

QUALIDADE DO CARBONO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO EM
SOLOS SOB FLORESTA, PASTAGEM E SISTEMAS
AGROFLORESTAIS DE CACAU NO SUL DA BAHIA

FABRÍCIO MARINHO LISBÔA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2018

QUALIDADE DO CARBONO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO EM
SOLOS SOB FLORESTA, PASTAGEM E SISTEMAS
AGROFLORESTAIS DE CACAU NO SUL DA BAHIA

FABRÍCIO MARINHO LISBÔA

Tese 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 Doutor em Produção Vegetal.

Orientadora: Prof^a Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
FEVEREIRO – 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do **CCH / UENF**

018/2018

L769 Lisbôa, Fabrício Marinho.

Qualidade do carbono na região do infravermelho em solos sob floresta, pastagem e sistemas agroflorestais de cacau no sul da Bahia / Fabrício Marinho Lisbôa – Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

86 f.: il.
Inclui bibliografia.

Tese (Doutorado em Produção Vegetal) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciências e Tecnologias Agropecuárias, 2018.

Orientadora: Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

1. Solos. 2. Matéria Orgânica do Solo. 3. Espectroscopia na Região do Infravermelho. 4. Agregados do Solo. 5. Sistemas Agroflorestais. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD –634.97

QUALIDADE DO CARBONO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO EM
SOLOS SOB FLORESTA, PASTAGEM E SISTEMAS
AGROFLORESTAIS DE CACAU NO SUL DA BAHIA

FABRÍCIO MARINHO LISBÔA

Tese 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 Doutorado em Produção Vegetal.

Aprovada em 22 de fevereiro de 2018

Comissão Examinadora

Prof. Antonio Carlos da Gama-Rodrigues (D.Sc., Agronomia) – UENF

Prof. Gabriel Ramatis Pugliesi Andrade (D.Sc., Agronomia) – UENF

Prof. Gláucio de Mello Cunha (D.Sc., Produção Vegetal) – UFES

Prof^a Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues (D.Sc., Agronomia) – UENF
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, ao Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Laboratório de Solos, pela oportunidade de realização deste curso;

Agradeço também à minha orientadora Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues pela oportunidade, confiança e conselhos durante esses anos de parceria, assim como à Banca examinadora desse trabalho. Aos Professores, técnicos e secretários do Programa pela ajuda, em especial Kátia, Vanilda, André e Ederaldo. Aos companheiros de Laboratório, os atuais e os que já passaram, pelo apoio, auxílio e muitos momentos de distração, em especial Heloísa (sempre lembrada), Laís Vicente, Laís Chierici e Francielle;

À minha família, pelo apoio, em especial à minha mãe: Maria Alves Marinho, pelo amor, carinho e dedicação. À família “dos Santos Oliveira” pelo carinho e acolhimento em Campos-RJ. A Priscila Batista Miranda, também por todo apoio, durante tantos anos;

E agradeço à vida por ter colocado tantas pessoas especiais no meu caminho.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	Viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 Sistemas Agroflorestais.....	4
2.2 Entrada e Estabilização do Carbono Orgânico no Solo.....	5
2.3 Formação dos Agregados do Solo.....	7
2.4 Frações da Matéria Orgânica.....	9
2.5 Qualidade das Frações da Matéria Orgânica na Região do Infravermelho...	10
3. TRABALHOS.....	12
ÁCIDO FLUORÍDRICO NA DISSOLUÇÃO DE MINERAIS DE SOLOS PARA ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO.....	12
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
INTRODUÇÃO.....	14
MATERIAL E MÉTODOS.....	16
Local de Estudo.....	16
Coleta de Solos.....	18
Separação das Classes de Agregados.....	18
Sonificação dos Agregados.....	19

Procedimentos Analíticos.....	20
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> por Refletância Difusa.....	21
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	22
RESUMO E CONCLUSÕES.....	29
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30
ANÁLISE DA QUALIDADE DO CARBONO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO EM SOLOS DE SISTEMAS AGROFLORESTAIS DE CACAU NO SUL DA BAHIA.....	34
RESUMO.....	34
ABSTRACT	35
INTRODUÇÃO	37
MATERIAL E MÉTODOS	40
Local de Estudo.....	40
Coleta de Solos.....	42
Separação das Classes de Agregados.....	42
Sonificação dos Agregados.....	43
Procedimentos Analíticos.....	43
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> por Refletância Difusa.....	44
RESULTADOS.....	45
Bandas presentes nas amostras de TFSA relacionadas à matéria orgânica.....	45
Bandas presentes nas amostras das classes de agregados e fração silte+argila relacionadas à matéria orgânica.....	49
Bandas presentes nas amostras de frações particuladas e oclusas dos agregados relacionadas à matéria orgânica.....	54
Índice de Aromaticidade.....	61
DISCUSSÃO.....	62
RESUMO E CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
4. RESUMO E CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

RESUMO

LISBÔA, Fabrício Marinho, D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Fevereiro de 2018. Qualidade do carbono na região do infravermelho em solos sob floresta, pastagem e sistemas agroflorestais de cacau no sul da Bahia. Orientadora: Prof^a Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

Os sistemas agroflorestais representam importante alternativa ao sequestro de carbono devido ao elevado aporte de resíduos vegetais. Uma vez no solo, esse carbono pode ser encontrado em diferentes compartimentos como macro e microagregados e frações particuladas e oclusas do solo, com diferentes níveis de labilidade, o que influencia no seu tempo de permanência no solo. Para identificação dos grupos funcionais e verificação do nível de labilidade das moléculas orgânicas, a espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma ferramenta importante. No entanto, seu uso é limitado em função dos baixos níveis de carbono e elevadas concentrações de óxidos em solos tropicais, sendo necessária a utilização do ácido fluorídrico (HF) no tratamento das amostras para avaliação eficaz dos espectros de IV. Assim, o presente trabalho foi dividido em dois capítulos e teve como objetivo geral avaliar a composição química da matéria orgânica do solo em diferentes amostras de solos sob Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais de cacau no sul da Bahia. O primeiro capítulo refere-se ao tratamento de amostras com HF para obtenção de espectros adequados à avaliação de bandas de carbono, o qual teve como objetivo verificar os teores de C e N assim como de Fe, antes e após tratamento com HF de diferentes amostras

de terra fina seca ao ar (TFSA), macro e microagregados e frações particuladas e oclusas do solo, em 0-10 e 80-100 cm, de áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais no sul da Bahia. Já o segundo capítulo refere-se à interpretação dos espectros após o tratamento com HF e teve como objetivo verificar grupos funcionais moleculares na região do IV em diferentes amostras de TFSA, macro e microagregados e frações particuladas e oclusas, em 0-10 e 80-100 cm, em áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais no sul da Bahia. Os sete sistemas de uso da terra avaliados em ambos os artigos foram: pastagem, floresta natural, sistema de cacau em floresta raleada (cabruca), sistema cacau e eritrina (*Erythrina glauca*), sistema cacau e seringueira com 20 anos de idade, sistema cacau e seringueira em substituição a pastagem e outro sistema cacau e seringueira em substituição a floresta natural, estes dois últimos com 4 anos de idade. Utilizaram-se amostras de TFSA, macro, microagregados e fração silte+argila. Os agregados foram sonificados em fração particulada e oclusas. Todas as amostras foram tratadas com HF 10% (V/V) e submetidas à leitura em espectrômetro de IV. Para o capítulo I, as amostras foram analisadas quanto a Fe total, C e N, índice R ($R=C:N/C:N_{HF}$), recuperações de C ($\%C_R$) e de N ($\%N_R$) e massa recuperada (M_R). A M_R foi maior nas frações particuladas e menor em silte+argila. C_R e N_R foram maiores, principalmente, nas frações particuladas. A remoção de Fe foi superior a 83%. As amostras apresentaram R de 0,8 a 1,2. Os espectros das amostras não tratadas com HF não apresentaram bandas referentes a MO. O tratamento com HF foi eficiente na remoção de componentes minerais e aumento proporcional de C, o que refletiu na presença de bandas de carbono nos espectros após tratamento. No capítulo II, os dados de intensidades das bandas obtidos pelo programa do aparelho foram utilizados para calcular as intensidades relativas (IR) e o índice de aromaticidade (IA) das principais bandas. Os espectros de IV não detectaram diferenças relevantes entre os sistemas. Diferenças marcantes foram observadas apenas entre tipos de amostras. Em geral, a banda que mais contribuiu nas amostras, tanto em 0-10 cm quanto em 80-100 cm foi 1.050 cm^{-1} (polissacarídeos). A banda 1.612 cm^{-1} (estruturas mais recalcitrantes) apresentou maior contribuição nas amostras maiores que $53\ \mu\text{m}$, com maiores valores de IA. Já a banda 2.922 cm^{-1} (componentes mais lábeis) apresentou maior contribuição nas amostras menores que $53\ \mu\text{m}$, com menores valores de IA. As amostras mais grosseiras foram

semelhantes entre si e apresentaram estruturas semelhantes à lignina preservada seletivamente, enquanto as amostras mais finas apresentaram componentes alifáticos preservados a moléculas mais recalcitrantes.

Palavras-Chave: DRIFT, agregados, fração oclusa, fração particulada, solos.

ABSTRACT

LISBÔA, Fabrício Marinho, D.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. February, 2018. Carbon quality in the infrared region in soils under forests, pasture and cocoa agroforestry systems in south Bahia. Advisor: Prof^a Emanuela Forestieri da Gama-Rodrigues.

Agroforestry systems represent an important alternative to carbon sequestration due to the high input of plant residues. Once in the soil, this carbon can be found in different compartments such as macro and microaggregates and soil particulate and occlusions fractions, with different levels of lability, which influences in their time of permanence in the stock. For the identification of functional groups and verification of the level of organic molecule lability, infrared spectroscopy (IR) is an important tool. However, its use is limited due to low carbon levels and high concentrations of oxides in tropical soils, requiring the use of hydrofluoric acid (HF) in the treatment of samples for effective evaluation of IR spectra. Thus, the present work was divided in two chapters and had as general objective to evaluate the chemical composition of soil organic matter in different soil samples under Forest, Pasture and Agroforestry systems of cacao in the south of Bahia. The first chapter refers to the treatment of samples with HF to obtain suitable spectra for the assessment of carbon bands, which had as objective to verify the efficiency of the use of HF in the removal of the mineral fraction and increase of the concentration of C in order to allow the visualization of the bands related to the organic matter in the infrared spectroscopy of different soil samples

in areas of Forest, Pasture and Agroforestry Systems in the south of Bahia. The second chapter refers to the interpretation of the spectra after treatment with HF and had as objective to verify molecular functional groups in the IR region in different samples of fine earth air dry (FEAD), macro and microaggregates and particulate and occluded fractions, in 0-10 and 80-100 μm , in areas of Forest, Pasture and Agroforestry Systems in the south of Bahia. The seven land use systems evaluated in both articles were: pasture, natural forest, cocoa system in thin forest (cabruca), cacao and erythrina system (*Erythrina glauca*), cocoa and rubber system with 20 years of age, cocoa and rubber system replacing the pasture and another cocoa and rubber system replacing the natural forest, the latter two with 4 years of age. Samples of FEAD, macro, microaggregates and silt + clay fraction were used. The aggregates were sonicated in particulate and occluded fraction. All samples were treated with 10% HF (V/V) and read on an IR spectrometer. The results were analyzed for total Fe, C and N, R index ($R=C:N/C:N_{\text{HF}}$), recoveries of C ($\%C_{\text{R}}$) and N ($\%N_{\text{R}}$) and mass recovered (M_{R}). M_{R} was higher in particulate fractions and lower in silt + clay. C_{R} and N_{R} were higher, mainly, in the particulate fractions. The Fe reduction was greater than 83%. The samples had R from 0.8 to 1.2. The spectra of the samples not treated with HF did not present bands related to OM. The treatment with HF was efficient in the removal of mineral components and proportional increase of C, which reflected in the presence of carbon bands in the spectra after treatment. In Chapter II, the intensity data of the bands obtained by the software were used to calculate the relative intensities (RI) and the aromaticity index (AI) of the main bands. The different systems presented the same pattern of spectrums. Significant differences were observed only between sample types. In general, the band that contributed the most in both the 0-10 μm and the 80-100 μm samples was 1050 cm^{-1} (polysaccharides). The 1612 cm^{-1} band (more recalcitrant structures) presented greater contribution in samples larger than 53 μm , with higher AI values. On the other hand, the band 2922 cm^{-1} (more labile components) presented greater contribution in the samples smaller than 53 μm , with lower AI values. The coarsest samples were similar to each other and presented a structure similar to the selectively preserved lignin, while the finer samples presented preserved aliphatic components to the most recalcitrant molecules.

Keywords: DRIFT, aggregates, occluded fraction, particulate fraction, soils.

1. INTRODUÇÃO

Os solos representam a maior reserva de carbono no ecossistema terrestre, sua disponibilidade é limitada, basicamente, pelo nível de recalcitrância do material vegetal, pelos complexos organominerais e pela proteção física dos agregados. O rompimento dos agregados promove a disponibilização da matéria orgânica para mineralização microbiana, contribuindo para perda de carbono na forma de CO₂. (Christensen et al., 2001; Rasse et al., 2005; Costa et al., 2008). Dessa forma, enquanto sistemas convencionais, com preparo intensivo do solo, atuam como fonte de CO₂ para atmosfera, sistemas conservacionistas podem atuar como dreno. (Barreto et al., 2011).

O uso de sistemas agroflorestais em regiões tropicais pode ser uma alternativa ao uso intensivo de áreas em monocultura, pelo seu elevado potencial de sequestro de carbono. Esses sistemas contribuem para elevada adição de material orgânico sobre o solo e estimulam a presença dos organismos que, por sua vez, podem atuar tanto na união quanto na cimentação das partículas minerais, através das hifas ou exsudados microbianos. (Oades, 1993; Garcia-Franco et al., 2015).

O material vegetal recente é decomposto formando uma matéria orgânica grosseira que serve como núcleo de formação dos macroagregados, a aproximação e a união da fração mineral, pelas raízes, hifas e seus exsudados também contribuem para a formação dos macroagregados. Essa

matéria orgânica é novamente decomposta em matéria orgânica fina, contribuindo para a formação de microagregados no interior dos macroagregados. (Six et al., 2004).

O aporte contínuo de resíduos vegetais, promovido pelos sistemas agroflorestais, e a transformação desse material durante a formação dos agregados promovem a distribuição do carbono em diferentes compartimentos, como: fração particulada, fração oclusa e fração associada aos minerais, com diferentes labilidades. (Aoyama, 2016). Para quantificação desses compartimentos, uma das técnicas empregadas é o fracionamento físico através da sonificação, em que ondas sonoras são empregadas para ruptura dos agregados em meio aquoso. (Sarkhot et al., 2007).

Gama-Rodrigues et al. (2010) utilizaram a técnica de sonificação para separar a fração oclusa de macro e microagregados de solos sob sistemas agroflorestais no sul da Bahia e observaram que os sistemas agroflorestais de cacau são comparáveis com as florestas naturais na acumulação de carbono do solo e, também, que 70% deste carbono está protegido fisicamente nos macroagregados do solo.

Em virtude da elevada disponibilidade de estudos que visam à quantificação do estoque de carbono sob diferentes vegetações e compartimentos da matéria orgânica é que, nos últimos anos, tem-se avançado na identificação das estruturas moleculares da matéria orgânica do solo, as quais permitem inferir sobre a estabilização de C nos solos. (Martin-Neto et al., 1996). Assim, técnicas espectroscópicas, com a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Refletância Difusa (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy-DRIFT*), que fornecem informações sobre os grupos funcionais presentes na matéria orgânica, têm sido utilizadas para identificação dessas estruturas.

Dick et al. (2008), por exemplo, por meio da técnica de Infravermelho, conseguiram identificar aumento dos valores do índice de aromaticidade (IA) em profundidade e em área de mata em relação à pastagem, o que sugere maior aromaticidade dos compostos orgânicos em área de Mata em relação a pastagens. Por sua vez, Aoyama (2016), conseguiu identificar maior presença de estruturas aromáticas provenientes da lignina na fração particulada em relação à fração oclusa, com maior intensidade de bandas entre 1.600 e 1.510

cm^{-1} , que indica semelhança entre a fração particulada e o material vegetal depositado.

Apesar de sua grande relevância, a análise de grupos funcionais por DRIFT é prejudicada pelos baixos teores de carbono e elevadas concentrações de óxidos de Fe, como ocorre em solos tropicais, além da presença de silicatos. Óxidos de Fe podem funcionar como uma rota eficiente de dissipação de energia, encurtando o tempo de excitação dos núcleos vizinhos. (Gonçalves et al., 2003). Por esse motivo, é de fundamental importância a remoção desses componentes minerais e concentração proporcional de carbono, para obtenção de espectros adequados. Para isso, um pré-tratamento das amostras de solo com solução de ácido fluorídrico (HF) pode ser utilizado para dissolução da fração mineral e aumento da concentração relativa de carbono e incremento da qualidade dos espectros de infravermelho. (Gonçalves et al., 2003, Dick et al., 2008).

Desta forma, a DRIFT é uma importante ferramenta para identificação de grupos funcionais que podem ser utilizados para inferência da estabilidade do C, em diferentes compartimentos do solo. Assim, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a composição química da matéria orgânica do solo em diferentes amostras de solos sob Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais de cacau no sul da Bahia por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Refletância Difusa.

Com intuito de avaliar o efeito do tratamento com HF, o capítulo I tem como objetivo verificar os teores de C e N assim como de Fe, antes e após tratamento com HF em amostras de Terra fina seca ao ar (TFSA), macroagregados, microagregados, silte+argila, frações particuladas e oclusas. E, para verificar a estabilização da matéria orgânica em diferentes compartimentos sob diferentes sistemas de manejo, o capítulo II teve como objetivo verificar grupos funcionais moleculares na região do infravermelho em diferentes amostras (TFSA, agregados e frações da matéria orgânica) em 0-10 e 80-100 cm , em áreas de Floresta, Pastagem e sistemas Agroflorestais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Sistemas Agroflorestais

Os Sistemas Agroflorestais são formados pela combinação intencional de árvores e culturas em uma mesma área. (Nair et al., 2008). Essa forma de uso da terra pode contribuir para o bem-estar nutricional, social e econômico dos produtores rurais, além de auxiliar na conservação dos recursos naturais, no aumento da biodiversidade, na diminuição de insumos externos e na fixação do homem no campo. (Kato et al., 2010).

Essa forma de uso da terra pode contribuir para o aumento dos estoques de carbono no solo. Gama-Rodrigues et al. (2010) encontraram elevados estoques de carbono (0-100 cm) em sistema de cacau implantado em floresta raleada (“cacau-cabruca”) e cacau+eritrina, em média 302 Mg ha⁻¹, sendo os maiores estoques em 0-30 cm, indicando que o uso de sistemas agroflorestais com cacau em regiões tropicais se justifica como alternativa ao uso de áreas em monocultura, pelo seu elevado potencial de adição de matéria orgânica ao solo, podendo ser comparado à floresta natural.

O que contribui para os elevados estoques de carbono em solo sob sistemas agroflorestais é a elevada adição de material fresco e de forma contínua, promovida por esses sistemas, que estimula a atuação dos organismos decompositores na promoção de uma matéria orgânica

diversificada e em diferentes estágios de estabilização. (Garcia-Franco et al., 2015). Campanha et al. (2007) avaliaram características de serapilheira e solo em cafezais cultivados em monocultura e em sistema agroflorestal. O sistema agroflorestal representou deposição de serapilheira de $50,7 \text{ g m}^{-2}$ enquanto o monocultivo apresentou $37,2 \text{ g m}^{-2}$.

A diversificação da matéria orgânica também estimula a formação de agregados do solo, pois estimula a ação dos decompositores. (Oades, 1993; Moço et al., 2009). De acordo com Six et al. (2002), durante o processo de decomposição, fungos e bactérias liberam substâncias que funcionam como agentes ligantes na formação de agregados estáveis. Guimarães et al. (2014) encontraram até $40,1 \text{ g kg}^{-1}$ de carbono orgânico total em macroagregados de sistemas agroflorestais contra $20,2 \text{ g kg}^{-1}$ em monocultivo de café. Comportamento semelhante foi observado para microagregados, $33,2 \text{ g kg}^{-1}$ em sistemas agroflorestais contra $20,4 \text{ g kg}^{-1}$ em monocultivo. Assim, os sistemas agroflorestais, são uma importante alternativa à mitigação de CO_2 liberado pelas atividades humanas, uma vez que, CO_2 fixado nos vegetais são depositados na forma de matéria orgânica do solo, ocorrendo sua estabilização, quando protegidos contra degradação microbiana, principalmente nos microagregados. (LAL, 2004).

2.2 Entrada e Estabilização do Carbono Orgânico no Solo

Os solos representam a maior reserva de carbono no ecossistema terrestre, contendo até três vezes mais carbono do que a vegetação que eles suportam. (Post et al., 1982). O carbono atmosférico entra no sistema através do processo de fixação do carbono, em que o CO_2 é convertido em compostos orgânicos durante a fotossíntese. (Baldock et al., 2004; Taiz e Zeiger, 2006). Esse fato é extremamente importante, uma vez que a vegetação é a principal responsável pela deposição de materiais orgânicos no solo, seja pela queda de material do dossel ou por rizodeposição. (Baldock et al., 2004; Moreira e Siqueira, 2006).

Durante o processo de decomposição do material vegetal, celulose, lignina, proteínas e outras substâncias são convertidas em material húmico, com estrutura química complexa, atingindo maior estabilidade que os materiais que as originaram. (Guerra et al., 2008). De acordo com a literatura, os mecanismos de estabilização podem ocorrer de três formas: estabilização bioquímica, proteção química e proteção física.

A estabilização bioquímica ocorre em função da recalcitrância dos compostos, ou em função do processo de humificação, tornando-os mais resistentes à decomposição. Depois da celulose, a lignina é o segundo constituinte mais abundante na maioria dos resíduos vegetais e devido à sua complexidade química, é biodegradada apenas parcialmente e, portanto, pode contribuir substancialmente para a estabilização da matéria orgânica do solo. (Rasse et al., 2005; Schneider et al., 2012). Por outro lado, a utilização preferencial de fontes mais leves de carbono pela microbiota, também pode levar à sua transformação em frações com maior peso molecular, o que está relacionado à quantidade de vezes que esse substrato foi utilizado durante o processo de decomposição, aumentando assim sua estabilização e promovendo a acumulação de compostos de carbono mais aromáticos e recalcitrantes, como observado por técnica de RMN. (Helfrich et al., 2006; Gunina e Kuzyakov, 2014).

A proteção química ocorre em função da ligação de compostos orgânicos com a fração mineral formando complexos organominerais, sendo os óxidos e filossilicatos os maiores promotores de cargas passíveis de formarem complexos. (Christensen et al., 2001). Em espectros de infravermelho na fração argila, a presença de bandas 2.920 e 2.850 cm^{-1} demonstra a interação de componentes mais alifáticos associados às argilas formando complexos organominerais. (Aoyama, 2016).

Por fim, a proteção física ocorre em função da formação dos agregados do solo, os quais contam com a importante participação da matéria orgânica, na aproximação e união das partículas ou controlando o acesso dos micro-organismos aos compostos orgânicos passíveis à degradação. (Tisdall e Oades, 1982; Zhang et al., 2013). Os mecanismos anteriores podem atuar conjuntamente, porém, como a proteção química é inerente ao solo (textura e mineralogia), práticas de manejo conservacionistas, como sistemas

agroflorestais, podem aumentar a estabilização física e bioquímica do carbono no solo, uma vez que, a permanência de culturas perenes (lenhosas) contribui para uma fração leve da matéria orgânica constituída de compostos mais estáveis que são lentamente mineralizados. (Silva e Mendonça, 2007; Clemente et al., 2011).

2.3 Formação dos Agregados do Solo

A proteção física promovida pelos agregados, afeta a dinâmica da matéria orgânica do solo. Além de sua capacidade protetora, os agregados também influenciam diversos mecanismos que afetam funções do solo como a estrutura da comunidade microbiota, a difusão de oxigênio, o fluxo de água e o volume de escoamento superficial. (Six et al., 2004). Com isso, devido à sua importância para o sistema solo como todo, cabe ressaltar os processos que agem para a formação dos agregados do solo.

Todos os solos que contêm materiais coloidais exibem agregação, onde a reunião de partículas de diferentes tamanhos permanece, mesmo após estresse mecânico pelo manejo, impacto da gota de chuva e ciclos de umedecimentos e secagem. (Oades e Waters, 1991). De acordo com Tisdal e Oades (1982), agregados estáveis representam mais do que a simples definição de partículas unitárias reunidas aleatoriamente, pois a matéria orgânica do solo também atua na união de agregados menores para formação de agregados maiores, conforme preconizado na teoria da organização hierárquica dos agregados.

Em macroagregados, que consistem naqueles de tamanho entre 2000-250 μm , com conteúdo elevado de matéria orgânica, as partículas se mantêm unidas principalmente por uma rede de raízes finas e hifas. E, por esse motivo, sua estabilidade é controlada por práticas agrícolas. (Tisdal e Oades, 1982; Six et al., 2004). Os microagregados consistem da fração 250-53 μm de diâmetro, unidas por agentes ligantes persistentes, de tal maneira que pouco são afetados por atividades agrícolas. As partículas de argila são unidas por forças intermoleculares podendo ser influenciadas por materiais orgânicos e

inorgânicos, aumentando ou diminuindo a atração entre as mesmas. (Edwards e Bremner, 1967; Tisdal e Oades, 1982).

A hierarquização dos agregados pode não existir para alguns tipos de solo, dependendo do teor e mineralogia da fração argila e matéria orgânica. Nesse sentido, Oades (1984) formulou uma adaptação para a teoria da formação hierárquica dos agregados em que raízes e hifas unem macroagregados, os quais formam núcleos para o desenvolvimento dos microagregados. Partindo do conceito que raízes e hifas são agentes temporários, os mesmos não persistem por muito tempo, sendo decompostos e seus produtos dão início à formação de agregados menores.

Sistemas de manejo, menos impactantes, como sistemas agroflorestais, podem contribuir para acúmulo de matéria orgânica no solo e sua proteção pela formação dos agregados do solo. Segundo Guimarães et al. (2014), a presença de espécies arbóreas (Ingá e Leucena) no sistema promoveu aumento na agregação em relação ao cultivo convencional de café no sul do Espírito Santo, indicando que, a diversificação de espécies com leguminosas, auxilia nos processos de agregação do solo. Rita et al. (2011) encontraram em sistemas de “Cacau-cabruca” e cacau+eritrina 67% e 64,8%, respectivamente, de agregados estáveis maiores que 2 mm. Esses valores foram superiores à área de floresta natural, com 44,9%.

Essa diversidade de espécies fornece uma serapilheira também diversificada a qual, após fragmentação e decomposição pelos organismos do solo, comporão uma matéria orgânica diversa, a qual poderá estocar carbono em diferentes compartimentos. De acordo com Plaza et al. (2013), a matéria orgânica livre é composta por restos vegetais frescos assim como por compostos lábeis ricos em carboidratos, enquanto a matéria orgânica oclusa no agregado do solo contém restos vegetais que foram seletivamente degradados e enriquecidos em compostos alifáticos com elevado conteúdo de metileno (-CH₂-) advindos de biopolímeros recalcitrantes como cutina e suberina. Esse fato foi comprovado por análises de ¹³C RMN que mostraram menor proporção de O-alkyl, do que alkyl, na matéria orgânica do interior do agregado, em relação à matéria orgânica livre, as quais apresentam estruturas semelhantes aos compostos de resíduos vegetais frescos, que lhe deram origem.

2.4 Frações da Matéria Orgânica

O fracionamento da matéria orgânica do solo pode ser uma importante ferramenta para quantificação e qualificação dos diferentes estoques. Entretanto, dependendo do fracionamento, pouca informação pode ser obtida com relação ao manejo da vegetação. Por exemplo, com o fracionamento químico, baseado na solubilidade das substâncias em soluções ácidas e alcalinas, obtêm-se as substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e humina), as quais apresentam maior capacidade de troca catiônica. Porém, devido à sua maior complexidade e reatividade, apresentam maior proteção química e, por isso, são mais estáveis no solo, fornecendo poucas informações sobre mudanças de manejo recentes. (Silva e Mendonça, 2007; Guerra et al., 2008).

O uso do fracionamento físico da matéria orgânica em agregados, por sua vez, permite separar frações orgânicas cuja composição e localização física no solo são diferenciadas e podem fornecer informações sobre alterações em curto prazo. A fração leve livre representa a matéria orgânica particulada e se localiza entre os agregados do solo, constituindo fração ainda semelhante aos materiais vegetais, sendo seu fator de proteção principal a recalcitrância do material (proteção bioquímica). A fração leve oclusa, intra-agregados, constitui grau de decomposição mais avançado que a anterior, apresentando, além da proteção bioquímica, proteção física. Por fim, a fração mais recalcitrante, associada à superfície dos minerais é a fração associada às frações silte e argila do solo, formando os complexos organominerais, altamente resistentes às transformações. (Six et al., 1998; Six et al., 2000a; SIX et al., 2000b; Christensen, 2001).

2.5 Qualidade das Frações da Matéria Orgânica na Região do Infravermelho

A matéria orgânica é um importante indicador da qualidade do solo. No entanto, a determinação da qualidade de suas frações, pode ser mais eficiente em informar sobre as alterações no grau de manejo dos solos em curto prazo, do que a simples aferição do carbono orgânico total, uma vez que, as alterações de manejo, não apenas mudam os estoques de carbono do solo, como também sua composição química. (Conceição et al., 2008; Loss et al., 2009).

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Refletância Difusa (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy-DRIFT*) pode auxiliar na identificação de grupos funcionais e na inferência sobre a estabilidade da matéria orgânica do solo. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas. A porção mais utilizada pelo químico orgânico no estudo dos grupos funcionais está situada entre 4.000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} . (Barbosa, 2007). Quando absorvida por uma molécula orgânica, a radiação infravermelha é convertida em energia de vibração molecular, que aparece como uma série de bandas. A posição de cada banda é representada pelo seu número de onda (cm^{-1}) e sua intensidade pode ser expressa em Transmitância (T) ou Absorbância (A). (Silverstein et al., 2012).

Dick et al. (2008) analisaram a matéria orgânica de áreas de Mata nativa e pastagens, sobre Latossolo Vermelho, até 60 cm de profundidade. Além do aumento de aromaticidade com a profundidade, houve maior aromaticidade nas amostras de Mata, devido ao aumento da intensidade da banda em torno de 1.640 cm^{-1} (C=C), atribuído à maior proporção de lignina do material aportado sobre o solo.

Freixo et al. (2002), também observaram presença da banda de absorção em 1.647 cm^{-1} na fração leve intra-agregados sob plantio convencional, nesse caso, atribuída à presença de duplas ligações conjugadas de material orgânico mais humificado nessa fração. Por sua vez, Sales (2012)

trabalhando com quatro frações da matéria orgânica do solo: fração leve livre (FLL), fração leve intra-agregado (FLI), fração areia (FA), e fração argila (FARG), encontrou a banda de 1.270 cm^{-1} com maior intensidade na fração intra-agregado. Essa banda representa a região de absorção do estiramento C-O e a deformação O-H do grupamento carboxílico, geralmente atribuído à presença de polissacarídeos, os quais atuam na formação dos agregados do solo.

Segundo Silverstein et al. (2012), a identificação de compostos não depende apenas da técnica do Infravermelho. E, possíveis questões levantadas durante a interpretação dos espectros de Infravermelho podem encontrar respostas nos dados fornecidos pela Ressonância Magnética Nuclear (RMN), permitindo uma interpretação mais detalhada desses espectros.

3. TRABALHOS

ÁCIDO FLUORÍDRICO NA DISSOLUÇÃO DE MINERAIS DE SOLOS PARA ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

RESUMO

A espectroscopia do infravermelho (IV) auxilia na investigação de grupos funcionais da matéria orgânica (MO) em solos sob diferentes coberturas vegetais, assim como na avaliação das transformações da MO durante o processo de decomposição e formação dos agregados do solo. Porém, diante dos baixos teores de carbono orgânico e elevados conteúdos de óxidos em solos tropicais, o uso dessa ferramenta é prejudicado resultando em espectros de baixa qualidade, sendo necessário o uso de solução de ácido fluorídrico (HF) para remoção da fração mineral e concentração de carbono. O objetivo desse trabalho foi verificar a eficiência do uso de HF na remoção da fração mineral e o aumento da concentração de C a fim de permitir a visualização das bandas relacionadas à matéria orgânica nos espectros de infravermelho de diferentes amostras de solo em áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais no sul da Bahia. As amostras foram submetidas ao tratamento

com HF e para avaliar sua eficácia, foram realizadas remoção de Fe (Fe_R), C e N, índice R ($R=C:N/C:N_{HF}$), recuperações de C ($\%C_R$) e de N ($\%N_R$) e massa recuperada (M_R). A M_R foi maior nas frações particuladas e menor em silte+argila. C_R e N_R foram maiores, principalmente, nas frações particuladas. A Fe_R foi superior a 83%. As amostras apresentaram R de 0,8 a 1,2. O tratamento com HF foi eficiente na remoção de componentes minerais e aumento proporcional de C, o que refletiu na presença de bandas de C nos espectros após tratamento.

Palavras-Chave: DRIFT, estoque de carbono, matéria orgânica do solo, solos tropicais.

FLUORIDIC ACID IN THE DISSOLUTION OF SOIL MINERALS IN THE ANALYSIS OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF ORGANIC MATTER BY INFRARED SPECTROSCOPY

ABSTRACT

Infrared spectroscopy (IR) assists in the investigation of functional groups of organic matter (OM) in soils under different vegetation cover, as well as in the evaluation of OM transformations during the process of decomposition and formation of soil aggregates. However, due to low levels of organic carbon and high oxide content in tropical soils, the use of this tool is impaired resulting in low quality spectra, requiring the use of hydrofluoric acid (HF) solution to remove the mineral fraction and concentration of carbon. The aiming of this work was to verify the efficiency of the use of HF in the removal of the mineral fraction and increase of the concentration of C in order to allow the visualization of the bands related to the organic matter in the infrared spectroscopy of different soil samples in areas of Forest, Pasture and Agroforestry Systems in the south of Bahia. The samples were submitted to treatment with HF and to evaluate their effectiveness we analyzed Fe reduction (Fe_R), C and N, R index ($R = C: N / C: N_{HF}$), C ($\%C_R$) and N ($\%N_R$) and mass recovered (M_R). M_R was

higher in particulate fractions and lower in silt + clay. C_R and N_R were higher, mainly, in the particulate fractions. Fe_R was greater than 83%. The samples had R from 0.8 to 1.2. The treatment with HF was efficient in the removal of mineral components and proportional increase of C, which reflected in the presence of bands of C in the spectra after treatment.

Keywords: DRIFT, carbon stock, soil organic matter, tropical soils.

INTRODUÇÃO

O estoque de C reflete o balanço das entradas e saídas de C no solo e depende das condições edafoclimáticas, tais quais: textura, estrutura e diversidade biológica do solo; precipitação pluviométrica, espécies vegetais e sistemas de manejo do solo. (Lorenzo e Lal, 2014). Os sistemas agroflorestais, em particular os sistemas agroflorestais de cacau, desempenham um papel importante no sequestro de carbono (C) na biomassa vegetal e no solo através da deposição contínua de resíduos vegetais. A grande quantidade de serapilheira, raízes e material lenhoso das espécies de sombra, bem como do cacau representa uma adição substancial de C nestes sistemas, a maioria dos quais, após a decomposição, é armazenada no solo. (Nair, 2013; Gama-Rodrigues et al., 2011).

O estudo do C orgânico do solo por meio das diferentes frações da matéria orgânica do mesmo permite a compreensão dos mecanismos que controlam a estabilização e liberação deste C no solo. Isto porque estas frações apresentam diferentes velocidades de decomposição, dependendo da sua localização física no solo. (Six e Paustian 2013). A proteção física da matéria orgânica do solo através da sua oclusão dentro de agregados ou em pequenos poros, além da proteção química através da sua interação com a superfície dos minerais ou com outras moléculas orgânicas é considerada como importante mecanismo para reduzir a biodisponibilidade e acessibilidade da matéria orgânica do solo por micro-organismos e enzimas do solo. (Lenka e Lal, 2013).

Os agregados ou partículas secundárias do solo são formados através da combinação de partículas minerais com substâncias orgânicas e inorgânicas e apresentam uma gama de tamanho: de micrômetros a milímetros e muitas vezes são classificados de acordo com sua capacidade de resistir à ruptura na água. (Bronick e Lal, 2005). Gama-Rodrigues et al. (2010) observaram que os sistemas agroflorestais de cacau são comparáveis às florestas naturais na acumulação de carbono do solo e, também, que 70% deste carbono está protegido fisicamente nos macroagregados do solo. Elliott (1986) fracionou a matéria orgânica do solo em frações decomponíveis e recalcitrantes em função da sua localização dentro dos agregados de diferentes tamanhos, e concluiu que a matéria orgânica associada aos macro e microagregados apresenta diferenças na susceptibilidade à decomposição microbiana.

Outro aspecto importante no estudo da dinâmica da matéria orgânica em solos sob diferentes sistemas de uso é a compreensão sobre a natureza química do C armazenado nas diferentes frações da mesma. A composição química da matéria orgânica é influenciada pela composição da serapilheira, pelos produtos microbianos e da fauna e pelo seu grau de decomposição. Além disso, o uso do solo, além de influenciar a magnitude do C armazenado, influencia a composição e a qualidade deste C. (Helfrich et al., 2006).

A espectroscopia do infravermelho baseia-se nas propriedades vibratórias de estiramento e dobramento das ligações das moléculas, que ocorre quando estas absorvem energia correspondente à faixa que engloba frequências vibracionais que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula em questão. (Pavia et al., 2015). Cada tipo de ligação tem sua própria frequência e permite a análise qualitativa de grupos funcionais, tais como COOH, OH-fenólico, OH-alcoólico, OH-enólico, C=O, -NH₂, entre outros. (Stevenson, 1994). Esta técnica possibilita uma melhor compreensão sobre a composição e a reatividade da matéria orgânica.

Apesar de sua grande contribuição para identificação de grupos funcionais de compostos da matéria orgânica do solo, em geral, a espectroscopia de infravermelho é prejudicada pelos baixos teores de C em solos tropicais. Por esse motivo, é de fundamental importância a remoção de componentes minerais, como óxidos de Fe e silicatos, e concentração proporcional de C nas amostras. Para tal fim, o Ácido Fluorídrico (HF) diluído a

10%, ao entrar em contato com a amostra, dissolve e remove a fração mineral. (Boeni et al. 2014). Nesse sentido, Dick et al. (2008) verificaram enriquecimento de C e N entre 2,0 a 8,2 após tratamento de amostras de solo com HF. Gonçalves et al. (2003) também observaram enriquecimento de C (5,7 a 7,2) e de N (5,9 a 6,5), além de remoção de Fe (93,2 a 97,6%) após o uso de HF.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi verificar a eficiência do uso de HF na remoção da fração mineral e o aumento da concentração de C a fim de permitir a visualização das bandas relacionadas à matéria orgânica nos espectros de infravermelho de diferentes amostras de solo em áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais no Sul da Bahia.

MATERIAL E MÉTODOS

Local de Estudo

As amostras de solo foram coletadas na Fazenda Porto Seguro, município de Uruçuca (14°35'34"S 39°17'02"W), Sul da Bahia. De acordo com a classificação de Koppen, o clima foi classificado como Af, caracterizado por uma precipitação anual de 1.500 mm e temperatura média anual de 26 °C. (Fontes et al., 2014). O solo da região foi classificado como Latossolo Amarelo. (Embrapa, 2013). Em análise realizada em solo proveniente da área de Floresta, esses solos apresentaram a caulinita como principal filossilicato, e entre os óxidos goethita foi o mais representativo. (Silva, 2018). A distribuição das frações granulométricas do solo foi determinada pelo método da pipeta (Embrapa, 2011) e pode ser verificada na tabela 1.

Tabela 1. Frações granulométricas do solo em Pastagem, Floresta natural e diferentes Sistemas Agroflorestais de cacau no sul da Bahia.

Fração (%)	1	2	3	4	5	6	7
0-10 cm							
Areia	38	27	39	21	29	53	61
Silte	17	13	8	13	9	11	8
Argila	45	60	53	66	62	36	31
80-100 cm							
Areia	26	17	22	23	23	31	34
Silte	13	9	11	12	12	9	9
Argila	61	74	67	65	65	60	57

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linhas cacau e seringueira; (7) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linhas do cacau e seringueira.

A Fazenda Porto Seguro compreende uma área de 1.100 ha, na qual, cerca de 300 ha é de plantação de Cacau (*Theobroma cacao* L.) e Seringueira (*Hevea brasiliensis* L.), além de 800 ha com Floresta. Sete sistemas de uso foram selecionados para esse estudo:

Sistema 1: pastagem não fertilizada (30 anos);

Sistema 2: floresta nativa secundária;

Sistema 3: sistema agroflorestal de cacau em floresta raleada, conhecido como “Cabruca”, com espaçamento de 4 m x 2 m com uma densidade de 1.250 plantas por hectare (35 anos);

Sistema 4: sistema agroflorestal de cacau e eritrina (*Erythrina glauca*), com espaçamento do cacau de 3 m x 3 m e eritrina de 25 m x 25 m, com uma densidade de 1.111 e 16 plantas por hectare, respectivamente (35 anos);

Sistema 5: sistema agroflorestal de cacau e seringueira, com espaçamento do cacau (20 anos) de 2,5 m x 2,5 m e seringueira (40 anos) de 5 m x 5 m;

Sistema 6: sistema agroflorestal de cacau (4 anos), em substituição a pastagem, estabelecido com linhas duplas de seringueira (17 m x 3 m x 2,5 m) com 400 plantas por hectare, alternadas com 5 linhas de cacau (3 m x 3 m) com 833 plantas por hectare e, uma linha de gliricidia (*Gliricidia sepium*), entre as linhas de cacau. As amostras dessa área foram divididas em Sistema 6a (linha do cacau) e Sistema 6b (linha da seringueira);

Sistema 7: sistema agroflorestal de cacau (4 anos), em substituição a floresta natural, estabelecido com linhas duplas de seringueira (15 m x 3 m x 2,5 m) com 400 plantas por hectare, alternadas com 4 linhas de cacau (3 m x 3 m) com 784 plantas por hectare e, uma linha de gliricidia (*Gliricidia sepium*), entre

as linhas de cacau. As amostras dessa área foram divididas em Sistema 7a (linha do cacau) e Sistema 7b (linha da seringueira).

De acordo com Monroe et al. (2016), os sistemas agroflorestais não receberam adubação de 1990 a 2002. Todos os sistemas agroflorestais foram fertilizados a cada três anos, a partir de 2003, com as formulações (N-P-K) 18-18-18 e 16-24-16 (220-270 g planta⁻¹ ano⁻¹). Nos sistemas 3, 4 e 5 foi realizado plantio de banana, onde não havia sombreamento. Nos sistemas 6 e 7, foi realizado plantio de banana e gliricídia nos primeiros três anos, entre as linhas de cacau e seringueira. Cacau, banana e gliricídia foram podados anualmente e o material vegetal foi deixado sobre o solo, em todos os sistemas. A seringueira foi podada anualmente no início do crescimento, e depois, a cada dois anos.

Coleta de Solos

Quatro áreas (30 m x 30 m) foram definidas no centro de cada sistema de uso, uniformes em termos de homogeneidade do solo, declividade e histórico de uso, densidade e idade do plantio e, separadas entre si por, pelo menos, 100 m. Quatro trincheiras (1 x 1 x 1,5 m) foram abertas nas seguintes profundidades: 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. Nos sistemas 6 e 7 foram abertas quatro trincheiras na linha do cacau (a) e outras quatro trincheiras na linha das seringueiras (b). As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm. No presente trabalho foram utilizadas amostras compostas, apenas nas profundidades 0-10 e 80-100 cm, com intuito de se avaliar a influência da profundidade no tratamento das amostras.

Separação das Classes de Agregados

Para separação das classes de agregados do solo, foram pesados 100 g de solo, os quais foram submersos em um Becker de 500 ml com água

destilada. Após cinco minutos, as amostras foram passadas por uma peneira de 250 μm em movimentos repetitivos de cima para baixo em aproximadamente 3 cm, 50 vezes, durante quatro minutos. Toda a fração restante retida na peneira de 250 μm foi coletada em recipientes. A fração remanescente ($<250 \mu\text{m}$) foi passada em outra peneira de 53 μm e o mesmo procedimento da fração anterior foi repetido. Três classes de agregados foram obtidas pelo fracionamento: macroagregados (2000-250 μm), microagregados (250-53 μm) e fração silte+argila ($<53 \mu\text{m}$). Todas as frações foram secas em estufa de ar forçado a 60 °C, durante 72 horas. (Elliot, 1986; Gama-Rodrigues et al., 2010; Monroe, 2015).

Sonificação dos Agregados

Para obtenção das frações da matéria orgânica presentes nos macro e microagregados obtidos anteriormente, utilizou-se o método da sonificação. O procedimento consiste em pesar 5 g da fração de diâmetro maior (2000-250 μm) ou 3 g da fração de diâmetro menor (250-53 μm). As amostras foram sonificadas com 100 ml de água destilada, utilizando Sonificador modelo 500 (Fisher Scientific, Hampton, New Hampshire), com energia aplicada (EA) de 104 J/ml, durante 10 minutos. Durante a sonificação, a sonda foi inserida em profundidade de 10 mm e a temperatura mantida abaixo de 35 °C, com o uso de bolsas de gelo. (detalhes em Monroe, 2015). As amostras sonificadas passaram pelas mesmas peneiras em que foram obtidas as classes de agregados, dessa forma, o material que passa pela peneira é chamado fração oclusa e o material retido na peneira é chamado de fração particulada. (Sarkhot et al., 2007).

Procedimentos analíticos

Antes de serem analisadas, as amostras foram submetidas ao tratamento com ácido fluorídrico (HF) a 10% (V/V) para dissolução da fração mineral e aumentar a concentração de carbono. Para tratamento das amostras, foram utilizadas, em tubos tipo "Falcon", 10 g das amostras de TFSA, macro e microagregados com 30 ml de HF (10%) (Gonçalves et al, 2003; Dick et al., 2008); 1 g da fração silte+argila com 40 ml de HF (10%); 0,5 g para fração particulada com 20 ml de HF (10%) e 0,3 g para fração oclusa, com 20 ml de HF (10%) (Boeni et al., 2014). As amostras foram agitadas a 80 rpm em mesa agitadora pendular (Tecnal, TE 240), centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante descartado. Ao final, estas amostras foram lavadas com água deionizada para retirar o excesso de HF e para obtenção do pH do sobrenadante na última lavagem de 4,0.

As amostras, antes e após tratamento com HF, foram submetidas à análise de Ferro total por espectrofotometria de absorção atômica no extrato sulfúrico, conforme Embrapa (2011). E, a remoção de Fe (Fe_R) foi calculada pela expressão: $100 - ((Fe_{HF}/Fe) \times 100)$. Os teores de C e de N nas amostras iniciais (C e N) e nas amostras tratadas com HF (C_{HF} e N_{HF}) foram determinados por análise elementar (Perkin Elmer 2400), sendo calculada a relação C/N antes e após tratamento com HF (C/N_{HF}).

Com o objetivo de avaliar possíveis extrações preferenciais de C ou N pela solução de HF, esses resultados foram utilizados para o cálculo do índice R, pela razão: $(C/N)/(C/N_{HF})$. (Dick et al., 2008). O Enriquecimento de C e N (C_E e N_E), que mede o quanto esses elementos aumentaram nas amostras após tratamento, foi calculado como segue: $C_E = (C_{HF}/C)$ e $N_E = (N_{HF}/N)$. As recuperações de C ($\%C_R$) e de N ($\%N_R$) após o tratamento com HF foram calculadas pelas equações $C_R = C_E \times M_R$ e $N_R = N_E \times M_R$, em que M_R é calculada pela divisão da massa da amostra inicial pela massa da amostra após tratamento com HF, multiplicado por 100. (Dick et al., 2008).

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Refletância Difusa

As análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* foram conduzidas por Refletância Difusa usando espectrômetro Shimadzu. (DRS-8000A). Essa técnica evita erros na preparação de pastilhas de KBr, reduz a interferência de bandas de água, além disso, o raio de IV interage com as partículas produzindo espectros mais definidos e de melhor qualidade. (Haberhauer e Gerzabek, 1999; Azuaje et al., 2012). Cada tipo de amostra: TFSA, macroagregados, microagregados, silte+argila, frações particuladas e oclusas, foi misturado e moído com brometo de potássio (KBr), após ser seco em estufa a 60 °C, e a leitura foi realizada com auxílio de acessório de refletância difusa, empregando 40 *scans* e resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} . Os espectros e os dados de intensidades das bandas foram obtidos pelo programa Shimadzu IR Solution 1.6, após ajustar a linha de base geral do espectro em três pontos: 4.000, 2.000 e 400 cm^{-1} . A atribuição das bandas de absorção foi realizada conforme Barbosa (2007), a qual foi resumida na tabela 2.

Tabela 2. Bandas relacionadas aos compostos de carbono, encontradas nos espectros.

Faixa de absorção (cm^{-1}) ¹	Absorção observada (cm^{-1})	Atribuições ¹
3.080 - 2.975	2.922	CH ₂
3.080 - 2.975	2.847	CH ₂
1.725 - 1.700	1.720	C=O
1.680 - 1.630	1.680	C=O
1.680 - 1.620	1.612	C=C
1.640 - 1.550	1.540	N-H
1.600, 1.500, 1.450	1.522	C=C
1.350 - 1.200	1.250	OH
1.300 - 1.000	1.160	C-O
1.300 - 1.000	1.050	C-O

¹Adaptado de Barbosa (2007).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a análise dos resultados dos parâmetros utilizados para verificar a eficiência do tratamento com ácido fluorídrico (HF), verificou-se que não houve diferença entre os sistemas estudados, assim foram apresentadas apenas as médias dos parâmetros para cada tipo de amostra. Os valores médios da massa recuperada (M_R) após o tratamento com ácido fluorídrico (HF), em geral, variaram de 9,8 a 68,3%, em 0-10 cm e de 3,9 a 66,5%, em 80-100 cm. Nas duas camadas, esses valores foram maiores nas amostras das frações particuladas e menores em silte+argila. (Tabela 3).

Os menores valores de M_R na fração silte+argila, principalmente em profundidade são resultantes dos maiores teores de argila, que resultam em maiores perdas durante o processo de tratamento com HF devido, principalmente, à dissolução da fração mineral e à quantidade de extrações. (Gonçalves et al., 2003). Apesar dos menores valores de M_R nas amostras mais argilosas, os valores de M_R obtidos neste estudo foram superiores aos valores mínimos encontrados por Gonçalves et al. (2003) e Dick et al. (2008), em torno de 3 e 6%, respectivamente.

Os valores de enriquecimento de carbono (C_E), em 0-10 cm, estiveram entre 1,3 e 6,6, com maiores valores na fração silte+argila, frações oclusas e particuladas. O mesmo comportamento foi observado em 80-100 cm, com valores entre 1,6 e 19. Em relação ao nitrogênio recuperado (N_E), em superfície, esses valores ficaram entre 1,2 e 9,4, com maior valor em microagregados. Já em 80-100 cm, os valores de N_E ficaram entre 1,5 e 15,7, com maiores valores na fração particulada. (Tabela 3). Esses valores foram próximos aos observados por Dick et al. (2005), que encontraram enriquecimento de carbono, em amostras de TFSA de Latossolos, entre 1,6 e 19,3, enquanto que, para enriquecimento de nitrogênio os valores estiveram entre 1,9 e 14,3.

Os elevados valores de M_R , C_E e N_E nas frações particuladas resultaram também em elevados valores de carbono recuperado (C_R) e nitrogênio recuperado (N_R) nessa fração, nas duas profundidades. O C_R variou de 41,7 a 326,8%, em 0-10 cm, e 21,1 a 1.278,7%, em 80-100 cm. Da mesma

forma, N_R ficou entre 37,5 a 279,2%, em 0-10 cm, e 16,1 a 1058,9%, em 80-100 cm. (Tabela 3).

Os maiores valores C_R , N_R , C_E e N_E nas frações do solo após tratamento com HF, principalmente com o aumento da profundidade, ocorrem em função da solubilização de componentes minerais proporcionada pelo HF, especialmente nos minerais da fração argila. Portanto, o C_E é favorecido, em geral, em amostras com maior teor de argila e menor teor de C. (Dick et al., 2008). Dalmolin et al. (2006), também encontraram maiores valores de C_E e N_E em amostras de solos com maior teor de argila. O maior C_E nas frações do solo (fração silte+argila, frações particuladas e oclusas) em comparação a TFSA, também se deve ao fato de o fracionamento do solo tornar a matriz mineral mais acessível ao HF, proporcionando maior área superficial específica, o que leva à maior proteção do carbono com consequente maior disponibilização após tratamento com HF. (Schimidt et al. 1997; Jindaluang et al., 2003).

O aumento de C e N nas amostras também está associado à remoção de Fe (Fe_R), um dos componentes da fração argila. Em todas as amostras Fe_R foi superior a 80%, chegando a 96,3%, nas amostras em 80-100 cm com valores superiores às amostras na profundidade 0-10 cm. (Tabela 3). Esses resultados foram próximos aos alcançados por Gonçalves et al. (2003), os quais foram de 93,2 a 97,6% de remoção.

Com relação ao índice R ($C/N:C/N_{HF}$), de forma geral, as amostras analisadas apresentaram valores na faixa de 0,8 a 1,2 (Tabela 3), sugerindo perdas desprezíveis durante o tratamento com HF. Segundo Schmid et al. (1997), quando $R = 1,0 (\pm 0,2)$ assume-se que não houve perdas preferenciais de C e N. Valores menores que esse, indicam que houve aumento de C relativo a N. E, valores maiores, indicam que houve diminuição do C comparado ao N.

Tabela 3. Médias dos valores de Massa Recuperada (%Mr), enriquecimento de carbono (C_E) e nitrogênio (N_E), carbono e nitrogênio recuperados ($\%C_R$ e $\%N_R$), remoção de Ferro ($\%Fe_R$) e índice R das amostras em áreas de pastagem, floresta e sistemas agroflorestais no sul da Bahia.

Amostras	Mr (%)	C_E	N_E	Cr (%)	Nr (%)	Fe_R (%)	R
	0-10 cm						
TFSA	28,3±5,8	1,5±0,1	1,9±0,5	41,7±10,3	56,0±21,5	89,9±5,6	1,0±0,1
Macroagregados	32,1±7,8	1,4±0,1	1,2±0,1	45,4±12,3	37,5±9,7	92,0±8,0	0,8±0,04
Microagregados	32,6±5,8	1,3±0,05	9,4±3,6	41,1±7,6	272,6±87,4	88,4±5,4	1,2±0,1
Silte+Argila	9,8±2,4	6,1±1,6	5,0±1,4	58,4±17,8	45,1±11,3	96,1±2,1	1,0±0,1
Fração Particulada dos Macroagregados	66,7±9,5	4,6±2,3	3,9±2,1	326,8±195,1	279,2±176,1	81,2±10,7	0,9±0,1
Fração Particulada dos Microagregados	68,3±4,8	4,6±0,8	3,6±0,7	316,3±68,1	247,2±48,0	91,6±6,2	0,9±0,1
Fração Oclusa dos Macroagregados	35,4±15,8	3,0±1,4	2,8±1,3	93,4±59,4	82,6±42,6	83,0±16,7	1,0±0,1
Fração Oclusa dos Microagregados	21,6±14,5	6,6±0,8	6,0±0,9	143,5±98,5	131,6±89,1	96,0±2,9	0,9±0,1
80-100 cm							
TFSA	19,2±4,5	1,6±0,7	1,5±0,1	34,0±22,3	29,0±6,8	91,7±8,0	1,2±0,1
Macroagregados	21,4±5,6	2,6±0,2	2,5±0,2	57,2±17,3	52,2±14,0	93,7±4,2	0,9±0,1
Microagregados	17,4±2,8	1,7±0,2	4,7±2,5	30,0±6,4	74,1±40,0	92,5±5,2	1,0±0,1
Silte+Argila	3,9±0,7	5,7±1,2	5,2±4,4	21,1±3,1	16,1±11,1	95,0±2,6	1,1±0,1
Fração Particulada dos Macroagregados	66,5±9,5	19,0±6,7	15,7±5,6	1278,7±481,0	1058,9±409,3	96,3±2,6	0,8±0,03
Fração Particulada dos Microagregados	59,2±5,1	8,5±3,5	7,2±3,1	494,3±209,4	414,7±179,3	90,0±5,8	0,8±0,03
Fração Oclusa dos Macroagregados	22,7±8,8	3,0±0,3	2,6±0,2	62,3±18,1	58,8±21,2	90,6±6,8	0,9±0,1
Fração Oclusa dos Microagregados	12,4±10,0	4,8±1,3	4,5±1,2	45,9±38,5	47,5±44,9	93,6±2,3	1,0±0,1

As amostras não tratadas com ácido fluorídrico (HF) (Figura 1, A e B) apresentaram o mesmo padrão de espectros, tanto entre os diferentes tipos de amostras (TFSA, Macroagregados, Microagregados, Silte+Argila, Frações Particuladas e Oclusas), quanto entre os sistemas (Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais) e profundidades (0-10 e 80-100 cm). Por essa razão foram apresentados apenas os espectros da área de Floresta. Nas amostras sem HF as bandas referentes à matéria orgânica não foram capazes de se sobressair às bandas de absorção dos minerais, cujas principais bandas foram em 3.694 e 3.622 cm^{-1} , atribuídas ao grupamento Al–OH da caulinita, 3.173 cm^{-1} de estiramentos dos grupos OH de filossilicatos, além de 1.097 , 1.036 e 912 cm^{-1} , das vibrações do Si–O da caulinita e do quartzo. (Dick et al., 2008).

A ausência de bandas relacionadas à matéria orgânica do solo deve-se, principalmente, aos baixos teores de C encontrados em solos de regiões tropicais em relação à matriz mineral, o que dificulta a observação de bandas relacionadas à matéria orgânica em espectros de infravermelho. Para melhor observação das bandas relacionadas aos compostos de carbono, o uso de HF é conveniente para dissolução de silicatos e óxidos e concentrar proporcionalmente a fração orgânica. (Dick et al., 2008).

Após o tratamento com HF (Figura 2, A e B), a eficiência do tratamento nas amostras ficou evidente pela ausência das bandas relacionadas a minerais, observadas anteriormente nas amostras não tratadas e pela presença de bandas relacionadas à matéria orgânica do solo, principalmente, devido à diminuição de Fe e ao aumento do C_R (Tabela 3). Todavia, algumas bandas relacionadas à fração mineral continuaram presentes, mesmo após o tratamento, como 3.300 cm^{-1} , ligação de H ao grupo OH em minerais (Santana et al., 2011), além de: 1.994 , 1.870 e 1.794 cm^{-1} de Si-O de quartzo (Calderón et al., 2011; Silverstein et al., 2012) e bandas 799 e 694 cm^{-1} , associadas à presença de argila e quartzo (Parolo et al., 2017; Haberhauer e Gerzabek, 1999). A presença dessas bandas, especialmente o quartzo, deve-se à sua elevada resistência à dissolução com HF. (Gonçalves et al., 2003; Dalmolin et al., 2006).

Os espectros, após tratamento com HF, apresentaram o mesmo padrão entre os sistemas. Por isso, semelhante às amostras sem HF, foram apresentados apenas os espectros de diferentes amostras de Florestas, nas

duas profundidades. Tanto em superfície, quanto em profundidade, os espectros apresentaram clara distinção entre amostras maiores que 53 μm e menores que 53 μm , principalmente com relação à presença, ou ausência, das bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} , caracterizando matéria orgânica mais humificada em amostras menores que 53 μm (Santana et al., 2011), fruto principalmente da formação de complexos organominerais formados entre a interação de cargas das argilas e matéria orgânica do solo. Isso confere um grau de preservação maior do C no solo em função da não disponibilização desse carbono para mineralização microbiana. (Six et al., 2004).

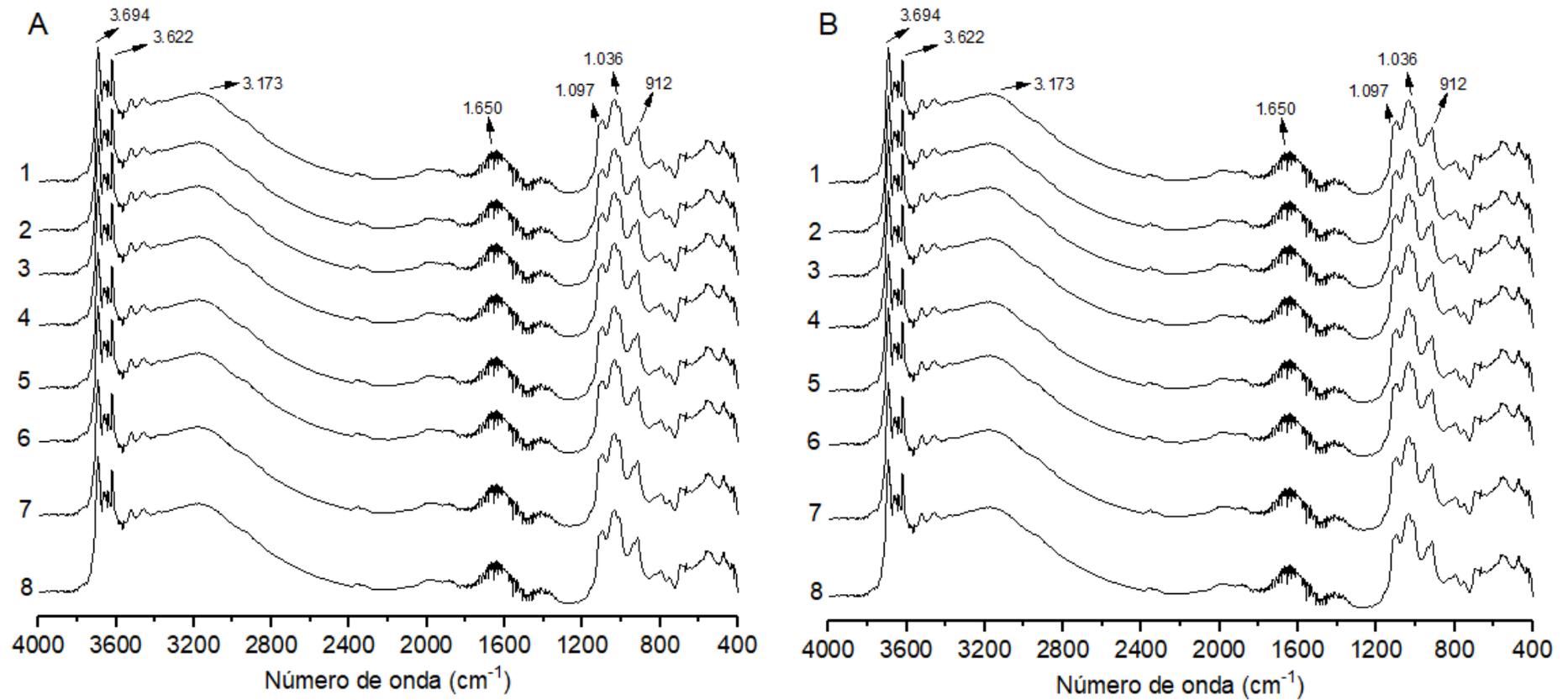


Figura 1. Espectros de amostras de Floresta antes do tratamento com HF. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) TFSA; (2) Macroagregados; (3) Microagregados; (4) Silte + Argila; (5) Fração particulada de macroagregados; (6) Fração particulada de microagregados; (7) Fração oclusa de macroagregados; (8) Fração oclusa de microagregados.

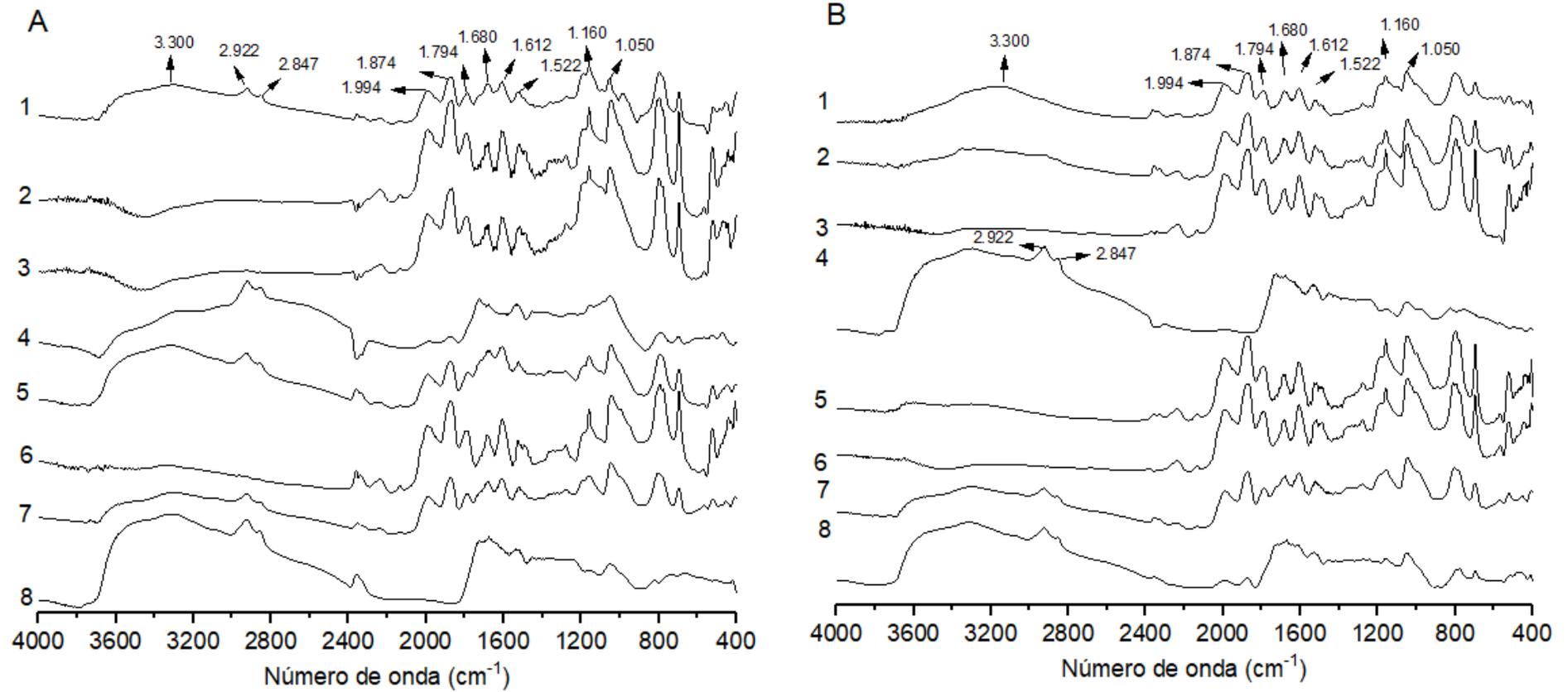


Figura 2. Espectros de amostras de Floresta após tratamento com HF. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) TFSA; (2) Macroagregados; (3) Microagregados; (4) Silte + Argila; (5) Fração particulada de macroagregados; (6) Fração particulada de microagregados; (7) Fração oclusa de macroagregados; (8) Fração oclusa de microagregados.

RESUMO E CONCLUSÕES

O uso de ferramentas espectroscópicas, em especial a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier*, é importante na caracterização de grupos funcionais moleculares da matéria orgânica do solo, o que auxilia na inferência sobre o nível de recalcitrância dos compostos de carbono no mesmo.

No entanto, o uso dessas ferramentas pode ser prejudicado em função dos baixos teores de carbono e elevado conteúdo de óxidos de Ferro em solos tropicais, assim como grande quantidade de sílica na fração mineral. Para auxiliar na remoção desses componentes minerais e concentrar carbono, proporcionalmente, nas amostras, o ácido fluorídrico (HF) pode ser empregado em solução junto às amostras.

No presente trabalho, o tratamento das amostras com HF foi eficiente na remoção de componentes minerais, com expressiva remoção de Fe e aumento proporcional de carbono e nitrogênio. Em amostras mais argilosas houve maior perda de massa, sem, contudo haver perdas preferenciais de compostos de carbono.

Apesar de remover bandas minerais nos espectros de infravermelho, o HF não foi capaz de remover bandas referentes a minerais mais resistentes, como quartzo. Em função desses minerais mais resistentes, as frações particuladas apresentaram maiores valores de massa recuperada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Azuaje, E.I.; Comerford, N.B.; Harris, W.G.; Reeves III, J.B.; Grunwald, S. (2012) Loblolly and slash pine control organic carbon in soil aggregates and carbon mineralization. *Forest Ecology and Management*. 263: 1-8.
- Barbosa, L.C.A. (2007). *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: UFV, 189p.
- Boeni, M.; Bayer, C.; Dieckow, J.; Conceição, P.C.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Salton, J.C.; Macedo, M.C.M. (2014) Organic matter composition in density fractions of Cerrado Ferralsols as revealed by CPMAS ¹³C NMR: Influence of pastureland, cropland and integrated crop-livestock. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 190: 80-86.
- Bronick, C.j.; Lal, R. (2005) Soil structure and management: a review. *Geoderma*, 124: 3 –22.
- Calderón, F.J.; Reves III, J.B.; Collins, H.P.; Paul, E.A. (2011) Chemical Differences in Soil Organic Matter Fractions determined by Diffuse-Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*. 75: 568-579.
- Dalmolin, R.S.D.; Gonçalves, C.N.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kogel-Knabner, I. (2006) Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil. *European Journal of Soil Science*. 57: 644–654.
- Dick, D.P.; Gonçalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kogel-Knabner, I.; Simões, 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*. 124: 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*. 43: 633-640.

- Elliot, E.T. (1986) Aggregate structure and carbon, nitrogen and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*. 50: 627– 633.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2011) Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: CNPS, 230 p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2013) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: CNPS, 353p.
- Fontes, A.G.; Gama-Rodrigues, A.C.; Gama-Rodrigues, E.F.; Sales, M.V.S.; Costa, M.G.; Machado, R.C.R. (2014) Nutrient stocks in litterfall and litter in cocoa agroforests in Brazil. *Plant Soil*. 383:313–335.
- Gama-Rodrigues, E.F.; Gama-Rodrigues, A.C.; Nair, P.K.R. (2011) Soil Carbon Sequestration in Cacao Agroforestry Systems: A Case Study from Bahia, Brazil. *In*: Kumar, B.M.; Nair, P.K.R. (org) Carbon Sequestration Potential of Agroforestry Systems. New York: Springer, p. 85-99.
- Gama-Rodrigues, E.F.; Nair, P.K.R.; 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*. 45: 274-283.
- Gonçalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kogel-Knabner, I. (2003) The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ^{13}C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*. 116: 373-392.
- Haberhauer, G.; Gerzabek, M.H. (1999) Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vibrational Spectroscopy*. 19: 413–417.
- Helfrich, M.; Ludwig, B.; Buurman, P.; Flessa, H. (2006) Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Geoderma*. 136: 331–341.
- Jindaluang, W.; Kheoruenromne, I.; Suddhiprakarn, A.; Singh, B.P.; Singh, B. (2013) Influence of soil texture and mineralogy on organic matter content and composition in physically separated fractions soils of Thailand. *Geoderma*. 195–196: 207–219.

- Lenka, N.K.; Lal, R. (2013) Soil aggregation and greenhouse gas flux after 15 years of wheat straw and fertilizer management in a no-till system. *Soil & Tillage Research*, 126: 78–89.
- Lorenzo, K.; Lal, R. (2014) Soil organic carbon sequestration in agroforestry systems. *Agronomy for Sustainable Development*, 34: 443-454.
- Monroe, P.H.M. (2015) *Estoque de carbono no solo em sistemas agroflorestais de cacau no sul da Bahia, Brasil*. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Campos do Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 83 p.
- Monroe, P.H.M.; Gama-Rodrigues, E.F.; Gama-Rodrigues, A.C.; Marques, J.R.B. (2016) Soil carbon stocks and origin under different cacao agroforestry systems in Southern Bahia, Brazil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 221: 99-108.
- Nair, P.K.R.; Nair, V.D.; Kumar, B.M. (2010) Carbon Sequestration in Agroforestry Systems. In: Nair, P.K.R. (org) *Advances in Agronomy*. San Diego: Elsevier, p. 273-310.
- Parrolo, M.E.; Savini, M.C.; Loewy, R.M. (2017) Characterization of soil organic matter by FT-IR spectroscopy and its relationship with chlorpyrifos sorption. *Journal of Environmental Management*, 196: 316-322.
- Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. (2015) *Introdução à espectroscopia*. São Paulo: Cengage Learning, 733 p.
- 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. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 35: 461-472.
- Sarkhot, D.; Comerford, N.B.; Jokela, E.J.; Reeves III, J.B.; Harris, W.G. (2007) Aggregation and aggregates carbon in a forested southeastern Coastal Plain Spodosol. *Soil Science Society of America Journal*. 71:1779–1787.
- Silva, F.R. (2018) *Energia ultrassônica ótima para dispersão de agregados em solos altamente intemperizados no sul da Bahia, Brasil*. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Campos do Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 68 p.

- Six, J.; Paustian, K. (2004) Aggregate-associated soil organic matter as an ecosystem property and a measurement tool. *Soil Biology & Biochemistry*. 68: A4-A9.
- Schmidt, M.W.I.; Knicker, H.; Hatcher, P.G.; Kogel-Knabner, K. (1997) Improvement of ^{13}C and ^{15}N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. *European Journal of Soil Science*, 48: 319-328.
- Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. (2012) Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Rio de Janeiro: LTC, 490 p.
- Stevenson, F. J. (1994) *Humus chemistry; genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley & Sons, 496p.

ANÁLISE DA QUALIDADE DO CARBONO NA REGIÃO DO
INFRAVERMELHO EM SOLOS DE SISTEMAS AGROFLORESTAIS DE
CACAU NA REGIÃO DO SUL DA BAHIA

RESUMO

A decomposição de resíduos vegetais, junto ao processo natural de formação dos agregados do solo, fazem com que a matéria orgânica seja encontrada em diferentes compartimentos (agregados e frações da matéria orgânica) com diferentes níveis de labilidade, o que influencia na permanência do carbono no solo. Transformações de carbono no solo e identificação de estruturas moleculares podem ser acompanhadas com o uso da espectroscopia na região do infravermelho. Diante disto, o objetivo desse trabalho foi verificar grupos funcionais moleculares na região do infravermelho em diferentes amostras de terra fina seca ao ar, macro e microagregados e frações particuladas e oclusas, em 0-10 e 80-100 cm, em áreas de floresta, pastagem e sistemas agroflorestais no sul da Bahia. As amostras foram pré-tratadas com ácido fluorídrico 10% (V/V) para remoção da fração mineral e concentração de carbono. Os dados de intensidades das bandas na região do infravermelho foram obtidos pelo programa do espectrômetro de infravermelho, através dos quais foram calculados as intensidades relativas e o índice de aromaticidade das principais bandas. Os espectros na região do infravermelho apresentaram o mesmo padrão para os diferentes sistemas. Diferenças marcantes foram observadas apenas entre tipos de amostras. Em geral, a banda que mais contribuiu nas amostras, tanto em 0-10 cm quanto em 80-100 cm foi 1.050 cm^{-1} . (provavelmente de polissacarídeos). A banda 1.612 cm^{-1} (estruturas mais

recalcitrantes) apresentou maior contribuição nas amostras maiores que 53 μm , com maiores valores do índice de aromaticidade. Já a banda 2.922 cm^{-1} (componentes mais lábeis) apresentou maior contribuição nas amostras menores que 53 μm , com menores valores do índice de aromaticidade. As amostras mais grosseiras foram semelhantes entre si e apresentaram estruturas semelhantes à lignina preservada seletivamente, enquanto as amostras mais finas apresentaram componentes alifáticos preservados a moléculas mais recalcitrantes.

Palavras-Chave: Agregados, DRIFT, Estoque de Carbono, Fração Particulada, Fração Oclusa.

ANALYSIS OF CARBON QUALITY IN THE REGION OF THE INFRARED IN SOILS OF COCOA AGROFORESTRY SYSTEMS IN THE SOUTH REGION OF BAHIA

ABSTRACT

The decomposition of vegetal residues, together with the natural process of formation of the soil aggregates, causes organic matter to be found in different compartments (aggregates and fractions of organic matter) with different levels of lability, which influences the permanence of carbon in the soil. Transformations of carbon in the soil and identification of molecular structures can be accompanied by the use of infrared spectroscopy. The objective of this work was to verify molecular functional groups in the infrared region in different samples of fine dry earth in the air, macro and microaggregates and particulate and occluded fractions, in 0-10 and 80-100 μm , in forest areas, pasture and agroforestry systems in the south of Bahia. The samples were pretreated with 10% hydrofluoric acid (V/V) to remove the mineral fraction and carbon concentration. The intensity data of the bands in the infrared region were

obtained by the infrared spectrometer program, through which the relative intensities and the aromaticity index of the main bands were calculated. The spectra in the infrared region presented the same pattern for the different systems. Significant differences were observed only between sample types. In general, the band that contributed the most in the samples, in both 0-10 μm and in 80-100 μm was 1050 cm^{-1} (probably of polysaccharides). The 1612 cm^{-1} band (more recalcitrant structures) presented greater contribution in samples larger than $53\text{ }\mu\text{m}$, with higher values of aromaticity index. On the other hand, the band 2922 cm^{-1} (more labile components) presented greater contribution in the samples smaller than $53\text{ }\mu\text{m}$, with lower values of the aromaticity index. The coarser samples were similar to each other and showed structures similar to selectively preserved lignin, while the finer samples presented preserved aliphatic components to the most recalcitrant molecules.

Keywords: Aggregates, DRIFT, Carbon Stock, Particulate Fraction, Occlusal Fraction.

INTRODUÇÃO

Os sistemas agroflorestais são uma alternativa sustentável às emissões de CO₂, uma vez que esses sistemas, baseados em plantas perenes e lenhosas, possuem elevada capacidade de armazenar CO₂ atmosférico tanto em sua biomassa quanto nos solos. (Kumar e Nair, 2011). No sul da Bahia, Brasil, sistemas agroflorestais (SAFs) tradicionais são formados pela inserção de cacau em floresta raleada, denominados “cabruca”. Nesses sistemas tradicionais, a vegetação de menor porte é removida para fornecer maior entrada de luz. Outras combinações de SAFs são cultivadas nessa região, como os de cacau e leguminosas eritrina (*Erythrina glauca*) e gliricídia (*Gliricidia sepium*), as quais vêm sendo substituídas por seringueira (*Hevea brasiliensis*).

As diferentes combinações vegetais podem promover contínua deposição de resíduos e em diferentes quantidades. Fontes et al. (2014), estudando a deposição de serapilheira em diferentes SAFs no sul da Bahia, quantificaram 12.458 e 9.137 kg.ha⁻¹ de serapilheira em SAFs de cabruca e cacau+eritrina, respectivamente. Enquanto que Chen et al. (2012) quantificaram 2.712 kg.ha⁻¹ de serapilheira em SAF de cacau+seringueira.

A grande quantidade de resíduos vegetais depositados pelo sistema cabruca pode representar a entrada de elevados conteúdos de carbono no solo, devido aos teores de carbono em sua composição, que podem chegar a 423 g.kg⁻¹ contra 403 g.kg⁻¹ do SAF cacau+eritrina. (Fontes et al., 2014). Apesar de sua diferença tanto nos teores de carbono, quanto na qualidade dos resíduos (teores de lignina), os estoques de carbono nesses sistemas, em 1 m de profundidade, podem ser semelhantes, próximos a 200 Mg.ha⁻¹. Mesmo quando avaliados apenas em superfície (0-10 cm) ou em profundidade (80-100 cm). (Fontes et al., 2014; Monroe et al., 2016).

Mas, quando avaliados os estoques de carbono nas classes de agregados, Gama-Rodrigues et al. (2010) encontraram diferenças em função da cobertura vegetal e profundidades, até 60 cm. O sistema cabruca apresentou maior estoque em macroagregados, 0-10 cm, enquanto

cacau+eritrina apresentou maior estoque em macroagregados, 30-60 cm. Os microagregados apresentaram diferenças apenas em 10-30 cm na ordem: cabruca>cacau+eritrina>floresta.

Vale ressaltar que o carbono verdadeiramente protegido é o que se encontra no interior dos microagregados do solo, devido à eficiente interação entre os minerais da fração argila, promovendo uma barreira física contra mineralização. (Six et al., 2004). Porém, em sistemas conservacionistas, sem revolvimento do solo e maior tempo de ciclagem dos macroagregados, como os sistemas agroflorestais de cacau, também pode ocorrer elevada preservação de carbono nos agregados maiores, cerca de 70%. (Gama-Rodrigues et al., 2010). Além disso, apesar dos menores estoques de carbono em profundidade (Gama-Rodrigues et al., 2010; Monroe et al., 2016), esse é considerado mais estável devido a fatores que inibem uma eficiente mineralização pelos microrganismos, entre os quais: escassez de oxigênio, além da baixa degradabilidade dos substratos orgânicos ricos em compostos recalcitrantes (Bernal et al., 2016).

O estudo da contribuição dos sistemas agroflorestais para entrada e estoque de carbono orgânico no solo não deve se restringir apenas à sua quantidade, sendo relevante o estudo da qualidade deste C acumulado no solo. Do ponto de vista da composição química, a fração mais recalcitrante da matéria orgânica do solo, apresenta maior resistência à decomposição e pode residir no solo por muitos anos. (Dick et al., 2008). E, sua recalcitrância pode ser inferida pela estrutura molecular dos compostos orgânicos, que ocorre em função das forças de ligação entre os átomos que são maiores em ligações triplas e duplas, sucessivamente. (Barbosa, 2007).

Atualmente, diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de se identificar grupos funcionais da matéria orgânica do solo a partir de espectros na região do infravermelho. No entanto, apresentam algumas limitações, como: ampla utilização de amostras de solo secas ao ar e peneiradas (Terra fina seca ao ar-TFSA) e utilização de amostras extraídas de camadas superficiais, onde a concentração de carbono é maior, ignorando parte do estoque de carbono mais estável em profundidade. (Gerzabek et al., 2006; Dick et al., 2008; Calderón et al., 2011).

Poucos estudos em diferentes amostras, e em profundidade, levantam o questionamento de quais seriam os grupos funcionais presentes nas frações da matéria orgânica, durante o processo de decomposição e formação dos agregados do solo, e se a composição química desses compartimentos varia em camadas mais profundas. Dessa forma, nossa hipótese é que a matéria orgânica oclusa nos agregados, ou associada aos minerais, apresenta maior nível de transformação, assim como a matéria orgânica em profundidade em relação à superficial.

Nesse sentido, a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy-DRIFT*) é uma ferramenta que possibilita a identificação das estruturas moleculares, a fim de se estimar o grau de transformação da matéria orgânica. Essa técnica baseia-se nas propriedades vibratórias de estiramento e dobramento das ligações das moléculas, que ocorre quando as moléculas absorvem frequências de radiação no infravermelho. Cada tipo de ligação tem sua própria frequência dando origem a diferentes espectros de infravermelho. (Pavia et al., 2015).

A partir da intensidade corrigida das bandas pode-se calcular a contribuição de cada banda em relação ao espectro total (Intensidade Relativa – IR). (Gerzabek et al., 2006). Assim, pode-se verificar qual banda e, conseqüentemente, qual grupo funcional que mais contribui na composição química da matéria orgânica em cada amostra e se essa amostra possui mais ou menos constituintes orgânicos lábeis ou recalcitrantes. Outra forma de se verificar o nível de recalcitrância da matéria orgânica nas amostras de solo é através do Índice de Aromaticidade (IA), que é a razão entre a intensidade de absorção de grupamentos mais aromáticos, com uma absorção em torno de 1.640 cm^{-1} , e mais alifáticos, em torno de 2.920 cm^{-1} , quanto maior a absorção em 1.640 cm^{-1} , maior o valor de IA. (Dick et al., 2008).

Com isso, o presente trabalho tem como objetivo identificar bandas associadas aos grupos funcionais moleculares na região do IV em diferentes amostras de terra fina seca ao ar (TFSA), macro e microagregados e frações particuladas e oclusas, em 0-10 e 80-100 cm, em áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais na região do sul da Bahia.

MATERIAL E MÉTODOS

Local de Estudo

As amostras de solo foram coletadas na Fazenda Porto Seguro, município de Uruçuca (14°35'34"S 39°17'02"W), Sul da Bahia. De acordo com a classificação de Koppen, o clima foi classificado como Af, caracterizado por uma precipitação anual de 1.500 mm e temperatura média anual de 26 °C. (Fontes et al., 2014). O solo da região foi classificado como Latossolo Amarelo. (Embrapa, 2013). Em análise realizada em solo proveniente da área de Floresta, esses solos apresentaram a caulinita como principal filossilicato, e entre os óxidos goethita foi o mais representativo. (Silva, 2018). A distribuição das frações granulométricas do solo foi determinada pelo método da pipeta (Embrapa, 2011) e pode ser verificada na tabela 1.

Tabela 1. Frações granulométricas do solo em Pastagem, Floresta natural e diferentes Sistemas Agroflorestais de cacau no sul da Bahia.

Fração (%)	1	2	3	4	5	6	7
0-10 cm							
Areia	38	27	39	21	29	53	61
Silte	17	13	8	13	9	11	8
Argila	45	60	53	66	62	36	31
80-100 cm							
Areia	26	17	22	23	23	31	34
Silte	13	9	11	12	12	9	9
Argila	61	74	67	65	65	60	57

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linhas cacau e seringueira; (7) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linhas do cacau e seringueira.

A Fazenda Porto Seguro compreende uma área de 1.100 ha, na qual, cerca de 300 ha é de plantação de Cacau (*Theobroma cacao* L.) e Seringueira (*Hevea brasiliensis* L.), além de 800 ha com Floresta. Sete sistemas de uso foram selecionados para esse estudo:

Sistema 1: pastagem não fertilizada (30 anos);

Sistema 2: floresta nativa secundária;

Sistema 3: sistema agroflorestal de cacau em floresta raleada, conhecido como “Cabruca”, com espaçamento de 4 m x 2 m com uma densidade de 1.250 plantas por hectare (35 anos);

Sistema 4: sistema agroflorestal de cacau e eritrina (*Erythrina glauca*), com espaçamento do cacau de 3 m x 3 m e eritrina de 25 m x 25 m, com uma densidade de 1.111 e 16 plantas por hectare, respectivamente (35 anos);

Sistema 5: sistema agroflorestal de cacau e seringueira, com espaçamento do cacau (20 anos) de 2,5 m x 2,5 m e seringueira (40 anos) de 5 m x 5 m;

Sistema 6: sistema agroflorestal de cacau (4 anos), em substituição a pastagem, estabelecido com linhas duplas de seringueira (17 m x 3 m x 2,5 m) com 400 plantas por hectare, alternadas com 5 linhas de cacau (3 m x 3 m) com 833 plantas por hectare e, uma linha de gliricídia (*Gliricidia sepium*), entre as linhas de cacau. As amostras dessa área foram divididas em Sistema 6a (linha do cacau) e Sistema 6b (linha da seringueira);

Sistema 7: sistema agroflorestal de cacau (4 anos), em substituição a floresta natural, estabelecido com linhas duplas de seringueira (15 m x 3 m x 2,5 m) com 400 plantas por hectare, alternadas com 4 linhas de cacau (3 m x 3 m) com 784 plantas por hectare e, uma linha de gliricídia (*Gliricidia sepium*), entre as linhas de cacau. As amostras dessa área foram divididas em Sistema 7a (linha do cacau) e Sistema 7b (linha da seringueira).

De acordo com Monroe et al. (2016), os sistemas agroflorestais não receberam adubação de 1990 a 2002. Todos os sistemas agroflorestais foram fertilizados a cada três anos, a partir de 2003, com as formulações (N-P-K) 18-18-18 e 16-24-16 (220-270 g planta⁻¹ ano⁻¹). Nos sistemas 3, 4 e 5 foi realizado plantio de banana, onde não havia sombreamento. Nos sistemas 6 e 7, foi realizado plantio de banana e gliricídia nos primeiros três anos, entre as linhas de cacau e seringueira. Cacau, banana e gliricídia foram podados anualmente e o material vegetal foi deixado sobre o solo, em todos os sistemas. A seringueira foi podada anualmente no início do crescimento, e depois, a cada dois anos.

Coleta de Solos

Quatro áreas (30 m x 30 m) foram definidas no centro de cada sistema de uso, uniformes em termos de homogeneidade do solo, declividade e histórico de uso, densidade e idade do plantio e, separadas entre si por, pelo menos, 100 m. Quatro trincheiras (1 x 1 x 1,5 m) foram abertas nas seguintes profundidades: 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-100 cm. Nos sistemas 6 e 7 foram abertas quatro trincheiras na linha do cacau (a) e outras quatro trincheiras na linha das seringueiras (b). As amostras foram secas ao ar e passadas em peneira de 2 mm. No presente trabalho foram utilizadas amostras compostas, apenas nas profundidades 0-10 e 80-100 cm, com intuito de se avaliar a influência da profundidade no tratamento das amostras.

Separação das Classes de Agregados

Para separação das classes de agregados do solo, foram pesados 100 g de solo, os quais foram submersos em um Becker de 500 ml com água destilada. Após cinco minutos, as amostras foram passadas por uma peneira de 250 μm em movimentos repetitivos de cima para baixo em aproximadamente 3 cm, 50 vezes, durante quatro minutos. Toda a fração restante retida na peneira de 250 μm foi coletada em recipientes. A fração remanescente (<250 μm) foi passada em outra peneira de 53 μm e o mesmo procedimento da fração anterior foi repetido. Três classes de agregados foram obtidas pelo fracionamento: macroagregados (2000-250 μm), microagregados (250-53 μm) e fração silte+argila (<53 μm). Todas as frações foram secas em estufa de ar forçado a 60 °C, durante 72 horas. (Elliot, 1986; Gama-Rodrigues et al., 2010; Monroe, 2015).

Sonificação dos Agregados

Para obtenção das frações da matéria orgânica presentes nos macro e microagregados obtidos anteriormente, utilizou-se o método da sonificação. O procedimento consiste em pesar 5 g da fração de diâmetro maior (2000-250 μm) ou 3 g da fração de diâmetro menor (250-53 μm). As amostras foram sonificadas com 100 ml de água destilada, utilizando Sonificador modelo 500 (Fisher Scientific, Hampton, New Hampshire), com energia aplicada (EA) de 104 J/ml, durante 10 minutos. Durante a sonificação, a sonda foi inserida em profundidade de 10 mm e a temperatura mantida abaixo de 35 °C, com o uso de bolsas de gelo. (detalhes em Monroe, 2015). As amostras sonificadas passaram pelas mesmas peneiras em que foram obtidas as classes de agregados, dessa forma, o material que passa pela peneira é chamado fração oclusa e o material retido na peneira é chamado de fração particulada. (Sarkhot et al., 2007).

Procedimentos analíticos

Antes de serem analisadas, as amostras foram submetidas ao tratamento com ácido fluorídrico (HF) a 10% (V/V) para dissolução da fração mineral e aumentar a concentração de carbono.

Para tratamento das amostras, foram utilizados, em tubos tipo "Falcon", 10 g das amostras de TFSA, macro e microagregados com 30 ml de HF (10%) (Gonçalves et al, 2003; Dick et al., 2008); 1 g da fração silte+argila com 40 ml de HF (10%); 0,5 g para fração particulada com 20 ml de HF (10%) e 0,3 g para fração oclusa, com 20 ml de HF (10%) (Boeni et al., 2014). As amostras foram agitadas a 80 rpm em mesa agitadora pendular (Tecnal, TE 240), centrifugadas a 3.000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante descartado. Ao final, estas amostras foram lavadas com água deionizada para retirar o excesso de HF e para obtenção do pH do sobrenadante na última lavagem de 4,0.

Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Refletância Difusa

As análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* foram conduzidas por Refletância Difusa usando espectrômetro Shimadzu. (DRS-8000A). Essa técnica evita erros na preparação de pastilhas de KBr, reduz a interferência de bandas de água, além disso, o raio de IV interage com as partículas produzindo espectros mais definidos e de melhor qualidade. (Haberhauer e Gerzabek, 1999; Azuaje et al., 2016). Cada tipo de amostra: TFSA, macroagregados, microagregados, silte+argila, frações particuladas e oclusas, foi misturado e moído com brometo de potássio (KBr), após ser seco em estufa a 60 °C, e a leitura foi realizada com auxílio de acessório de refletância difusa, empregando 40 *scans* e resolução de 4 cm⁻¹, no intervalo espectral de 4.000 a 400 cm⁻¹. Os espectros e os dados de intensidades das bandas foram obtidos pelo programa Shimadzu IR Solution 1.6, após ajustar a linha de base geral do espectro em três pontos: 4.000, 2.000 e 400 cm⁻¹. A atribuição das bandas de absorção foi realizada conforme Barbosa (2007), a qual foi resumida na tabela 2.

Tabela 2. Bandas relacionadas aos compostos de carbono, encontradas nos espectros.

Faixa de absorção (cm ⁻¹) ¹	Absorção observada (cm ⁻¹)	Atribuições ¹
3.080 - 2.975	2.922	CH ₂
3.080 - 2.975	2.847	CH ₂
1.725 - 1.700	1.720	C=O
1.680 - 1.630	1.680	C=O
1.680 - 1.620	1.612	C=C
1.640 - 1.550	1.540	N-H
1.600, 1.500, 1.450	1.522	C=C
1.350 - 1.200	1.250	OH
1.300 - 1.000	1.160	C-O
1.300 - 1.000	1.050	C-O

¹Adaptado de Barbosa (2007).

Para verificar a contribuição de cada banda em relação às demais se calculou as intensidades relativas (IR). As intensidades relativas das principais bandas de absorção foram calculadas dividindo-se a intensidade corrigida de uma dada banda pela soma das intensidades de todas as bandas e multiplicando por 100. (Gerzabek et al., 2006). O nível de aromaticidade das moléculas foi verificado através do índice de aromaticidade (IA), calculado conforme Dick et al. (2008) pela expressão $I_{C=C}/I_{C-H}$, em que $I_{C=C}$ é a intensidade de absorção em torno de 1.640 cm^{-1} e I_{C-H} é a intensidade de absorção em torno de 2.920 cm^{-1} .

RESULTADOS

Os espectros de IV apresentaram diferenças marcantes entre tipos de amostras, com maiores valores de IR de bandas referentes a componentes alifáticos em amostras menores que $53\text{ }\mu\text{m}$, com o mesmo padrão de espectros entre sistemas. Essas bandas apresentaram valores muito baixos de IR nas amostras maiores que $53\text{ }\mu\text{m}$, o que inviabilizou a diferenciação entre sistemas.

Bandas presentes nas amostras de TFSA relacionadas à matéria orgânica

Nos espectros das amostras de TFSA (Figura 1), em $0-10\text{ cm}$, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} , referentes a componentes alifáticos, estiveram presentes em quase todos os sistemas, com IRs médias de 6,6 e 1,9%. As bandas 1.680 , 1.612 e 1.522 cm^{-1} também foram identificadas em quase todos os sistemas, com IRs médias de 12,7, 19 e 5,5%, respectivamente. Já as bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} foram observadas em todos os sistemas, com IR média de 19,2 e 35,2%, respectivamente. As bandas com maior valor de IR foram: $1.050 > 1.160 > 1.612 > 1.680 > 2.922 > 1.522 > 2.847\text{ cm}^{-1}$.

Na profundidade de 80-100 cm as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} apresentaram valores de IR irrelevantes. Já as bandas 1.680 e 1.612 cm^{-1} apresentaram médias de IR maiores (16,2 e 24,9%). A banda 1.522 cm^{-1} foi identificada com baixos valores de IR (menores que 2,7%). Assim como em 0-10 cm, as bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} foram observadas em todos os sistemas, com IR média de 21,1 e 33,6%, respectivamente. A sequência dos valores de IR foi: 1.050>1.612>1.160>1.680>1.522>2.847>2.922 cm^{-1} , esta última banda apresentou IR bem reduzida. (Tabela 3).

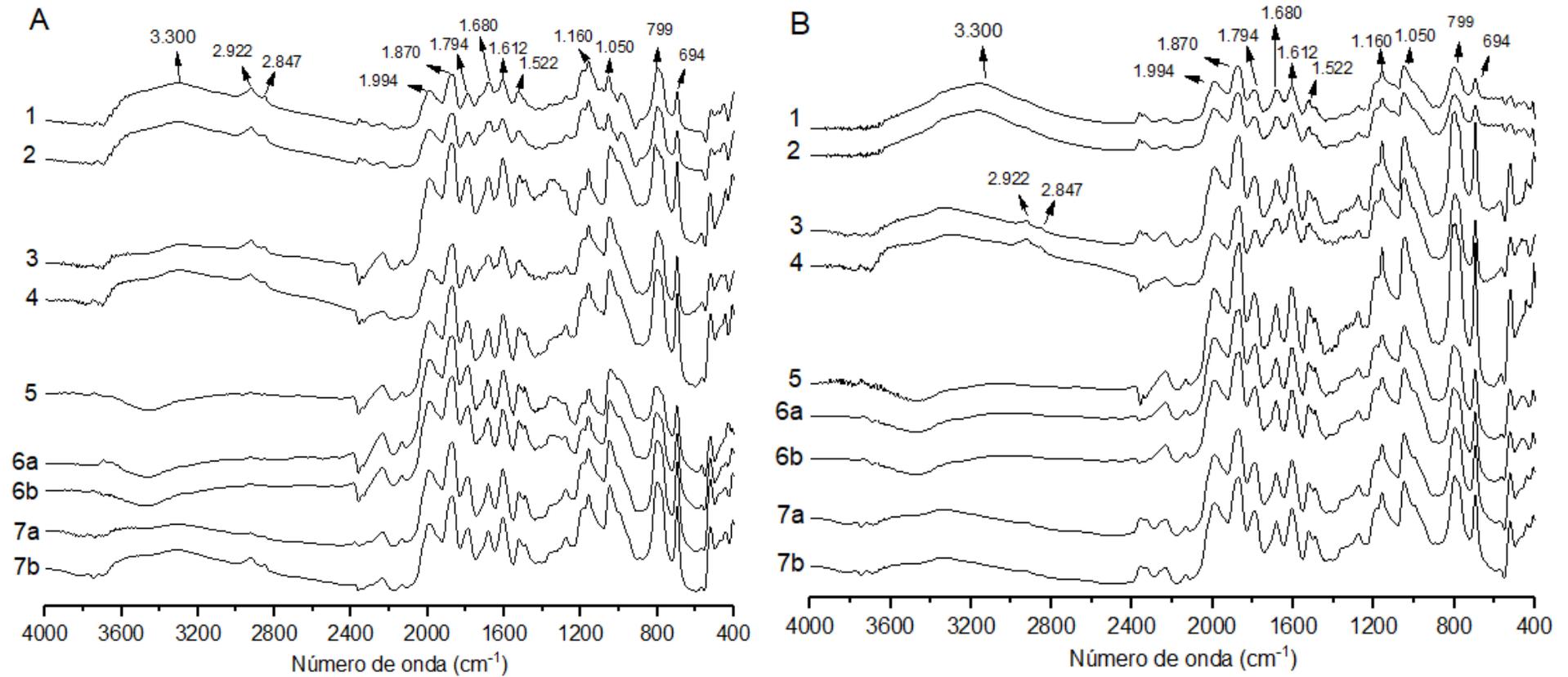


Figura 1. Espectros de amostras de TFSA de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

Tabela 3. Intensidade Relativa média (IR%) das principais bandas observadas nos espectros das amostras de Pastagem, Floresta e Sistemas Agroflorestais no Sul da Bahia.

0-10 cm							
	IR ₂₉₂₂ (%)	IR ₂₈₄₇ (%)	IR ₁₆₈₀ (%)	IR ₁₆₁₂ (%)	IR ₁₅₂₂ (%)	IR ₁₁₆₀ (%)	IR ₁₀₅₀ (%)
TFSA	6,6±4,6	1,9±1,8	12,7±6,3	19,0±9,3	5,5±3,5	19,2±6,3	35,2±8,5
Macroagregados	3,2±2,6	0,7±0,6	11,0±5,6	25,5±5,7	8,4±3,1	18,0±4,3	33,2±6,2
Microagregados	2,2±1,8	0,6±0,5	10,8±5,0	24,7±9,3	6,9±3,2	19,7±2,9	35,1±8,8
Silte+Argila	31,4±5,4	7,8±1,9	0,7±0,7	0,0±0,0	1,1±0,9	8,3±2,1	35,6±2,3
Fração Particulada dos Macroagregados	4,5±3,2	1,1±0,8	11,7±6,0	23,2±9,5	2,9±3,1	15,6±4,8	30,0±9,0
Fração Particulada dos Microagregados	0,9±1,1	0,1±0,01	14,8±5,0	28,5±6,3	4,4±3,4	19,3±7,1	32,0±5,0
Fração Oclusa dos Macroagregados	20,2±5,6	4,6±1,6	0,00±0,0	3,8±4,5	11,3±2,5	15,1±2,7	46,6±7,4
Fração Oclusa dos Microagregados	38,0±10,7	8,8±3,4	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	7,2±4,7	27,7±10,32
80-100 cm							
TFSA	0,56±0,06	0,95±1,7	16,2±5,4	24,9±8,3	2,7±2,7	21,1±6,1	33,6±6,6
Macroagregados	1,8±1,4	0,3±0,2	10,5±6,6	29,5±5,4	3,6±4,6	17,7±2,8	29,6±4,7
Microagregados	1,8±1,5	0,3±0,03	10,5±5,6	27,0±7,3	7,7±4,8	23,7±3,9	31,0±3,2
Silte+Argila	33,5±4,2	6,2±3,1	0,00±0,0	0,00±0,0	5,2±5,7	6,6±11,4	33,0±4,2
Fração Particulada dos Macroagregados	0,5±1,0	0,2±0,4	8,5±6,5	33,1±8,6	1,1±2,2	14,0±4,2	31,6±8,9
Fração Particulada dos Microagregados	0,0±0,0	0,0±0,0	15,4±5,8	30,8±8,1	3,3±3,4	15,6±3,2	34,9±10,9
Fração Oclusa dos Macroagregados	7,2±5,1	0,5±0,3	5,0±4,3	22,9±6,9	8,1±1,8	15,2±2,4	29,1±4,3
Fração Oclusa dos Microagregados	23,8±11,1	3,0±1,8	11,2±2,4	2,2±0,05	0,0±0,0	2,1±3,1	32,4±15,1

Bandas presentes nas amostras das classes de agregados e fração silte+argila relacionadas à matéria orgânica

Assim como nas amostras de TFSA, nos espectros das amostras de macroagregados (Figura 2), em 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} estiveram presentes na maioria dos sistemas, com IRs médias baixas (3,2 e 0,7%). As bandas 1.680, 1.612 e 1.522 foram identificadas em quase todos os sistemas, com médias de IR de 11, 25,5 e 8,4%, respectivamente. Também como em TFSA, as bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} foram observadas em todos os sistemas, com IR média de 18 e 33,2%. Os maiores valores de IR foram: 1.050>1.612>1.160>1.680>1.522>2.922>2.847 cm^{-1} .

Na profundidade de 80-100 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} novamente estiveram presentes na maior parte dos sistemas e com médias de IR baixas (1,8 e 0,3%). A banda 1.680 cm^{-1} esteve presente na maior parte dos sistemas com IR média de 10,5%. A banda 1.522 cm^{-1} esteve presente apenas nos sistemas 4 e 7b com IR média de 3,6%. Assim como nas amostras anteriores, as bandas 1.612, 1.160 e 1.050 cm^{-1} estiveram presentes em todos os sistemas com IR médias de 29,5; 17,7 e 29,6%, respectivamente. Nessa profundidade as bandas com maior valor de IR foram: 1.050>1.612>1.160>1.680>1.522>2.922>2.847 cm^{-1} .

Nos espectros das amostras de microagregados (Figura 3), em 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} estiveram presentes na maior parte dos sistemas, porém com valores de IR baixos. As bandas 1.680, 1.612 e 1.522 cm^{-1} também estiveram presentes em quase todos os sistemas e com valores de IR média de 10,8, 24,7 e 6,9%. Novamente, as bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} foram observadas em todos os sistemas, com IR média de 19,7 e 35,1%. Nessa profundidade as bandas com maior valor de IR foram: 1.050>1.612>1.160>1.680>1.522>2.922>2.847 cm^{-1} .

Na profundidade de 80-100 cm, as bandas 2.922, 2.847 e 1.680 cm^{-1} foram observadas em apenas alguns sistemas e com IR médias baixas (1,8; 0,3 e 10,5%). A banda 1.522 cm^{-1} também foi identificada com baixos valores de IR média (7,7%). As bandas 1.612, 1.160 e 1.050 cm^{-1} estiveram presentes em todos os sistemas com IR médias de 27; 23,7 e 31%, respectivamente. A

sequência dos valores de IR foi: 1.050>1.612>1.160>1.680>1.522>2.922>2.847 cm^{-1} .

Diferente das demais amostras, nos espectros das amostras de silte+argila (Figura 4), em 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram observadas nos espectros de todos os sistemas, com média de IR de 31,4 e 7,8%. As bandas 1.680, 1.612 e 1.522 cm^{-1} estiveram presentes apenas em alguns sistemas e com IR irrelevante ou ausente. As bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} foram observadas em todos os sistemas, com IR média de 8,3 e 35,6%. Assim como em 0-10 cm, na profundidade de 80-100 cm as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} também estiveram presentes em todos os sistemas, com IR média de 33,5 e 6,2%. Já as bandas 1.680 e 1.612 cm^{-1} , nessa profundidade, estiveram ausentes em todos os sistemas. As bandas 1.522 e 1.160 cm^{-1} foram identificadas em poucos sistemas com valores de IR baixos (5,2 e 6,6%). Assim como nas demais amostras, 1.050 cm^{-1} esteve presente em todos os sistemas com IR média de 33%.

Em silte+argila também foram identificadas bandas não observadas nas amostras anteriores, porém com pouca relevância, como 1.720, 1.540 e 1.250 cm^{-1} , com médias de IR de 7,2; 0,0 e 5,4%, em 0-10 cm e 3,2; 0,8 e 11,5%, em 80-100 cm. Assim, a ordem de contribuição das bandas na fração silte+argila foi: 1.050>2.922>1.160>2.847>1.720>1.250>1.522>1.680 cm^{-1} , em 0-10 cm e 2.922>1.050>1.250>1.160>2.847>1.522>1.720>1.540 em 80-100 cm^{-1} .

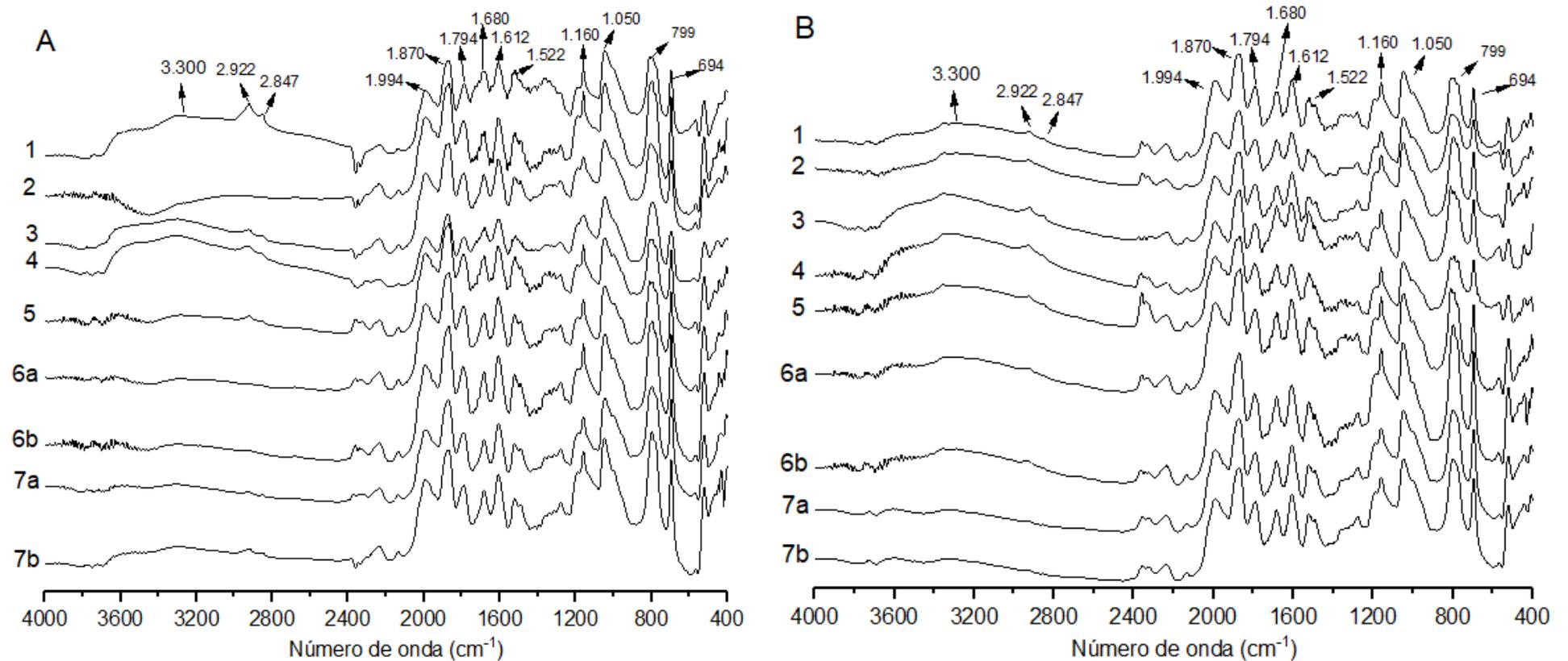


Figura 2. Espectros de amostras de Macroagregados de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

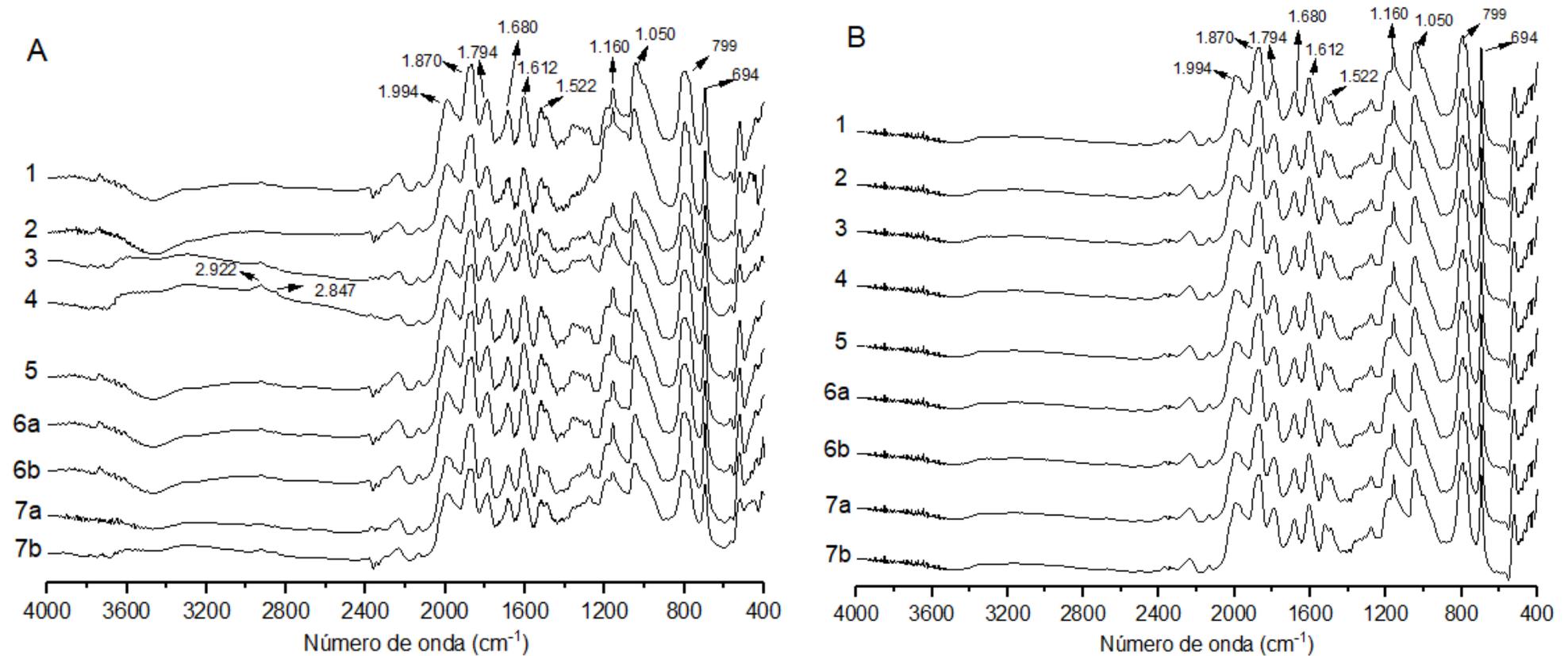


Figura 3. Espectros de amostras de Microagregados de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

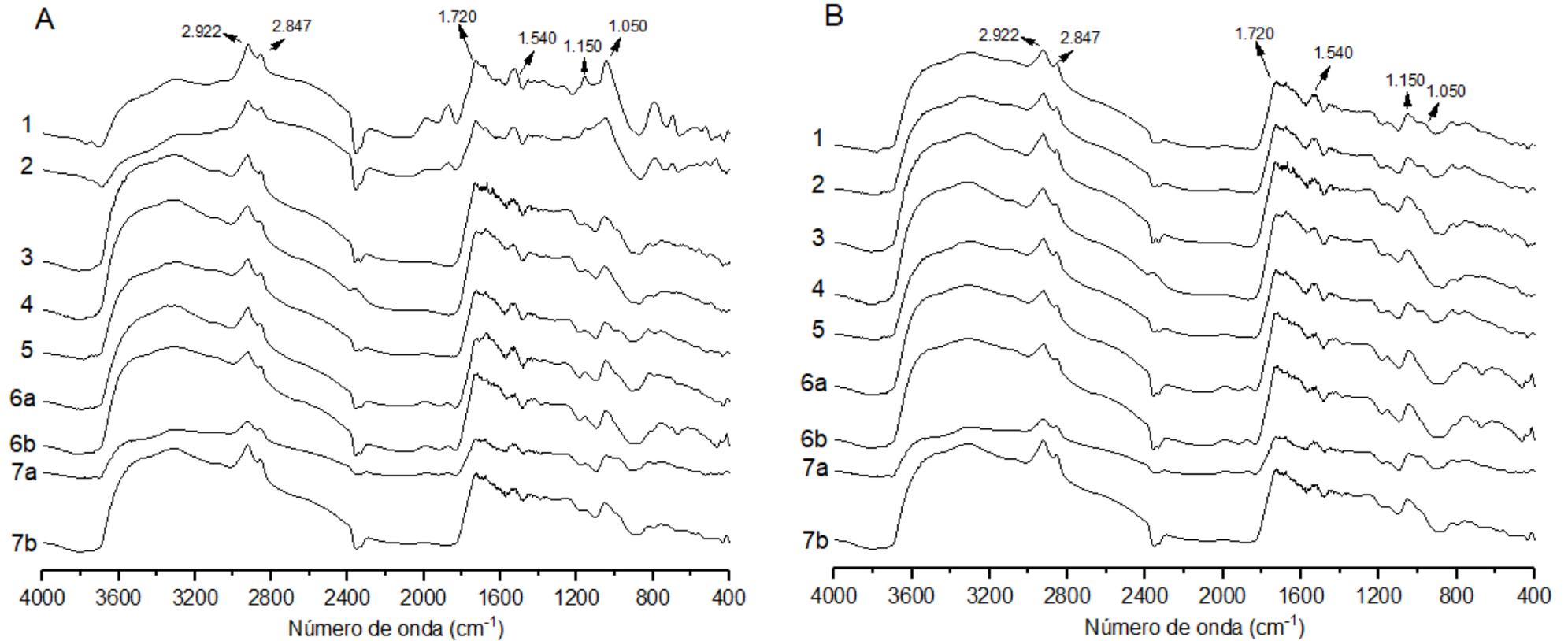


Figura 4. Espectros de amostras de Silte+Argila de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

Bandas presentes nas amostras de frações particuladas e oclusas dos agregados relacionadas à matéria orgânica

Assim como em TFSA, macro e microagregados, nos espectros das amostras da fração particulada de macroagregados (Figura 5), em 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram observadas na maioria dos sistemas, porém com valores de IR baixos (4,5 e 1,1%). As bandas 1.680 e 1.612 cm^{-1} também foram observadas na maioria dos sistemas, com médias de IR de 11,7 e 23,2%. A banda 1.522 cm^{-1} foi identificada apenas em 4, 6a e 6b, no entanto, com valores de IR muito baixos, média de 2,9%. As bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} apresentaram comportamento semelhante às demais amostras, presentes na maior parte dos sistemas, as IRs médias foram de 15,6 e 30%. A ordem de contribuição das bandas foi: 1.050>1.612>1.160>1.680>2.922>1.522>2.847 cm^{-1} .

Na profundidade de 80-100 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram irrelevantes, praticamente ausentes e com valores de IR baixos (0,5 e 0,2%). A banda 1.680 cm^{-1} apresentou IR média maior (8,5%), assim com a banda 1.522 cm^{-1} (1,1%). As bandas 1.612, 1.160 e 1.050 cm^{-1} apresentaram comportamento semelhante entre si, presente na maioria dos sistemas, com IR médias de 33,1; 14 e 31,6%, respectivamente. Nessa profundidade, a ordem de contribuição das bandas foi: 1.612>1.050>1.160>1.680>1.522>2.922>2.847 cm^{-1} .

Nos espectros das amostras da fração particulada de microagregados (Figura 6), em 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram irrelevantes (0,9 e 0,1%). A banda 1.680 cm^{-1} apresentou IR média de 14,8%. Já a banda 1.522 cm^{-1} apresentou IR média baixa (4,4%). Assim como as demais amostras e profundidades, novamente, as bandas 1.612, 1.160 e 1.050 cm^{-1} estiveram presentes em todos os sistemas com IR médias de: 28,5; 19,3 e 32%. A ordem de contribuição das bandas foi: 1.050>1.612>1.160>1.680>1.522>2.922>2.847 cm^{-1} .

Na profundidade de 80-100 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} estiveram ausentes em todos os sistemas. As bandas 1.680 e 1.612 cm^{-1} foram observadas na maioria dos sistemas, com média das IRs de 15,4 e 30,8%. A

presença da banda 1.522 cm^{-1} foi pouco expressiva (3,3%). As bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} estiveram presentes em todos os sistemas, com IR médias de 15,6 e 34,9%. A ordem de contribuição das bandas foi: $1.050 > 1.612 > 1.160 > 1.680 > 1.522\text{ cm}^{-1}$.

Assim como na fração silte+argila, na fração oclusa de macroagregados (Figura 7), 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram identificados em todos os sistemas e IR média de 20,2 e 4,6%, respectivamente. E, também como na fração silte+argila, a banda 1.680 cm^{-1} foi ausente em todos os sistemas. A banda 1.612 cm^{-1} esteve presente, porém com valor de IR baixo (3,8%). A banda 1.522 cm^{-1} foi identificada apenas no sistema 5, com IR de 11,3%. As bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} foram identificadas em todos os sistemas, com IR média de 15,1 e 46,6%. Assim como em silte+argila, foram identificadas as bandas 1.720 e 1.250 cm^{-1} , com IR médias de 5 e 3,3%. A ordem de contribuição das bandas foi: $1.050 > 2.922 > 1.160 > 1.720 > 2.847 > 1.612 > 1.250 > 1.522\text{ cm}^{-1}$.

Em 80-100 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} estiveram presentes na maioria dos sistemas, com média de IR de 7,2 e 0,5%. A banda 1.680 cm^{-1} foi identificada com IR média de 5%. Já a banda 1.612 cm^{-1} esteve presente na maioria dos sistemas, e IR média de 22,9%. A banda 1.522 cm^{-1} esteve presente apenas no sistema 6a com IR de 8,1%. As bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} estiveram presentes em todos os sistemas, com IR média de 15,2 e 29,1%. Assim como 0-10 cm, foram identificadas as bandas 1.720 e 1.250 cm^{-1} , com IR médias de 14,3 e 4,8%, respectivamente, com a seguinte sequência de contribuição das bandas: $1.050 > 1.612 > 1.160 > 1.720 > 2.922 > 1.680 > 1.250 > 1.522 > 2.847\text{ cm}^{-1}$.

Nos espectros das amostras da fração oclusa de microagregados (Figura 8), 0-10 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram identificadas na maioria dos sistemas, exceção do sistema 6b (2.922 cm^{-1}) e 4 e 6b (2.847 cm^{-1}), com média de IR de 38 e 8,8%. As bandas 1.680 , 1.612 e 1.522 cm^{-1} estiveram ausentes em todos os sistemas. As bandas 1.250 , 1.160 e 1.050 cm^{-1} estiveram presentes na maioria dos sistemas com exceção dos sistemas 6b (1.250 cm^{-1}), 6a e 6b (1.160 cm^{-1}), 6b (1.050 cm^{-1}), e apresentaram IR média de 5,2; 7,2 e 27,7%. A banda 1.720 cm^{-1} foi identificada apenas em 6a, com IR

de 18,5%. A ordem de contribuição das bandas foi: $2.922 > 1.050 > 2.847 > 1.160 > 1.250 > 1.720 \text{ cm}^{-1}$.

Já nos espectros dessas amostras em 80-100 cm, as bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foram identificadas na maioria dos sistemas, exceção do sistema 1 e 5, com IR média de 23,8 e 3%, respectivamente. As bandas 1.680 e 1.612 cm^{-1} estiveram presentes apenas em 7b, com IR de 11,2 e 2,2%, respectivamente. A banda 1.522 cm^{-1} esteve ausente em todos os sistemas. Enquanto a banda 1.160 cm^{-1} foi identificada apenas em 7a e 7b, com IR média de 2,1%. A banda 1.050 cm^{-1} esteve presente na maioria dos sistemas, com exceção dos sistemas 1 e 5, com IR média de 32,4%. Nessa profundidade foi identificada a banda 1.250 cm^{-1} apenas nos sistemas 2, 3, 4 e 6a, com IR média 7,7%. A ordem de contribuição das bandas foi: $1.050 > 2.922 > 1.250 > 2.847 > 1.160 > 1.680 > 1.612 \text{ cm}^{-1}$.

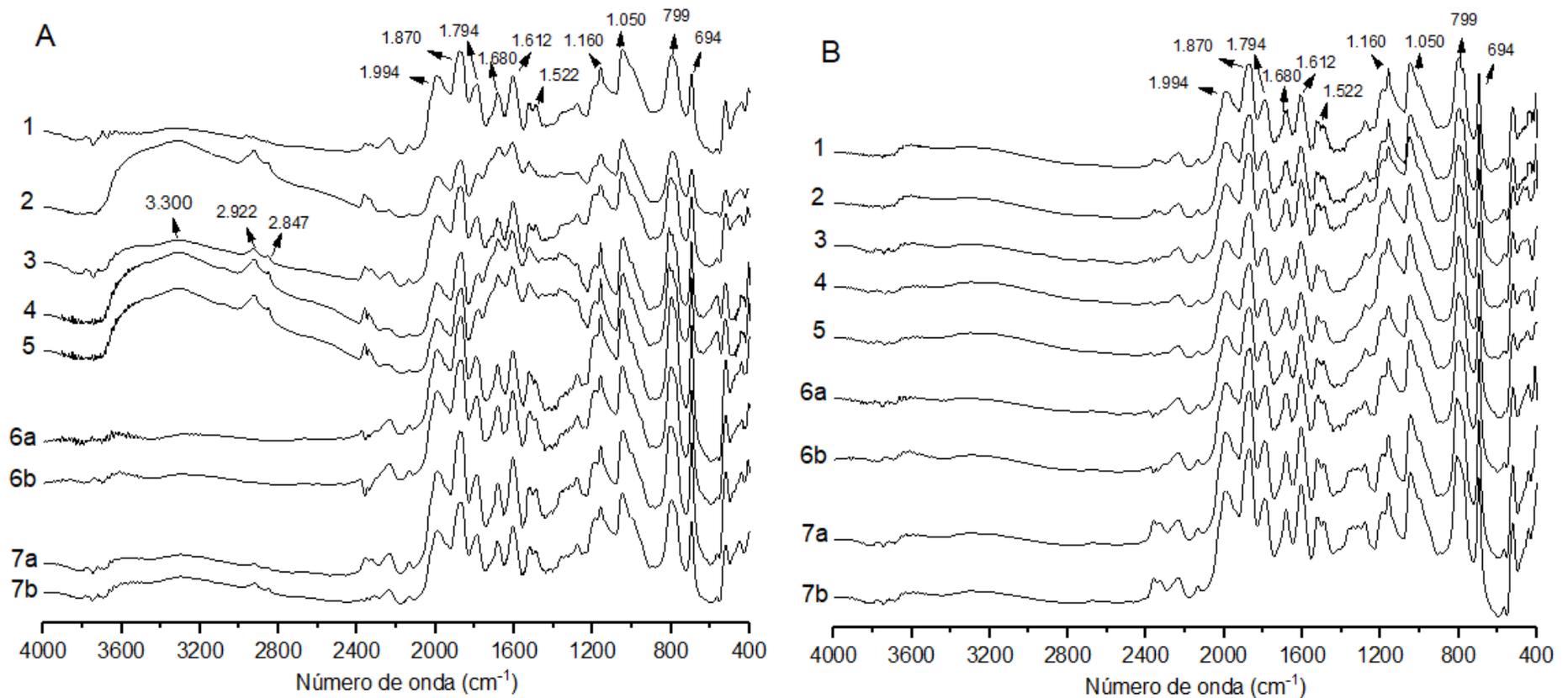


Figura 5. Espectros de amostras da Fração Particulada de Macroagregados de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm. (1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

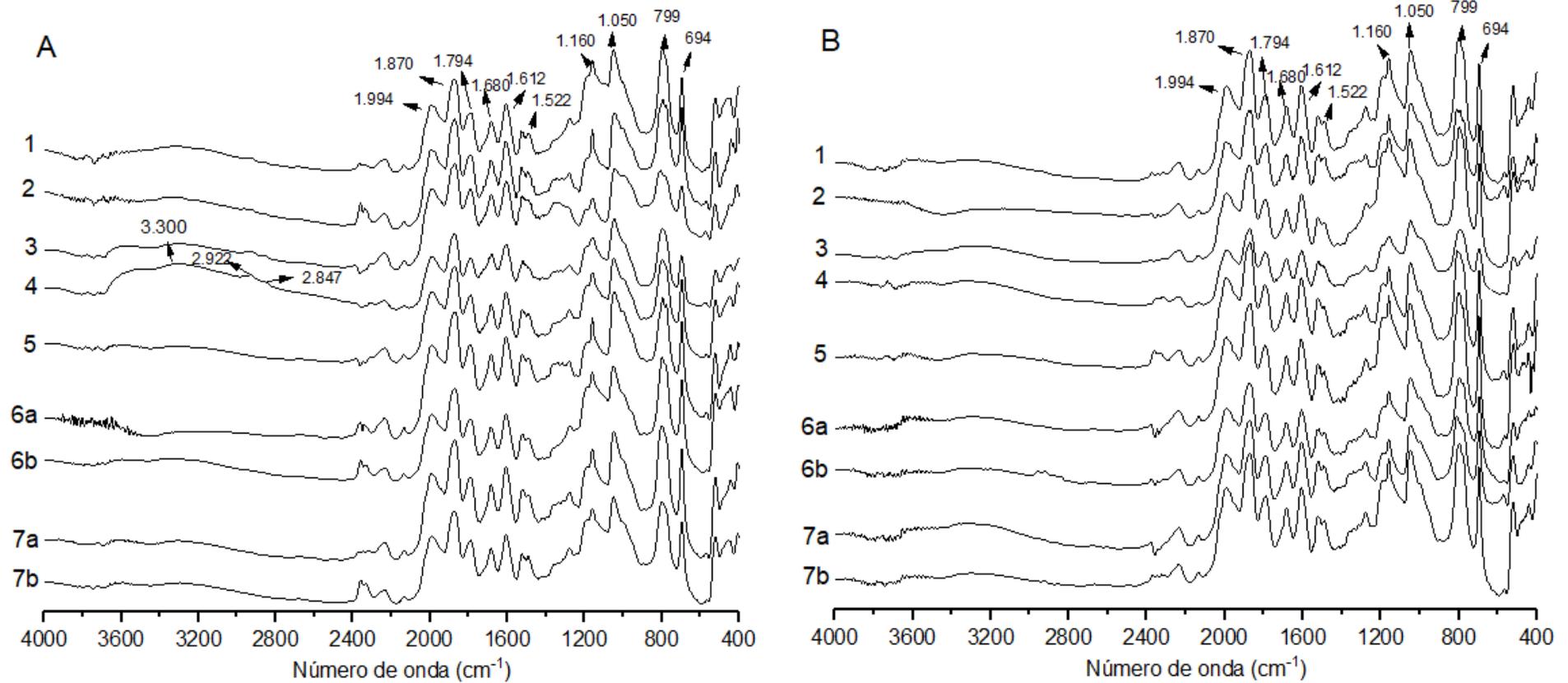


Figura 6. Espectros de amostras da Fração Particulada de Microagregados de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

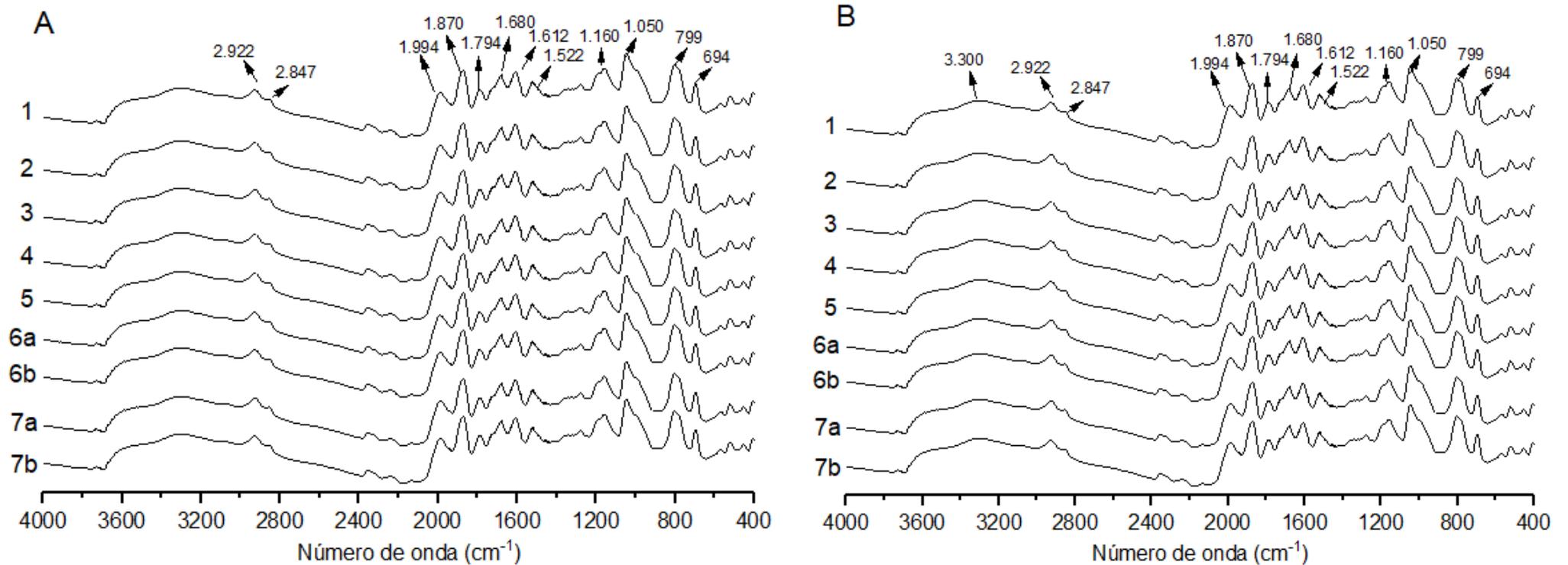


Figura 7. Espectros de amostras da Fração Oclusa de Macroagregados de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

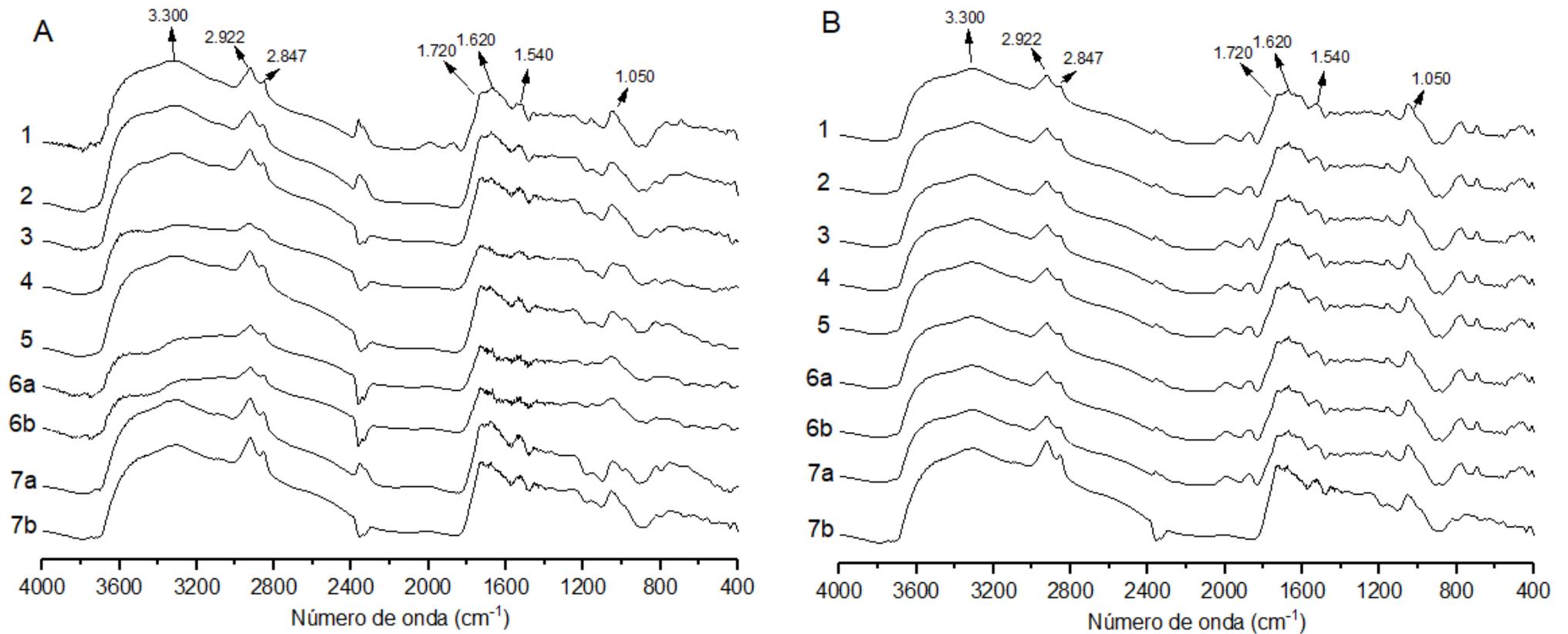


Figura 8. Espectros de amostras da Fração Oclusa de Microagregados de diferentes Sistemas. (A) 0-10 cm; (B) 80-100 cm.

(1) Pasto; (2) Floresta; (3) Cabruca; (4) SAF cacau+eritrina, 35 anos; (5) SAF seringueira+cacau, 20 anos; (6a) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha cacau; (6b) SAF seringueira+cacau, antes pasto, 4 anos, linha seringueira; (7a) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha cacau; (7b) SAF seringueira+cacau, antes Floresta, 4 anos, linha seringueira.

Índice de Aromaticidade

O valor médio do índice de aromaticidade (IA) (Tabela 4), na camada 0-10 cm, para TFSA (1,7) foi menor do que nas classes de agregados (2,1 e 2,3) e esses foram semelhantes às frações particuladas (2,1 e 2,8). A fração silte+argila (0,7) e frações oclusas (0,8 e 0,7) apresentaram os menores valores de IA, os quais foram semelhantes entre si. (Tabela 6). Já em 80-100 cm, TFSA apresentou valor de IA médio maior (2,0) que as classes de agregados (1,7 e 1,8). As frações particuladas apresentaram valores maiores que as demais amostras (2,6 e 2,5). A fração silte+argila (0,7) e frações oclusas (1,1 e 0,8) apresentaram os menores valores de IA, os quais também foram próximos entre si. (Tabela 4).

Tabela 4. Índice de Aromaticidade médio ($I_{C=C}/I_{C-H}$) em diferentes amostras de áreas de Pastagem, Floresta e Sistemas Agroflorestais no Sul da Bahia.

Amostras	IA
0-10 cm	
TFSA	1,7±0,4
Macroagregados	2,1±0,5
Microagregados	2,3±0,4
Silte+Argila	0,7±0,03
Fração Particulada dos Macroagregados	2,1±0,4
Fração Particulada dos Microagregados	2,8±0,8
Fração Oclusa dos Macroagregados	0,8±0,1
Fração Oclusa dos Microagregados	0,7±0,1
80-100 cm	
TFSA	2,0±0,7
Macroagregados	1,7±0,4
Microagregados	1,8±0,4
Silte+Argila	0,7±0,1
Fração Particulada dos Macroagregados	2,6±0,5
Fração Particulada dos Microagregados	2,5±0,3
Fração Oclusa dos Macroagregados	1,1±0,1
Fração Oclusa dos Microagregados	0,8±0,1

DISCUSSÃO

Os espectros obtidos através da espectroscopia de infravermelho apresentaram o mesmo padrão entre os diferentes sistemas. Mesmo apresentando diferenças nas composições vegetais entre os sistemas agroflorestais e floresta, esses sistemas têm em comum a presença de componentes arbóreos, que utilizam a mesma rota C-3 como mecanismo de utilização do C. No que se refere à pastagem (C-4), Monroe et al. (2016) qualificando os estoques de carbono nesses mesmos sistemas, com auxílio da abundância natural do ^{13}C , verificaram diferenças apenas nos 40 cm superficiais, com carbono C-3, derivado da Floresta que havia no local, contribuindo em até 41% do estoque.

A presença das bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} foi, em geral, desprezível nas amostras de TFSA, nas classes de agregados e nas frações particuladas, principalmente com o aumento da profundidade, aproximando-se de zero. Por outro lado, a IR destas bandas, principalmente 2.922 cm^{-1} , na fração silte+argila e nas frações oclusas, foi bem alta comparada às demais bandas, nas duas profundidades.

A elevada preservação de componentes alifáticos nas frações menores que $53\text{ }\mu\text{m}$ pode ser resultante de componentes alifáticos derivados de moléculas recalcitrantes como cutina e suberina que se associam às frações mais finas do solo, resultando em maior resistência a biodegradação e consequente preservação. (Pisani et al., 2014). Ou ainda, de produtos microbianos produzidos durante a decomposição e transformação de resíduos vegetais em matéria orgânica humificada. (Jindaluang et al., 2013). Independente da origem, a presença desses componentes alifáticos pode contribuir para diminuição dos valores do índice de aromaticidade, os quais, nessas amostras, foram menores que nas amostras maiores que $53\text{ }\mu\text{m}$. (Tabela 4).

A banda em torno de 1.680 cm^{-1} , provavelmente referente a ésteres ou ácidos carboxílicos, apresentou maiores valores de IR em amostras de TFSA, classes de agregados e frações particuladas (maiores que $53\text{ }\mu\text{m}$), nas duas profundidades e com valores bem reduzidos em amostras menores que $53\text{ }\mu\text{m}$. Segundo Calderón et al. (2011), originalmente essa banda ocorre entre 1.730 a

1.700 cm^{-1} , embora possa ocorrer próximo a 1.690 cm^{-1} na fração particulada. As bandas 1.612 e 1.522 cm^{-1} , relacionadas a estruturas mais condensadas, com presença de duplas ligações na molécula, também apresentaram elevada contribuição em amostras maiores que 53 μm , nas duas profundidades, isso contribuiu para os maiores valores de índice de aromaticidade.

Os maiores valores de bandas próximas a 1.690 cm^{-1} junto à banda em torno de 1.522 cm^{-1} indicam acumulação de material recalcitrante aromático. (Calderón et al., 2011). Durante o processo de formação dos agregados do solo, os macroagregados são formados em torno de um material vegetal fresco que serve de núcleo para sua formação. Pela decomposição desse material e junto aos metabólitos microbianos originados desse processo é que são formados os microagregados no interior de agregados maiores (Six et al., 2000), ao mesmo tempo em que ocorre a preservação seletiva, e aumento, de componentes vegetais mais resistentes à decomposição, como lignina (Ma et al., 2014). Dessa forma, em função de sua origem e composição fica claro que as bandas 1.680, 1.612 e 1.522 cm^{-1} normalmente devem apresentar valores maiores em amostras maiores que 53 μm .

A banda 1.720 cm^{-1} (referente ao grupo C=O) esteve presente apenas nas amostras de silte+argila e frações oclusas. De acordo com Dick et al. (2008), quando essa banda ocorre em número de onda menor do que em amostras da vegetação que originou a matéria orgânica do solo (1.733 cm^{-1}), indica que esse grupo funcional encontra-se conjugado a estruturas mais condensadas, como ligações duplas e anéis aromáticos, o que demonstra o caráter mais transformado da matéria orgânica associada a essas amostras. Diferente das estruturas mais recalcitrantes advindas da lignina presente nas amostras maiores que 53 μm .

A banda 1.540 cm^{-1} foi observada com maior contribuição (0,8%) em amostras de silte+argila, 80-100 cm , (Figura 4B), essa banda refere-se à deformação N-H de amidas primárias e secundárias. Segundo Dalmolin et al. (2006), a amida é a forma dominante de nitrogênio na matéria orgânica em Latossolos do Brasil e sua estabilização está relacionada à sorção em minerais de argila, dessa forma, 65-90% do nitrogênio atribuído a amidas está presente nas frações mais finas do solo. (Jindaluang et al., 2013).

Apesar dos baixos valores de IR das bandas 1.720 e 1.540 cm^{-1} nas amostras menores que 53 μm , sua participação nessas amostras evidencia a

presença de compostos de carbono mais transformados nestas frações mais finas. Além dos compostos alifáticos atribuídos às bandas 2.922 e 2.847 cm^{-1} , elas também indicam a presença de produtos do metabolismo microbiano resultantes do processo de transformação e humificação da matéria orgânica e compostos nitrogenados, principalmente 1.540 cm^{-1} que esteve presente apenas em silte+argila em 80-100 cm. Isso ocorre em função do processo de decomposição da matéria orgânica, que está associado ao decréscimo de polissacarídeos de decomposição relativamente rápida e um aumento relativo de compostos como C-alifático, C-aromático e carboxilatos e compostos contendo N como amida. (Jindaluang et al. 2013; Helfrich et al., 2006).

A presença da banda 1.250 cm^{-1} , atribuída a polissacarídeos com maior valor de IR em silte+argila 80-100 cm, pode indicar maior estabilidade desses compostos mais lábeis em função da limitada ação da microbiota em profundidade. (Bernal et al., 2016).

De forma geral, as bandas 1.160 e 1.050 cm^{-1} apresentaram comportamentos semelhantes, foram as que mais contribuíram em todas as amostras e sem distinção clara entre profundidades. Essas bandas estão relacionadas às macromoléculas de polissacarídeos abundantes na parede celular dos vegetais, como celulose e hemicelulose (Kölbl e Kögel-Knabner, 2004), esses dois componentes podem compor em até 80% a matéria orgânica do solo (Guerra et al., 2008).

RESUMO E CONCLUSÕES

Os sistemas Agroflorestais são uma alternativa sustentável à preservação do CO_2 atmosférico. Esses sistemas são baseados em espécies perenes lenhosas que contribuem para deposição constante de grande quantidade de material vegetal, os quais contribuem para manutenção dos estoques de carbono do solo. Durante o processo de decomposição, esse material vegetal pode se localizar em diferentes compartimentos do solo, com diferentes níveis de labilidade, o que determina seu tempo de permanência no solo.

Para estimar o nível de labilidade dos compostos de carbono presentes nesses compartimentos, o uso da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de *Fourier* por Refletância Difusa auxilia na observação das bandas referentes a cada estrutura molecular. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi identificar bandas associadas aos grupos funcionais moleculares na região do infravermelho em diferentes amostras (TFSA, macro e microagregados, frações particuladas e oclusas), em 0-10 e 80-100 cm, em áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais na região do Sul da Bahia.

Os sistemas agroflorestais e pastagem apresentaram grupos funcionais na matéria orgânica do solo similares, provavelmente em função da contribuição dos componentes arbóreos, atualmente presentes nos SAF's e o que havia decorrente da vegetação anterior à pastagem (floresta secundária), que ainda contribui com 41% do carbono nessa área. Bandas referentes a macromoléculas de polissacarídeos, que são componentes da parede celular dos vegetais, constituíram a maior parte da matéria orgânica em todas as amostras.

As amostras maiores que 53 μm apresentaram grupos funcionais que caracterizaram compostos orgânicos como os componentes recalcitrantes derivados da lignina, fruto da sua preservação seletiva durante o processo de decomposição. Porém, as amostras menores que 53 μm apresentaram grupos funcionais presentes em compostos de carbono alifáticos e compostos nitrogenados, provavelmente relacionados aos produtos do metabolismo microbiano decorrentes do processo de humificação e da preservação da matéria orgânica, o que confirma o avançado estágio de decomposição e o caráter mais preservado do carbono nessas frações mais finas, principalmente em 80-100 cm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Azuaje, E.I.; Comerford, N.B.; Harris, W.G.; Reeves III, J.B.; Grunwald, S. (2012) Loblolly and slash pine control organic carbon in soil aggregates and carbon mineralization. *Forest Ecology and Management*. 263: 1-8.
- Barbosa, L.C.A. (2007). *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: UFV, 189p.

- Bernal, B.; Mckinley, D.C.; Hungate, B.A.; White, P.M.; Mozdzer, T.J.; Megonigal, J.P. (2016) Limits to soil carbon stability; Deep, ancient soil carbon decomposition stimulated by new labile organic inputs. *Soil Biology & Biochemistry*. 98: 85-94.
- Boeni, M.; Bayer, C.; Dieckow, J.; Conceição, P.C.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Salton, J.C.; Macedo, M.C.M. (2014) Organic matter composition in density fractions of Cerrado Ferralsols as revealed by CPMAS ¹³C NMR: Influence of pastureland, cropland and integrated crop-livestock. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 190: 80-86.
- Calderón, F.J.; Reves III, J.B.; Collins, H.P.; Paul, E.A. (2011) Chemical Differences in Soil Organic Matter Fractions determined by Diffuse-Reflectance Mid-Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*. 75: 568-579.
- Chen, C.; Liu, W.; Jiang, X.; Wu, j. (2017) Effects of rubber-based agroforestry systems on soil aggregation and associated soil organic carbon: Implications for land use. *Geoderma*. 299: 13–24.
- Dalmolin, R.S.D.; Gonçalves, C.N.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kogel-Knabner, I. (2006) Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil. *European Journal of Soil Science*. 57: 644–654.
- 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*. 43: 633-640.
- Elliot, E.T. (1986) Aggregate structure and carbon, nitrogen and phosphorus in native and cultivated soils. *Soil Science Society of America Journal*. 50: 627–633.
- Embrapa. (2011) Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: CNPS, 230 p.
- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2013) Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: CNPS, 353p.
- Fontes, A.G.; Gama-Rodrigues, A.C.; Gama-Rodrigues, E.F.; Sales, M.V.S.; Costa, M.G.; Machado, R.C.R. (2014) Nutrient stocks in litterfall and litter in cocoa agroforests in Brazil. *Plant Soil*. 383:313–335.

- Gama-Rodrigues, E.F.; Nair, P.K.R.; 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*. 45: 274-283.
- 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*, 57: 485–494.
- Gonçalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kogel-Knabner, I. (2003) The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ^{13}C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*. 116: 373-392.
- Guerra, J.G.M.; Santos, G.A.; Silva, L.S.; Camargo, F.A.O. (2008) Formação de Serapilheira e Ciclagem de Nutrientes. In: Santos, G.A.; Silva, L.S.; Canellas, L.P.; Camargo, F.A.O. (org.). *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo*. São Paulo: Inovação Distribuidora, p. 137-155.
- Haberhauer, G.; Gerzabek, M.H. (1999) Drift and transmission FT-IR spectroscopy of forest soils: an approach to determine decomposition processes of forest litter. *Vibrational Spectroscopy*. 19: 413–417.
- Helfrich, M.; Ludwig, B.; Buurman, P.; Flessa, H. (2006) Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Geoderma*. 136: 331–341.
- Jindalung, W.; Kheoruenromne, I.; Suddhiprakarn, A.; Singh, B.P.; Singh, B. (2013) Influence of soil texture and mineralogy on organic matter content and composition in physically separated fractions soils of Thailand. *Geoderma*. 196: 207-219.
- Kölbl, A.; Kogel-Knabner, I. (2004) Content e composition of free and occluded particulate organic matter in a differently textured arable Cambisol as revealed by solid state ^{13}C NMR spectroscopy. *Journal Plant Nutrition Soil Science*, 167: 45-53.
- Kumar, B.M.; Nair, P.K.R. (2011) Carbon sequestration potencial of Agroforestry Systems: opportunities and challenges. New York: Springer, 326 p.

- Ma, Y.; Filley, T.R.; Szlavecz, K.; McCormick, M.K. (2014) Controls on wood and leaf litter incorporation into soil fractions in forests at different successional stages. *Soil Biology & Biochemistry*. 69: 212-222.
- Monroe, P.H.M. (2015) *Estoque de carbono no solo em sistemas agroflorestais de cacau no sul da Bahia, Brasil*. Tese (Doutorado em Produção Vegetal) - Campos do Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 83 p.
- Monroe, P.H.M.; Gama-Rodrigues, E.F.; Gama-Rodrigues, A.C.; Marques, J.R.B. (2016) Soil carbon stocks and origin under different cacao agroforestry systems in Southern Bahia, Brazil. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 221: 99-108.
- Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. (2015) *Introdução à espectroscopia*. São Paulo: Cengage Learning, 733 p.
- Pisani, O.; Hills, K.M.; Courtier-Murias, D.; Haddix, M.L.; Paul, E.A.; Conant, R.T.; Simpson, A.J.; Arhonditsis, G.B.; Simpson, M.J. (2014) Accumulation of aliphatic compounds in soil with increasing mean annual temperature. *Organic Geochemistry*. 76: 118–127.
- Sarkhot, D.; Comerford, N.B.; Jokela, E.J.; Reeves III, J.B.; Harris, W.G. (2007) Aggregation and aggregates carbon in a forested southeastern Coastal Plain Spodosol. *Soil Science Society of America Journal*. 71:1779–1787.
- Silva, F.R. (2018) *Energia ultrassônica ótima para dispersão de agregados em solos altamente intemperizados no sul da Bahia, Brasil*. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) - Campos do Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 68 p.
- Six, J.; Elliott, E.T.; Paustian, K. (2000) Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biology & Biochemistry*. 32: 2099–2103.
- Six, J.; Bossuyt, H.; Degryze, S.; Deneff, K. (2004) A history of research on the link between micro (agreggrates), soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil & Tillage Research*. 79: 7-31.

4. RESUMO E CONCLUSÕES

Os Sistemas Agroflorestais são importantes alternativas à preservação do CO₂ atmosférico tanto em sua biomassa quanto nos solos. Através do processo de fixação do carbono durante o processo de fotossíntese e deposição do mesmo na forma de matéria orgânica do solo, os Sistemas Agroflorestais contribuem para os estoques de carbono do solo. Durante a decomposição do material vegetal aportado no solo, os compostos de carbono podem se localizar em diferentes compartimentos, com diferentes níveis de labilidade. A espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* por Refletância Difusa pode auxiliar na detecção de bandas referentes às estruturas moleculares que auxiliam a inferir sobre a labilidade dos compostos de carbono no solo. No entanto, seu uso pode ser limitado em função, principalmente, dos baixos teores de carbono e da presença de óxidos de ferro e sílica nas amostras de solos tropicais. Dessa forma, para obtenção de espectros de infravermelho adequados, é extremamente importante o tratamento das amostras com ácido fluorídrico.

Assim, os objetivos desse trabalho foram: (i) verificar os teores de C e N assim como de Fe, antes e após tratamento com HF de diferentes amostras de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA), macro e microagregados e frações particuladas e oclusas, em 0-10 e 80-100 cm, de áreas de Floresta, Pastagem e Sistemas Agroflorestais no sul da Bahia. E (ii) verificar grupos funcionais moleculares na região do IV em diferentes amostras de TFSA, macro e microagregados e frações particuladas e oclusas, em 0-10 e 80-100 cm, em áreas de Florestas, Pastagem e Sistemas Agroflorestais no Sul da Bahia.

A espectroscopia na região do infravermelho, após tratamento das amostras com ácido fluorídrico, foi uma ferramenta sensível na identificação de diferenças nos grupos funcionais entre amostras maiores e menores que 53 µm. Esses resultados foram em consonância a teorias já preconizadas sobre decomposição da matéria orgânica e formação dos agregados do solo. Frações mais grosseiras são compostas por material vegetal com elevado conteúdo de lignina e frações mais finas são compostas principalmente por materiais mais transformados, com a presença de componentes alifáticos e nitrogenados. Por

outro lado, essa técnica não foi sensível na diferenciação de compostos de carbono entre sistemas, apesar das diferentes composições vegetais entre os mesmos, todos os sistemas apresentaram em comum os mesmos componentes arbóreos. Além do elevado conteúdo desse carbono já presente no solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aoyama, M. (2016) DRIFT spectroscopy combined with sodium hypochlorite oxidation reveals different organic matter characteristics in density-size fractions of organically managed soils. *Canadian Soil of Soil Science*, 96: 317-327.
- Baldock, J.A.; Masiello, C.A.; Gélinas, Y.; Hedges, J.I. (2004) Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry*. 92: 39– 64.
- Barbosa, L.C.A. (2007). *Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Viçosa: UFV, 189p.
- Barreto, P.A.B.; Gama-Rodrigues, E.F.; Gama-Rodrigues, A.C.; Fontes, A.G.; Polidoro, J.C.; Moço, M.K.S.; Machado, R.C.R.; Baligar, V.C. (2011) Distribution of oxidizable organic C fractions in soils under cacao agroforestry systems in Southern Bahia, Brazil. *Agroforest System*. 81: 213-220.
- Campanha, M.M.; Santos, R.H.S.; Freitas, G.B.; Martinez, H.E.P.; Jaramillo-Botero, C.; Garcia, S.L. (2007) Análise comparativa das características da serrapilheira e do solo em cafezais (*coffea arabica*) cultivados em sistema agroflorestal e em monocultura, na zona da mata MG. *Revista Arvore*. 31: 805-812.
- Christensen, B.T. (2001) Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European Journal of Soil Science*. 52: 345-353.
- Clemente, J.S.; Simpson, A.J.; Simpson, M.J. (2011) Association of specific organic matter compounds in size fractions of soils under different environmental controls. *Organic Geochemistry*. 42: 1169–1180.

- Conceição, P.C.; Boeni, M.; Dieckow, J.; Bayer, C.; Mielniczuk, J. (2008) Fracionamento densimétrico com politungstato de sódio no estudo da proteção física da matéria orgânica em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 32: 541-549.
- Costa, F.S.; Bayer, C.; Zanatta, J.A.; Mielniczuk, J. (2008) Estoque de carbono orgânico no solo e emissões de dióxido de carbono influenciadas por sistemas de manejo no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 32: 323-332.
- Dick, D.P.; Martinazzo, R.; Dalmolin, R.S.D.; Jacques, A.VA; Mielniczuc, 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*. 45: 633-640.
- Edwards, A.P., Bremner, J.M. (1967) Microaggregates in soils. *Europe Journal of Soil Science*. 18: 64–73.
- Freixo, A.A.; Canellas, L.P.; Machado, P.L.O.A. (2002) Propriedades espectrais da matéria orgânica leve-livre e leve intra-agregado de dois Latossolos sob plantio direto e preparo convencional. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 26: 445-453.
- Gama-Rodrigues, E.F.; Nair, P.K.R.; 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*. 45: 274-283.
- Garcia-Franco, N.; Martínez-Mena, M.; Goberna, M.; Albaladejo, J. (2015) Changes in soil aggregation and microbial community structure control carbon sequestration after afforestation of semiarid shrublands. *Soil Biology & Biochemistry*. 87: 110-121.
- Gonçalves, C.N.; Dalmolin, R.S.D.; Dick, D.P.; Knicker, H.; Klamt, E.; Kogel-Knabner, I. (2003) The effect of 10% HF treatment on the resolution of CPMAS ¹³C NMR spectra and on the quality of organic matter in Ferralsols. *Geoderma*. 116: 373-392.
- Guerra, J.G.M.; Santos, G.A.; Silva, L.S.; Camargo, F.A.O. (2008) Formação de Serapilheira e Ciclagem de Nutrientes. In: Santos, G.A.; Silva, L.S.; Canellas, L.P.; Camargo, F.A.O. (Eds.). *Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo*. São Paulo: Inovação Distribuidora, p. 137-155.

- Guimarães, G.P.; Mendonça, E.S.; Passos, R.R.; Andrade, F.V. (2014) Soil aggregation and organic carbon of Oxisols under coffee in Agroforestry Systems. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. 38: 278-287.
- Gunina, A.; Kuzyakov. (2014) Pathways of litter C by formation of aggregates and SOM density fractions: Implications from ^{13}C natural abundance. *Soil Biology & Biochemistry*. 71: 95-104.
- Helfrich, M.; Ludwig, B.; Buurman, P.; Flessa, H. (2006) Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Geoderma*. 136: 331–341.
- Kato, O.R.; Vasconcelos, S.S.; Capela, C.J.; Miranda, I.S.; Lemos, W.P.; Maués, M.M.; Azevedo, R.; Castellani, D.C.; Thom, G. Projeto dendê em sistemas agroflorestais na agricultura familiar. In: Congresso Brasileira de Ciências Agroflorestais, 8., 2011, Belém, PA. Anais... Belém, PA: SBSF, 2011.
- Lal, R. (2004) Soil carbon sequestration to mitigate climate change. *Geoderma*. 123: 1-22.
- Loss, A.; Pereira, M.G.; Schultz, N.; Anjos, L.H.C.; Silva, E.M.R. (2009) Carbono e frações granulométricas da matéria orgânica do solo sob sistemas de produção orgânica. *Ciência Rural*. 39: 1077-1082.
- Martin-Neto, L. Colnago, L.A.; Bonagamba, T.J.; Panepucci, H.C.; Vieira, E.M.; Miyazawa, M. (1996) Uso de ressonância magnética nuclear na caracterização de ácidos húmicos de solos sob diferentes manejos. *Pesquisa em Andamento*. 8: 1-5.
- Moço, M.K.S.; Gama-Rodrigues, E.F.; Gama-Rodrigues, A.C.; Machado, R.C.R.; Baligar, V.C. (2009) Soil and litter fauna of cacao agroforestry systems in Bahia, Brazil. *Agroforest System*. 76: 127-138.
- Moreira, F.M.S.; Siqueira, J.O. (2006) *Microbiologia e Bioquímica do solo*. Lavras: UFLA, 729 p.
- Nair, P.K.R. Agroecosystem management in the 21st century: it is time for a paradigm shift. *Journal of Tropical Agriculture*, v. 46, p. 1–12, 2008.
- Oades, J.M. (1984) Soil organic matter and structural stability: mechanisms and implications for management. *Plant Soil*. 76: 319–337.
- Oades, J.M. (1993) The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. *Geoderma*. 56: 377-400.

- Oades, J.M.; Waters, A.G. (1991) Aggregate Hierarchy in Soils. *Australian Journal of Soil Research*. 29: 815-828.
- Plaza, C.; Courtier-Murias, D.; Fernández, J.M.; Polo, A.; Simpson, A.J. (2013) Physical, chemical and biochemical mechanisms of soil organic matter stabilization under conservation tillage systems: A central role for microbes and microbial by-products in C sequestration. *Soil Biology & Biochemistry*. 57: 124-134.
- Post, W.M.; Emanuel, W.R.; Zinke, P.J.; Stangenberger, A.G. (1982) Soil carbon pools and world life zones. *Nature*. 298: 156–159.
- Rasse, D.P.; Rumpel, C.; Dignac, M.F. (2005) Is soil carbon mostly root carbon? Mechanisms for a specific stabilization. *Plant and Soil*. 269: 341-356.
- 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*. 48: 134–141.
- Sales, K.R.R.N. (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*. Tese (Mestrado em Produção Vegetal) - Campos do Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 89 p.
- Sarkhot, D.; Comerford, N.B.; Jokela, E.J.; Reeves III, J.B.; Harris, W.G. (2007) Aggregation and aggregates carbon in a forested southeastern Coastal Plain Spodosol. *Soil Science Society of America Journal*. 71:1779–1787.
- Schneider, T.; Keiblinger, K.M.; Schmid, E.; Sterflinger-Gleixner, K.; Ellersdorfer, G.; Roschitzk, B.; Richter, A.; Eberl, L.; Zechmeister-Boltenstern, S.; Riedel, K. (2012) Who is who in litter decomposition? Metaproteomics reveals major microbial players and their biogeochemical functions. *The International Society for Microbial Ecology Journal*. 6: 1749-1762.
- Silva, I.R.; Mendonça, E.S. (2007) Matéria Orgânica do Solo. In: Novais, R.F.; Alvarez V.; Barros, V.H.; Fontes, R.LF., Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. (Eds.) *Fertilidade do Solo*. Viçosa: SBSC, p. 275-369.
- Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J. (2012) *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: LTC, 490 p.

- Six, J.; Elliott, E.T.; Paustian, K.; Doran, J.W. (1998) Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. *Soil Science Society of America Journal*. 62: 1367-1377.
- Six, J.; Paustian, K.; Elliott, E.T. (2000a) Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture. *Soil Biology & Biochemistry*. 32: 2099-2103.
- Six, J.; Paustian, K.; Elliott, E.T.; Combrink, C. (2000b) Soil structure and organic matter: I. Distribution of aggregate-size class and aggregate-associated carbon. *Soil Science Society of America Journal*. 64: 681-689.
- Six, J.; Feller, C.; Deneff, K.; Ogle, S.M.; Sa, J.C.M.; Albrecht, A. (2002) Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils – Effects of no-tillage. *Agronomie*. 22: 755-775.
- Six, J.; Bossuyt, H.; Degryze, S.; Deneff, K. (2004) A history of research on the link between micro (agreggrates), soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil & Tillage Research*. 79: 7-31.
- Taiz, L.; Zeiger E. (2006) *Fisiologia Vegetal*. Castelló de la Plana: Artmed, 722 p.
- Tisdall, J.M.; Oades, J.M. (1982) Organic matter and water-stable aggregates in soils. *Journal of Soil Science*. 33: 141-163.
- Zhang, S.; Li, Q.; Lu, Y.; Zhang, X.; Liang, W. (2013) Contributions of soil biota to C sequestration varied with aggregate fractions under different tillage systems. *Soil Biology & Biochemistry*. 62: 147-156.