WESLEY MACHADO

QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DO CARBONO EM AGREGADOS SOB DIFERENTES MANEJOS DO SOLO E PLANTA

Londrina
2018

WESLEY MACHADO

QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DO CARBONO EM AGREGADOS SOB DIFERENTES MANEJOS DO SOLO E PLANTA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia - Curso de Doutorado da Universidade Estadual de Londrina, área de concentração em Manejo Sustentável do Solo e Engenharia Agrícola para obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. João Tavares Filho.

Londrina
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Machado, Wesley .
QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DO CARBONO EM AGREGADOS SOB DIFERENTES MANEJOS DO SOLO E PLANTA / Wesley Machado. - Londrina, 2018.
90p.

Orientador: João Tavares Filho.
Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, 2018.
Inclui bibliografia.

1. Carbono do solo - Tese. 2. Matéria Orgânica - Tese. 3. Sistemas agrícolas - Tese. 4. Métodos espectroscópicos - Tese. I. Tavares Filho, João . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Agronomia. III. Título.

WESLEY MACHADO

QUALIDADE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTRAL DO CARBONO EM AGREGADOS SOB DIFERENTES MANEJOS DO SOLO E PLANTA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Agronomia - Curso de Doutorado da Universidade Estadual de Londrina, área de concentração em Manejo Sustentável do Solo e Engenharia Agrícola para obtenção do título de Doutor.

BANCA EXAMINADORA

_____
Orientador: Prof. Dr. João Tavares Filho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

_____
Profa. Dra. Maria de Fátima Guimarães
Universidade Estadual de Londrina – UEL

_____
Prof. Dr. Adonis Moreira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA

_____
Prof. Dr. José Francirlei Oliveira
Instituto Agronômico do Paraná – IAPAR

_____
Profa. Dra. Graziela Barbosa de Moraes
Instituto Agronômico do Paranál – IAPAR

Londrina, 2 de fevereiro de 2018.

Dedico a todos que fizeram parte deste projeto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus.

Agradeço aos meus familiares, pai, mãe, irmão e afilhados que me alegram e trazem comigo a força para seguir nos meus objetivos.

Agradeço ao meu orientador João Tavares Filho não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, companherismo, dedicação, empenho, sabedoria, conhecimento e tantos outros substantivos e adjetivos que não cabem aqui.

À professora Maria de Fátima Guimarães, que por muitas vezes eu corri para pedir conselhos e ajuda, e como uma amiga e com um enorme coração fraternal o fez e digo o meu mais sincero obrigado.

Aos professores do curso de Agronomia da UEL.

A Embrapa, em especial ao Dr. Júlio Franchini por ter cedido a área experimental e por proporcionar o andamento do projeto.

Aos amigos que me ajudaram tantas vezes e que foram minha grande família no decorrer do curso, em especial ao Thadeu, Jaqueline e Bruna e tantos outros.

Aos amigos de Londrina, que fizeram parte da minha jornada, muito obrigado.

Gostaria de agradecer também algumas pessoas, que contribuíram para o desenvolvimento do meu projeto, em especial ao técnicos de laboratório Márcio e João, aos meus grandes amigos e estagiários do laboratório de solos, Felipe Lira, Augusto, Gabriel, Victor, Felipe Luccas, Larissa e um que está no céu e que lembrarei toda vez César (*in memorian*). Em especial a todos os pós-graduandos do Laboratório de solos, que fizeram e fazem parte da grande jornada que é a Pós-graduação, muito obrigado.

Aos meus colegas de trabalho e aos meus alunos da UNOPAR, que me acompanharam na jornada, obrigado.

Ao programa de Pós-graduação em Agronomia, pela oportunidade.

Ao Laboratório de Espectroscopia RMN da Uel, principalmente a Vanessa Lberatti pela ajuda nas análises e ao Professor Fernando, do departamento de Química pela colaboração no trabalho.

À Capes pela bolsa concedida.

Aos membros da banca o meu muito obrigado.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível”
Charles Chaplin

MACHADO, Wesley. **Qualidade e caracterização espectral do carbono em agregados sob diferentes manejos do solo e planta.** 2018. 90f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

Os diferentes manejos aplicados ao solo atuam diretamente nos estoques de carbono. A matéria orgânica do solo possui diferentes frações que determinam a sua dinâmica e, como consequência, influenciam na qualidade dos sistemas agrícolas adotados e no ambiente do solo. O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade do carbono em diferentes tamanhos de agregados do solo sob diferentes sistemas de manejo e cultura. O experimento é conduzido desde 1989 na Embrapa e consiste em quatro manejos: plantio direto, plantio direto escarificado a cada 3 anos, arado de disco e grade pesada; e dois sistemas de produção: sucessão e rotação. Foram abertas trincheiras e o solo foi coletado em quatro profundidades: 0,00-0,10; 0,10-0,20; 0,20-0,30 e 0,30-0,40 m. As amostras foram tamisadas em agregados maiores e menores que 2 mm. Foram realizadas extração e análise de carbono total, carbono orgânico particulado, carbono orgânico associado aos argilominerais, ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. Então as frações de ácidos húmicos e fúlvicos foram avaliados via métodos de espectroscopia de FTIR, RMN-^{1}H de acordo com as respectivas metodologias. Observar-se que, ao se trabalhar com especiações como a espectroscopia, ocorre diferenças na qualidade do carbono, devido a magnitude e amplitude dos espectros, em relação ao tamanho do agregado e ao tipo de manejo. Entretanto, trabalhando com a quantidade de carbono e substâncias húmicas, notar-se que ocorre pouca diferença significativa, principalmente em profundidade, uma vez que grande parte da dinâmica do carbono encontra-se na camada entre 0,00 e 0,10 m. Agregados ≥ 2 mm e manejos mais conservacionistas tendem conservar mais carbono no solo em relação aos manejos degradantes.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Rotação de culturas. Física do solo. Manejo do solo. Conservação do solo. Tamanho dos agregados.

MACHADO, Wesley. **Quality and spectral characterization of carbon in aggregates under different management of the soil and plant** 2018. 90p. Thesis (Doctoral Degree in Agronomy) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

The different managements applied to the soil act directly in the carbon stocks. The organic matter of the soil has different fractions that determine its dynamics, as a consequence, influence the quality of the adopted agricultural systems and there is no soil environment. The objective of this work was to evaluate the carbon quality in different groups of soil aggregates under different management and cropping systems. The experiment has been conducted since 1989 at Embrapa and consists of four treatments: no-tillage, no-till weeding every 3 years, disk plowing and heavy grade; and two production systems: succession and rotation. Trenches and soil were opened in the collector at four depths: 0.00-0.10; 0.10-0.20; 0.20-0.30 and 0.30-0.40 m. Samples were sieved in larger aggregates and smaller than 2 mm. Extraction and analysis of total carbon, particulate organic carbon, organic carbon associated with clay minerals, fulvic acids and humic acids were performed. Then, as humic and fulvic acid fractions were oriented by FTIR spectroscopy methods, 1H-NMR according to the respective methodologies. It should be noted that at the same time, it works with spectroscopy, such as spectroscopy, on carbon quality, due to the amplitude and amplitude of the spectra, in relation to the size of the aggregate and the type of management. However, by working with a quantity of carbon and critical substances, it is noted that there is little difference, especially in depth, since much of the carbon dynamics is in the layer between 0.00 and 0.10 m. Aggregates ≥ 2 mm and more conservative management tend to conserve more non-soil carbon in relation to degrading management.

Key words: Organic matter. Crop rotation. Soil physics. Soil management. Soil conservation. Size of aggregates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.3.1 – Quatro possíveis mecanismos de formação das substâncias húmicas.....22

Figura 2.3.2. – Estrutura molecular de ácido húmico proposta por Kononova (1966), apresentando anéis aromáticos, nitrogênio estrutural e resíduos de carboidratos e aminoácidos.....25

Figura 2.3.3 – Estrutura hipotética proposta por Flaig (1960) para ácidos húmicos. 26

Figura 2.3.4 – Proposta de estrutura dos AH descrita por Stevenson (1982), com grupos OH, quinonas, carboxilas e anéis aromáticos. 26

Figura 2.3.5 – Schulten e Schnitzer (1993) propuseram esta estrutura para AH.....27

Figura 2.3.6 – Estrutura dos Ácidos fúlvicos proposta por Schnitzer e Khan (1972). 28

Figura 2.3.7 – Parcialidade da estrutura proposta por Schnitzer (1978) para AF. 28

Figura 4.1– Números de ondas de Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FT-IR) para as frações de ácido húmicos para os tratamentos PD- Plantio direto; PDE- Plantio direto escarificado a cada três anos; AD-Arado de disco; GP-Grade Pesada; R-rotação de culturas; S- Sucessão de culturas. (A) FAH em agregados < 2 mm sob rotação de culturas; (B) FAH em agregados < 2 mm sob sucessão de culturas; (C) FAH em agregados ≥ 2 mm sob rotação de culturas; (D) FAH em agregados < 2 mm sob sucessão de culturas. 56

Figura 4.2 – Números de ondas de Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR) para as frações de ácido fúlvicos para os tratamentos PD- Plantio direto; PDE- Plantio direto escarificado a cada três anos; AD-Arado de disco; GP-Grade Pesada; R-rotação de culturas; S-

Sucessão de culturas. (A) FAF em agregados < 2mm sob rotação de culturas; (B) FAF em agregados < 2mm sob sucessão de culturas; (C) FAF em agregados ≥ 2 mm sob rotação de culturas; (D) FAF em agregados < 2 mm sob sucessão de culturas. 58

Figura 4.3 – Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos húmicos extraídos de agregados ≥ 2 mm em diferentes manejos agrícolas. 62

Figura 4.4 – Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos húmicos extraídos de agregados < 2 mm em diferentes manejos agrícolas. 63

Figura 4.5 – Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos fúlvicos extraídos de agregados ≥ 2 mm em diferentes manejos agrícolas. 67

Figura 4.6 – Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos fúlvicos extraídos de agregados < 2 mm em diferentes manejos agrícolas. 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.3.1 – Possíveis precursores dos anéis aromáticos e alifáticos que envolvem a formação das substâncias húmicas.....22

Tabela 3.1 – Distribuição anual das espécies vegetais de inverno e verão no sistema de rotação de culturas desde a implantação do experimento, na safra 1988/89, até os dias atuais.....34

Tabela 3.2 – Propriedades químicas e argila do solo* avaliado após 26 anos de experimento 36

Tabela 3.3 – Valores médios de carbono orgânico total (COT); particulado (COP); associado a argila e silte (COAM); frações dos ácidos húmicos (FAH); frações dos ácidos fúlvicos (FAF), relação AH/AF, em quatro profundidades diferentes sobre plantio direto (PD); plantio direto escarificado a cada tês anos (PDE); arado de disco (AD) e grade pesada (GP) em agregados maiores e menores que 2 mm.....39

Tabela 3.4 – Valores médios de carbono orgânico total (COT); particulado (COP); associado a argila e silte (COAM); frações dos ácidos húmicos (FAH); frações dos ácidos fúlvicos (FAF), e relação AH/AF, em quatro profundidades diferentes sob plantio direto (PD); plantio direto escarificado a cada três anos (PDE); arado de disco (AD) e grade pesada (GP) com rotação (R) e sucessão (S) de cultura.....43

Tabela 4.1 – Distribuição anual das espécies vegetais de inverno e verão no sistema de rotação de culturas desde a implantação do experimento, na safra 1988/89, até os dias atuais.....51

Tabela 4.2 – Propriedades químicas e argila do solo* avaliado após 26 anos de experimento 53

Tabela 4.3 – Atribuição proposta para os comprimentos de onda (cm^{-1}) dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). 55

Tabela 4.4 – Razão entre E_{465} e $E_{665,}$ (E_4/E_6) via espectrofotometria UV/VIS de diferentes manejos agrícolas, em frações de ácidos húmicos e fúlvicos em agregados < e ≥ 2 mm. 64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOS	Matéria orgânica do solo
SH’s	Substâncias húmicas
FAH/AH	Ácidos húmicos
FAF/AF	Ácidos fúlvicos
RMN-^{1}H	Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier
COT	Carbono orgânico total
COP	Carbono orgânico particulado
COAM	Carbono orgânico associado aos argilo-minerais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
1.1 HÍPOTESE DO TRABALHO 15
1.2 OBJETIVO GERAL 15
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 16

2 REVISÃO DE LITERATURA 17
2.1 SISTEMAS AGRÍCOLAS DE MANEJO E CULTURAS 17
2.2 CARBONO (MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO) 19
2.3 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS 21
2.4 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS 29

3 ARTIGO 1: FRAÇÕES DO CARBONO AGREGADOS SOB DIFERENTES SISTEMAS AGRÍCOLAS 30
3.1 RESUMO 30
3.2 ABSTRACT 30
3.3 INTRODUÇÃO 31
3.4 MATERIAL E MÉTODOS 31
3.4.1 Área Experimental 33
3.4.2 Coleta e Caracterização do Solo 35
3.4.3 Tamanho dos Agragados 36
3.4.4 Determinação do Carbono Orgânico Total, Particulado e Associado as Argila-Minerais 36
3.4.5 Determinação das SH's 37
3.4.6 Análise Estatística 38
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 38
3.5.1 Manejos agrícolas e tamanho de agregados 38
3.5.2 Manejos Agrícolas e Sistemas Agrícolas 44
3.6 CONCLUSÃO 48

4 ARTIGO 2: CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS EM AGREGADOS DE DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO. 47

4.1 RESUMO 47
4.2 ABSTRACT 47
4.3 INTRODUÇÃO 48
4.4 MATERIAL E MÉTODOS 50
4.4.1 Área Experimental 50
4.4.2 Coleta e Caracterização do Solo 52
4.4.3 Tamanho dos Agregados 53
4.4.4 Extração e Purificação das SH's 53
4.4.5 Caracterização das Amostras 54
4.4.5.1 Espectroscopia de infravermelho de transformada de fourier 54
4.4.5.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do hidrogênio 1 – RMN ^{1}H 54
4.4.5.3 Espectrofotometria UV/VIS 54
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 54
4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier 54
4.5.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{1}H 62
4.6 CONCLUSÃO 71
CONSIDERAÇÃO FINAL 71

REFERÊNCIAS 70

1 INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo (MOS), varia segundo o manejo, organismos, tipo de solo e o clima (Vezzani e Mielniczuk, 2009), é associada, aos conteúdos de carbono (C) presente no solo, os quais advém da oxidação dos restos vegetais deixados pelo cultivo (Costa Junior et al., 2012). A quantidade e a qualidade dos conteúdos de C está diretamente ligada aos fatores que intervêm na estrutura, como manejo do solo e das culturas e os ambientais (Singh et al., 2015).

Sistemas conservacionistas, como o plantio direto, são uma das alternativas para regiões tropicais. Nesses sistemas, os teores de MOS são preservados pois há redução da decomposição pela diminuição do revolvimento e da manutenção do material orgânico.

Segundo Yang et al. (2013), as operações executadas com arados e grades aumentam o potencial de perda de material orgânico por erosão. Portanto, a redução ou eliminação do revolvimento do solo constitui pré-requisito para o aumento dos teores de carbono e suas frações (Roscoe et al., 2006).

A utilização de sistemas de sucessão e de rotação de culturas, que influenciam na quantidade de resíduos culturais adicionados ao solo anualmente e na qualidade dos sistemas de manejo e culturas adotados (Pinheiro et al., 2015), segundo Huang et al. (2010), as alterações no conteúdo de matéria orgânica são lentas, necessitando de um período de tempo relativamente longo para serem detectadas.

A quantidade e a proporção com que as frações orgânicas são encontradas no solo, tem servido como indicador de qualidade devido à forte interação destas frações com o material mineral do solo, interferindo, assim, na dinâmica de nutrientes no sistema solo-planta, e exercendo papel primordial na manutenção da fertilidade do solo, bem como nas propriedades físicas e biológicas (Saiz-Jimenez, 1996; Angelico et al., 2014). Portanto, é fundamental a quantificação do carbono e das frações que compõem a matéria orgânica, para a compreensão dos processos pedogenéticos, que refletem ou induzem as propriedades dos solos (Melo et al., 2016).

Técnicas de fracionamento físico e químico são utilizadas para separar e isolar frações da matéria orgânica e posterior quantificação o C orgânico presente nos diferentes compartimentos. O fracionamento físico, envolvido em

grandes partículas (C presente na fração areia e o que está na fração argilo-mineral), vêm sendo utilizado em estudos da qualidade da MOS (Souza et al., 2006; Rangel et al., 2007; Rangel e Silva, 2007; Macedo et al., 2008; Barreto, 2009).

Dentre os métodos químicos, o fracionamento do C, baseando-se na sua suscetibilidade à oxidação através do ácido sulfúrico, é bastante utilizado para verificar mudanças na qualidade da MOS e identificar em quais frações o C está acumulado no solo, pois demonstra o C leve ao recalcitrante (Blair, 2000; Chan et al., 2001; Chan et al., 2002; Rangel et al., 2008; Sousa et al., 2015).

Os métodos relacionados com a solubilidade da matéria orgânica em meio ácido ou alcalino (Kononova, 1966; Stevenson e Elliot, 1989) são ainda usados, mas é preciso usar outras técnicas mais avançadas como as técnicas espectroscópicas (infravermelho médio com transformada de Fourier e ressonância magnética) e purificação das frações da MOS, para entender o funcionamento do C no solo, além de sua composição (Souza et al., 2012).

Tais técnicas espectroscópicas demonstram as alterações causadas pelos sistemas agrícolas no solo, pois os grupos funcionais, como amino, carboxílico, cetona, hidroxíla, ligações C-C, C-H, podem sofrer influências que tendem diferir nos comprimentos de onda, nas técnicas espectroscópicas, refetindo as diferenças entre os manejos aplicados em áreas agrícolas

1.1 Hipótese do Trabalho

Os sistemas agrícolas utilizados permite demonstrar as alterações causadas de acordo com os teores de C e as frações da MOS. Métodos espectroscópicos comparam eficientemente os manejos adotados, em relação aos comprimentos de onda, e em função da qualidade do material orgânico.

1.2 Objetivo Geral do Trabalho

O objetivo deste tabalho foi avaliar a qualidade do carbono por meio das frações físicas e químicas da MOS sob diferentes manejos agrícolas em um Latossolo Vermelho distroférrico.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar os conteúdos de carbono nas frações físicas da matéria orgânica do solo e sua relação com o manejo aplicado.

Verificar os conteúdos de carbono nas frações químicas da matéria orgânica e sua relação com o manejo aplicado.

Avaliar com o uso da espectroscopia de infravermelho médio com transformada de fourier e ressonância magnética nuclear do H^1, diferenças nas estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos sob diferentes sistemas agrícolas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Sistemas Agrícolas de Manejo e de Culturas

Os principais fatores de manejo, que influenciam no conteúdo de carbono (C), são o preparo de solo e os sistemas de sucessão e de rotação de culturas utilizados (Langdale et al., 1992; Bayer e Mielniczuck, 1997).

A remoção da cobertura vegetal natural e a implantação de atividades agropecuárias provocam desequilíbrio no ecossistema, devido às ações que envolvem as diferentes formas de uso e manejo, uma vez que o manejo adotado influenciará os processos físicos, químicos e biológicos do solo (Canellas et al., 1999).

As modificações antrópicas podem ser de caráter positivo ou negativo, isto é, tanto podem provocar melhoria em certos atributos do solo, como também acelerar a degradação, como dependência, principalmente, da natureza do solo, da espécie vegetal, do manejo usado e do tempo de exploração agrícola (Rangel e Silva, 2007; Salton et al., 2008; Costa et al., 2008; Carneiro et al., 2009).

O tipo de cultivo altera as propriedades físicas do solo em relação ao solo não cultivado. As alterações são mais pronunciadas nos sistemas conservacionistas, as quais se manifestam positivamente, geralmente, na densidade; no volume, na distribuição e no tamanho dos poros; e na estabilidade dos agregados do solo, influenciando a infiltração da água, a erosão hídrica, no desenvolvimento das plantas e nos conteúdos de matéria orgânica deixados na superfície (Bertol et al., 2004).

Dentre os componentes que possuem relação com a matéria orgânica (MOS), os micro-organismos são um dos mais afetados pelo uso e manejo do solo, exercendo ação importante na agregação dos solos, pela liberação de exudatos. Práticas de cultivo aumentam a oxidação da MO pela quebra dos agregados do solo, expondo novas superfícies ao ataque de micro-organismos e ao tempo. Um dos principais mecanismos responsáveis pela preservação da MOS sob sistemas de cultivo conservacionista é a formação e a estabilização de macroagregados. Em contraste, sob cultivo convencional, a MOS é mineralizada em maior grau (Beare et al., 1994).

Os preparos que revolve o solo rompem os agregados na camada

preparada e aceleram a decomposição da matéria orgânica(Carpenedo e Mielniczuk, 1990). Estes sistemas de preparo aumentam o volume de poros (Bertol et al., 2001), a permeabilidade e o armazenamento de ar facilitando o crescimento das raízes das plantas nessa camada (Silva et al., 2014)) em relação à semeadura direta e ao campo nativo.

Manejos conservacionistas, tais como a semeadura direta com menor revolvimento mantem, parcial ou totalmente, os resíduos vegetais na superfície e aportam matéria orgânica, a qual é responsável pela manutenção e melhoria das propriedades do solo. Segundo Bayer e Mielniczuk (1997), a redução ou eliminação do revolvimento constitui pré-requisito para o aumento no conteúdo de MOS nas condições de clima subtropical do sul do Brasil.

Conjuntamente com a eliminação do revolvimento, é fundamental a utilização de sistemas de sucessão e de rotação de culturas com alto aporte de resíduos vegetais. Bayer (1996), após nove anos de utilização do sistema aveia+ervilhaca/milho+caupi em plantio direto, obteve incrementos de 11 t ha^{-1} de C e 1 t ha^{-1} de N na camada de 0-17,5 cm, comparativamente ao sistema aveia/milho em preparo com arado e grade.

O sistema de cultivo com rotação ou sucessão também altera as propriedades físicas do solo. Em Latossolo Vermelho-Escuro, Campos et al. (1995) observaram maior atividade microbiana e estabilidade dos agregados, enquanto Albuquerque et al. (1995) observaram maior volume de macroporos e menor densidade do solo, nos sistemas de rotação de culturas comparados às sucessões. A rotação ou a sucessão são fundamentais para a manutenção e recuperação do conteúdo da matéria orgânica e consequentemente, acúmulo de carbono, considerando sua influência na quantidade de resíduos culturais adicionados ao solo. Burle et al. (1997) obtiveram, no sul do Brasil, uma relação linear entre o aporte de resíduos vegetais, durante 11 anos, em diferentes sistemas de cultura, e o conteúdo de C do solo, no SPD

Estudos mostram que a adoção do sistema plantio direto (SPD) conduz a maiores quantidades de MOS, concomitantemente com a formação de agregados maiores (Pinheiro et al., 2004; Six et al., 2006), se comparado ao sistema plantio convencional (SPC) (Six e Jastrow, 2002; Ogle et al., 2003; Salton et al., 2008; Fabrizzi et al., 2009; Anders et al., 2010).

O tipo de cultivo no solo pode causar mudanças em sua agregação,

em relação com a MOS, isso tem sido evidenciada em diversas pesquisas (An et al., 2010; Anders et al., 2010; Fernandez et al., 2010; Huang et al., 2010).

No cultivo de gramíneas existe relação entre aumento da agregação e teores de C no solo. Por possuírem sistema radicular abundante e de rápido crescimento, elas são capazes de agrupar fisicamente as partículas de solo e, em conjunto com a liberação de exsudatos, estimular a cimentação das partículas, e acumular C (Bronick e Lal, 2005; Salton et al., 2008).

Entretanto, segundo Fernández et al. (2010), ainda não é claro qual classe de agregados é responsável pelo acúmulo de C e quais tipos de solos, camadas ou fatores nos manejos são decisivos nesse processo. Comparados à solos com argila do tipo 2:1, solos com argila do tipo 1:1 (solos de Cerrado) apresentam quantidade maior de macroagregados (> 2,00 mm), com menor correlação com a MOS (Six et al., 2004).

Isso se deve à formação de ligações eletrostáticas entre partículas primárias e secundárias do solo, principalmente óxidos, que atuam na formação e estabilização desses agregados (Muggler et al., 1999). Neste caso, agentes biológicos de agregação possuem papel secundário nesse processo. Apesar do manejo ter sido realizado em situações climáticas semelhantes, os solos 2:1 apresentam maior perda de C, denotando ser mais vulneráveis às mudanças de uso e manejo (Fabrizzi et al., 2009).

A conservação do C orgânico do solo, além de representar um fator decisivo para a sustentabilidade de sistemas de uso da terra em solos tropicais, também representa um caminho eficiente para a redução da emissão de CO_2, através da agricultura, e mesmo para absorver excessos atmosféricos antropogênicos deste gás (Lal, 2001). Existem evidências de que práticas conservacionistas, pastagens bem manejadas, florestas plantadas e sistemas agroflorestais, podem reduzir drasticamente as perdas de carbono, mantendo-se os níveis de MOS ou até mesmo aumentando-os (Barreto et al., 2006; Fontes, 2006).

2.2 Carbono (Matéria Orgânica do Solo)

A MOS apresenta-se como um sistema complexo de substâncias, cuja dinâmica é governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos

(Bernal et al., 2016). Conforme Carmargo et al. (1999) cerca de 10 a 15% da reserva total do carbono orgânico nos solos minerais são constituídos por macromoléculas (proteínas e aminoácidos, carboidratos simples e complexos, resinas, ligninas e outros), e 70 a 80% pelas substâncias húmicas (SH's) propriamente ditas. Guerra e Santos (1999) destacam que os ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina são as três frações principais do carbono total do solo, sendo a humina representada por cerca de 30 a 80%, representando a fração mais estável e que está ligada aos agregados.

Além das SH's, a MOS possui a fração física que compreende o carbono orgânico total (COT), o carbono orgânico particulado (COP) e o carbono orgânico ligado as frações argilo-minerais (COAM). Com o fracionamento físico da MOS é possível identificar conteúdos de C nos compartimentos do solo (Signor et al., 2014; Kunde et al., 2016). As modificações causadas pelos manejos, altera a proporção das quantidades de C nos compartimentos, fornecendo informações sobre a qualidade do sistema agrícola em questão (Santos et al., 2011).

O C é tido como um indicador ideal para avaliar a qualidade do solo, devido às relações em processos biológicos (liberação de exsudatos) e físico-químicos que ocorrem no solo (ligações entre cadeias carbonicas), relacionados diretamente com a presença do material orgânico (Karlen et al., 2003). Além disso, o carbono é eficiente no monitoramento de mudanças da qualidade do solo em relação ao tempo (Shukla et al., 2006).

A matéria orgânica e o carbono desempenham diversas funções no solo, estando ligados aos processos como a ciclagem e retenção de água e nutrientes, agregação e dinâmica da água, e a MOS ser fonte básica de energia para a atividade biológica e agregação (Roscoe et al., 2006).

Após a aproximação das partículas minerais, o carbono apresenta importante papel como um dos fatores determinantes da estabilização de agregados (Silva e Mielniczuck, 1997; Six et al., 2000). Os componentes orgânicos participam de ligações entre partículas individuais do solo, atuando como agentes físico-químicos das unidades estruturais pelas suas diversas características de superfície (Lima et al., 2003). Castro Filho et al. (1998) e Salton et al. (2008) indicaram correlação direta entre conteúdo de carbono e estabilidade de agregados, enquanto Picollo e Mbagwu (1990) e Bastos et al. (2005) enfatizaram que são as frações do carbono, ao invés do COT, as mais importantes para a estabilidade estrutural e que

são perdidas à medida que ocorrem alterações no perfil do solo.

A redução dos estoques de C orgânico ocorre em virtude não só da maior exposição das frações orgânicas aos micro-organismos decompositores, principalmente em sistemas de manejo convencionais, onde há constante revolvimento do solo, mas também do menor aporte de C e N nas áreas cultivadas, em relação a áreas de floresta (Tiessen et al., 1992; Parfitt et al., 1997), e da combinação entre alta temperatura e umidade em regiões tropicais (Castro Filho et al., 1991). Além da redução da quantidade de C orgânico, também podem ser verificadas alterações na sua qualidade, notadamente no grau de labilidade do C (Blair et al., 1995; Shang e Tiessen, 1997). O C pode acumular em frações lábeis ou estáveis da MOS, o que expressa diferenças na sua qualidade, e, portanto, na permanência do C no solo (Bayer et al., 2004).

2.3 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

A comprovação da MOS em aumentar a capacidade produtiva dos solos, em particular, tropicais, tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas visando melhor entendimento da sua dinâmica, especificadamente de suas frações estáveis, denominadas de substâncias húmicas (SH's). As SH's podem ser entendidas como produtos das transformações químicas e biológicas dos resíduos vegetais e animais, assim como da atividade dos micro-organismos do solo, e representam de 30% a 85% do húmus (Kononova, 1982). São consideradas o estágio final da evolução dos compostos de C no solo (Stevenson, 1994).

A figura 2.3.1 demonstra como originam-se as substâncias húmicas, ocorrendo através da degradação oxidativa e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal, advinda de alguns mecanismos de liberação destas substâncias (Stevenson, 1994; Fernandes, 2007). Na tabela 2.3.1, estão descritos os principais possíveis precursores das SH's. Estas substâncias são formadas principalmente por anéis aromáticos e alifáticos.

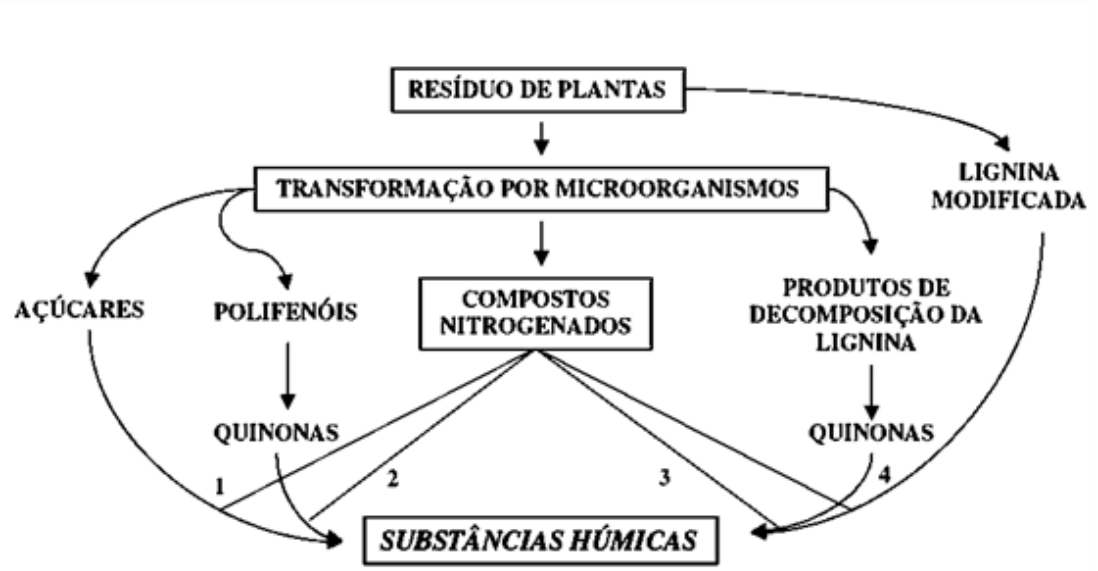


Figura 2.3.1 – Quatro possíveis mecanismos de formação das substâncias húmicas. Adaptado de Stevenson (1994) e Fernandes (2007).

Tabela 2.3.1 – Possíveis precursores dos anéis aromáticos e alifáticos que envolvem a formação das substâncias húmicas.

Precursores	Atuação/Observações
Melanoidina	Questionável, a reação entre o carboidrato e aminoácidos é muito pouco provável em solos.
Melaninas Microbianas	Possível, alguns micro-organismos comuns ao solo produzem melaninas da parede celular e pigmentos extracelulares.
Polifenóis de micro-organismos e plantas inferiores	Possíveis, fenóis microbianos, derivados de líquen orcinol, flavonoides de musgos etc., podem desempenhar papel nas reações de polimerização.
Polifenóis e lignina	Possível, estes tipos de moléculas estão distribuídos em todo mundo.
Algaenan (algas verdes)	Possível, micro-organismos fototróficos produzem as macromoléculas alifáticas com alto potencial de preservação.
Esporopolenina	Possível, estruturas de pólen são muito resistentes e podem acumular-se em solos.
Cutina/Suberina	Possível, plantas vasculares produzem quantidades substanciais de cutina e suberina que contém estruturas que são preservadas pela

	degradação microbiana
Poluentes	Possível, o solo é um depósito para aerossóis e partículas orgânicas em suspensão. Este último contém uma grande variedade de compostos aprisionados em uma matriz de carbono.

Fonte: Adaptado de Saiz-Jimenez (1996)

A elevada estabilidade das substâncias húmicas é atribuída às suas estruturas químicas complexas e às suas interações com minerais de argila e com cátions metálicos (Theng et al., 1989), expressando-se na formação dos agregados.

As substâncias húmicas, constituem aproximadamente 70 a 80% da MOS na maioria dos solos, são compostas pelas frações de ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina, determinadas com base na solubilidade em meio ácido ou alcalino (Steverson, 1994). Caracterizam-se por coloração escura e podem apresentar massa molecular elevado por rotas de condensação ou apresentar estrutura complexa pela associação de várias substâncias de menor massa molecular (Steverson, 1994). Grupos químicos amino, carboxílico, hidroxílico, carbonila, cetona, éter, éster e ligações C-C e C-H presentes nessas substâncias orgânicas são responsáveis por grande parte das absorções de amostras de solo em espectro (White e Roth, 1986).

Stevenson (1994) sugeriu que substâncias orgânicas, principalmente as húmicas, formam um filme sobre as partículas de solo, cimentando-as em agregados estáveis. Estudos apontam que a presença de macroagregados é, muitas vezes, associada com os conteúdos de MOS (Anders et al., 2010), os quais ainda protegem o solo contra a degradação e erosão pela água da chuva, sobretudo em zonas tropicais e subtropicais (Bayer et al., 2006; Noellemeyer et al., 2008).

Segundo Bastos et al. (2005), uma molécula com forte caráter hidrofóbico e hidrofílico, como o ácido húmico, é capaz de aumentar a agregação do solo sem sofrer a influência de outros compostos de maior ou menor grau de hidrofobicidade. Nesse sentido, a fração orgânica composta pelo carbono do solo tem papel fundamental na sustentabilidade dos sistemas agrícolas (Boddey et al., 2010). A MOS pode ser avaliada quantitativamente pelo seu estoque total ou nas diferentes frações em que se apresenta. A caracterização da MOS e do C através fracionamento físico e posterior determinação é menos agressiva à sua estrutura do

que os métodos químicos, constituindo uma ferramenta importante nos estudos das alterações de uso do solo (Christensen, 1992).

A separação da MOS, por meio da técnica do fracionamento físico granulométrico, tem-se mostrado promissora e de grande importância para a avaliação da sustentabilidade do solo, por possibilitar a sua separação em diferentes frações orgânicas (fração leve livre, fração leve intra-agregado e fração pesada), cada qual respondendo, de forma distinta, às práticas de manejo (Collins et al., 1997). Dessa forma, pode-se avaliar o efeito manejo do solo, isto é, se o sistema está favorecendo a degradação ou a recuperação e, ou manutenção da matéria orgânica e dos estoques de carbono.

Segundo Pinheiro et al. (2004), as variações do conteúdo das frações leve livre, intra-agregado e as SH's são resultantes das mudanças na quantidade e qualidade dos resíduos vegetais adicionados ao solo, da relação entre a entrada por superfície e subsuperfície destes resíduos e, principalmente, das diferentes formas de manejo adotadas. Assim sendo, a fração leve livre constitui o compartimento orgânico mais sensível à degradação do solo pelo cultivo, podendo ser considerada um indicador precoce do declínio da MOS (Freixo et al., 2002). Entretanto, a fração pesada das SH's, por ser mais estável às mudanças ocorridas pelo manejo, torna-se importante no acúmulo de carbono, podendo indicar a qualidade de todo sistema agrícola.

As SH's são classificadas em relação à sua solublidade em meio aquoso. Os ácidos húmicos (AH) compreendem as substâncias orgânicas solúveis em soluções alcalinas diluídas, mas precipitam quando acidificadas (pH ≤ 1). Os ácidos fúlvicos (AF) originados dos compostos orgânicos são solúveis em toda faixa de valores de pH. A humina é o termo utilizado para a fração insolúvel em ambas as condições: ácidas e básicas (Janos, 2003; Benites et al., 2005).

Essas separações em diferentes meios alcalis, tem o objetivo de determinar a qualidade estrutural das SH's. Segundo Ré Poppi e Talamoni (1992) e Rosa (1998), essas substâncias possuem características heterogêneas e complexas, e ainda não se sabe muito em relação às suas estruturas, uma vez que são modificadas pelo ambiente em que estão inseridas.

Há algumas teorias sobre as estruturas das SH's. Essas modificações pelo ambiente alteram as relações químicas. Alguns autores esboçaram as possíveis formações estruturais dos ácidos húmicos e fúlvicos

(Kononova, 1966; Schnitzer, 1978, Steelink, 1985; Schulten e Schnitzer, 1993; Giovanela, 2003). Sabe-se que as SH's são formadas por diferentes compostos, como aminoácidos, carboidratos, lipídios, anéis aromáticos, presença de quinona, fenóis, polifenóis, ácidos benzenocarboxílicos, ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos graxos e alcanos, que formam sua composição em diferentes configurações e combinações (Rosa, 1998; Fernandes, 2007). Ocorrem interações entre os compostos, que formam estruturas tridimensionais com características químicas distintas, sendo o nitrogênio um componente estrutural, além dos carboidratos e resíduos proteicos (Fernandes, 2007).

Abaixo, nas figuras 2.3.2 a 2.3.7 estão relatadas as possíveis estruturas dos AH e AF. Para chegar nestas estruturas, diversas técnicas foram utilizadas, como espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética, cromatografia liquida ou gasosa, eletroforese entre outras. As estruturas são um complexo esquelético de C, H, O e N, de acordo com as análises (Saiz-Jimenez, 1996)

Kononova (1966) cita que os ácidos húmicos possuem quantidades pequenas de COOH, já o OH fenólico, normalmente, aparece em concentrações maiores.

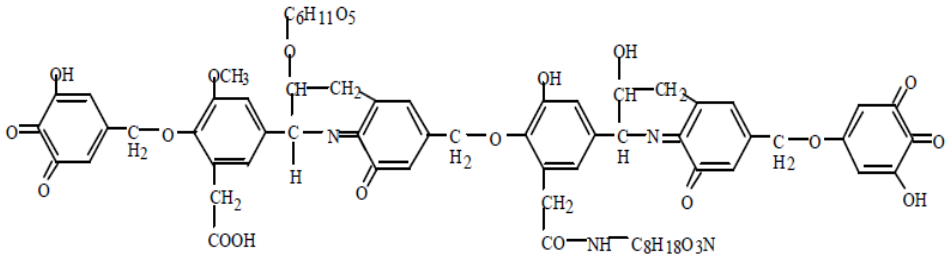


Figura 2.3.2 – Estrutura molecular de AH proposta por Kononova (1966), apresentando anéis aromáticos, nitrogênio estrutural e resíduos de carboidratos e aminoácidos.

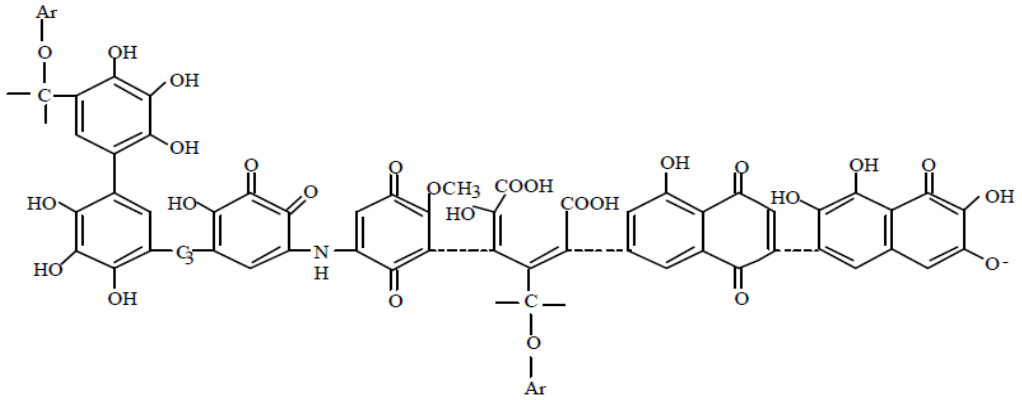


Figura 2.3.3 – Estrutura hipotética proposta por Flaig (1960) para AH.

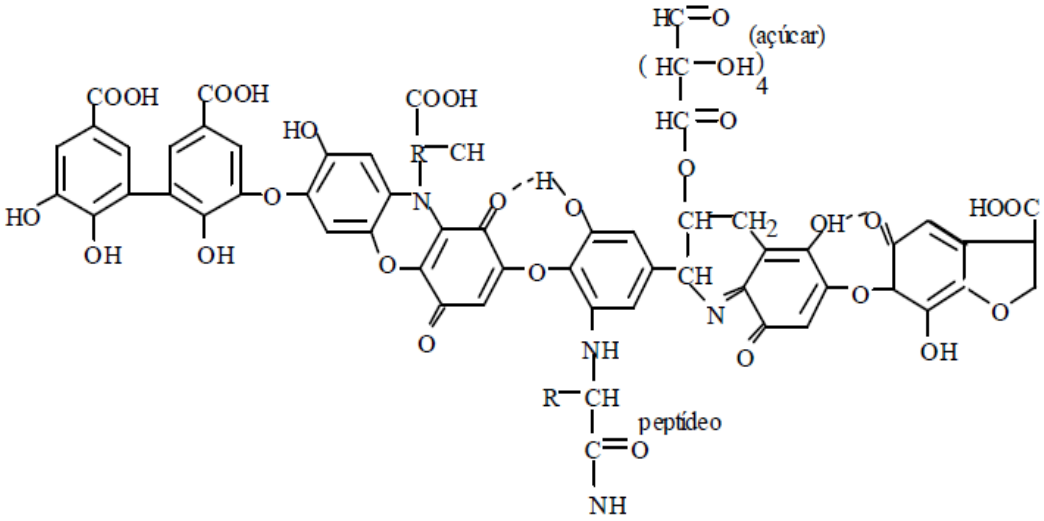


Figura 2.3.4 – Proposta de estrutura dos AH descrita por Stevenson (1982), com grupos OH, quinonas, carboxilas e anéis aromáticos.

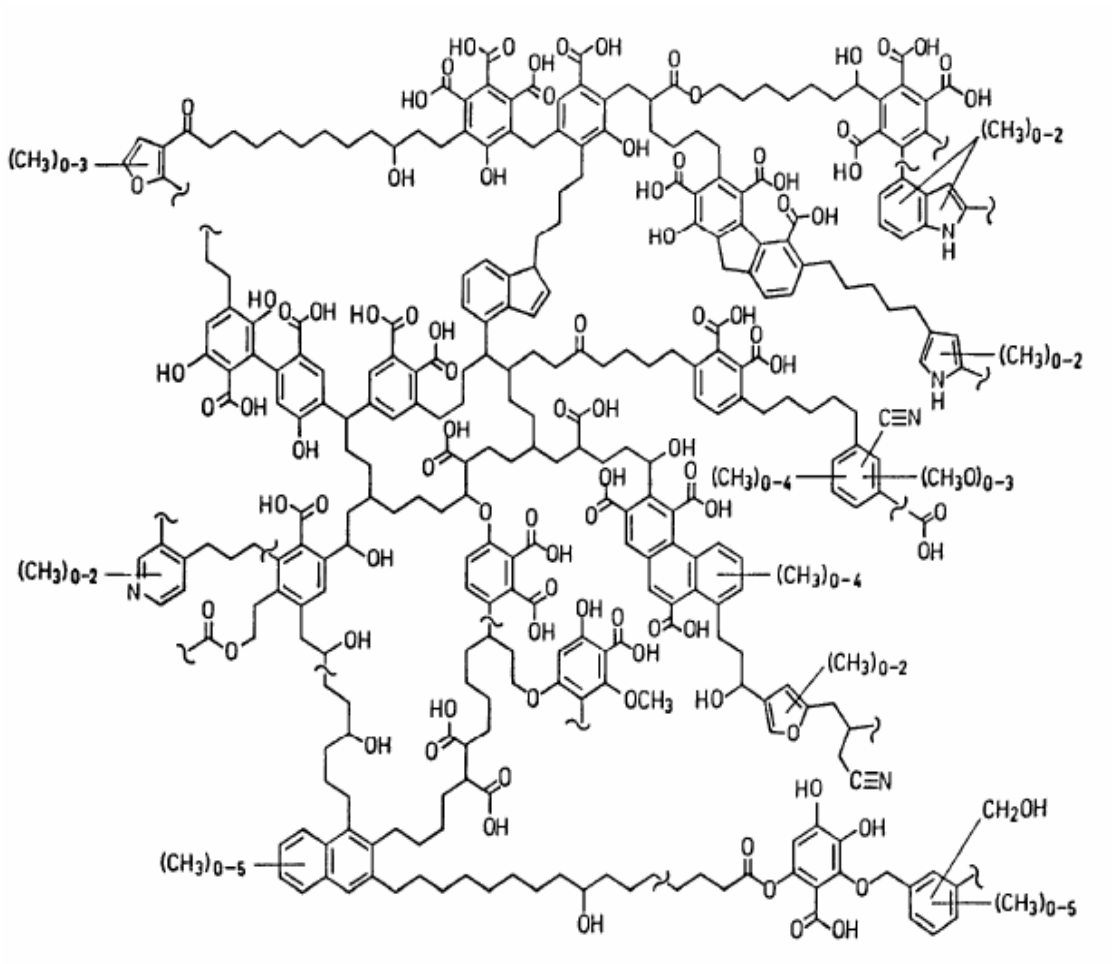


Figura 2.3.5 – Schulten e Schnitzer (1993) propuseram esta estrutura para AH.

Os AF são formados por grupos fenólicos ligados aos ácidos benzenocarboxílicos, através de pontes de hidrogênio, sendo substâncias com alta estabilidade (Schnitzer e Khan, 1972). As estruturas apresentadas possuem grande quantidade de grupos COOH.

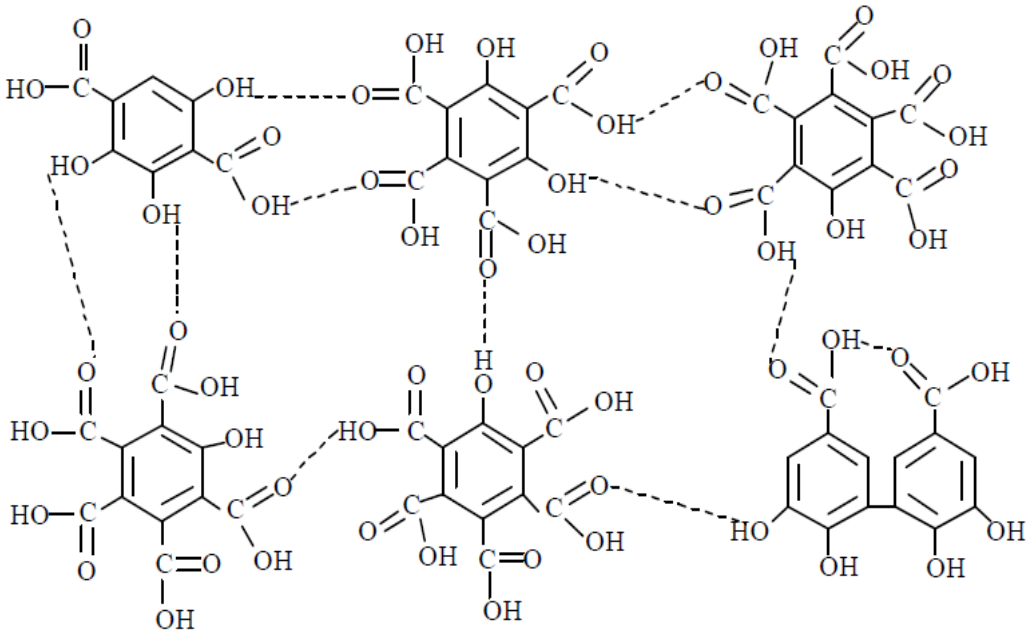


Figura 2.3.6 – Estrutura dos AF proposta por Schnitzer e Khan (1972).

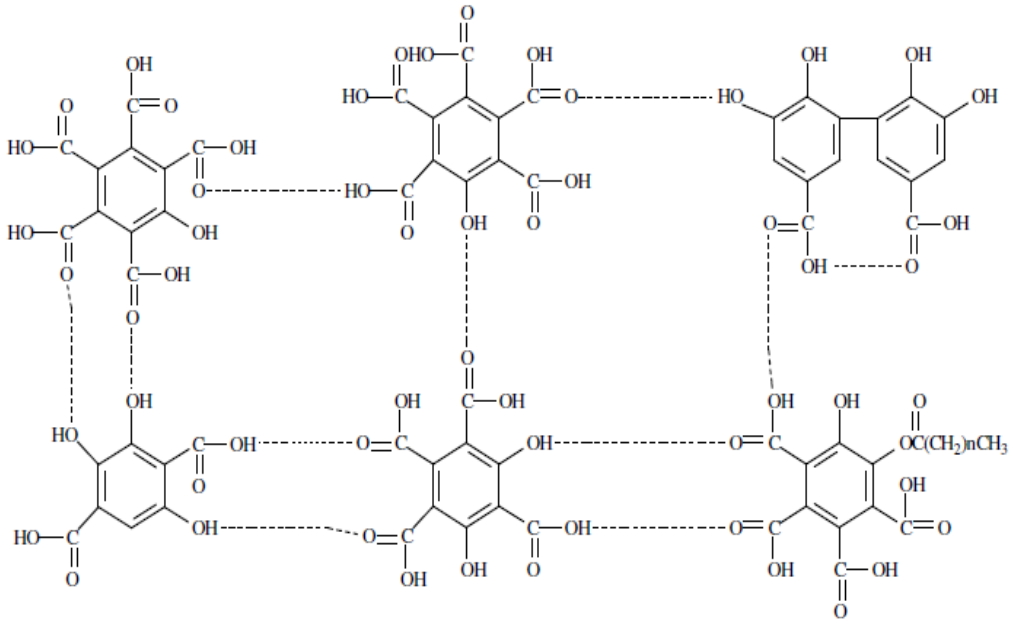


Figura 2.3.7 – Parcialidade da estrutura proposta por Schnitzer (1978) para AF.

Para a qualidade do solo, as SH's desempenham papel fundamental devido suas características. Há contribuição para diminuição e retenção de calor, promovendo melhor desenvolvimento de plantas. Barros et al. (1994) citam que as SH's possuem elevado poder de retenção de água, diminuindo o escoamento e a erosão. Dessa forma, também são grandes estabilizadoras dos agregados do solo, pois aumentam o poder de coesão das partículas, elevando o tamanho dos

agregados (Kordel et al., 1997; Angelico et al., 2014).

2.4 MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

Vários métodos espectroscópicos tem sido utilizado para determinação estrutural dos ácidos húmicos e fúlvicos. Dentre os métodos pode-se citar a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a ressonância magnética nuclear (RMN).

Segundo Stevenson (1994), a espectroscopia de FTIR reside no fato de, por meio dela, ser possível: obter informações sobre a natureza e a reatividade dos grupos funcionais presentes no material analisado; avaliar os efeitos provocados por modificações químicas, além de verificar as interações com o ambiente.

RMN é uma técnica que estima grupos orgânicos funcionais, como estruturas alifáticas, aromáticas, fenólicas e carboxílicas. A RMN tem demonstrado ser uma técnica promissora na caracterização da MO, e suas frações, como ácidos húmicos e fúlvicos (Fernandes, 2007).

3. ARTIGO 1: FRAÇÕES DO CARBONO AGREGADOS SOB DIFERENTES SISTEMAS AGRÍCOLAS

3.1 RESUMO

A qualidade do solo agrícola está envolvida com os conteúdos de carbono e suas diferentes frações. Estas frações podem refletir a dinâmica da matéria orgânica e sua labilidade perante as pertubações no solo. O objetivo do trabalho foi avaliar o comportamento do carbono do solo nas frações físicas e químicas, em agregados < e ≥ 2mm em diferentes sistemas agrícolas. O experimento foi conduzido na Embrapa, instalado em 1989, tendo quatro sistemas de manejo (plantio direto, plantio direto escarificado a cada três anos, arado de disco e grade pesada) com dois sistemas de produção (sucessão e rotação). As amostras de solo indeformadas foram coletadas em quatro profundidades 0,00-0,10; 0,10-0,20; 0,20-0,30 e 0,30-0,40m. Foram realizadas análises das frações da matéria orgânica (carbono orgânico total (COT), particulado (COP) e o associado as argilo-minerais (COAM); Ácidos fúlvicos (FAF); Ácidos húmicos (FAH); Relação AH/AF). Em agregados < 2 mm possui maior quantidade de C, seja na fração física, química ou nas frações de ácido húmico e fúlvico, porém ocorre perdas seletivas dos ácidos fúlvicos, devido a alta relação AH/AF (>1). A utilização de rotação de culturas, independente do manejo agrícola utilizado eleva os níveis de C (em torno 20%), mesmo em profundidades abaixo de 0,10 m. Portanto, o aumento e a conservação do C no solo está intimamente ligado ao sitema agrícola adotado (rotação e sucessão de culturas) e o tamanho de agregados < 2 mm. O manejo com revolvimento (grade pesada e arado de disco) aumentaram as perdas de C em todas as frações, mesmo utilizando rotação de culturas, comprovado pela fração AH/AF (2,94) em agregados <2 mm.

3.2 ABSTRACT

The quality of the agricultural soil is involved with the contents of carbon and its different fractions. These fractions may reflect the dynamics of organic matter and their lability to soil disturbances. The objective of this work was to evaluate the behavior of soil carbon in the physical and chemical fractions, in aggregates <and ≥ 2mm in different agricultural systems. The experiment was conducted at Embrapa, installed in 1989, with four management systems (no-till, no-till scarification every

three years, plow disc and heavy grating) with two production systems (succession and rotation). The undisturbed soil samples were collected in four depths 0.00-0.10; 0.10-0.20; 0.20-0.30 and 0.30-0.40m. Analyzes of organic matter fractions (total organic carbon (TOC), particulate matter (COP) and associated clay-minerals (COAM), Fulvic acids (FAF), Humic acids (FAH) and AH / AF ratio were performed. In aggregates <2 mm has a higher amount of C, either in the physical, chemical or fractional fractions of humic and fulvic acid, but there are selective losses of fulvic acids due to high AH / AF ratio (> 1). The use of crop rotation, regardless of the agricultural management used raises C levels (around 20%), even at depths below 0.10 m. Therefore, the increase and conservation of C in soil is closely linked to the adopted agricultural system (crop rotation and succession) and the size of aggregates <2 mm. Fraction handling (heavy grating and disk plowing) increased C losses in all fractions, even using crop rotation, as demonstrated by AH / AF fraction (2.94) in aggregates <2 mm.

3.3 INTRODUÇÃO

A degradação dos solos destaque se frente a suas formas de utilização e manejos que deterioram a estrutura, não só no meio rural, quanto no urbano. No meio rural, a principal perda se dá pela erosão, que arrasta todo o material presente nas camadas superficiais (0,00 – 0,20 m) (Tavares Filho, 2013). Além de partículas de solo, elementos químicos e matéria orgânica (MOS) são arrastados, diminuindo, assim, a sustentabilidade agrícola.

A qualidade agrícola está associada ao manejo utilizado. Esse manejo altera todo sistema à medida que avança a degradação. A utilização de técnicas agrícolas não conservacionistas, como arado de disco e grade pesada tende a aumentar o volume de solo arrastado (Alves, 2000). Entretanto, o uso de sistemas conservacionistas, caso do sistema de plantio direto, diminuem o risco de perdas de solo, água, minerais e MOS (Lima et al., 2003; Neto et al., 2009), uma vez que acumulam material orgânico na superfície (Centurion et al., 2004).

Esse material orgânico acumulado na superfície tem papel fundamental na proteção e na qualidade do solo (Sá et al., 2015). A qualidade está associada ao tipo de material e ao grau de decomposição (Tivet et al., 2013). Com a decomposição, ocorre o acúmulo de carbono (C), principalmente adsorvido nas partículas, demonstrando que o tipo de solo é um reservatório de C (Batista et al.,

2013). Essa MOS possui compartimentos que mantém e demonstram a qualidade do sistema agrícola.

Os compartimentos da MOS são divididos entre físicos e químicos. Os físicos são compreendidos entre as duas frações do carbono orgânico total (COT); o particulado (COP), sendo este quantificado através do material retido na peneira de 53µ após agitação (areia); argilo-minerais (COAM) é quantificado pela diferença entre COT e COP, e é o carbono que fica adsorvido nas partículas dos argilo-minerais (Roscoe e Machado, 2002; Rabbi et al., 2014).

A parte química da MOS diz respeito às frações solúveis e não solúveis em meio alcalino, chamadas de substâncias húmicas (SH's). Essas SH's possuem papel fundamental na qualidade do solo, principalmente na física e na química (Fernandes, 2007).

As SH's são divididas entre: - humina, parte que está fortemente adsorvida nos agregados do solo e de difícil extração (Wood, 1996; Janos, 2003); - fração de ácidos fúlvicos (AF) compostos com alta solubilidade devido à sua maior polaridade e menor tamanho molecular, responsáveis por mecanismos de transporte de cátions por meio de complexos organo-metálicos (Duchaufour, 1982; Montoneri et al., 2009); - fração de ácidos húmicos (AH) possui pouca solubilidade em condições de acidez, é responsável pela maior parte da CTC de origem orgânica (Benites et al., 2003).

Ambos compartimentos são bons indicadores do comportamento da MOS e podem demonstrar a labilidade do material, o grau de decomposição e a dinâmica no solo (Roscoe et al., 2006). Um papel importante da MOS é na estabilização dos agregados, uma vez que possui interação com as partículas, coedindo umas com as outras e assim mantendo estruturado o solo, além estar envolvida na compartimentalização do carbono (Shaker et al., 2012).

A liberação de compostos orgânicos, como lignina, suberina, cutina, proteínas e carboidratos, pode definir a formação dos agregados e principalmente onde se encontra e qual fração de carbono predomina.

Tem-se como hipótese deste trabalho, que os diferentes manejos aplicados ao solo interferem na qualidade, quantidade e dinâmica da MOS depositada de acordo com diferentes sistemas de produção (rotação e sucessão).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento do carbono do solo nos compartimentos físicos e químicos, em agregados maiores e menores que

2 mm, em diferentes sistemas agrícolas.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 ÁREA EXPERIMENTAL

O experimento foi instalado no verão de 1988/1989, na estação experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, no Centro Nacional de Pesquisa de Soja (Embrapa soja), localizada no município de Londrina - PR (23°11’ S, 51°11’ W). A área tem altitude média de 620 m; o clima na região é Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa), com precipitação média anual de 1.651 mm. Em janeiro, mês mais chuvoso, a precipitação média foi de 217 mm e, em agosto, mês mais seco, foi de 60 mm. O experimento foi instalado em um Latossolo Vermelho distroférrico com 767 g kg^{-1} de argila, 166,7 g kg^{-1} de silte e 66,3 g kg^{-1} de areia. Antes do experimento, a área foi cultivada por cerca de 40 anos com café (*Coffea arabica* L.). A área foi dividida em unidades experimentais de 7,5 m de largura por 30 m de comprimento (225 m^2), com quatro repetições por tratamento, distribuídas em parcelas inteiramente ao acaso, em esquema fatorial.

O estudo comparou os efeitos da preparação de quatro sistemas de manejo de solo: Plantio Direto contínuo (PD), onde a semeadura é realizada sob os resíduos da cultura anterior, abrindo apenas um sulco estreito na linha de semeadura; Plantio Direto Escarificado (PDE) com escarificação a cada 3 anos no inverno, com escarificador equipado com cinco hastes espaçadas com 0,35 m, trabalhando a uma profundidade média de 0,25 m, com o objetivo de romper camada superficial compacta, sem o uso de operações de nivelamento do solo; Arado de disco (AD), em que o solo é preparado todos anos antes das culturas de verão, com arado disco de 26 polegadas a uma profundidade média de 0,20 m, seguido por uma gradagem niveladora com discos de 24 polegadas, a uma profundidade de trabalho de 0,08 m; Grade pesada (GP), em que é realizado uma gradagem pesada equipada com discos de 24 polegadas, atuando a uma profundidade média de 0,15 m seguida de uma gradagem leve, com discos de 24 polegadas, a uma profundidade de trabalho de 0,08 m, que antecede as culturas de verão. Antes das culturas de inverno, para os sistemas AD e GP, é realizada uma gradagem com grade pesada, a aproximadamente, 0,15 m de profundidade, seguida de uma gradagem leve com discos de 24 polegadas, a uma profundidade de

trabalho de 0,08 m. Todos os sistemas de manejo de solo foram avaliados com rotação de culturas, e sucessão soja/trigo (Tabela 3.1). A última escarificação do solo no tratamento PDE ocorreu três anos antes da avaliação do solo.

A cada três anos, duas toneladas de calcário foram aplicadas na superfície do solo para que se atingisse uma saturação por bases de 60% e se ajustasse o pH em água em, aproximadamente, 5,5. Os fertilizantes foram aplicados simultaneamente 0,05 m abaixo das sementes, durante a semeadura.

Ao longo do experimento, uma média de 47 kg P ha^{-1} (superfosfato triplo) e 41,2 kg K ha^{-1} (cloreto de potássio) foi adicionada à cultura de soja, sem fertilização de nitrogênio, sendo as sementes inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum* e *B. elkanii* antes do plantio. Após de 10 anos com cultivo de soja, 20 g de Mo ha^{-1} (molibdato de sódio) e 2 g de Co ha^{-1} (cloreto de cobalto) foram adicionados ao solo a cada ano. Nos anos agrícolas de 1998/1999 e 2000/2001, não foram realizadas adubações na cultura da soja.

Para as culturas de milho e trigo, uma média de 19,2 e 16,4 kg N ha^{-1} (ureia), 51,5 e 57,5 kg P ha^{-1} (superfosfato triplo) e 47 e 32,3 kg de K ha^{-1} (cloreto de potássio) foi adicionada a cada ano, respectivamente. Nas culturas de cobertura, não foi adicionado nenhum fertilizante.

Desde o início do experimento, as parcelas cultivadas com trigo e as culturas de cobertura de inverno (tremoço branco ou aveia preta) foram semeadas no mês de abril. As culturas de verão, soja e milho foram semeadas em novembro.

Tabela 3.1: Distribuição anual das espécies vegetais de inverno e verão no sistema de rotação de culturas desde a implantação do experimento, na safra 1988/89, até a data da coleta.

Ciclo da rotação	Safra	Cultura	
		Inverno	Verão
1º	1988/1989	-	Soja
	1989/1990	Aveia preta	Soja
	1990/1991	Tremoço branco	Milho
	1991/1992	Trigo	Soja
	1992/1993	Trigo	Soja
2º	1993/1994	Nabo forrageiro	Milho
	1994/1995	Aveia preta	Soja

	1995/1996	Trigo	Soja
	1996/1997	Trigo	Soja
3º	1997/1998	Tremoço branco	Milho
	1998/1999	Aveia preta	Soja
	1999/2000	Trigo	Soja
	2000/2001	Trigo	Soja
4º	2001/2002	Tremoço branco	Milho
	2002/2003	Aveia preta	Soja
	2003/2004	Trigo	Soja
	2004/2005	Trigo	Soja
5º	2005/2006	Tremoço branco	Milho
	2006/2007	Aveia preta	Soja
	2007/2008	Trigo	Soja
	2008/2009	Trigo	Soja
6º	2009/2010	Tremoço branco	Milho
	2010/2011	Aveia preta	Soja
	2011/2012	Trigo	Soja
	2012/2013	Trigo	Soja

3.4.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Foram coletadas amostras de solo nas seguintes profundidades: 0,0 – 0,10; 0,10 – 0,20; 0,20 – 0,30 e 0,30 – 0,40 m.. Em seguida, as amostras foram secas ao ar e tamisadas em malha de 2 mm para a realização das análises químicas e teor de argila, de acordo com as metodologias descritas por Pavan et al. (1992) e Claessen (1997), respectivamente (tabela 3.2).

Foram determinados: acidez potencial (H+Al) por SMP; Ca; Mg e Al extraídos por KCl 1N e titulados por EDTA e NaOH; P e K por extração Melhich-1 e leituras em espectrofotômetro a 630 nm e no fotômetro de chama, respectivamente; e carbono com oxidação pelo $Cr_2O_7^{2-}$ e titulado com $FeSO_4$;

A granulometria foi determinada com 20 g de terra fina seca em estufa (TFSE) utilizando-se o método da pipeta com agitação lenta (180 rpm) por 16

horas e NaOH 1N como dispersante químico. Após a secagem, procedeu-se a pesagem e o seguinte cálculo: Argila (%) = ((Peso ou massa da argila x 500) – 2).

Tabela 3.2: Propriedades químicas e teor de argila do solo avaliado após 26 anos de experimento

Profundidade	Manejo	Argila	C	H+Al	pH	Ca	Al	Mg	P	K
0,00-0,10 m	GP	786,1	12,04	4,87	4,76	4,15	0,08	1,85	22,76	0,65
	AD	779,5	11,70	5,46	4,64	3,92	0,07	1,49	17,32	0,56
	PDE	742,2	12,06	5,58	4,73	4,11	0,10	1,85	37,91	0,74
	PD	710,4	16,62	4,22	5,26	5,36	0,01	2,56	38,53	0,94
0,10-0,20 m	GP	739,9	10,42	4,81	4,80	4,16	0,07	1,52	8,61	0,46
	AD	772,2	10,08	5,22	4,60	3,70	0,14	1,71	11,35	0,44
	PDE	765,6	10,20	6,27	4,53	3,34	0,16	1,33	4,93	0,37
	PD	748,9	11,35	4,67	4,73	4,06	0,08	1,99	5,22	0,51
0,20-0,30 m	GP	749,7	7,86	4,38	4,95	3,88	0,01	1,41	1,67	0,36
	AD	788,1	5,79	4,89	4,69	3,67	0,10	1,47	5,25	0,18
	PDE	767,4	6,70	5,10	4,76	3,23	0,07	1,36	1,67	0,23
	PD	766,5	5,66	4,72	4,84	3,31	0,05	1,92	2,15	0,30
0,30-0,40 m	GP	772,6	5,74	3,60	5,21	3,76	0,02	1,58	1,28	0,18
	AD	789,9	5,09	4,09	4,94	3,51	0,04	1,62	1,33	0,08
	PDE	791,7	5,29	5,11	4,75	3,07	0,06	1,15	1,31	0,14
	PD	777,2	5,00	4,10	4,95	3,36	0,05	1,17	1,28	0,15

Profundidade em m. pH determinado por $CaCl_2$; H+Al determinado por SMP; Ca, Mg e Al extraídos por KCl; P e K extraídos por Mehlich-1; C extraído por $K_2Cr_2O_2$; e Argila determinado pelo método de agitação lenta. H+Al; Ca; Mg; Al; K em Cmolc dm^{-3}; P em mg dm^{-3}; C em g kg^{-1}; Argila em g kg^{-1}.

3.4.3 Tamanho dos agregados

Os agregados foram tamisados em peneira com malha de abertura de 2 mm. Após tamisamento foram separados os agregados ≥ 2 mm e < 2 mm.

3.4.4 Determinação do Carbono orgânico total, particulado e associado as argila-minerais

Separadas as amostras pelo tamanho, retirou-se 0,5 g de solo de cada tratamento para analisar o carbono orgânico total (COT) através do método descrito por Walkley e Black (1932) e adaptações.O método consiste na adição de 10 ml de ácido sulfúrico e 10 ml de dicromato de potássio, após 30 minutos adicionou-se 50 ml de água destilada e 3 ml de ácido fosfórico. Titulou-se com sulfato ferroso e 0,5 ml de difinilamina como indicador da viragem de cor do roxo

para o verde.

Para o fracionamento físico da matéria orgânica, carbono orgânico particulado (COP), pesou-se 20 g de terra fina seca ao ar (TFSA), e adicionou-se 60 ml de hexametafosfato de sódio, na concentração de 5 g l^{-1}. Agitou-se o conteúdo por 15 horas; após agitação, a suspensão foi passada na peneira de 53µ com auxílio de jato de água. O material retido na peneira é denominado carbono orgânico particulado associado à fração areia (COP). Esse material foi seco em estufa a 40 °C e quantificado em relação à sua massa (Yommans e Bremner, 1988). A análise de carbono foi determinada de maneira análoga ao COT.

Da diferença entre COT e COP determinou-se carbono orgânico associado as frações silte e argila (COAM).

3.4.5 Determinação de ácidos húmicos e fúlvicos

Para extração e determinação dos ácidos húmicos (FAH) e ácidos fúlvicos (FAF) utilizou-se a metodologia descrita em Benites et al. (2003). Foram pesados 2 g de TFSA em tubos tipo falcon de 50 ml e adicionados 20 ml de hidróxido de sódio 0,1 mol l^{-1}; agitou-se por um minuto e deixou-se em repouso por 24 horas. Após o repouso, centrifugou-se a 5000 giros por 30 minutos. Recolheu-se o sobrenadante. Adicionou 20 ml do hidróxido de sódio a cada amostra e agitando-se até o desprendimento do precipitado, deixando em repouso por uma hora. O material foi centrifugado, e o sobrenadante foi separado do precipitado.

Os sobrenadantes foram então misturados e o pH que era alcalino (13,0) foi ajustado para 1,0 através do pHmetro digital com adição de ácido sulfúrico 20%. Após o ajuste deixou decantar o material por 18 horas. O precipitado então foi filtrado sob vácuo. O filtrado teve seu volume aferido em 50 ml com água destilada (fração de ácidos fúlvicos AF). O que ficou retido no filtro (fração de ácidos húmicos AH) foi lavado com hidróxido de sódio 0,1 mol l^{-1} e seu volume aferido da mesma forma que os AF. Após a extração, foi transferida uma alíquota de 5 ml da solução de AF ou AH para tubos de digestão, adicionou-se 1 ml de dicromato de potássio 0,042 mol l^{-1} e 5 ml de ácido sulfúrico concentrado a cada amostra e em quatro tubos contendo 5 ml de água destilada. Os tubos com as amostras e dois brancos foram levados para o bloco digestor e permaneceram por 30 minutos a 150 °C. Os conteúdos foram transferidos para erlenmeyer, e foram adicionadas 3 gotas de ferroin e titulou-se com sulfato ferroso amoniacal 0,0125 mol l^{-1}. O teor de carbono

foi calculado conforme a equação:

$$mg\ C_{A.húmico\ ou\ fúlvico}\ g^{-1}\ solo = (V_{baq} - V_{am}) \times N_{SFAcorr} \times \frac{12}{4} \times \frac{50}{alíquota\ (ml)} \times \frac{1}{peso\ da\ amostra\ g}$$

Onde: V_{baq}: volume (ml) de sulfato ferroso amoniacal (SFA) consumido na titulação do branco; V_{am}: volume (ml) de SFA consumido na titulação da amostra; $N_{SFAcorr}$: normalidade corrigida pela equação:

$$N_{SFAcorr} = \frac{Volume\ de\ dicromato\ \times Normalidade\ do\ dicromato}{Volume\ de\ SFA\ consumido\ na\ titulação\ do\ branco\ sem\ aquecer}$$

Foram obtidas após a extração as relações AH/AF, que demonstram a mobilidade do carbono no solo, ou seja, perda da fração mais solúvel.

3.4.6 Análise estatística

Os dados foram submetidos ao teste de normalidade de resíduos de Shapiro-Wilk e homogeneidade de variância de Bartlett. Foi utilizado método não paramétrico de Kruskal-Wallis a nível de significância a 5%.

3.5 Resultados e Discussão

3.5.1 Manejos agrícolas e tamanho de agregados

Observou-se que o PD apresentou os maiores teores de carbono para todas as grandezas estudadas (COT; COP; COAM; FAH e FAF) (tabela 3.3). Em sistemas com revolvimento (PDE, AD GP), foi observado teores de C elevados em agregados ≥ 2 mm. Agregados maiores são formados por partículas de diferentes tamanhos, essa formação está ligada pelo material orgânico advindo do depósito de restos vegetais, hifas de fungos e raízes e polissacarídeos, promovendo ligações entre argila-minerais-húmus. Fontana et al. (2010) encontraram valores de COT superiores em agregados ≥ 2 mm, em Latossolos e Argissolos com diferentes coberturas vegetais, pasto, cana-de-açúcar e floresta secundária.

Em relação aos agregados < 2 mm, o PD apresentou os maiores conteúdos de COT com diferença estatística nas profundidades 0,00 – 0,10 e 0,30 – 0,40 m. Os valores de COT variaram entre 18,99 g kg^{-1} para o PD (0,00 – 0,10 m) e 5,64 g kg^{-1} em GP (0,30 – 0,40 m). Os resultados indicam que o PD é capaz de incorporar mais C ao solo do que plantios utilizando AD e GP, na superfície e subsuperfície, devido ao manejo não diminuir o material orgânico e favorecer a degradação dos mesmos. Este mesmo efeito foi relatado em Costa Júnior et al.

(2012). e Pinheiro et al (2004) que também mostraram que o plantio direto, em um Latossolo Vermelho argiloso, obteve conteúdos de C superiores em relação ao plantio convencional.

Esses resultados indicam a relação com o nível de degradação e estruturação do solo. Conserva-se mais carbono em agregados menores devido a sua menor exposição as intempéries, como ambiente e micro-organismos que decompõe a MOS e a proteção física entre e intra-agregados, quando não há destruição da estrutura (An et al., 2010).

Tabela 3.3: Valores médios de carbono orgânico total (COT); particulado (COP); associado a argila e silte (COAM); frações dos ácidos húmicos (FAH); frações dos ácidos fúlvicos (FAF), relação AH/AF, em quatro profundidades diferentes sobre plantio direto (PD); plantio direto escarificado (PDE) a cada três anos; arado de disco (AD) e grade pesada (GP) em agregados maiores e menores que 2 mm.

0,00 – 0,10 m							
Manejo		COT	COP	COAM	FAH	FAF	AH/AF
PD	≥2	18,47 ab	3,30 a	15,02 ab	8,47 bcd	7,07 abc	1,19
PD	<2	18,99 a	3,45 a	15,53 a	11,03 a	8,12 a	1,35
PDE	≥2	16,59 bc	3,08 ab	13,58 bc	6,84 d	7,31 abc	0,93
PDE	<2	16,65 bc	3,00 ab	13,65 bc	10,59 ab	7,80 ab	1,35
AD	≥2	15,71 c	2,71 ab	13,11 bc	7,72 cd	5,74 c	1,34
AD	<2	15,09 c	2,60 ab	12,49 c	10,94 a	6,47 abc	1,69
GP	≥2	16,20 bc	2,90 ab	13,74 bc	7,81 cd	6,92 abc	1,12
GP	<2	14,61 c	2,45 b	12,49 c	9,72 abc	5,96 bc	1,63
0,10 – 0,20 m							
PD	≥2	13,99 a	1,58 a	12,77 a	6,17 b	5,40 ab	1,14
PD	<2	14,41 a	1,21 b	13,19 a	9,89 a	6,26 ab	1,57
PDE	≥2	13,61 a	1,53 ab	12,35 a	5,99 b	7,07 a	0,84
PDE	<2	13,26 a	1,25 b	12,01 a	9,90 a	6,31 ab	1,56
AD	≥2	14,05 a	1,91 a	12,32 a	6,82 b	6,53 ab	1,04
AD	<2	13,92 a	1,73 ab	12,19 a	10,15 a	5,59 ab	1,81
GP	≥2	13,92 a	2,13 a	12,18 a	6,32 b	5,49 ab	1,15
GP	<2	13,83 a	1,74 a	12,08 a	9,26 a	4,62 b	2,00
0,20 – 0,30 m							
PD	≥2	10,90 a	0,84 bcd	11,01 a	4,42 d	5,57 a	0,79
PD	<2	11,49 a	0,48 d	10,42 ab	9,35 ab	6,53 a	1,43
PDE	≥2	9,76 a	1,00 ab	9,16 ab	6,79 bc	5,57 a	1,21
PDE	<2	10,32 a	0,59 cd	9,72 ab	9,45 a	6,14 a	1.53
AD	≥2	11,46 a	1,27 a	10,43 ab	7,25 ab	5,89 a	1,23
AD	<2	11,20 a	1,02 ab	10,17 ab	9,13 ab	5,39 a	1,69
GP	≥2	9,57 a	1,26 a	8,68 b	5,65 cd	5,44 a	1,03
GP	<2	9,64 a	0,88 abc	8,75 ab	8,32 ab	4,41 a	1,88
0,30 – 0,40 m							
PD	≥2	8,76 ab	0,98 a	8,20 a	7,15 ab	6,14 a	1,16
PD	<2	9,74 a	0,56 bc	9,17 a	8,52 a	4,96 ab	1,71
PDE	≥2	6,03 c	0,63 bc	5,62 b	6,27 ab	4,62 ab	1,35
PDE	<2	6,23 c	0,41 c	5,81 b	8,34 a	4,49 ab	1,85

AD	≥2	6,39 c	0,84 ab	5,76 b	5,40 b	6,38 a	0,84
AD	<2	6,72bc	0,63 bc	6,09 b	8,10 a	4,49 ab	1,80
GP	≥2	5,71 c	0,70 bc	5,32 b	6,63 ab	3,62 bc	1,83
GP	<2	5,64 c	0,38 c	5,25 b	8,42 a	2,86 c	2,94

Valores seguido por letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Kruskal-Wallis ($p<0,05$) (não paramétrico). COT; COP e COAM em g de C kg^{-1} de solo. FAH e FAF em mg de C g^{-1} de solo.

Dessa forma, os agregados < 2 mm, foram a classe que protegeu o C contra a decomposição e assim acumulá-lo, e dessa forma contribuir para fromação das classes maiores e manter estável esse elemento ao solo. Anders et al. (2010) cita que que a MOS ficou protegida em relação a decomposição e através dos minerais foi adsorvida, e seu papel é fundamental para formação dos agregados ≥ e < 2 mm. Os agentes orgânicos formadores e estabilizadores dos agregados, como hifas de fundo, raízes e os óxidos de Fe e Al são os constituintes importantes na formação dos macroagregados (Tisdall e Oades, 1982).

O COP apresentou diferença estatística entre todas as profundidades. A partir do momento que houve desagregação das estruturas do solo, nas profundidades abaixo de 0,10 m, o AD e GP apresentaram os maiores conteúdos, principalmente nos agregados ≥ 2 mm, chegando a 2,13 g kg^{-1}. Na profundidade de 0,00 – 0,10 m o PD apresentou os maiores valores, devido ao não revolvimento, o COP se manteve nesta camada superficial e assim mantendo agregação das partículas. Costa et al. (2004) observaram conteúdos maiores de COP nas profundidades abaixo de 0,10 m em plantios convencionais em relação ao plantio direto, na região de Guarapuava-PR, sob Latossolo Vermelho.

Os conteúdos elevados de COP em manejos não conservacionistas, é dado pela ruptura dos agregados e assim a liberação das partículas de areia que possivelmente estavam unidas juntamente com a MOS, e da fração mais lábil e sensível a decomposição.

O aporte de resíduos no solo colaborou para manter os conteúdos de COAM elevados em PD < 2 mm. Os valores de COAM demonstraram o mesmo comportamento de COT e COP, com conteúdos de C maiores em PD (15,53 g kg^{-1}) e menores em GP (5,25 g kg^{-1}). Isso se deu por estar associado às partículas menores que 0,053 mm (silte e argila) e como consequência menos exposição ao ataque dos micro-organismos, devido a sua proteção no interior dos agregados (Loss et al., 2014).

As frações lábeis e estáveis da MOS sob diferentes sistemas de manejo, possui correlação negativa entre COP e COAM, mostrando que os processos de formação são divergentes (Figueiredo et al., 2010). Ou seja, para que ocorra associação e elevação dos teores de COAM no silte e na argila é necessário maior decomposição do carbono lábil.

Os conteúdos de FAH apresentaram valores superiores para os agregados < 2 mm em relação ao tamanho ≥ 2 mm em todos os tratamentos, os conteúdos ficaram próximos entre si em PD, AD e GP (tabela 3.3) mas diferindo estatisticamente, com destaque para o AD na profundidade de 0,10 – 0,20 m com 10,15 mg g^{-1} de C. Bastos et al. (2005) trabalhando com diversos compostos orgânicos (amido, ácido esteárico e ácido húmico), períodos de incubação (40, 60 e 180 dias) e agregação, observaram que os ácidos húmicos foram superiores e que estavam ligados aos agregados < 2 mm, sob um Latossolo Vermelho-Amarelo.

Esse comportamento pode estar ligado a sua composição. As FAH e FAF são moléculas oriundas de diversos materiais que ajudam na estruturação das partículas do solo (Melo et al., 2016) os resíduos deixado na superfície ou incorporados ao longo dos 26 anos de cultivo colaboraram para manter elevado os teores de C para as FAH e FAF, em ambos manejos agrícolas, principalmente em PD e PDE a cada três anos.

AS SH's são formadas por diferentes moléculas de ácidos graxos, longas cadeias alifáticas de hidrocarbonetos, ésteres e compostos similares à suberina, assim na formação dos agregados ocorre características hidrofóbicas e interações através pontes de H^+ (Wershaw, 1993). Essa hidrofobicidade ocorre no interior do agregado, e a parte hidrofílica voltada para a superfície, essa solubilidade aquosa externa pode responder o teor de C baixos em agregados ≥ 2 mm (Canellas et al., 2005), interagindo assim com o ambiente e os manejos em si.

Quando observa-se a FAF tem se o mesmo comportamento de COT, onde os maiores valores apresentam-se em agregados < 2 mm, exceto para AD nas profundidades entre 0,10 a 0,40 m e a GP em todas as profundidades, nos agregados ≥ 2 mm, variando de 6,92 a 3,62 mg g^{-1} de C. Passos et al. (2007) trabalhando em um Latossolo Vermelho de textura argilosa, em Sete Lagoas-MG, após um ano de implantação do PD com a cultura da soja e antes cultivado com milho em plantio convencional por 30 anos, encontraram valores semelhantes de C para AH e AF em agregados < 2 mm. A proteção física e química das frações é

fundamental para que essas formas de C fiquem estabilizadas no solo em agregados menores, principalmente quando há resíduos com menor grau de decomposição.

A relação AH/AF indica a mobilidade do carbono no solo. Solos com maiores relações indicam que há perda seletiva da FAF por ser mais solúvel, desta forma, os agregados < 2 mm tem maior perda de FAF do que os ≥ 2 mm, por estarem mais mineralizados. Valores inferiores a 1 indicam que não houve evolução da matéria orgânica para humus, por motivos edáficos ou de manejo (Canellas et al., 2000) Este comportamento foi observado em todas as profundidades. As maiores relações estão nos manejos com GP e AD. Nestes manejos a incorporação dos resíduos ajudaram a ter maiores relações nas profundidades, mas não necessariamente os maiores conteúdos nestas frações.

O PD e PDE, devido aos resíduos no solo, a relação é baixa, se mantendo praticamente estável ao longo das profundidades, com 0,79 a 1,19 em agregados ≥ 2 mm em PD. Estes resíduos e o baixo revolvimento do solo, as frações permanecem mais estáveis, principalmente FAF, por ser a fração mais solúvel. (Cunha et al 2007)

3.5.2 MANEJOS AGRÍCOLAS E SISTEMAS AGRÍCOLAS

Pode-se observar que PD-R apresentou os maiores conteúdos de COT, exceto na profundidade de 0,00 – 0,10m onde o PD-S sobressaiu com 19,35 g kg^{-1} e em 0,20 – 0,30 m o AD-S obteve 12,98 g kg^{-1}, mas não diferindo estatisticamente do PD-R (tabela 3.4). Ao diversificar diferentes tipos de culturas no manejo agrícola, ocorre influência direta nos conteúdos de COT, apresentando maior volume de material orgânico ao solo e como consequência atividade microbiana intensa e aumento das taxas de COT (Calonego e Rosolem, 2008). O COT representa um conjunto de frações, substâncias e materiais orgânicos, que regem a dinâmica da matéria orgânica, desta forma, sistemas agrícolas influenciam na disponibilidade e nas interações que o C possui com os minerais e os elementos químicos do solo (Roscoe et al., 2006) por isso maiores quantidade de C são encontrados em manejos sem revolvimento com sucessão e rotação de culturas.

Tabela 3.4: Valores médios de carbono orgânico total (COT); particulado (COP); associado a argila e silte (COAM); frações dos ácidos húmicos (FAH); frações dos ácidos fúlvicos (FAF), e relação AH/AF, em quatro profundidades diferentes sob plantio direto (PD); plantio direto escarificado (PDE); arado de disco (AD) e grade pesada (GP) com rotação (R) e sucessão (S) de cultura.

Manejo		COT	COP	COAM	FAH	FAF	AH/AF
0,00 – 0,10 m							
PD	R	18,11 ab	2,75 bc	15,46 a	9,17 a	8,18 a	1,12
PD	S	19,35 a	3,99 a	15,09 ab	10,33 a	7,01ab	1,47
PDE	R	16,59 bc	3,42 ab	13,26 bc	8,96 a	7,28 ab	1,23
PDE	S	16,65 bc	2,66 bc	13,97 abc	8,47 a	7,84 ab	1,08
AD	R	15,16 c	2,38 c	13,00 bc	9,97 a	5,85 b	1,70
AD	S	15,64 c	2,93 bc	12,59 c	8,69 a	6,37 ab	1,36
GP	R	16,39 bc	2,66 bc	13,85 abc	8,18 a	6,71 ab	1,21
GP	S	14,41 c	2,75 bc	12,04 c	9,35 a	6,17 ab	1,51
0,10 – 0,20 m							
PD	R	14,64 a	1,50 ab	13,35 a	7,83 a	5,51 ab	1,41
PD	S	13,76 a	1,29 b	12,61 a	8,23 a	6,15 ab	1,33
PDE	R	13,30 a	1,32 b	12,18 a	7,59 a	6,87 a	1,10
PDE	S	13,57 a	1,46 ab	12,08 a	8,29 a	6,51 ab	1,27
AD	R	13,66 a	1,69 ab	12,13 a	8,97 a	5,44 ab	1,64
AD	S	14,31 a	1,96 a	12,38 a	7,99 a	6,68 ab	1,19
GP	R	14,05 a	2,07 a	12,04 a	8,03 a	5,41 ab	1,48
GP	S	13,70 a	1,80 ab	12,22 a	7,55 a	4,70 b	1,60
0,20 – 0,30 m							
PD	R	12,11 ab	0,95 abc	11,42 ab	6,46 a	5,16 ab	1,25
PD	S	10,29 bc	0,37 d	10,00 ab	7,31 a	6,93 a	1,05
PDE	R	9,31 c	0,76 cd	8,80 c	7,82 a	6,21 a	1,25
PDE	S	10,77 bc	0,83 bc	10,08 abc	8,41 a	5,49 ab	1,53
AD	R	9,67 c	1,07 abc	8,67 c	8,00 a	6,35 a	1,25
AD	S	12,98 a	1,23 ab	11,92 a	8,37 a	4,93 ab	1,69
GP	R	10,45 bc	1,38 a	9,22 bc	6,85 a	5,49 ab	1,24
GP	S	8,76 c	0,77 cd	8,21 c	7,12 a	4,36 b	1,63
0,30 – 0,40 m							
PD	R	10,81 a	0,86 a	10,18 a	8,09 a	5,46 a	1,48
PD	S	7,69 b	0,67 ab	7,19 b	7,57 a	5,63 a	1,34
PDE	R	5,68 cd	0,58 ab	5,25 cd	7,34 a	4,72 ab	1,55
PDE	S	6,59 bcd	0,46 b	6,18 bcd	7,28 a	4,39 ab	1,65
AD	R	6,03 cd	0,73 ab	5,36 cd	7,04 a	5,88 a	1,19
AD	S	7,07 bc	0,74 ab	6,48 bc	6,46 a	4,99 ab	1,29
GP	R	6,07 cd	0,54 ab	5,67 bcd	7,28 a	3,62 bc	2,01
GP	S	5,29 d	0,55 ab	4,91 d	7,77 a	2,86 c	2,71

Valores seguido por letras iguais na coluna não diferem entre si pelo teste de Kruskal-Wallis ($p<0,05$) (não paramétrico). COT; COP e COAM em g de C kg^{-1} de solo. FAH e FAF em mg de C g^{-1} de solo.

Por ser um manejo sem revolvimento, pode-se observar elevado teor de COP no PD-S (3,99 g kg^{-1}) na profundidade de 0,00 – 0,10 m, e a medida que se

aprofunda no perfil esse teor diminui, chegando a 0,67 g kg^{-1} em 0,30 – 0,40 m. Um comportamento diferente foi observado no AD e GP, em R e S, onde os conteúdos foram menores na profundidade 0,00 – 0,10 m e maiores nas camadas abaixo do perfil (tabela 3.4), o efeito do revolvimento interagindo com a diminuição dos teores de C. Trabalhando em áreas de cultivo de eucalipto, sistema agrosilvipastoril com plantio direto e campo nativo, Santos et al. (2011) encontraram valores semelhantes de COP, principalmente nas áreas onde o cultivo é menos intenso, caso do eucalipto e campo nativo.

Espera-se este comportamento, com altos teores de COP, devido a quebra das estruturas do solo, e como consequência a iluviação do COP em manejos com revolvimento (Kunde et al 2016)

O PD-R sobressaiu em relação ao teor de COAM, sobre os tratamentos avaliados, exceto em 0,20 – 0,30 m, onde o AD-S atingiu o teor de 11,92 g kg^{-1} contra 11,42 g kg^{-1} do PD-R mas não houve diferença estatística entre eles. Huang et al., (2010) trabalhando em áreas com plantio direto e convencional, em milho, verificaram valores próximos aos encontrados neste trabalho. Grande parte do COT está associado ao COAM, essa associação é por meio dos minerais, principalmente argila, assim solos com alto teor, caso deste experimento, possui poder de conservar e estabilizar a MOS (Carmo et al., 2012; Kunde et al., 2016).

Ao longo dos 26 anos de instalação do experimento os conteúdos de C de COAM foram modificados, principalmente nos agregados ≥ 2 mm, e os diferentes tipo de culturas influenciaram tais conteúdos, uma vez que a curto prazo não se observa muitas diferenças entre os manejos aplicados. Loss et al., (2011) menciona que a utilização braquiária, por exemplo, juntamente com os óxidos de Fe e Al da fração argila, pode ocasionar melhores condições para formação de microagregados, e desta forma maiores teores de COAM.

As FAH não diferiram entre os tratamentos. Quantidades maiores de C desta fração podem ser observados com a utilização da rotação de culturas, na profundidade de 0,30 – 0,40 m, exceto no manejo GP. Grande parte dos maiores conteúdos de C dos AH foram encontrados com a utilização de sucessão de culturas, caso do PD-S com 10,33 mg de C g^{-1} de solo, em superfície.

A FAF, na profundidade 0,00 – 0,10 m o PD-R obteve 8,18 mg de C g^{-1} de solo, superior 28% ao AD-R (5,85 mg g^{-1}), demonstrando que a rotação de culturas na superfície é fundamental para conservação do C mais lábil. As diferentes

culturas inseridas nos sistemas agrícolas foram capazes de elevar os conteúdos de C nas diferentes frações.

A formação das SH's está atrelada as atividades de micro-organismos (Machado e Gerzabeck, 1993), e como resultado final do processo microbiano, ao longo do tempo, a humificação (Gazolla et al., 2015), principalmente na camada superficial, onde a atividade é maior e pode-se observar o maior aporte de C das frações. Em relação aos manejos sem e com revolvimento, Loss et al, (2016) encontraram valores de FAH e FAF menores, o que poderia ser explicado pelo menor volume de plantas utilizadas no sistema.

Pode-se observar que a rotação e a sucessão de culturas foram fundamentais para os altos teores de FAH e FAF, e também dado ao bom manejo adotado na área, e levando em consideração o tempo de acúmulo de C no solo ao longo do tempo de implantação dos sistemas. Percebe-se que o PD e o aporte de resíduos orgânicos, seja por rotação ou sucessão de culturas, na superfície do solo, promove a decomposição lenta e assim melhor estabilização da MOS com o tempo.

A relação AH/AF demonstrou que no PD e PDE houve menor perda de FAF (tabela 3.4). O AD, sendo menos impactante na ruptura das estruturas, também conseguiu manter a relação AH/AF menor do que GP (tabela 3.4). Na profundidade 0,30 – 0,40 m a GP-S obteve a maior variabilidade (2,71), demonstrando o efeito do implemento em profundidade, nas perdas das frações de AH e AF ao longo dos anos. Esta relação AH/AF está atribuída a qualidade do material orgânico depositado na superfície do solo e do manejo aplicado na área. Valores próximo a 1 apresentam estas qualidade, alguns autores (Ebeling et al., 2004; Cunha et al., 2007; Giácomo et al., 2008) encontraram variabilidade desta relação em diferentes manejos aplicados, demonstrando que todo o sistema agrícola adotado influencia na dinâmica da matéria orgânica.

3.6 Conclusões

Os agregados < 2 mm resultaram nos maiores teores de C em COT, COP, COAM, FAH e FAF, principalmente nas camadas mais profundas. Tanto o PD, o PDE a cada três anos mantiveram o carbono no solo, devido seu aporte de material orgânico.

Com a utilização de rotação e sucessão de culturas houve aumento dos teores de C nas frações químicas e físicas da MOS. ao utilização do PD tem-se

maior estabilização das frações da matéria orgânica e os teores de C, demonstrado nas relações AH/AF onde os valores aproximaram de 1.

4. ARTIGO 2: CARACTERIZAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS E FÚLVICOS EM AGREGADOS DE DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO.

4.1 RESUMO

O uso de manejos agrícolas não conservacionistas provoca perda da qualidade das frações da matéria orgânica, como ácidos húmicos e fúlvicos, responsáveis pela dinâmica dos compostos orgânicos no solo. O objetivo deste trabalho foi caracterizar os ácidos húmicos e fúlvicos por meio de espectroscopia, em agregados maiores e menores que 2 mm em diferentes sistemas de manejo. Amostras foram coletadas na profundidade de 0,00-0,10 m em um experimento na Embrapa, instalado em 1989 com quatro manejos agrícolas (plantio direto, plantio direto escarificado, arado de disco e grade pesada) e em dois sistemas de produção (sucessão e rotação). Após a coleta, o solo foi tamisado e separado em dois tamanhos maiores e menores que 2mm. Uma aliquota das amostras foram pesadas e feita a extração e purificação dos ácidos húmicos e fúlvicos para realização das análises de FTIR e RMN-^{1}H. Os resultados obtidos mostraram que a caracterização estrutural das frações de ácido húmico e fúlvico estão ligadas aos conteúdos orgânicos deixados na superfície, principalmente pela diversidade de espécies que acompanham os sistemas agrícolas. Agregados maiores que 2 mm tem maiores magnitudes de espectros de RMN e FTIR em estruturas aromáticas e alifáticas que os menores que 2 mm. Manejos conservacionistas mantém estável as estruturas químicas aromáticas e alifáticas e como consequência ocorre maior amplitude dos espectros.

4.2 ABSTRACT

The use of non-conservation agricultural management causes loss of the quality of organic matter fractions, such as humic and fulvic acids, responsible for the dynamics of organic compounds in the soil. The objective of this work was to characterize the humic and fulvic acids by means of spectroscopy, in larger aggregates and smaller than 2 mm in different management systems. Samples were collected at a depth of 0.00-0.10 m in an experiment at Embrapa, installed in 1989 with four agricultural managements (no-till, no-till with scarification every three years, disk plow and heavy grating) and two production systems and rotation). After collection, the soil was sieved and separated into two larger sizes and smaller than 2mm. An aliquot of the

samples were weighed and the extraction and purification of the humic and fulvic acids were carried out to perform the FTIR and ^{1}H NMR analyzes. The results showed that the structural characterization of the humic and fulvic acid fractions are related to the organic contents left on the surface, mainly due to the diversity of species that accompany the agricultural systems. Aggregates larger than 2 mm have higher magnitudes of NMR and FTIR spectra in aromatic and aliphatic structures than those smaller than 2 mm. Conservation management maintains stable aromatic and aliphatic chemical structures and as a consequence occurs greater amplitude of the spectra.

4.3 INTRODUÇÃO

Diante da necessidade de aumento da produção de alimentos, excessos podem ser cometidos. Os solos refletem esses excessos, tornando-se degradados e com diminuição de sua capacidade produtiva.

A degradação envolve perdas de solo e água, e como consequência a lixiviação dos nutrientes e arraste de matéria orgânica. A matéria orgânica do solo (MOS) é um dos agentes da estabilização dos agregados do solo, fornece nutrientes e mantem o equilíbrio microbiológico deste (Huang et al., 2010A dinâmica da MOS se dá pela adição de compostos orgânicos e suas transformações ao longo do tempo devido à fatores químicos, físicos e biológicos (Ver et al., 1999; Gude et al., 2012). As transformações ocorridas vem do estágio de decomposição do material de origem e variam o tamanho das moléculas, a composição química, a estrutura, os grupos funcionais e as características polieletrolíticas da matéria adiconada (Kononova, 1966; Stevenson, 1994; Loss et al., 2016).

Químicamente essa MOS é dividida em três frações de substâncias húmicas (SH's): a humina, os ácidos fúlvicos e os ácidos húmicos (Santos e Camargo, 1999). Cada uma destas substâncias é responsável por uma função no solo; a humina está envolvida na estabilização dos agregados e de difícil extração, uma vez que sua composição está envolvida com materiais húmicos e não húmicos e está ligada a fase mineral (Rice e MacCarthy, 1990), enquanto os ácidos fúlvicos e húmicos estão envolvidos no transporte de cátions entre complexos de troca e também na capacidade de troca de cátions de origem orgânica (Senesi et al., 1994; Janos, 2003; Benites et al., 2010)..

Com essas transformações, as SH's correspondem entre 80 e 90%

de toda MOS. As SH's são compostos heterogêneos de moléculas e com diferentes grupos funcionais (Chen et al., 2002). São de coloração escura, sem uma propriedade definida, hidrofílicas e estáveis e sua composição pode variar, ficando em torno de C: 40-60%; O: 30-50%; N: 0-4%; H: 2-4%; S: 0-2% (Schnitzer e Khan, 1972).

As SH's interagem com íons para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais (Kawahigashi et al., 1996). Todas essas características podem avaliar o estado do manejo aplicado em determinadas áreas. Alguns autores tem usado as substâncias húmicas para avaliar indiretamente a qualidade do manejo em relação ao grau de humificação da MOS (Canellas et al., 2004; Rosa et al., 2005; Canellas et al., 2007).

O grau de humificação da MOS que envolve os resíduos orgânicos é acompanhado pelo aumento dos teores de C, em função das estruturas existentes, geralmente com as ligações das carboxilas e dos aromáticos, e diminuição dos C associados aos polissacarídeos (Zech et al., 1997; Canellas et al., 2007). Assim, essas características envolvendo as frações húmicas tende a aumentar a coesão entre as partículas e aumentar a estabilidade dos agregados, uma vez que estão associadas a distribuição dos tamanhos dos agregados (Huang et al., 2010; Loss et al., 2016). Trabalhar com as especiações físicas do solo e suas frações separadas pode fornecer informações importantes para qualidade do solo em relação aos conteúdos de matéria orgânica (Oades et al., 1987; Pardo et al., 1997).

Para determinação do grau de humificação e as características estruturais dos ácidos húmicos e fúlvicos, métodos espectrais são utilizados, como a ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier entre outros. Estes métodos demonstram através de comprimentos de onda a localização dos diferentes grupos funcionais, determinando a qualidade dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Diferentes manejos agrícolas influenciam formação estrutural dos ácidos húmicos e fúlvicos demonstrados nas diferentes amplitudes espectrais. Assim, manejos com e sem revolvimento e com diversidade de espécies podem interferir nos valores dos espectros.

Considerando a hipótese que o manejo aplicado na área agrícola bem como o tamanho do agregado intereferem na qualidade das substâncias húmicas, assim como em seus espectros, o objetivo deste trabalho foi caracterizar

os ácidos húmicos e fúlvicos por meio de espectroscopia, em agregados maiores e menores que 2 mm em diferentes sistemas de manejo.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 ÁREA EXPERIMENTAL

O experimento foi instalado no verão de 1988/1989, na estação experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, no Centro Nacional de Pesquisa de Soja (Embrapa soja), localizada no município de Londrina - PR (23°11' S, 51°11' W). A área tem altitude média de 620 m; o clima na região é Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfa), com precipitação média anual de 1.651 mm. Em janeiro, mês mais chuvoso, a precipitação média foi de 217 mm e, em agosto, mês mais seco, foi de 60 mm. O experimento foi instalado em um Latossolo Vermelho distroférrico com 767 g kg^{-1} de argila, 166,7 g kg^{-1} de silte e 66,3 g kg^{-1} de areia. Antes do experimento, a área foi cultivada por cerca de 40 anos com café (*Coffea arabica* L.). A área foi dividida em unidades experimentais de 7,5 m de largura por 30 m de comprimento (225 m^2), com quatro repetições por tratamento, distribuídas em parcelas inteiramente ao acaso, em esquema fatorial.

O estudo comparou os efeitos da preparação de quatro sistemas de manejo de solo: Plantio Direto contínuo (PD), onde a semeadura é realizada sob os resíduos da cultura anterior, abrindo apenas um sulco estreito na linha de semeadura; Plantio Direto Escarificado (PDE) com escarificação a cada 3 anos no inverno, com escarificador equipado com cinco hastes espaçadas com 0,35 m, trabalhando a uma profundidade média de 0,25 m, com o objetivo de romper camada superficial compacta, sem o uso de operações de nivelamento do solo; Arado de disco (AD), em que o solo é preparado todos anos antes das culturas de verão, com arado disco de 26 polegadas a uma profundidade média de 0,20 m, seguido por uma gradagem niveladora com discos de 24 polegadas, a uma profundidade de trabalho de 0,08 m; Grade pesada (GP), em que é realizado uma gradagem pesada equipada com discos de 24 polegadas, atuando a uma profundidade média de 0,15 m seguida de uma gradagem leve, com discos de 24 polegadas, a uma profundidade de trabalho de 0,08 m, que antecede as culturas de verão. Antes das culturas de inverno, para os sistemas AD e GP, é realizada uma gradagem com grade pesada, a aproximadamente, 0,15 m de profundidade, seguida de uma gradagem leve com discos de 24 polegadas, a uma profundidade de

trabalho de 0,08 m. Todos os sistemas de manejo de solo foram avaliados com rotação de culturas, e sucessão soja/trigo (Tabela 3.1). A última escarificação do solo no tratamento PDE ocorreu três anos antes da avaliação do solo.

A cada três anos, duas toneladas de calcário foram aplicadas na superfície do solo para que se atingisse uma saturação por bases de 60% e se ajustasse o pH em água em, aproximadamente, 5,5. Os fertilizantes foram aplicados simultaneamente 0,05 m abaixo das sementes, durante a semeadura.

Ao longo do experimento, uma média de 47 kg P ha^{-1} (superfosfato triplo) e 41,2 kg K ha^{-1} (cloreto de potássio) foi adicionada à cultura de soja, sem fertilização de nitrogênio, sendo as sementes inoculadas com *Bradyrhizobium japonicum* e *B. elkanii* antes do plantio. Após de 10 anos com cultivo de soja, 20 g de Mo ha^{-1} (molibdato de sódio) e 2 g de Co ha^{-1} (cloreto de cobalto) foram adicionados ao solo a cada ano. Nos anos agrícolas de 1998/1999 e 2000/2001, não foram realizadas adubações na cultura da soja.

Para as culturas de milho e trigo, uma média de 19,2 e 16,4 kg N ha^{-1} (ureia), 51,5 e 57,5 kg P ha^{-1} (superfosfato triplo) e 47 e 32,3 kg de K ha^{-1} (cloreto de potássio) foi adicionada a cada ano, respectivamente. Nas culturas de cobertura, não foi adicionado nenhum fertilizante.

Desde o início do experimento, as parcelas cultivadas com trigo e as culturas de cobertura de inverno (tremoço branco ou aveia preta) foram semeadas no mês de abril. As culturas de verão, soja e milho foram semeadas em novembro.

Tabela 4.1: Distribuição anual das espécies vegetais de inverno e verão no sistema de rotação de culturas desde a implantação do experimento, na safra 1988/89, até a data da coleta.

Ciclo da rotação	Safra	Cultura	
		Inverno	Verão
1º	1988/1989	-	Soja
	1989/1990	Aveia preta	Soja
	1990/1991	Tremoço branco	Milho
	1991/1992	Trigo	Soja
	1992/1993	Trigo	Soja
2º	1993/1994	Nabo forrageiro	Milho
	1994/1995	Aveia preta	Soja

	1995/1996	Trigo	Soja
	1996/1997	Trigo	Soja
3º	1997/1998	Tremoço branco	Milho
	1998/1999	Aveia preta	Soja
	1999/2000	Trigo	Soja
	2000/2001	Trigo	Soja
4º	2001/2002	Tremoço branco	Milho
	2002/2003	Aveia preta	Soja
	2003/2004	Trigo	Soja
	2004/2005	Trigo	Soja
5º	2005/2006	Tremoço branco	Milho
	2006/2007	Aveia preta	Soja
	2007/2008	Trigo	Soja
	2008/2009	Trigo	Soja
6º	2009/2010	Tremoço branco	Milho
	2010/2011	Aveia preta	Soja
	2011/2012	Trigo	Soja
	2012/2013	Trigo	Soja

4.4.2 COLETA E CARACTERIZAÇÃO DO SOLO

Foram coletadas amostras de solo nas seguintes profundidades: 0,0 – 0,10; 0,10 – 0,20; 0,20 – 0,30 e 0,30 – 0,40 m. Em seguida, as amostras foram secas ao ar e tamisadas em malha de 2 mm para a realização das análises químicas e teor de argila, de acordo com as metodologias descritas por Pavan et al. (1992) e Claessen (1997), respectivamente (tabela 4.2).

Foram determinados: acidez potencial (H+Al) por SMP; Ca; Mg e Al extraídos por KCl 1N e titulados por EDTA e NaOH; P e K por extração Melhich-1 e leituras em espectrofotômetro a 630 nm e no fotômetro de chama, respectivamente; e carbono com oxidação pelo $Cr_2O_7^{2-}$ e titulado com $FeSO_4$;

A granulometria foi determinada com 20 g de terra fina seca em estufa (TFSE) utilizando-se o método da pipeta com agitação lenta (180 rpm) por 16

horas e NaOH 1N como dispersante químico. Após a secagem, procedeu-se a pesagem e o seguinte cálculo: Argila (%) = ((Peso ou massa da argila x 500) – 2).

Tabela 4.2: Propriedades químicas e teor de argila do solo avaliado após 26 anos de experimento

Profundidade	Manejo	Argila	C	H+Al	pH	Ca	Al	Mg	P	K
0,00-0,10 m	GP	786,1	12,04	4,87	4,76	4,15	0,08	1,85	22,76	0,65
	AD	779,5	11,70	5,46	4,64	3,92	0,07	1,49	17,32	0,56
	PDE	742,2	12,06	5,58	4,73	4,11	0,10	1,85	37,91	0,74
	PD	710,4	16,62	4,22	5,26	5,36	0,01	2,56	38,53	0,94

Profundidade em m. pH determinado por $CaCl_2$; H+Al determinado por SMP; Ca, Mg e Al extraídos por KCl; P e K extraídos por Mehlich-1; C extraído por $K_2Cr_2O_2$; e Argila determinado pelo método de agitação lenta. H+Al; Ca; Mg; Al; K em Cmolc dm^{-3}; P em mg dm^{-3}; C em g kg^{-1}; Argila em g kg^{-1}.

4.4.3 TAMANHO DOS AGREGADOS

Os agregados foram tamisados em peneira com malha de abertura de 2 mm. Após tamisamento foram separados os agregados ≥ 2 mm e < 2 mm.

4.4.4 EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO DAS SH'S

Para extração das substâncias húmicas utilizou-se a metodologia descrita em Giovanela et al, (2004) e Lamar et al. (2014) e adaptações: 5 g das amostras foram lavadas com HCl 0,145 mol l^{-1} durante uma hora sob agitação mecânica, de forma a eliminar os minerais presentes. A suspensão permaneceu em repouso por 24 horas na temperatura de 4 °C. O sobrenadante foi separado por centrifugação com 5000 rpm durante 20 minutos. O precipitado foi lavado com NaOH 0,113 mol l^{-1} durante 4 horas sob atmosfera inerte de N_2 e agitação constante. Terminado o tempo, as amostras ficaram em repouso por 24 horas sob 4 °C. O sobrenadante foi separado do precipitado por centrifugação. O extrato alcalino foi acidificado pela adição de HCl 6,034 mol l^{-1} até pH 1,203, aproximadamente. Neste momento, ocorre a separação dos AH e AF; este extrato é deixado à temperatura de 4 °C por 24 horas. Passado o tempo o material é centrifugado.

O precipitado de AH foi lavado com solução HCl 0,141 mol l^{-1}/HF 0,324 mol l^{-1} por um período de 12 horas sob agitação. A suspensão foi lavada com água deionizada até a diminuição de íons Cl^- com a verificação através do $AgNO_3$ 0,142 mol l^{-1}. Desta forma os AH são solubilizados em solução NaOH 0,113 mol l^{-1} e eluídos por meio de uma coluna empacotada com resina Amberlite IRA 200, em seguida o extrato é congelado e liofilizado.

O sobrenadante contendo AF é eluído várias vezes através da resina Supelite XAD-8, previamente purificada e acidificada por uma solução de HCl 0,145 mol l^{-1}. Os AF são adsorvidos e a coluna é lavada com água deionizada para eliminar sais presentes. A coluna é eluída por uma solução de NaOH 0,113 mol l^{-1} e o eluato é passado diversas vezes em uma coluna de Amberlite IRA 200. O concentrado é congelado e liofilizado.

4.4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier

As amostras sólidas purificadas foram preparadas em pastilhas e prensadas com KBr para as análises. Os espectros FT-IR das amostras de 400 a 4000 cm^{-1} foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-IR da Bruker modelo Vertex 70, com acessório de refletância Platinum ATR. A resolução de 4 cm^{-1} e 10 varreduras foram utilizados para obtenção do espectro.Os espectros foram analisados utilizando o programa Origin (5.0, 2007).

4.4.5.2 Ressonância magnética nuclear ^1H

Foram adicionados em 100 mg da amostra sólida purificada em 500 µl de óxido de deutério (D_2O-99,9%, Sigma Aldrich). Os espectros foram adquiridos no laboratório de espectroscopia (SPEC) da Universidade Estadual de Londrina em espectrômetro Bruker Avance III operando a 400MHz para ^1H, equipado com sondas multinucleares de 5 mm. Experimentos do tipo zg30 para ^1H, supressão do solvente em 4,7 ppm com zgpr. Número de scans 64000 para ^1H.

4.4.5.3 ESPECTROFOTOMETRIA UV/VIS

Foram adicionados 2 mg das amostras purificadas em 10 ml de $NaHCO_3$ 0,05 mol e foi determinada a razão E_4/E_6, através das leituras de absorbância 465 e 665 para determinação do grau de aromaticidade, respectivamente, no espectrofotometro AJX-1600.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Espectroscopia de Infravermelho de Transformada de Fourier

Os espectros de FTIR dos ácidos húmicos e fúlvicos estão descritos nas figuras 4.1 e 4.2 e, na tabela 4.3 são apresentadas as bandas de absorção para cada componente, segundo Stevenson (1994); González Péres et al. (2004) e Moraes et al. (2011). Os espectros são semelhantes entre si (figura 4.1 e 4.2), entre as principais estruturas químicas (estiramento OH; C=O; C=C aromático; C-H e polissacarídeos). Isso se deve a complexa composição das substâncias húmicas e a diversidade de materiais orgânicos que os compõe (Moraes et al., 2011).

Tabela 4.3: Atribuição proposta para os comprimentos de onda (cm^{-1}) dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

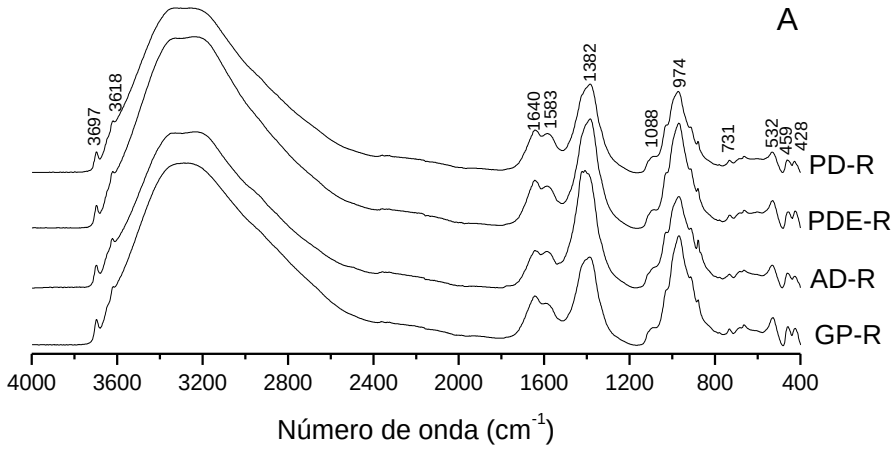
Comprimento de onda	**Atribuição proposta**
cm^{-1}	
3700 – 3620	Estiramento OH livre
3400 – 3200	Estiramento de OH, N-H inter e intra-molecular, NH de aminas; e OH de fenóis
1660 – 1630	Estiramento C=O de amidas; C=O de quinonas e/ou C=O ligadas ao H em cetonas emparelhadas; C=C aromático
1600 – 1580	Estiramento grupo aromático C=C
~1430	Deformação de ligações C-H de grupos metil e metilenos
1400 – 1380	Estiramento C-H alifático
< 1000	Estiramentos C-O; C-H aromático, correspondente aos polissacarídeos e carboidratos

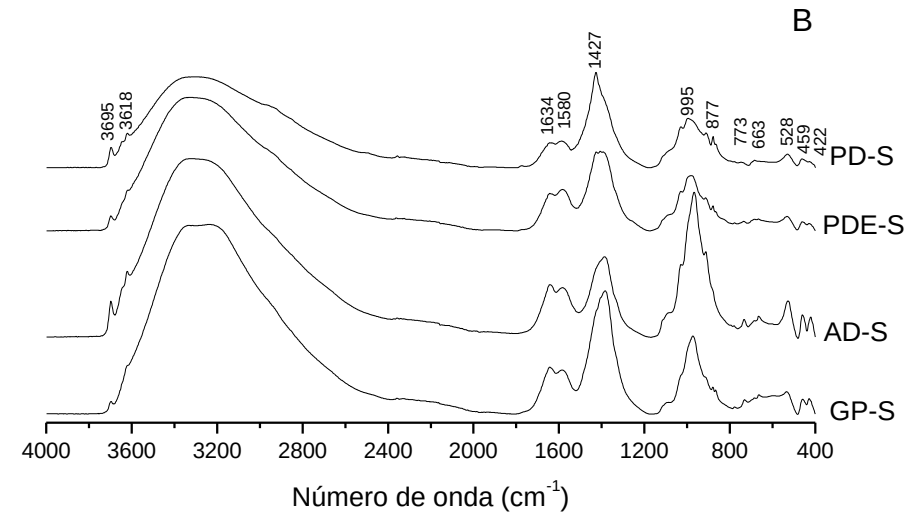
Stevenson (1994); González Péres et al. (2004) e Moraes et al. (2011).

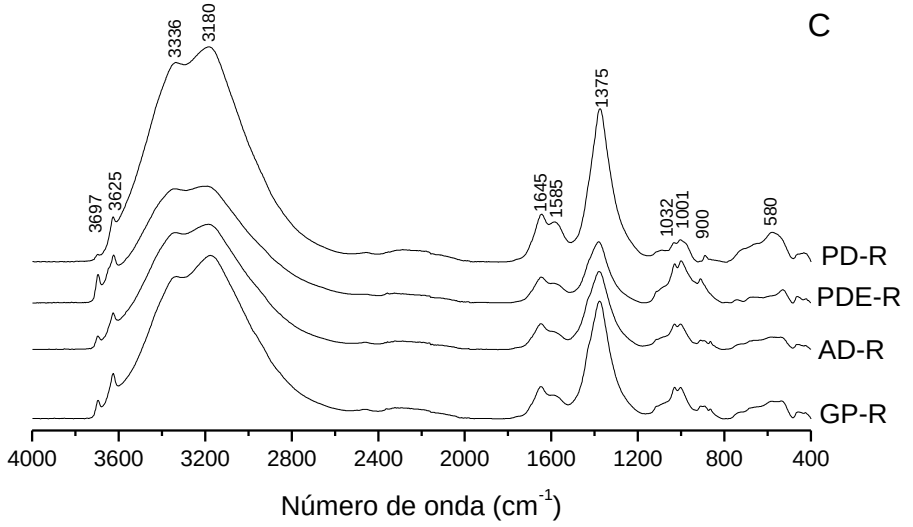
Os comprimentos entre 3700–3620 cm^{-1}, indicam o aparecimento de OH, álcoois e fenóis livres, o que pode ser observado em evidência nos AH (Figura 4.1), e não em AF (Figura 4.2), em todos os tratamentos. Estas bandas podem

indicar impurezas associadas aos minerais, como água, ou demonstrar a complexidade das cadeias presentes nos AH, como consequência do tipo de manejo aplicado e serem tais substâncias, mais recalcitrantes que os AF. Além de suas cadeias serem de alta complexidade como relata Stevenson (1994), onde demonstra as possíveis estruturas dos AH em relação aos AF.

Figura 4.1: Números de ondas de Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FT-IR) para as frações de ácido húmicos para os tratamentos PD- Plantio direto; PDE-Plantio direto escarificado; AD-Arado de disco; GP-Grade Pesada; R-rotação de culturas; S-Sucessão de culturas. (A) FAH em agregados < 2 mm sob rotação de culturas; (B) FAH em agregados < 2 mm sob sucessão de culturas; (C) FAH em agregados ≥ 2 mm sob rotação de culturas; (D) FAH em agregados ≥ 2 mm sob sucessão de culturas.




B
3695
3618
1634
1580
1427
995
877
773
663
528
459
422
PD-S
PDE-S
AD-S
GP-S
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
Número de onda (cm-1)


C
3336
3180
1375
3697
3625
1645
1585
1032
1001
900
580
PD-R
PDE-R
AD-R
GP-R
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
Número de onda (cm-1)

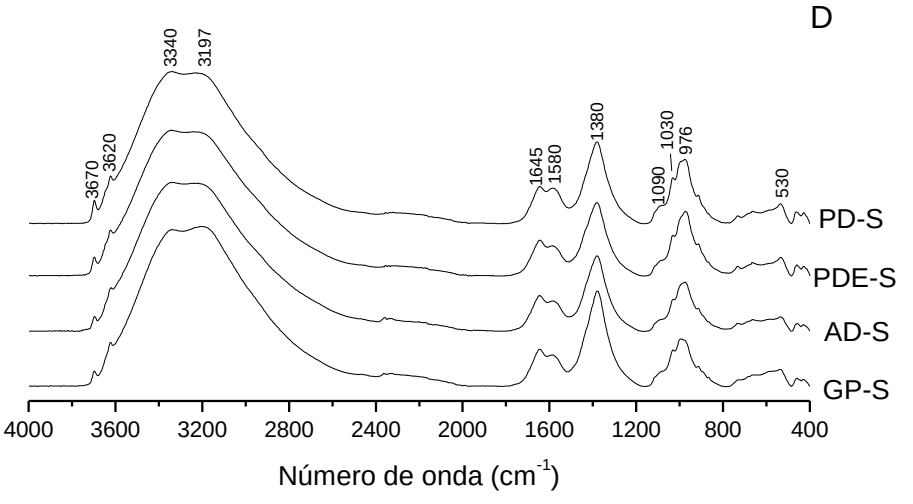
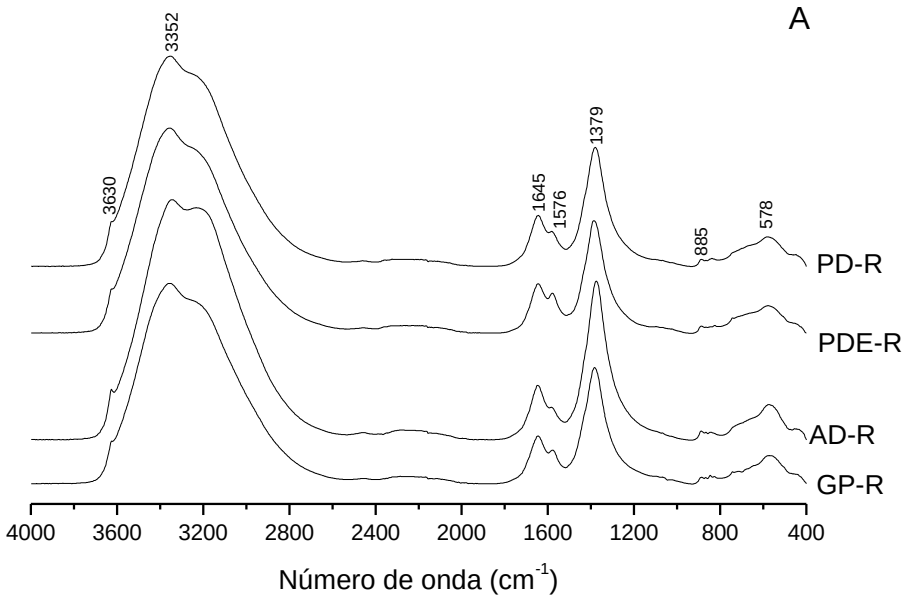
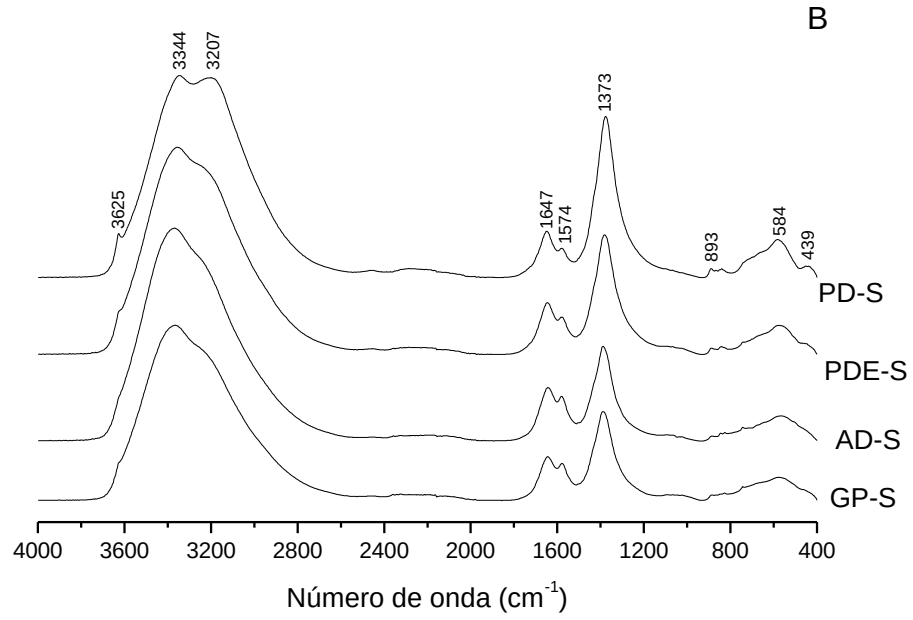
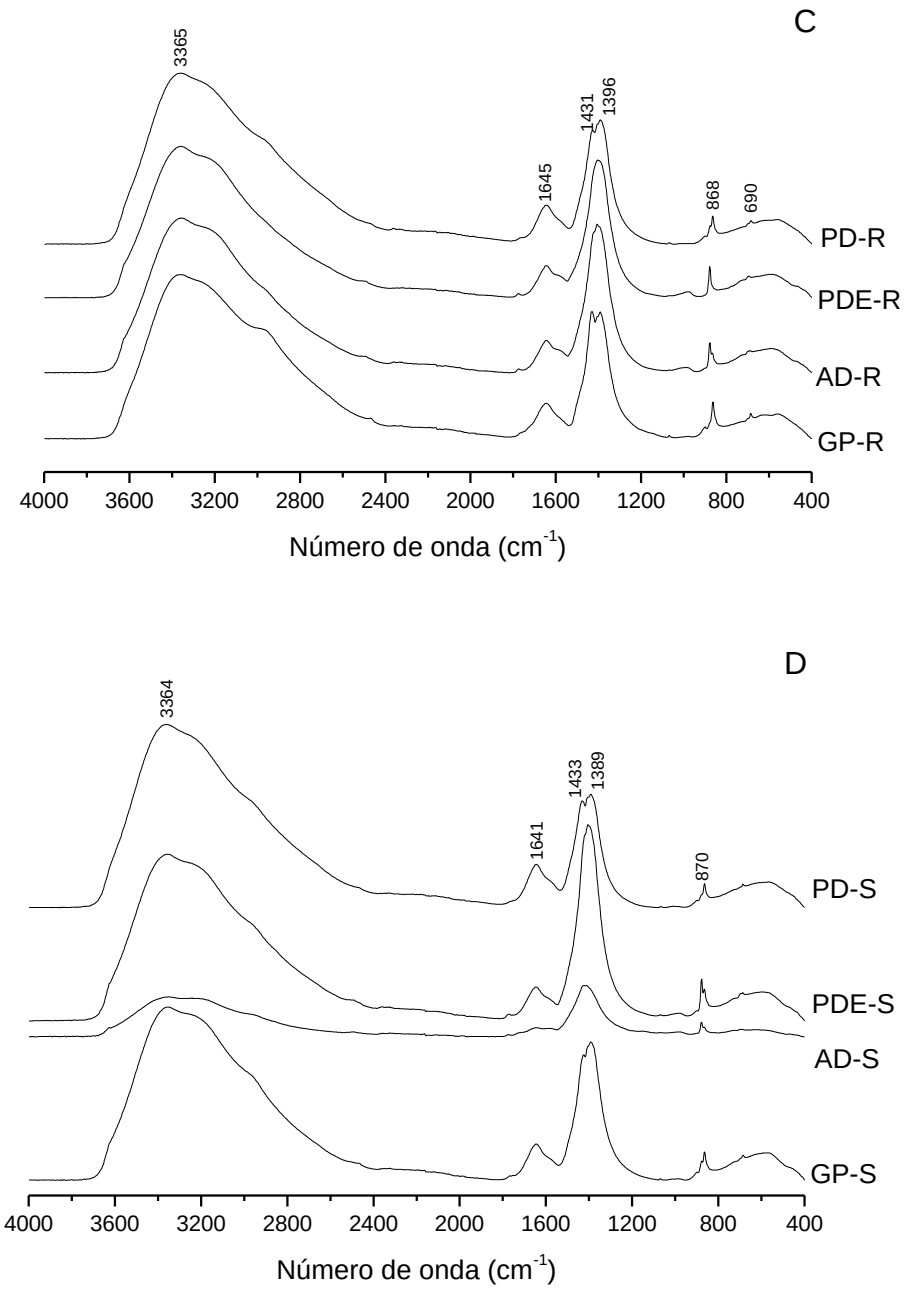

D
3340
3197
3670
3620
1645
1580
1380
1090
1030
976
530
PD-S
PDE-S
AD-S
GP-S
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
Número de onda (cm-1)

Figura 4.2: Números de ondas de Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR) para as frações de ácido fúlvicos para os tratamentos PD- Plantio direto; PDE-Plantio direto escarificado; AD-Arado de disco; GP-Grade Pesada; R-rotação de culturas; S-Sucessão de culturas. (A) FAF em agregados < 2mm sob rotação de culturas; (B) FAF em agregados < 2mm sob sucessão de culturas; (C) FAF em agregados ≥ 2 mm sob rotação de culturas; (D) FAF em agregados ≥ 2 mm sob sucessão de culturas.







Em todos os espectros, AH e AF, observaram-se bandas largas entre 3400 – 3200 cm^{-1}, indicando estiramento de COOH em pontes de H. As forças de ligações intra moleculares possuem relação com a extensão e o alargamento, quanto mais largo, maior é a quantidade de pontes e mais ácido é o material (Oliveira Dias et al., 2009).

Em agregados ≥ 2 mm sob plantio direto com rotação e sucessão de culturas nas FAF e FAH, houve maior intensidade (Figura 4.1) e o arado de disco a menor intensidade de vibrações, podendo corresponder a intensidade dos manejos

e o tipo de cultivos realizados na área. Dobbss et al. (2009) observaram bandas mais largas em AH do que AF, corroborando com os espectros encontrados neste trabalho, estes autores também citam que bandas estreitas indicam baixo grau de associação das SH's.

Observou-se caráter aromático, principalmente nos AH, em todos os tratamentos, na região do 1580 cm^{-1}. O aparecimento da região aromática indica estruturas menos lábeis em AH, diferente de AF ≥2 mm, onde não houve estas bandas, que demonstra maior quantidade destes compostos. Em AF < 2 mm, em AH < e ≥ 2 mm, manteve-se o carbono ao solo mesmo com o efeito da decomposição dos resíduos, e com manejos de alta intensidade de cultivo. Pospíšilová et al. (2015) trabalhando com ácidos húmicos isolados de solos, alginitas, lignitas, compostos orgânicos e produtos comerciais, encontraram valores semelhantes e citam que as características dos AH estão ligadas ao tipo de solo, origem e do caráter de entrada do material orgânico. Drozd et al. (1999) verificaram que a composição e os grupos funcionais das SH's vêm dos processos pedogênicos.

A atividade biológica foi essencial para a degradação química dos materiais orgânicos (Silva et al., 2014). A exposição ao ataque enzimático aumentou a humificação e mais formas moleculares foram encontradas em AH (figura 4.1 e 4.2). Assim, com o aumento da humificação e do ataque de enzimas, as formas químicas são pronunciadas na região aromática.

Bandas de baixa intensidade foram encontradas em 1645 cm^{-1}, correspondendo aos estiramentos C=O de grupos carboxílicos, este comprimento de onda foi encontrado em todos os tratamentos, com mais intensidade nos AF. Porém, se compararmos as bandas abaixo deste comprimento de onda, pode-se notar que os AH, em qualquer tratamento, possui mais C=O, -COO-, grupos cetônicos e polissacarídeos nas suas moléculas.

Na fração de AF, nos agregados ≥ 2 mm, não foram evidenciados as bandas de deformação de N-H e o estiramento C=N na amplitude dos 1430 cm^{-1}. Mas podendo indicar grupos metil e metilenos. A solubilidade dos AF pode ter interferido na absorção das bandas, sendo menos solúvel e de fácil remoção e indicando a presença de lignina nesta amplitude, por isso sem o aparecimento das bandas. Com a quebra dos agregados e a secagem do solo, juntamente com a exposição dos compostos orgânicos, a decomposição é aumentada no ambiente aeróbio, desta forma, pode-se notar a baixa intensidade das bandas, em alguns

tratamentos, uma vez que as SH's podem representar mais de 80% do C orgânico nos solos (DiDonato et al., 2016).

Foram observadas bandas referentes aos estiramentos C-H alifático, na faixa do comprimento de onda de 1380 cm^{-1}, com intensidade alta em AF < e ≥ 2 mm, em todos os tratamentos avaliados, exceto no tratamento AD-S ≥2 mm, onde houve baixa incidência. Esta baixa intensidade pode estar ligada ao rompimento dos agregados e exposição dos conteúdos orgânicos ao meio, e assim não propiciando leituras no espectro. Santana et al. (2011), trabalhando com SH's em pastagens degradadas, verificaram o mesmo comprimento de onda porém menor intensidade, demonstrando que a degradação influencia nos comprimentos de onda.

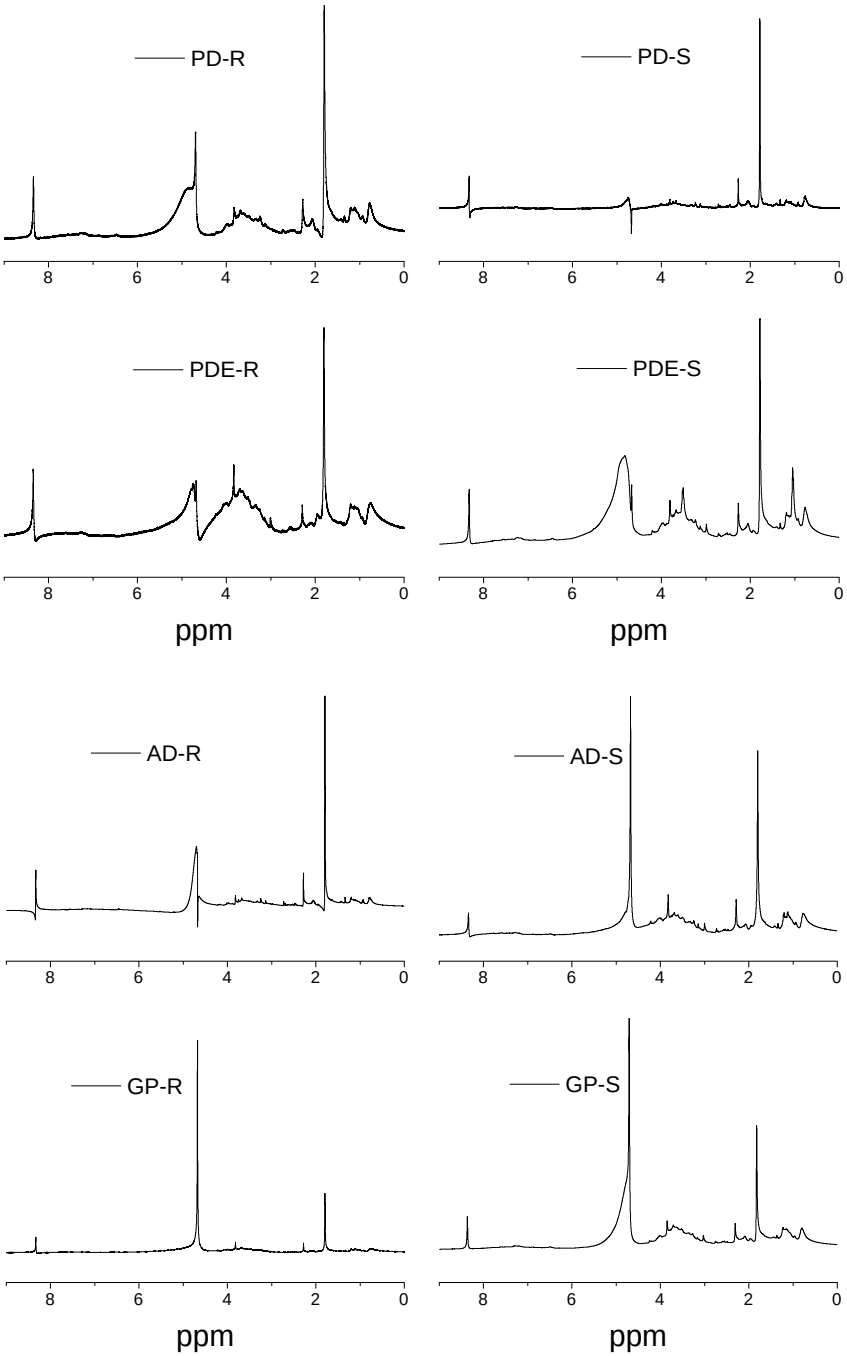
Pode-se observar para AH, que agregados ≥ 2 mm em sucessão e agregados < 2 mm em sucessão e rotação de culturas, apresentaram picos específicos abaixo dos 1000 cm^{-1} de comprimento de onda, correspondendo aos estiramentos de CO de polissacarídeos, C-H aromático ou fora do plano. Entretanto, para os AF tais picos tiveram pouca incidência para ambos tratamentos. (figura 4.2). As frações de AF, por serem menos estáveis, apresentaram picos de baixa incidência na região abaixo dos 1000 cm^{-1}, tanto em agregados < e ≥ 2 mm, utilizando rotação e sucessão de culturas.

As vibrações entre 1090-995 cm^{-1} podem, também, ser devida a impurezas de aluminossilicatos (estiramento Si-O) (Madejová e Komadel, 2001), que no processo de extração não foram completamente removidos dos ácidos húmicos (Pernet-Coudrier et al., 2011). Neste caso, a atribuição destas bandas às impurezas de aluminossilicato pode ser suportada por vários fatores, entre eles: a presença adicional de bandas na amplitude de 890 cm^{-1} (deformação AlAlOH) e 530 cm^{-1} (deformação Al-O-Si) (Rodríguez et al., 2016).

4.5.2 Ressonância Magnética Nuclear ^{1}H

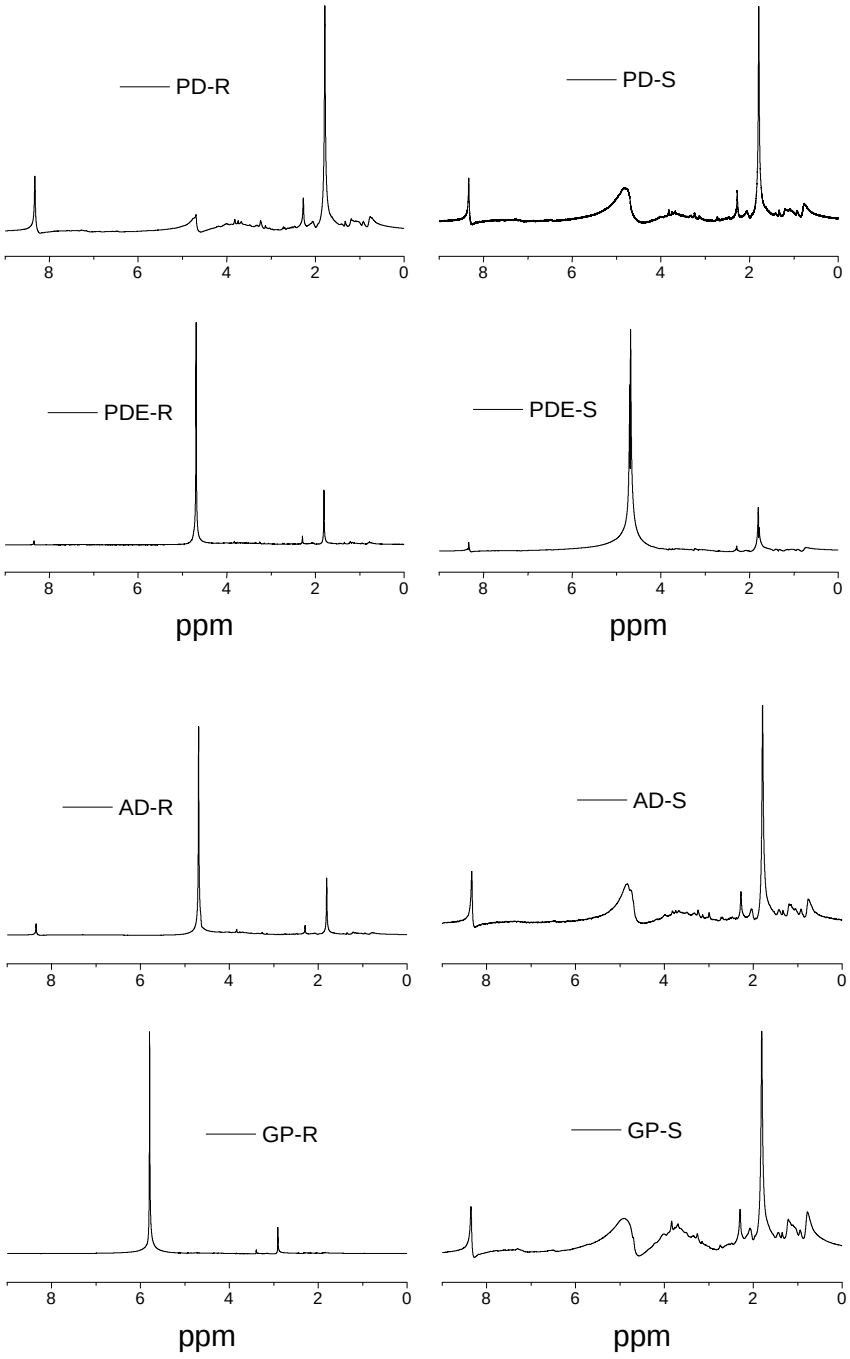
Os espectros de ^{1}H estão podem ser observados nas figuras 4.3 para os ácidos húmicos ≥ 2 mm e na figura 4.4 para os < 2 mm. Nas figuras 4.5 e 4.6 para os ácidos fúlvicos ≥ 2 mm e < 2 mm, respectivamente.

Figura 4.3: Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos húmicos extraídos de agregados ≥ 2 mm em diferentes manejos agrícolas.



PD: plantio direto; PDE: plantio direto escarificado; AD: arado de disco; GP: grade pesada; R: rotação; S: sucessão.

Figura 4.4: Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos húmicos extraídos de agregados < 2 mm em diferentes manejos agrícolas.



PD: plantio direto; PDE: plantio direto escarificado; AD: arado de disco; GP: grade pesada; R: rotação; S: sucessão.

Foram observadas diferenças nas intensidades dos espectros, demonstrando a diversidade e a intensidade dos manejos e sistemas agrícolas. As interpretações dos picos foram baseadas em Rumjanek (2005), Khan et al. (2006) e Rodríguez et al. (2016). Na região próxima dos 5 ppm corresponde ao solvente D_2O, sendo observado em todos os gráficos. Pode-se observar que há semelhanças nas

estruturas químicas dos espectros, entretanto, as magnitudes dos picos possuem variações.

Na figura 4.3 observa-se mais estruturas alifáticas em relação as aromáticas, pela distribuição dos picos entre 0 – 4 ppm. Metil (CH_3) e metileno (CH_2) foram observados em todos os tratamentos, porém em maior intensidade nos manejos PD e PDE com rotação e sucessão de culturas (Figura 4.3). Clement et al. (2013) comentam que estes tipos estrutura são típicos de moléculas de alto e baixo peso molecular, e que fazem parte de lipídeos, cutina e suberina.

A mesma estrutura (CH_2) foi encontrada em FAH < 2 mm, porém com menor intensidade em PDE-R, PDE-S, AD-R e GP-R (figura 4.4). O PD apresentou maiores intensidades de cadeias alifáticas. Observa-se que a diversidade de espécies na área indica a presença dos polissacarídeos, advindos da parede celular. A parede celular é formada por cadeias de polissacarídeos, proteínas e compostos fenólicos, podendo ter grande resistência na decomposição. A expressão dos polissacarídeos nos AH, demonstram a participação destas substâncias na estrutura dos ácidos húmicos e fúlvicos.

Na tabela 4.4 demonstra a razão entre E_4/E_6, que corresponde a absorbância entre 465 e 665 nm. Esta razão define o grau de aromaticidade das substâncias húmicas. Rumjanek (2005) cita que quanto menor a razão E_4/E_6, maior é o grau de aromaticidade. Os valores encontrados na tabela 4.4 corroboram com os espectros encontrados, onde o grau de aromaticidade é baixo.

Tabela 4.4: Razão entre E_{465} e $E_{665,}$ (E_4/E_6) via espectrofotometria UV/VIS de diferentes manejos agrícolas, em frações de ácidos húmicos e fúlvicos em agregados < e ≥ 2 mm.

Razão E_4/E_6				
	FAH		FAF	
Manejos	≥ 2 mm	< 2 mm	≥ 2 mm	< 2 mm
PD-R	7,0	15,3	9,9	6,8
PD-S	4,3	15,0	11,2	6,0
PDE-R	8,5	42,0	7,7	7,1
PDE-S	4,6	29,0	9,2	15,3
AD-R	11,4	19,0	5,3	9,5
AD-S	8,7	13,3	6,3	14,6
GP-R	18,0	17,3	14,3	5,6
GP-S	11,7	11,6	14,0	5,9

PD: plantio direto; PDE: plantio direto escarificado; AD: arado de disco; GP: grade pesada; R: rotação; S: sucessão.

Na fração AH, nos agregados ≥ 2 mm, foi observado maiores intensidades de cadeias alifáticas e aromáticas. Este tamanho de agregado pode colaborar com a conservação do material orgânico intra e entre-agregado, podendo impedir a decomposição rápida do material. Desta forma, poderia indicar mudanças estruturais em sistemas que adotam a ruptura dos agregados para o preparo do manejo e que utilizam sistemas agrícolas, como rotação, onde a qualidade do material é dependente da matéria orgânica recalcitrante. Khan et al. (2006) encontraram semelhança entre os espectros de ^{1}H em áreas incubadas com *Oryza sativa, Quercus dendata* e *Cryptomeria japônica*.

Em agregados < 2 mm, na FAH, os espectros foram semelhantes entre si (figura 4.4). PD-R e PD-S apresentaram a mesma magnitude, assim como PDE-R; PDE-S; AD-R e GP-R e os espectros de AD-S e GP-S. Enev et al. (2014) trabalhando com solos orgânicos, verificaram a presença de estruturas alifáticas e aromáticas em solos com compostos orgânicos. Assim, corroborando com os valores encontrados na tabela 4.4, principalmente no PD, onde o resíduo do cultivo é deixado na superfície. Tadini et al. (2015) relatam que nas paredes celulares há cutina e suberina, que são biopolímeros alifáticos resistentes e que influenciam os espectros, já que são derivados da lignina, celulose e hemicelulose, sendo demonstrado nos espectros de ^{1}H RMN.

Rigobello et al. (2017) citam que a razão E_4/E_6 sofre influência do tamanho da molécula, pH do ambiente, conteúdos de oxigênio, carbono, grupos carboxílicos, origem e idade do material húmico. Essa interferência implica na formação das SH's, Stevenson (1994) relata que são considerados três mecanismos de formação: a) a atividade microbiológica libera compostos nitrogenados e estes reagem com as ligninas; b) oxidação de compostos polifenóis até quinonas que são condensados em reações com compostos aminados e c) redução de açúcares que reagem com compostos aminados e assim evoluem para macropolímeros com coloração escura e massa molecular elevada. Para a formação das estruturas das SH's os microrganismos possuem papel fundamental, devido a liberação de compostos e enzimas além da degradação da lignina, uma vez que as cadeias têm ligação com este composto (Silva et al., 2014).

Os diferentes valores da relação E_4/E_6 e espectros encontrados, em relação ao tamanho do agregado, podem estar relacionados com a quantidade do material orgânico incorporado no solo, como ligninas, carboidratos, lipídeos,

polissacarídeos entre outros. Esses compostos são degradados e formam complexos, como o lignina-carboidrato de caráter anfifílico e que possuem tendência de formação de agregados, principalmente na forma micelar (Canellas et al., 2007).

As frações de AF se mostraram semelhantes entre si, figura 4.5 e 4.6. Para o PDE-R, AD-S e GP-S o caráter químico foi mais aromático, corroborando com os valores encontrados na tabela 4.4 e magnitude de picos entre 7 - 9 ppm. Pode-se observar que os AH possuem mais estruturas do que os AF, de acordo com as figuras 4.3; 4.4; 4.5 e 4.6. Os valores da relação E_4/E_6 e as magnitudes estão relacionados ao processo de formação e pela cadeia estrutural, uma vez que são compostos de maior solubilidade e tendem a ser rapidamente degradados.

Figura 4.5: Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos fúlvicos extraídos de agregados ≥ 2 mm em diferentes manejos agrícolas.

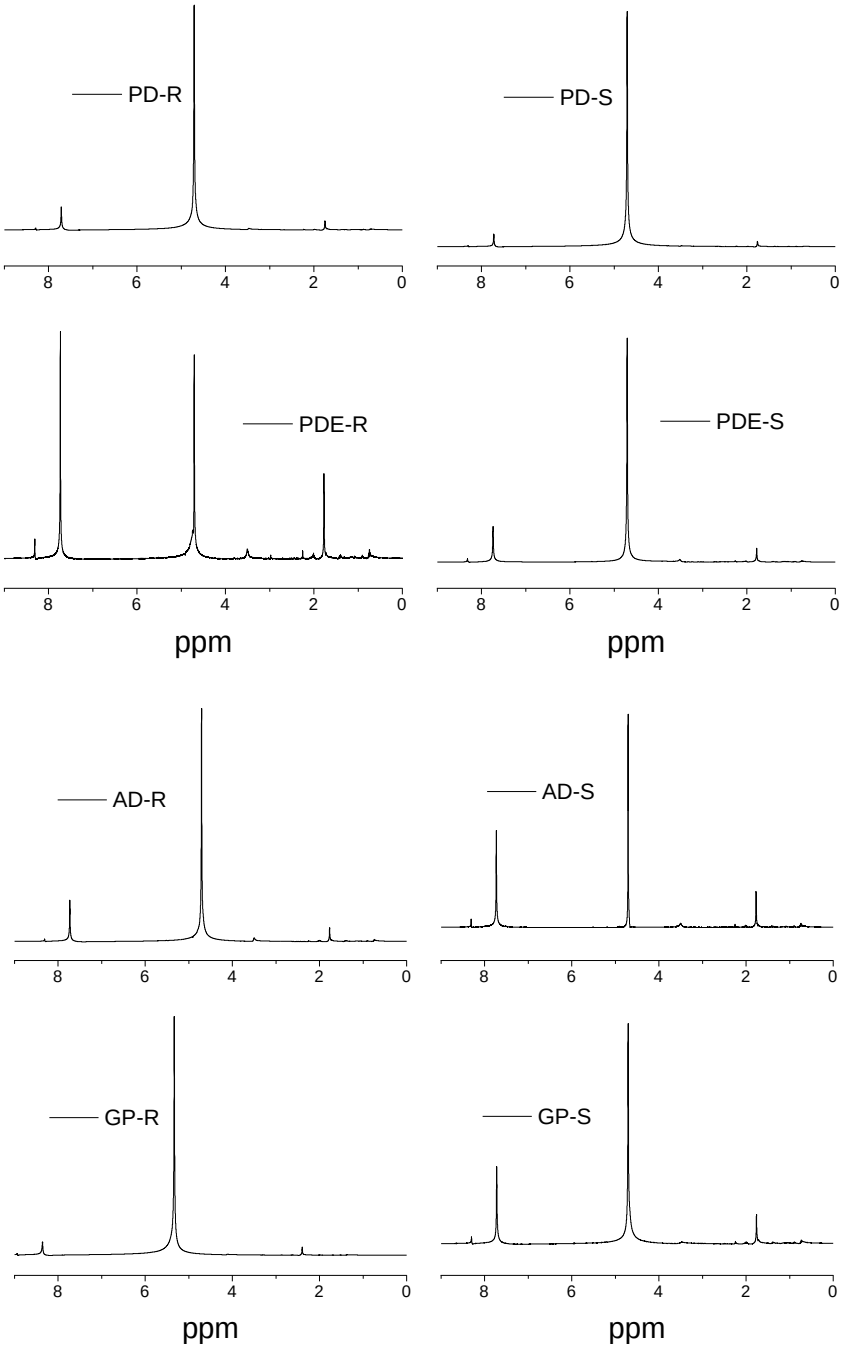
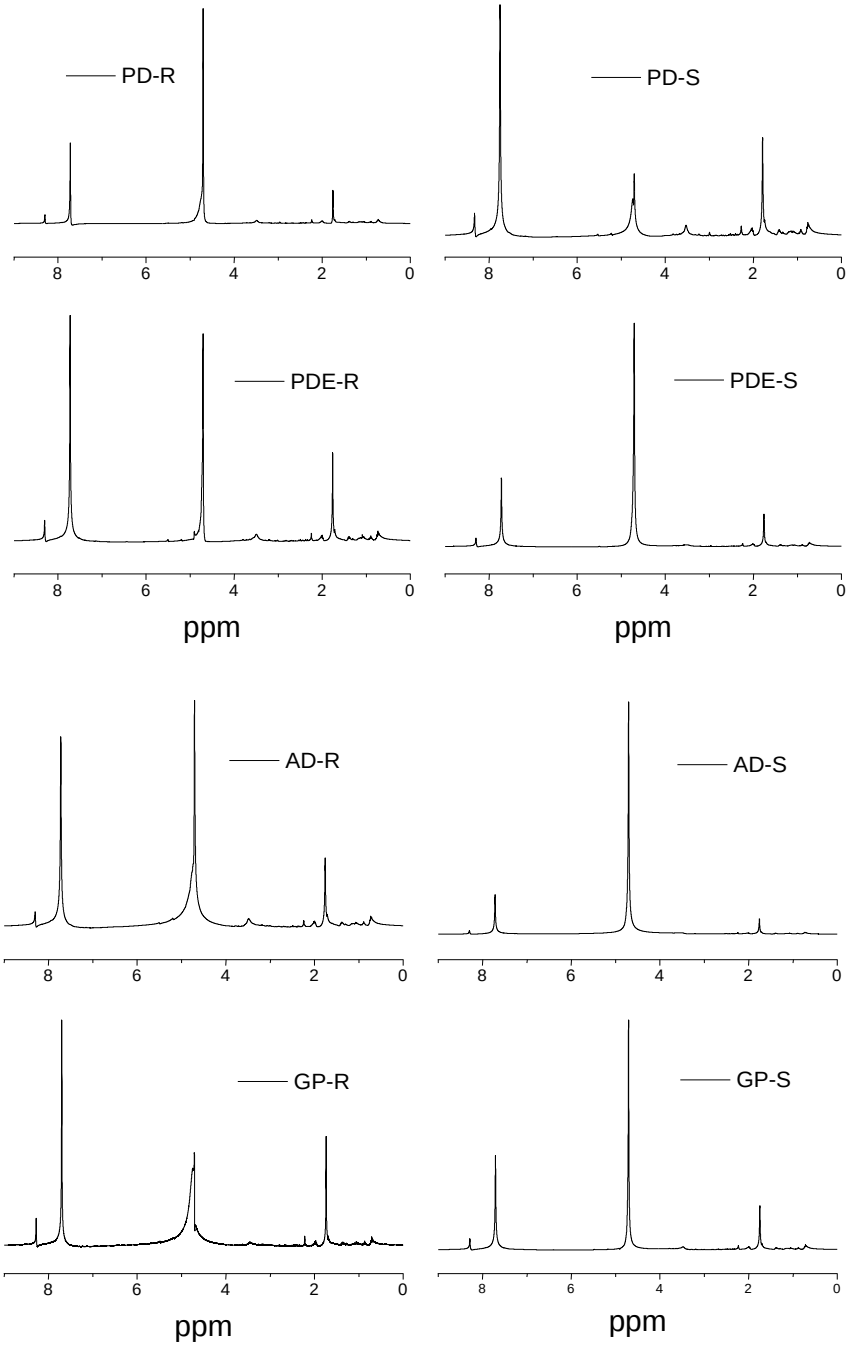


Figura 4.6: Espectros de RMN de ^{1}H para as frações de ácidos fúlvicos extraídos de agregados < 2 mm em diferentes manejos agrícolas.



A razão E_4/E_6 está relacionada à condensação aromática, ao nível de agregação e conteúdo de grupos fenólicos e benzeno-carboxílicos (Rubenacker et al., 2012). A baixa relação desta razão sugere que as SH's possuem elevado tamanho de partícula, massa molecular e grau de humificação (Traversa et al., 2014). O grau de humificação pode ter interferido na FAF em relação a FAH, onde geralmente compostos orgânicos altamente humificados são resistentes à

degradação e, com isso, tendem a persistir ao longo do tempo. Assim, os manejos como PD influenciam diretamente nos diversos compostos estruturais. O tempo de instalação do experimento juntamente com a diversidade de espécies poderia ser outro fator de influência nas estruturas, sendo menos impactante aos AH e mais aos AF.

Os AF < 2 mm apresentaram espectros RMN ^{1}H, muito similares em PD; PDE; AD-R e GP-R. Pode-se constatar a efetiva participação das diversas culturas que foram rotacionadas e sua decomposição, nas magnitudes dos espectros entre 7 e 9 ppm, demonstrando caráter aromático das estruturas. Estas magnitudes espectrais corroboram com os valores encontrados na tabela 4.4.

Segundo Gonzáles-Péres et al. (2008) algumas estruturas químicas como a aromaticidade, podem estar relacionadas, em horizontes superficiais, com conteúdos frescos de matéria orgânica ou ainda com um processo lento de decomposição. Entretanto para a estrutura alifática os incrementos de lignina influenciam diretamente nestas estruturas.

Alguns pontos devem ser considerados na formação das estruturas com caráter alifático e aromático. Moraes et al (2011) relatam que em cultivos como silvicultura, sem revolvimento ao longo de um período, o ciclo de material orgânico é constante, favorecendo a formação de cadeias de C lábeis nas frações de AF e AH. O caráter aromático, no caso dos AF pode estar relacionado a exposição do material ao ataque microbiano devido as perturbações no sistema, aumentando a oxidação do material, formando mais estruturas orgânicas lábeis.

Ikeya et al. (2015) relata que as SH's, principalmente a FAH, são uma mistura de muitas moléculas e que podem variar de acordo com a origem, idade e o grau de humificação. É difícil estabelecer um parâmetro estrutural para as SH's, pois há influência do meio ambiente.

4.6 CONCLUSÃO

Os ácidos húmicos possuem caráter alifáticos e aromático com maior representatividade que os ácidos fúlvicos.

O uso do manejo com plantio direto mantém estável as estruturas químicas no solo aumentando a magnitude e amplitude dos espectros de ^{1}H RMN e FTIR.

Agregados ≥ 2 mm conservam mais material orgânico e consequentemente possuem maior diversidade de compostos químicos .

Manejos sem revolvimento possuem caráter mais alifático. A diversidade de espécies na área influencia nas estruturas das substâncias húmicas, principalmente com a presença de polissacarídeos, contribuindo para o aumento da magnitude dos picos dos espectros.

CONSIDERAÇÃO FINAL

Os diferentes manejos adotados na área, são capazes de demonstrar que a degradação dos solos influencia diretamente nos conteúdos de matéria orgânica e suas frações. A formação dos agregados ésta intimamente ligada a esses conteúdos e, a degradação interfere na conservação do C no solo. Consequentemente, a diminuição dos agregados perde-se C e afeta a qualidade do sistema. É importante salientar que a qualidade dos manejos e do solo pode variar de acordo com a variedade de espécies inseridas na área. As análises estruturais por vias espectrais pode verificar como está a conservação do C no solo e se ocorre toda a dinâmica da matéria orgânica. O uso do plantio direto melhora as condições estruturais do solo, conserva mais C, além de melhorar os atributos químicos, físicos e biológicos.

REFERÊNCIAS

ALBUQUERQUE, J. A. REINERT, D. J.; FIORIN, J.E.; RUEDELL, J.; PETRERE, C.; FONTINELLI, F. Rotação de culturas e sistemas de manejo do solo: efeito sobre a forma da estrutura do solo ao final de sete anos. **Revista Brasileira de Ciência do. Solo**, v. 19, p. 115-119, 1995.

ALVES, M. **Estimativa da perda de solo por erosão laminar na bacia do rio São Bartolomeu-DF usando técnicas de geoprocessamento.** 2000. Disponível em: <http.www.dpi.inpe.Br/cursos/ser300/trabalhos/mariza.pdf>. Acesso em: 04/08/2017.

AN, S.; MENTLER, A. M.; HERWIG B.; WINFRIED E. H. Soil aggregation, aggregate stability, organic carbon and nitrogen in different soil aggregate fractions under forest and shrub vegetation on the Loess Plateau. **Catena**, China, v. 81, p. 226-233, 2010.

ANGELICO, R.; CEGLIE, A.; HE, J. Z.; LIU, Y. R.; PALUMBO, G.; COLOMBO, C. Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with ferrihydrite. **Chemosphere**, v. 99, p. 239–247, 2014.

ANDERS, M. M.; BECK, P.A.; WAATKINS, B. K.; GUNTER, S. A.; LUSBY, K. S.; HUBBELL, D. S. Soil aggregates and their associated carbon and nitrogen content in winter annual pastures. **Soil Water Management Conservation.**, v. 74. p. 1339-1347, 2010.

BARRETO, P. A. B. **Distribuição de frações orgânicas e conteúdo de C e N em solos sob Eucalipto de diferentes idades e sistemas agroflorestais de Cacau**. p. 81, 2009. Tese. Universidade Estadual do Norte Fluminense.

BARRETO, A. C.; LIMA, F. H. S.; FREIRE, M. B. G. S.; ARAÚJO, Q. R.; FREIRE, F. J. Características químicas e físicas de um solo sob floresta, sistema agroflorestal e pastagem no Sul da Bahia. **Revista Caatinga**, Mossoró, v. 19, p. 415-425, 2006.

BARROS, M.C.P.; PAULA, J.R.; REZENDE, M.O.O.; Caracterização físico-química do ácido húmico de solo da ilha de cananéia e de sua interação com Fe III, Cu II e Cd II. **Química Nova**, v.17, p.376-380, 1994.

BASTOS, R. S.; MENDONÇA, E. S.; ALVAREZ, V. H.; CORRÊA, M. M.; COSTA, L. M. Formação e estabilização de agregados do solo decorrentes da adição de compostos orgânicos com diferentes características hidrofóbicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 1, p. 11-20, 2005.

BATISTA, I. PEREIRA, M. G.; CORREIA M. E. F.; BIELUCZYK, W.; SCHIAVO, J. A.; ROWS, J. R. C. Teores e estoque de carbono em frações lábeis e recalcitrantes da matéria orgânica do solo sob integração lavoura-pecuária no bioma Cerrado. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 34, n. 6 SUPPL. 1, p. 3377–3388, 2013.

BAYER, C**. Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas de manejo de solos**. 1996. 241 fls. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BAYER, C.; LOVATO, T.; DIECKOW, J.; ZANATTA, J. A.; MIELNICZUK, J.. A method for estimating coefficients of soil organic matter dynamics based on long-term experiments. **Soil Tillage Research**, v. 91, p. 217-226, 2006.

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

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

BAYER, C; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 105-112, 1997a.

BAYER, C; MIELNICZUK, J. Conteúdo de nitrogênio total num solo submetido a diferentes métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, p. 235-239, 1997b.

BEARE, M; HENDRIX, P; COLEMAN, D. Water stable aggregates and organic matter fractions in conventional and no-tillage soils. **Soil Science Society American Journal.**, v. 58, p. 777-786, 1994b.

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

BENITES, M. V.; MENDONÇA, E. S.; SCHAEFER, C.E.G.R.; NOVOTNY, E. H.; REIS, E.L.; KER, J. C.. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. **Geoderma.** v. 127, p. 104–113, 2005.

BENITES, V.M.; MOUTTA, R.O.; COUTINHO, H.L.C., BALIEIRO, F.C. Análise discriminante de solos sob diferentes usos em área de Mata Atlântica a partir de atributos da matéria orgânica**. Revista Arvore**, v.34, p. 685-690. 2010.

BERTOL, I.; BEUTLER, J F.; LEITE, D.; BATISTELA, O.. Propriedades físicas de um Cambissolo Húmico afetadas pelo tipo de manejo do solo. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 555-560, 2001.

BERTOL, I.; ALBUQUERQUE, J. A.; LEITE, D.; AMARAL, A. J.; ZOLDAN JUNIOR, W. A.. Propriedades físicas do solo sob preparo convencional e semeadura direta em rotação e sucessão de culturas, comparadas às do campo nativo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 155-163, 2004.

BLAIR, N. Impact of cultivation and sugar-cane green trash management on carbon fractions and aggregate stability for a Chromic Luvisol in Queensland, Australia. **Soil Tillage Research**, 55: 183-191, 2000.

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

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

BRAUNACK, M. V; DEXTER, A. R. Soil aggregation in the seedbed: a review. I - Properties of aggregates and beds of aggregates. **Soil Tillage Research**, v. 14, p. 259-279, 1989.

BRONICK, C. J; LAL, R. Soil structure and management: a review. **Geoderma**, v. 124, n. 1, p. 3-22, 2005.

BURLE, M. L; MIELNICZUK, J; FOCCHI, S. Effect of cropping systems on soil chemical characteristics, with emphasis on soil acidification. **Plant and Soil**, v. 190, p. 309-316, 1997.

CALONEGO, J. C.; ROSOLEM, C. A. Estabilidade de agregados do solo após manejo com rotações de culturas e escarificação. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo,** v. 32, n. 4, p. 1399–1407, 2008.

CAMARGO, A. O; SANTOS, G. A; GUERRA, J. G. M. Macromoléculas e Substâncias Húmicas. **Genesis**, Porto Alegre, p. 27-39, 1999.

CAMPOS, B. C.; REINERT, D. J.; NICOLODI, R.; RUEDELL, J.; PETRERE, C. . Estabilidade estrutural de um Latossolo Vermelho-Escuro distrófico após sete anos de rotação de culturas e sistemas de manejo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 121-126, 1995.

CANELLAS, L.P.; BALDOTTO, M. A.; BUSATO, J. G.; MARCIANO, C. R.; MENEZES, S. C.; SILVA, N. M.; RUMJANEK, V. M.; VELLOSO, A. C. X.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. Estoque e qualidade da matéria orgânica de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31 p.:331-340. 2007.

CANELLAS, L.P.; BERNER, P.G.; SILVA, S.G. da; SILVA, M.B.; SANTOS, G.A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma toposseqüência no Estado do Rio de Janeiro. **Pesquisa. Agropecuária. Brasileira.,** v.:35. p.: 133-143, 2000.

CANELLAS, L.P.; ESPÍNDOLA, J.A.; GUERRA, J.G.M.; CAMARGO, P.; ZANDONADI, D.B.; BRAZFILHO, R.; RUMJANEK, V.M. Organic matter quality of a soil cultived with perennial herbaceous legumes**. Scientia. Agricola**., v.61. p.43-53, 2004.

CANELLAS, L. P; SANTOS, G. A; AMARAL-SOBRINHO, N. M. B. Reações da matéria orgânica. **Gênesis**, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, p. 69- 90, 1999.

CANELLAS, L.P.; TEIXEIRA JUNIOR, L.R.L.; DOBBSS, L.B.; SILVA, C.A.; MÉDICI,

L.O.; ZANDONADI, D.B.; FAÇANHA, A.R. Humic acids crossinteractions with root and organic acids, **Annal. Apply. Biology**. v.153. p. 157–166. 2008.

CANELLAS, L. P.; VELLOSO, A. C. X.; SANTOS, G. A.; RIBEIRO, L. P. Fracionamento da matéria orgânica humificada em solos brasileiros. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, RJ, UENF. p.: 54-81. 2005.

CARMO, F.F.; FIGUEIREDO, C.C.; RAMOS, M.L.G.; VIVALDI, L.J.; ARAÚJO, L.G. Frações granulométricas da matéria orgânica em Latossolo sob plantio direto com gramíneas. **Bioscience Journal,** v.28, p.420-431, 2012

CARNEIRO, M. A. C.; SOUZA, E. D.; REIS, E. F.; PEREIRA, H. S.; AZEVEDO, W. R. Atributos físicos, químicos e biológicos de solo de cerrado sob diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 147-157, 2009.

CARPENEDO, V; MIELNICZUK, J. Estado de agregação e qualidade de agregados de Latossolos Roxos, submetidos a diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 14. p. 99-105, 1990.

CASTRO FILHO, C; MUZILLI, O; PADANOSCHI, A. L. Estabilidade dos agregados e sua relação com o teor de carbono orgânico num Latossolo Roxo distrófico, em função de sistemas de plantio, rotações de culturas e métodos de preparo das amostras. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, p. 527-538, 1998.

CASTRO FILHO, C; VIEIRA, M. J; CASÃO JÚNIOR, R. Tillage methods and soil and water conservation in southern Brazil. **Soil Tillage**, Amsterdam, v. 20, p. 271-283, 1991.

CENTURION, J. F.; BEUTLER, A. N.; SOUZA, A. M. Physical attributes of kaolinitic and oxidic oxisols resulting from different usage systems. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 47, n. 5, p. 725-732, 2004.

CHAN, K. Y.; BOOOWMAN, A.; OATES, A. Oxidizible organic carbon fractions and soil quality changes in an oxic paleustalf under different pasture leys. **Soil Science**. v.:166. p.: 61- 67, 2001

CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, v. 48, p. 59-68, 2002.

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

CLAESSEN, M. E. C.. Org.. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997.

CLEMENTE, J. S.; YANNI, S. F.; WHALEN, J. K. Comparison of soil organic matter composition after incubation with maize leaves , roots , and stems. **Geoderma**, v. 192, p. 86–96, 2013.

COLLINS, H. P.; PAUL, E.A.; PAUSTAN, K.; ELLIOTT, E. T.. Characterization of soil organic carbon relative to its stability and turnover. In: PAUL, E.A.; PAUSTIAN, K.; ELLIOTT, E.T.; COLE, C.V., eds. Soil organic matter in temperate agroecossystems: Long-term experiments in North America **CRC Press**, Boca Raton, p. 51-72, 1997.

COSTA, F. S.; ALBUQUERQUE, J. A.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M. V.; WOBETO, C.. Propriedades físicas de um Latossolo Bruno afetadas pelos sistemas de plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, p. 527-535, 2003.

COSTA, F. S.; BAYER, C.; ALBUQUERQUE, J . A; FONTOURA, S. M. V. Aumento de matéria orgânica num Latossolo Bruno em plantio direto. **Ciência Rural**, v. 34, n. 2, p. 587–589, 2004.

COSTA JUNIOR, C.; PÍCCOLO, M. C.; SIQUEIRA NETO, M.; BARBOSA DE CAMARGO, P.; CERRI, C. C.; BERNOUX, M. Carbono em agregados do solo sob vegetação nativa, pastagem e sistemas agrícolas no bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 36, n. 4, p. 1311–1321, 2012.

CUNHA, T. J. F.; MADARI, B. E.; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY, E. H.; MOUTTA, R. O.; TROMPOWSKY, P. M.; SANTOS, G. A.. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). **Acta Amazonica**, v. 37, n. 1, p. 91–98, 2007.

DIDONATO, N.; CHEN, H.; WAGGONER, D.; HATCHER, P. G. Potential origin and formation for molecular components of humic acids in soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** v. 178, p. 210–222, 2016.

DOBBSS, L.B.; RUMJANECK, V.M.; BALDOTTO, M.A.; VELLOSO, A.C.X.; CANELLAS, L.P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do solo.** v.:33. p.: 51-63. 2009.

DROZD, J.; JEZIERSKY, A.; LICZNAR, M.; LIECZNAR, S. A.; WEBER, J. IR spectra and elemental analysis of humic acids isolated from municipal compost in different stages of maturity. **Humic Subst Ecosyst**. v.:3. p.:11–15. 1999

DUCHAUFOUR, P**. Pedology: pedogenesis and classification**. London: George Allen & Unwin, 1982. 187p.

EBELING, A.G.; ESPINDULA, J.R.A.; VALLADARES, G.S.; ANJOS, L.H.C.; PEREIRA, M.G. Propriedades químicas como indicadores ambientais em Organossolos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Universidade Rural**. v.:24. p.:1-6. 2004.

ENEV, V.; POSPISILOVA, L.; KLUCAKOVA, M.; LIPTAJ, T.; DOSKOCIL, L. Spectral characterization of selected humic substances. **Soil Water Research**. v.:9. p.:9–17. 2014.

FABRIZZI, K. P.; RICE, C. W.; AMADO, T. J. C.; FIORIN, J.; BARBAGELATA, P.; MELCHIORI, R. Protection of soil organic C and N in temperate and tropical soils: Effect of native and agroecosystems. **Biogeochemistry.**, v. 92. p. 129-143, 2009.

FAGERIA, N.K. Role of soil organic matter in maintaining sustainability of cropping systems. **Community. Soil Science and Plant**., v.:43 p.: 2063–2113. 2012,

FERNANDES, A. N. **Caracterização química e reatividade de substâncias húmicas** , Solos E Turfas. Tese, (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina. 2007.

FERNÁNDEZ, R.; QUIROGA, A.; ZORATI, C.; NOELLEMEYER, E.Carbon contents and respiration rates of aggregate size fractions under no-till and conventional tillage. **Soil Tillage Research**, v. 109, p. 103-109, 2010.

FERREIRA, D. F. SISVAR: um programa para análises e ensino de estatística. **Revista symposium**. v. 6, n. 2, p. 36-41, 2008.

FIGUEIREDO, C. C.; RESCK, D. V. S.; CARNEIRO, M. A. C. Labile and stable fractions of soil organic matter under management systems and native cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 907–916, 2010.

FLAIG, W. Comparative chemical investigations on natural humic compounds and their model substances. **Sci. Proc. Roy**. **Dublin Soc**. v.4, p.149-162, 1960.

FONTANA, A.; BRITO, R. J.; PEREIRA, M. G.; lOSS, A. Índices de agregação e a relação com as substâncias húmicas em Latossolos e Argissolos de tabuleiros costeiros, Campos dos Goytacazes, RJ. **Revista Brasileira de Ciência Agrárias** - Brazilian Journal of Agricultural Sciences, v. 5, n. 3, p. 291–297, 2010.

FONTES, A. G. **Ciclagem de nutrientes em sistemas agroflorestais de cacau no Sul da Bahia**. 2006. 102 fls. Tese (Doutorado em Solos) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2006.

FREIXO, A. A.; MACHADO, P. L. O. A.; GUIMARÃES, C. M.; SILVA, C. A.; FADIGAS, F. S. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de latossolo do cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo** v. 26, p. 425-434, 2002.

GAZOLLA, P. R.; GUARESCHI, R. F.; PERIN, A.; PEREIRA, M. G.; ROSSI, C. Q. Frações da matéria orgânica do solo sob pastagem , sistema plantio direto e integração lavoura-pecuária. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.:36. p. 693–704, 2015.

GIÁCOMO. R. G.; PEREIRA, M. G.; BALIEIRO, F. C. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição das frações húmicas no solo sob diferentes coberturas florestais. **Revista. Brasileira de Ciências Agrárias. Recife**, v.:3 n.:1. p.: 42-48. 2008.

GIOVANELA, M. **Caracterização química e morfológica de substâncias húmicas de ambientes aquáticos.** 2003. 140 fls. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

GIOVANELA, M.; SIERRA, M. M. D.; SIERRA, E. J. S.; SOLDI, M., S.; PARLANTI, E. Elemental compositions, FT-IR spectra and thermal behavior of sedimentary fulvic and humic acids from aquatic and terrestrial environments. **Geochemical Journal**, v. 38, p. 255-264, 2004.

GONZÁLEZ PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, 13C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, n. 3–4, p. 181–190, 2004.

GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; TORRADO, P. V.; COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L.; OTERO, X. L.; MILORI, D. M. B. P.; GOMES, F. H. 13C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. **Geoderma**, v. 146, n. 3–4, p. 425–433, 2008.

GUDE, A.; KANDELER, E.; GLEIXNER, G. Input related microbial carbon dynamic of soil organic matter in particle size fractions. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 47, p. 209–219, 2012.

GUERRA, J.G.M., SANTOS, G.A. **Métodos químicos e físicos**. In: SANTOS, G.A., CAMARGO F.A.O. (eds.) Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo. Porto Alegre, Genesis, 1999. p. 267-291.

HUANG, S.; PENG, X.; HUANG, Q.; ZHANG, W. Soil aggregation and organic carbon fractions affected by long-term fertilization in a red soil of subtropical China. **Geoderma**, v. 154, n. 3-4, p. 364–369, 2010.

IKEYA, K.; SLEIGHTER, R. L.; HATCHER, P. G.; WATANABE, A. Characterization of the chemical composition of soil humic acids using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 153, p. 169–182, 2015.

JANOS, P. Separation methods in the chemistry of humic substances. **Journal of Chromatography A**, v. 983, p. 1-18, 2003.

KARLEN, D. L; DITZLER, C. A; ANDREWS, S. S. Soil quality: why and how? **Geoderma**, v. 114, p. 145-156, 2003.

KAWAHIGASHI, M.; FUJITAKE, N.; TAKAHASHI, T. Structural information obtained from spectral analysis (UV-Vis, IR, 1H-NMR) of particle size fractions in two humic acids. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 42, p. 355-360, 1996.

KHAN, N. A.; FUJITAKE, N.; NODA, Y.; SUZUKI, T.; OTSUKA, H. Comparison of humic acid fractions derived from thermally created plant residues and natural soils. **Spectroscopic and elemental analyses**. v.:52, p. 349–360, 2006.

KONONOVA, M. M. Materia orgánica del suelo: su naturaleza, propriedades y métodos de investigación. **Oikos-tau ediciones**, Barcelona, p. 365, 1982.

KONONOVA, M.M.; Soil organic matter. **Pergamon Press**, Oxford, 1966, p.75-156.

KORDEL, W.; DASSENAKIS, M.; LINTELMANN, J.; PADBERG, S. The importance of natural organic matter for environmental processes in waters and soils. **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, p. 1571-1600, 1997.

KULIKOWSKA, D.; GUIATIN, Z. M.; BULKOWSKA, K.K. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. **Chemosphere**, v. 136. p. 42-49. 2015.

KUNDE, R. J.; LIMA, C. L. R.; SILVA, S. D. A.; PILLON, C. N. Frações físicas da matéria orgânica em Latossolo cultivado com cana-de-açúcar no Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v.51, p-1520-1528. 2016.

LAL, R. The potential of soil carbon sequestration in forest ecosystems to mitigate the greenhouse effect. **Soil Science Society American**, v. 57, p. 137-154, 2001.

LAMAR, R. T.; OLK, D. C.; MAYHEW, L.; BLOOM, P.R. A new standardized method for quantification of humic and fulvic acids in humic ores and commercial products. **Journal of AOAC International**. v.: 97, n.:3, 2014.

LANGDALE, G. W.; WEST, L. T.; BRUCE, R.R.; MILLER, W. P.; THOMAS, A. W.. Restoration of eroded soil with conservation tillage. **Soil Tech**, v. 5, p. 81-90, 1992.

LEHMANN, J; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**. v. 528. p. 60-68. 2015.

LEFÈVRE, R.; BARRÉ, P.; MOYANO, F. E.; CHRISTENSEN, B. T.; BARDOUX, G.; EGLIN, T.; GIRARDIN, C.; HOUOT, S.; KÄTTERER, T.; VAN OORT, F.; CHENU, C. Higher temperature sensitivity for stable than for labile soil organic carbon – Evidence from incubations of long-term bare fallow soils. **Global Change Biology**, v. 20. p. 633–640. 2014.

LI, Y.; WANG, S.; ZHANG, L.; ZHAO, H.; JIAO, L.; ZHAO, Y.; HE, X. Composition and spectroscopic characteristics of dissolved organic matter extracted from the sediment of Erhai Lake in China. **Journal Soils Sediments**. v. 14. p. 1599-1611. 2014.

LIMA, C. I. R.; PAULETTO, E. A.; GOMES, A. S.; SILVA, J. B. Estabilidade de agregados de um Planossolo sob diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 199-205, 2003.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; COSTA, E . M.; BEUTLER, S. J. Frações granulométricas e oxidáveis de matéria orgânica sob diferentes sistemas de uso do solo , no Paraná , Brasil. **Bioscience Journal.** v.30, p. 43–54, 2014.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; MENDES COSTA, E.; BEUTLER, S. J.; PICCOLO, M C. Fertilidad del suelo,fracciones húmicas y abundancia natural de 13C y 15N en el suelo bajo diferentes usos del suelo en el estado de Paraná, Sur de Brasil. **Idesia, Arica**, v.34, p. 27-38, 2016 .

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; SCHULTZ, N.; ANJOS, L. H. C. dos; SILVA, E. M. R. Frações orgânicas e índice de manejo de carbono do solo em diferentes sistemas de produção orgânica. **Idesia**, Chile, v. 29, n. 2, p. 11-19, 2011.

MACEDO, M. O.; RESENDE, A. S.; GARCIA, P. C.; BODDEY, R. M.; JANTALIA, C. P.; URQUIAGA, S.; CAMPELLO, E. F. C.; FRANCO, A. A. Changes in soil C and N stocks and nutrient dynamics 13 years after recovery of degraded land using leguminous nitrogen-fixing trees. **Forest Ecology and Management**, 255: 1516–1524, 2008.

MACHADO, P. L. O. A.; GERZABEK, M. Tillage and crop rotation interactions on humic substances of a typic haplorthox from southern Brazil. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v. 26, n. 1, p. 227-236, 1993.

MADEJOVÁ, J.; KOMADEL, P. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods. **Clay Clay Miner**. v.:49. p.: 410–432. 2001.

MELO, B. A. G.; MOTTA, F. L.; SANTANA, M. H. A. Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. **Materials Science and Engineering C**, v. 62, p. 967–974, 2015.

MELO, A.A.B.; VALLADARES, G.S.; CEDDIA, M.B.; PEREIRA M.G.; SOARES I. Spatial distribution of organic carbon and humic substances in irrigated soils under different management systems in a semi-arid zone in Ceará, Brazil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 37, n. 4, p. 1845-1851, 2016.

MORAES, G. M.; XAVIER, F.A.S.; MENDONÇA, E.S.; ARAÚJO FILHO,, J.A.; OLIVEIRA, T.S.. Chemical and structural characterization of soil humic substances under agroforestry and conventional systems. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo**, v. 35, n. 5, p. 1597–1608, 2011.

MONTONERI, E.; BOFFA, V.; SAVARINO, P.; PERRONE, D.G.; MUSSO, G.; MENDICHI, R.; CHIEROTTI, M. R.; GOBETTO, R. Biosurfactants from Urban Green Waste. **Chem. Sus.**. v.2. p. 239–247. 2009.

MUGGLER, C. C.; van GRIETHUYSEN, C.P.; BUURMAN, P.; PAPE, T.. Aggregation, organic matter, and iron oxide morphology in Oxisols from Minas Gerais, Brazil. **Soil Science Journal**, v. 164, p. 759-770, 1999.

NETO, M.S.; VENZKE FILHO, S. P; PICCOLO, M. C.; CERRI, C. E P.; CERRI, C. C. Rotação de culturas no Sistema Plantio Direto em Tibagi (PR). I – Sequestro de Carbono no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.33. p. 1013-1022. 2009.

NOACK, S.R; MCBEATH, T.M.; MCLAUGHLIN, M.J.; SMERNIK, R.J.; ARMSTRONG, R.D. Management of crop residues affects the transfer of phosphorus to plant and soil pools: results from a dual-labelling experiment. **Soil Biology. Biochemistry**. v.: 71, p.: 31–39. 2014.

NOELLEMEYER, E.; FRANK, F.; ALVAREZ, C.; MORAZZO, G.; QUIROGA, A.. Carbon contents and aggregation related to soil physical and biological properties under a land-use sequence in the semiarid region of central Argentina. **Soil Tillage Res.**, v. 99, p. 179-190, 2008.

NOTTINGHAM, A. T.; TURNER, B. L.; STOTT, A. W.; TANNER, E. V. J. Nitrogen and phosphorus constrain labile and stable carbon turnover in lowland tropical forest soils. **Soil Biology and Biochemistry**. v.80. p. 26-33. 2014.

OADES, J.M.; VASSALLO, A.M.; WATERS, A.G.; WILSON, M.A. Characterization of organic matter in particle size and density fractions from a Red-brown Earth by solid state 13C NMR. **Aust J Soil Res** 25:71–82. 1987.

OGLE, S. M.; BREIDT, F.J.; EVE, M.; PAUSTIAN, K.. Uncertainty in estimating land use and management impacts on soil organic carbon storage for US agricultural Lands between 1982-1997. **Global Change Biology.**, v. 9, p. 1521-1542, 2003.

OLIVEIRA DIAS, B.; SILVA, C. A.; BARROS SOARES, E. M.; BETTIOL, W.; GUERREIRO, M. C.; BELIZÁRIO, M. H. Infravermelho na caracterização de ácidos húmicos de Latossolos sob efeito de uso contínuo de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** v.:33. p.:885-894. 2009.

PARDO, M. T.; GIAMPAOLO, S.; ALMENDROS, G. Effect of cultivation on physical speciation of humic substances and plant nutrients in aggregate fractions of crusting soil from Zimbabwe. **Biology and Fertility of Soils**, v. 25, n. 1, p. 95–102, 1997.

PARFITT, R.L.; THENG, J.S.; WHITTON, J.S; SHEPHERD, T.G. Effects of clay minerals and land use on organic matter pools. **Geoderma,** v. 75. p.1-12, 1997.

PAVAN M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade.** Londrina: IAPAR, 1992. 40p. (IAPAR. Circular 76).

PASSOS, R.R.; RUIZ, H. A.; MENDONÇA, E S.; CANTARUTTI, E. B.; SOUZA, A. P. Substâncias húmicas, atividade microbiana e carbono orgânico lábil em agregados de um Latossolo Vermelho distrófico sob duas coberturas vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v.:31 p.: 1119-1129. 2007.

PELTRE, C.; BRUUN, S.; DU, C.; THOMSEN, I. K.; JENSEN, L. S. Assessing soil constituents and labile soil organic carbon by mid-infrared photoacoustic spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**. v.77. p. 41-50. 2014.

PERNET-COUDRIER, B.; VARRAULT, G.; SAAD, M.; CROUÉ, J.P.; DIGNAC, M.F.; MOUCHEL, J.M. Characteristics of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: pre- dominance of hydrophilic and proteinaceous structures. **Biogeochemistry** v.:106, p.: 89–106. 2011.

PICOLLO, A; MBAGWU, J. S. C. Effects of different organic waste amendments on soil microaggregate stability and molecular sizes of humic substances. **Plant and Soil**, v. 123, p. 27-37, 1990.

PINHEIRO, É.; DE CAMPOS, D.; BALIEIRO, F.C.; DOS ANJOS, L.; PEREIRA, M. Tillage systems effects on soil carbon stock and physical fractions of soil organic matter. **Agricultural Systems**, v. 132, p. 35–39, 2015

PINHEIRO, E. F. M; PEREIRA, M. G; ANJOS, L. H. C. Agregates distribuition and soil organic matter under different tillage system for vegetable crops in a Red Latosol from Brasil. **Soil Tillage Research**, v. 77, n. 1, p. 79-84, 2004.

POESEN, J. **Surface sealing on loose sediments: The role of texture, slope and position of stones in the top layer**. In: CALLEBAUT, F.; GABRIELS, D.; DE BOOT, M. (eds) Assessment of soil surface sealing and crusting. Proc. Symp., Gent, Belgium, 1995. Flanders Research Centre for Soil Erosion and Soil Conservation, pp 354–362. 1986.

PORTUGAL, A. F.; JUNCKSH, I.; SCHAEFER, C. E. R. G.; NEVES, J. C. L. Estabilidade de agregados em argissolo sob diferentes usos, comparado com mata. **Revista Ceres**, v. 57, n. 4, p. 545–553, 2010.

POSPÍŠILOVÁ, L.; KOMÍNKOVÁ, M.; ZÍTKA, O; KIZEK, R.; BARANČÍKOVÁ, G.; LITAVEC, T.; LOŠÁK, T.; HLUŠEK, J.; MARTENSSON, A.;LIPTAJ, T. Fate of humic acids isolated from natural humic substances. **Acta Agriculturae Scandinavica.** v. 65, n. 6, p. 517–528, 2015.

RABBI, S. M. F.; TIGHE, M.; COWIE, A.; WILSON, B. R.; SCHWENKE, G.; MCLEOD, M.; BADGERY, W.; BALDOCK, J. The relationships between land uses, soil management practices, and soil carbon fractions in South Eastern Australia. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 197, p. 41–52, 2014.

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A. Estoques de carbono e nitrogênio e frações orgânicas de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 2007, v.31. p. 1609-1623.

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A.; GUIMARÃES, P. T. G. Estoque e frações da matéria orgânica de Latossolo cultivado com cafeeiro em diferentes espaçamentos de plantio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. 2007, v. 31. p. 1341-1353

RANGEL, O. J. P. ; SILVA, C. A.; GUIMARÃES, P. T. G.; GUILHERME, L. R. G. Frações oxidáveis do carbono orgânico de Latossolo cultivado com cafeeiro em diferentes espaçamentos de plantio. **Ciência e Agrotecnologia**, v.32 p.429-437, 2008.

RÉ POPPI, N.; TALAMONI, J. Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos de solos, por espectroscopia de infravermelho. **Química Nova**, v.:15, p.:281-285, 1992.

RICE, J. A.; MacCARTHY, P. A model of humin. **Environmental Science and Biotechnology**, New Orleans, v. 24, p. 1875-1877, 1990.

RIGOBELLO, E. S.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes. **Revista Ambiente e Água**. v. 12, p.: 774-785. 2017.

RODRÍGUEZ, F. J.; SCHLENGER, P.; GARCÍA-VALVERDE, M. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV – Vis , FTIR and 1 H NMR techniques. **Science of the Total Environment**, v. 541, p. 623–637, 2016.

ROSA, A.H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**. 1998. 125fls. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara. 1998.

ROSA, A.H.; SIMÕES, M.L.; OLIVEIRA, L.C.; ROCHA, J.C.; MARTIN NETO, L. MILORI, D.P . Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil’s Amazonian region. **Geoderma**, v.127 p.1-10, 2005.

ROSCOE, R.; MACHADO, P. L. O. A.. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica**. 1 ed.: Dourados-MS: Embrapa. 2002

ROSCOE, R. **Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas:** modelagem matemática e métodos auxiliares. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006.

ROSCOE, R.; MADARI, B.; MACHADO, P. L.O. A. **Fracionamento físico do solo na obtenção de compartimentos mensuráveis para uso em simuladores da dinâmica da matéria orgânica.** In: Roscoe, R. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares. Embrapa: Agropecuária Oeste. Dourados-MS. p.: 107-132. 2006.

ROSCOE, R.; BODDEY, R. M.; SALTON, J. C. **Sistemas de manejo e matéria orgânica do solo.** In: Roscoe, R. Dinâmica da matéria orgânica do solo em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares. Embrapa: Agropecuária Oeste. Dourados-MS. p.: 17-42. 2006.

RUBENACKER, A.; CAMPITELLI, P.; VELASCO, M.; CEPPI, S.. Fire impact on several chemical and physicochemical parameters in a forest soil. **Soil Health Land Use Management** v.:5, p.: 67–86. 2012

RUMJANEK, V. M. **Ressonância magnética nuclear**. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, RJ, UENF. p.: 126-142. 2005.

SÁ, J. C. D. M.; SÉGUY, L.; TIVET, F.; LAL, R.; BOUZINAC, S.; BORSZOWSKEI, P. R.; BRIEDIS, C.; DOS SANTOS, J. B.; CRUZ HARTMAN, D.; BERTOLONI, C. G.; ROSA, J.; FRIEDRICH, T. Carbon Depletion by Plowing and its Restoration by No-Till Cropping Systems in Oxisols of Subtropical and Tropical Agro-Ecoregions in Brazil. **Land Degradation & Development,** v. 26, n. 6, p. 531-543, 2015.

SAIZ-JIMENEZ, A. The chemical structure of humic substances: recente advances. In: Piccolo, A. Humic substances in terrestrial ecosystems. **Elsevier Science**. 1996. p.1-44.

SALTON, J. C.; MIELNICZUK, J.; BAYER, C.; BOENI, M.; CONCEIÇÃO, P. C.; FABRICIO, A. C.; MACEDO, M. C. M; BROCH, D. L. Agregação e estabilidade de agregados do solo em sistemas agropecuários em Mato Grosso do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p.11-21, 2008.

SANTANA, S. S.; DICK, D. P.; JACQUES, A. V. A.; CHITARRA, G. S. Substâncias húmicas e suas interações com Fe e Al em Latossolos subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo.** v.:35. p.: 461-472. 2011.

SANTOS, D.C.; PILLON, C.N.; FLORES, C.A.; LIMA, C.L.R.; CARDOSO, E.M.C.; PERREIRA, B.F.; MANGRICH, A.S. Agregação e frações físicas da matéria orgânica de um Argissolo Vermelho sob sistemas de uso no bioma Pampa**. Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.35, p.1735-1744, 2011.

SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**. Ed. Genesis, Porto alegre, 1999. 491p.

SANTOS, G G; MARCHÃO, R L.; SILVA, E. M.; SILVEIRA, P. M.; BECQUER, T. Qualidade física do solo sob sistemas de integração lavoura-pecuária. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.46, p.1339-1348, 2011.

SCHNITZER, M. Alkaline cupric oxid oxidation of a methylated fulvic acid. **Soil Biol. Biochem**., v.6, p.1-6, 1974.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Humic substances in the environment**. New York: Marcel Dekker, 1972. p. 1-55.

SCHNITZER, M. **Humic substances: chemistry and reactions**. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Eds.). Soil organic matter. Amsterdam: Elsevier Publishing Co., 1978. p. 1-64.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; BRUNETTI, G.; Methods and related problems for sampling soil and sediment organic matter. Extraction, fractionation and purification of humic substances. **Química Analítica**, v.13, p.26-33, 1994.

SIGNOR, D.; ZANI, C.F.; PALADINI, A.A.; DEON, M.D.I.; CERRI, C.E.P. Estoques de carbono e qualidade da matéria orgânica do solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.38, p.1402-1410, 2014.

SILVA, A. P.; BABUJIA, L. C.; FRANCHINI, J .C.; RALISCH, R.; HUNGRIA, M.; GUIMARÃES, M. F. Soil structure and its influence on microbial biomass in diferente soil and crop management systems. **Soil and Tillage Research**, v.142 p. 42-53. 2014

SILVA, I. F; MIELNICZUK, J. Avaliação do estado de agregação do solo afetado pelo uso agrícola **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 21, p. 313-319, 1997.

SINGH, P.; HEIKKINEN, J.; KETOJA, E.; NUUTINEN, V.; PALOJÄRV, A.; SHEEHY; J.; ESALA; M.; MITRA, S.; ALAKUKKU, L.; REGINA, K. Tillage and crop residue management methods had minor effects on the stock and stabilization of topsoil carbon in a 30-year field experiment. **Science of the Total Environment**, v. 518-519, p. 337–344, 2015.

SIX, J.; BOSSUYT, H.; GRYZE, S.; DENEF, K.. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. **Soil Tillage Res.**, v. 79, p. 7-31, 2004.

SIX, J.; FREY, S.D.; THIET, R.K.; BATTEN, K.M.. Bacterial and fungal contributions to carbon sequestration in agroecosystems. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 70, p. 555-569, 2006.

SIX, J.; PAUSTIAN, K.; ELLIOT, E.T.; COMBRINK, C. Soil structure and soil organic matter: I. Distribution of aggregate size classes and aggregate associated carbon. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 64, p. 681-689, 2000.

SIX, J; JASTROW, J. D. Soil organic matter turnover. **Encyclopaedia of soil science**, New York, p. 936-942, 2002.

SHAKER, A.M.; KOMY, Z.R.; HEGGY, S.E.M.; EL-SAYED, E.A. Kinetic study for adsorption humic acid on soil minerals. **J. Phys. Chem**. v.116, p. 10889–10896. 2012.

SOUSA, R. F.; BRASIL, E. P. F.; FIGUEIREDO, C. C.; LEANDRO, W. M.. Soil Organic Matter Fractions in Preserved and Disturbed Wetlands of the Cerrado Biome. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, n. 1, p. 222–231, 2015.

SOUZA, E. D.; CARNEIRO, M. A. C.; PAULINO, H. B.; SILVA, C. A.; BUZETTI, S.. Alterações nas frações do carbono em um neossolo quartzarênico submetido a diferentes sistemas de uso do solo. **Scentia Agricola**. Maringá, v. 28, p. 305-311, 2006.

SOUZA, G. P. **Frações lábeis e humificadas do carbono orgânico do solo em sistemas de manejo com sucessão soja-milho no Cerrado**. Brasília: Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília, 2013, 102 páginas. Dissertação.

STEELINK, C. **Implications of elemental characteristics of humic substances**. In: AIKEN, G. R.; MCKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MacCARTHY, P. Humic substances in soil, sediments and water. (Eds). New York: Wiley Interscience, 1985. p. 457-476.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, and reactions**. New York: John Willey and Sons, 1994.

STEVENSON, F.J. - **Biochemistry of the formation of humic substances**. In: STEVENSON, F.J. - Humus chemistry. Wiley & Sons, New York, 1982, p. 195-219.

STEVENSON, F.J.; ELLIOT, E. **Methodologies for assessing the quality and quantity of soil organic matter.** In: COLEMAN, D.; OADES, J.M.; UEHARA, G., eds. Dynamic of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu, University of Hawai, 1989. p.173-199.

TADINI, A.M.; NICOLODELLI, G.; MOUNIER, S.; MONTES, C.R.; MILORI, D. The importance of humin in soil characterisation: a study on Amazonian soils using different fluores- cence techniques. **Science. Total Environment**. v.:537, p.: 152–158. 2015.

TAVARES. FILHO, J. **Física e conservação do solo e água**. 1º edição. Londrina. Editora Eduel, 2013.

THAYSEN, E. M.; REINSCH, S.; LARSEN, K. S.; AMBUS, P. Decrease in heathland soil labile organic carbon under future atmospheric and climatic conditions. **Biogeochemistry**. v.133. p.17-36. 2017.

THENG, B. K. G; TATE, K. R; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. **NifTAL Project**, Hawaii, p. 5-32, 1989.

TIESSEN, H; SALCEDO, I.H.; SAMPAIO, E.V.S.B. Nutrient and soil organic matter dynamics under shifting cultivation in semiarid northeastern Brazil. **Agric. Ecosyst.Environ.**, 38:139-151, 1992.

TISDALL, J.M.; OADES, J.M. Organic matter and waterstable aggregates in soil. **J. Soil Sci.**,v. 33 p.141-163, 1982.

TIVET, F.; SÁ, J. C. D. M.; LAL, R.; BORSZOWSKEI, P. R.; BRIEDIS, C.; DOS SANTOS, J. B.; SÁ, M. F. M.; HARTMAN, D. D. C.; EURICH, G.; FARIAS, A.; BOUZINAC, S.; SÉGUY, L. Soil organic carbon fraction losses upon continuous plow-based tillage and its restoration by diverse biomass-C inputs under no-till in sub-tropical and tropical regions of Brazil. **Geoderma,** v. 209-210, p. 214-225, 2013.

TOMASI, C. A.; INDA, A. V.; DICK, D. P.; BISSANI, C. A.; FINK, J. R. Chemical attributes and specific surface area in highland subtropical oxisol under different use and managements. **Ciência Rural**, v.:42. n.:12, p.:2172-2179. 2012.

TRAVERSA, A.; D'ORAZIO, V.; MEZZAPESA, G. N.; BONIFACIO, E.; FARRAG, K.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids and dissolved organic matter along two Alfisol profiles. **Chemosphere**, v. 111, p. 184–194, 2014.

VER, L. M. B.; MACKENZIE, F. T.; LERMAN, A. Biogeochemical responses of the carbon cycle to natural and human perturbations: past, present and future. **American Journal of Science**, v. 299, p. 762-801, 1999.

VEZZANI, F. M.; MIELNICZUK, J. Uma visão sobre qualidade do solo. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 33, n. 4, p. 743–755, 2009.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v.37 p. 29 –38, 1934

WERSHAW, R.L. Model for humus in soils and sediments. **Environment Science Technology**, v.27 p. 814-816,1993

WHITE, J. L; ROTH, C. B. Methods of soil analysis. **Physical and Mineralogical Methods**, Madison, chap. 11, 1986.

WOOD, S. A. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). **Ore Geology Reviews**, v. 11, p. 1-31, 1996

YANG, X.; DRURY, C.F.; WANDER, M.M. A wide view of no-tillage practices and soil organic carbon sequestration. **Acta Agric. Scand**. Sect. B Soil Plant Sci. 63, 523–530. 2013

YEOMANS, J.C.; BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Comm. Soil Sci. Plant Anal**., v.: 19. p.:1467-1476, 1988.

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, J.; MIANO, T.M.; MILTNER, A.; SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma,** v.: 79 p.:117-161, 1997.

ZHOU, K.Q.; SUI, Y.Y.; LIU, X.B.; ZHANG, X.Y.; JIN, J.; WANG, G.H.; HERBERT S.J. Crop rotation with nine-year continuous cattle manure addition restores farmland productivity of artificially eroded Mollisols in Northeast China. **Field Crop Res**., v.:171 p.: 138–145. 2015,