

FRAÇÕES HÚMICAS EM LUVISSOLOS SOB DIFERENTES
SISTEMAS AGROFLORESTAIS NO MUNICÍPIO DE SOBRAL - CE

GISLANE MENDES DE MORAIS

MARÇO - 2007
FORTALEZA - CEARÁ
BRASIL

FRAÇÕES HÚMICAS EM LUVISSOLOS SOB DIFERENTES
SISTEMAS AGROFLORESTAIS NO MUNICÍPIO DE SOBRAL - CE

GISLANE MENDES DE MORAIS

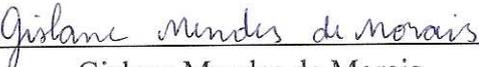
Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Agronomia,
Área de Concentração em Solos e Nutrição
de Plantas, da Universidade Federal do
Ceará - UFC, como requisito para a obtenção
do grau de Mestre.

MARÇO - 2007
FORTALEZA - CEARÁ
BRASIL

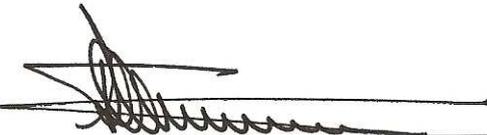
- M825f Morais, Gislane Mendes de
 Frações húmicas em luvisolos sob diferentes sistemas
 agroflorestais no município de Sobral - CE [manuscrito] / Gislane
 Mendes de Morais
 51 f. : il. color. ; enc.
- Orientador: Teógenes Senna de Oliveira
 Co-orientador: Eduardo de Sá Mendonça
 Área de concentração: Solos e nutrição de plantas
 Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,
 2008
1. Ecologia agrícola – Semi-árido 2. Matéria orgânica 3. Substâncias
 húmicas I. Oliveira, Teógenes Senna de (orient.) II. Universidade
 Federal do Ceará – Mestrado em Agronomia III. Título
- CDD 631

Esta dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Agronomia, Área de Concentração em Solos e Nutrição de Plantas, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

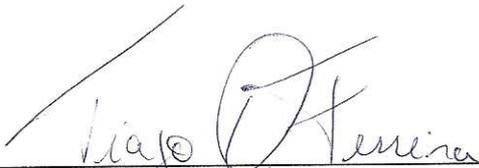
A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas da ética científica.


Gislane Mendes de Moraes

Dissertação aprovada em:


Prof. Teógenes Senna de Oliveira – D.Sc.
(Orientador)


Prof. Eduardo de Sá Mendonça – Ph.D.
(Co-orientador)


Prof. Tiago Osório Ferreira – Doutor
(Examinador)


Prof. Ricardo Espíndola Romero – Doutor
(Examinador)

*Aos meus pais Hélio e Fátima, meus maiores incentivadores.
Ao meu irmão Wesley e minha cunhada Cinthia, por terem
me presenteado com um lindo sobrinho.
Ao meu sobrinho Gabriel, pela emoção que me proporcionou
mesmo a distância.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus pela Sua onipresença.

Ao professor e orientador Teógenes Senna de Oliveira, por ser mais que um orientador, pela sua amizade, incentivo e conselhos, pela sua paciência e também pelos “puchões de orelha”.

Ao professor e co-orientador Eduardo de Sá Mendonça, pela sua grande contribuição neste trabalho.

A amiga Ivanilda, pelo seu companheirismo e por ter se mostrado grande amiga durante nossa convivência em Viçosa-MG.

Aos amigos que conquistei na UFV, pelo acolhimento caloroso.

Aos amigos de curso: Cícera Raquel, Virgínia, Tereza, Maia Neto, Rodrigo, João Paulo, Gleidson, Jaime e Antônio José pelos bons momentos vividos durante o curso de mestrado.

Ao laboratorista Brás Júlio, pelo apoio e grande amizade.

A Universidade Federal do Ceará, pela participação direta na minha formação.

Ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

E a todos que direta ou indiretamente tiveram participação neste trabalho.

ÍNDICE

RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	VIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Sistemas Agroflorestais (SAF)	3
2.2. Matéria orgânica do solo (MOS) e as substâncias húmicas (SH)	4
2.3. Influência do manejo na formação de Substâncias Húmicas	8
3. MATERIAL E MÉTODOS	11
3.1. Descrição das áreas de estudo.....	11
3.2. Coleta de amostras de solo.....	14
3.3. Extração e purificação das substâncias húmicas	14
3.4. Termogravimetria dos ácidos húmicos e fúlvicos.....	15
3.5. Análise elementar (CHN)	16
3.6. Espectroscopia na região do ultravioleta (UV) e do visível.....	17
3.7. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
4.1. Termogravimetria	18
4.2. Análise elementar (CHN)	23
4.3. UV – visível.....	25
4.4. Infravermelho.....	28
5. CONCLUSÕES	34
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35

RESUMO

MORAIS, Gislane Mendes de, Eng^a. Agr^a., Universidade Federal do Ceará, março de 2007. **Frações húmicas em um Luvissole sob diferentes sistemas agroflorestais no município de Sobral – CE.** Orientador: Teógenes Senna de Oliveira. Co-orientador: Eduardo de Sá Mendonça. Examinadores: Tiago Osório Ferreira e Ricardo Espíndola Romero.

Investigação desenvolvida em sistemas agroflorestais que estão sendo testados no semi-árido cearense, comparativamente a um sistema de cultivo convencional da região, identificou o aumento dos teores das frações ácidos fúlvicos (FAF) e húmicos (FAH). Estes resultados estão associados às condições em que houve revolvimento do solo como acontece nos sistemas agrossilvipastoril e convencional, o que podem ser atribuídos a uma possível conversão da fração húmica em ácidos fúlvicos e húmicos. Para testar essa hipótese, o presente trabalho objetivou caracterizar as frações húmicas do Luvissole, dos seguintes tratamentos: Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio (CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm. Foram realizadas caracterizações das frações ácidos fúlvicos e húmicos através das análises termogravimétricas, elementar, ultravioleta-visível e infravermelho. Os resultados de todos os tratamentos analisados indicaram que os ácidos húmicos mostraram-se mais resistentes que os ácidos fúlvicos. Analisando os tratamentos, o SILV apresentou frações húmicas menos resistente do que os outros tratamentos estudados. O tratamento AGP apresentou frações húmicas mais humificadas, podendo ser mais recalcitrante. Este fato pode estar relacionado, devido o tratamento AGP sofrer impacto pelo manejo adotado, o que não acontece no tratamento SILV. Confirmando a hipótese de que o ambiente solo em sistemas de manejo que sofrem intensa perturbação está sendo degradado.

ABSTRACT

Investigations about agroforestry systems, which has been carried out in the arid region in Ceara, Brazil, comparatively to a conventional tillage system in the same area, showed an increase in the concentration of fulvic fraction (FAF) and humic acid (FAH) fractions. These results are related to the conditions in which soil was plowed similar to what is usually done in agrosilvopastoral and conventional systems, which might be attributed to a possible conversion of the humin fraction into FAF and FAH. To address to this hypothesis, a field experiment was carried out aiming to characterize the humic fractions of a Luvisol, over the following treatments: Agrosilvopastoral system (AGP), Silvopastoral system (SILV), Fallow conventional tillage (CIP), Native forest 1 (MN1) and Native forest 2 (MN2), at the depths of 0 to 6 and 6 to 12 cm of the soil. Termogravimetric, elemental, visible-ultraviolet and infrared analyses were utilized to characterize FAF and HAF in the soil samples. The results showed humic acids to be more resistant than fulvic acids. Silvopastoral system had its FAH less resistant in comparison to the others. The AGP had the FAH more humified, which may be more recalcitrant. This finding might be related, due to the AGP to overgo impact by the adopted management, what does not take place in the SILV, so that it might confirm the hypothesis that soil environment overgoing intense disturb might be under degradation.

1. INTRODUÇÃO

A rápida degradação do solo sob exploração agrícola, especialmente nos países tropicais em desenvolvimento, tem despertado nas últimas décadas a preocupação com a qualidade do solo e a sustentabilidade agrícola (Lal, 1992).

O preparo intensivo da terra implica no revolvimento do solo repetidas vezes antes da implantação de cada cultura, ocasionando intensa perturbação do solo, aumentando a mineralização da matéria orgânica e promovendo a erosão e o aquecimento global pela emissão de dióxido de carbono (Urquiaga et al., 1999).

Dentre as características do solo que, acompanhadas ao longo do tempo, são capazes de detectar as alterações na sua qualidade em função do manejo empregado, a matéria orgânica do solo (MOS) encontra-se entre as mais promissoras por demonstrar bastante sensibilidade às perturbações causadas pelos sistemas de manejo (Bayer et al., 2000).

A MOS representa o principal reservatório de energia para os microrganismos e de nutrientes para as plantas. O declínio ou acréscimo da MOS serve para mensurar a preservação dos ecossistemas, ou seja, é utilizado como critério na avaliação da sua sustentabilidade (Kaiser et al., 1995).

Do ponto de vista estrutural, a MOS pode ser dividida nas frações lábeis (não humificada) e não lábil (humificada). A fração não humificada é formada por compostos orgânicos que pertencem às classes bioquímicas conhecidas como os carboidratos, proteínas, lipídeos, pigmentos e ácidos orgânicos. Essa fração é mais facilmente degradável, apresenta alta taxa de decomposição, conferindo-lhe um curto

período de permanência no solo (Theng et al., 1989; Andriulo et al., 1990). A fração humificada é formada por compostos orgânicos com peso molecular relativamente alto e de coloração escura. Essa fração não possui fórmula molecular bem definida por apresentar alta complexidade química e estrutural e tem maior tempo de permanência no solo (Stevenson, 1994).

A fração humificada é a parte principal da MOS e constitui a reserva orgânica do solo. É importante a caracterização dessa fração da MOS que se diferencia basicamente na sua natureza química e recalcitrância. Dentro desse contexto, o estudo da estrutura e da composição das substâncias húmicas pode oferecer contribuição relevante para a proteção do ambiente solo, na medida em que consegue aumentar a fixação de C no solo pela formação de matéria orgânica estável (Bayer et al., 2000).

A utilização dos Sistemas Agroflorestais (SAF) é uma opção viável que converge para uma melhor utilização do solo, revertendo os processos de degradação dos recursos produtivos pela ampla variedade de formas de uso da terra, onde árvores e arbustos são cultivados de forma interativa com cultivos agrícolas, pastagens e/ou animais, visando múltiplos propósitos, constituindo-se numa opção viável de manejo sustentado da terra.

Investigação desenvolvida em sistemas agroflorestais que estão sendo testados no semi-árido cearense (Maia et al., 2004), comparativamente a um sistema de cultivo convencional da região, identificou-se aumento dos teores das frações ácidos fúlvicos (FAF) e húmicos (FAH). Estes resultados estão associados as condições em que houve revolvimento do solo como acontece no sistema agrossilvipastoril (AGP) e convencional da região (CIP). Estes resultados podem ser atribuídos a uma possível conversão da fração humina em ácidos fúlvicos e húmicos, indicando que o ambiente solo em sistemas de manejo intensivo está sendo degradado.

Para testar essa hipótese, o presente trabalho objetivou caracterizar as frações húmicas do Luvisolo, em experimento conduzido pela Embrapa desde 1997, sob dois sistemas agroflorestais (agrossilvipastoril e silvipastoril) e convencional no município de Sobral-CE.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Sistemas Agroflorestais (SAF)

Os Sistemas Agroflorestais (SAF) são reconhecidamente modelos de exploração de solos que mais se aproximam ecologicamente da floresta natural e por isso, considerados como importante alternativa de uso sustentado do ecossistema tropical úmido (Nair, 1993).

O objetivo dos SAF é a criação de diferentes estratos vegetais, procurando reproduzir um bosque natural, onde as árvores e/ou os arbustos, pela influência que exercem no processo de ciclagem de nutrientes e no aproveitamento da energia solar, são considerados os elementos estruturais básicos e a chave para a estabilidade do sistema (Araújo Filho & Carvalho, 2001).

Existem diversos modelos de SAF (Nair, 1998), dentre os quais se destacam o silvipastoril e agrossilvipastoril. O silvipastoril combina a exploração pastoril e da madeira e o agrossilvipastoril a exploração pastoril, de madeira e agrícola.

O efeito das árvores que compõem os SAF contribui para o processo de restabelecimento da fauna do solo, fator importante para a decomposição de resíduos de plantas. O maior teor de umidade no solo promovido pelos SAF favorece a atividade microbiana, resultando em aceleração da decomposição da matéria orgânica, possibilitando a liberação de nutrientes (Hang et al., 1995). A decomposição da matéria orgânica é amplamente controlada pela biota do solo, particularmente a microfauna (Tian et al., 1992). Esses microorganismos são importantes para disponibilizar os

nutrientes nos sistemas de baixo acréscimo de insumos, onde as culturas, em grande parte, dependem de nutrientes liberados de materiais orgânicos ao invés de fertilizantes inorgânicos.

As árvores têm sido vistas como capazes de melhorar a ciclagem dos nutrientes e retenção dos mesmos nos ecossistemas agrícolas (Garrity et al., 1994). Entre os benefícios promovidos pelos SAF estão: i) introdução de nutrientes do subsolo pelas raízes profundas das espécies perenes; ii) redução nas perdas por lixiviação através da captura de nutrientes móveis pelos sistemas radiculares bem desenvolvidos das espécies perenes; iii) adição de nitrogênio ao solo através da fixação biológica de N; iv) manutenção da matéria orgânica do solo por meio do suprimento pela serapilheira e podas das árvores; v) manutenção e melhoria das propriedades físicas do solo e vi) proteção do solo contra erosão (Young, 1989).

2.2. Matéria orgânica do solo (MOS) e as substâncias húmicas (SH)

Em regiões tropicais a mineralização da matéria orgânica ocorre rapidamente, o que exige um aporte contínuo da mesma. A produção de serapilheira, decomposição e dinâmica da matéria orgânica do solo são processos-chave que afetam a fertilidade do solo e a sustentabilidade dos sistemas agroflorestais baseados no não uso de insumos químicos. Porém poucos dados existem quanto à influência da quantidade, qualidade, manejo e papel da matéria orgânica sobre esses processos (Jordan, 1990).

A matéria orgânica do solo é um importante constituinte do solo, sendo um componente-chave dos sistemas agrícolas em decorrência de seu conteúdo e sua qualidade serem os mais importantes fatores que mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (Reeves, 1997; Per Schjønning et al., 2002). Sendo assim, a MOS é considerada como um dos principais indicadores da qualidade do solo (Lal, 1997; Mielniczuk, 1999).

Com o intuito de facilitar o entendimento da dinâmica da MOS, tem-se desenvolvido o conceito de compartimentalização da MOS (Swift, 1996). Estes compartimentos diferem entre si pela facilidade com que são degradados pela atividade microbiana do solo ou como são influenciados por fatores externos (Stevenson & Cole, 1999; Chan et al., 2002). Quatro compartimentos baseados na dinâmica da matéria orgânica foram propostos para um melhor entendimento dessa dinâmica: (i)

compartimento ativo, constituído pela biomassa microbiana do solo; (ii) compartimento lentamente oxidado; (iii) compartimento físico ou estruturalmente protegido, muito lentamente oxidado; (iv) compartimento passivo ou recalcitrante (Duxbury et al., 1989).

As substâncias húmicas (SH) do solo representam o compartimento passivo e constitui-se na principal reserva orgânica do solo, sendo considerada a fração de maior estabilidade (Mazzarino et al., 1993; Motavalli et al., 1994; Fernandes et al., 1997). A formação das SH é caracterizada por um processo complexo, baseado na síntese e/ou ressíntese dos produtos da mineralização dos compostos orgânicos. As SH podem ser subdivididas em três frações com distintas características físico-químicas: ácidos húmicos (FAH), solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido; ácidos fúlvicos (FAF), solúvel em meio alcalino e também em meio ácido; e humina (HUM), insolúvel em meio alcalino e ácido.

As substâncias húmicas apresentam peculiaridades de alta relevância como: retenção de calor, alta capacidade de retenção de água, aeração do solo devido aos agregados provenientes da combinação das substâncias húmicas com argilas, complexação ou quelação de pesticidas e metais pesados, formação de complexos com micronutrientes e alta capacidade de troca catiônica (Stevenson, 1982).

As frações húmicas são formadas de uma mistura heterogênea e bastante complexa de moléculas orgânicas, polimerizadas e com massa molecular bastante variável, fazendo com que não existam duas moléculas húmicas idênticas (Schulten & Schnitzer, 1997).

A fórmula estrutural das substâncias húmicas deve ser compreendida como um conjunto de moléculas de diferentes tamanhos, nos quais os ácidos húmicos e a humina possuem maiores massas molares que os ácidos fúlvicos. Estes últimos têm um teor maior em oxigênio e são mais pobres em carbono, possuindo então mais grupos funcionais de forma ácida. Pode-se citar a ocorrência em maior parte do oxigênio presente nos ácidos húmicos como sendo parte de núcleos como éteres ou ligações de ésteres. Ácidos fúlvicos apresentam carboxilas, hidroxilas e carbonilas (Wershaw, 1993).

Apesar de amplamente aceito, o conceito de uma estrutura macromolecular para as substâncias húmicas nunca foi demonstrado, sem dúvida, em termos químicos ou físicoquímicos em extratos obtidos de solos (Piccolo, 2002). As evidências são mais resultantes de um modelo teórico de formação do que de evidências experimentais. Apesar da diversidade dos ácidos húmicos e fúlvicos encontrados nos diferentes solos,

as estruturas principais são semelhantes em todos eles. Schnitzer (1978) propôs um modelo para os ácidos fúlvicos formado por um agregado de ácidos carboxílicos e fenólicos, os quais podem estar ligados por pontes de hidrogênio ou por cadeias alifáticas (Figura 1).

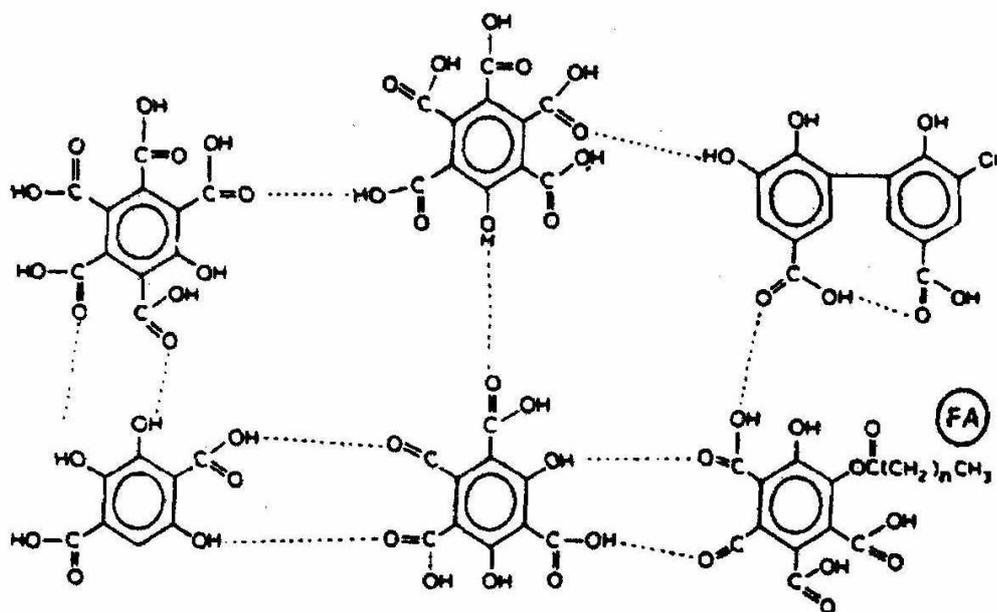


Figura 1. Modelo de estrutura de ácido fúlvico proposto por Schnitzer (1978).

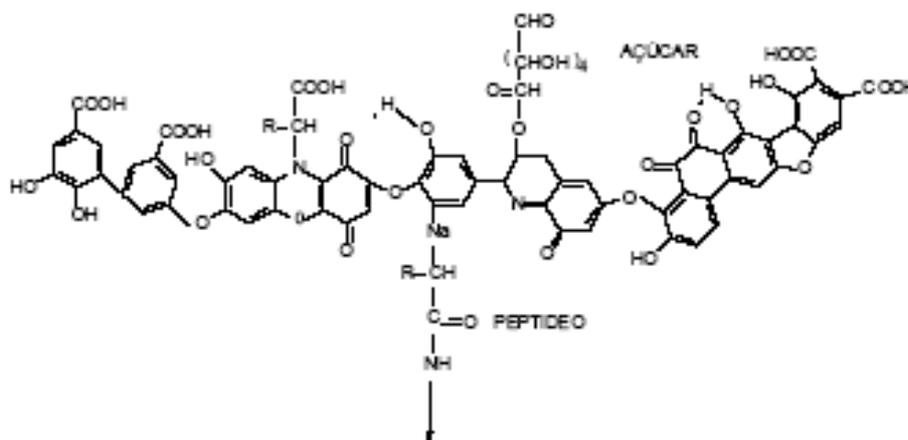


Figura 2. Modelo de estrutura de ácido húmico proposto por Stevenson (1994).

Stevenson (1994) propôs modelos baseados em anéis benzênicos ligados por pontes, para o modelo de ácido húmico, onde se nota a existência de anéis aromáticos do tipo di e trihidroxibenzeno, contendo grupos quinônicos nitrogenados na forma cíclica e em cadeias periféricas, assim como resíduos de peptídeos (Figura 2).

A caracterização das substâncias húmicas inclui, de modo geral, análises da sua composição química quanto aos teores de C, H, N, S e O (Quadro 1), grupamentos acídicos funcionais, grau de polimerização, razão de absorbância em 465/665 nm (E4/E6), caracterização espectroscópica, termogravimetria, entre outras. Estas técnicas são utilizadas para inferir sobre os processos envolvidos na formação da MOS e seus efeitos nas características do solo, tais como: estrutura, capacidade de troca catiônica e disponibilidade de nutrientes (Schnitzer & Khan 1972).

Quadro 1. Composição química média das substâncias húmicas

Substância	C	H	N	S	O	COOH	Fenólico-OH
	----- g kg ⁻¹ -----					----- mol kg ⁻¹ -----	
Ácidos Fúlvicos	457	54	21	19	448	8,2	3,0
Ácidos Húmicos	558	47	31	8	355	3,6	3,1
Humina	560	53	58	8	328	3,2	2,3

Fonte: Schnitzer & Khan (1972).

Em relação à espectroscopia, os espectros obtidos pelo UV-visível dos ácidos húmicos e fúlvicos constituem-se em uma ferramenta que permite analisar o grau de humificação. Os espectros de absorvidade no UV-visível são decorrentes da excitação de elétrons, apresentando comprimentos de onda característicos, levando a uma vibração de cada ligação química numa faixa espectral específica, a qual reflete o ambiente químico de inserção de cada grupo de átomos analisados. Tal fenômeno é devido à absorção por diversos tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes na molécula (Ceretta et al., 1999; Skoog et al., 2002).

A espectroscopia UV-visível é muito utilizada, devido ao fácil manuseio, à rapidez e ao baixo custo operacional. Em estudos com matéria orgânica de solo é comum a utilização da razão de absorbância em 465/665 nm (E4/E6). A razão E4/E6 é utilizada como parâmetro para medida do grau de conjugação e/ou condensação dos anéis aromáticos das substâncias húmicas e, portanto do grau de humificação (Stevenson, 1994).

No estudo das substâncias húmicas, a importância da espectroscopia do infravermelho, segundo Stevenson (1994), consiste em: obter informações sobre a natureza, a reatividade e o arranjo estrutural dos grupos funcionais oxigenados

presentes; identificar a ocorrência de estruturas de carboidratos e proteínas; estabelecer a presença ou a ausência de impurezas inorgânicas (metais, argilo-minerais). Este método produz uma série de informações que permitem fazer inferências sobre a gênese e o comportamento de substâncias húmicas formadas em diferentes ambientes (Malcolm, 1991). Diferentemente das poucas bandas de absorção observadas na região do UV-visível para substâncias húmicas, o espectro de infravermelho fornece maior quantidade de bandas de absorção mais definidas.

O comportamento espectroscópico da FAF é semelhante ao dos polissacarídeos. Já o da humina não é representativo na matéria orgânica do solo, por sofrer pequenas modificações em razão de sua associação com a fração mineral do solo e seu caráter apolar (Zech et al., 1997). Dessa forma a análise da natureza química das FAH se presta à análise da qualidade da matéria orgânica do solo por esta se tratar da fração principal das substâncias húmicas e ao fato da mesma regular vários processos do solo (Labrador, 1996; Canellas et al., 2000; Rovira et al., 2002).

2.3. Influência do manejo na formação de Substâncias Húmicas

A composição da matéria orgânica e as feições estruturais das substâncias húmicas podem fornecer informações para descrever e estabelecer parâmetros sobre a capacidade do agroecossistema suportar determinadas práticas agrícolas (Mielniczuck, 1999). Segundo Stevenson (1994), o mínimo revolvimento do solo pode dar oportunidade das SH se ligarem mais fortemente à fração mineral e, com isso, se tornarem mais resistentes à degradação microbiana. Da mesma forma, por apresentarem as frações mais estáveis da matéria orgânica e, pelo fato da maior parte do carbono orgânico do solo estar concentrado nestas substâncias, elas podem persistir no solo por centenas de anos (Theng et al., 1989).

Monreal et al. (1995) observaram uma diminuição nos teores de lignina em solo cultivado continuamente com trigo. Essa relação favoreceu um aumento em agregados menores, indicando mudança na qualidade da MOS.

Canellas et al. (2001) analisando resíduos orgânicos de origem urbana, observaram alterações na distribuição das frações humificadas da matéria orgânica, onde foi ressaltada a diminuição da relação FAH/FAF. Com sucessivas e elevadas doses de resíduos urbanos (Dias, 2005) constatou-se aumento na resistência do material

húmico do solo à degradação microbiana, em função do uso continuado do resíduo e do maior acúmulo de substâncias orgânicas mais recalcitrantes no solo (Canellas et al., 2001).

Parra (1986) observou após oito anos de cultivo que a maior redução no teor de matéria orgânica na camada de 0-10 cm de um Latossolo Vermelho distrófico submetido ao plantio convencional, refletiu numa maior contribuição relativa dos ácidos fúlvicos e diminuição da percentagem de carbono da fração humina, sugerindo uma tendência de formação preferencial de ácidos fúlvicos em solos com cultivo mais intenso. O mesmo encontrou valores para relação FAH/FAF baixo. Solos em via de degradação, a relação FAH/FAF diminui a medida que a estabilidade estrutural aumenta (Garcés, 1987; Moreno, 1996).

O aumento no conteúdo de AH pode ser um indicador da melhoria da qualidade do húmus do solo ou do incremento da atividade biológica que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas (Orlov, 1998). Rheinheimer et al. (1998), estudando o plantio direto, observaram maiores teores da FAH do que FAF na camada superficial do solo. Esses dados são condizentes com os apresentados por Marchiori Jr & Melo (2000).

Bayer et al. (2001) verificaram que o sistema de plantio direto favoreceu o acúmulo de MOS e induziram a diminuição do grau de humificação. O ambiente menos oxidativo no solo em plantio direto promoveu diminuição no grau de humificação da matéria orgânica, em comparação aos solos manejados sob preparo reduzido e preparo convencional (Bayer et al., 2003). O uso de cobertura vegetal no solo e/ou cultivo consorciado é uma prática que favorece a formação de grupamentos acídicos funcionais. Tal fato foi observado por Ding et al. (2006) ao analisar C aromáticos e alifáticos em solos com monocultura e consorciado. A incorporação de restos culturais ao solo também altera a distribuição das frações humificadas.

Conceição et al. (1999) relatam que, em áreas recém-desmatadas com atividade biológica bastante reduzida, devido à reação ácida do solo e à baixa aeração, os processos de decomposição da matéria orgânica são minimizados porque a mineralização e a liberação de compostos fenólicos solúveis é mínima e limitada em áreas intensamente cultivadas. Conseqüentemente, há acúmulo de material lignificado pouco transformado, constituído essencialmente de humina residual. Por outro lado, os resultados obtidos por Maia et al. (2004) evidenciaram que tratamentos como cultivo intenso em pousio e agrossilvipastoril favoreceram a formação das FAF e FAH a partir

da degradação da fração húmica (Quadro 2), indicando que o ambiente solo em sistemas de manejo intensivo está sendo degradado.

Quadro 2. Médias dos teores de carbono orgânico nas frações ácido fúlvico (FAF), húmico (FAH) e húmica (HUM) de um Luvisolo Crômico Órtico, nas camadas de 0-6 e 6-12 cm, nos diferentes tratamentos agroflorestais e convencional, após cinco anos de exploração

Tratamentos	Camadas (cm)							
	0-6		6-12		0-6		6-12	
	FAF		FAH		HUM			
							----- dag.dm ⁻³ -----	
AGP	0,358	0,321	0,603	0,470	1,573	1,179		
SILV	0,431	0,269	0,705	0,538	2,432	1,205		
CIP	0,379	0,329	0,661	0,573	1,638	0,992		
MN1	0,204	0,139	0,353	0,243	2,187	1,284		
MN2	0,150	0,071	0,338	0,204	1,899	1,110		

Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso (CI), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2). Fonte: Maia et al. (2004).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Descrição das áreas de estudo

A área experimental localiza-se na Fazenda Crioula, pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa de Caprinos (CNPIC) da EMBRAPA, situada no município de Sobral (CE). O município encontra-se no semi-árido cearense a 3° 41' S e 40° 20' W, com altitude de 70 m. A temperatura e a precipitação médias anuais são de 27 °C e 821,6 mm, respectivamente (IPECE, 2005). O solo dominante é um Luvisolo Crômico Órtico classificado conforme Aguiar (2004).

As seguintes situações foram selecionadas para serem estudadas: área agrossilvipastoril do sistema agroflorestral (AGP), área silvipastoril do sistema agroflorestral (SILV), área agrícola intensiva cultivada anualmente a cinco anos (1997-2002), em pousio e considerada exaurida (CIP), área de vegetação nativa de caatinga secundária pastejada, considerada como testemunha para os sistemas agroflorestrais (MN1) área de vegetação nativa de caatinga secundária pastejada, considerada como testemunha para o cultivo intenso em pousio (MN2). As áreas estão distribuídas conforme apresenta a Figura 3. A descrição das áreas de estudo selecionadas é feita detalhadamente a seguir.

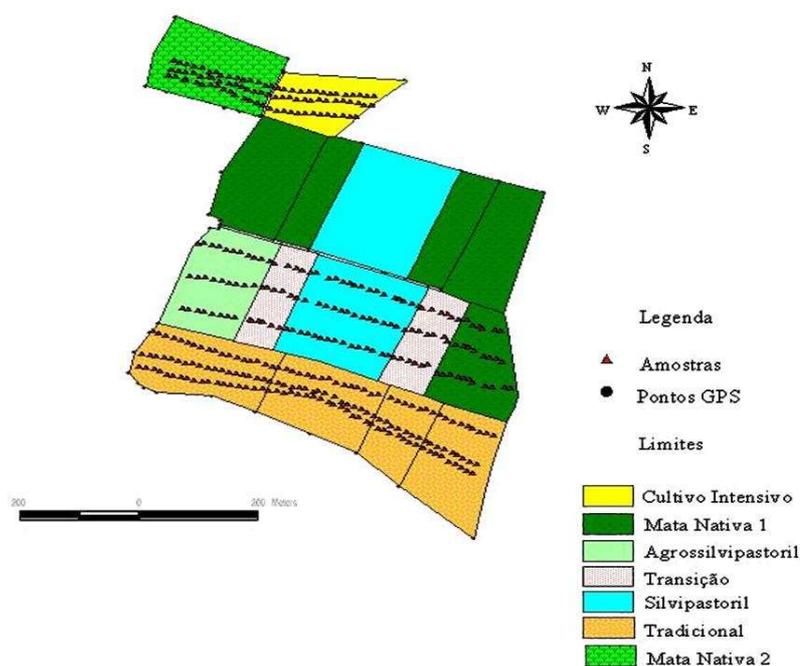


Figura 3. Croqui da área experimental do município de Sobral-CE, desenvolvido por Nogueira (2006).

Área Agrossilvipastoril (AGP): Este tratamento consiste em uma área de 1,68 ha que em 1997 foi submetida a um raleamento da vegetação natural preservando-se cerca de 22 % da cobertura arbórea. Nesta, a densidade arbórea é aproximadamente de 150 árvores por hectare, ocorrendo predominantemente, espécies das famílias: Borreronaceae (56%) e Caesalpinaceae (22%), além das Papilionaceae, Cactáceae, Apocinaceae, Mimosoidea e outras. Para o plantio de milho (*Zea mays*) e feijão caupi (*Vigna unguiculata*) foi adotado o cultivo em aléias, ou seja, faixas de 3,0 m de largura cultivadas anualmente, nos períodos chuvosos, separadas por fileiras de leucena (*Leucaena spp*), implantadas com espaçamento de 0,5 m entre plantas. O material vegetal restante (folhas e ramos) foi enleirado perpendicularmente ao declive predominante na área. Durante o período chuvoso, a forragem produzida pelas leguminosas plantadas nas fileiras de separação das faixas de cultivo são cortadas de duas a três vezes e a massa verde incorporada ao solo, juntamente com a originada do corte da rebrota dos troncos e arbustos presentes na área. No período seco, esta parcela é utilizada como banco de proteína, onde o rebanho de 20 matrizes caprinas permanece por uma hora diariamente pela manhã. Todo o esterco recolhido do aprisco é aplicado nesta área. Não sendo utilizada nenhuma adubação química.

Área Silvipastoril (SILV): Este tratamento consiste de uma área de 2,56 ha que teve sua vegetação lenhosa raleada e rebaixada, preservando-se uma cobertura vegetal arbórea de 38%, aproximadamente. O processo consta do controle das espécies lenhosas indesejáveis e rebaixamento da copa das espécies arbustivas e arbóreas de valor forrageiro. Neste tratamento são mantidas cerca de 178 árvores por hectare sendo estas representadas principalmente por espécies pertencentes às famílias Borraronaceae e Mimosoidea. A área é utilizada unicamente como piquete de manutenção do rebanho de 20 matrizes caprinas. Todo material proveniente do raleamento e rebaixamento das espécies arbóreas é incorporado ao solo.

Área de Cultivo Intensivo em pousio (CIP): Este tratamento corresponde a um sistema convencional da região, onde uma parcela de 1,24 ha foi desmatada e queimada em 1997 e cultivada com milho e feijão durante cinco anos consecutivos (1998 a 2002), sem nenhuma adição de adubos químicos. Nos períodos de coleta de dados a área sob este tratamento encontrava-se em pousio.

Área de Mata Nativa - 1 (MN-1): Considerada como testemunha para os sistemas agroflorestais. Consiste de uma área de 1,57 ha, mantida com vegetação natural (caatinga) e pastejada durante o período seco pelo rebanho de 20 matrizes caprinas. Nesta, encontram-se aproximadamente 1725 árvores por hectare, sendo as espécies mais abundantes pertencentes às famílias Mimosoidea (48%), Borraronaceae (35%). Além destas encontra-se representantes das famílias Caesalpinaceae, Combretaceae, Euforbiaceae, e outras de abundância restrita.

Área de Mata Nativa - 2 (MN-2): Considerada como testemunha para o tratamento cultivo intenso em pousio. Tratamento que consiste de uma área com 1,69 ha de vegetação nativa (caatinga). De acordo com relatos dos funcionários de campo do CNPC, esta sofreu uma retirada de madeira a aproximadamente 15 anos, sem que se saiba qual a intensidade desta intervenção. Atualmente esta apresenta cerca de 3375 árvores por hectare, pertencentes às famílias Caesalpinaceae, Papilionaceae, Euforbiaceae, Combretaceae, Borraronaceae, Mimosóidea e outras. Como nos demais tratamentos com caatinga a família com maior número de indivíduos é a Borraronaceae com aproximadamente 49% do total observado, sendo que muitos destes indivíduos encontram-se em estado jovem de desenvolvimento. A segunda família mais representativa é a Euforbiaceae (33%), representada pela espécie *Crotom sonderianus* sp (Marmeleiro), comum em áreas da caatinga que sofreram desmatamento e que se

encontram em processo de recuperação.

3.2. Coleta de amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas em setembro de 2004 em cada tratamento selecionado. Cinco trincheiras de 50 cm de profundidade foram abertas aleatoriamente e consideradas como repetições. Para realização das análises de extração e purificação foram utilizadas as camadas 0-6 e 6-12 cm, em um total de 10 amostras.

3.3. Extração e purificação das substâncias húmicas

A extração das substâncias húmicas foi realizada segundo a técnica da solubilidade diferencial, em meio ácido ou alcalino das frações correspondentes, separando-se as fração ácidos fúlvicos (FAF) e ácidos húmicos (FAH) de acordo com os conceitos estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (Swift, 1996). Foi realizado o pré-tratamento das amostras de solo com HCl 0,1M na proporção solo:solução de 1:10 com o intuito de eliminar a influência de íons carbonatos presente no solo. Para tal procedimento foram utilizados 4,0 g de solo em tubos de centrífuga com capacidade para 50 mL e, em seguida, foram adicionados 40 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹. Durante 15 minutos as amostras foram submetidas à agitação mecânica horizontal e deixadas em repouso, descartando-se o sobrenadante após uma hora. Após o pré-tratamento, as substâncias húmicas foram extraídas das amostras a partir de 4 g de solo agitado por 24 h em 40 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂, evitando a oxidação dos ácidos fúlvicos. Após 24 horas o material foi centrifugado a 3500 rpm por 15 minutos, recolhendo-se o sobrenadante (extrato) e imediatamente ajustado o pH para 2,0 com solução de HCl 20%. Após 18 h, o extrato acidificado foi centrifugado a 4000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi recolhido e filtrado utilizando-se filtro rápido. Todo o processo foi repetido até obter cerca de 2000 mL de ácidos fúlvicos (extrato) e os húmicos (precipitado) ficaram acondicionados nos tubos de centrífuga. Em seguida foi realizada purificação.

Para a purificação dos ácidos fúlvicos (AF), seguiu-se o processo descrito por Aiken (1985) para concentração de substâncias húmicas em soluções aquosas. Uma coluna (30 cm x 3 cm Ø) foi carregada com 100 mL de resina ester-acrílica, não-iônica,

Amberlite XAD-8, pré-tratada com metanol. Um volume de 2000 mL da solução de fração ácido fúlvico foi percolada pela coluna a uma taxa de 10 mL min^{-1} , resultando em um tempo médio de 2 horas por amostra. O percolado foi descartado e a coluna foi lavada com 200 mL de solução de HCl pH 2,0 e 100 mL de H_2O purificada. A eluição dos AF adsorvidos na resina foi feita com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma taxa de 4 mL min^{-1} . Iniciou-se a recuperação do eluído quando este apresentou coloração bastante escura e esta foi interrompida quando o eluído estava com coloração clara. O extrato de AF teve o pH imediatamente corrigido para 2,0 com HCl 20%. Entre uma e outra purificação, a coluna foi lavada com 200 mL de solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, seguida de 300 mL de H_2O purificada, 100 mL de solução de HCl a pH 2,0 e, por fim, de 300 mL de H_2O purificada. O extrato de AF foi imediatamente eluído em coluna (30 cm x 3 cm \varnothing) preenchida com 120 mL de resina Amberlite IR 120⁺ a um fluxo de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, para a eliminação de sais (Na^+). A recuperação do eluído foi feita quando este apresentou coloração amarela e foi interrompido quando o eluído já se apresentava incolor. O eluído foi congelado e em seguida foi liofilizado por aproximadamente 48 horas. Entre uma e outra purificação a coluna foi lavada com 200 mL de solução de HNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ seguida de 300 mL de H_2O purificada. As amostras de AF após serem liofilizadas foram acondicionadas em pequenos frascos de vidro e conservadas em dessecador.

Os ácidos húmicos (aproximadamente 1000 mg) precipitados foram tratados com 40 mL solução de HF 10% + HCl 0,5% em agitação por 12 h e centrifugados a 3500 rpm por 15 minutos, eliminando-se o sobrenadante, repetindo-se o processo por mais seis vezes. As amostras foram lavadas com 40 mL de H_2O purificada em agitação por 1 h e centrifugados a 3500 rpm por 15 minutos, eliminando-se o sobrenadante.

Os ácidos húmicos purificados foram transferidos para tubos de diálise Sigma[®] D 0405 \varnothing 15 mm e em seguida dialisados em água purificada em recipiente coletivo de 20 L, com água corrente, até quando não tivesse aumento maior que $1 \mu\text{S}$ na água de diálise 1 hora após a troca. Após a diálise as amostras foram congeladas, liofilizadas, acondicionadas em pequenos frascos de vidro e conservados em dessecador.

3.4. Termogravimetria dos ácidos húmicos e fúlvicos

A análise termogravimétrica das FAF e FAH foram realizadas em um

analisador termogravimétrico TGA-50 SHIMADZU, usando amostras de 3,3 mg, em ambiente a vácuo. O peso inicial foi estabilizado a 30 °C e a curva de aquecimento a 5 °C/min até 105 °C, com um tempo de espera de 10 min, seguido de aquecimento a 5 °C/min até 600 °C. O processo consome em média 2 h 30 min por amostra, além de 30 min adicionais para o resfriamento do aparelho. As curvas de termodecomposição são adquiridas por um microcomputador acoplado ao instrumento, utilizando o programa TA-50 WSI (Shimadzu, 1989), a uma razão de um ponto a cada 10 segundos, num total de 800 pontos por curva. A perda de peso até 105 °C, incluído o tempo de espera, é considerada como umidade da amostra. Para o teor de cinzas, as amostras ficaram sob temperatura de 600 °C por 3 horas (Huffman & Stuber, 1985).

Os índices termogravimétricos (ITG) foram calculados a partir da razão entre as perdas de massa no intervalo de 350 a 600 °C e 105 a 350 °C.

3.5. Análise elementar (CHN)

A composição elementar das FAH e FAF foram determinadas em um analisador elementar Perkin Elmer PE-2400 CHNS. As análises foram feitas em duplicatas, utilizando-se amostras de 1,1 mg, pesadas em microbalança acoplada ao aparelho. O padrão de referência usado é a acetanilida (C=71,09 %, H=6,71 %, N=10,36 %), sendo o aparelho padronizado diariamente e as leituras das amostras alternadas por leituras de brancos, na razão de um branco para cada quatro amostras.

Do teor de hidrogênio é subtraído o hidrogênio originado da umidade, previamente à correção para base seca e sem cinzas. O teor de oxigênio é determinado por subtração a partir dos dados corrigidos. As razões atômicas são calculadas da seguinte forma:

$$C:H = ((\%C / 12) / (\%H / 1)) ,$$

$$C:N = ((\%C / 12) / (\%N / 14)) e$$

$$O:C = ((\%O / 16) / (\%C / 12)).$$

3.6. Espectroscopia na região do ultravioleta (UV) e do visível

A espectroscopia na região do UV-visível foi determinada em um espectrofotômetro GBC UV/VIS 911A.

Soluções estoque foram preparadas pela diluição de 5,0 mg das frações ácidos fúlvicos e húmicos, liofilizadas, em 25 mL de NaOH 0,01 mol/L, previamente saturado com N₂. As soluções a serem utilizadas para as leituras na faixa do visível são preparadas imediatamente antes da obtenção dos espectros, pela mistura de 3 mL de solução estoque com 3 mL de solução de NaHCO₃ 0,1 mol/L, levemente acidificada com HCl pH 4,5, resultando em soluções de 100 mg/L, com pH 8,0 e força iônica constante (Chen et al., 1977; Baes & Bloom, 1990). Os espectros de absorvidade no visível (380 a 700 nm) das soluções das frações ácidos fúlvicos e húmicos são obtidos em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico, em intervalos de 5 nm, a uma taxa de 200 nm/min, num total de 65 pontos por espectro.

As soluções utilizadas para as leituras na faixa do UV foram preparadas pela mistura de 1 mL de solução estoque com 9 mL de solução de HCl pH 1,8 e 9 mL de solução de NaOH pH 9,0, resultando em soluções com pH 2 e 10, respectivamente, e concentração de 20 mg/L. Foram obtidos espectros de absorvidade no ultravioleta (230 a 380 nm) das soluções das frações ácidos fúlvicos e húmicos em pH 2 e pH 10, em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico, a uma taxa de 100 nm/min, em intervalos de 2 nm, em um total de 76 pontos por espectro. O espectro diferencial foi calculado pela subtração entre os espectros a pH 2 e a pH 10.

3.7. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho foram preparadas pastilhas contendo 2,0 mg da amostra de substância húmica liofilizada e 100 mg de KBr previamente seco a 100 °C. As leituras foram feitas na faixa de 4.000-400 cm⁻¹. Cada espectro foi obtido pela média de 128 leituras, com uma resolução de 4 cm⁻¹.

Os espectros dos ácidos húmicos no infravermelho foram lidos em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, FTIR Spectrum 1000, fabricado pela Perkin-Elmer. Os espectros foram adquiridos e armazenados no formato ASCII e preparados no programa gráfico Origin, versão 5.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Termogravimetria

Analisando as curvas termogravimétricas (Figura 4 e 5), das frações de ácidos fúlvicos (FAF) e húmicos (FAH) para todos os tratamentos, observam-se a mesma tendência para todos os tratamentos. Vários pesquisadores (Turner & Schinitzer, 1962; Shurygina et al., 1971) constataram o mesmo aspecto da curva termogravimétrica. Ao analisar o comportamento da curva podem ser observadas três perdas de massa por ignição (PPI). A primeira perda, que ocorre no intervalo de 30 a 105 °C obtém-se a umidade da amostra. A segunda, no intervalo de 105 a 350 °C (PPI 105 – 350 °C) atribui-se a termodegradação das cadeias laterais alifáticas e, a terceira, no intervalo de 350 a 600 °C (PPI 350 – 600 °C), relaciona-se à termodegradação do núcleo aromático (Shurigyna et al., 1971).

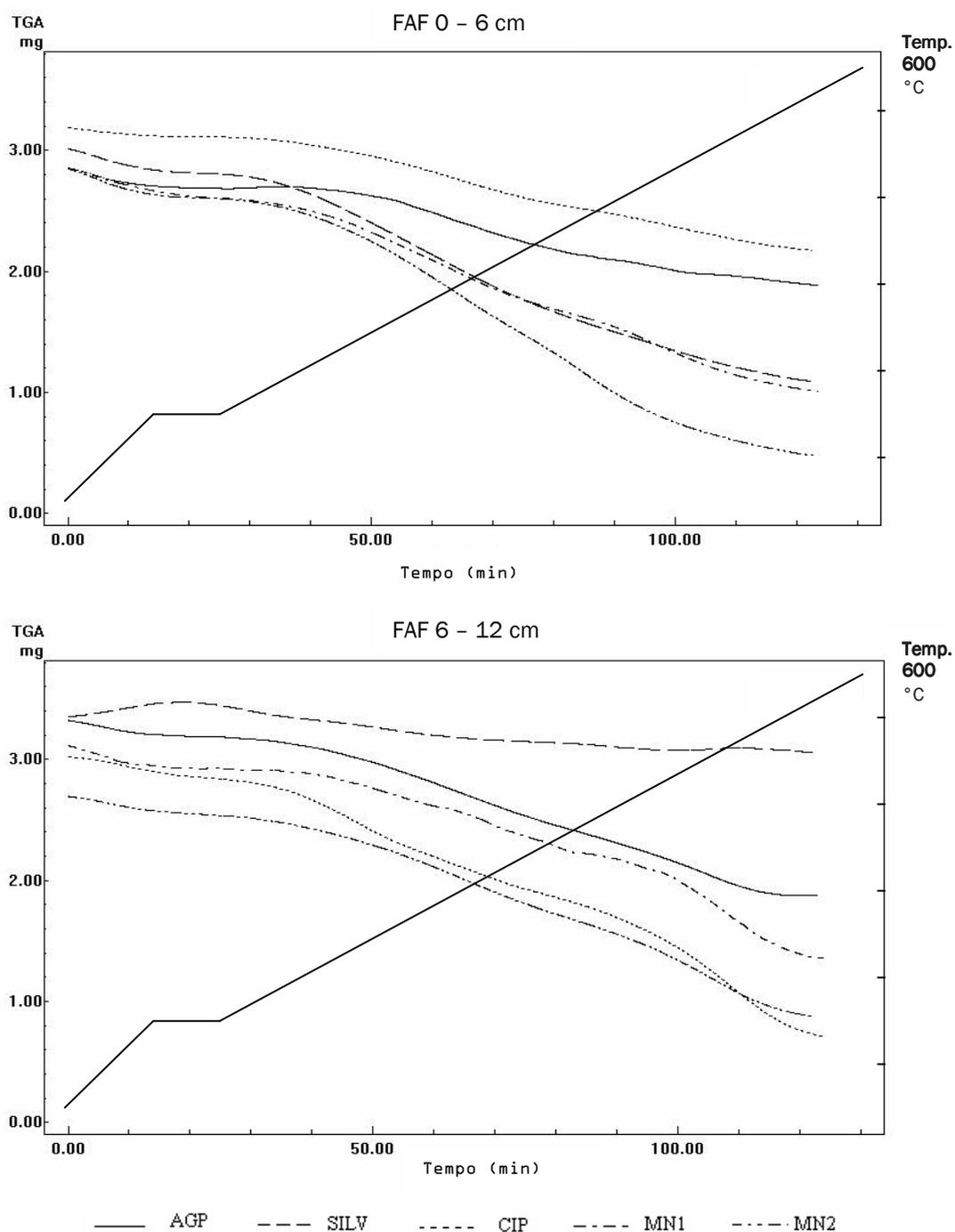


Figura 4. Curvas dos termogramas das frações ácidos fúlvicos (FAF) extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio (CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

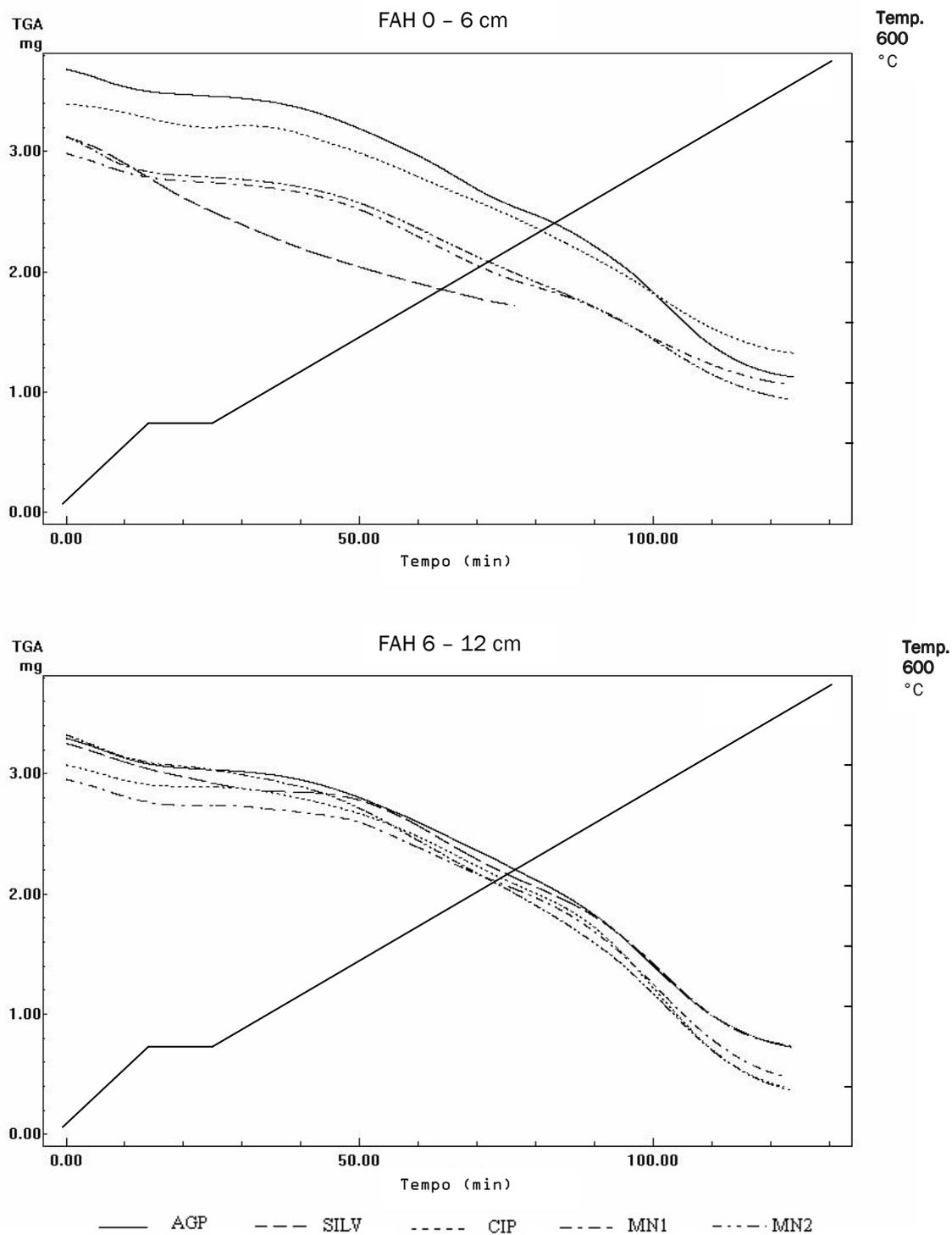


Figura 5. Curvas dos termogramas das frações ácidos húmicos (FAH) extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio (CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

De forma geral, as FAF apresentaram maior proporção de perda de massa por ignição na faixa de 105 a 350 °C do que as FAH (Quadro 3). Os índices termogravimétricos (ITG) das FAF de todos os tratamentos analisados, apresentaram menores valores que as FAH, sugerindo que as FAF possuem uma maior quantidade de cadeias alifáticas e grupos funcionais em relação as FAH (Ibarra et al., 1994). Estes resultados indicam uma natureza menos condensada e menos resistente da FAF.

As duas frações húmicas estudadas (FAF e FAH) do tratamento SILV, apresentaram-se menos resistentes a termodegradação quando comparada a todos os outros tratamentos, pois houve uma maior perda de massa na faixa de 105 a 350 °C (PPI 105 – 350 °C) e menor perda no intervalo de 350 a 600 °C (PPI 350 – 600 °C). Os outros tratamentos apresentaram comportamento contrário. Os baixos valores de perda de massa no intervalo de 350 a 600 °C do tratamento SILV indicam um material menos recalcitrante, ou seja, menos resistente, sugerindo a ocorrência de um núcleo aromático menos condensado (Mangrisch et al., 2000).

Os outros tratamentos AGP, CIP, MN1 e MN2, apresentaram valores mais elevados na faixa de 350 a 600 °C (PPI 350 – 600 °C) quando comparados ao tratamento SILV. O tratamento CIP apresentou valores aproximados da MN2, o que se pode relacionar ao fato que ele encontra-se em pousio à aproximadamente 18 meses.

Na profundidade 0 – 6 cm, as duas frações húmicas estudadas, do tratamento AGP mostraram-se mais resistentes em relação a todos os outros tratamentos. Estes resultados sugerem o fato de Maia et al. (2004) ter encontrado maiores quantidades de ácidos fúlvicos e húmicos em relação a humina. Estes resultados, associados ao ambiente semi-árido, tipicamente de altas temperaturas e baixas precipitações, podem estar condicionando uma maior resistência destas frações no solo, o que pode acarretar na redução do processo de humificação das SH, não favorecendo a formação da humina.

Quadro 3. Umidade (%), teor de cinzas (%), perda de massa por ignição na faixa de 105 a 350 °C (PPI 105 – 350 °C) e na faixa de 350 a 600 °C (PPI 350 – 600 °C), índice termogravimétrico (ITG) das frações ácidos fúlvicos (FAF) e húmicos (FAH), extraídos do Luvissole sob sistemas agroflorestais, convencional e natural, nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE

FAF					
	Umidade %	Cinzas %	PPI (%)		ITG
			105-350 °C	350-600 °C	
0 - 6 cm					
AGP	5,83	12,5	45,97	54,03	1,18
SILV	6,76	9,5	54,73	45,27	0,83
CIP	2,25	15,3	49,95	50,05	1,00
MN1	8,75	9,1	50,41	49,59	0,98
MN2	8,62	10,0	49,84	50,16	1,01
6 - 12 cm					
AGP	4,04	10,2	47,64	52,36	1,10
SILV	3,03	5,3	75,31	24,69	0,33
CIP	6,14	12,7	42,41	57,59	1,36
MN1	5,73	10,0	35,18	64,82	1,84
MN2	5,63	9,4	40,73	59,27	1,45
FAH					
0 - 6 cm					
AGP	6,06	5,9	36,89	63,11	1,71
SILV	15,81	6,6	64,78	35,22	0,54
CIP	6,31	6,9	37,76	62,24	1,65
MN1	7,86	11,4	44,51	55,49	1,25
MN2	10,53	14,3	39,61	60,39	1,52
6 - 12 cm					
AGP	7,97	7,6	32,54	67,46	2,07
SILV	9,94	9,8	33,39	66,61	1,99
CIP	5,67	3,0	28,21	71,79	2,54
MN1	7,17	12,5	28,46	71,54	2,51
MN2	8,58	13,2	35,44	64,56	1,82

Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso (CI), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2).

De modo geral, os valores de cinzas, mostraram-se um pouco menor aos resultados da literatura (Melo, 2002; Santos, 2003; Cunha et al, 2007). O que sugere uma SH, menos resistente, tal fato pode se relacionar as características particulares da região Nordeste. Bayer et al. (2003) afirmaram que é importante ter uma matéria orgânica menos resistente no solo, pois isto favorece os fluxos de energia e matéria no solo, levando a auto organização do sistema solo.

4.2. Análise elementar (CHN)

Em geral, os teores de carbono encontrados nas amostras da FAH (Quadro 4) estão condizentes com os valores médios encontrados na literatura. Para as FAF foram encontrados menores teores de carbono, e com isso menor razão atômica C:H, refletindo o caráter menos aromático dessa fração (Stevenson, 1994). O tratamento SILV apresentou maior razão atômica C:H e menor resistência da amostra a termodecomposição (Quadro 3), o que sugere compostos aromáticos menos condensados (Schnitzer, 1970). A natureza aromática do tratamento SILV pode estar relacionada à presença de compostos polifenólicos produzidos pela cobertura vegetal (Davies et al., 1964; Kuilters & Mulder, 1993). Ocorre o contrário no tratamento AGP, sugerindo compostos aromáticos policondensados, já que há uma maior resistência a termodecomposição. Os tratamentos CIP, MN1 e MN2, demonstraram comportamentos semelhantes ao tratamento AGP.

Os teores de nitrogênio para as FAH condizem com os encontrados normalmente para a literatura (Schnitzer & Khan, 1972). Para as FAF os teores de nitrogênio foram menores, refletindo na maior relação C:N quando comparado com os ácidos húmicos. Conforme Lima et al. (2002), o nitrogênio pode ocorrer na forma de estruturas peptídicas em cadeias laterais ou mesmo na forma de heteroanéis. Analisando as FAF e FAH, o tratamento CIP apresentou os menores valores da relação C:N, indicando menor incorporação de nitrogênio (Stearman et al., 1989), o que pode ser natural uma vez que o mesmo sofreu grande perturbação no ambiente solo. Nas FAF as duas matas (MN1 e MN2) obtiveram maiores valores da relação C:N, pelo fato das mesmas não sofrerem tais perturbações.

Quadro 4. Teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e razões atômicas (C:N, C:H e O:C) das frações ácidos fúlvicos (FAF) e húmicos (FAH), extraídos do Luvissoleto sob sistemas agroflorestais, convencional e natural, nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE

	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	C:N	C:H	O:C
FAF							
0 - 6 cm							
AGP	23,21	2,17	1,48	73,14	18,30	0,89	2,36
SILV	43,39	3,81	3,06	49,74	16,54	0,95	0,86
CIP	16,08	1,43	1,03	81,46	18,21	0,94	3,80
MN1	34,22	2,91	1,78	61,09	22,43	0,98	1,34
MN2	44,99	3,92	2,36	48,73	22,24	0,96	0,81
6 - 12 cm							
AGP	17,10	1,81	0,72	80,37	27,71	0,79	3,53
SILV	8,25	0,66	0,32	90,77	30,08	1,04	8,25
CIP	40,64	3,91	2,15	53,30	22,05	0,87	0,98
MN1	24,23	2,27	0,91	72,59	31,06	0,89	2,25
MN2	26,76	2,42	0,74	70,08	42,19	0,92	1,96
FAH							
0 - 6 cm							
AGP	52,59	4,51	4,03	38,87	15,22	0,97	0,55
SILV	53,08	4,32	3,76	38,84	16,47	1,02	0,55
CIP	50,99	4,27	3,64	41,10	16,34	1,00	0,60
MN1	52,71	4,58	4,37	38,34	14,07	0,96	0,55
MN2	53,43	4,36	4,03	38,18	15,47	1,02	0,54
6 - 12 cm							
AGP	52,57	4,16	3,11	40,16	19,72	1,05	0,57
SILV	54,30	3,93	2,60	39,17	24,37	1,15	0,54
CIP	53,04	4,17	3,21	39,58	19,28	1,06	0,56
MN1	52,24	4,38	3,26	40,12	18,70	0,99	0,58
MN2	51,12	4,54	2,98	41,36	20,01	0,94	0,61

Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio (CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2).

Os teores de oxigênio foram obtidos, de forma indireta, pela diferença do somatório dos elementos C, N e H. Os valores de oxigênio para a FAH foram similares aos encontrados na literatura, mas no caso das FAF os valores encontrados foram maiores (Steelink, 1985). A razão atômica O:C para todos os tratamentos da FAH, apresentaram valores bem próximos, o que não ocorre com as FAF. Nas FAF os

tratamentos CIP e AGP na profundidade 0 – 6 cm e os tratamentos AGP e SILV na profundidade 6 – 12 cm obtiveram os maiores valores de relação O:C, indicando um maior teor de grupos oxigenados presentes.

4.3. UV – visível

Os espectros das FAF e FAH na faixa do visível (380 – 700 nm) apresentaram absorvância decrescente com o aumento do comprimento de onda, sendo máxima nos 380 nm para todos os tratamentos e profundidades (Figura 6). Tal fato sugere FAF e FAH com pouca definição, fornecendo pouca informação estrutural.

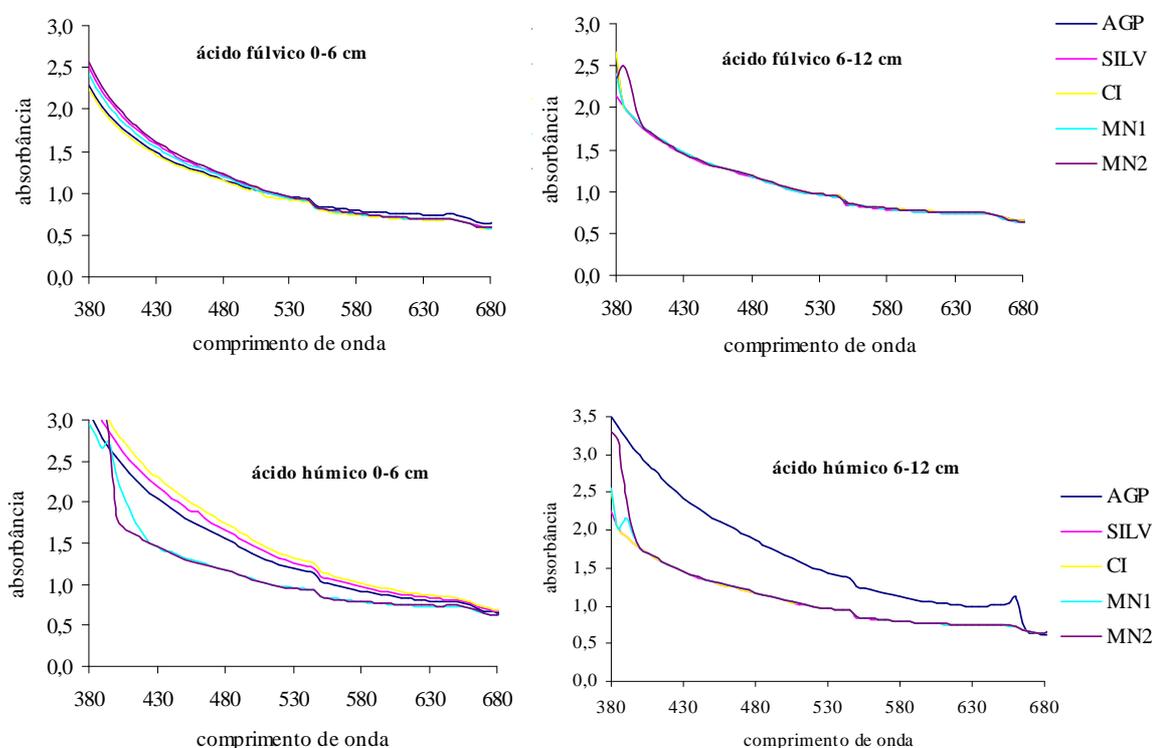


Figura 6. Espectros de absorvância na faixa do visível das frações ácidos fúlvicos e húmicos extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio (CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

A razão de absorvância de 465/665, conhecida como razão E4/E6 , tem sido largamente usada com propósito de caracterização das substâncias húmicas (Chen et al., 1977; Ghosh & Schinitzer, 1979; Stevenson, 1994). Os valores, em geral, de E4/E6

(Quadro 5) foram inferiores aos encontrados na literatura (Kononova, 1966; Benites et al., 2005), sugerindo uma peculiaridade do solo da região, associada à condição climática da região nordeste, confirmando os valores encontrados de cinzas (Quadro 3).

Chen et al., (1977) afirmam que a aromaticidade mede-se indiretamente a relação E4/E6. As FAF de todos os tratamentos e profundidades avaliados apresentaram valores menores na relação E4/E6 quando comparado as FAH, indicando uma FAF mais alifática em relação as FAH, corroborando com os valores termogravimétricos do Quadro 3.

Os tratamentos SILV e MN2 apresentaram maior razão E4/E6 na profundidade 0 – 6 cm para FAF. No caso das FAH, os sistemas agroflorestais (AGP e SILV) e CIP, obtiveram comportamento semelhante, corroborando com Stevenson (1994). Este autor afirma que os maiores valores da relação E4/E6 estão relacionados à maior presença de estruturas alifáticas.

Quadro 5. Valores de absorvância e razão de absorvância em 465/665 nm (E4/E6) das frações ácidos fúlvicos (FAF) e húmicos (FAH), extraídos do Luvissole sob sistemas agroflorestais, convencional e natural, nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE

	FAF					
	0 - 6 cm			6 - 12 cm		
	465 nm	665 nm	E4/E6	465 nm	665 nm	E4/E6
AGP	1,243	0,689	1,8	1,252	0,694	1,8
SILV	1,301	0,634	2,1	1,242	0,68	1,8
CIP	1,224	0,628	1,9	1,254	0,696	1,8
MN1	1,282	0,632	2,0	1,254	0,682	1,8
MN2	1,324	0,633	2,1	1,253	0,691	1,8
	FAH					
	0 - 6 cm			6 - 12 cm		
	465 nm	665 nm	E4/E6	465 nm	665 nm	E4/E6
AGP	1,683	0,709	2,4	2,016	0,774	2,6
SILV	1,8	0,736	2,4	1,244	0,69	1,8
CIP	1,89	0,759	2,5	1,244	0,689	1,8
MN1	1,25	0,674	1,9	1,248	0,69	1,8
MN2	1,235	0,68	1,8	1,248	0,692	1,8

Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso (CI), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2).

Os espectros das FAF e FAH na faixa do ultravioleta (200 – 400 nm), assim como no visível, apresentaram pouca informação estrutural. De forma geral, os comprimentos de onda, em pH ácido e alcalino, tiveram comportamento semelhante (Figura 7 e 8), exceto o tratamento SILV, na profundidade 0 – 6 cm, onde a FAF a pH 2 apresentou aumento de absorbância em toda a região do ultravioleta quando comparado a pH 10 (Figura 8). O oposto ocorreu na FAH, onde absorbância a pH 10 é maior que a pH 2, esse aumento de absorbância ocorre devido à ionização de grupos funcionais com o aumento do pH, causando mudanças conformacionais na estrutura macromolecular, resultando em maior exposição dos cromóforos ao solvente (Brow, 1980; Benites et al., 2005).

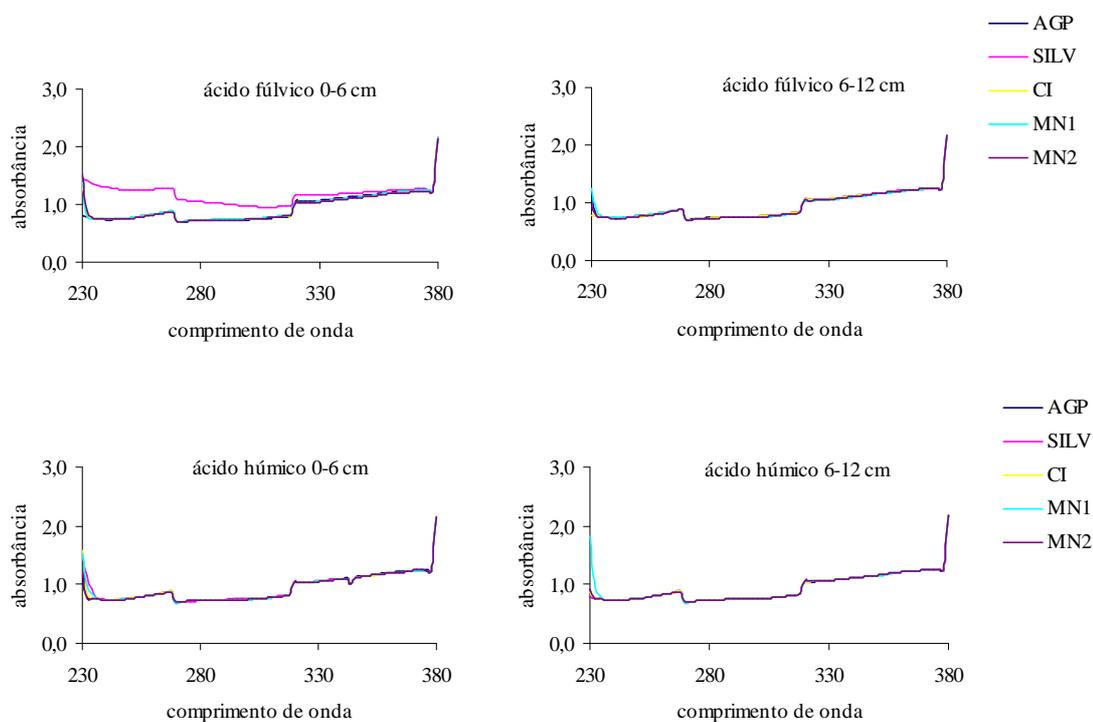


Figura 7. Espectros de absorbância na faixa do ultravioleta diluídas em meio aquoso, com pH ajustado para 2,0 das frações ácidos fúlvicos e húmicos extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio(CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

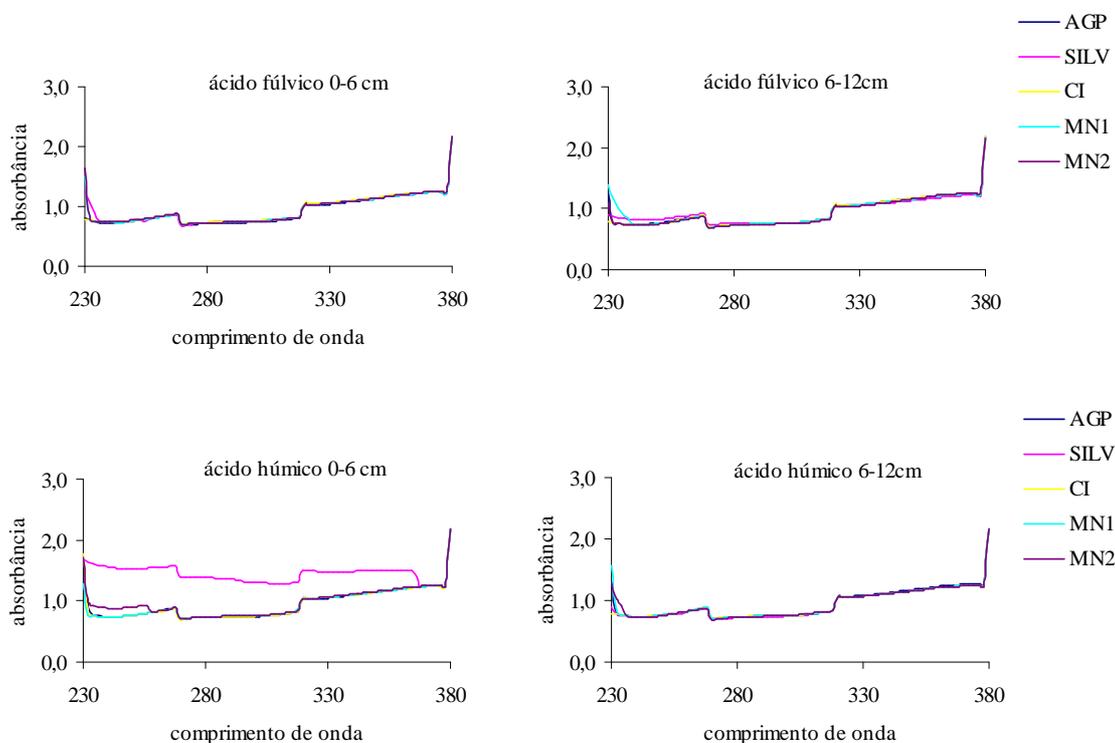


Figura 8. Espectros de absorvância na faixa do ultravioleta diluídas em meio aquoso, com pH ajustado para 10,0, das frações ácidos fúlvicos e húmicos extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio (CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

4.4. Infravermelho

As Figuras 9 e 10 apresentam os espectros de infravermelho das FAF e FAH para cada tratamento nas diferentes profundidades. Os espectros apresentaram comportamentos similares entre os tratamentos, com picos característicos em determinadas regiões, variando em intensidade, mas pouco quanto às freqüências de transmitância apresentada no Quadro 6. A quantidade de energia no espectro de infravermelho provoca dois tipos de vibrações moleculares: estiramento, que

compreende o movimento rítmico de expansão e contração ao longo do eixo da ligação e, a deformação, variações no ângulo da ligação entre os átomos (Canellas & Rumjanek, 2005).

Quadro 6. Regiões de absorção no infravermelho das FAF e FAH, extraídas do Luvissole sob sistemas agroflorestais, convencional e natural, nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE

Nº de ondas (cm^{-1})	Possíveis grupos funcionais
3690 – 3619	estiramento OH livre
3400 - 3300	estiramento OH, NH inter e intra-molecular, NH de amida e OH de fenol
2920 - 2840	estiramento CH alifático
1725 - 1720	estiramento C=O de COOH e cetona
1660 - 1630	estiramento C=O de amida, C=O de quinona e/ou C=O ligados ao H de cetonas conjugadas, C=C de aromático
1630 - 1600	estiramento C=C de aromático
1560 - 1540	deformação NH e estiramento C=N
1400 - 1380	deformação OH e estiramento CO de OH fenólico
1280 - 1200	estiramento CO, deformação OH de COOH e estiramento CO
1190 - 1127	estiramento OH alifático e estiramento C-O-C de álcool, éter e fenóis
1000 - 530	estiramento CO de estrutura de polissacarídeos, CH aromático ou fora do plano

Fonte: Adaptado de Stevenson (1994)

A região de absorção na faixa de 3700 a 3000 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento dos grupamentos OH e NH (Stevenson, 1994; Tan, 1996). Os tratamentos SILV, MN1 e MN2 para FAF na profundidade 0 – 6 cm apresentaram bandas de absorção mais nítidas nessa região quando comparado ao AGP e CIP, indicando a presença de funções nitrogenadas. Esse resultado corrobora com os apresentados no Quadro 4, onde os maiores teores de nitrogênio foram SILV, MN2 e MN1, respectivamente. Para a profundidade 6 – 12 cm na FAF, o tratamento SILV apresenta vários picos na mesma região, o que pode estar indicando vibrações em vários níveis energéticos de grupamentos OH em pontes de hidrogênio inter e intramolecular. Essa variação pode ser resultante das diferenças na natureza das ligações químicas em função do ambiente, já que é um ambiente com menos perturbação no solo.

Foram observadas frequências na região de absorção em 2900 cm^{-1} , para todas as frações húmicas, tratamentos e profundidades. Esse comportamento corresponde ao

estiramento C-H alifático (Baes & Bloom, 1990; Stevenson, 1994). O tratamento SILV na profundidade 6 – 12 cm para FAF apresentou banda de absorção mais larga. Essa característica indica um material orgânico de caráter mais alifático e de menor recalcitrância, confirmando com o dados de termogravimetria (Quadro 3), onde o mesmo obteve menor ITG. Os outros tratamentos apresentaram comportamento semelhante nessa banda de absorção.

A absorção na região de 2000 a 1300 cm^{-1} corresponde às vibrações C=C de aromático e C=O carboxilatos, quinonas e/ou cetonas conjugadas (Stevenson, 1994; Wander & Traina, 1996). Verificaram-se maiores quantidades de picos na região de absorção de 1630 a 1470 cm^{-1} na FAH, indicando, como esperado, caráter mais aromático e condensado quando comparado as FAF, corroborando com os dados da razão C:H (Quadro 4).

Nas FAF, somente os tratamentos CIP na profundidade 0 – 6 cm e MN2 na profundidade 6 – 12 cm, apresentaram picos na banda de absorção 1560 cm^{-1} o que pode se referir ao estiramento de C=C aromático, podendo sugerir também a presença de amidas. Esse comportamento mais aromático no tratamento CIP pode estar relacionado a maior intensidade de manejo, ou seja de maior intensidade antrópica, na área sob este tratamento, dessa forma, caracterizando um material mais recalcitrante.

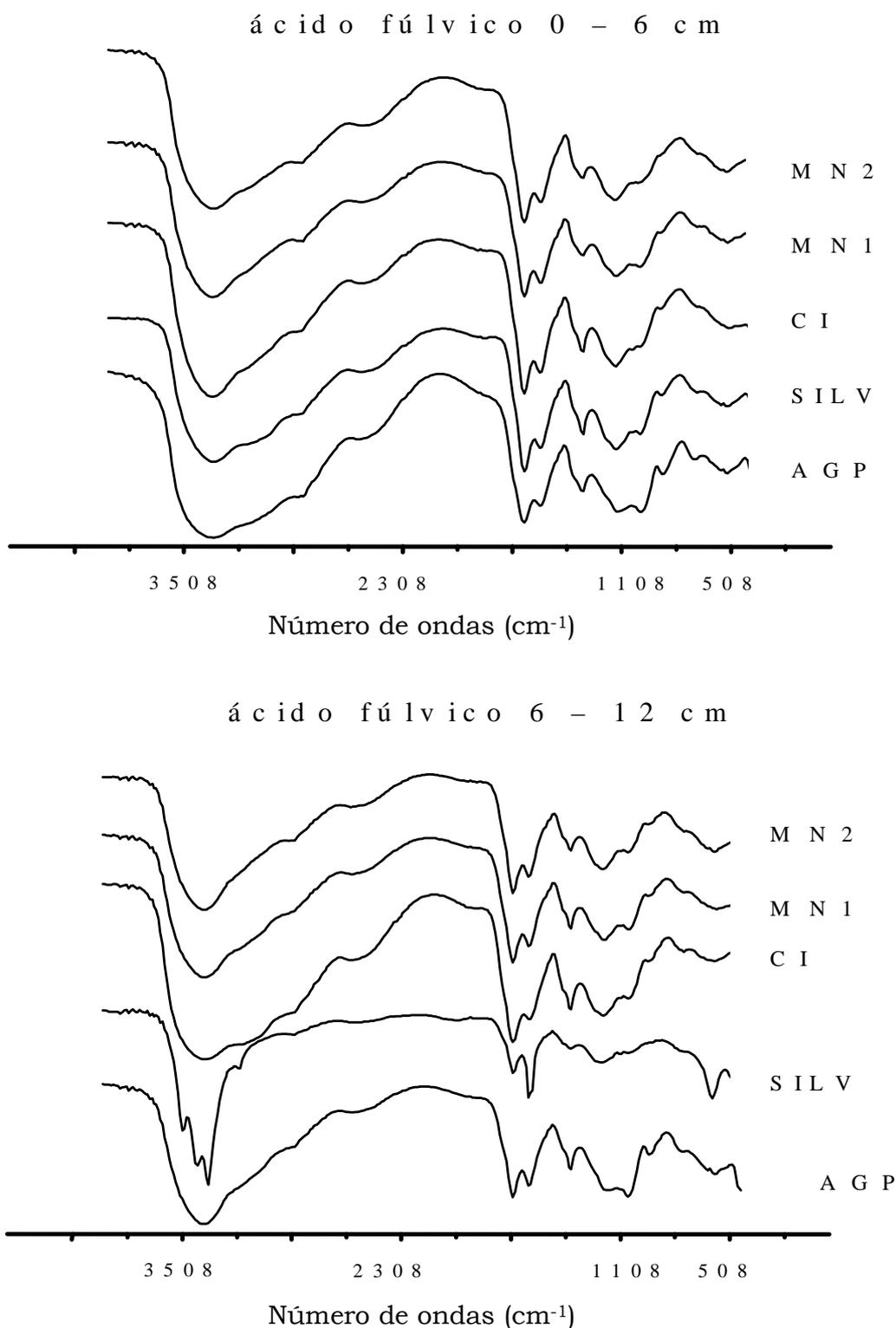


Figura 9. Espectros de absorvância no infravermelho das frações ácidos fúlvicos extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio(CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

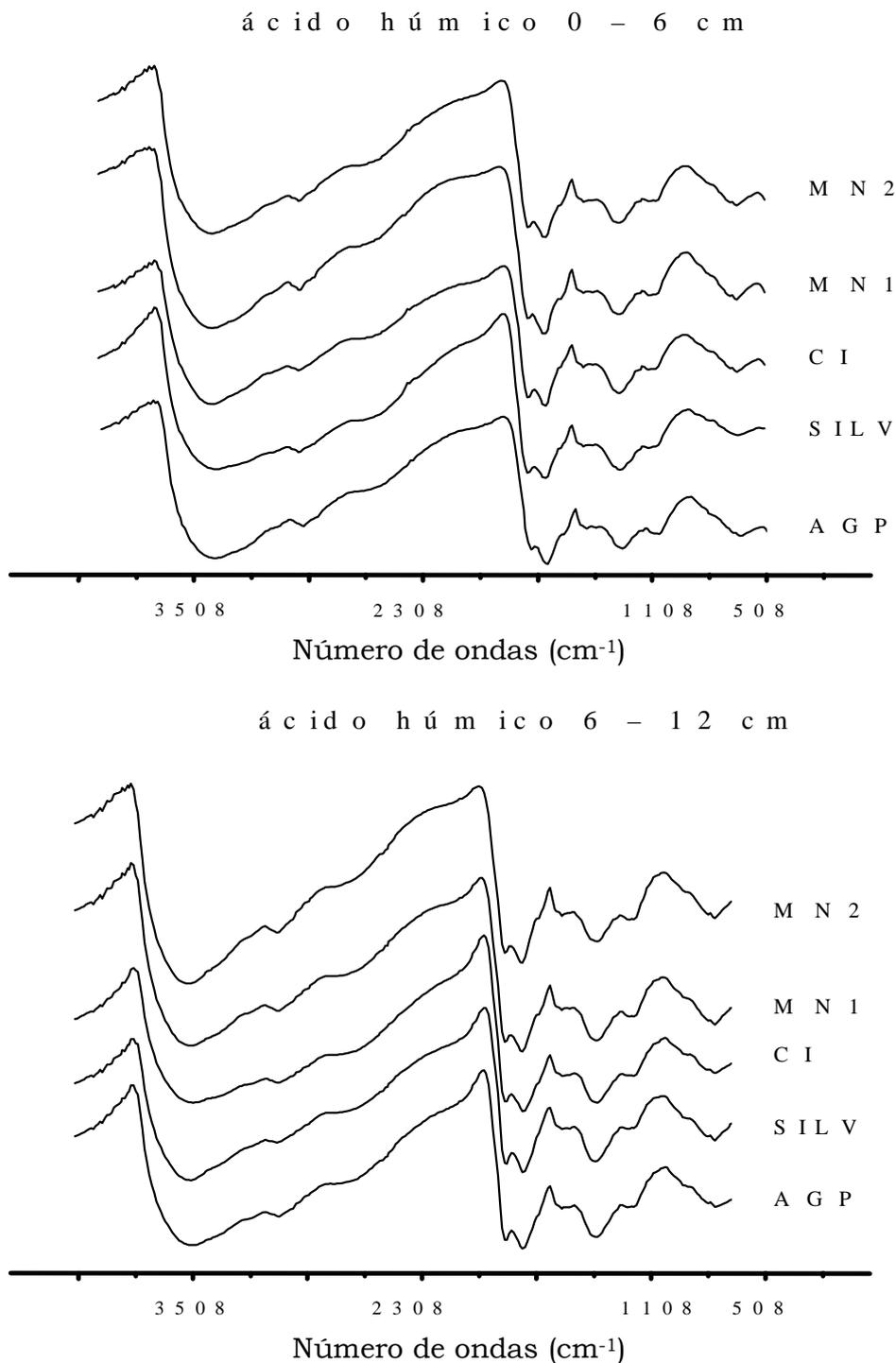


Figura 10. Espectros de absorvância no infravermelho das frações ácidos húmicos extraídos do Luvissole sob os tratamentos Agrossilvipastoril (AGP), Silvipastoril (SILV), Cultivo Intenso em Pousio(CIP), Mata Nativa 1 (MN1) e Mata Nativa 2 (MN2), nas profundidades 0 – 6 e 6 – 12 cm, no município de Sobral-CE.

Segundo Stevenson (1994) as bandas de absorção entre 1400 a 1390 cm^{-1} podem ser características da deformação OH, estiramento de fenóis OH, deformações de grupos CH_2 e CH_3 e ao estiramento COO^- . Os picos observados nas FAF e FAH apresentaram comportamentos semelhantes, onde não foram detectados diferenças entre os tratamentos.

Na região de absorção de 1280 a 1000 cm^{-1} surgem picos característicos de estiramento C-O em grupos carboxílicos e fenólicos, estiramento C-O-C de álcool, éter e fenóis (Stevenson, 1994). Nas FAF no tratamento SILV na profundidade 6 – 12 cm ocorre uma banda mais larga, podendo indicar a menor recalcitrância do material neste tratamento, correlacionando-se com os dados de termogravimetria (Quadro 3). A região de 1000 a 650 cm^{-1} é descrita como sendo a região de estiramento C-H de grupamentos aromáticos, onde não foram visualizadas diferenças pronunciadas nas feições dos espectros entre os tratamentos.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que:

Em todos os tratamentos analisados, os ácidos húmicos mostraram-se mais resistentes que os ácidos fúlvicos.

As análises utilizadas para caracterização das substâncias húmicas, indicaram que o tratamento silvipastoril (SILV) apresentou uma substância húmica menos recalcitrante do que os outros tratamentos estudados. Já o tratamento agrossilvipastoril (AGP) apresentou frações de ácidos fúlvicos e húmicos mais humificados, podendo ser mais recalcitrante. Este fato pode estar relacionado, devido o tratamento AGP sofrer impacto pelo manejo adotado, o que não acontece no tratamento SILV.

Com isso, confirma-se a hipótese de que o ambiente solo em sistemas de manejo que sofrem intensa perturbação está sendo degradado e possivelmente a conversão de humina em ácidos fúlvicos e húmicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M.I.; MAIA, S.F.M.; OLIVEIRA, T.S.; MENDONÇA, E.S. & ARAUJO FILHO, J.A. Perdas de solo, água e nutrientes em sistemas agroflorestais no município de Sobral, CE. *Revista Ciência Agronômica*, 37: 270-278, 2006.

AIKEN, G. R. Isolation and concentration techniques for aquatic humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*: In: AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., WERSHAW, R.L., & MACCARTHY, P. *Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Wiley, New York, 1985, 363-385.

ANDRIULO, A. E.; GALANTINI, J. A.; PECORATI, C. & TORIONI, E. Materia organica del suelo em la región pampeana. I. Un método de fraccionamento por tamizado. *Agrochimica*, 34: 475-489, 1990.

ARAÚJO FILHO, J.A & CARVALHO, F.C. Sistemas de produção agrossilvipastoril para o semi-árido nordestino. In: CARVALHO, M.M., ALVIN, M.J, CARNEIRO, J.C. *Sistemas agroflorestais pecuários: opções de sustentabilidade para áreas tropicais e subtropicais*. Juiz de Fora, 2001. p. 101-110.

BAES, A.U. & BLOOM, P.R. Fulvic acid ultraviolet-visible spectra: Influence of solvent and pH. *Soil Science. Society of America Journal*, 54: 1248-1254, 1990.

- BAYER, C., MIELNICZUK, J., AMADO, T.J.C. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. *Soil & Tillage Research*, 54: 101-109. 2000.
- BAYER, C. ; MARTIN-NETO, L. ; MIELNICZUCK, J. ; PILLON, C N ; SANGOI, L. Changes in soil organic matter fractions under subtropical no-till cropping systems. *Soil Science. Society of America Journal*, 65: 1473-1478, 2001.
- BAYER, C., MARTIN-NETO, L., SAAB, S. C. Diminuição da humificação da matéria orgânica de um Cambissolo Húmico em plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 27: 537-544, 2003.
- BENITES, V. M. ; MENDONÇA, E. S. ; SCHAEFER, C. E. R. ; NOVOTNY, E. H. ; REIS, E.L.; KER, J. C. . Properties of black soil humic acids from High Altitude Rocky Complexes in Brazil. *Geoderma*, 127: 104-113, 2005.
- BROWN, S.B. Ultraviolet and visible spectroscopy. In: BROWN, S.B. eds *An introduction to spectroscopy for biochemists*. New York: Academic Press, 1980. 248p.
- CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A., RUMJANEK, V. M., MORAES, A. A. & OLIVARES, F. L. Avaliação de características de ácidos húmicos de resíduos sólidos urbanos I. Métodos espectroscópicos (IV, UV e RMN 13C) e microscopia eletrônica de varredura. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 24: 741-750, 2000.
- CANELLAS, L.P., SANTOS, G.A., RUMJANEK, V.M., MORAES, A.A. & GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e caracterização de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. *Pesquisa Agropecuária. Brasileira*, 36: 1529-1538, 2001.
- CANELLAS, L.P. & RUMJANEK, V.M. Espectroscopia na região do infravermelho. In: CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A. *Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas*. 2005. p. 143-159.

- CERETTA, C.A., BAYER, C., DICK, D.P., MARTIN-NETO, L. & COLNAGO, L.A. Métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G.A; CAMARGO, F. A.O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese. 1999. p. 293-330.
- CHAN, K.Y., HEENAN, D.P. & OATES, S. Soil carbon fractions and relationship to soil quality under different tillage and stubble management. *Soil & Tillage Research*, 63: 133-139, 2002.
- CHEN, Y., SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provide on humic substances by E_4/E_6 ratios. *Soil Science. Society of America Journal*, 41: 352-358, 1977.
- CONCEIÇÃO, M.; FREIXO, A.A.; ARAÚJO, W.S.; CUNHA, T.J.F.; NETO, L.M. & SAAB, S.C. Caracterização das substâncias húmicas em solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro, sob diversas atividades agrícolas. *Boletim Técnico, Embrapa Solos*, n.5. p 1-6, 1999.
- CUNHA, T.J.B.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; CANELLAS, L.P.; NOVOTNY, E.H.; MOUTTA, R.O.; TROMPOWSKY, P.; 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*. 37: 91-98, 2007
- DAVIES, R.I.; COULSON, C.B. & LEWIS, D.A. Polyphenols in plant humus and soil: 3. *Soil Science*, 15: 229-309, 1964.
- DIAS, B.O. Caracterização da matéria orgânica de Latossolo sob aplicação continuada de lodo de esgoto. Lavras, UFLA, 2005, 68p. (Tese de Doutorado).
- DING, G.; LIU, X.; HERBET, S.; NOVAK, J.; AMARASIRIWARDENA, D. & XING, B. Effect of cover crop management on soil organic matter. *Geoderma*. 130: 229-239, 2006.

- DUXBURY, J.M., SMITH, M.S. & DORAN, J.W. Soil organic matter as a source and a sink of plant nutrients. In: COLEMAN, S.C., OADES, J.M. & UEHARA G. Dynamics of soil organic matter in tropical exosystems. Niftal project, Honolulu, 1989. p. 33-67.
- FERNANDES, E.C.M.; MOTAVALLI, P.P.; CASTILLA, C.; MUKURUMBIRA, L. Management control of soil organic matter dynamics in tropical land-use systems. *Geoderma*, 79: 49-67, 1997.
- GARCÉS, N.P. Características actuales del humus en los principales tipos de suelos de Cuba. Universidad de Agricultura de Nitra, 1987. 200p. (Tese de Doutorado).
- GARRITY, D. P.; LEFROY, R. D. B.; BLAIR, G. J. & CRASWELL, E. T. The fate of organic matter and nutrients in agroforestry systems. In: Soil organic matter management for sustainable agriculture. Workshop held in Ubon, Thailand. Proceedings. n. 56. Canberra: ACIAR., 1994, p. 69 - 77.
- GHOSH, K. & SCHNITZER, M. UV and Visible absorption spectroscopic investigations in relation to macromolecular characteristics of humic substances. *J. Soil Science*, 30: 735-745, 1979.
- HANG, S., MAZZARINO, M.J., NUÑEZ, G. & OLIVA, L. Influencia del desmonte selectivo sobre la disponibilidad de nitrógeno en años húmedos y secos en sistemas silvopastoriles en el chaco árido argentino. *Agroforestria en las Américas*, 6: 14-19, 1995.
- HUFFMAN, E.W.D. & STUBER, H.A. Analytical methodology for elemental analysis of humic substances. In: AIKEN G.R., MCKNIGHT D.M., WERSHAW R.L. & MACCARTHY P. Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization. John Wiley & Sons, 1985. p 433-455.
- IBARRA, J.V., MOLINER, R. e BONET, A..J. Thermal alteration of coal humic acids simulating early coalification. In: SENESI, N. E MIANO, T.M. (eds) Humic

substances in the global environment and implications on human health. Elsevier, 1994, p. 1325-1330.

IPECE – Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. Perfil Básico Municipal, Sobral. Fortaleza. SEPLAN – Secretaria do Planejamento e Coordenação, Governo do Estado do Ceará, 2005, 10p.

JORDAN, C.F. Nutrient Cycling Processes and Tropical Forest Management. In: GÓMEZ-POMPA, A.; WHITMORE, T.C. & HADLEY, M. Rain Forest Regeneration and Management. Paris: UNESCO, 1990.6: 159-180.

KAISER, E.A., MARTENS, R. & HEINEMEYER, O. Temporal changes in soil microbial biomass carbon in an arable soil. *Plant and Soil*, 170: 287-295, 1995.

KONONOVA, M. M. Soil organic matter, its nature, its role in soil formation and in soil fertility. Oxford: Pergamon Press, 1966. 450p.

KUITERS, A.T. & MULDER, W. Water-soluble organic matter in forest soils: complexing properties and implications for soil equilibria. *Plant and Soil*, 152: 215-224, 1993.

LABRADOR, J. La matéria orgânica em los agroecosistemas. Madrid, Ministério da Agricultura, Pesca y Alimentación. 1996. 174 p

LAL, R. Soil Structure and Sustainability. *Journal of Sustainable Agriculture*, 1: 67-92. 1992.

LAL, R. Residue management, conservation tillage and restoration for mitigating greenhouse effect by CO₂-enrichment. *Soil & Tillage Research*, 43: 81-107, 1997.

LIMA, H. N.; SCHAEFER, C.E.R.; MELLO, J.W.V.; GILKES, R.J.; & KER, J.C.; Pedogenesis and pre-Colombian land use of “Terra Preta Anthrosols” (“Indian black earth”) of Western Amazonia. *Geoderma*, 110: 1-17, 2002.

- MAIA, S. M. F.; XAVIER, F. A. S.; AGUIAR, M. I.; OLIVEIRA, T. S.; MENDONÇA, E. S. & ARAÚJO FILHO, J. A. Sistemas agroflorestais no trópico semi-árido cearense. In: OLIVEIRA, T. S., coord. Solo e Água: aspectos de uso e manejo com ênfase no semi-árido nordestino. Fortaleza, Departamento de Ciências do Solo, UFC, 2004. p. 105-131.
- MALCOLM, R.L. Factors to be considered in the isolation and characterization of aquatic humic substances. In: BOREN, H. & ALLARD, B. Humic substances in the aquatic and terrestrial environment. John Wiley & Sons, 1991. p. 369-391
- MANGRISH, A.S., LOBO, M.A, TANCK, C.B., WYPYCH, F., TOLEDO, E.B.S. & GUIMARÃES, E. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part I. Correlation between chemical, thermal and FTIR spectroscopic analyses of fourhumic acids from earthworm-composted animal manure. Journal of the Brazilian Chemical Society, 11(2): 164-169, 2000.
- MARCHIORI JÚNIOR, M. & MELO, W.J., Alterações na matéria orgânica e na biomassa microbiana em solo de mata natural submetido a diferentes manejos. Pesquisa Agropecuária Brasileira, 35: 1177-1182, 2000.
- MAZZARINO, M.J., SZOTT, L. & JIMENEZ, M. Dynamics of soil total C and N, microbial biomass, and water-soluble C in tropical agroecosystems. Soil Biology Biochemistry, 25:205-214, 1993.
- MELO, V.F. Solos e indicadores de uso agrícola em roraima: áreas indígena maloca do flechal e de colonização do apiaú. Viçosa, UFV, 2002, 145p. (Tese de doutorado).
- MIELNICZUK, J. Matéria orgânica e a sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G.A., CAMARGO, F.A.O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre. Gênese, 1999. p. 1-8.

- MONREAL, C.M.; SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H.R.; CAMPBELL, C.A. & ANDERSON, D.W. Soil Organic structures in macro and microaggregates of a cultivated Brown Chernozem. *Soil Biology Biochemistry*, 27: 845-853, 1995.
- MORENO, J.L. La materia orgánica en los agrosistemas. Madrid: Ministerio de Agricultura Pesca y Alimentación, 1996. 174p.
- MOTAVALLI, P.P, PALM, C.A., PARTON, W.J., ELLIOT, E.T. & FREY, S.D. Comparison of laboratory and simulation methods for estimating soil carbon pools in tropical forest soils. *Soil Biology Biochemistry*, 26: 935-944, 1994.
- NAIR, P.K.R. An introduction to agroforestry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1993. 499p.
- NAIR, P.K.R. Directions in tropical agroforestry research: past, present, and future. *Agroforestry Systems*, 38:223-245, 1998.
- NOGUEIRA, R.S. Redistribuição de carbono orgânico e fósforo pela erosão hídrica em sistemas agrícolas convencionais e agroflorestais no semi-árido cearense. Fortaleza, UFC, 2006, 58p. (Monografia de graduação).
- ORLOV, D.S. Organic substances of Russian soils. *Eurasian Soil Science*. 31: 946-953, 1998.
- ORTEGA, F.S. El humus de los suelos de Cuba: I. Suelos derivados de esquistos ácidos. *Ciencias de la Agricultura*, Havana, 17: 63-89, 1983.
- PER SCHJØNNING, SUSANNE ELMHOLT, LARS J. MUNKHOLM, KASIA DEBOSZ. Soil quality aspects of humid sandy loams as influenced by organic and conventional long-term management. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 88: 195-214, 2002.

- PICCOLO, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications. *Soil Science*, 75: 57-134, 2002.
- REEVES, D.W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil & Tillage Research.*, 43: 131-167, 1997.
- RHEINHEIMER, D.S.; KAMINSKI, J.; LUPATINI, G.C. & SANTOS, E.J.S. Modificações em atributos químicos de solo arenoso sob sistema plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 22: 713-721, 1998.
- ROVIRA, S.P.A. Comparative chemical and spectroscopic characterization of humic acids from sewage sludges and sludge-amended soils. *Soil Science*, 167: 235-245, 2002.
- SANTOS J, L.F. Estudo das frações obtidas no processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa. Porto Alegre, UFRS, 2006, 76p. (Dissertação de mestrado).
- SCHNITZER, M. Characteristics of organic matter extracted from podzol B horizons. *Canadian Journal of Soil Science*, 50: 199-204. 1970.
- SCHNITZER, M. & KHAN, S.U. Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker. 1972, 327p.
- SCHNITZER, M. Some observations on the chemistry of humic substances. *Agrochim.*, 22: 216–225, 1978.
- SCHULTEN, H.R. & SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. *Soil Science*, 162: 115, 1997.
- SHIMADZU, Thermogravimetric analysis software T50WA: User guide. SHIMADZU, 1989.

- SHURYGINA, E.A., LARINA, N.K., CHUBAROVA, M.A. & KONONOVA, M.M. Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humic substances. *Geoderma* 6: 169-177. 1971
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. & NIEMAN, T.A. *Análise Instrumental*. 5.ed. Porto Alegre, Bookman, 2002, 836p.
- STEARMAN, G.K.; LEWIS, R.J.; TORTEROLLI, L.J. & TYLER, D.D. Herbicides reactivity of soil organic matter fractions in no-tilled and tilled cotton. *Soil Science Society of America Journal*, 53: 1690-1694, 1989.
- STEELINK, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: AIKEN, D.M.; MCKNIGHT, R.L.; WERSHAW, & MACCARTHY P. *Humic substances in soil, sediment and water*. New York: John Wiley & Sons, 1985, p. 457-476.
- STEVENSON, F.J. Geochemistry of soil humic substances. In: *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water*: In: AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., WERSHAW, R.L., & MACCARTHY, P. *Geochemistry, Isolation, and Characterization*. John Wiley & Sons, New York, 1985, 13-52.
- STEVENSON, F.J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- STEVENSON, F.J. & COLE, M.A. *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1999. 427p.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, D.L.; PAGE, A.L.; HELMKE, P.A.; LOEPPERT, R.H.; SOLTANPOUR, P.N.; TABATABAI, M.A.; JOHNSTON, C.T. & SUMMER, M.E. (eds). *Methods of soil analysis: Chemical methods*. part 3. Madison, Soil Science Society of America, 1996. p.1011-1020.
- TAN, K.H. *Soil sampling, preparation, and analysis*. New York: Marcel Dekker, 1996. p.278-298.

- TIAN, G., KANG, B.T. & BRUSSAARD, L. Biological effects of plant residues with contrasting chemical compositions under humid tropical conditions-decomposition and nutrient release. *Soil Biology & Biochemistry*, 24: 1051-1060, 1992.
- THENG, B.K.G., TATE, K.R. & SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: COLEMAN, D.C. Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems. Honolulu: Niftal Project, 1989. p.5-32.
- TURNER, R. C. & SCHNITZER, M. Thermogravimetry of the organic matter of a Podzol. *Soil Science*, 93: 225-232, 1962.
- URQUIAGA, S.; BODDEY, R.M. & NEVES, M.C.P. A necessidade de uma revolução mais verde. In: SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; FAQUIN, V.; FURTINI NETO, A.E.; CARVALHO, J.G. (eds). Inter-relação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas. Lavras UFLA; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1999, p.175-181.
- WANDER, M.M. & TRAINA, S.J. Organic matter fractions from organically and conventionally managed soils: II. Characterization of composition. *Soil Science Society of America Journal*, 60: 1087-1094, 1996.
- WERSHAW, R.L. Model for humus in soils and sediments. *Environmental Science & Technology*, 27: 814-816, 1993.
- YOUNG, A. *Agroforestry for soil conservation*. Wallingford: C.A.B. International, Oxford. 1989, 276p.
- 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*, 79: 117-161, 1997.