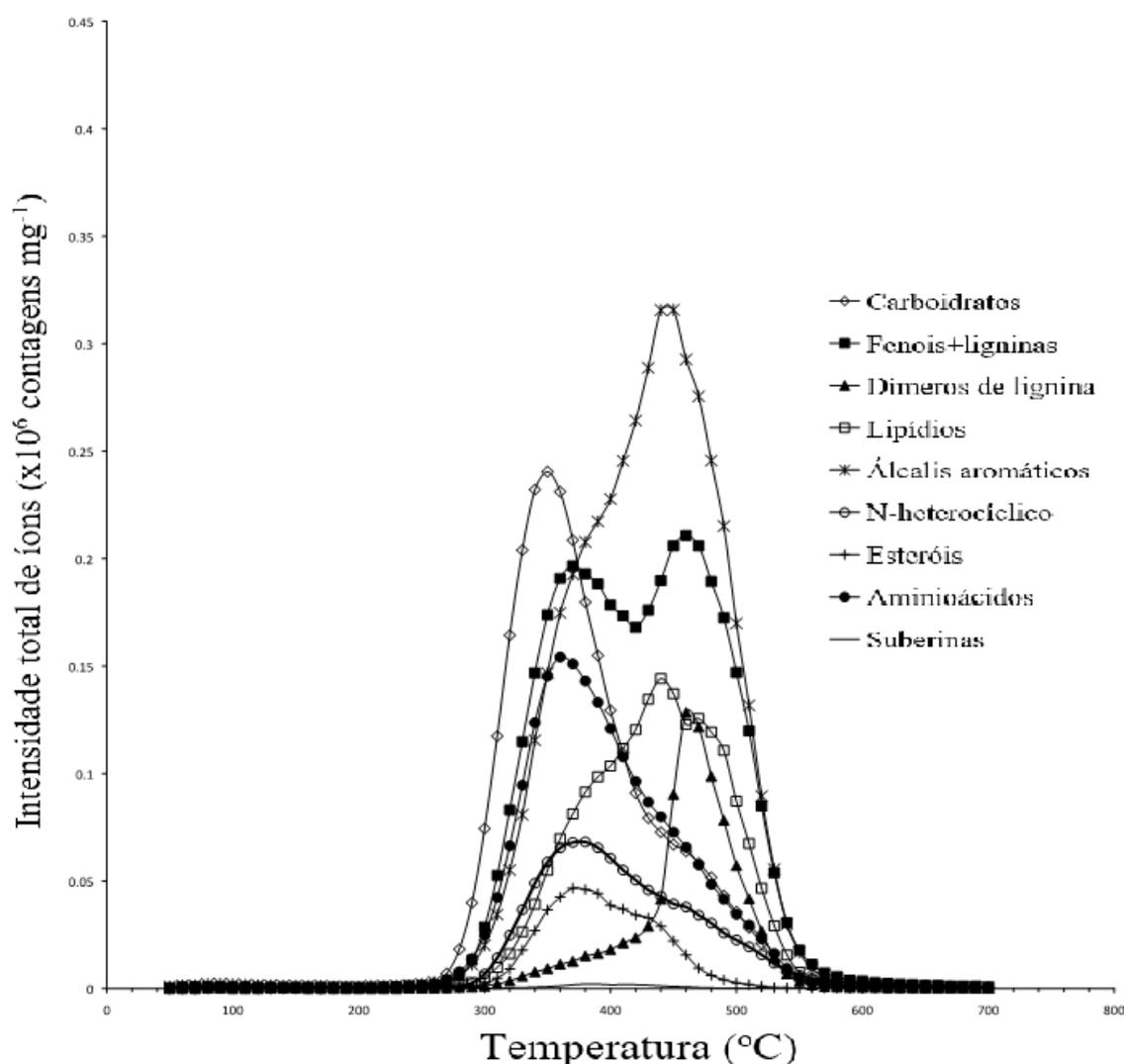
Fonte: Monreal et al. (2016).

No presente trabalho foi verificado maior intensidade de íons de carboidratos. Os carboidratos são divididos em hexoses, pentoses e polissacarídeos. Foram identificadas quatro substâncias para hexoses, duas para pentoses e nove para polissacarídeos. A intensidade de sinal mais abundante para carboidratos nas três condições de estudo foi polissacarídeos > hexoses > pentoses. Comportamento semelhante foi encontrado por Monreal e Schnitzer (2013) quando estudaram a solução do solo em quatro diferentes estágios de desenvolvimento do trigo.

O subtotal da concentração de hexoses, pentoses e polissacarídeos para as condições do solo foram solo em recuperação > solo sob vegetação natural > solo degradado. O solo em recuperação e sob vegetação natural foram semelhantes. O solo degradado apresentou, de

forma geral, metade das concentrações, quando comparado as outras duas condições de estudo. Pegoraro et al. (2011) mencionaram que os maiores teores de carboidratos encontrados no solo em sua pesquisa foi associado ao aporte via resíduos vegetais ao mesmo, cultivado com pastagem. Isso pode explicar o comportamento encontrado nessa pesquisa, pois no solo em recuperação tem-se cultivada a braquiária e na condição natural vegetação com espécies C3 e C4, tendo gramíneas no sub-bosque.

Figura 14 - Termogramas das classes de compostos orgânicos volatilizados do Latossolo Vermelho em recuperação há oito anos.

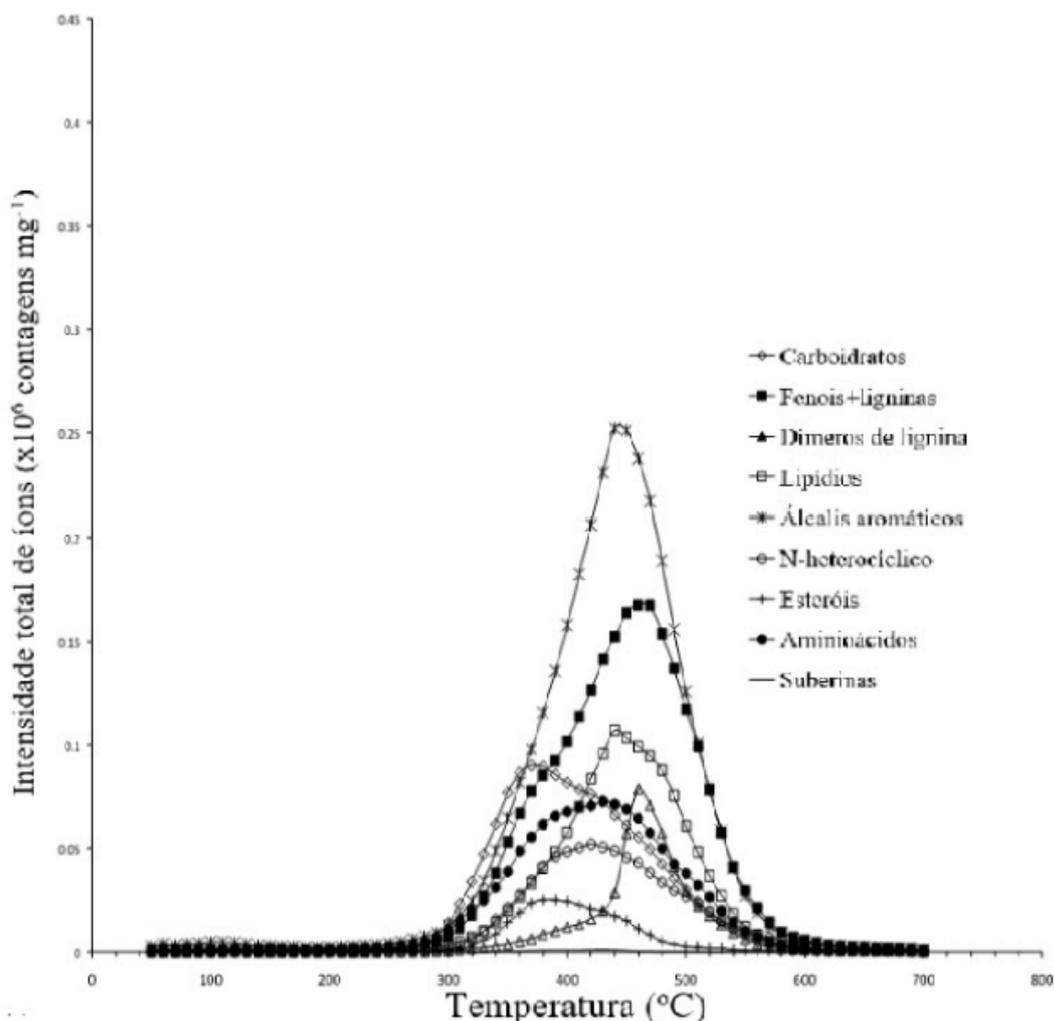


Fonte: Monreal et al. (2016).

A presença de polissacarídeos no solo em recuperação é muito importante porque uma vez excretada a partir de células microbianas, eles serão envolvidos na agregação do solo e melhoram a sua estrutura (RILLIG;MUMMEY, 2006).

Os aminoácidos, também seguindo o mesmo comportamento de ocorrência, são usados para produção de energia e biosintese da estrutura das proteínas, enzimas e alcaloides em plantas e outros organismos (LEHNINGER, 1982). A composição dos aminoácidos nas soluções de solo juntamente com os colóides inorgânicos e as reações entre nichos bióticos e abióticos ajuda a controlar a produção de biomassa vegetal e os sentidos de fluxo de C e N no ciclo dos nutrientes, e energia entre os componentes bióticos e abióticos solo (MONREAL e MCGILL, 1989).

Figura 15 - Termogramas das classes de compostos orgânicos volatilizados do Latossolo Vermelho degradado.



Fonte: Monreal et al. (2016).

Fenol e monômeros de lignina foram similares entre solo sob vegetação natural e solo em recuperação. Monreal e Schnitzer (2013), no seu trabalho, verificaram que, em sistemas solo, fenóis, monômeros e dímeros de lignina e lignina foram, provavelmente, designados para serem precursores de substâncias húmicas (FLAIG, 1988). Eles também mencionaram que substâncias húmicas na formação de fenóis ou componentes de lignina ainda não foram demonstradas até agora.

A distribuição e o tipo de ácidos graxos em soluções de solo e no solo pode ser usado como impressões digitais para caracterizar a presença e o papel dos fungos nas comunidades microbianas do solo. Estruturas representativas da comunidade na caracterização microbiana em ecossistemas precisam combinar o uso de biomarcadores de ácidos graxos, juntamente com abordagens genéticas de forma a elucidar suas estruturas sob diferentes ambientes e sistemas de gestão de cultura (MONREAL; SCHNITZER, 2013).

## 6 CONCLUSÕES

1. As nanopartículas, e a morfologia de nanoestruturas de um Latossolo Vermelho são melhores indicadores que os atributos físicos e químicos estudados.
2. A espectrometria de massa é eficaz na identificação da qualidade da MOS, possibilitando visualizar as diferenças entre o solo em recuperação e degradado, o que não foi apontado em termos de quantidade da MOS entre ambas condições.
3. Na classe de partículas com diâmetro menor que 200 nm, para o Latossolo Vermelho estudado, é mais eficaz a visualização de nanoestruturas.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, M.C.; SUZUKI, L.G.A.S.; SUZUKI, L.E.A.S. Densidade do solo e infiltração de água como indicadores da qualidade física de um Latossolo Vermelho Distrófico em recuperação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.31, p.617-625, 2007.
- BALIEIRO, F.C.; OLIVEIRA, W. C.; PEREIRA, N. G.; ANJOS, L. H. C. ; PICCOLO, M. C.; JACCOUD, C. F. Fertilidade e C do solo e uso da água pelo eucalipto numa toposequencia em seropédica, RJ. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.32, n.1, p.153-162, 2008.
- BATJES, N.H. Options for increasing carbon sequestration in West African soils an exploratory study with special focus on Senegal. **Land Degradation Development**, West Sussex, Columbus, v. 12, p.131-142, 2001.
- BAYER, B.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L.; ERNANI, P.R. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on a subtropical soil. **Plant and Soil**, Dordrecht, v.238, p.133–140, 2002.
- BRUCE, J.P.; FROME, M.; HAITES, E.; JANZEN, H.; LAL, R.; PAUSTIAN, K. Carbon sequestration in soils. **Journal Soil Water and Conservation**, Ankeny, v.54, p.382-389, 1999.
- CALABI-FLOODY, M.; BENDALL, J. S.; JARA, A.A.; WELLAND, M.E.; THENG B.K. G.; RUMPEL, C.; MORA, M.L. Nanoclays from an Andisol: Extraction, properties and carbon stabilization. **Geoderma**, Amsterdam, v.161, p. 159–167, 2011.
- CLARKE, P. **Theory of sedimentation and centrifugation**. [S. l.: s. n.], 2009. 25p.
- CHRISTENSEN, B.T. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. **European Journal Soil Science**, Dordrecht, v. 52, n. 3, p. 345-353, 2001.
- CHENU, C.; PLANTE, A.F. Clay-sized organo-mineral complexes in a cultivation chronosequence: revisiting the concept of the 'primary organo-mineral complex. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, p.596-607, 2006.
- COLODRO, G. **Recuperação de solo de área de empréstimo com lodo de esgoto**. 2005. 82 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) –Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- CONCEIÇÃO, P.C. **Agregação e proteção física da matéria orgânica em solos tropicais e subtropicais**. 2006. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) –Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.
- CUNHA, T.J.F.; MENEGUELLI, N.A.; CONCEIÇÃO, M.; MACHADO, P.L.O.A.; FREIXO, A.A. **Avaliação de extratores de substâncias húmicas de um Latossolo Vermelho Distroférrico Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2000. 15p. (Boletim de Pesquisa, n.7).

DEMATTE, J. L. I. **Levantamento detalhado dos solos do Campus Experimental de Ilha Solteira**. Piracicaba: [s. n.], 1980, 131p. (Mimeografado).

DORAN, J.W.; SARRANTONIO, M.; LIEBIG, M.A. Soil health and sustainability. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 56, n. 1, p. 1-54, 1996.

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.

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

EMBRAPA. - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Rio de Janeiro: EMBRAPA, 2013. 306p.

EUSTERHUES, K.; RUMPEL, C.; KÖGEL-KNABNER, I. Stabilization of soil organic matter isolated via oxidative degradation. **Organic Geochemistry**, Kidlington, v. 36, p. 1567–1575, 2005.

FLAIG, W.J.A. Generation of model chemical precursors. In:FRIMMEL, F. H.; CHRISTMAN, R. F. (Ed.) **Humic substances and their role in the environment**: report of the Dahlem workshop. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 75-92.

FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A. **Physics of natural nanoparticles**:water interfaces: chemical reactivity and environmental implications. 2013. 169 f. Thesis (Master)- Observatoire de Grenoble, Laboratoire de Geophysique Interne, Et Tectonophysique. Grenoble, 2013.

FERREIRA, D. F. Sisvar: versão 4.2.: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista Symposium**. Lavras, v.6, p. 36-41, 2008.

GIÁCOMO, R.G. **Recuperação do solo usando composto produzido com resíduo da extração de celulose**. 2013. 222 f. (Doutorado em Agronomia) -Faculdade de Engenharia - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.

GLASER, B.; TURIÓN, N.; SOLOMON, D., NI, A.; ZECH, W. Soil organic matter quantity and quality in mountain soils of the Alay Range, Kyrgyzia, affected by land use change. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v.31, p.407-413, 2000.

GRANDY, A.; ROBERTSON, G. Land-use intensity effects on soil organic carbon accumulation rates and mechanisms. **Ecosystems**, New York, v. 10, n. 1, p. 59-74, 2007.

GOOGLE EARTH-MAPAS. **Mapas**:detalhe do croqui da área e da localização dos tratamentos. [S. l.], 2016. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps>>. Acesso em: 01 jul. 2016.

GUGGENBERGER, G.; ZECH, W.; THOMAS, R.J. Lignin and carbohydrate alteration in particle-size separates of an Oxisol under tropical pastures following native savanna. **Soil Biology and Biochemical**,Amsterdã, v.27, p.1629-1638, 1995.

GURGUEIRA, S.; LAWRENCE, J.; BRENT, C.; KRISHNA, M.; GONZALEZ-FLECHA, B. Rapid increases in the steady-state concentration of reactive oxygen species in the lungs and heart after particulate air pollution inhalation. **Environmental Health Perspect**, Research Triangle Park, v. 110, p. 749–55, 2002.

GUO, H.; BARNARD, A. Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability. **Journal of Materials Chemistry**, Manchester, v.1, p. 27–42, 2013.

HERNANDEZ, F. B. T.; **Análises agroclimáticas da área de influência do reservatório da Usina Hidroelétrica de Ilha solteira, região noroeste do estado de São Paulo**. Ilha Solteira: FEIS – DEFERS, 2007. Disponível em: <<http://www.agr.feis.unesp/clima.php>>. Acesso em: 01 jul. 2016.

HOHELLA, M.F.; LOWER Jr., S.K.; MAURICE, P.A.; PENN, R.L.; SAHAI, N.; SPARKS, D.L.; TWINING, B.S. Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems. **Science**, Washington, v. 319, p. 1631–1635, 2008.

INGARAMO, O. E. **Indicadores físicos de la degradación del suelo**. 2003. 341 f. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais)- Facultad de Ciencias, Universidade da Coruña, La Coruña, 2003.

KIEHL, E. J. **Manual de edafologia**: relação solo planta. São Paulo: Agronomica Series, 1979. 264 p.

KITAMURA, A.E.; ALVES, M.C.; SUZUKI, L.G.A.S.; GONZALEZ, A.P. Recuperação de um solo degradado com aplicação de adubos verdes e lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v.32, p.405-416, 2008.

KÖGEL, I.; HEMPFLING, R.; ZECH, R.; HATCHER; P.G.;SCHULTEN, H.-R. Chemical composition of the organic matter in forest soils. I. Forest litter. **Soil Science**, Viçosa, MG, v.146, 126-136, 1998.

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, 2008.

LEHNINGER, A.L. **Principles of biochemistry**. New York: Worth publishers, 1982. 1011 p.

LEPPARD, G. Nanoparticles in the environment as revealed by transmission electron microscopy: detection, characterisation and activities. **Current Nanoscience**, Bussum, v. 4, p. 278–301, 2008.

LETEY, J. Relationship between soil physical properties and crop production. **Advanced Soil Science**, New York, v. 1, n.1, p. 277-294, 1985.

MACHADO, P.L. de A. C do solo e a mitigação da mudança climática global. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p.329-334, 2005.

MADDEN, A.S.; HOCELLA Jr., M.F. A test of geochemical reactivity as a function of mineral size: Manganese oxidation promoted by hematite nanoparticles. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Oxford, v. 69, n. 2, p. 389–398, 2005.

MALTONI, K. L. **Estudo da compactação e, ou, adensamento em subsuperfície de latossolos sob diferentes usos**. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1994. 73p.

MARCHINI, D.C., LING, T.C., ALVES, M.C., CRESTANA, S., SOUTO FILHO, S.N., ARRUDA, O.G. Matéria orgânica, infiltração e imagens tomográficas de Latossolo em recuperação sob diferentes tipos de manejo, **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.19, n.6, p.574-580, 2015.

MARUSENKO, Y.; SHIPP, J.; HAMILTON, G.A.; MORGAN, J.L.L.; KEEBAUGH, M.; HILL, H.; DUTTA, A.; ZHUO, X.; UPADHYAY, N.; HUTCHINGS, J.; HERCKES, P.; ANBAR, A.D.; SHOCK, E.; HARTNETT, H.E. Bioavailability of nanoparticulate hematite to *Arabidopsis thaliana*. **Environmental Pollution**, Kidlington, v. 174, p.150-156, 2013.

MENDES, F. G.; MELLONI, E. G. P.; MELLONI, R. Aplicação de atributos físicos do solo no estudo da qualidade de áreas impactadas, em Itajubá / MG. **Revista Cerne**, Lavras, v. 12, n. 3, p. 211 - 220, 2006.

MÖLLER, A.; KAISER, K.; ZECH, W. Lignin, carbohydrate, and amino sugar distribution and transformation in the tropical highland soils of northern Thailand under cabbage cultivation, Pinus reforestation, secondary forest, and primary forest. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v.40, p.977-998, 2002.

MONREAL, C. M.; ALVES, M. C.; SCHNITZER, M.; SOUTO FILHO, S. N. BONINI, C. S. B. Mass spectrometry of organic matter influenced by long-term pedogenesis and a short-term reclamation practice in a Oxisol of Brazil. **Canadian Journal of Science**, Ottawa, v.96, p. 64-85, 2016.

MONREAL, C.M.; KODAMA, H. Influence of aggregate architecture and minerals on living habitats and soil organic matter. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 77, p. 367–377, 1997.

MONREAL, C.M.; MCGILL, W.B. The effects of soil amendments on the dynamics of free cysteine cycling at steady-state through the solutions of a Black Chernozemic and Andept soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v.21, p. 695-701, 1989.

MONREAL, C.M.; SCHNITZER, M. The chemistry and biochemistry of organic components in the soil solutions of wheat rhizosphere. **Advances in Agronomy**, New York, v. 121, p. 179-251, 2013.

MONREAL. C.M.; SULTAN. Y.; SCHNITZER. M. Soil organic matter in nano-scale structures of a cultivated Black Chernozem. **Geoderma**, Amsterdam, v. 159, n.3, p.237-242, 2010.

PEGORARO, R.F.; SILVA, I.R.da; NOVAIS, R.F.de; BARROS,N.F.de; FONSECA,S. Fenóis Derivados da lignina, carboidratos e aminoaçúcares em serapilheira e solos cultivados com eucalipto e pastagem. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v.35, n.2, p.359-370, 2011.

PEREIRA, T.T.C.; KER, J.C.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L.; ALMEIDA, C.C. Gênese de Latossolos e Cambissolos desenvolvidos de rochas pelíticas do Grupo Bambuí – Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, p.1283-1295, 2010.

QAFOKU, N.P. Terrestrial nanoparticles and their controls on soil-/geo-processes and reactions. **Advances in Agronomy**, New York, v. 107, p. 33-91, 2010.

RAIL, B. VAN.; CANTARELLA, H. QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C.; **Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo**. Campinas: [S.n.], 1997. 285 p. (BOLETIM TÉCNICO, 100).

RICHARDSON, S.D. Mass Spectrometry in Environmental Sciences. **Chemical Reviews**, Washington, v.101, p. 211-254, 2001.

RILLIG, M.C.; MUMMEY, D.L. Mycorrhizas and soil structure. **New Phytologist**, Cambridge, v.171, p. 41-53, 2006.

RODRIGUES, S. **Permeabilidade ao ar em Latossolo Vermelho sob plantio direto e preparo convencional**. 2009. 66 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

ROSCOE, R. Rediscutindo o papel dos ecossistemas terrestres no sequestro de C. **Cadernos de Ciência e Tecnologia**, Brasília, DF, v. 20, n. 2, p. 209-223, 2003.

SA, M.A.C.de; LIMA, J.M. de. **Energia ultra-sonica: uma ferramenta em ciência do solo**. Planaltina: EMBRAPA, 2005. (Documento, 139).

SANTOS, C.A.A. **Matéria orgânica de Argissolo Vermelho e Latossolo Bruno sob diferentes sistemas de manejo e sob vegetação nativa: distribuição em frações físicas, qualidade e sorção do herbicida atrazina**. 2005. 204 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SARANTE, G.S. **Compartimentos químicos e físicos da matéria orgânica de Latossolo em sistemas de manejo de pastagens dos CAMPOS DE CIMA DA SERRA, RS**. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SCHNITZER, M.; KODAMA, H. Reactions of minerals with soil humic substances. In: AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY. **Minerals and their roles in the soil environment**. Madison: Soil Science Society of America, 1977. 741p.

SCHNITZER, M.; MONREAL, C.M. Quo vadis soil organic matter research?: a biological link to the chemistry of humification. **Advances in Agronomy**, New York, v. 113, p. 139–213, 2011.

SCHULTEN, H.-R. Relevance of analytical pyrolysis studies to biomass conversion. **Journal Analyze Applied**, Fredericksburg, v.6, p. 251-272, 1984.

SILVA, I. R.; MENDONÇA, E. S. **MOS**. In: NOVAIS, R.F. et al. Fertilidade do solo. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.276-374.

SPILLER, S.; TERRY, N. Limiting factors in photosynthesis. II. Iron stress diminishes photochemical capacity by reducing the number of photosynthetic units. **Plant Physiology**, Lancaster. v. 65, p.121-125, 1980.

STENBERG, B. Monitoring soil quality of arable land: Microbiological indicators. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B - Plant Soil Science**, Taylor and Francis, v. 49, n.1, p. 1-24, 1999.

STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry**: genesis, composition and reactions. 2.ed. New York: Willey & Sons, 1994. 496p.

SWIFT, R.S. Sequestration of carbon by soil. **Soil Science**, v.166, p.858-871, 2001.

TAN, Z.; LAL, R.; OWENS, L.; IZAURRALDE, R. C. Distribution of light and heavy fractions of soil organic carbon as related to land use and tillage practice. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 92, n. 1-2, p. 53-59, 2007.

TANG, Z., WU, L., LUO, Y., CHRISTIE, P. Size fractionation and characterization of nanocolloidal particles in soils. **Environmental Geochem Health**, Dordrecht, v. 31, p.1-10, 2009.

TANNER, C.B.; JACKSON, M.L. Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. **Soil Science Society of American Proceeding**, Madison, v. 12, p. 60-65, 1947.

THENG, B. K.; YUAN, G. Nanoparticles in the soil environment. **Elements**, Edmonton, v.6, p. 395-399, 2008.

TIPPOKOTTER, R. The effect of ultrasound on the stability of mesoaggregates (60-200  $\mu\text{m}$ ). *Zeitschrift Pflanzenernahrung und Bodenkunde*, **Weinheim**, Cambridge, v.157, n.6, p. 99-104, 1994.

TOMAZI, M. **Estabilidade da matéria orgânica em Latossolos do cerrado sob sistemas de uso e manejo**. 2008. 108 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

VASCONCELOS, L. G. T. R.; KATO, O. R.; NASCIMENTO, E. P. Estoque de C e diversidade florística de vegetação de pousio em áreas submetidas aos sistemas de corte-e-queima e corte-e-trituração em marapanim, Nordeste Paraense. **Revista Brasileira de Agroecologia**, Porto Alegre, v. 4, n. 2, p. 2558-2561, 2009.

WANG, W.X.; DEI, R.C.H. Bioavailability of iron complexed with organic colloids to the cyanobacteria *Synechococcus* and *Trichodesmium*. **Aquatic Microbial Ecology**, Oldendorf/Luhe, v.33, p.247-259, 2003.

WILSON, M.A.; TRAN, N.H.; MILEV, A.S.; KAMALI KANNANGARA, G.S.; VOLK, H.; MAX LU, G.Q. Nanomaterials in soils. **Geoderma**, Amsterdam. v. 146, p. 291-302, 2008.

ZINN, Y.L.; LAL, R.; RESCK, D.V.S. Changes in soil organic carbon stocks under agriculture in Brazil. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 84, n. 1, p. 28-40, 2005.

ZHU, H.; HAN, J.; XIAO, J.Q.; JIN, Y. Uptake, translocation, and accumulation of manufactured iron oxide nanoparticles by pumpkin plants. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v.6, p. 713-717, 2008.