

**QUALIDADE DO CARBONO EM FRAÇÕES DA MATÉRIA
ORGÂNICA E CLASSES DE AGREGADOS DE SOLOS SOB
SISTEMAS AGROFLORESTAIS DE CACAU POR
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO**

KÁTIA REGINA DO ROSÁRIO NASCIMENTO SALES

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MARÇO – 2012**

QUALIDADE DO CARBONO EM FRAÇÕES DA MATÉRIA
ORGÂNICA E CLASSES DE AGREGADOS DE SOLOS SOB
SISTEMAS AGROFLORESTAIS DE CACAU POR
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

KÁTIA REGINA DO ROSÁRIO NASCIMENTO SALES

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Orientadora: Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ
MARÇO – 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCTA / UENF 036/2012

Sales, Kátia Regina do Rosário Nascimento

Qualidade do Carbono em frações da matéria orgânica e classes de agregados de solos sob sistemas agroflorestais de cacau por espectroscopia na região do infravermelho / Kátia Regina do Rosário Nascimento Sales. – 2012.

67 f. : il.

Orientador: Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

Dissertação (Mestrado -Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. Campos dos Goytacazes, RJ, 2012.

Bibliografia: f. 57 – 67.

1. Sustentabilidade do solo 2. Proteção física 3. Sonificação 4. Método densimétrico 5. Grupos funcionais I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias. II. Título.

CDD – 634.1

QUALIDADE DO CARBONO EM FRAÇÕES DA MATÉRIA
ORGÂNICA E CLASSES DE AGREGADOS DE SOLOS SOB
SISTEMAS AGROFLORESTAIS DE CACAU POR
ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

KÁTIA REGINA DO ROSÁRIO NASCIMENTO SALES

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Mestre em Produção Vegetal.

Aprovada em 28 de Março de 2012

Comissão examinadora:

Prof. Alexandre Gomes Fontes (D. Sc. Produção Vegetal)- IFES Campus Itapina

Prof^a. Leda Mathias (D. Sc., Química Produtos Naturais) - UENF

Prof. Antonio Carlos da Gama-Rodrigues (D. Sc., Solos e Nutrição de Plantas)-
UENF

Prof^a. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues (Ph. D., Ciência do Solo) – UENF
(Orientadora)

“Ainda que eu falasse a língua dos homens e dos anjos, se eu não tiver caridade, sou como o bronze que soa, ou o címbalo que retine. Mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; mesmo que eu tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver a caridade, não sou nada. Ainda que distribuísse todos os meus bens aos pobres, ainda que entregasse meu corpo para ser queimado, se não tiver caridade, de nada valeria.”

(1 Cor 13,1-3)

A Deus, por fazer parte da minha vida, orientando-me e recarregando-me com energia, fé e esperança. Sem sentir sua presença, seria impossível continuar a caminhada.

A minha querida e inesquecível irmã, Maisa, que já não está mais neste mundo, mas, enquanto esteve, fez parte da melhor fase da minha vida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a DEUS, pela minha vida, dos meus familiares e amigos, por tudo que tenho e pela sua proteção nesta oportunidade.

Aos meus pais, Wilson e Gessy, por todo amor, apoio e dedicação. Estrutura fundamental da minha vida, sem a qual eu não estaria de pé. Eu os amo muito.

Ao meu esposo Robson, minha grande paixão, pelo carinho, paciência e estímulo. Melhor parceiro impossível.

Aos meus filhos, Rômulo, Kamila e Brenno, por compreenderem a minha ausência e serem o combustível para eu continuar a minha caminhada.

À minha Orientadora, Emanuela, por me ter aceitado como bolsista de apoio técnico, por me estimular e apoiar a fazer uma graduação e, agora, a pós-graduação, e, sobretudo, pelo exemplo de profissionalismo, dedicação, competência e amizade.

Aos membros da banca, Professores Leda Mathias, Alexandre Gomes Fontes e Antonio Carlos da Gama-Rodrigues, por fazerem parte desta banca de dissertação de Mestrado.

Ao chefe e professores do laboratório de solos da Uenf, por permitirem que eu fizesse o mestrado na própria instituição.

Ao reitor da Uenf, Almy Júnior Cordeiro de Carvalho, por concordar e autorizar esta liberação.

Ao Centro de Estudo do Cacau Comissão Executiva do Plano da Lavoura Cacaueira – CEPLAC, pela concessão do local de estudo.

Aos técnicos do laboratório, Ederaldo Azevedo da Silva, Vanilda Ribeiro de Souza e Andreia Francisca Riter Neto, por terem sido os melhores amigos de trabalho do mundo.

À inesquecível amiga Andreia Boechat, causadora de tanta adrenalina, mas que nunca me deixou só! E também à amiga, Maria Kellen, primeira amizade conquistada na Uenf, obrigada pela cumplicidade, pelo carinho e atenção. A vocês, agradeço por não medirem esforço para me auxiliar nas dificuldades principalmente com a informática. Vocês são anjos enviados por Deus. Obrigada pela disposição!!!!

Aos alunos do laboratório de solos, David, Marlon e Paulo, pela ajuda na formatação dos meus gráficos. Obrigada pela relação de trabalho e amizade, contem comigo!

Às alunas Ruthanna, por sua meiguice; Daniele, por sua determinação; e Carmem, pela disposição. Foi maravilhoso o nosso convívio.

Ao José Accácio da Silva, técnico do LFIT, amigo e parceiro desta jornada.

À Valeska, minha prima-irmã, por todo o carinho.

Aos inesquecíveis colegas da graduação, Alinne, Rogéria, Carlos Henrique, Carlos José, Alba e todos os outros.

À Vitória Régia, Silvana Red, Patrícia e Fatinha, pela sólida amizade e pelo companheirismo.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta
Dissertação, deixo um trecho desta canção:

E aprendi que se depende sempre
De tanta, muita, diferente gente
Toda pessoa sempre é as marcas
Das lições diárias de outras tantas pessoas

E é tão bonito quando a gente entende
Que a gente é tanta gente Onde quer que a gente vá...

(Trecho de “Caminhos do coração”, Gonzaguinha)

Muito Obrigada!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIACOES.....	xiv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	04
2.1. Objetivo Geral.....	04
2.2. Objetivos Específicos.....	04
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	05
3.1. Matéria Orgânica do Solo.....	05
3.2. Agregaco do solo.....	06
3.3. Sistemas Agroflorestais de Cacau.....	10
3.4 Estudos do carbono do solo por meio de técnicas espectroscópicas.....	12
3.4.1. Método da Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa (DRIFTS).....	13

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
4.1. Descrição das áreas de coleta dos ensaios 1 e 2.....	17
4.2. Ensaio 1.....	18
4.2.1. Fracionamento em classes de agregados.....	18
4.2.2. Frações da Matéria Orgânica do Solo obtidas por sonificação.....	19
4.3. Ensaio 2.....	19
4.3.1. Fracionamento em classes de agregados.....	20
4.3.2. Frações da Matéria Orgânica obtida pelo método densimétrico.....	20
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
5.1. Ensaio 1.....	22
5.2. Ensaio 2.....	41
6. CONCLUSÕES.....	56
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo descritivo do arranjo espacial de partículas minerais e orgânicas do solo. Fonte: Roscoe e Machado (2002).....	07
Figura 2: Demonstração de vibrações que ocorrem em moléculas simples. Os sinais X e ● indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.....	14
Figura 3: Local de estudo. (a) Cacau com <i>Erythrina sp.</i> ; (b) Cacau-Cabruca.....	18
Figura 4: Matéria orgânica do agregado (MOA) da fração 2000-250 μm de solo sob Cacau Cabruca (CC) em diferentes profundidades.....	26
Figura 5: Matéria orgânica do agregado (MOA) da fração 2000-250 μm de solo sob Cacau Eritrina (CE) em diferentes profundidades.....	27
Figura 6: Matéria orgânica do agregado (MOA) da fração 2000-250 μm de solo sob Floresta Natural (FN) em diferentes profundidades.....	28

Figura 7: Matéria orgânica do agregado (MOA) na fração 250-53 µm no Cacau Cabruca (CC) em diferentes profundidades.....	29
Figura 8: Matéria orgânica do agregado (MOA) na fração 250-53 µm no Cacau Eritrina (CE) em diferentes profundidades.....	30
Figura 9: Matéria orgânica do agregado (MOA) na fração 250-53 µm na Floresta Natural (FN) em diferentes profundidades.....	31
Figura 10: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 2000-250 µm no Cacau Cabruca (CC) em diferentes profundidades.....	32
Figura 11: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 2000-250 µm no Cacau Eritrina (CE) em diferentes profundidades.....	33
Figura 12: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 2000-250 µm de solo sob Floresta Natural (FN) em diferentes profundidades.....	34
Figura 13: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 250-53 µm de solo sob Cacau Cabruca (CC) em diferentes profundidades.....	35
Figura 14: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 250-53 µm de solo sob Cacau Eritrina (CE) em diferentes profundidades.....	36
Figura 15: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 250-53 µm de solo sob Floresta Natural (FN) em diferentes profundidades.....	37
Figura 16: Fração argila + silte (<53 µm) de solo sob Cacau Cabruca (CC) em diferentes profundidades.....	38
Figura 17: Fração argila + silte (<53 µm) de solo sob Cacau Eritrina (CE) em diferentes profundidades.....	39
Figura 18: Fração argila + silte (<53 µm) de solo sob Floresta Natural (FN) em diferentes profundidades.....	40

Figura 19: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado 1000-250 µm de solo sob Cacau Cabruca (CC).....	44
Figura 20: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado 1000-250 µm de solo sob Cacau Eritrina (CE).....	45
Figura 21: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado 1000-250 µm de solo sob Floresta Natural (FN).....	46
Figura 22: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado 2000-1000 µm de solo sob Cacau Cabruca (CC).....	47
Figura 23: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado 2000-1000 µm de solo sob Cacau Eritrina (CE).....	48
Figura 24: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado 2000-1000 µm de solo sob Floresta Natural (FN).....	49
Figura 25: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado >2000 µm de solo sob Cacau Cabruca (CC).....	50
Figura 26: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado >2000 µm de solo sob Cacau Eritrina (CE).....	51
Figura 27: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada da classe de agregado >2000 µm de solo sob Floresta Natural (FN).....	52
Figura 28: Fracionamentos densimétrico e granulométrico sob Cacau Cabruca (CC). FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada.....	53

Figura 29: Fracionamentos densimétrico e granulométrico sob Cacau Eritrina (CE). FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada.....	54
Figura 30: Fracionamentos densimétrico e granulométrico) sob Floresta Natural (FN). FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra; FP: Fração pesada.....	55

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho da matéria orgânica do solo.....	16
TABELA 2: Representação das bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR do ensaio 1.....	25
TABELA 3: Representação das bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR do ensaio 2.....	43

LISTA DE ABREVIações

C	Carbono
CC	Cacau Cabruca
CE	Cacau Eritrina
COM	Complexos organominerais
DRIFTS	Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa com transformada de Furier
FLL	Fração leve e livre
FLI	Fração leve intra-agregado
FN	Floresta natural
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
KBr	Brometo de potássio
MOA	Matéria orgânica do agregado
MONC	Matéria orgânica não-complexada

MOP Matéria orgânica particulada

MOS Matéria orgânica do solo

NaI Iodeto de sódio

RESUMO

SALES, Kátia Regina do Rosário Nascimento, M. Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; Março, 2012; Qualidade do carbono em frações da matéria orgânica e classes de agregados de solos sob sistemas agroflorestais de cacau. Orientadora: Profa. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

A matéria orgânica do solo (MOS) constitui o maior reservatório de carbono (C) da superfície terrestre. Mais da metade deste C assimilado é transportado para o solo via desenvolvimento e ciclagem das raízes, exsudatos de raízes e deposição de serapilheira, contribuindo para a formação da matéria orgânica do solo. Sendo assim, o estudo da matéria orgânica e de seus diversos compartimentos visa desenvolver estratégias para uma utilização sustentável dos solos, de modo a reduzir o impacto das atividades agrícolas sobre o ambiente. A espectroscopia de infravermelho (IV) é uma técnica que tem sido amplamente usada para a caracterização qualitativa da MOS. Isso porque a composição da MOS é bastante complexa e variável. O presente estudo foi realizado em duas áreas de sistemas agroflorestais de Cacau (sombreamento definitivo, cacau eritrina – CE; e mata raleada, cacau cabruca - CC) e uma floresta natural – FN, considerada sistema referencial. As áreas estudadas estão localizadas na Fazenda Brasileira, Uruçuca – BA. Ensaio 1: O solo foi fracionado em classes de agregados de acordo com o procedimento de Elliot (1986) e Gama-Rodrigues et al. (2010). O peneiramento foi feito manualmente e, no final, foram obtidas três classes de agregados:

macroagregados (2000-250 μm), microagregados (250-53 μm) e fração argila + silte (<53 μm). Para obtenção das diferentes frações da matéria orgânica, utilizou-se o procedimento adotado por Sarkhot et al. (2007). Obtiveram-se a matéria orgânica do agregado (MOA) e a matéria particulada (MOP). Ensaio 2: Para a obtenção das frações leves (fração leve livre e intra-agregado) da matéria orgânica, foi utilizada a metodologia adaptada por Sohi et al. (2001); Roscoe e Machado (2002); Rita (2007). Com a extração das frações leves, a amostra de solo residual, correspondente à fração pesada, foi separada por granulometria, de acordo com metodologia proposta por Gavinelli et al. (1995) e (Rita, 2007). Nos espectros de absorção na região do infravermelho (IV) de todas as frações da matéria orgânica estudadas (ensaios 1 e 2), foram observadas as bandas em torno de: 3700, 3650 cm^{-1} e 3622 cm^{-1} ; 2930 e 2850 cm^{-1} , 1590 a 1520 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} e na faixa de 900 a 500 cm^{-1} . O método do infravermelho com transformada de Fourier foi sensível em detectar variações entre as frações da matéria orgânica. As coberturas vegetais, as classes de agregados e a profundidade dos solos não promoveram variações na presença de grupos funcionais.

ABSTRACT

SALES, Kátia Regina do Rosário Nascimento, M. Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro; Março, 2012; Quality of carbon in organic matter fractions and aggregate classes of soils under cocoa agroforestry: Teacher Advisor: Profa. Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

The soil organic matter (SOM) is the largest reservoir of carbon (C) of the surface. More than half of the assimilated C is transported to land by development and cycling through roots, root exudates and litter fall, contributing to the formation of soil organic matter. Thus, the study of organic matter and its various compartments, aims to develop strategies for a sustainable land use in order to reduce the impact of agricultural activities on the environment. Infrared spectroscopy (IR) is a technique that has been widely used for the qualitative characterization of the MOS. This is because the composition of SOM is quite complex and variable. This study was conducted in two areas of agroforestry Cacao (permanent shade, cacao eritrina - EC, and thinned forest, cacao cabruca - CC) and a natural forest - FN, considered reference system. The study areas are located on the farm in the municipal district of Uruçuca - Ba. Soil samples were collected at a depth of 1m. Test 1: The soil was split into classes' aggregates according to the procedure of Elliot (1986) and Gama-Rodrigues et al. (2010). The screening was done manually and were obtained at the end of three aggregate

size classes: macroaggregates (2000-250 μm), microaggregates (250-53 μm) and silt + clay fraction (<53 μm). To obtain the different fractions (aggregate organic matter and particulate organic matter) the procedure adopted by Sarkhot et al. (2007) was used. Test 2: To obtain the organic matter light fractions (free light fraction and intra-aggregate) the methodology adapted by Sohi et al. (2001), Roscoe & Machado (2002), Rita (2007) was used. With the extraction of the light fractions, the remaining soil sample corresponding to the heavy fraction is separated by size, according to the methodology proposed by Gavinelli et al. (1995) and Rita (2007). The absorption spectra in the infrared (IR) of all organic matter fractions studied (Tests 1 and 2) were observed around the bands: 3700, 3650 cm^{-1} and 3622 cm^{-1} , 2930 and 2850 cm^{-1} , 1590 to 1520 cm^{-1} , 1480 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} and in the range 900-500 cm^{-1} . The Fourier transform infrared spectroscopy was sensitive to detect variations between organic matter fractions. The crop covers, the aggregate size classes and depth of the soil did not promote the variations in the presence of functional groups.

1. INTRODUÇÃO

O solo é um componente fundamental na superfície da Terra que sustenta a cobertura vegetal e outros bens dos quais os animais e os homens dependem. É composto por frações orgânicas e minerais, ar, água e micro-organismos (Colinvaux, 1986).

A degradação do solo está geralmente associada ao manejo inadequado que pode levar à degradação da vegetação nativa e da fauna e, conseqüentemente, à perda da fertilidade e da matéria orgânica, além de contribuir para o efeito estufa, aumentando a concentração de CO₂ na atmosfera.

A matéria orgânica do solo (MOS) constitui o maior reservatório de carbono da superfície terrestre. Mais da metade deste C assimilado é transportado para o solo, via desenvolvimento e ciclagem das raízes, exsudatos de raízes e deposição de serapilheira, que contribuem para a formação da matéria orgânica do solo (Montagnini e Nair, 2004). Calcula-se que os estoques de carbono no solo estejam entre 1200 e 1500 Pg (1015g) (Anderson, 1995), superando assim a quantidade existente na atmosfera e na biomassa vegetal (Bruce et al., 1999; Swift, 2001), sendo que quase um terço desse carbono é constituído de formas lábeis com altas taxas de ciclagem (Schimel, 1995).

Este acúmulo de C no solo é essencial para a redução das taxas de emissão de CO₂ na atmosfera e para o aumento da qualidade do solo e da água

e, conseqüentemente, da sustentabilidade da produção agrícola (Gama-Rodrigues, A. C. 2004; Lal et al., 2004).

O carbono participa do armazenamento e da ciclagem de nutrientes, atua sobre a infiltração e armazenamento de água, formação e estabilidade de agregados, capacidade de troca de cátions (Bayer e Mielniczuk, 1999; Barreto, 2008), atividade microbiana e fauna do solo (Marin, 2002; Bayer e Mielniczuk, 1997).

Devido a estes fatores, a necessidade de se estudar o C orgânico das diferentes frações da matéria orgânica do solo tem crescido. As frações da MOS, presentes em diferentes compartimentos, podem apresentar diferentes velocidades de decomposição, dependendo da sua localização física no solo. Estas frações podem ser estabilizadas bioquimicamente, por meio da formação de compostos recalcitrantes, protegida pela associação com a fração silte e argila do solo e, fisicamente, estabilizada pela formação dos agregados do solo (John et al., 2005).

Os agregados do solo representam uma reserva significativa de C no solo (Six et al., 1998 e 1999). No processo de formação dos agregados, os microagregados (< 250 µm) são formados por moléculas orgânicas ligadas à argila, por meio de cátions polivalentes, formando partículas (argila – cátions polivalentes - moléculas orgânicas). Estas partículas juntam-se para formar os macroagregados (> 250 µm), com compostos orgânicos de diferentes origens, funcionando com agentes de ligações entre os microagregados (Bronick e Lal, 2005; Tisdall e Oades, 1982).

O estudo da matéria orgânica e seus diversos compartimentos, e sua relação com o manejo, visam desenvolver estratégias para uma utilização sustentável dos solos, de modo a reduzir o impacto das atividades agrícolas sobre o ambiente. A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica amplamente usada para a caracterização qualitativa da MOS, principalmente com o avanço de técnicas não-dispersivas, como a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Isto porque, por meio desta, é possível monitorar qualitativamente os grupos funcionais que podem estar associados à matéria orgânica, como, polissacarídeos, ésteres, compostos nitrogenados, além de componentes estruturais aromáticos e alifáticos, pois a presença/ausência desses compostos é que irão conferir qualidade ao solo.

Como a composição da MOS é bastante complexa e variável, o estudo espectroscópico das frações leves pode ser útil na identificação de diferenças entre os dois compartimentos da MOS leve, decorrentes dos processos de decomposição e proteção física dos resíduos orgânicos (Golchin et al., 1994a). Pode-se avaliar também a influência do manejo do solo sobre a natureza química das frações leves (Skjemstad et al., 1986; Wander e Traina, 1996).

O presente estudo é complemento do estudo de Gama-Rodrigues et al. (2010) e de Rita et al. (2011) já que dizem respeito às mesmas áreas estudadas, cujo objetivo foi caracterizar o estoque de carbono em solo, classes de agregados e frações da matéria orgânica em sistemas agroflorestais de cacau. Desta forma, este trabalho foi dividido em dois ensaios: ensaio 1 referente ao complemento de Gama-Rodrigues et al. (2010) e ensaio 2 ao de Rita et al. (2011).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar o carbono orgânico do solo armazenado em diferentes classes de agregados e frações da matéria orgânica, sob sistemas agroflorestais de cacau, por meio da espectroscopia de infravermelho (IV).

2.2. Objetivos Específicos

- Identificar os grupos funcionais presentes nas diferentes classes de agregados e frações da matéria orgânica de solos, sob diferentes sistemas agroflorestais;
- Verificar se houve diferença na qualidade do carbono de acordo com as áreas estudadas e profundidades;
- Verificar se houve diferença na qualidade do carbono entre as classes de agregados e as diferentes frações da matéria orgânica.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Matéria Orgânica do Solo

O solo é um componente fundamental do ecossistema terrestre, pois é a base de sustentação de todos os seres vivos do planeta e o fornecedor natural de grande parte dos nutrientes utilizada pelas plantas, permitindo seu crescimento e propagação. Segundo Primavesi (1980), fatores como material de origem, cobertura vegetal, clima e atividade humana, após determinado período, favorecem a ocorrência de reações químicas, físicas e biológicas, que resultam na formação do solo, e as combinações destes fatores refletem na variabilidade de cada solo.

Na constituição do solo, são observadas três fases: líquida, gasosa e sólida. Esta última é composta por partículas minerais (areia, silte e argila) e matéria orgânica em vários estágios de decomposição, formando um complexo que, de acordo com suas formas e arranjos, define a característica estrutural do solo.

A matéria orgânica do solo (MOS) é constituída por um complexo de substâncias adicionadas ao solo, por meio de sua biota, e resíduos vegetais que se decompõem, cujas frações mais estáveis desta degeneração são denominadas substâncias húmicas (Theng et al., 1989). A qualidade da MOS

varia de acordo com o material orgânico de origem, com as condições de decomposição, com a biossíntese e com o tempo, comprovando o efeito do tipo de cobertura vegetal sobre o teor e a distribuição dos componentes orgânicos em solos tropicais (Longo e Espíndola, 2000; Barreto et al., 2008).

A biota do solo apresenta papel fundamental nos processos de decomposição da matéria orgânica, ciclagem de nutrientes e estruturação do solo (Swift et al., 1979), de modo que parte deste material transformado permanece no solo na forma de carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre, os quais são essenciais para o crescimento vegetal. Por esta razão, estes organismos exercem função importante no funcionamento e na sustentabilidade do agroecossistema, atuando na formação e qualidade dos solos.

Segundo Manahan (1994), as principais classes de compostos orgânicos presentes no solo são: húmus, ácidos graxos, sacarídeos, moléculas de N e compostos contendo P, que apresentam composição diferenciada. As substâncias humificadas, de acordo com Stevenson (1994), são consideradas a parte final da evolução da MOS e representam de 70 a 80% do carbono presente no solo, sendo diferenciadas, principalmente, pelos grupos funcionais e pelo grau de polimerização.

O carbono serve como fonte de energia para processos microbianos e respiração; participa do armazenamento e ciclagem de nutrientes; está ligado à disponibilidade de água para as plantas, infiltração, formação de agregados, densidade e resistência do solo, capacidade de troca catiônica, enzimas do solo e outros indicadores de qualidade do solo (Reeves, 1997). Este conjunto reflete na importância da matéria orgânica para a capacidade produtiva do solo, visto que condicionam as propriedades químicas, físicas e biológicas do mesmo.

3.2. Agregação do solo

Os agregados do solo são conhecidos por terem um importante efeito sobre a retenção de C no solo (Six et al., 2004). São partículas secundárias, formadas pela combinação de partículas minerais com substâncias orgânicas e inorgânicas (Bronick e Lal, 2005). Estes agregados variam em tamanho de micra a milímetros e, muitas vezes, são classificados de acordo com sua capacidade de resistir à hidratação. Dependendo do seu tamanho, eles são classificados em

macroagregados (2000-250 μ m) e microagregados (250-53 μ m). Os agregados protegem fisicamente a MOS, formando uma barreira física entre os microorganismos, enzimas microbianas e seus substratos, controlando as interações na cadeia alimentar e influenciando na atividade *turnover* microbiano (Six et al., 2000). A Figura 1 representa o modelo do arranjo espacial das partículas minerais e orgânicas do solo, onde a MOS pode estar livre ou fracamente associada às partículas de solo, sendo chamada de matéria orgânica não-complexada (MONC) ou estar fortemente ligada às partículas minerais, formando complexos organominerais (COM). Os COM são ditos primários, quando resultam da interação direta entre partículas minerais primárias e compostos orgânicos. Juntamente com a MONC, os COM-primários constituem as unidades básicas de organização das partículas minerais e orgânicas do solo. As letras representam os mecanismos de proteção contra a decomposição: A, recalcitrância; B, oclusão; e C, complexação/ligação com as partículas minerais.

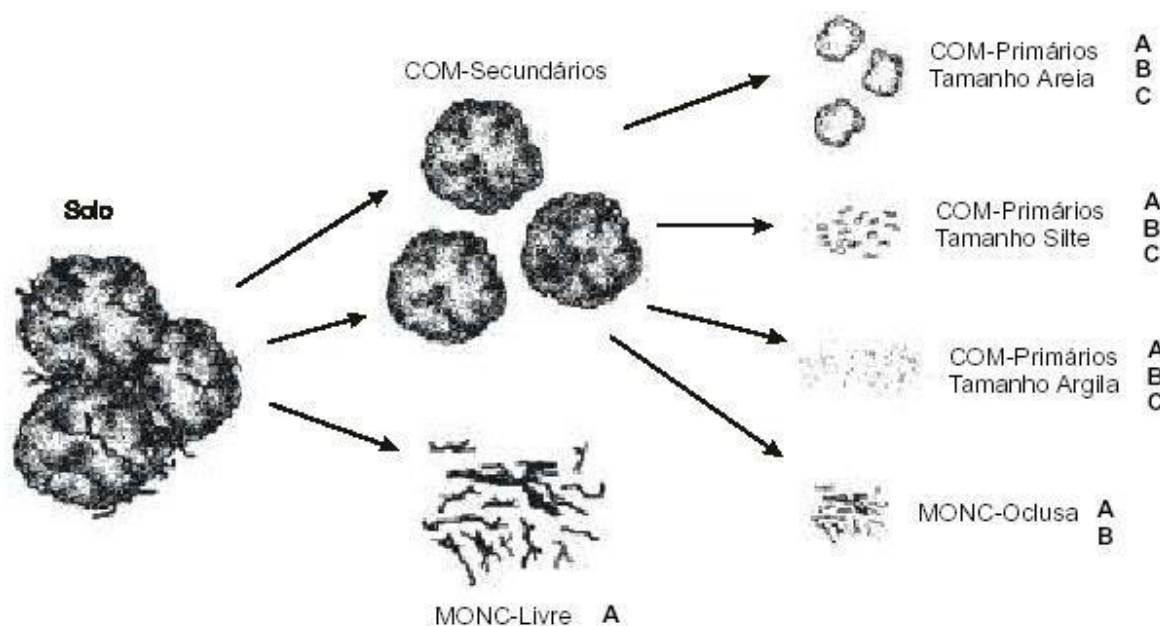


Figura 1. Modelo descritivo do arranjo espacial de partículas minerais e orgânicas do solo. Fonte: Roscoe e Machado (2002).

Considerando as diferenças teóricas entre esses reservatórios, os métodos de fracionamento físico visam à separação dos mesmos, de forma que possam ser quantificados e caracterizados. Para tanto, distinguem-se dois grupos de métodos de fracionamento físico que podem ser baseados na diferença em

densidade entre os compartimentos (densimétrico) (Christensen, 1992; Janzen et al. 1992), nas diferenças de tamanho de partículas (granulométrico) (Cambardella e Elliot, 1992; Feller e Beare, 1997; Wander et al., 1998; Needelman et al., 1999), ou uma combinação de ambos (Six et al., 1998; Sohi et al.; 2001).

A matéria orgânica é considerada o principal agente de formação e estabilização dos agregados e, a partir do seu efeito sobre a agregação do solo, indiretamente são afetadas as demais propriedades físicas do solo, como densidade, porosidade, aeração e capacidade de retenção e infiltração da água (Tisdall e Oades, 1982).

A influência da matéria orgânica sobre a agregação do solo ocorre à medida que se adiciona material orgânico ao mesmo, intensificando a atividade microbiana, resultando na produção de exsudados que desempenham função na formação e na estabilização (agentes cimentantes) dos agregados, que, conseqüentemente, retêm mais água e oxigênio, proporcionando o desenvolvimento de plantas e micro-organismo (Moreira e Siqueira, 2006).

A decomposição lenta e gradual dos resíduos orgânicos associados ao não revolvimento do solo libera compostos orgânicos que estimulam a formação e a estabilidade de agregados (Tisdall e Oades, 1982), proporcionando proteção física para a matéria orgânica que atua como elemento de ligação entre os agregados menores para a formação dos agregados maiores.

A matéria orgânica do solo pode ser protegida química e fisicamente contra a decomposição microbiana. Durante o processo de agregação, ocorre a retenção da matéria orgânica, devido à proteção química que envolve interações com minerais e com cátions polivalentes, provavelmente entre a superfície das partículas de argila e polímeros orgânicos (Edwards e Bremner, 1967); fisicamente, a proteção ocorre devido a esta se encontrar incorporada dentro dos agregados (Tisdall, 1996). Neste contexto, os agregados do solo são reconhecidos por terem um importante efeito sobre a retenção de C no solo (Six et al., 2004).

Os diferentes compostos orgânicos envolvidos no processo de formação e estabilização de agregados do solo podem ser classificados como transitórios temporários e persistentes (Waters e Oades, 1991).

Os compostos transitórios são materiais orgânicos de rápida decomposição provenientes do metabolismo microbiano, como os polissacarídeos. São

qualificados como agregados pouco estáveis, com diâmetro acima de 250 μm . Segundo Bayer e Mielniczuk (2008), sua contribuição só será consistente com aplicações ou devoluções periódicas de resíduos orgânicos ao solo, a fim de fornecer substrato para a atividade microbiana. Aos grupos dos temporários, estão as raízes e as hifas de fungo, responsáveis pela estabilização de macroagregados, que persistem no solo por meses, proporcionando maior estabilidade aos agregados, quando comparados aos transitórios. Os compostos orgânicos persistentes são caracterizados como componentes orgânicos resistentes, que se associam aos cátions polivalentes, controlando a estabilidade dos microagregados. Compreendem compostos característicos do solo, como, as substâncias húmicas.

Os polissacarídeos representam uma mistura de polímeros de elevado peso molecular que vão expressar uma maior complexidade de seus arranjos e se destacam no processo de estruturação do solo (Bayer e Mielniczuk, 2008; Moreira e Siqueira, 2006). Além do efeito direto das excreções radiculares na estabilização dos microagregados devido à ação cimentante, poderá ocorrer influência indireta, já que estes compostos orgânicos representam uma importante fonte de carbono e de energia para os micro-organismos heterotróficos do solo e, por meio de sua decomposição, ocorre a liberação de polissacarídeos de origem microbiana.

Mesmo sendo relativamente lábeis, os polissacarídeos (juntamente com outros compostos de origem microbiana), podem permanecer por longos períodos no solo, no interior dos agregados, que fornecem uma proteção física contra a degradação (Ladd et al., 1993; Juma, 1993). Um dos principais efeitos da estrutura do solo sobre os estoques de MOS resulta desta proteção da matéria orgânica lábil (Feller e Beare, 1997).

Segundo Sarkhot et al. (2007), o maior teor de C aromático sugere a presença de matéria orgânica bioquimicamente inerte, enquanto, a maior quantidade de ésteres e amidas sugere que a fração do solo seja suscetível à decomposição, se os agregados forem destruídos, uma vez que estes compostos são formas de carbono decomponível.

Desta forma, altos teores de carbono orgânico no solo estão relacionados com agregados mais estáveis e maior biomassa vegetal (Tisdall e Oades, 1982;

Bayer, 2004); Por outro lado, baixos teores favorecem uma maior desagregação, que resulta num aumento de microagregados no sistema.

Assim sendo, verifica-se uma estreita relação entre o cultivo e o estado de agregação do solo, visto que a prática de cultivo rompe os macroagregados, causando, assim, impacto sobre organismos filamentosos, deixando mais rápida a decomposição da matéria orgânica do solo e refletindo na quantidade e nas atividades dos micro-organismos (Moreira e Siqueira, 2006).

3.3. Sistemas Agroflorestais de Cacau

No Sul da Bahia, particularmente na cultura do cacau (*Theobroma cacao* L.), importante fonte de matéria prima para a indústria do chocolate, manteiga de cacau e outros subprodutos, os sistemas agroflorestais têm sido apontados como uma alternativa tanto econômica como ecológica, já que auxilia na preservação de remanescentes da Mata Atlântica.

O cacauzeiro é uma espécie cultivada em regiões tropicais onde ocorrem pequenas variações na radiação solar e na temperatura do ar durante o ano. É uma planta perene, arbórea, dicotiledônea, pertencente à família Sterculiaceae (Gramacho et al., 1992).

Na fase de estabelecimento e produção, o cacauzeiro requer uma associação com outras espécies vegetais com a finalidade de sombreá-lo (Alvim, 1989). O sombreamento funciona como elemento regulador da atividade fisiológica do cacauzeiro, além de oferecer condições ambientais estáveis, sem oscilações bruscas de temperatura e umidade (Gramacho et al., 1992). Neste sentido, o cacau pode estar associado com a floresta natural (cabruca) ou com leguminosas (eritrina, gliricídia etc.) (Isaac et al., 2007). Um dos efeitos positivos das árvores sobre o solo e, por conseguinte, a produtividade dos sistemas agroflorestais é o aumento e manutenção da matéria orgânica. No caso das leguminosas tem-se também o incremento do N pela fixação biológica.

O cultivo do cacau no sistema cacau-cabruca consiste no raleamento da floresta, mantendo-se somente a vegetação de grande porte para garantir o sombreamento das plantas de cacau. O cacauzeiro é plantado juntamente com espécies nativas, resultando em um sistema rico em biodiversidade, o que também pode ser refletido no solo. Por outro lado, no cultivo tradicional promove-

se a derrubada total da mata, que inclui a queima para a preparação do solo e o cacauero é plantado juntamente com a eritrina ou outra espécie florestal.

A importância da introdução de espécies florestais sobre as características do solo está relacionada com o potencial produtivo de biomassa e com o seu caráter lábil ou recalcitrante, que resulta em diferentes velocidades de transformações do N e C. Ou seja, tanto a quantidade quanto a qualidade do resíduo da planta adicionado ao solo determina a taxa de decomposição da matéria orgânica e, sendo assim, a dinâmica do N no solo (Potker e Tedesco, 1979; Mary et al., 1996).

Conforme sugerido por Bronick e Lal (2005), o desenvolvimento de práticas de conservação da matéria orgânica do solo (MOS) em sistemas agrícolas, a incorporação de árvores e o contínuo aporte de matéria orgânica são importantes para melhorar a agregação do solo e, conseqüentemente, o acúmulo de C em solos altamente intemperizados.

A cultura do cacau, por possuir muito dos atributos de sustentabilidade da floresta heterogênea natural, pode ser considerada a mais eficiente comunidade vegetal, no que se refere à proteção dos solos tropicais contra agentes de degradação (Duguma et al., 2001; Müller e Gama-Rodrigues, 2007). O cultivo do cacau constitui um agrossistema conservacionista do solo, devido ao recobrimento total do terreno e pela formação de densa camada de serapilheira (Santana et al., 1990). Fontes (2006), trabalhando nas mesmas áreas do presente estudo, observou que a floresta apresentou valores de serapilheira acumulados iguais ou inferiores aos dos sistemas agroflorestais de cacau. Rita (2007) também observou que, entre as coberturas, os sistemas agroflorestais de cacau apresentaram os maiores percentuais de agregados na classe > 2 mm do que os da floresta, e que os teores e estoques de carbono (C) e nitrogênio (N) do solo não apresentaram diferenças significativas entre as coberturas estudadas, fatos que comprovam a importância dos sistemas agroflorestais de cacau na formação dos agregados e também na recuperação e/ou manutenção da matéria orgânica do solo, por apresentarem valores próximos aos do sistema referencial (floresta natural).

3.4. Estudo do carbono do solo por meio de técnicas espectroscópicas

O carbono orgânico do solo compõe-se de 48 a 58% da massa da matéria orgânica (Nelson e Sommers, 1982) que, por sua vez, constitui o maior reservatório de carbono da superfície terrestre.

A importância do C orgânico do solo está em praticamente todos os processos edáficos, da agregação ao suprimento de nutrientes para as plantas (Stevenson, 1985; Reeves, 1997), sendo de fundamental importância na manutenção da sustentabilidade, especialmente em solos tropicais, onde geralmente são encontradas condições químicas restritivas e baixa atividade da fração mineral (Nambiar, 1996; Zinn et al., 2002). O carbono participa do armazenamento e ciclagem de nutrientes, atua sobre a infiltração e armazenamento de água, formação e estabilidade de agregados (Reeves, 1997; Bayer e Mielniczuk, 1999), capacidade de troca de cátions e complexação de elementos tóxicos e micronutrientes (Bayer e Mielniczuk, 1997; Reeves, 1997; Longo e Espíndola, 2000), atividade microbiana e fauna do solo (Marin, 2002; Bayer e Mielniczuk, 1999).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) tem sido amplamente usada para a caracterização da MOS. A energia de infravermelho é utilizada de modo mais eficiente, o que permite alta sensibilidade na análise e a obtenção de espectros de alta resolução, com uma baixa relação sinal/ruído (Griffiths, 1983; White e Roth, 1986). Esta análise por IV é essencialmente qualitativa devido, principalmente, à sobreposição de absorção numa mesma região.

Esta técnica foi utilizada no estudo de macromoléculas orgânicas complexas, como as substâncias húmicas, em trabalhos realizados por Schnitzer (1971), Stevenson (1982) e Inbar et al. (1989). Em um trabalho bem semelhante, realizado por Pain et al. (1990), utilizou-se o IV para identificar grupos funcionais em substâncias húmicas, como ácidos carboxílicos, aminas, amidas, grupos alifáticos e hidroxilas.

Autores como Fuller e Griffiths (1978) e Baes e Bloom (1989) afirmam que a espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) possui várias vantagens sobre a tradicional pastilha de KBr, por ser mais rápida e prática, não necessita de preparação de amostra muito

elaborada (a amostra pode estar apenas macerada). Autores como Nguyen et al. (1991) e Rumpel (2001) afirmam que esta técnica mostra com maior fidelidade a presença dos componentes inorgânicos nos solos. Outros trabalhos reportados na literatura também podem ser citados, como o desenvolvido por Sarkhot et al. (2007), em que a natureza química da matéria orgânica foi investigada utilizando-se DRIFTS. Os resultados encontrados mostraram que a matéria orgânica dos intra-agregados possui bandas que sugerem a presença de polissacarídeos em 1160 cm^{-1} , amidas em 1650 cm^{-1} , ésteres em 1730 cm^{-1} e compostos aromáticos (com banda em 1500 cm^{-1}), superior ao da fração leve e livre da matéria orgânica do solo.

3.4.1. Método da Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Difusa (DRIFTS)

A Espectroscopia no Infravermelho é um método analítico largamente usado tanto na indústria quanto na pesquisa científica, por tratar-se de uma técnica rápida e confiável que fornece informações sobre os grupos funcionais, que podem estar presentes nas estruturas das substâncias, assim como a natureza de suas ligações químicas e sua reatividade (Stevenson, 1994). Baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo um dos principais objetivos o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas.

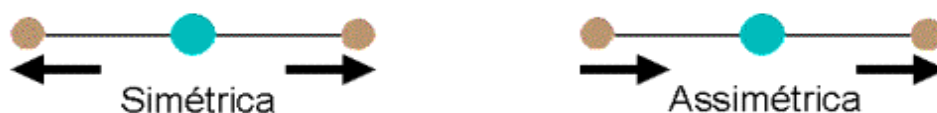
A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à faixa do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e micro-ondas. A faixa de maior utilidade para o químico orgânico está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} (Silverstein et al., 1994). As bandas na região de 4000 cm^{-1} a 600 cm^{-1} envolvem principalmente vibrações de deformações axiais e deformações angulares, e é onde ocorre a identificação de estruturas aromáticas, alifáticas, de hidroxilas, fenólicas, de carboxilas, de carboxilatos, de polissacarídeos, de aminas, de amidas, e outras, bem como suas interações com metais (Drago 1992).

As ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis vibracionais da molécula. As vibrações de deformações axiais são mais energéticas e ocorrem em frequências superiores às das vibrações de deformações angulares. Na região de mais alta frequência, situada entre 3700 a 2650 cm^{-1} , ocorrem as vibrações dos grupos

funcionais O-H, C-H e N-H; na região de 2300 a 2000 cm^{-1} , são observadas as ligações triplas; já as duplas ligações, são observadas entre 1900 a 1500 cm^{-1} ; e, na região entre 1300 a 800 cm^{-1} , ocorrem as dos grupos C-C, C-O e C-N (Ceretta et al., 2008).

As oscilações axiais são um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente; Já nas deformações angulares, a posição do átomo muda em relação ao eixo original e estas vibrações só ocorrem entre os átomos de uma molécula que apresente diferença de polaridade (Silverstein et al., 1994) (Figura 2).

Deformações Axiais



Deformações Angulares

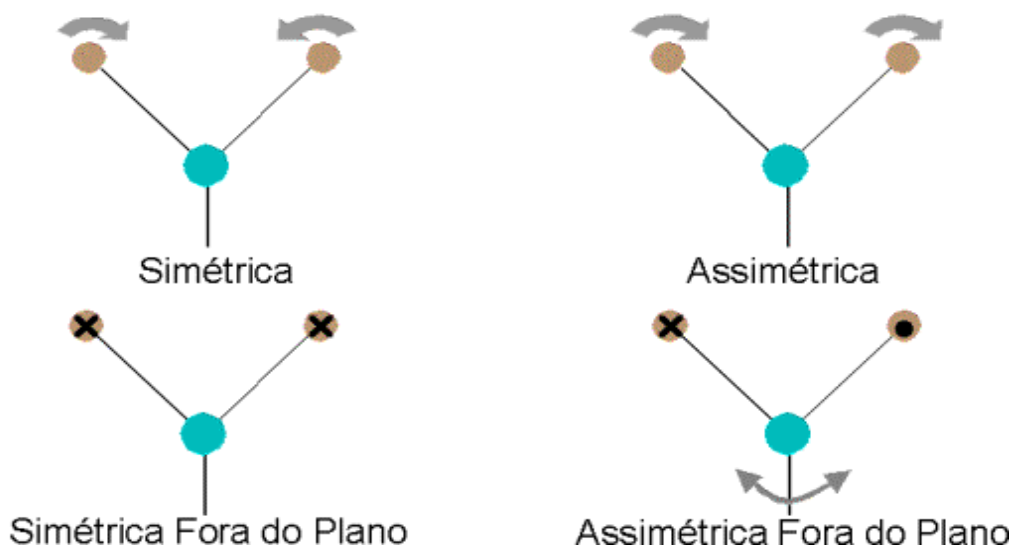


Figura 2: Demonstração de vibrações que ocorrem em moléculas simples. Os sinais X e ● indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

Alguns grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independentemente da estrutura das moléculas. As presenças destas bandas, características de cada grupo funcional, permitem a

identificação das estruturas, mediante o exame do espectro e consulta das tabelas. As posições das absorções no espectro infravermelho são apresentadas em números de ondas, cuja unidade é o centímetro (cm^{-1}), pelas intensidades das bandas que podem ser expressas como transmitâncias (T) ou absorbância (A), com termos significativos (F = forte, m = médio, f = fraco). As atribuições das bandas de absorção usualmente observadas nas frações do solo encontram-se relacionadas na tabela 01. As atribuições são baseadas nas análises de Silverstein et.al. (1994), Stevenson (1994) e Valle (2006).

TABELA 1: Atribuições das principais bandas de absorção no infravermelho da matéria orgânica do solo.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições dos grupos
3700	v de O-H livre
3700-3500	v AlO-H, v FeO-H e v SiO-H (argilas).
3625-3621	v de N-H de R-NH ₂ (argilas)
3463-3413	v CH- de aromáticos
2940-2850	v de C-H (CH ₃ e CH ₂ de estruturas alifáticas)
2854	v C-H de em grupos -CH ₂
2000	v de C-O de polissacarídeos
1735-1700	v C=O (ésteres, cetonas, COOH)
1660-1620	v C=O de COO ⁻ , amida (amida I), δ OH (H ₂ O), v C=C (anel aromático, v C=N
1590-1517	v N-H e v C=N
1489	δ fora do plano C-H de aromático v N=O
1419-1384	v COO ⁻ ; δ CH ₃ ; δ O-CO-CH ₃
1280-1200	v CO e δ OH de COOH, v C-O (de aril-éteres, ésteres, aromático, fenólico)
1170-1100	v C-O de estruturas tipo polissacarídeos
1031	v Si-O (impurezas inorgânicas)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Descrição das áreas de coleta dos ensaios 1 e 2

O trabalho foi realizado em duas áreas de sistemas agroflorestais de cacau, implantado sob mata raleada, e cacau sob sombreamento definitivo (figura 3), ambas com aproximadamente 40 anos de idade, e uma floresta natural, considerada o sistema referencial.

Estas áreas estão localizadas na Fazenda Brasileira, no município de Uruçuca-Ba, cujo clima é quente e úmido e a pluviosidade média anual é de 1500 mm. O solo das seguintes áreas foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo, textura argilosa e com parcela de 1500 m².

No sistema sob mata raleada (cacau-cabruca), foi realizado, em associação, o cultivo do cacau com a mata nativa de maneira simultânea, sendo retirada a vegetação rasteira e as árvores de menor porte, só as mais altas permaneceram, com o objetivo fornecer sombreamento para o cacauzeiro.

No sistema de sombreamento definitivo (cacau-eritrina), ocorreu a derrubada total da vegetação na área para a plantações das espécies (*Erythrina* sp.), tecnicamente orientadas, empregando-se um espaçamento regular, normalmente 3 X 3m com 1.111 plantas/ha.

O fragmento de floresta nativa (FN), utilizado como sistema referencial, caracteriza-se pelo baixo índice de exploração e intervenção antrópica.



Figura 3: Local de estudo. (a) Cacao com *Erythrina sp.*; (b) Cacao-Cabruca.

4.2. Ensaio 1

Para coleta das amostras de solos, foram abertas trincheiras de 1,5 x 1,5 até a profundidade de 1,20 m. As profundidades de coleta foram: 0 - 10, 10 - 30, 30 - 60, 60 - 100 cm.

4.2.1. Fracionamento em classes de agregados

O procedimento de separação das classes de agregados consistiu em pesar 100 g da amostra de solo (previamente peneirados em peneira de 2 mm) em um *becker* e adicionar 500 mL de água deionizada. Transcorridos 5 minutos, o solo foi transferido para uma peneira de 250 μm . O peneiramento é feito manualmente, movendo-se a peneira 3 cm para cima e para baixo, 50 vezes durante um período de 2 minutos. A fração retida na peneira de 250 μm foi coletada para secagem em estufa. O material (água e solo) que passou pela peneira de 250 μm foi, então, peneirado em malha de 53 μm , com o mesmo procedimento descrito acima. No final, foram obtidas três classes de agregados:

macroagregados (2000-250 μm), microagregados (250-53 μm) e fração argila + silte (<53 μm). Todas as classes de tamanho da fração foram secas a 60°C.

4.2.2. Frações da Matéria Orgânica do Solo obtidas por sonificação

Para obtenção das diferentes frações da matéria orgânica, utilizou-se o procedimento adotado por Sarkhot et al. (2007). O método consistiu em romper os agregados completamente por meio de sonificação (Sonic Dismembrator, modelo 500; Fisher Scientific, Hampton, New Hampshire). Foram pesados 5 g de cada fração (2000–250 μm e 250–53 μm) e adicionados a um *becker* de 250 mL com 100 mL de água destilada. Esta suspensão foi sonificada a 454 J/mL. A suspensão de cada fração passou por peneira de mesmo tamanho, ou seja, peneira de 250 μm , para obtenção da fração 2000–250 μm ; e peneira de 53 μm , para obtenção da fração de 250–53 μm . A matéria orgânica obtida, após a ruptura dos agregados e que passou pela peneira, foi denominada matéria orgânica do agregado (MOA), e a matéria orgânica remanescente, após a sonificação, foi denominada matéria orgânica particulada (MOP).

4.3. Ensaio 2

Em cada área de estudo, foram coletadas, a partir de minitrincheiras de 0-10 cm, quatro amostras compostas de solo, coletadas nas entrelinhas e de forma aleatória, que foram, então, transferidas para uma peneira de malha de 19 mm e acondicionadas em sacos plásticos. Agregados maiores que 19 mm foram descartados (Madari et al., 2005 a).

4.3.1. Fracionamento em classes de agregados

As amostras de solo foram secas ao ar, em casa de vegetação, por um dia. Antes do fracionamento dos agregados, parte do solo foi colocado em um jogo de peneira de malhas 4 mm, 2 mm e fundo. O solo retido na malha de 2 mm foi misturado com do fundo da peneira e, em seguida, homogeneizado. Foram pesados 25 g de amostras de solo em placa de vidro por quatro vezes, totalizando 100 g de solo/amostra composta, que foram pré-umedecidas por meio de um

borrifador e mantidas em repouso por 4 horas. Evitou-se o encharcamento do solo para que não ocorresse a desestruturação durante a agitação mecânica por via úmida (Rita, 2007).

As amostras de solo pré-umedecidas foram, então, transferidas para a parte superior de um jogo de peneiras na ordem decrescente: 2 mm; 1 mm; 250 μm ; 53 μm . Os agregados foram agitados por 15 minutos em um aparelho de Yooder de oscilação vertical, graduado para uma amplitude de 4 cm de altura e uma frequência de 32 oscilações/min. Em seguida, foram retiradas as amostras contidas nas peneiras com o auxílio de jatos de água, transferindo-as para as placas de Petri e levadas à estufa a 105°C por 24 horas.

4.3.2. Frações da Matéria Orgânica obtidas pelo método densimétrico

Para a obtenção das frações leves (fração leve livre e intra-agregado) da matéria orgânica, foi utilizada a metodologia adaptada por Sohi et al. (2001); Roscoe & Machado (2002); Rita (2007).

A fração leve livre (FLL) foi obtida por meio de uma solução de iodeto de sódio (NaI), com densidade de 1,80 g cm^{-3} , ajustada por densímetro. Duas alíquotas de 5 g de solo e das classes de agregados foram transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL e dispersas em 35 mL de NaI. Em seguida, efetuou-se uma leve agitação manual por 30 segundos e centrifugação a 9000 rpm por 15 minutos. O material em suspensão (FLL) foi retirado por filtração a vácuo (Sistema Asséptico Sterifil, 47mm – Millipore) contendo um filtro de fibra de vidro (1,6 mm de porosidade e 47 mm de diâmetro, Whatman GF / A) previamente tarado. Esta fração coletada foi lavada abundantemente com água destilada, para a eliminação do excesso de NaI.

Após a remoção da FLL, a amostra de solo, em suspensão no NaI remanescente, foi cuidadosamente retornada para os tubos de centrífuga e, em seguida, dispersa ultrassonicamente com uma entrada de energia de 400 J mL^{-1} , por 3 minutos, utilizando-se um Sonifier Branson 250 equipado com uma sonda. Depois deste tratamento, foi realizado o mesmo procedimento efetuado para a coleta da FLL, separando-se assim a fração leve intra-agregado (FLI). Os filtros contendo as frações leves foram, posteriormente, secos a 60°C por 48 horas,

pesados e, finalmente, moídos em almofariz, para posterior análise no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).

Com a extração das frações leves, a amostra de solo residual, correspondente à fração pesada, foi separada por granulometria, de acordo com metodologia proposta por Gavinelli et al. (1995) e Rita (2007). Foram adicionados 0,5 g de hexametáfosfato de sódio (HMP) à amostra residual obtida das duas alíquotas, e este material foi agitado por uma noite em 86 rpm, para a dispersão total da amostra do solo. Posteriormente, foi realizado o peneiramento úmido, utilizando-se peneira de 53 μm , de modo a ser obtida a fração orgânica associada à areia, lavando-a abundantemente com água e transferindo-a para uma placa de Petri previamente pesada. Depois de um período de 4 horas a 25°C, foi realizada a segunda pipetagem de 100 mL (5 cm superficiais na proveta), que representou a fração argila (0-2 μm). As frações pesadas foram secas em estufa a 55°C, pesadas e moídas em almofariz, para posterior análise no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).

Após a execução desses fracionamentos (densimétrico e granulométrico), foram obtidas quatro frações da matéria orgânica do solo: fração leve livre (FLL), fração leve intra-agregado (FLI), fração areia (FA), e fração argila (FARG).

As frações da matéria orgânica, citadas acima, foram obtidas tanto para as classes de agregados do solo, item 4.3.1, quanto para o solo seco ao ar retido na peneira de 2mm.

Para a leitura das amostras no infravermelho, as amostras de solo foram trituradas e misturadas com KBr e analisadas no espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) da marca SHIMADZU IRAFFINITY-1.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio 1

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) viabiliza a análise qualitativa de grupos reativos como COOH, OH-fenólico, OH-alcoólico, OH-enólico, C=O, -NH₂ e de componentes estruturais aromáticos e alifáticos (Stevenson, 1994). Uma das regiões mais importantes para o exame preliminar dos espectros corresponde à faixa de 4000 a 1300 cm⁻¹ caracterizada como região dos grupos funcionais (Silverstein et al., 1994).

Para cada amostra, o FTIR forneceu gráficos que representam a identificação dos picos, em determinado comprimento de ondas, que foram interpretados com auxílio de uma tabela. Mediante estes resultados, foi possível identificar a presença de grupos funcionais do carbono orgânico em cada solo e a qualidade dos mesmos, nas diferentes classes de agregado e cobertura vegetal.

As faixas das absorções dos grupos funcionais variam devido às interações complexas entre os grupos das moléculas (Silverstein et al., 1994).

Os espectros de FTIR determinados nas amostras da matéria orgânica do agregado (MOA), matéria orgânica particulada (MOP) e agregados < 53 µm possuem

características semelhantes entre si, sendo que a intensidade das bandas depende da concentração dos grupos funcionais presentes (Tabela 2).

Nos espectros de absorção, na região do infravermelho (IV) de MOA e MOP, em geral, foram observadas as seguintes bandas de absorção: 3692 e 3652 cm^{-1} que se referem às vibrações O-H, que podem ser atribuídas a estiramentos de grupos OH internos em argilas, em especial, Al-OH; e Si-OH; 3622 cm^{-1} , atribuída ao estiramento NH; 3180 cm^{-1} , correspondente às vibrações de estiramento dos grupos OH em pontes de hidrogênio intra e intermoleculares; 2925 e 2851 cm^{-1} que indicam presença de carbono sp^3 CH_3 e CH_2 alifáticos; 1820 cm^{-1} correspondem à presença de carbonila (estiramento C=O de amida, cetona, éster e, ou, ácido carboxílico); 1630 cm^{-1} sugerindo a presença de carbono sp^2 C=C que pode estar ligada às estruturas aromáticas e ao estiramento C=O de íon carboxílico; 1590 a 1517 cm^{-1} referentes à banda de deformação de N-H; 1489 cm^{-1} banda de deformação de C-H de aromático e estiramento de N=O; 1158 a 1113 cm^{-1} estiramento C-O de polissacarídeos; 900 a 500 cm^{-1} que indica geralmente deformação CH de compostos aromáticos. (Figuras 4 a 15).

Estas bandas de absorção também foram encontradas em vários artigos em que se utilizou a metodologia do infravermelho para a distinção de diferentes frações da matéria orgânica dos solos (Santana et al., 2011; Potes et al., 2010; Silva et al., 2008; Dick et al., 2003; Sohi et al., 2001).

Comparando-se os espectros de DRIFTS de MOA e MOP, observou-se que as bandas citadas acima apresentaram intensidades diferentes tanto entre as frações da matéria orgânica quanto em relação às classes de agregados e profundidade. Em MOA, a intensidade da banda que representa o estiramento Al-OH e a banda que corresponde às vibrações de estiramento dos grupos NH apresentaram tendência de aumentar em profundidade, em todas as áreas e classes de agregados. Esta tendência de aumento da intensidade com a profundidade levou a uma melhor resolução dos picos (Figuras 4 a 15). Já em MOP, estas mesmas bandas apresentaram maior intensidade apenas na classe de agregado 2000–250 μm e não apresentaram tendência de variação com a profundidade em todas as áreas estudadas. Tal evidência pode sugerir que o aumento da intensidade da banda 3512 a 3000 cm^{-1} com a profundidade em MOA é atribuído à vibração O-Al-OH. Esta banda indica a presença de caulinita, confirmada pela vibração de O-Al-OH e de Si-O em 1024 a 500 cm^{-1} (Silva et al., 2008).

Em geral, os grupamentos alifáticos CH_3 e CH_2 somente foram encontrados na camada superficial do solo até 10 cm de profundidade, em todas as áreas e classes de agregados da fração MOA. Por outro lado, em MOP, esta banda não foi observada (Figuras 4 a 15). A presença destes grupos em MOA confirma a presença de matéria orgânica mais transformada no solo superficial. Sohi et al. (2001), comparando a fração leve livre e fração intra-agregado de diferentes solos na Inglaterra, observaram maior intensidade da banda referente aos grupos alifáticos na fração intra-agregado. Estes autores sugeriram que este resultado seria uma indicação adicional de que esta fração sofreu maior transformação microbiana do que a da fração leve livre.

O grupamento carbonila, em MOA, só não foi observado na profundidade de 10 cm. Já em MOP, esta banda foi encontrada em todas as áreas, profundidades e classes de agregados (Figuras 4 a 15). Observou-se também que, em MOA, os espectros desta região estão mais definidos do que em MOP. Este resultado sugere que, em MOA, haveria maior concentração de grupamentos aromáticos do que em MOP. Sohi et al. (2001) também encontraram maiores picos de absorção na região dos grupamentos aromáticos na fração intra-agregado; e Sarkhot et al. (2007) observaram maior concentração desta banda em MOA. Segundo estes autores, maior concentração de grupos aromáticos sugere maior presença de matéria orgânica bioquimicamente inerte, ou seja, protegida da decomposição.

A banda que representa o grupamento N-H, em MOA, em geral não apareceu ou apresentou baixa intensidade, como observado em MOP, em todas as áreas e classes de agregados. A banda de deformação, fora do plano C-H de aromático, e estiramento de N=O foi observada somente em MOP, na classe de agregado 250–53 μm , em todas as áreas (Figuras 4 a 15).

A banda do estiramento C-O de estruturas contendo polissacarídeos foi encontrada em todos os espectros de MOA e de MOP, sendo que, nesta última fração, a banda apresentou baixa intensidade em todos os espectros (Figuras 4 a 15). A maior presença de polissacarídeos nas amostras de MOA era esperada, uma vez que estes compostos orgânicos representam um agente de ligação dos agregados do solo (Tisdall e Oades, 1982). Sarkhot et al. (2007) também encontraram maior conteúdo de polissacarídeos na fração MOA, quando comparado com o da MOP.

Na classe de agregado < 53 μm , observou-se a presença de N-H, O-H e C-H, grupos aromáticos, carbonila, C-O de estruturas contendo polissacarídeos. Os grupos alifáticos só foram observados a 10 cm de profundidade em todas as áreas (Figura 16). Estes resultados são esperados, uma vez que esta fração representa o C orgânico do solo estabilizado, ou seja, material húmico associado a óxido e hidróxido de ferro e alumínio e aluminossilicatos (Tisdall e Oades, 1982).

TABELA 2: Representação das bandas de absorção observadas nos espectros de FTIR do ensaio 1.

Banda (cm^{-1})	Atribuições dos grupos
3692 e 3652	ν AlO-H , ν FeO-H e ν SiO-H (argilas).
3622	ν de N-H de R-NH ₂ (argilas)
3463-3413	ν CH- de aromáticos
2940-2850	ν de C-H (CH ₃ e CH ₂ de estruturas alifáticas)
1820-1700	ν C=O (ésteres, cetonas, COOH e amida)
1660-1620	ν C=O de COO ⁻ ; ν C=C (anel aromático, ν C=N
1590-1517	ν N-H e ν C=N
1489	δ fora do plano C-H de aromático ν N=O
1158-1113	ν C-O de estruturas tipo polissacarídeos
900 a 500	ν Si-O (impurezas inorgânicas)

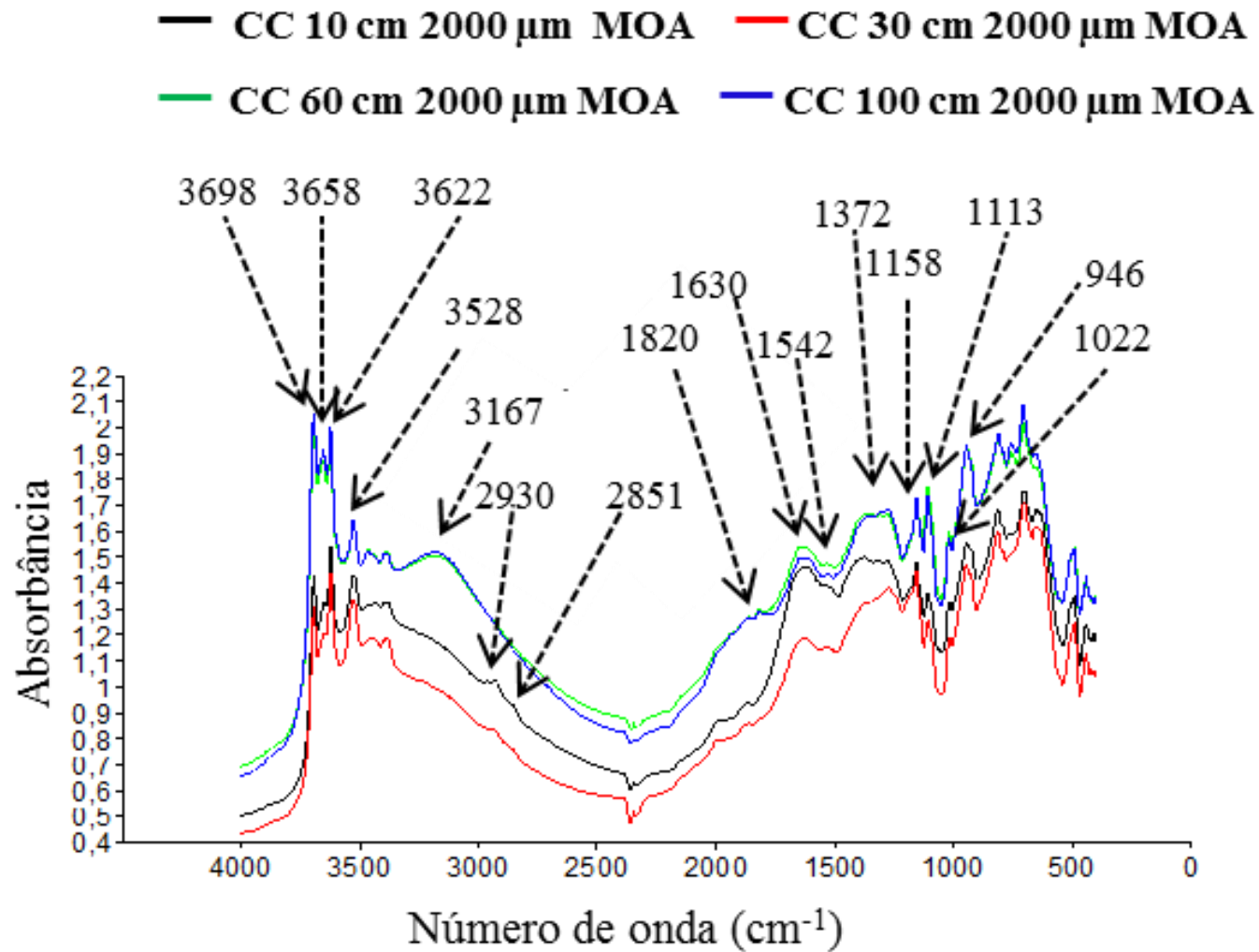


Figura 4: Matéria orgânica do agregado (MOA) da fração 2000-250 μm de solo sob Cacao Cabruca (CC), em diferentes profundidades.

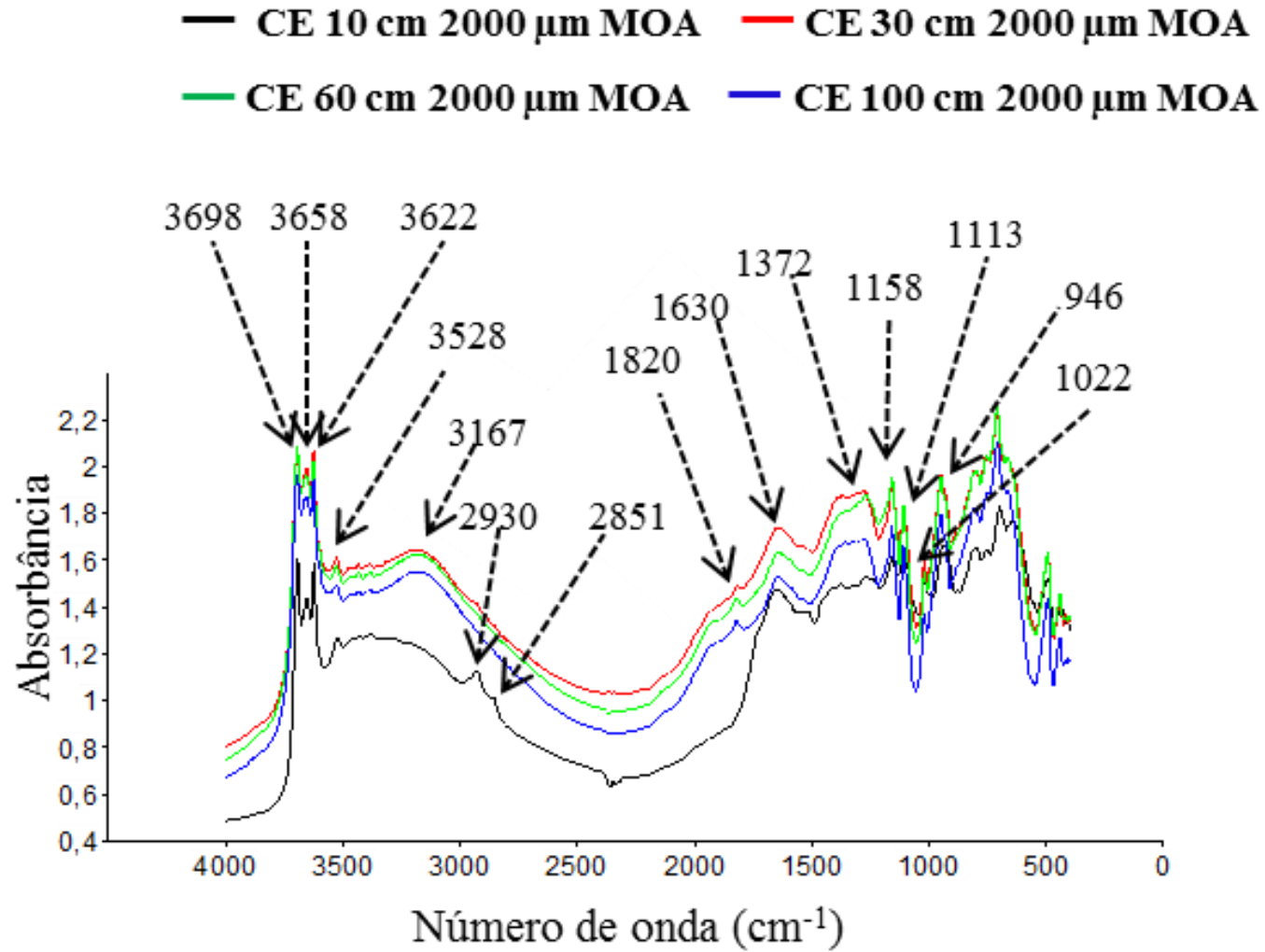


Figura 5: Matéria orgânica do agregado (MOA) da fração 2000-250 μm de solo sob Cacao Eritrina (CE), em diferentes profundidades.

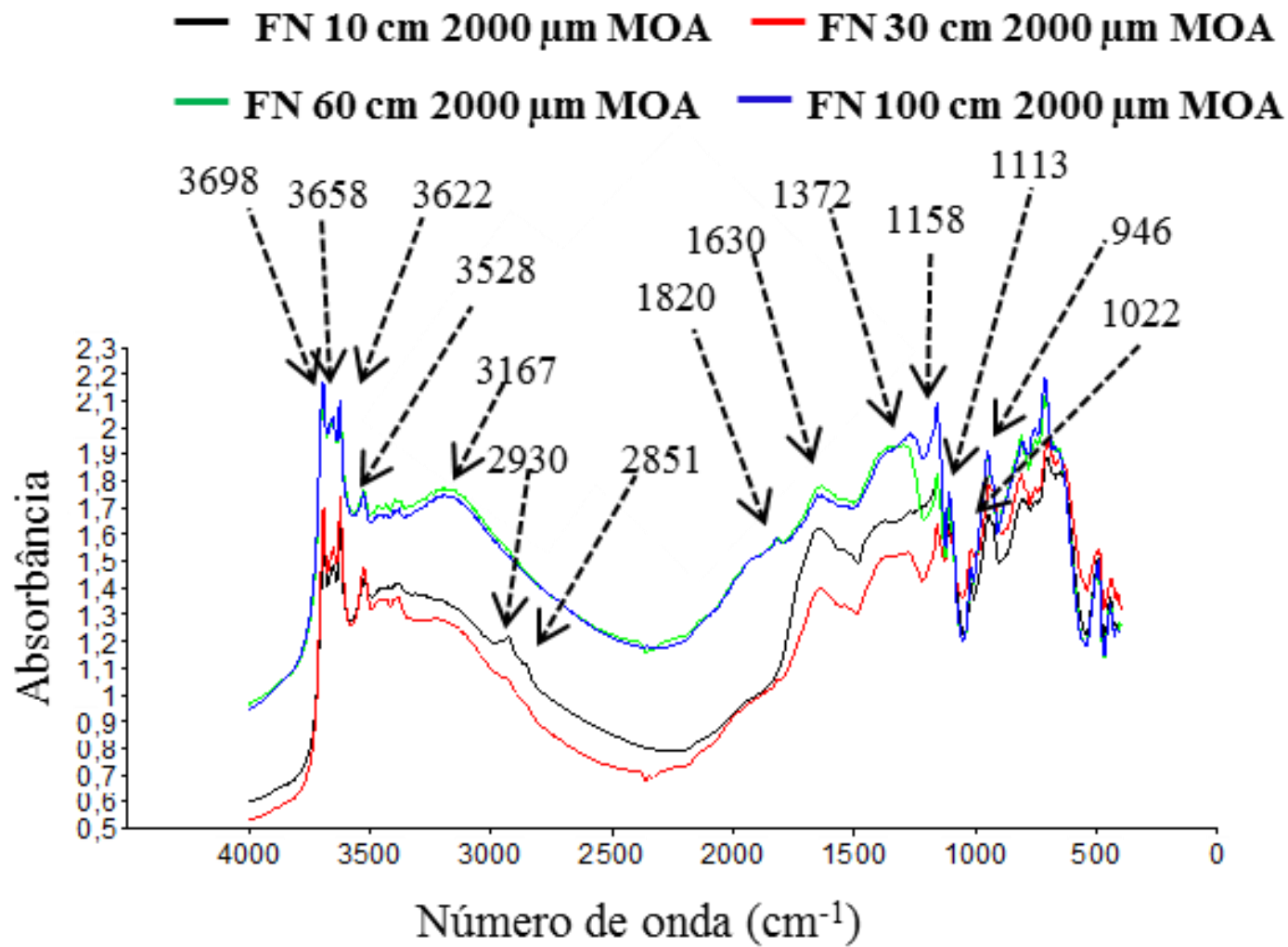


Figura 6: Matéria orgânica do agregado (MOA) da fração 200-250 µm de solo sob Floresta Natural (FN), em diferentes profundidades.

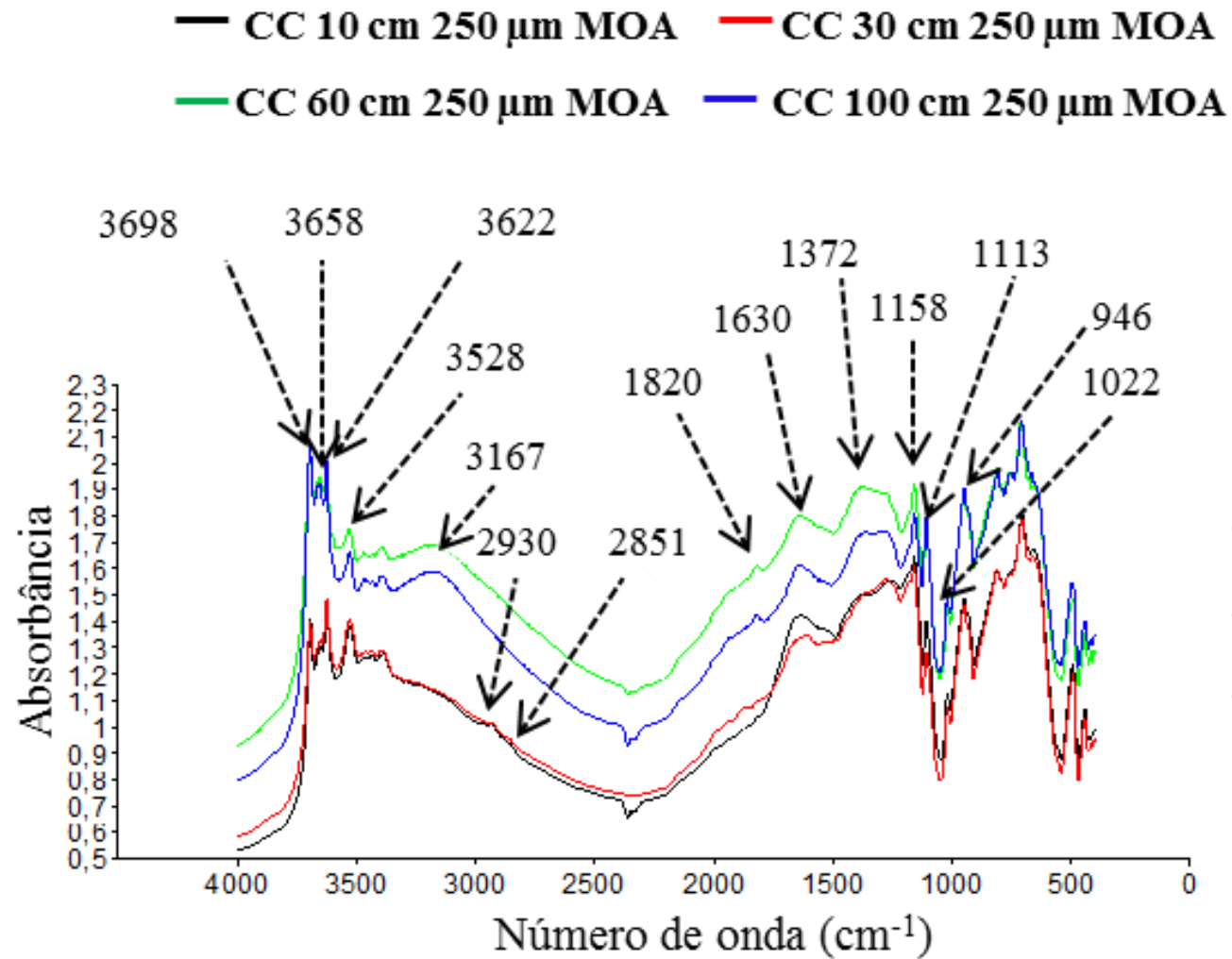


Figura 7: Matéria orgânica do agregado (MOA) na fração 250-53 μm de solo sob Cacao Cabruca (CC), em diferentes profundidades.

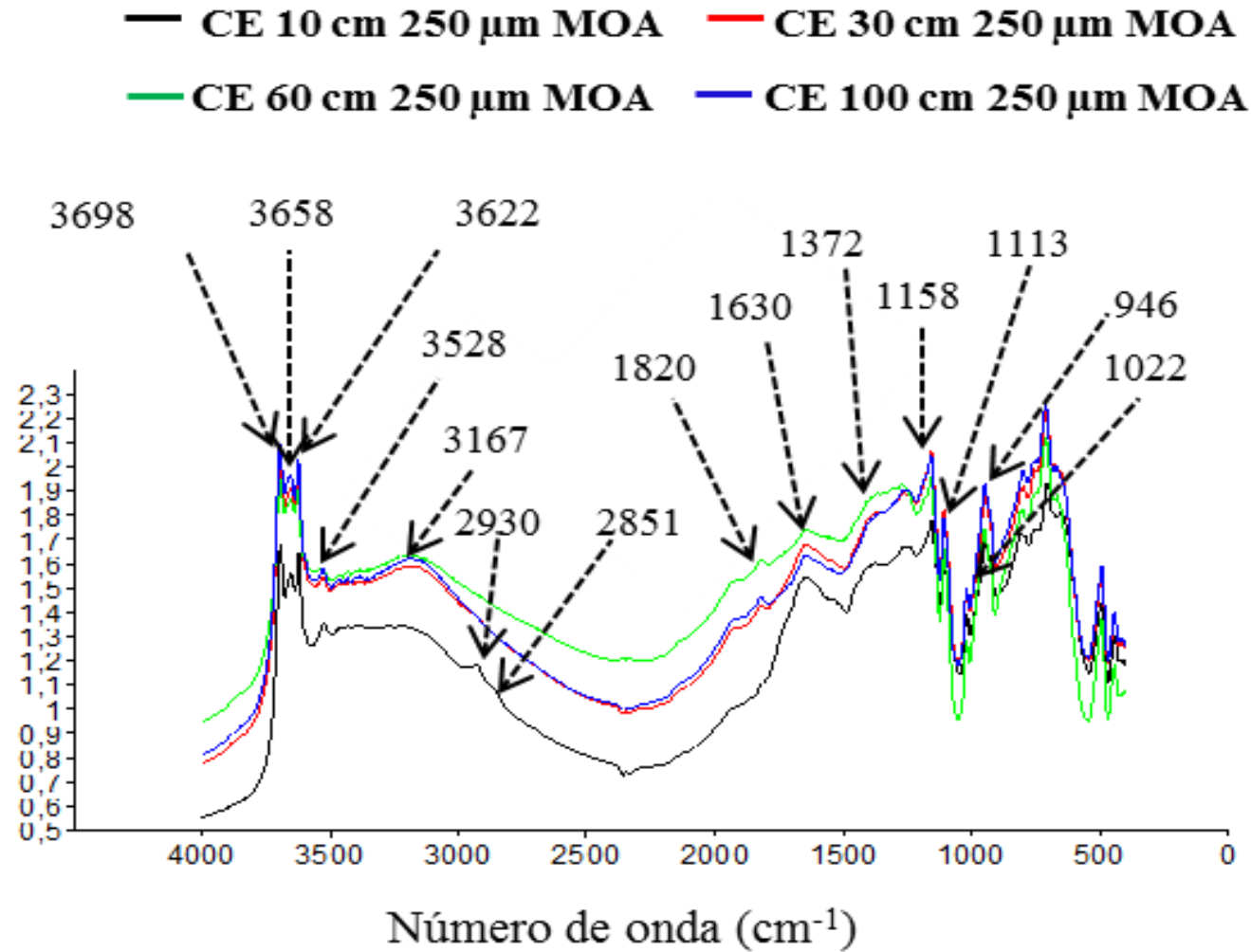


Figura 8: Matéria orgânica do agregado (MOA) na fração 250-53 μm de solo sob Cacau Eritrina (CE), em diferentes profundidades.

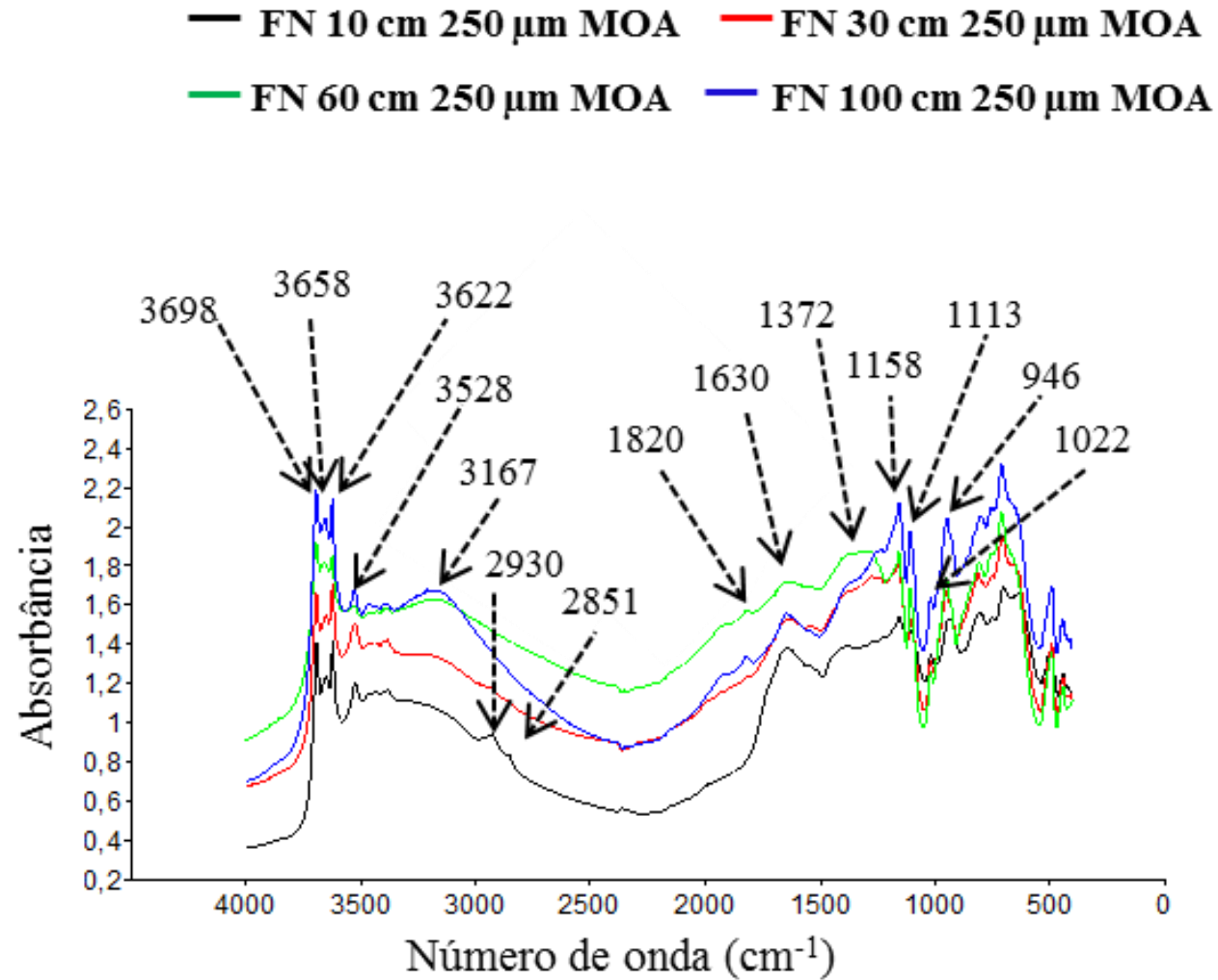


Figura 9: Matéria orgânica do agregado (MOA) na fração 250-53 μm de solo sob Floresta Natural (FN), em diferentes profundidades.

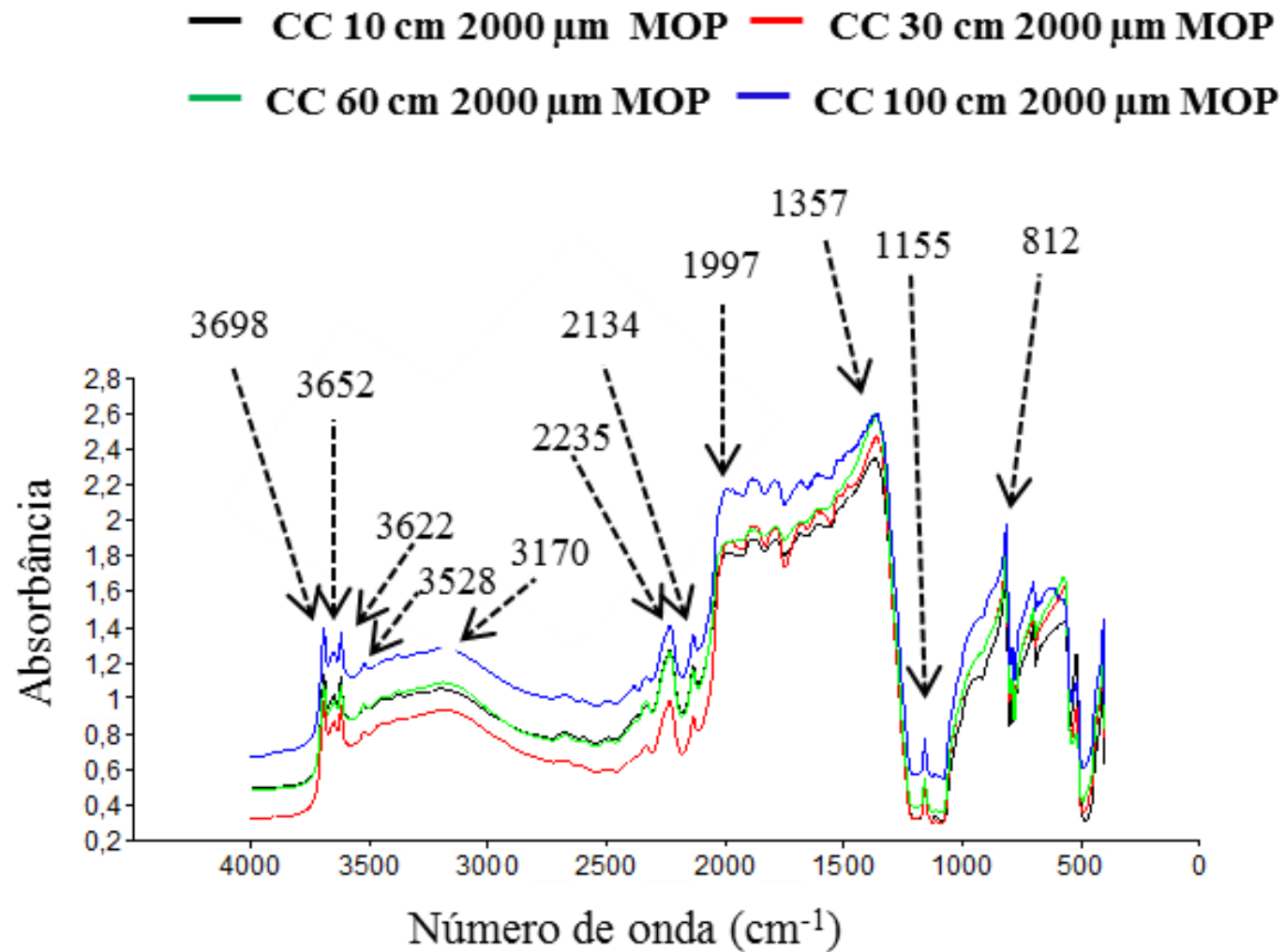


Figura 10: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 2000-250 µm de solo sob Cacao Cabruca (CC), em diferentes profundidades.

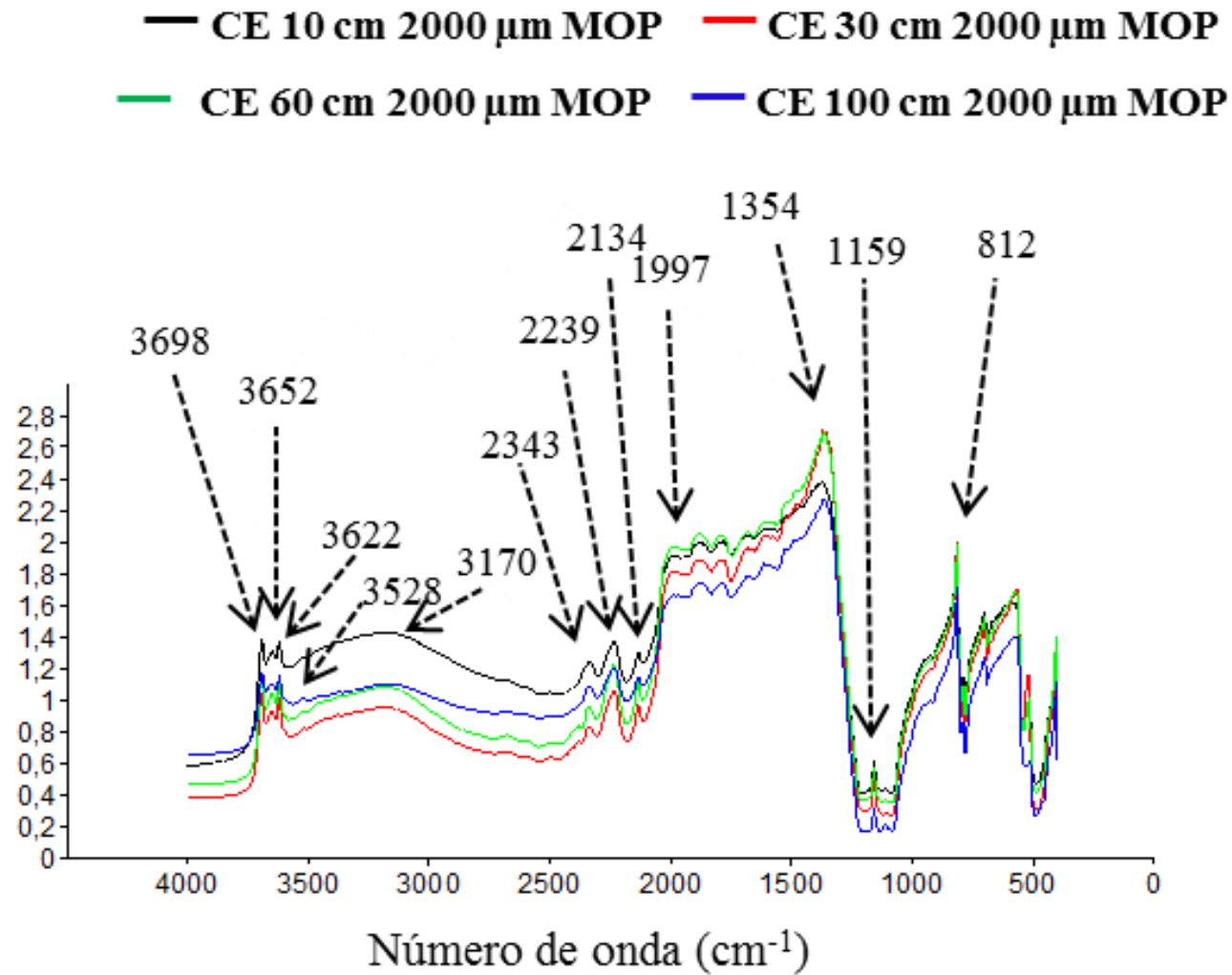


Figura 11: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 2000-250 μm de solo sob Cacau Eritrina (CE), em diferentes profundidades.

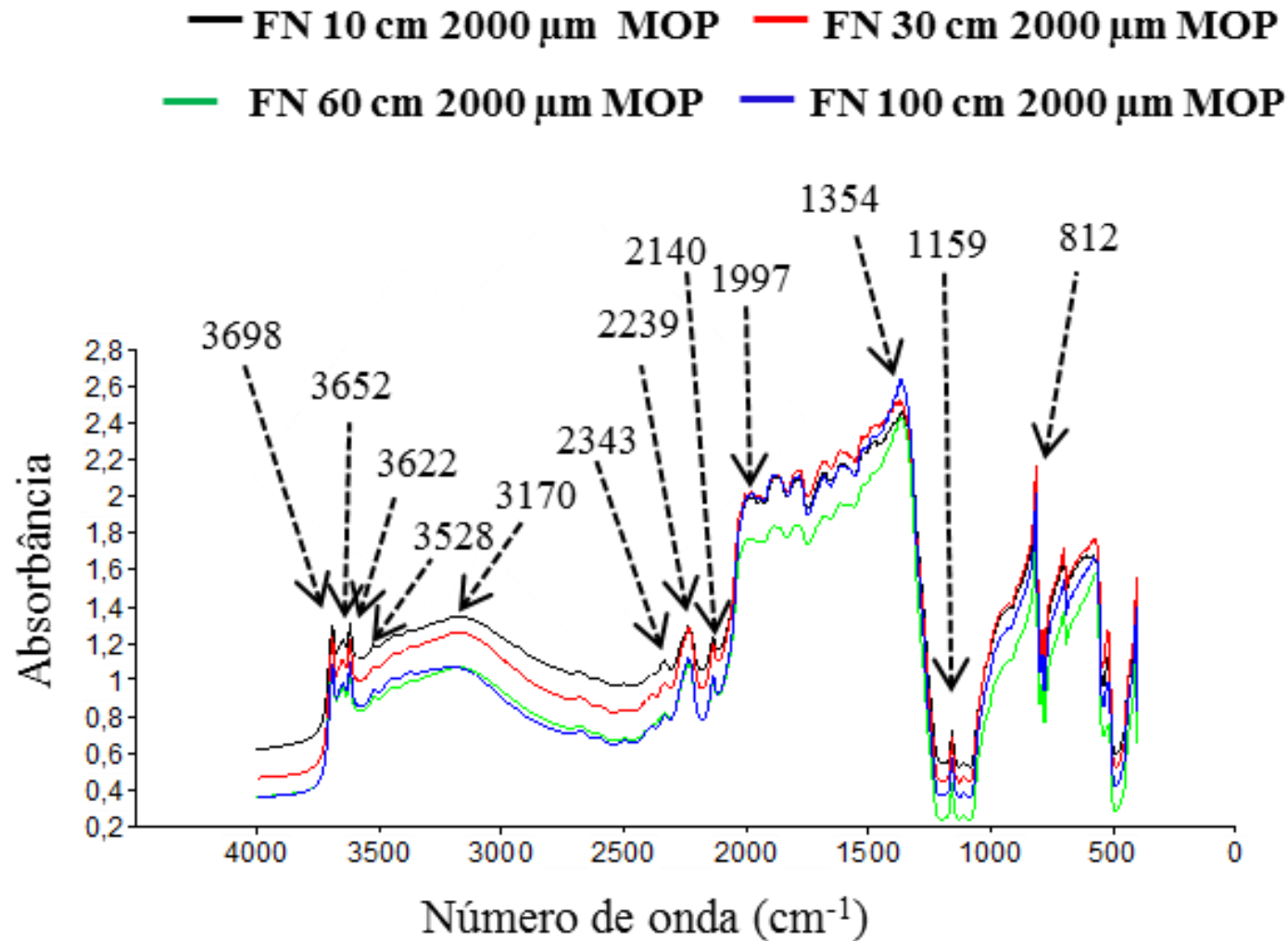


Figura 12: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 2000-250 μm de solo sob Floresta Natural (FN), em diferentes profundidades.

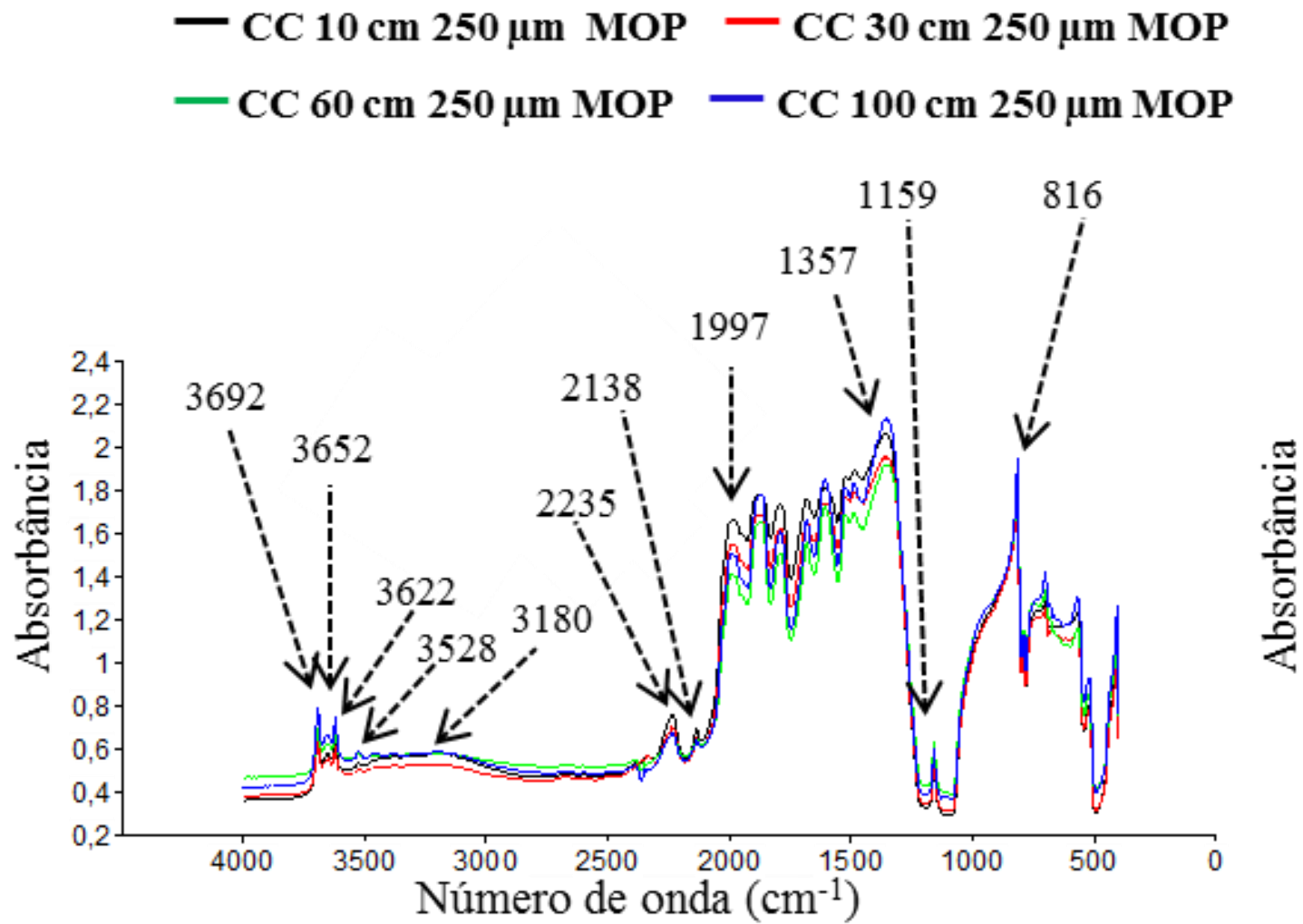


Figura 13: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 250-53 μm de solo sob Cacao Cabruca (CC), em diferentes profundidades.

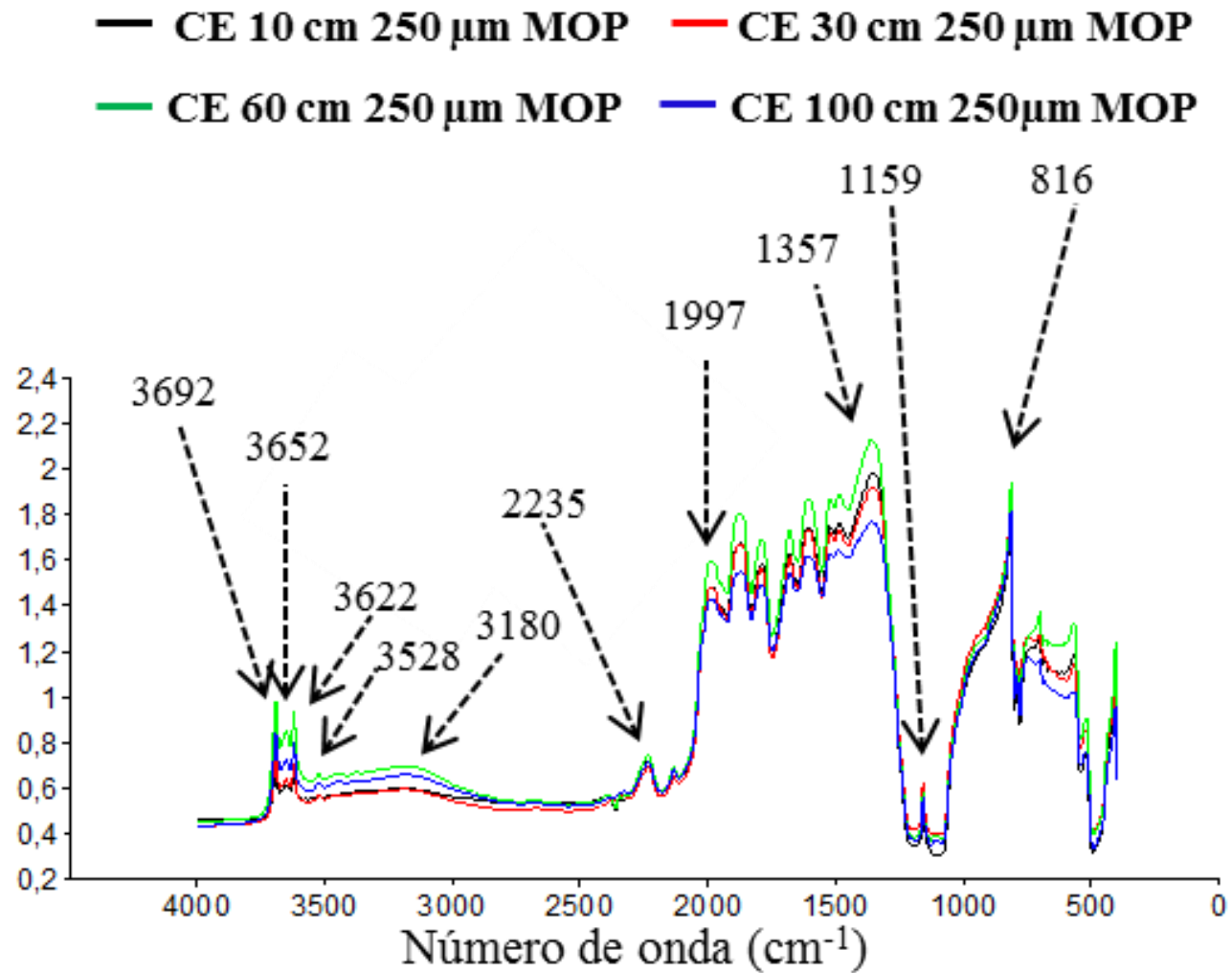


Figura 14: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 250-53 μm de solo sob Cacao Eritrina (CE), em diferentes profundidades.

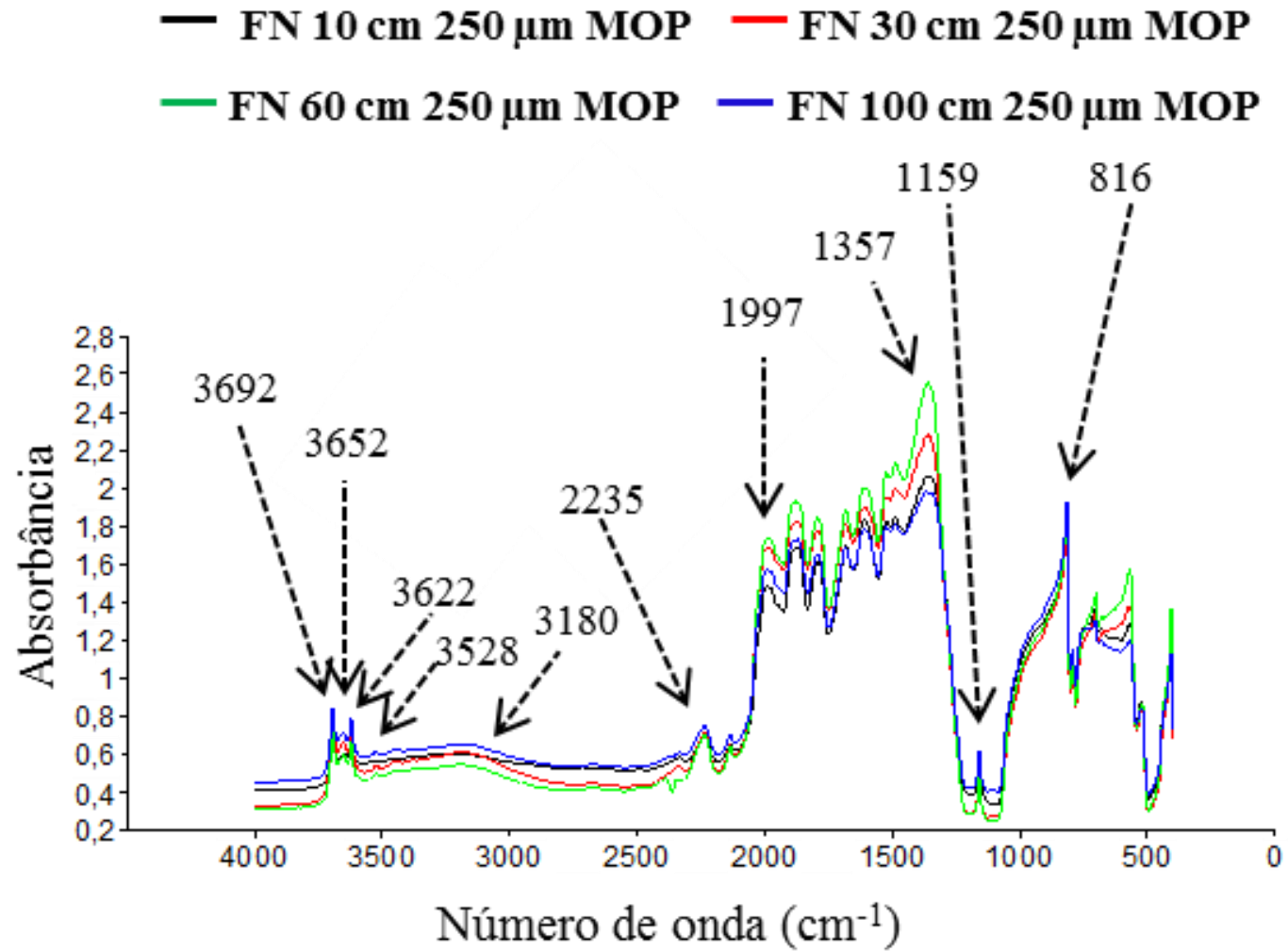


Figura 15: Matéria orgânica particulada (MOP) na fração 250-53 μm de solo sob Floresta Natural (FN), em diferentes profundidades.

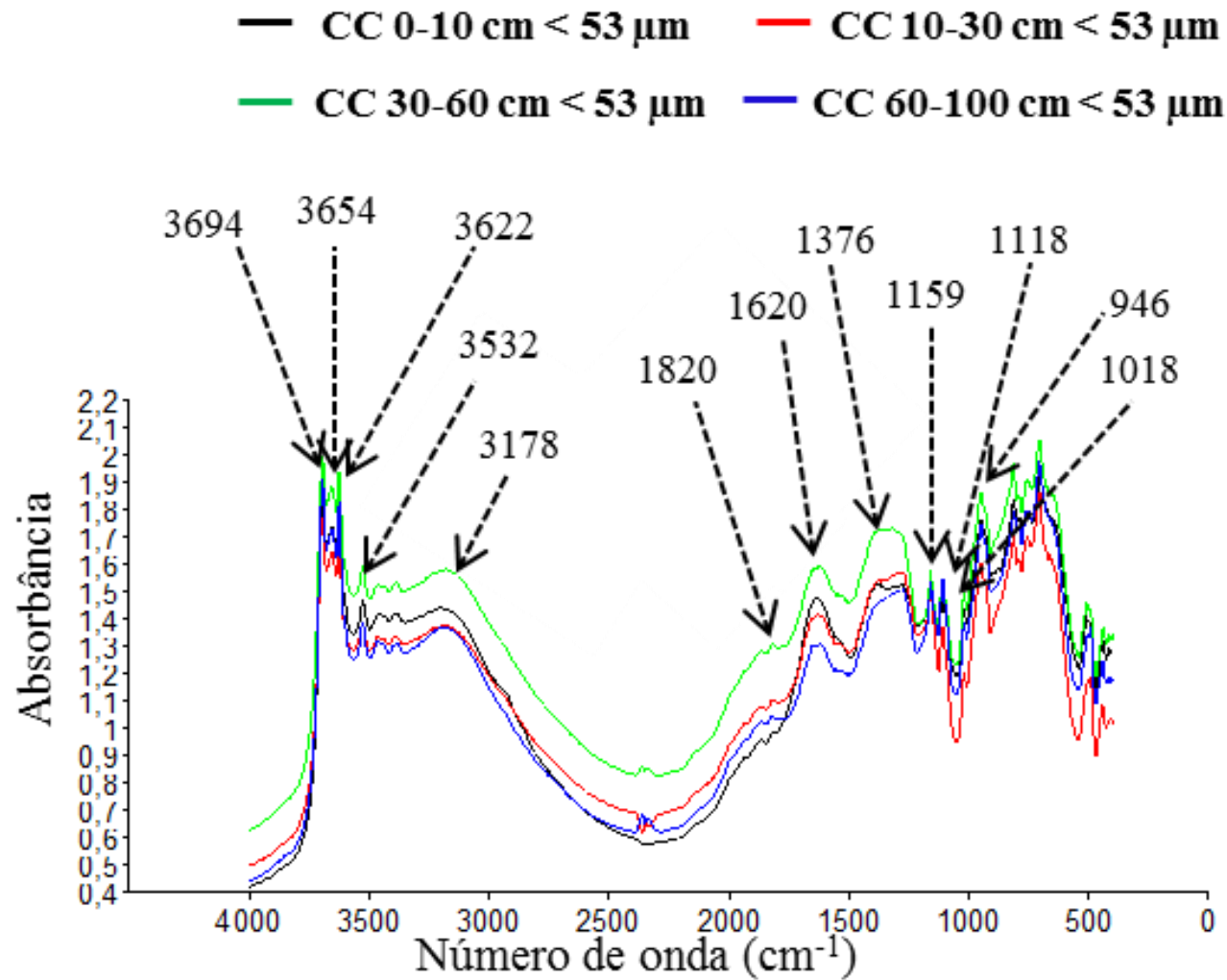


Figura 16: Fração argila + silte (<53 μm) de solo sob Cacau Cabruca (CC), em diferentes profundidades.

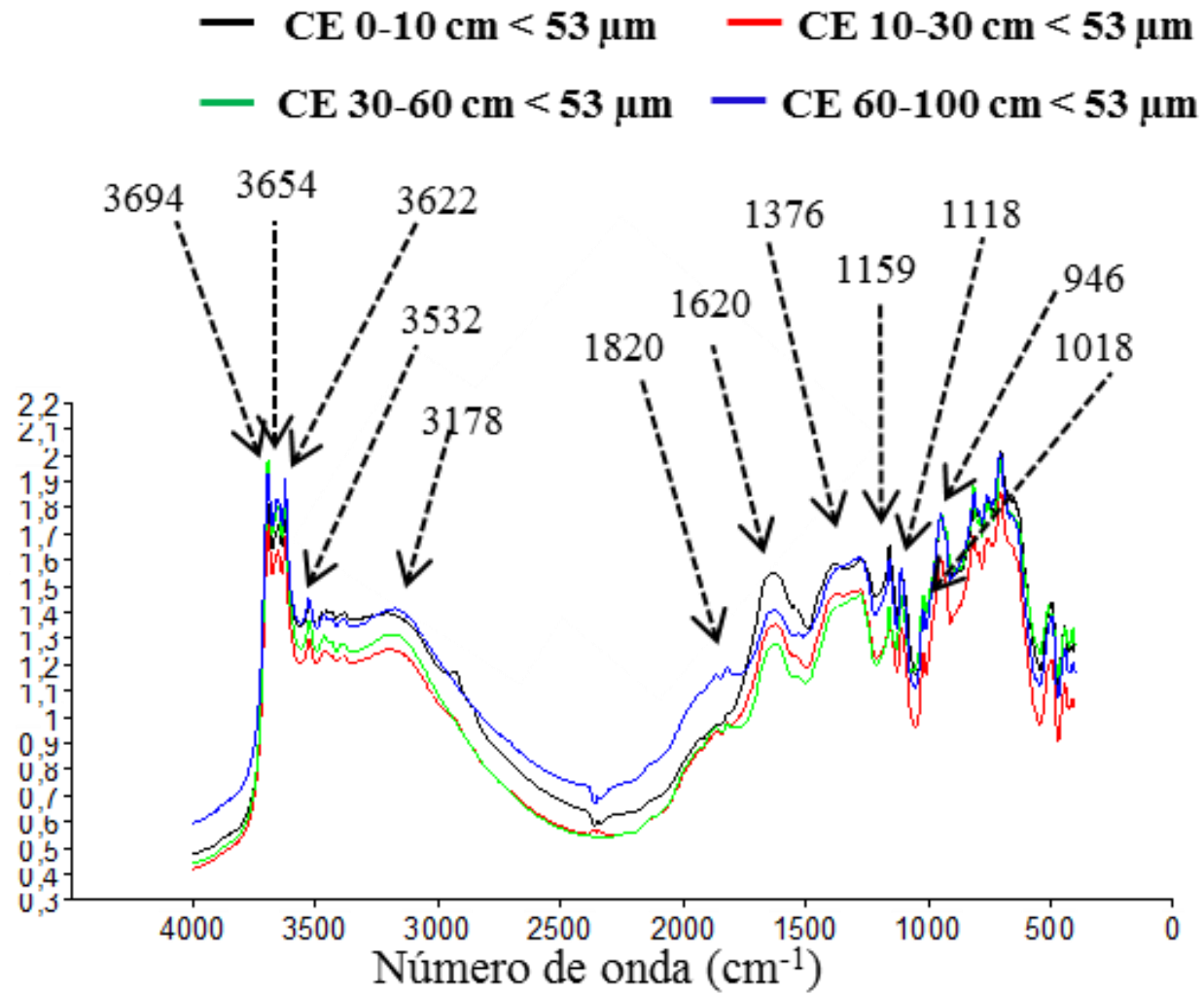


Figura 17: Fração argila + silte (<53 μm) de solo sob Cacao Eritrina (CE), em diferentes profundidades.

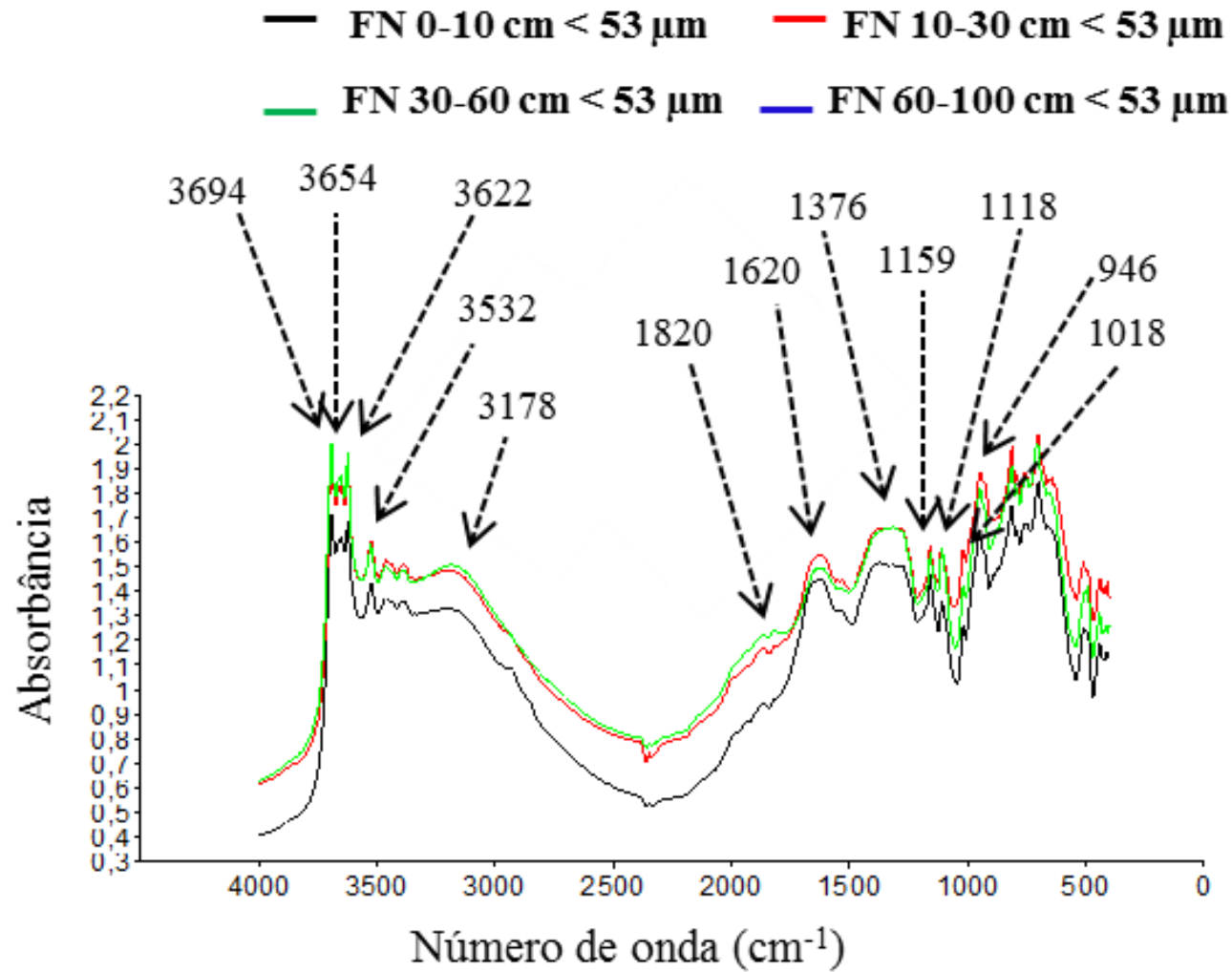


Figura 18: Fração argila + silte (<53 μm) de solo sob Floresta Natural (FN), em diferentes profundidades.

5.2. Ensaio 2

Em todas as frações da matéria orgânica, classes de agregados e solos das áreas estudadas foram identificadas picos (3692 , 3652 cm^{-1}) atribuídos ao H ligado ao grupo O-H, que, segundo Dick et al. (2003), Silva et al. (2008) e Tatzber et al. (2011), são referentes ao estiramento Al-OH dos minerais do solo. A banda de absorção em 3622 e 3525 cm^{-1} , segundo Silverstein et al. (1994) e Freixo et al. (2002), pode ser atribuída à vibração de deformação axial de N-H das amidas, que se apresentou mais definida em Areia e Argila (Figuras 17 a 30).

As bandas 2930 e 2855 cm^{-1} , que se referem ao estiramento C-H alifático, apresentaram maior intensidade nas frações leves e foram quase imperceptíveis nas frações areia e, principalmente na argila (Figuras 17 a 30). Segundo Madari et al. (2005), estas bandas são mais evidentes em solos que apresentam maior concentração de carbono orgânico. Rita et al. (2011), trabalhando nestes mesmos solos, encontraram maior concentração de carbono nas frações leves quando comparadas com a das frações pesadas areia e argila.

Também foram encontradas bandas próximas de 2300 e 2100 cm^{-1} em todas as frações e áreas estudadas. A ocorrência de vibração nas regiões 1993 , 1871 e 1789 cm^{-1} dos espectros apenas da fração areia representa as bandas ligadas aos grupos Si-O (Madari et al., 2005) (Figuras 17 a 30).

Os espectros de DRIFTS das frações leve livre e intra-agregado foram similares e apresentaram o mesmo padrão de pico em todas as áreas e classes de agregados, sugerindo que estas frações apresentariam similaridades em suas estruturas químicas (Figuras 17 a 30). Segundo Golchin et al. (1994b), a pequena variação entre as frações leves deve-se à contribuição da vegetação que deu origem a estas frações. Por outro lado, os espectros das frações areia e argila foram distintos entre si, principalmente a partir da banda em torno de 2360 cm^{-1} , o que sugere diferenças na estrutura química destas frações (Figuras 17 a 30).

As bandas de absorção em 1680 a 1600 cm^{-1} , atribuídas à vibração C=C dos grupos aromáticos e estiramentos assimétricos de C=O de COO^- , foram observadas com maior intensidade nas frações areia e argila (Figuras 17 a 30). Os espectros das frações leves indicaram a presença menos abundante de carbonila e dos grupos aromáticos, confirmando que estas frações são mais susceptíveis à decomposição. Por definição, a fração pesada, obtida pelo método densimétrico, é constituída por

materiais orgânicos em avançado estágio de decomposição, não identificáveis visualmente, fortemente ligados à fração mineral (Roscoe e Machado, 2002). Segundo Stevenson (1994), Dick et al. (2005) e Santana et al. (2011), o aumento do caráter aromático, ou seja, a presença de duplas ligações conjugadas, é indicativo de maior condensação das moléculas, o que é típico de material orgânico mais humificado e mais estável. Silva et al. (2008) também afirmam que a matéria orgânica mais resistente à oxidação é composta por grupos carboxilatos e carboxílicos associados a estruturas alifáticas e aromáticas.

As bandas em 1522 e 1487 cm^{-1} que representam a deformação N-H e estiramento C=N de amidas (Dick et al., 2008; Potes et al., 2010; Santana et al., 2011) foram observadas, de forma pouco pronunciada, apenas na fração areia; a absorção entre 1360 e 1420 cm^{-1} confirma o estiramento C-H alifático (Santana et al. 2011; Potes et al. 2010) observado em todas as frações e áreas estudadas. A banda de 1270 cm^{-1} , região de absorção do estiramento C-O, e a deformação O-H do grupo carboxílico, geralmente atribuídas presença de polissacarídeos da matéria orgânica (Dick et al., 2008; Silva et al., 2008; Potes et al., 2010; Santana et al., 2011), somente foram observadas nas frações leves, porém com maior intensidade na FLI (Figuras 17 a 30). Os polissacarídeos são considerados substâncias orgânicas que atuam como agentes de ligação na formação dos agregados do solo (Tisdall & Oades, 1982).

As bandas em 1160 cm^{-1} , confirmação de grupos alifáticos (Dick et al., 2003) e as bandas entre 1090 e 1040 cm^{-1} atribuídas à ligação de C-O de carboidratos e estiramento C-O de álcool e polissacarídeos (Gerzabek et al., 2006; Castilho et al., 2008; Dick et al., 2008), respectivamente, somente foram observadas na fração argila. A absorção em 910 a 580 pode expressar a presença de impurezas minerais nos espectros das frações leves e areia (Dick et al., 2003; Gerzabek et al., 2006) e também confirmar a presença de grupos aromáticos na fração argila (Tatzber et al., 2011) (Figuras 17 a 30). A tabela 3 apresenta as bandas citadas acima e suas atribuições.

TABELA 3: Representação das bandas de absorção encontradas nos espectros de FTIR do ensaio 2.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuições dos grupos
3692 e 3652	v AlO-H, v FeO-H e v SiO-H (argilas).
3622 e 3525	v de N-H de R-NH ₂ (argilas)
1993, 1871 e 1789	v SiO-H
2940-2850	v de C-H (CH ₃ e CH ₂ de estruturas alifáticas)
1820-1700	v C=O (ésteres, cetonas, COOH e amida)
1680-1600	v C=O de COO ⁻ , v C=C (anel aromático, v C=N
1522-1487	v N-H e v C=N
1360 e 1420	δ fora do plano C-H alifático
1270	v C-O e a deformação O-H do grupo carboxílico, geralmente atribuídos a presença de polissacarídeos da matéria orgânica
1160	confirmação de grupos alifáticos
1090 e 1040 cm ⁻¹	v C-O carboidratos e estiramento C-O de álcool e polissacarídeos
900 a 500	v Si-O (impurezas inorgânicas)

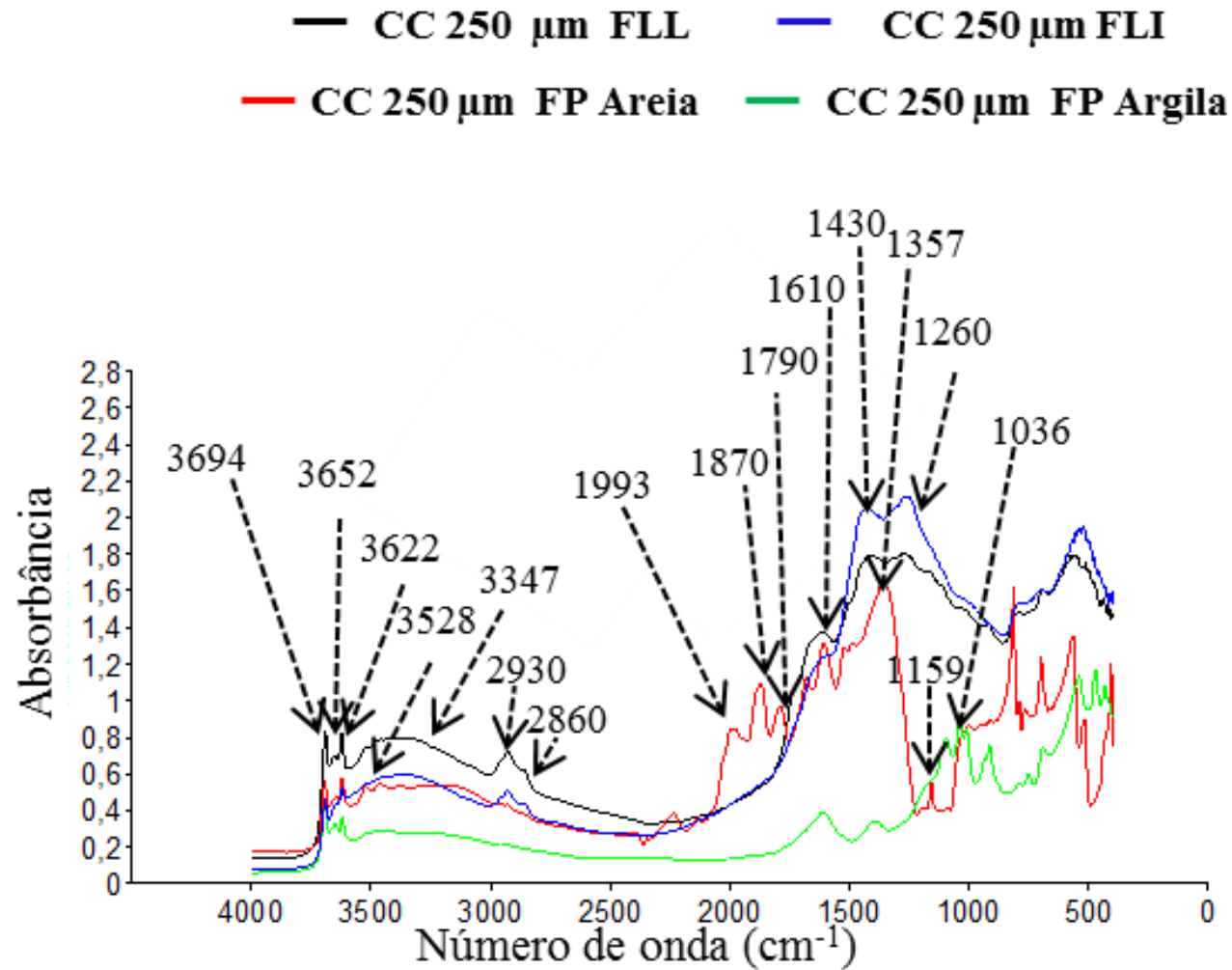


Figura 19: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado 1000-250 μm de solo sob Cacaú Cabruca (CC)

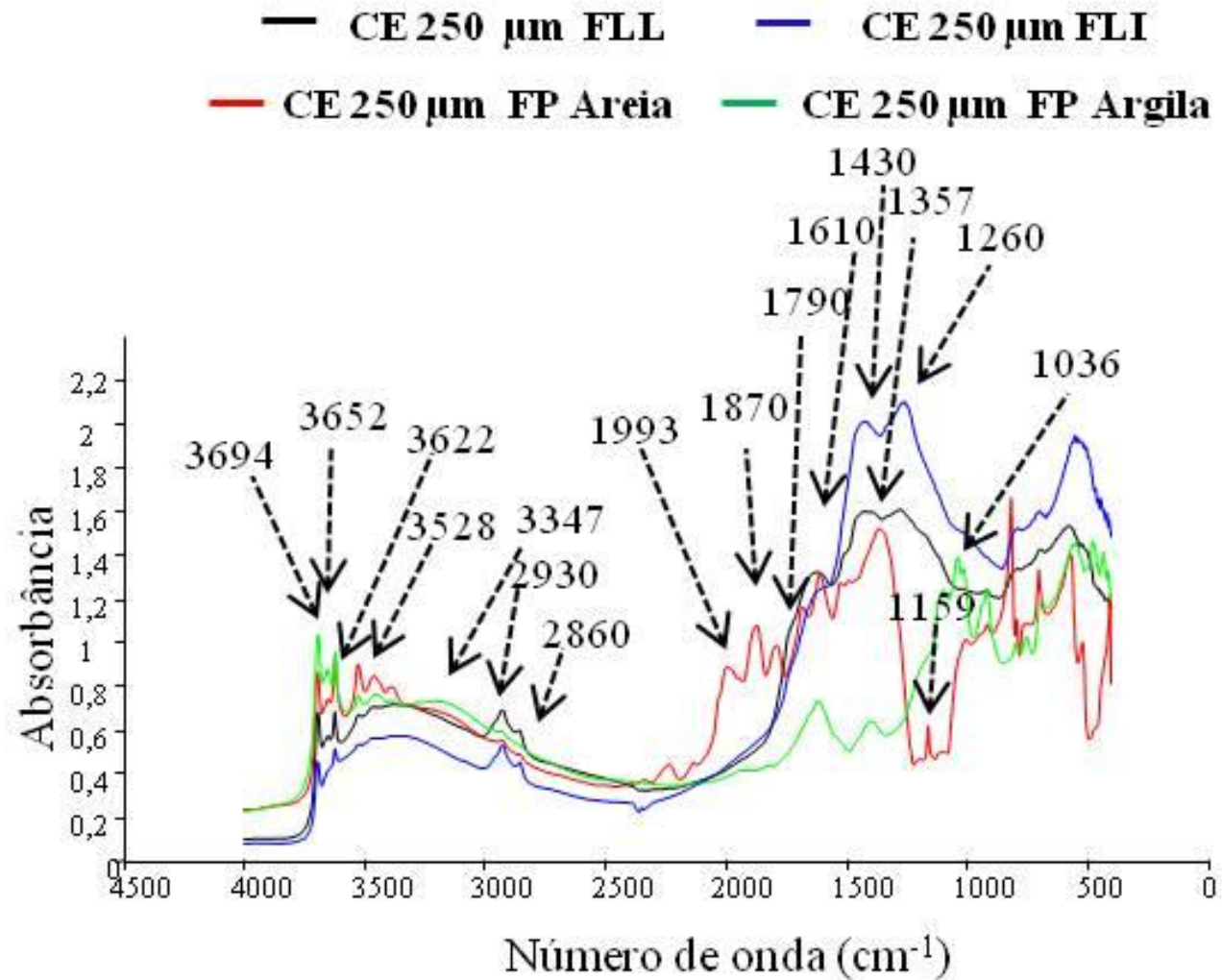


Figura 20: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado 1000-250 μm de solo sob Cacau Eritrina (CE)

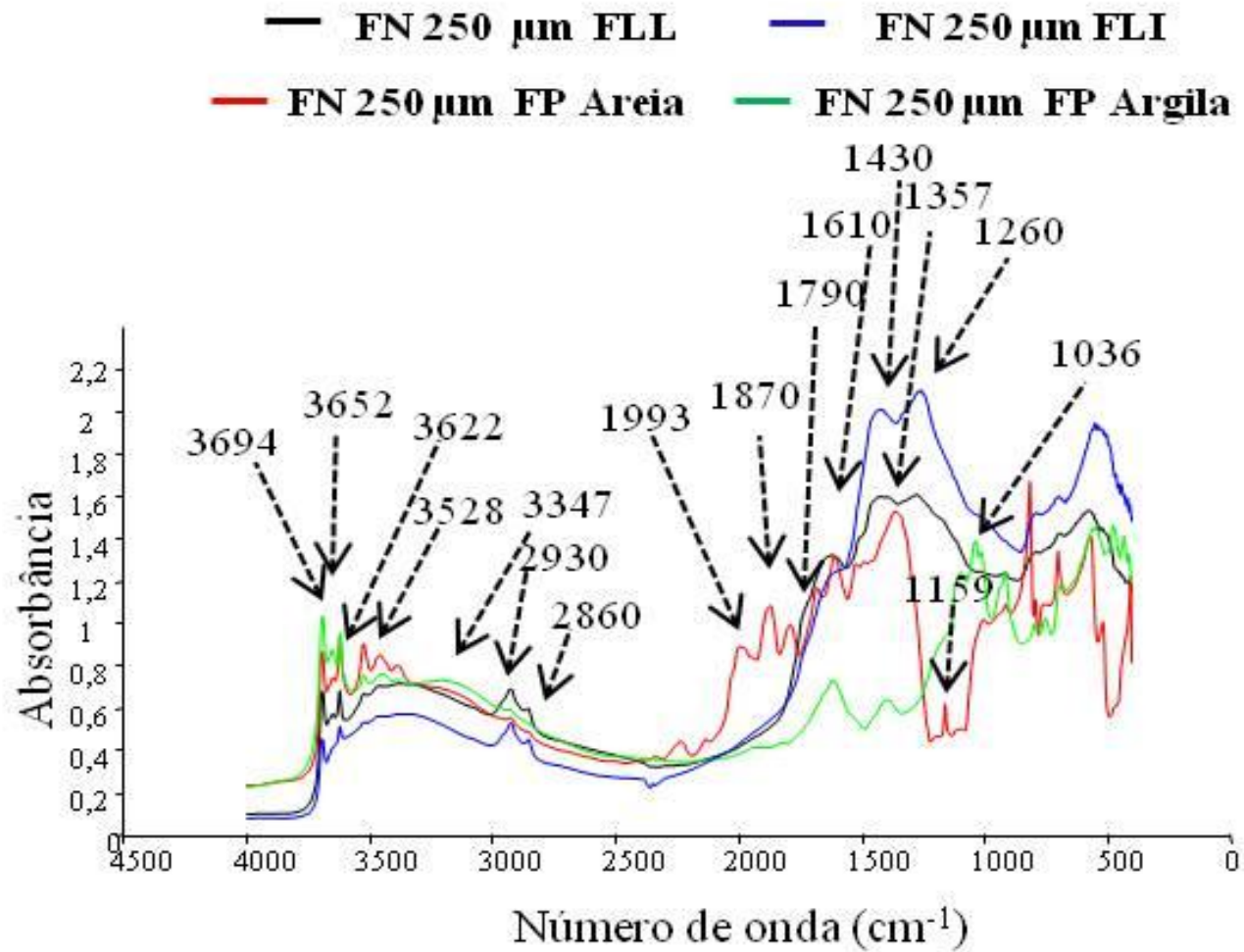


Figura 21: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado 1000-250 µm de solo sob Floresta Natural (FN).

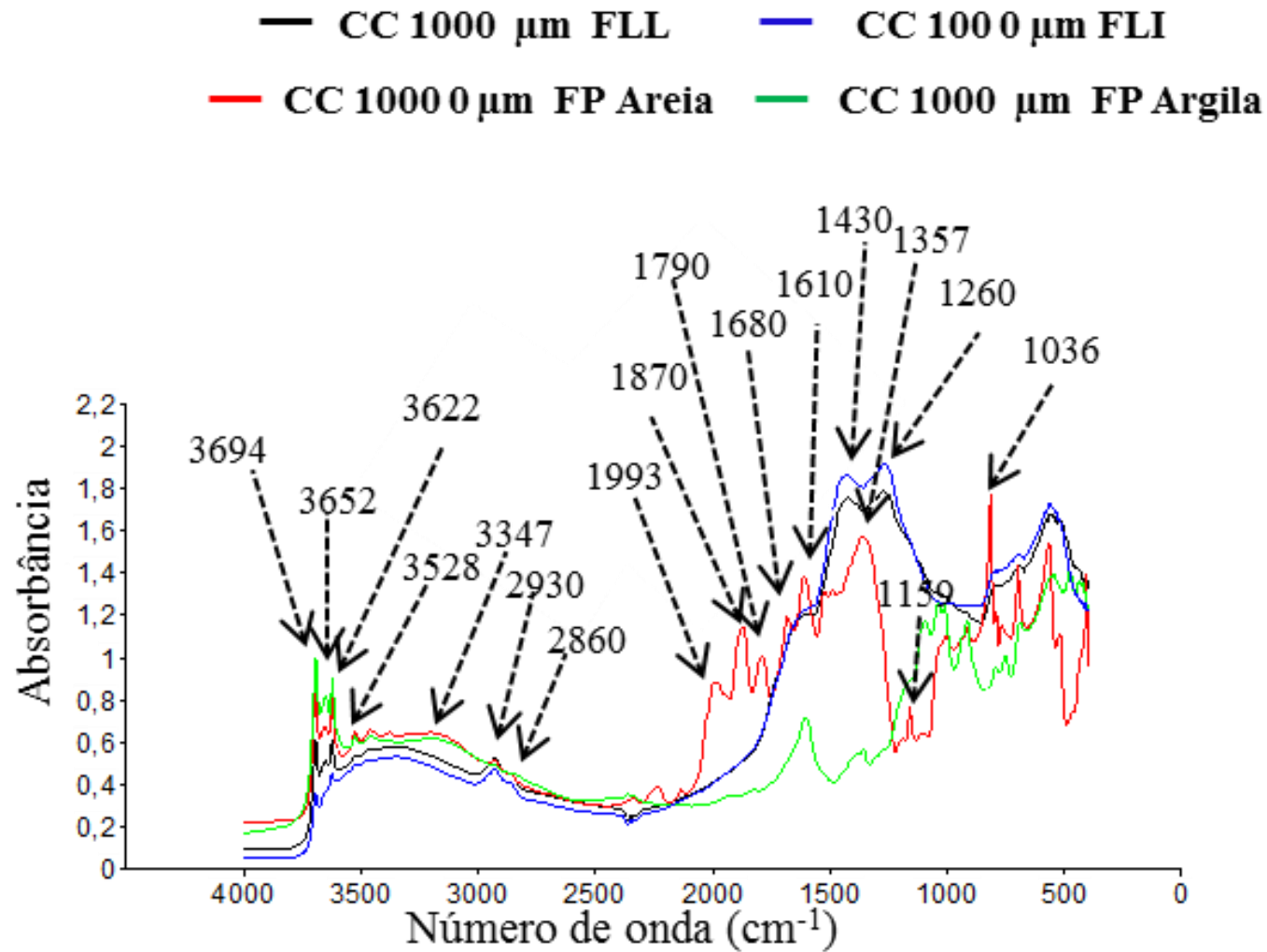


Figura 22: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado 2000-1000 μm de solo sob Cacao Cabruca (CC)

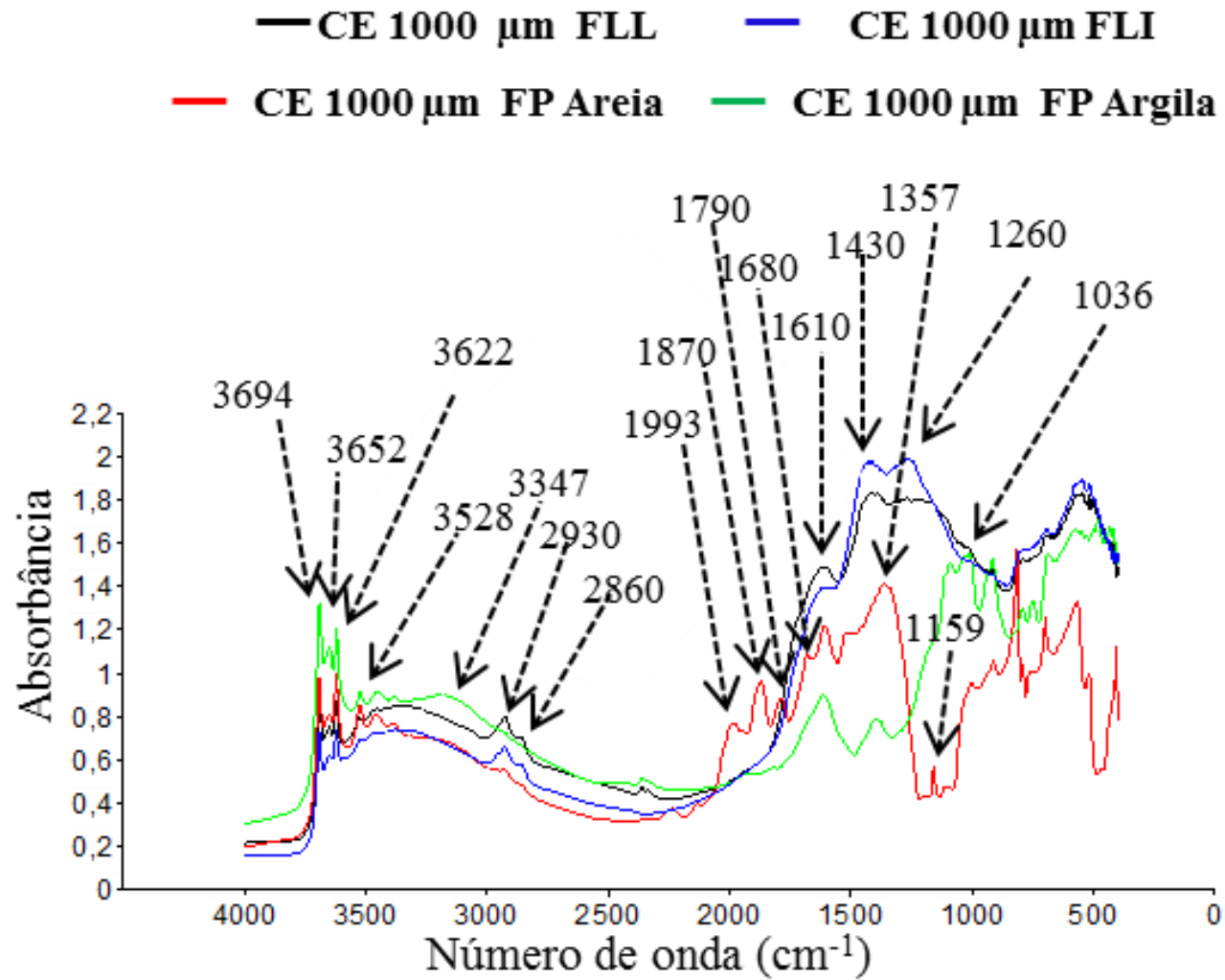


Figura 23: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado 2000-1000 μm de solo sob Cacau Eritrina (CE).

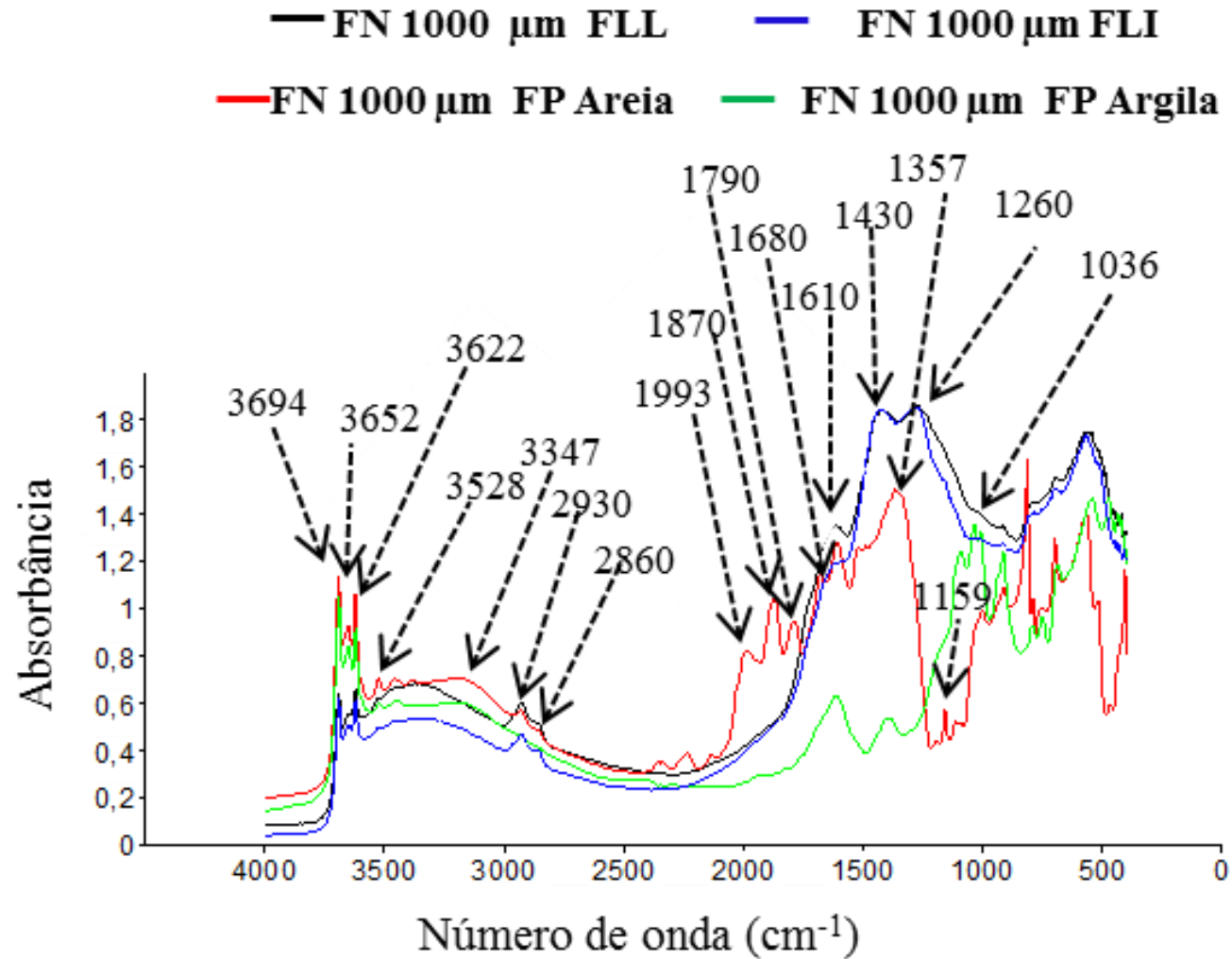


Figura 24: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado 2000-1000 µm de solo sob Floresta Natural (FN).

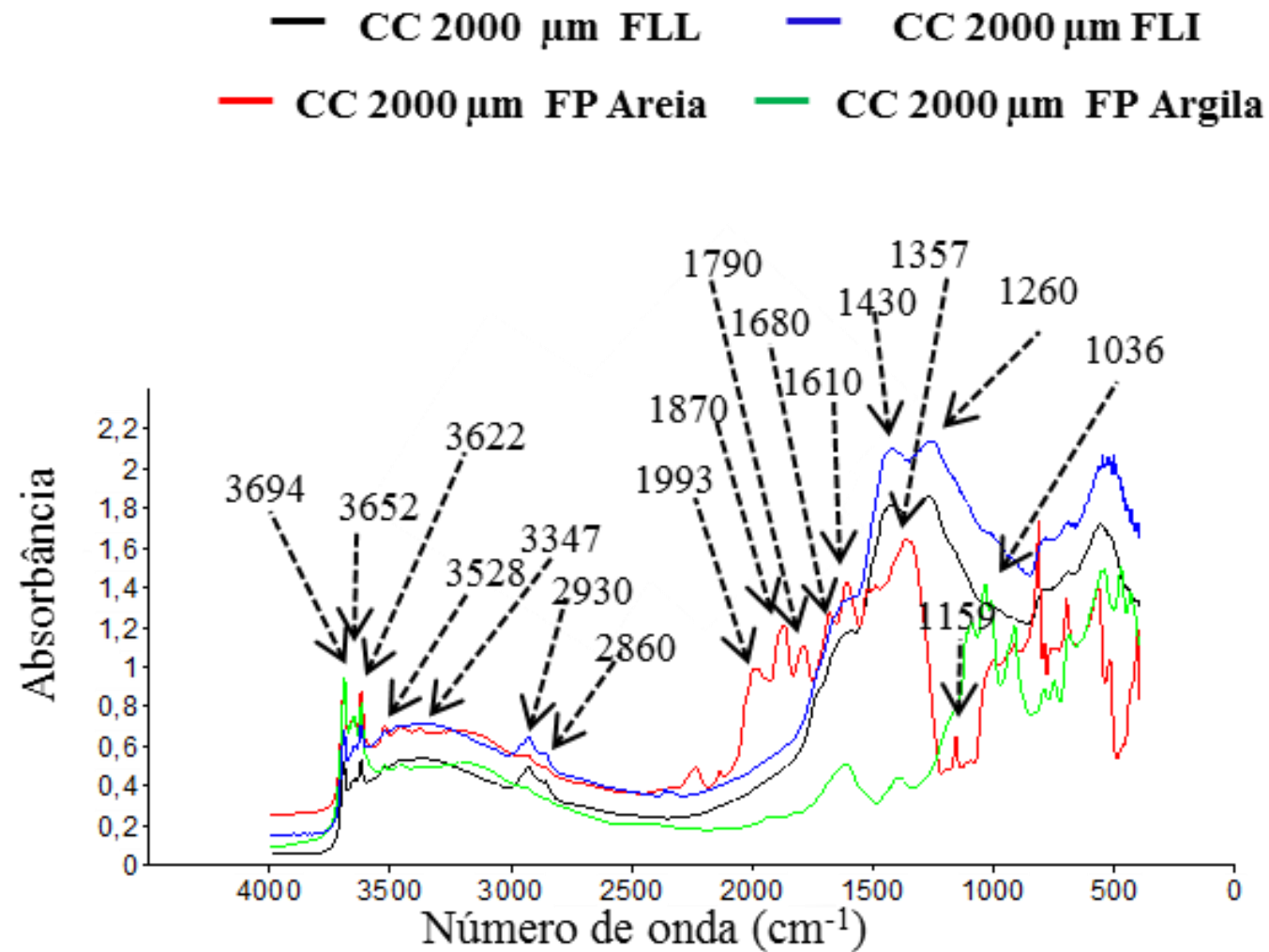


Figura 25: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado $>2000 \mu\text{m}$ de solo sob Cacau Cabruca (CC)

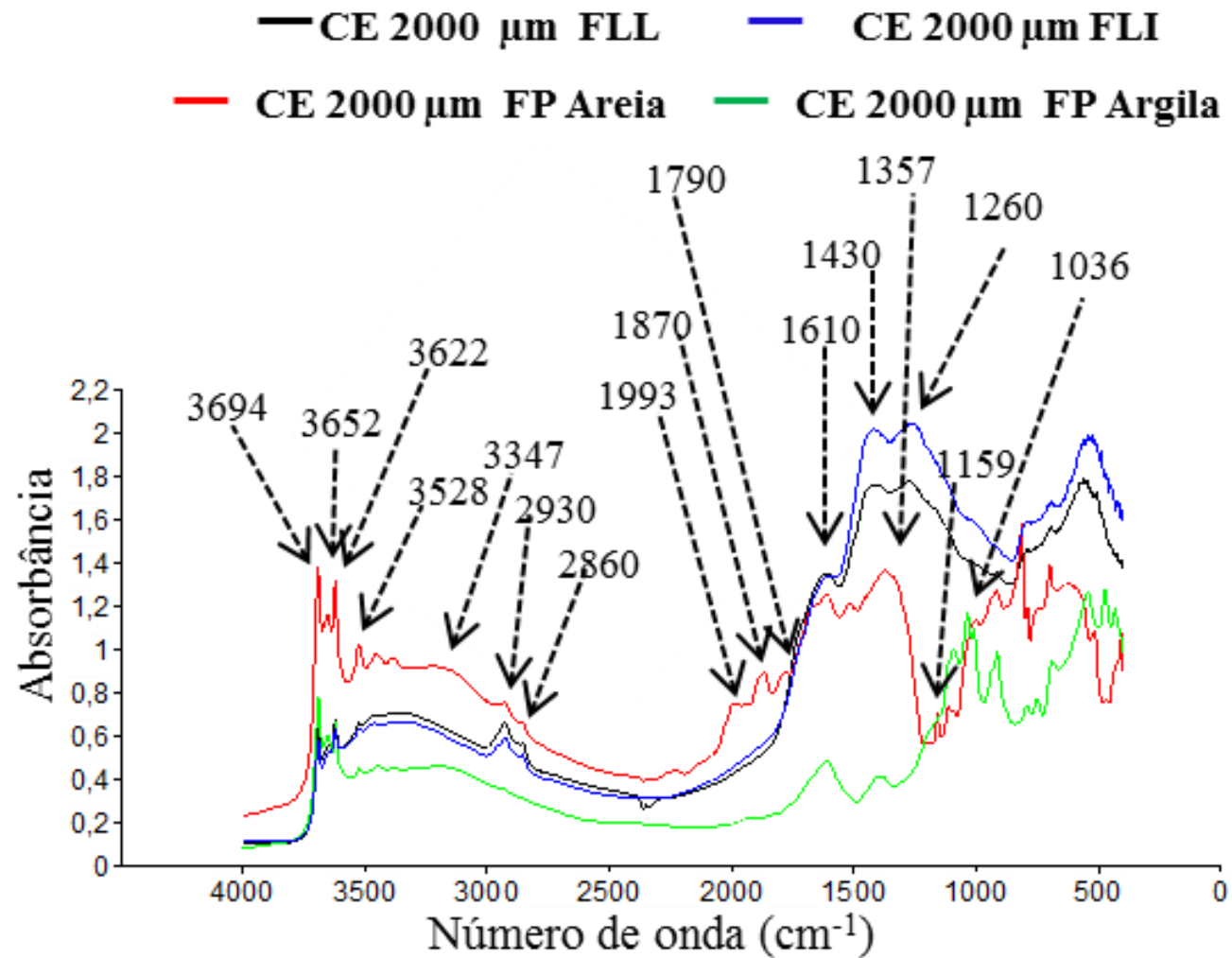


Figura 26: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado $>2000 \mu\text{m}$ de solo sob Cacau Eritrina (CE).

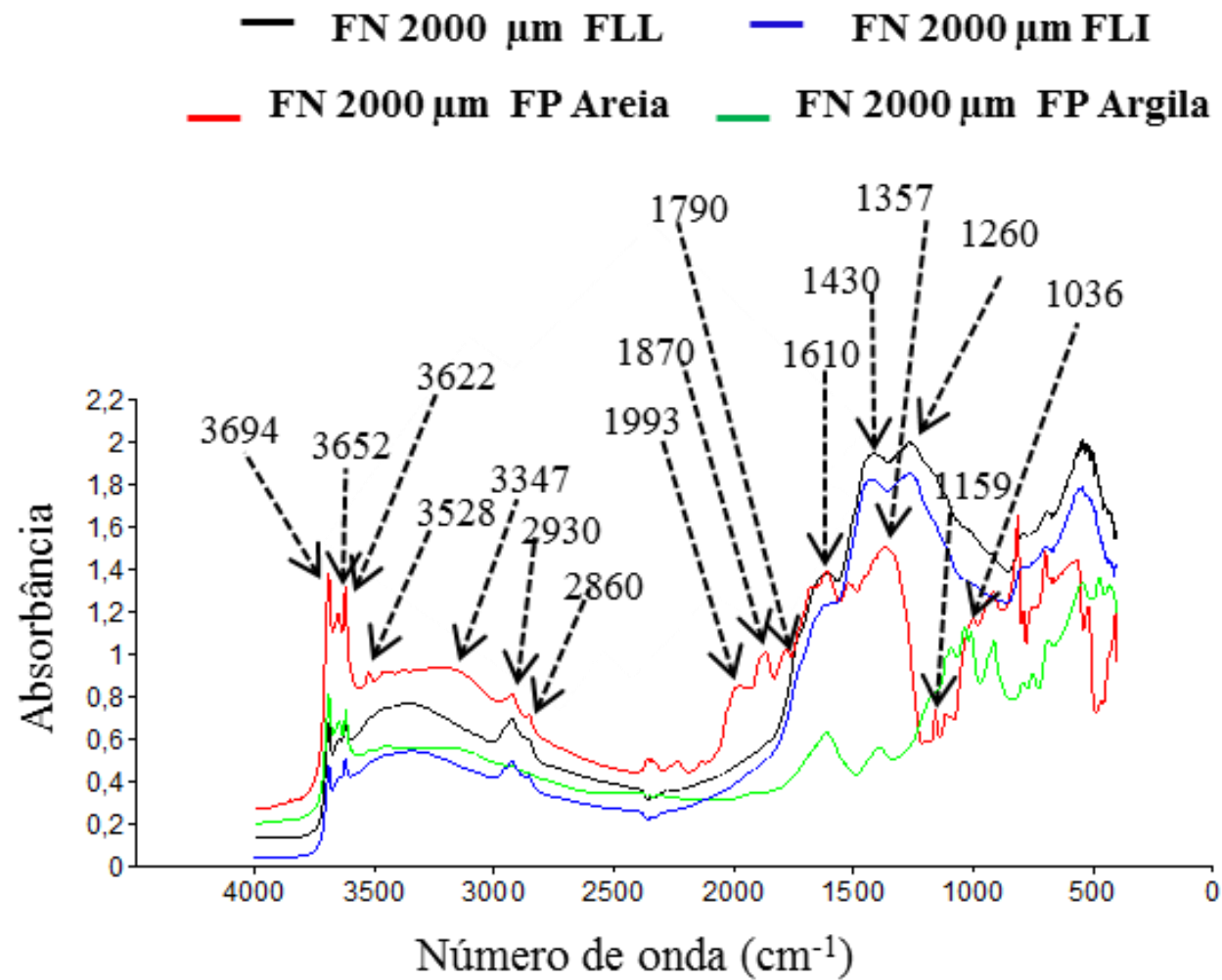


Figura 27: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada da classe de agregado >2000 µm de solo sob Floresta Natural (FN).

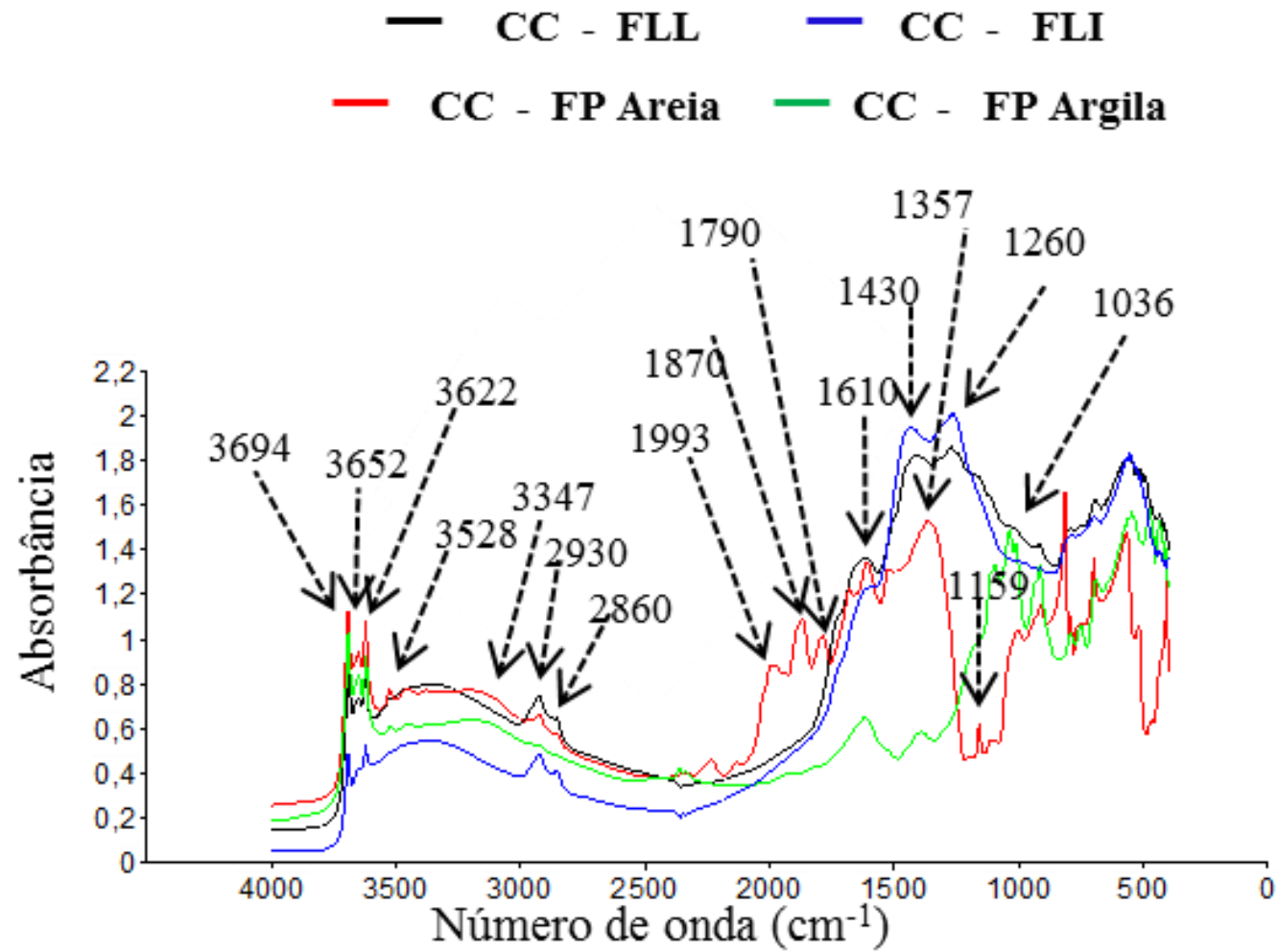


Figura 28: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada de solo sob Cacau Cabruca (CC)

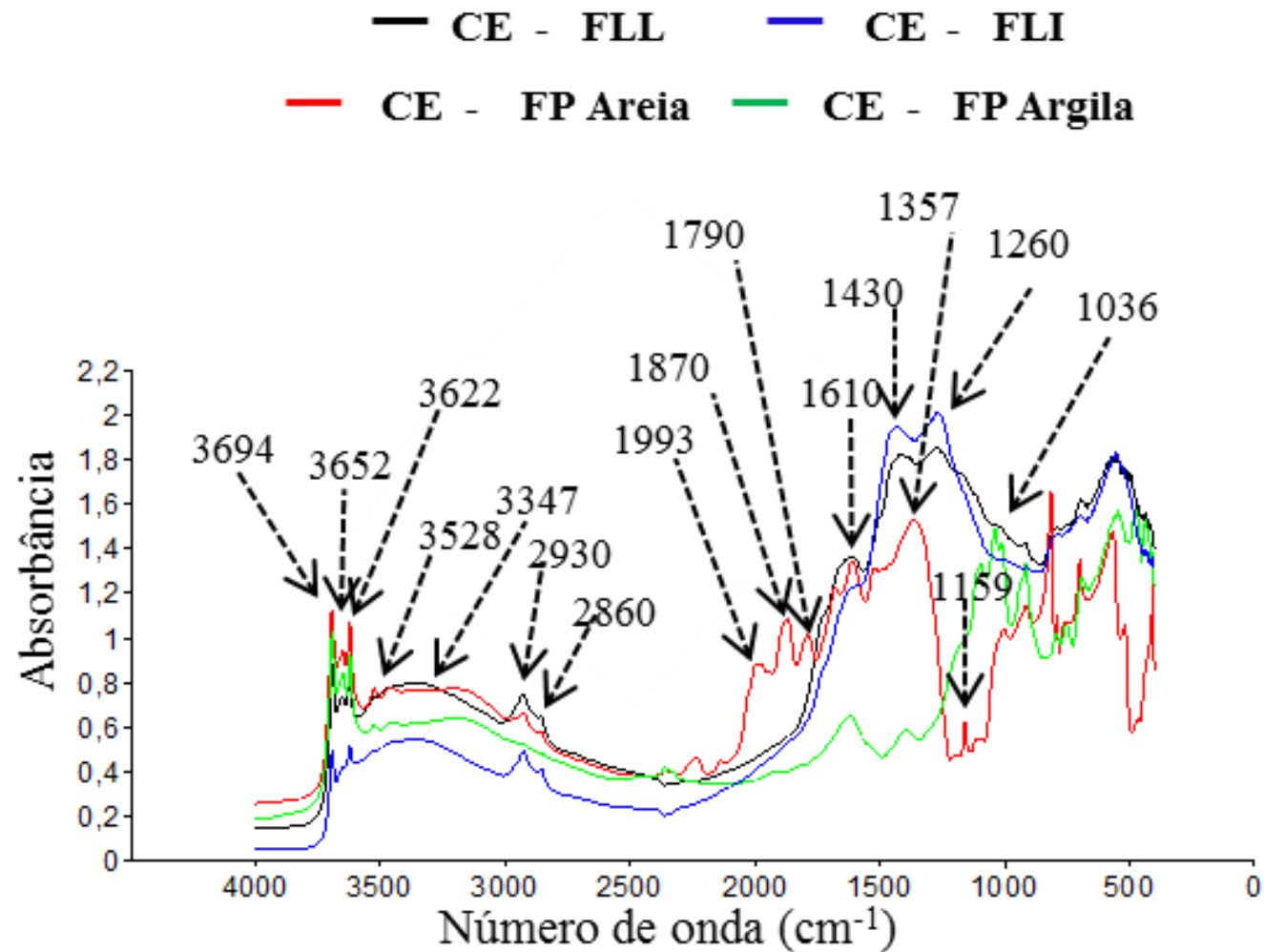


Figura 29: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada de solo sob Cacau Eritrina (CE).

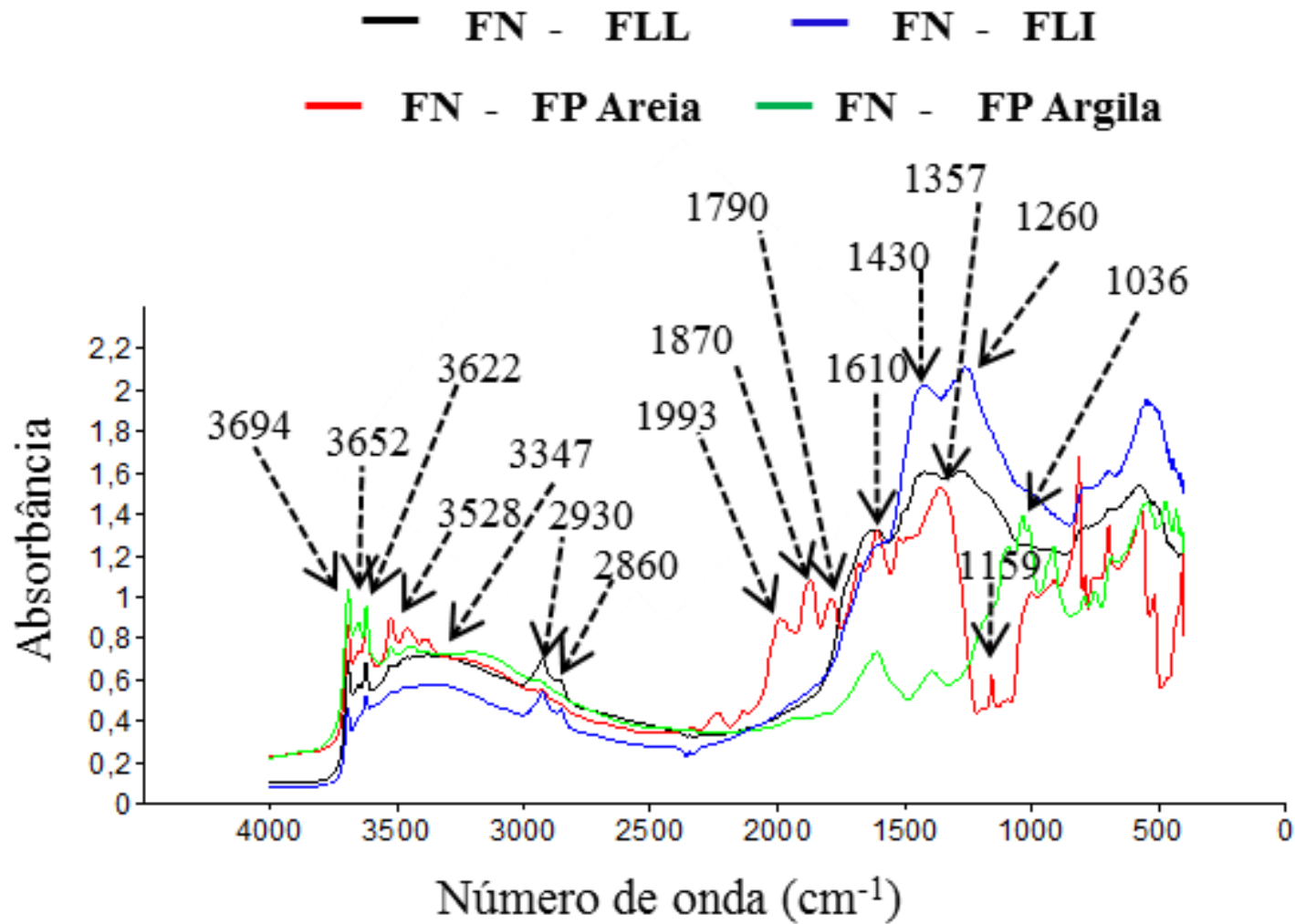


Figura 30: FLL: Fração leve e livre; FLI: Fração leve intra-agregado; FP: Fração pesada de solo sob Floresta Natural (FN).

6. CONCLUSÕES

- O método de DRIFTS foi sensível em detectar variações entre as frações da matéria orgânica.
- As coberturas vegetais, as classes de agregados e profundidade dos solos não promoveram variações na presença de grupos funcionais.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Anderson, D. W. (1995) Decomposition of organic matter and carbon emissions from soils. In: LAL, R., KIMBLE, J., LEVINE, E. Soils and global change. Boca Raton: CRC Press, p. 165 – 175.
- Alvim R. (1989) O cacauzeiro (*Theobroma cacao* L.) em sistemas agrossilviculturais. *Agrotrópica*, 1(2): 89-103.
- Baes, A. U.; Bloom, P. R. (1989) Diffuse Reflectance and Transmission Fourier Transform Infrared (DRIFT) Spectroscopy of Humic and Fulvic Acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 53: 695-700.
- Barreto, P. A. B. (2008) Distribuição de frações orgânicas e conteúdo de carbono em solos sob eucalipto de diferentes idades e sistemas agroflorestais de cacau p. 96. Tese (Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- Barreto, A. C.; Freire, M. B. G. S.; Nacif, P. G. S.; Araújo, Q. R.; Freire, F. J. & Inácio, E. S. B. (2008) Fracionamento físico e químico do carbono orgânico total em um solo de mata submetido a diferentes usos. *R. Bras. Ci. Solo*, 32: 1471-1478.

- Bayer, C. & Mielniczuk, J. (1999) Dinâmica e função da matéria orgânica. In: Santos, G. de A.; Camargo, F. A. de O. (Eds). Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Gênese. Cap. 2, p. 9-26.
- Bayer, C.; Mielniczuk, J. (2008) Dinâmica e função da matéria orgânica. In: Santos, G. A.; Silva, L. S.; Canellas, L. P.; Camargo, F. A. O. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais*. 2ª.ed. Porto Alegre: Metrópole. p. 7-18.
- Bronick, C. J.; Lal, R. (2005) Soil structure and management: a review. *Geoderma*, v.124, p. 3-22.
- Bruce, J. P.; Frome, M.; Haites, E.; Janzen, H.; Lal, R. & Paustian, K. (1999) Carbon sequestration in soils. *Journal Soil Water and Conservation*, v. 54, p. 382-389.
- Cambardella, C. A.; Elliot, E. T. (1994) Carbon and nitrogen dynamics of soil organic matter fractions from cultivated grassland soils. *Soil Science Society of America Journal*, v. 58, p. 123–130
- Castilhos R. M. V.; Dick, D. P.; Castilhos, D. D.; Morselli, T. B. A. G.; Costa, F. P.; Casagrande, W. B. & Rosa C. M. (2008) distribuição e caracterização de substâncias húmicas em vermicompostos de origem animal e vegetal. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 32, p. 2669-2675.
- Ceretta, C. A.; Bayer, C.; Dick, D. P.; Martin Neto, L; Colnago, L. A.(2008) Métodos espectroscópicos. In: Santos, G. A.; Silva L. S.; Canellas, L. P.; Camargo, F. A. O. (Eds.) *Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2ª Ed. Porto Alegre: Metrópole. p. 201-228.
- Colinvaux, P. (1986) *Ecology*. J Wiley & Sons, New York.
- Christensen, B. T. (1992) Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Adv. Soil Sci.*, 20: 1-90.

- Dick, D. P.; Ferranti, E. M. & Santos, J. H. Z. (2003) Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 27, p. 29-39.
- Dick, D. P.; Gonçalves, C. N.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kögel-Knabner, I.; Simoes, M.L. & Martin-Neto, L. (2005) Characteristics of soil organic matter of different Brazilian Ferralsols under native vegetation as a function of soil depth. *Geoderma*, v. 124, p. 319-333.
- Dick, D. P.; Martinazzo, R.; Dalmolin, R. S. D.; Jacques, A. V. A.; Mielniczuk, J.; Rosa, A. S. (2008) Impacto da queima nos atributos químicos e na composição química da matéria orgânica do solo e na vegetação. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, v. 43, p. 633-640.
- Drago, R. S. (1992) *Physical Methods for Chemistry*. 2 ed. Orlando: Saunders.
- Duguma B.; Gockowski J.; Bakala, J. (2001) Small holder cacao (*Theobroma cacao* Linn.) cultivation in agroforestry systems of west and central Africa: challenges and opportunities. *Agroforestry Systems*, v. 51, p. 177-188.
- Eduards, A. P. & Bremmer, J. M. (1967) Microaggregates in soils, *Journal of soil Science*, v.18, p. 64-73.
- Feller, C. & Beare, M. H. (1997). Physical control of soil organic matter dynamics in tropics. *Geoderma*, v. 79, p. 69-116.
- Fontes, A. G. (2006) Ciclagem de nutrientes em sistemas agroflorestais de cacau no sul da Bahia p. 103. Tese (Doutorado). Universidade Estadual do Norte Fluminense.
- Freixo, A. A.; Canella, L. P. & Machado, P. L. O. A. (2002) Propriedades espectrias da matéria orgânica leve-livre e leve-intra- agregado de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 26, p. 445-453.

- Fuller, M. P.; Griffiths, P. R. (1978) Diffuse Reflectance Measurements by Infrared Fourier-Transform Spectrometry. *Anal. Ch.*, v. 50, p. 1906-1910.
- Gama-Rodrigues, A. C. (2004) Ciclagem de nutrientes em sistemas agroflorestais na região tropical: funcionalidade e sustentabilidade. In: MÜLLER, M. W.; Gama-rodrigues, A. C.; Brandão, I. C. S. F. L.; Seródio, M. H. C. F. eds. *Sistemas agroflorestais, tendência da agricultura ecológica nos trópicos: Sustento da vida e sustento de vida*. Ilhéus, SBSAF/CEPLAC/UENF, p. 64-84.
- Gama-Rodrigues, E. F.; Ramachandran, N. P. K.; Nair, V. D.; Gama-Rodrigues, A. C.; Baligar, V. C. ; Machado, R. C. R (2010) Carbon storage in soil size fractions under two cacao agroforestry systems in Bahia, Brazil. *Environmental Management*, v. 45, p. 274–283.
- Gavinelli, E.; Feller, C.; Larré-Larrouy, M. C.; Bacye, B.; Djeegui, N. and Nzila, J. D. (1995) A routine method study soil organic matter by particle-size fractionation: example for tropical soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26 (11 e 12), 1749-1760.
- Gerzabek, M. H.; Antil, R. S.; Kogel-Knabner, I.; Knicker, H.; Kirchmann, H. & Haberhauer, G. (2006) How are soil use and management reflected by soil organic matter characteristics: a spectroscopic approach. *European Journal of Soil Science*, v. 57, p. 485–494.
- Golchin, A.; Oades, J. M.; Skjemstad, J. O. & Clarke, P. (1994) Soil structure and carbon cycling. *Soil Biol. Biochem*, v. 32, p. 1043-1068 a.
- Golchin, A.; Oades, J. M.; Skjemstad, J. O. & Clarke, P. (1994) Study of free and occluded particulate organic-matter in soils by solid-state ¹³C CP/MAS NMR-Spectroscopy and scanning electron-microscopy. *Aust. J. Soil Res.*, v. 32, p. 285-309 b.
- Gramacho, I. C. P.; Magno, A. E. S.; Mandarino, E. P.; Matos, A. (1992) *Cultivo e beneficiamento do cacau na Bahia*. Ilhéus: CEPLAC. p. 124.

- Griffiths, P. R. (1983) Fourier transform infrared spectrometry. *Science*, v. 222, p. 297-302.
- Inbar, Y.; Chen, Y.; Hadar, Y. (1989) Solid-state carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and Infrared Spectroscopy of Composted Organic Matter. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v.53, p. 1695-1701.
- Isaac, M. E.; Timmer, V. R.; Quashie-Sam, S. J. (2007) Shade tree effects in an 8-year-old cocoa agroforestry system: biomass and nutrient diagnosis of *Theobroma cacao* by vector analysis. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, v. 78, p.155–165.
- Janzen, H. H.; Campbell, C. A.; Brandt G. P.; Lafond, G. P.; Townley-Smith, L. (1992) Light-fraction organic matter in soils from long-term crop rotations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 56, p. 1799-1806.
- John, B.; Yamashita, T.; Ludwig, B.; Flessa, H. (2005) Storage of organic carbon in aggregate and density fractions of silty soils under different types of land use. *Geoderma*, v.128, p. 63-79.
- Juma, N. G. (1993) Interrelationships between soil structure/texture, soil biota/soil organic matter and crop production. *Geoderma*, v.57, p. 3-33.
- Ladd, J. M.; Foster, R. C. & Skjemstad, J. O. (1993) Soil structure: carbon and nitrogen metabolism. *Geoderma*, v. 56, p. 401-434.
- Lal, R.; Griffin, M.; Apt, J.; Lave, L.; Morgan, M. G. (2004) Managing soil carbon. *Science*, v. 304, p. 393.
- Longo, R. M. & Espíndola, C. R. (2000) C-orgânico, N-total e substâncias húmicas sob influência da introdução de pastagens (*Brachiaria sp.*) em áreas de Cerrado e floresta amazônica. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 24, p. 723-729.
- Madari, B. E.; Reeves III, J. B.; Coelho, M. C.; Machado, P. L. O. A.; De-Polli, H. (2005) Mid- and near-Infrared spectroscopic determination of carbon in a diverse

- set of soils from the Brazilian national soil collection. *Spectroscopy Letters*, v. 38, p. 721–740.
- Manahan, S. E. (1994) The geosphere and geochemistry. In: Stanley, E.; Manahan, S. E. (eds) *Environmental Chemistry*. 6ed. Boca Raton: CRC Press, p. 433-458.
- Marin, A. M. P. (2002). Impactos de um sistema agroflorestal com café na qualidade do solo. 83f. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.
- Mary, B.; Recous, S.; Darwis, D. (1996) Interaction between decomposition of plant residues and nitrogen and nitrogen cycling in soil. *Plant Soil*, Dordrecht, v. 181, p. 71-82.
- Moreira, F. M. S. & Siqueira, J. O. (2006) *Microbiologia e bioquímica do solo*. Lavras: UFLA. 729p.
- Montagnini, F.; Nair, P. K. R. (2004) Carbon sequestration: An underexploited environmental benefit of agroforestry systems. *Agroforestry Systems*, v. 61, p. 281-295.
- Müller, M. W., Gama-Rodrigues, A. C. (2007) Sistemas Agroflorestais com cacauero. In: VALLE, R. R. (ed.) *Ciência, Tecnologia e Manejo do Cacauero*. Ilhéus, Bahia, Brasil. p. 246-271.
- Nambiar, E. K. S. (1996) Sustained productivity of forest is a continuing challenge to soil science. *Soil Science Society of America Journal*, v. 60, p. 1629-1642.
- Needelman, B. A.; Wander, M. M.; Bollero, G. A.; Boast, C. W.; Sims, G. K. & Bullock, D. G. (1999) Interaction of tillage and soil texture: biologically active soil organic matter in Illinois. *Soil Science Society of America Journal*, v.63, p. 1326-1334.
- Nelson, D. W.; Sommers, L. E. (1982) Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: PAGE, A. L. (ed.) *Methods of soil analysis*, part 2, 2nd Ed, Chemical and microbiological properties. ASA, Madison, WI, p. 539-570.

- Nguyen, T. T.; Janik, L. J.; Maxwell, R. (1991) Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFT) Spectroscopy in Soil Studies. *Australian Journal of Soil Research*, v.29, p. 49-67.
- Pain, S.; Linhares, L. F.; Mangrich, A. S.; Martin, J. P.(1990) Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. *Biology and Fertility of Soils*, v. 10, n. 1, p. 72-76.
- Potes, M. L.; Dick, D. P.; Dalmolin, R. S. D.; Knicker, H. & Rosa, A. S. (2010) Matéria orgânica em neossolos de altitude: Influência da queima da pastagem e do tipo de vegetação na sua composição e teor. *R.bras. Ci. Solo*, v. 34, p. 23-32.
- Pottker, D. & Tedesco, M. J. (1979) Efeito do tipo e tempo de incubação sobre a mineralização da matéria orgânica e Nitrogênio total em solos do Rio Grande do Sul. *R. Bras. Ci. Solo*, v.3, p. 20-24.
- Primavesi, A. (1980) Manejo ecológico do solo: Agricultura em regiões tropicais. Ed. São Paulo: Nobel. p. 88-95.
- Reeves, D. W. (1997) The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. *Soil Till. Res.*, v. 43, p. 131-167.
- Rita, J. C. O. (2007) Carbono das frações da matéria orgânica e classes de agregados de solos sob sistemas agroflorestais de cacau no sul da Bahia. p. 51. Tese (Mestrado). Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- Rita, J. C. O.; Gama-Rodrigues, E. F.; Gama-Rodrigues, A. C.; Polidoro, J. C.; Machado, R. C. R.; Baligar, V. C. (2011) C and N Content in density fractions of whole soil and soil size fraction under cacao agroforestry systems and natural forest in Bahia, Brazil. *Environmental Management*.

- Roscoe, R.; Machado, P. L. O. (2002) Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, p. 86.
- Rumpel C.; Janik L.J.; Skjemstad J. O.; Kogel-Knabner I (2001) Quantification of carbon derived from lignite in soils using mid-infrared spectroscopy and partial least squares. *Organic Geochemistry*, v. 32, p. 831-839.
- Santana, M. B. M.; Cababla-Rosand, P.; Serôdio, M. H. (1990) Reciclagem de nutrientes em agroecossistema de cacau, *Agrotrópica*, v. 2, p. 68-74.
- Santana, G. S.; Dick, D. P.; Jacques, A. V. A. & Chitarra, G. S. (2011) Substâncias húmicas e suas interações com Fe e Al em latossolo subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem R. Bras. Ci. Solo, v. 35, p. 461-472.
- Sarkhot, D. V.; Comerford, N. B.; Jokela, E. J.; Reeves III, J. B.; Harris, W. G. (2007) Aggregation and aggregate carbon in a forested southeastern coastal plain Spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 71, p. 1779–1787.
- Schimel, D. S. (1995) Terrestrial Ecosystems and the Carbon-Cycle. *Global Change Biology*, v. 1, n. 1, p. 77-91.
- Schnitzer, M. (1971) Characterization of Humic Constituents by Spectroscopy. In: McLaren, D.; Skujins, J. (Eds.) **Soil Biochemistry**, New York, v. 2, p. 60-95.
- Skjemstad, J. O.; Dalal, R. C. & Barron, P. F. (1986) Spectroscopic investigations of cultivation effects on organic matter of vertisols. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 50, p. 354-359.
- Silva, L. B.; Dick, D. P. & Inda Júnior, A. V. (2008) Solos subtropicais de altitude: Atributos químicos, teor de matéria orgânica e sua resistência à oxidação química *Ci. Rural*, v. 38, p. 1167-1171.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G.; Morrill, T. C. (1994) Identificação de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 387 p.

- Six, J.; Elliot, E. T.; Paustian, K.; Doran, J. W. (1998) Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 62, p. 1367-1377.
- Six, J.; Elliot, E. T.; Paustian, K. (1999) Aggregate and soil organic matter dynamics under conventional and no tillage systems. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 63, p. 1350-1358.
- Six, J.; Elliott, E. T. & Paustian, K. (2000) Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biol. Biochem.*, v. 32, p. 2099-2103.
- Six, J.; Bossuyt, H.; Degryze, S. and Denef, K. (2004) 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.
- Sohi, S.; Mahieu, N.; Arah, J. R. M.; Powlson, D. S. P.; Madari, B.; Gaunt, J. L. (2001) Procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. *Soil Sci. Soc. Am. J.* vol. 65, July–August.
- Stevenson, F. J. (1982) *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley.
- Stevenson, F. J. (1985) *Cycles of soil: carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. New York: J. Wiley, p. 380.
- Stevenson, F. J. (1994) *Humus chemistry; genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley & Sons, p. 496.
- Swift, M. J.; Heal, O. W. & Anderson, J. M. (1979) eds. The influence of resource quality on decomposition processes. In: *DECOMPOSITION in terrestrial ecosystems*. Berkeley, University of California Press, p. 118-166.
- Swift, R. S. (2001) Sequestration of carbon by soil. *Soil Science*, v. 166, p. 858-871.

- Tatzber, M.; Mutsch, F.; Mentler, A.; Leitgeb, E.; Englisch, M.; Zehetner, F.; Djukic, I.; Gerzabek, M. H. (2001) Mid-infrared spectroscopy for topsoil layer identification according to litter type and decompositional stage demonstrated on a large sample set of Austrian forest soil. *Geoderma*, v. 166, p. 162-170.
- Tisdall, J. M. & Oades, J. M. (1982) Organic matter and water-stable aggregates in soil. *J. Soil Sci.*, v. 33, p.141-163.
- Tisdall, J. M. (1996) Formation of soil aggregates and accumulation of soil organic matter. In: CARTER, M. R.; STEWART, B. A., (eds) *Structure and organic matter storage in agricultural soils*. Boca Raton, CrC Press, p. 57-96.
- Theng, B. K. G.; Tate, Kr. & Sollins, P. (1989) Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In:COLEMAN, D. C.; OADES, J. M. & UEHARA, G., eds. *Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems*. Honolulu, University of Hawaii Press, p. 5-32.
- Valle, T. (2006) Nova metodologia de fracionamento e caracterização de huminas e suas interações com constituintes inorgânicos de solos p. 71. Tese (Mestrado). Universidade Federal do Paraná.
- Waters, A. G.; Oades, J. M. (1991) Organic matter in water-stable aggregates. In: Wilson, W. S. (ed.). *Advances in soil organic research: The impact on agriculture and the environment* Wiltshire: Redwood Press, 1991.p. 163-174.
- Wander, M. M. & Traina, S. J. (1996) Organic matter fractions from organically and conventionally managed soils: II. Characterization of composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 60, p. 1087-1094.
- Wander, M. M.; Bidart, M. G.; Aref, S. (1998) Tillage impacts on depth distribution of total and particulate organic matter in three Illinois soils. *Soil Science Society of America Journal*, v.62, p. 1704-1711.

White, J. L.; Roth, C. B. (1986) Infrared spectrometry. In: KLUTE, A. Methods of soil analysis Part 1- Physical and mineralogical methods. 2 ed. Madison: American Society of Agronomy/SSSA, p. 291-326. Number 9 in the series Agronomy.

Zinn, Y. L.; Resck, D. V. S.; Silva, J. E. (2002) Soil organic carbon as affected by afforestation with *Eucalyptus* and *Pinus* in the Cerrado region of Brazil. *Forest Ecology and Management*, v. 166, p. 285-294.