

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE AGRONOMIA E MEDICINA VETERINÁRIA

RESERVATÓRIOS DE CARBONO E CICLAGEM DE NUTRIENTES NUM  
LATOSSOLO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE CAFÉ  
NO CERRADO BRASILEIRO

**EDUARDO BARROS MARINHO**

BRASÍLIA-DF  
MAIO DE 2014

**RESERVATÓRIOS DE CARBONO E CICLAGEM DE NUTRIENTES NUM  
LATOSSOLO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE CAFÉ  
NO CERRADO BRASILEIRO**

**EDUARDO BARROS MARINHO**

Monografia apresentada ao curso de  
Agronomia da Universidade de Brasília,  
como parte das exigências para obtenção  
do título de Engenheiro Agrônomo.

**Orientador: Jader Galba Busato**

**BRASÍLIA-DF  
MAIO DE 2014**

RESERVATÓRIOS DE CARBONO E CICLAGEM DE NUTRIENTES NUM  
LATOSSOLO SOB DIFERENTES SISTEMAS DE PRODUÇÃO DE CAFÉ  
NO CERRADO BRASILEIRO

**EDUARDO BARROS MARINHO**

Monografia apresentada ao curso de  
Agronomia da Universidade de Brasília,  
como parte das exigências para obtenção  
do título de Engenheiro Agrônomo.

Comissão examinadora

---

Dr. Daniel Basílio Zandonadi  
Centro Nacional de Pesquisa de Hortaliças - Embrapa Hortaliças

---

Dr. Cícero Célio de Figueiredo  
Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária – Universidade de Brasília

---

Orientador  
Dr. Jader Galba Busato  
Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária – Universidade de Brasília

BRASÍLIA-DF  
MAIO DE 2014

As minhas mães, Conceição de Maria Barros Marinho, Eline Jansen Mendes e ao meu pai  
Domingos santos Marinho, dedico este trabalho

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus; Ao meu professor orientador, Jader Galba Busato por todo o suporte que ele me deu, pela sua paciência e disponibilidade para sanar dúvidas e orientar-me; Aos meus colegas de trabalho, Luiz Eduardo, Adolfo Carlos e Alan Mól; Ao professor pesquisador da universidade de Vila Velha-ES Leonardo Dobbss por me receber em sua casa em uma das minhas viagens de trabalho; À minha família, que sempre me deu suporte, em especial à minha mãe Eline Jansen Mendes, aos meus pais biológicos, Conceição de Maria e Domingos Santos que, apesar de estarem distantes, sempre me apoiaram da maneira que podiam, com palavras de incentivo; À minha namorada Irys Borges sempre me apoiando nas horas difíceis; Às minhas amigas de sempre Caroline Moreira, Danusa Benedita e Kaline Maria; Ao João Lucas Pimentel e a todos os amigos de curso.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	5
2.1. Caracterização do local e design experimental.....	5
2.2. Amostragem dos solos.....	6
2.3. Determinações analíticas .....	6
2.3.1. Propriedades químicas e físicas .....	6
2.3.2. Fracionamento da matéria orgânica.....	8
2.3.3. Extração de ácidos húmicos .....	10
2.3.4. Espectroscopia de <sup>13</sup> C - CPMAS - RMN e composição elementar.....	10
2.4. Análise estatística .....	11
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	12
5. CONCLUSÕES .....	23
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	24

## RESUMO

Sistemas agroflorestais e orgânicos têm sido utilizados para reduzir os efeitos negativos que os modelos tradicionais de cultivo impõem aos solos. Neste trabalho, análises de ressonância nuclear magnética de  $^{13}\text{C}$ , composição elementar de ácidos húmicos, fracionamento clássico do húmus e análises químicas de fertilidade do solo foram utilizadas para avaliar o impacto da adoção de sistema agroflorestal e orgânico de café sobre um Latossolo localizado no Cerrado brasileiro. Um sistema de produção convencional baseado na aplicação de fertilizantes solúveis, herbicidas e defensivos agrícolas foi utilizado como controle. A entrada contínua de resíduos no sistema agroflorestal promoveu alterações nos diferentes compartimentos da matéria orgânica do solo avaliados, com aumento nos teores de carbono orgânico total (COT), ácidos húmicos (AH) e matéria orgânica leve (MOL). O efeito foi bastante pronunciado principalmente na amostra superficial do solo (0-0,05 m). Da mesma forma, o sistema agroflorestal resultou em maior teor de P disponível e maior capacidade de troca catiônica, além da redução da acidez do solo. Os AH do sistema agroflorestal foram enriquecidos em carbono O-alquílico, O-di-alquílico e grupos C alquílicos. Já o sistema orgânico apresentou AH enriquecidos em grupos carboxílicos. O sistema convencional resultou em maior participação aromática, metoxílica e grupos fenólicos, apontando para maior presença de formas orgânicas de carbono mais recalcitrantes e menos acessíveis à degradação microbiana. As alterações não foram tão evidentes no sistema orgânico, provavelmente devido à baixa entrada de resíduos orgânicos no sistema.

**Palavras-chave:** Agrofloresta; Sistema orgânico de produção; Ácidos húmicos; espectroscopia de ressonância nuclear magnética de  $^{13}\text{C}$ .

## ABSTRACT

Carbon pools and nutrient cycling in different coffee production systems in the Brazilian Cerrado.

Agroforestry and organic systems have been used to reduce the negative effects that traditional models require the cultivation soil. In this paper, analyzes of  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance, elemental composition of humic acid, humus classic fractionation and chemical analyzes of soil fertility were used to evaluate the impact of the adoption of agroforestry and organic coffee system located on an Oxisol in the Brazilian Cerrado. A conventional production system based on the application of chemical fertilizers, herbicides and pesticides was used as control. The continuous inflow of waste in agroforestry promoted changes in different compartments of soil organic matter evaluated, with increased levels of total organic carbon (TOC), humic acids (HA) and light organic matter (LOM). The effect was very pronounced especially on the sample surface (0-0.05 m). Likewise, the agroforestry system resulted in higher levels of available P and increased cation exchange capacity and the reduction of soil acidity. AH the agroforestry systems were enriched in carbon O-alkyl, O-alkyl and di-alkyl C groups. Have organic system showed AH enriched in carboxylic groups. The conventional system resulted in greater aromatic participation metoxílica and phenolic groups, indicating greater presence of organic forms more recalcitrant and less accessible to microbial degradation carbon. The changes were not as evident in the organic system, probably due to the low input of organic waste in the system.

**Keywords:** Agroforestry; Organic cultivation; Humic acids;  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR spectroscopy

## 1. INTRODUÇÃO

O café é um dos produtos alimentares mais consumidos no mundo, sendo o Brasil o principal produtor e exportador de café verde, responsável por aproximadamente 35% da produção global (Monteiro et al. 2012). Atualmente, o Brasil possui um parque cafeeiro estimado em 2,311 milhões de hectares, com aproximadamente 287 mil produtores, com predominância de pequenas propriedades que fazem parte de cooperativas e associações e estão distribuídos em aproximadamente 1.900 municípios de 15 Estados brasileiros (MAPA, 2014). A cadeia produtiva de café gera mais de oito milhões de empregos no país, proporcionando renda, acesso à saúde e à educação para os trabalhadores e suas famílias. No ano de 2012, cerca de 7% de todas as exportações do agronegócio brasileiro ocorreram devido à atividade cafeeira. Em 2013, a safra brasileira de café alcançou 49,15 milhões de sacas de 60 kg, sendo aproximadamente 32 milhões de sacas destinadas ao mercado internacional. Como resultado, um faturamento de U\$ 5,27 milhões foi obtido (MAPA, 2014). Os impactos da economia associada à atividade cafeeira têm sido observados nas diferentes zonas produtoras.

Existem várias formas de cultivo de café, cada um com diferenças e peculiaridades que motivam os estudos com o intuito de comparação e observação das vantagens e desvantagens. Tradicionalmente, o Brasil utiliza um sistema de monocultivo do café, baseado na aplicação e fertilizantes industriais concentrados e solúveis, além de agentes químicos para o controle da vegetação espontânea e da população de insetos. Alternativamente, tem crescido o uso de sistemas alternativos como as agroflorestais e sistemas orgânicos, tanto para atender a uma demanda internacional quanto para garantir melhores características ao ambiente de produção.

O cultivo convencional também caracteriza-se principalmente pela forma de como o solo é manejado. O uso constante de implementos agrícolas como arados e grades muda fortemente as suas características físicas e químicas dos solos, deixando a superfície exposta, uma vez que os resíduos são incorporados ou tem sua decomposição incentivada praticamente em sua totalidade. A exposição da superfície do solo facilita ou o pré-dispõe a perdas de grandes massas por meio da erosão, que é ocasionada pela ocorrência de chuvas fortes e enxurradas. A ação das gotas de água desagrega o solo (Bertol et al., 2001), aumentando o escoamento superficial e a erosão hídrica (Bertol et al., 1997). As perdas de massas de solo

chegam a ser até 50% maior em cultivos que dispensam o uso da cobertura do solo (Dedecek et al., 1986). O uso sucessivo de gradagens culmina, muitas vezes, na compactação da camada sub-superficial do solo, reduzindo as infiltrações da água e favorecendo a erosão superficial. Para o cultivo de algumas plantas com interesse comercial isso se torna um problema, pois as raízes dessas cultivares não conseguem se desenvolver, já que a planta não consegue acessar as fontes de nutrientes presentes na parte mais profunda do solo. Essa compactação do solo pode ser destruída com o uso de máquinas ou com a implantação de plantas que possuem um sistema radicular mais robusto, tais como algumas espécies frutíferas ou plantas nativas.

Um componente afetado pelas práticas do sistema convencional é a matéria orgânica do solo (MOS). O teor de MOS é muito sensível em relação às práticas utilizadas em cada manejo. De maneira geral, 50% ou mais da MOS anteriormente acumulada (Santos et al., 2008) é perdida nos primeiros anos de cultivo de um solo, perda esta acarretada por fatores que são incentivados como a decomposição microbiana, a perturbação do solo, o escoamento em sistemas convencionais e a redução da entrada de novos materiais orgânicos. A perda da MOS da usualmente resulta em diminuição dos níveis de nutrientes, colaborando para o empobrecimento dos solos. Para minimizar esse efeito, grandes quantidades de fertilizantes industriais são empregadas. Sob perspectiva ambiental, esta prática merece reflexões uma vez que grande parte desses insumos é produzida utilizando-se fontes minerais renováveis somente em escala geológica. Além disso, fertilizantes nitrogenados amoniacais, especialmente, podem aumentar a acidez do solo e as emissões de gases de efeito estufa como  $N_2O$ , cujo potencial de aquecimento global é bastante maior que  $CO_2$  (Stehfest e Bouwman 2006; Chu et al 2007). Sob perspectivas sociais, o emprego de fertilizantes também gera preocupações uma vez que grande parte dos pequenos produtores rurais encontra-se descapitalizados e, portanto, impedidos economicamente de realizar a prática de fertilização química.

Nas últimas décadas, em diferentes partes do mundo, modelos agrícolas baseados no uso de materiais orgânicos como fonte de matéria, energia e nutrientes tem crescido intensamente. A grande importância desses materiais orgânicos está relacionada aos diferentes efeitos benéficos resultantes da sua incorporação nos sistemas agrícolas. Esses materiais atuam como fonte de nutrientes às culturas, no desenvolvimento de cargas elétricas e concomitante aumento da retenção de cátions, na complexação de micronutrientes e de elementos tóxicos, além de servir como fonte de C para os microrganismos heterotróficos. A biomassa e atividade microbiana podem ser utilizadas como instrumentos de avaliação sobre os microrganismos (Santos et al., 2008).

Como alternativa aos sistemas de monocultura de produção de café e suas implicações ao ambiente de produção, muitas práticas têm sido propostas. Um exemplo são os sistemas agroflorestais, caracterizados pela diversidade estrutural de plantas numa mesma área, resultando em melhora da utilização dos recursos naturais, tanto temporal e espacialmente, (Moreno et al., 2007).

Um sistema agroflorestal é uma forma de uso da terra na qual se combinam espécies arbóreas lenhosas (frutíferas e/ou madeireiras) com cultivos agrícolas e/ou animais, de forma simultânea ou em sequência temporal, resultando em maior interação econômica e ecológica. A diversidade de espécies permite a obtenção de um número maior de produtos e/ou serviços a partir de uma mesma unidade de área, tanto para a subsistência da família quanto para o mercado. O consórcio de espécies que apresentam diferentes exigências por luz, água e nutrientes possibilita o uso mais eficiente desses recursos. Áreas sob sistemas agroflorestais podem ser usadas permanentemente, minimizando a necessidade de derrubada e queima de novas áreas e aumentando as chances de fixação do homem no campo. A introdução de árvores em sistemas agrícolas aumenta biomassa e resulta em um maior estoque de carbono no solo, favorecendo a ciclagem de nutrientes e o crescimento das plantas (Khanna 1997; Hergoualc'h et al 2012). Além disso, as árvores diminuem o escoamento da água, protegendo o solo contra a erosão (Cannavo et al. 2011). Outro exemplo de práticas agrícolas baseadas no maior aporte de materiais orgânicos encontra respaldo nos sistemas orgânicos de produção. De acordo Lei nº10.831, que dispõe sobre a agricultura orgânica, considera-se sistema orgânico todo aquele modelo agrícola que adota técnicas específicas, mediante a otimização do uso dos recursos naturais e socioeconômicos disponíveis e o respeito à integridade cultural das comunidades rurais, tendo por objetivo a sustentabilidade econômica e ecológica, a maximização dos benefícios sociais, a minimização da dependência de energia não renovável, empregando, sempre que possível, métodos culturais, biológicos e mecânicos, em contraposição ao uso de materiais sintéticos, a eliminação do uso de organismos geneticamente modificados e radiações ionizantes, em qualquer fase do processo de produção, processamento, armazenamento, distribuição e comercialização, e a proteção do meio ambiente. A agricultura orgânica evita o uso de fertilizantes sintéticos de alta solubilidade e enfatiza insumos orgânicos como fonte de nutrientes (Araújo et al. 2008). No Brasil cerca de 800 mil hectares são ocupados por cultivos orgânicos (Willer et al. 2008), mas há uma clara tendência crescente para suportar grandes demandas nacionais e internacionais do mercado. Quando sistemas agroflorestais ou orgânicos são adotados numa área, além dos estoques totais de carbono e do nível de nutrientes presentes, modificações nos diferentes

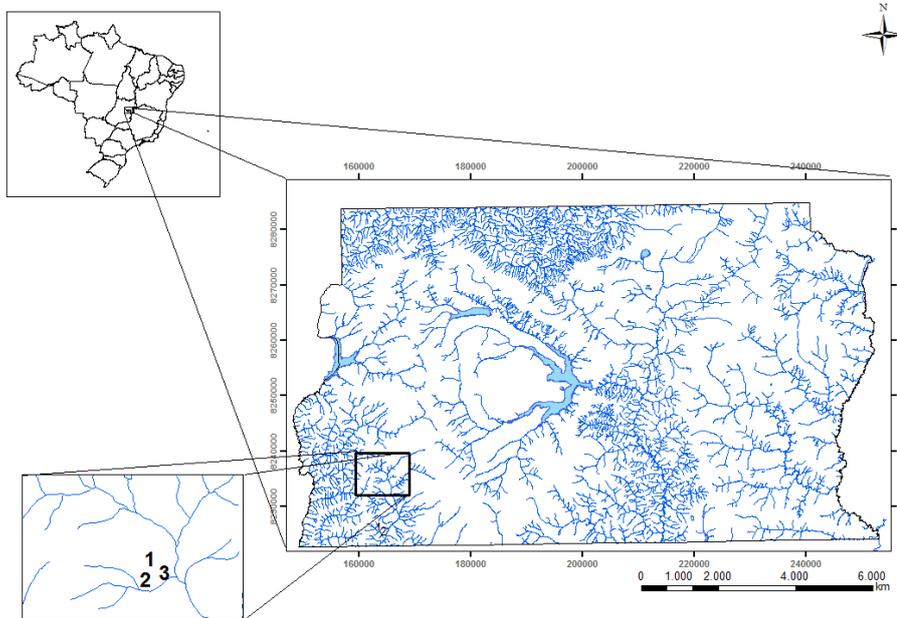
compartimentos químicos da MOS nativa são observadas (Aranda et al 2011; Benbi et al 2012; Guimarães et al 2013). As substâncias húmicas (SH) são consideradas os principais componentes estabilizados da MOS e são sensíveis às alterações promovidas pelo uso do solo (Piccolo, 1996). As frações obtidas a partir do fracionamento da MOS são geralmente classificadas em função da sua solubilidade em meio aquoso, alcalino ou ácido. Os ácidos fúlvicos (AF) são solúveis em meio alcalino e em meio ácido; os ácidos húmicos (AH) são solúveis em solução alcalina que, quando acidificada, há uma promoção da precipitação AH; a fração humina (H) são compostos insolúveis tanto em meio alcalino como em meio ácido. Alterações na distribuição, na funcionalidade e na composição molecular de SH foram usadas com sucesso para avaliar o impacto dos manejos em ambientes agrícolas (Canellas et al. 2010). O fracionamento químico do húmus e diferentes técnicas espectroscópicas, como ressonância nuclear magnética do isótopo  $^{13}\text{C}$  com polarização cruzada ( $^{13}\text{C}$  CPMAS-RMN), têm sido empregadas para caracterizar as SH, permitindo aumentar o conhecimento a respeito da influência dos cultivos sobre a qualidade do solo. Durante os últimos cinquenta anos a espectroscopia de ressonância magnética nuclear - RMN, tornou-se a técnica mais utilizada para determinar a estrutura dos compostos orgânicos, Barton e Schnitzer (1963) foram os primeiros a utilizar esta técnica para caracterizar estruturalmente as substâncias húmicas. A partir desse ponto a técnica tem sido empregada em estudos sobre as propriedades químicas da MOS e também na caracterização de SH extraídas de vermicomposto. Aguiar, et.al (2011) observou que em AH extraídos de vermicomposto ocorre mudanças nos grupos funcionais de acordo com o estágio de maturação e que existem diferenças entre AH dependendo da sua matriz, indicando que as rotas biológicas não são alteradas pelas diferentes misturas de resíduos orgânicos, pois ao final da vermicompostagem todos os AH apresentaram redução de carboidratos e aumento no índice de hidrofobicidade.

Com base nesses fatos, este estudo foi realizado para determinar a influência de sistemas agroflorestais e de café orgânico, em comparação com o sistema convencional, em níveis de nutrientes, teor de SH e suas características em um Latossolo do Cerrado brasileiro. A hipótese avaliada foi a de que o uso combinado de espécies de árvores e culturas, ou a adoção da produção agrícola orgânica, melhora a qualidade do solo pelo aumento dos nutrientes e SH devido a uma maior e eficiente ciclagem quando comparado com o sistema convencional.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Caracterização do local e design experimental

Um experimento envolvendo o cultivo do café em sistemas agroflorestais, orgânicos e convencionais foi instalado em 2007, na EMBRAPA Hortaliças, localizado a 15° 56'7"S e 48° 8'9" W, 997 m de altitude, em Brasília - DF, Brasil (Figura. 1). A área experimental está localizada no Bioma Cerrado. As principais áreas de Cerrado estão localizadas no Planalto Central brasileiro, apresentando precipitação anual entre 1.100 e 1.600 mm, concentradas nos meses de outubro a abril. As temperaturas médias da região encontram-se entre os limites de 22 a 24° C (Buol 2009). O solo foi classificado como Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (Embrapa, 2013). O sistema agroflorestal avaliado é composto por plantações de *Gliricidia sepium* (Jacq.) em associação com plantas de café (*Coffea arabica* L). O sistema de cultivo orgânico recebeu apenas fertilizantes permitidas para a produção orgânica. Tanto a sistemas agroflorestais e orgânicos receberam compostos orgânicos produzidos a partir de farinha de rícino no plantio (300 g planta<sup>-1</sup>), calcário (2 t ha<sup>-1</sup>) e termofosfato de magnésio (500 g planta<sup>-1</sup>). Após o plantio, as plantas de café receberam um fertilizante orgânico a cada seis meses com base em esterco bovino e galinha e de mamona, na dose de 300 g planta<sup>-1</sup>, pesticidas ou controle químico não foram usados nesse local. Cultivo convencional foi manejado usando apenas adubação mineral (NPK) de acordo com a análise do solo, controle mecânico e químico de plantas daninhas e uso de pesticidas.



**Figura 1:** Localização dos pontos de amostragem em sistemas agroflorestais, sistemas orgânicos e convencionais de café no Cerrado brasileiro: (1) sistema orgânico, (2) Sistema Agroflorestal, (3) sistema convencional.

## 2.2. Amostragem dos solos

Em setembro de 2012, cada sistema de produção de café foi dividido em três parcelas de aproximadamente 100 m<sup>2</sup>. Em cada parcela, vinte sub-amostras de solo foram coletadas aleatoriamente para obter uma amostra composta. As amostras foram coletadas em três profundidades: 0-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m.

## 2.3. Determinações analíticas

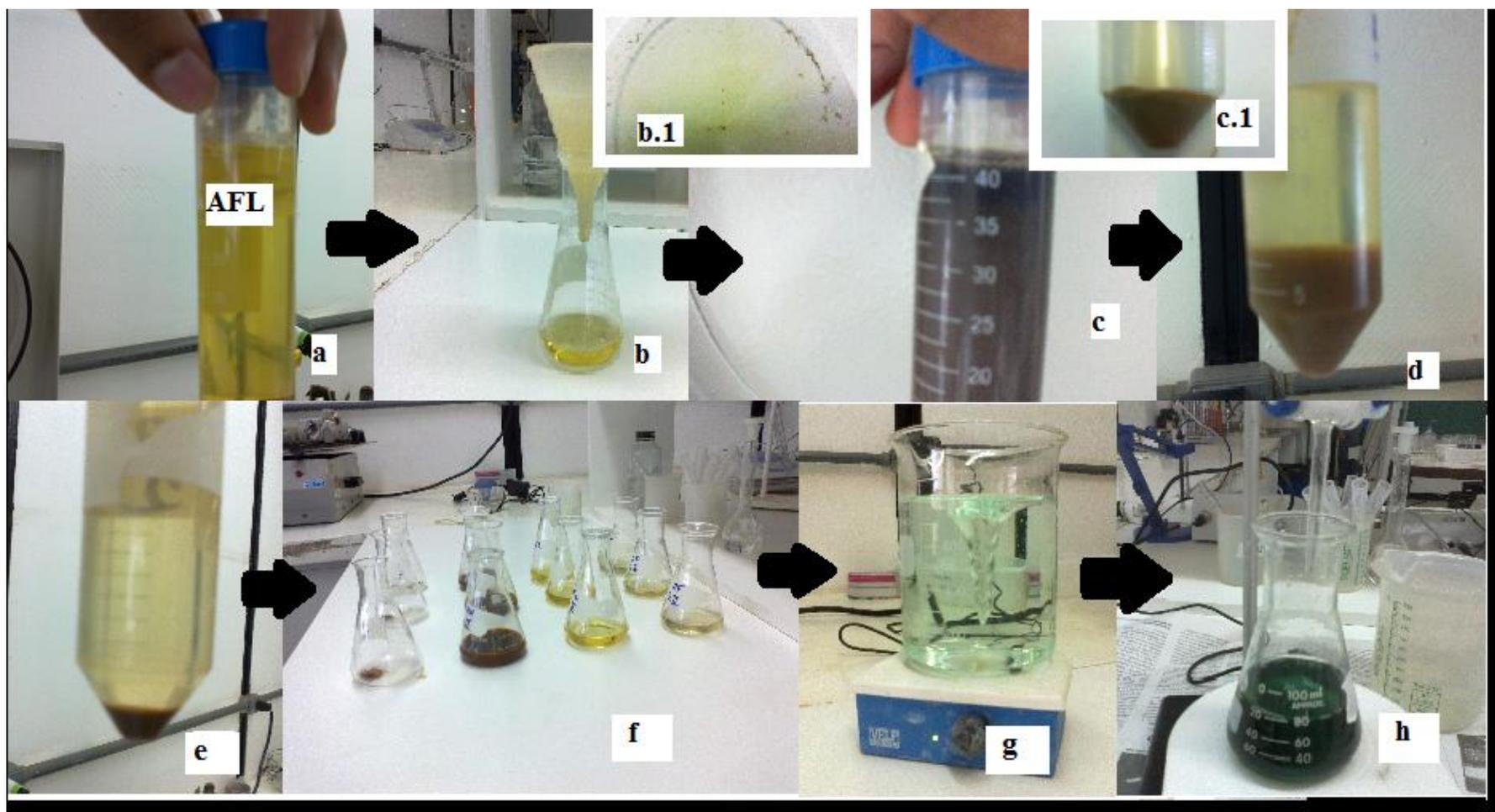
### 2.3.1. Propriedades químicas e físicas

Após a coleta, as amostras dos solos foram transportadas imediatamente para o laboratório após a coleta em sacos plásticos. Os solos foram então secos até massa constante, peneirados utilizando-se peneira ABNT nº 10 com 2 mm de abertura de malha, analisados para determinação das condicionantes de fertilidade de acordo com a Embrapa (1997). Brevemente, o pH foi determinado em água, na relação solo: solução 1:2,5. Os teores de fósforo (P) e potássio (K<sup>+</sup>) foram determinados após extração com solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0125 mol L<sup>-1</sup>). Os teores de P foram obtidos por colorimetria, utilizando-se o comprimento de onda de 660 nm, após a formação do complexo fósforo-molibdênio, na presença de ácido ascórbico como redutor. A determinação do K<sup>+</sup> foi realizada por meio do método de fotometria de chama. Os teores de Cálcio mais magnésio (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>) e

alumínio trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) foram extraídos com  $\text{KCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando-se  $10 \text{ cm}^3$  de TFSA e  $100 \text{ ml}$  da solução extratora. O material foi então agitado por 5 minutos, permanecendo uma noite de repouso. Os teores de  $\text{Al}^{3+}$  foram obtidos por titulação com solução de  $\text{NaOH}$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , em presença de azul de bromotimol (0,1 %). Para  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ , uma alíquota de  $25 \text{ mL}$  do extrato filtrado foi adicionada a béquer de  $100 \text{ mL}$ . Em seguida foram adicionados  $4 \text{ mL}$  da solução coquetel a pH 10,0 seguido de  $1,0 \text{ mL}$  de ácido ascórbico 3% e 3 gotas do indicador negro de eriocromo T 0,2%. O material foi então titulado utilizando-se ácido etileno-di-amino tetra-acético (EDTNa)  $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ . A acidez potencial ( $\text{H} + \text{Al}^{3+}$ ) foi determinada utilizando-se acetato de cálcio  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{CaH}_2\text{O}$   $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  a pH 7,0 como extrator. Para isto,  $5 \text{ cm}^3$  de TFSA foram agitadas por 15 min com  $75 \text{ mL}$  da solução extratora, com posterior repouso por 16 h. Uma alíquota de  $25 \text{ mL}$  foi obtida, adicionando-se 3 gotas do indicador fenolftaleína 3% com posterior titulação utilizando-se  $\text{NaOH}$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ . O teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado pelo método de Walkley-Black modificado (Yeomans e Bremner, 1988). Para isto,  $0,5 \text{ g}$  de TFSA previamente passados em peneira com  $0,50 \text{ mm}$  de abertura de malha, ABNT nº 35. Posteriormente,  $10 \text{ mL}$  de solução de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $0,166 \text{ mol L}^{-1}$  e  $20 \text{ mL}$  de ácido sulfúrico concentrado P.A.) foram adicionados. Após 30 min, adicionaram-se  $200 \text{ mL}$  de água deionizada,  $10 \text{ mL}$  de ácido fosfórico concentrado P.A. e  $1 \text{ mL}$  do indicador redox difenilamina (0,16%). A titulação do excesso de  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  nas amostras foi determinada utilizando-se sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A determinação da composição granulométrica foi obtida pelo método da pipeta.

### 2.3.2. Fracionamento da matéria orgânica

Amostras de solo foram pré-tratadas com solução de ácido fosfórico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  para a separação da matéria orgânica leve (MOL) por filtração. O extrato solúvel obtido em ácido fosfórico  $2 \text{ mol L}^{-1}$  foi denominado ácido fúlvico livre (AFL) (Figura 2). Após, uma solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi adicionada aos solos residuais na relação 1:20 (v: v), solubilizando ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH), denominado extrato alcalino solúvel. O resíduo sólido insolúvel foi considerado como huminas (HUM). Os AH e AF presentes no extrato alcalino foram separados após acidificação do meio até pH 1-1,5, utilizando-se ácido sulfúrico concentrado P.A. O material ainda solúvel após a acidificação constitui a fração AF, enquanto o precipitado constitui a fração AH. Os teores de carbono nas frações AFL, AF, AH e HUM foram determinados de acordo com Yeomans e Bremner (1988). Matéria orgânica leve foi determinada por meio pesagem do resíduo retido no filtro, para isto foi utilizada uma balança analítica.



**Figura2:** Processo de fracionamento da matéria orgânica do solo. Solubilização do AFL (a); Separação do AFL da MOL (b; b.1); Solubilização das SH, AH+AF (c); Extrato insolúvel HUM (c.1); Acidificação das SH(d); Separação por centrifugação do AH de AF(e); Frações obtidas após o fracionamento (f); Titulação das frações (g;h).

### 2.3.3. Extração de ácidos húmicos

Para as avaliações das características químicas e espectroscópicas dos AH presentes nas amostras de solos na camada de 0-0,05 m foi realizada uma extração utilizando-se 10 g de solo e 200 mL de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup>. O material foi agitado por um período de 16 horas a 125 rpm. A solução de sobrenadante de cor escura foi separada da fração residual por centrifugação (3000 g, 30 min.). O resíduo insolúvel foi ressuspensionado em 200 mL de NaOH a 0,1 mol. L<sup>-1</sup> e agitada durante 4 h. Em seguida, a solução foi novamente centrifugada e o sobrenadante foi adicionado ao anteriormente recolhido. Este procedimento foi repetido até que uma solução límpida foi obtida. A solução obtida foi então acidificada a pH 1,0-1,5 com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e os AH foram separados dos AF por centrifugação a (5,000 g, 15 min.). Os AH extraídos foram então tratados com 100 mL de uma solução de HF - HCl [5 mL de HF e 5 mL de HCl concentrados, com volume da solução completado para 1 L com água destilada] por uma noite para remoção de impurezas minerais. Após centrifugação (5000 g, 15 min.). Os AH foram repetidamente lavados com água destilada até teste negativo com AgNO<sub>3</sub>, dialisados em membrana contra água destilada (12 a 14-kDa de exclusão) e secos por liofilização. A determinação dos teores de C e N foi realizada em analisador elementar acoplado a espectrômetro de massa (Perkin-Elmer 1420), utilizando amostras contendo de 1 a 3 mg de AH. O teor de cinzas nos AH foi obtido submetendo o material a uma temperatura de 700 °C, durante um período de 6 horas. Os resultados apresentados ao longo da tese já estão com os teores de cinzas descontados.

### 2.3.4. A espectroscopia de <sup>13</sup>C - CPMAS - RMN e composição elementar

Ácidos húmicos extraídos da camada superficial dos solos (0-0,05 m) foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de carbono <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>C - CPMAS - RMN) utilizando-se um aparelho Varian Mercury 300 MHz operado a 75,452 MHz. As amostras sólidas de AH foram comprimidas em rotores de zircônio com tampas de Kel-F® e rotacionadas a 13 ± 1 kHz. Para diminuir possível falta de homogeneidade atribuída a condição de , uma rampa em <sup>1</sup>H foi aplicada nos experimentos de CP durante um tempo de contato (TC) de 1 ms. As experiências foram conduzidas a um tempo de aquisição de 20 ms e um atraso de reciclo de 2,0 s. O software processador ACD / RMN foi utilizado para coletar e elaborar os espectros. As áreas diferentes de ressonâncias de <sup>13</sup>C foram atribuídas em seis regiões integradas: 0-46 ppm (C alifático, alquílico), 47-66 ppm (C metoxílico; metóxilo / N -

alquílico), 67-111 ppm (C oxidado e / ou de carboidratos; O - alquílico; C anomérico; di- O- alquílico), 112-141 ppm (C não substituído e substituído com C alquílico aromático; arilo), 142-164 ppm (grupos aromáticos oxigenados substituídos de lignina e taninos não hidrolisáveis; fenólica, O- arílico) e 165-188 ppm (C aromático carbóxilo e alifático, grupos amídicos; carboxilo / amida). Composição elementar da AH foi determinada usando um aparelho Perkin Elmer 2400 Série II.

#### 2.4. Análise estatística

Os resultados para as propriedades de fertilidade do solo e os compartimentos de carbono foram analisados segundo um delineamento inteiramente casualizado. Os sistemas de produção de café (agroflorestal, orgânico e convencional) e as profundidades de amostragem (0-0,05, 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m) foram considerados como efeitos primários e secundários, respectivamente. Os resultados foram submetidos à análise de variância e as médias comparadas pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Os dados de todas as variáveis em conjunto foram submetidos à análise de componentes principais (PCA), com base em combinações lineares das variáveis originais nos eixos ortogonais independentes. Esta análise foi realizada para a distinção dos diferentes sistemas de produção de café, considerando todos os atributos em conjunto (COT, MOL, AFL, AH, AF, HUM, pH,  $Al^{3+}$ ,  $H+Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ ,  $K^+$ , CTC efetiva, CTC (pH 7,0), SB, P, V e m). As análises estatísticas foram realizadas utilizando o software XLSTAT 2011 (Addinsoft 2011).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades químicas dos solos variaram significativamente entre os sistemas de produção de café. Na camada 0-0,05, observou-se que a acidez do solo foi controlada quando sistemas agroflorestal ou orgânico foram implantados (Tabela 1). O complexo de troca do solo sob o sistema convencional esteve saturado com  $Al^{3+}$  (média de 15,1% para as três profundidades), indicando a ausência de um efeito residual da calagem após 5 anos de correção e plantio do café. O pH baixo no sistema convencional é presumivelmente devido às altas doses de fertilizantes nitrogenados aplicados na forma amoniacal. A conversão de amônio para nitrato no solo, bem como a absorção contínua de  $NH_4^+$  pelas plantas, são seguidas pela libertação de íons de  $H^+$ , aumentando a acidez e diminuindo as reservas de bases (Middleton e Smith, 1979). Além disso, o sistema convencional apresentou os menores valores de pH, soma de bases, saturação por bases e  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ , enquanto que os sistemas agroflorestal e orgânico, que não receberam aplicações de fertilizantes minerais, apresentaram um complexo de troca ocupado por cátions com caráter alcalino e baixo índice de acidez, principalmente na camada superficial do solo. Os baixos valores de  $Al^{3+}$  e  $(H+Al^{3+})$  nos sistemas com maior preservação e ingresso de materiais orgânicos, especialmente no café sob manejo orgânico, podem ser resultado da complexação de  $Al^{3+}$  por ácidos orgânicos de baixo peso molecular em solos provenientes da decomposição de tecidos vegetais e da atividade microbiana (van Hees et al. 2001).

**Tabela 1:** Atributos químicos da fertilidade do solo em diferentes sistemas de produção de café no Cerrado brasileiro.

Sistema	Profundidade	pH	Al <sup>3+</sup>	(H+Al)	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	CTC efetiva (t)	CTC (pH 7.0)	SB	P	V	m	Areia	Silte	Argila
	m	H <sub>2</sub> O	.....mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> .....						mg dm <sup>-3</sup>	..... % .....		..... g dm <sup>-3</sup> ...			
CONV	0-0,05	5,3 c	4,5 a	80,5 a	18,5 c	5,9 b	28,9 c	104,8 b	24,4 c	18,0 b	23,2 c	15,6 a	637,4	100,5	262,1
ORG		6,4 a	0,0 c	47,9 c	42,0 b	6,6 a	48,6 b	96,4 c	48,6 b	15,0 c	50,4 a	0,0 c	612,9	105,9	281,2
AGROF		6,0 b	0,5 b	59,0 b	50,5 a	3,5 c	54,5 a	113,0 a	54,0 a	22,9 a	47,8 b	0,9 b	595,6	118,2	286,2
CONV	0,05-0,10	5,3 c	4,0 a	78,4 a	18,8 c	5,6 a	28,3 c	102,7 a	24,3 c	17,6 a	23,7 c	14,1 a	615,6	113,2	271,2
ORG		6,2 a	0,0 c	48,3 c	40,0 a	2,3 c	42,3 a	90,5 b	42,3 a	7,7 c	46,7 a	0,0 c	602,0	110,9	287,1
AGROF		5,7 b	1,0 b	65,6 b	33,3 b	3,4 b	37,7 b	102,2 a	36,7 b	12,0 b	35,9 b	2,6 b	616,5	117,3	262,2
CONV	0,10-0,20	5,4 b	4,0 a	76,3 a	17,3 b	4,4 a	25,7 a	98,0 a	21,7 b	9,4 a	22,1 b	15,6 b	639,7	109,1	251,2
ORG		6,0 a	0,5 b	49,1 c	25,0 a	1,9 b	27,4 a	76,0 c	26,9 a	5,7 b	35,5 a	1,8 c	590,2	92,7	317,1
AGROF		5,5 b	4,3 a	68,1 b	13,5 c	1,6 c	19,8 b	83,1 b	15,1 c	2,6 c	18,2 c	23,0 a	599,7	109,7	291,2

Soma de bases (SB) = Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>+K<sup>+</sup>; capacidade efetiva de troca de cátions (t) = SB + Al<sup>3+</sup>; capacidade de troca catiônica em pH 7,0 (CTC pH7,0) = SB + (H+Al<sup>3+</sup>); saturação de base (V) = 100xSB/T; saturação de alumínio (m) = 100xAl<sup>3+</sup>/t. Para cada camada, as médias seguidas pela mesma letra na coluna não são estatisticamente diferentes (teste de Tukey, p<0,05)

O sistema orgânico foi particularmente eficiente na neutralização da acidez do solo, mesmo na camada mais profunda avaliada (0,10-0,20 m). Por outro lado, o controle da acidez pelo sistema agroflorestal ocorreu apenas nas amostras mais superficiais (0-0,05 e 0,05-0,10 m) e valores semelhantes aos do sistema convencional foram observados em maiores profundidades. Em sistemas florestais, a ação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na complexação de alumínio é maior nas camadas superficiais do solo, diminuindo com a profundidade (van Hees et al., 2001). O aumento da acidez do solo também foi observado em áreas cobertas com árvores leguminosas, quando amostras de solo foram obtidas em profundidades maiores do que 0,10 m (Schiavo et al. 2009). Este comportamento pode ser associado com a fixação biológica, para manter o pH intracelular, as espécies de leguminosas realizam extrusão de  $H^+$ , em consequência ocorre a acidificação da rizosfera (Marschner e Römheld, 1983), fazendo com que o processo de fixação seja eficaz. Além disso, as amostras obtidas nas profundidades de 0,05-0,10 e de 0,10-0,20m no sistema agroflorestal apresentaram diminuição nos teores de  $Ca^{2+}+Mg^{2+}$ , provavelmente devido à absorção pelas árvores, possibilitando aumento do índice de acidez do solo. Os valores de pH de 6,4 e 6,0 para os sistemas orgânicos e agroflorestais nas amostras de 0-0,10m, respectivamente, justificam a ausência ou baixo nível de  $Al^{3+}$  nestes manejos (Tabela 1).

Os teores de P disponível foram significativamente maiores no sistema agroflorestal em comparação com os sistemas orgânicos e convencionais (Tabela 1). O teor de P disponível no solo depende de sistemas de manejo e de cultivo, onde o acúmulo de MOS geralmente resulta em níveis mais altos de P disponível (Cardoso et al., 2003; Busato et al., 2005; Canellas et al., 2010). A renovação de formas de P acumuladas na biomassa vegetal produzida em maiores quantidades por espécies de leguminosas contribuíram para o aumento dos níveis de P. Solos degradados reflorestados com *Acacia mangium* também aumentaram o teor de P disponível em um período de tempo relativamente curto (três anos), devido um efeito combinado de ciclagem de nutrientes e redução da fixação de P, decorrentes da maior quantidade de materiais orgânicos depositados na superfície dos solos (Schiavo et al., 2009). No entanto, o sistema agroflorestal demonstrou uma acentuada diminuição de P disponível nas amostras obtidas em 0,10-0,20 m. O sistema complexo que envolve árvores e plantas de café influencia a dinâmica de P através da conversão de uma porção do P inorgânico em formas orgânicas, principalmente nas camadas mais profundas (Cardoso et al., 2003). Assim, possivelmente, parte do P inorgânico presente no solo agroflorestal foi convertido para formas orgânicas que não são alcançadas pelo extrator utilizado na análise P disponível (Nelson et al., 1953). Os níveis de P orgânico aumentaram consideravelmente quando manejos baseados na

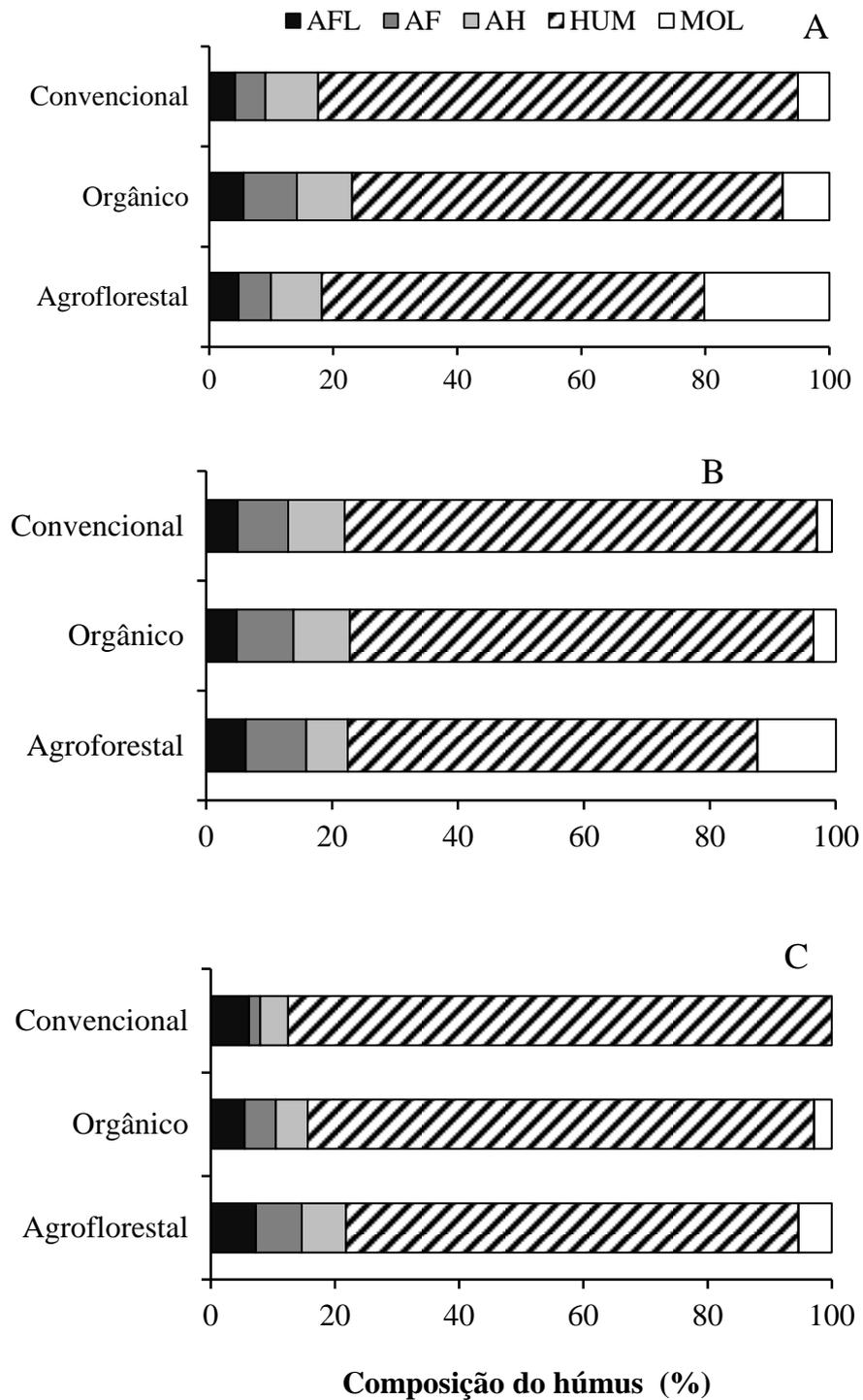
preservação da MOS são adotados (Busato et al., 2005). Nessas condições, os fosfatos orgânicos di-éster podem ser protegidos contra a degradação microbiana no domínio hidrofóbico da MOS (Canellas et al., 2010), formando um reservatório importante de P nos solos.

Os teores de COT foram cerca de 15% maiores na camada 0-0,05 m quando árvores de Gliricídia foram cultivadas juntamente com o cafeeiro (Tabela 2). As práticas de conservação utilizando consórcio com leguminosas e insumos orgânicos melhora a produção de biomassa vegetal, aumentando as quantidades de resíduos adicionados ao solo (Guimarães et al. 2013). A presença de árvores promove constante ingresso de tecidos vegetais no solo, imitando os sistemas naturais, minimizando a remoção dos compostos contendo carbono. No Cerrado brasileiro, no entanto, a mineralização do carbono é particularmente rápida devido às altas temperaturas, índices pluviométricos e atividade microbiana observados (Kaschuk et al. 2010). Desta forma, somente manejos com entrada constante de resíduos orgânicos permitem acúmulo e aumento nos teores de COT. O volume de compostos aplicados no sistema orgânico não foi suficiente para alterar o COT, resultando em um valor semelhante ao observado no sistema convencional. Além disso, não foram observadas diferenças no COT entre os três sistemas quando as camadas mais profundas foram analisadas. Os resultados estão de acordo com aqueles de Guimarães et al. (2013), que relataram maior teor de MOS na camada superior de solos cultivados com coco integrado, utilizando leguminosas (*Pueraria phaseoloides*) como plantas de cobertura, e observaram os mesmos efeitos em floresta nativa quando comparado com os sistemas convencionais de coco e citrus apesar de não haver diferença para profundidades abaixo de 0,10 m. A ausência de perturbação do solo, a sua cobertura permanente e o relativamente curto espaço de tempo de execução agroflorestal podem ter resultado no aumento da MOS nesse sistema, mantendo estes resíduos isolados do resto do perfil do solo.

**Tabela 2:** Carbono orgânico total (COT), teor de carbono na matéria orgânica leve (MOL), ácidos fúlvicos livres ( $C_{AFL}$ ), ácidos fúlvicos ( $C_{AF}$ ), ácidos húmicos ( $C_{AH}$ ), huminas (HUM): proporção de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos ( $C_{AH}/C_{AF}$ ) em diferentes sistemas de produção de café do Cerrado.

Sistema	Prof.	COT	MOL	$C_{AFL}$	$C_{AH}$	$C_{AF}$	$C_{HUM}$	$C_{AH}/C_{AF}$
	m	g kg <sup>-1</sup>						
Convencional	0-0,05	23,0 b	0,8 b	0,6 b	1,3 b	0,7 b	11,7 b	1,9
Orgânico		22,7 b	1,5 b	1,1 a	1,8 a	1,7 a	13,8 a	1,1
Agroflorestal		26,1 a	3,8 a	0,9 ab	1,5 ab	0,9 b	11,5 b	1,7
Convencional	0,05-0,10	22,9 a	0,4 b	1,1 b	1,4 a	1,7 ab	12,0 b	0,8
Orgânico		20,2 b	1,0 b	1,3 a	2,0 a	2,2 a	20,0 a	0,9
Agroflorestal		21,9 ab	1,9 a	1,0 b	1,0 b	1,4 b	10,0 b	0,7
Convencional	0,10-0,20	21,8 a	0,0 c	0,9 b	0,6 a	0,3 b	12,1 b	2,0
Orgânico		19,4 b	0,5 b	0,9 ab	0,9 a	0,8 a	13,9 a	1,1
Agroflorestal		19,4 b	0,9 a	1,2 a	1,5 a	1,2 a	11,5 b	1,3

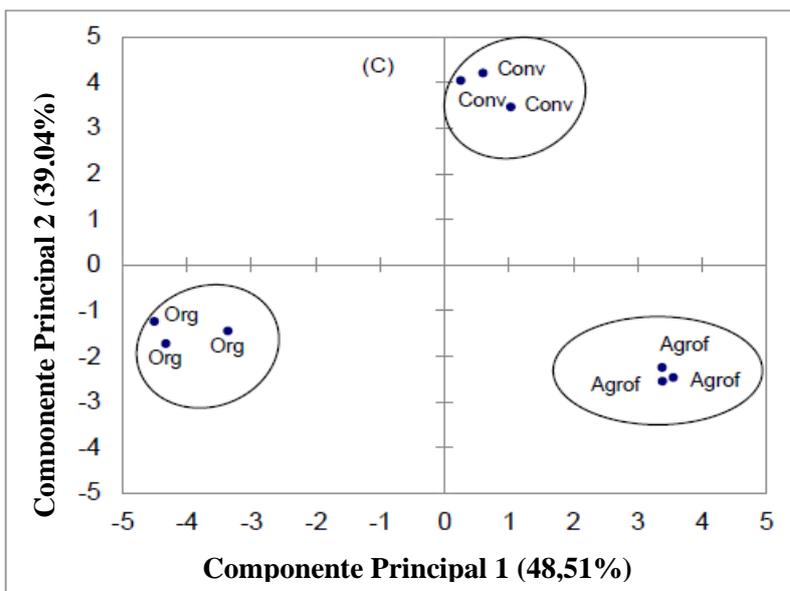
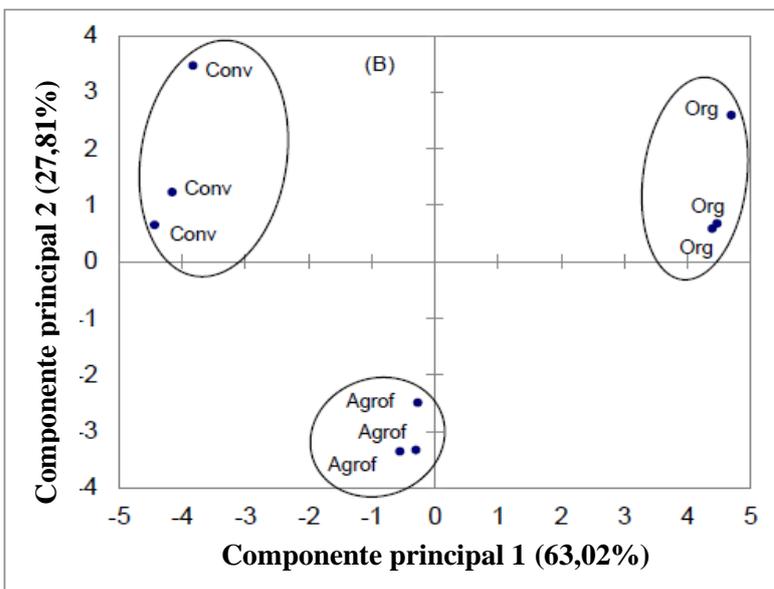
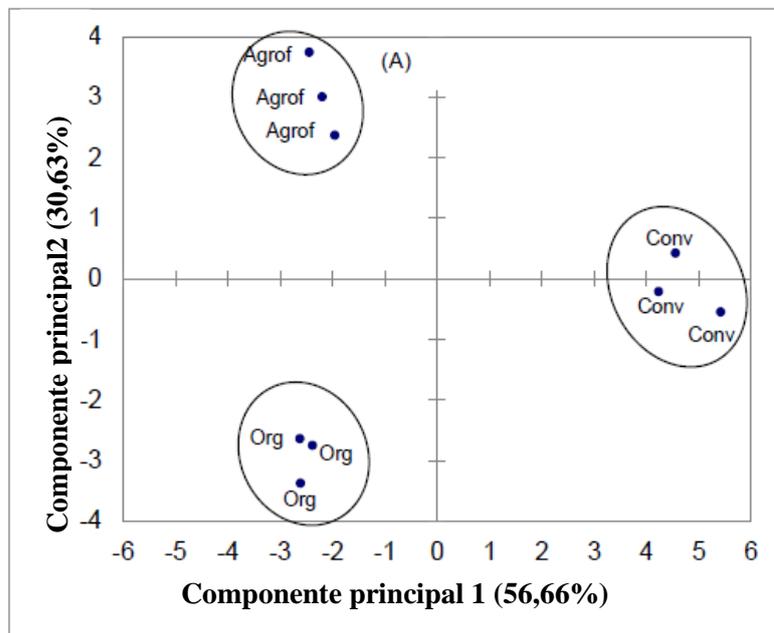
Embora as diferenças nos teores de MOS tenham sido observadas apenas na camada superficial, a adoção dos sistemas orgânico e agroflorestal afetou grandemente a distribuição das formas de carbono presentes nos solos, mesmo nas camadas mais profundas (Tabela 2; Figura. 3). Na camada 0-0,05 m, o sistema agroflorestal apresentou o maior teor de MOL, representando 20 % de todas as frações somadas (Figura. 3). O sistema convencional apresentou apenas 5 % de MOL e a maior parte da matéria orgânica (77 %) foi relacionada com a forma de carbono mais recalcitrante (HUM). O sistema orgânico teve 38% mais substâncias húmicas alcalina solúveis (AH+AF) do que nos sistemas agroflorestal e convencional. Os aumentos da MOL e das formas alcalinas solúveis nos sistemas agroflorestal e orgânico foram acompanhados pela diminuição no teor de carbono presente na HUM, mostrando a conversão entre as formas de carbono. Resultado semelhante foi observado para a camada de 0,05-0,10 m de profundidade no sistema agroflorestal, com maior teor de MOL e diminuição da fração HUM quando comparado com o sistema convencional (Tabela 2). Além disso, observou-se um ligeiro aumento na fração de AFL. Nenhuma alteração foi observada entre os sistemas orgânicos e convencionais nesta profundidade. Mesmo nas amostras obtidas em 0,10-0,20 m de profundidade, a adoção do sistema agroflorestal resultou em maior participação da fração MOL e menor para HUM. Formas solúveis alcalinas representaram 15% do total de carbono no sistema agroflorestal, enquanto que os sistemas orgânico e convencional apresentaram 10 e 6%, respectivamente. A fração MOL não foi detectada no sistema convencional na camada mais profunda avaliada.



**Figura 3:** Distribuição percentual das frações humificadas da matéria orgânica dos solos em 0-0,05 m (A), 0,05-0,10 m (B) e 0,10-0,20 m (C). 100% = AFL + AF + AH + HUM + MOL, respectivamente, representando a quantidade de carbono presente nos ácidos fúlvicos, ácidos fúlvicos livres, ácidos húmicos, huminas e matéria orgânica leve.

Duas componentes principais (PC1 e PC2) foram geradas (Figura 4). Estas componentes foram criadas como instrumentos para discriminar os efeitos dos diferentes sistemas de produção de café, considerando as frações da matéria orgânica (COT, MOL, C<sub>AFL</sub>, C<sub>AH</sub>, C<sub>FA</sub> e C<sub>HUM</sub>) e características químicas (pH, Al<sup>3+</sup>, H+Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, CTC efetiva, CTC (pH 7,0), SB, P, V, m) em conjunto para as camadas de 0-0,05 m (Figura. 4A), 0,05-0,10 m (Figura 4B) e 0,10-0,20 m (Figura 4C). A distribuição das variáveis mostrou variação cumulativa de 87,3; 90,8 e 87,6% para a soma de PC1 e PC2, componentes principais nas camadas de 0-0,05, 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m, respectivamente. Para todas as camadas, os eixos PC1 e PC2 separaram os três sistemas: convencional, orgânico e agroflorestal. Esta distinção indica que os manejos adotados para a produção de café em Latossolos intemperizados com diferentes entradas de material orgânico alteram a composição química, deixando um perfil distinto do solo em função do manejo agrícola.

Apesar deste padrão geral de distinção, de acordo com o eixo da PC1, que é responsável pela maior percentagem de variância explicada na camada 0-0,05 m, é possível observar que os sistemas conservacionistas (orgânica e agroflorestal) diferiram do sistema convencional devido ao maior acúmulo de matéria orgânica e complexos de troca de cátions, além da redução dos componentes da acidez. Na camada 0,05-0,10 m, observou-se clara distinção entre os sistemas orgânicos e convencionais, com o sistema agroflorestal apresentando comportamento intermediário. Nesta camada, assim como na camada 0-0,05 m, o sistema orgânico apresentou níveis geralmente mais altos de carbono acumulados nas frações humificadas da matéria orgânica, redução dos componentes da acidez e aumento na soma de bases e complexos de troca. Na camada de 0,10-0,20 m, os três sistemas apresentaram padrões distintos. Esta diferenciação foi influenciada pelo acúmulo de nutrientes derivados dos fertilizantes minerais no sistema convencional, através da redução dos componentes da acidez promovidas pelo sistema orgânico, bem como pelo aumento da acidez do sistema agroflorestal, apesar da sua elevada capacidade para acumular MOL (Tabelas 1 e 2).



**Figura 4.** Diagrama de ordenação derivado da análise de componentes principais das dezenas de tratamentos sob diferentes sistemas de produção de café: (A) 0,00-0,05 m, (B) 0,05-0,10 m, (C) 0,10-0,20 m.

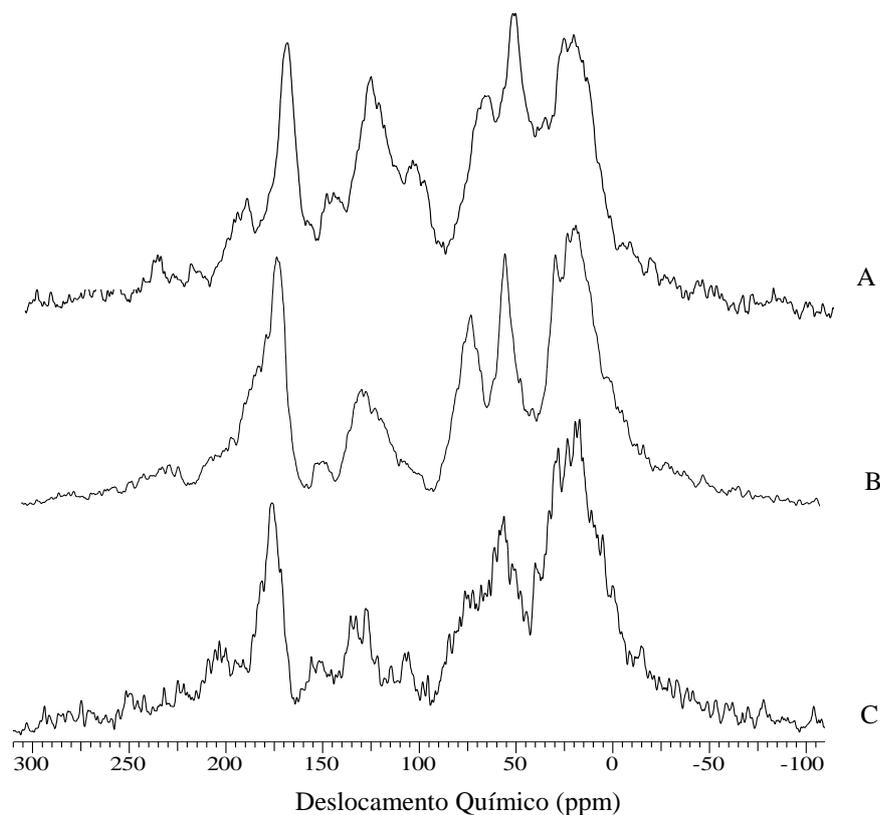
Os teores de ácidos húmicos também variaram muito entre os sistemas. Na camada de 0-0,10 m, as concentrações médias de AH foram de 1,3; 1,8 e 1,5 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente, para os sistemas convencionais, orgânicos e agroflorestais (Tabela 2). Os sistemas orgânicos e agroflorestal foram, respectivamente, 38% e 19% mais enriquecidos em quando comparados com o sistema convencional.

A composição elementar e as razões atômicas do AH estão apresentados na Tabela 3, Figura 5. O teor de C nos AH variou de 425,0 até 481,9 g kg<sup>-1</sup>, sendo observadas apenas pequenas modificações para os teores de N e H entre os manejos (37,3-40,1 e 42,6-44,9 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente, para N e H).

Elevadas relações C/N são consideradas indicador de alta estabilidade do húmus e alto grau de participação de estruturas condensadas (Stevenson, 1994). Portanto, os sistemas, orgânico e convencional apresentaram AH tradicionalmente interpretados como materiais húmicos com um estágio avançado de humificação.

**Tabela 3:** Composição elementar e área integrada <sup>13</sup>C-RMN CPMAS de ácidos húmicos em solo superficial (0-0,05 m) extraído de diferentes sistemas de produção de café.

Composição Elementar (g kg <sup>-1</sup> )	Convencional	Orgânico	Agroflorestal
Carbono	464,6	481,9	425,0
Hidrogênio	42,6	44,9	43,1
Nitrogênio	38,5	40,1	37,3
Relação C/N	12,1	12,0	11,4
<sup>13</sup> C-CPMAS-RMN área integrada (%)			
0-46 ppm (Alquila)	23,6	23,6	24,3
47-66 ppm (Metoxila)	16,6	14,7	14,5
67-111 ppm (Carboidratos e açúcares)	23,2	23,4	25,4
112-141 ppm (Aromáticos)	18,6	16,6	16,0
142-164 ppm (Fenóis)	7,3	8,2	8,9
165-188 ppm (Carboxila)	10,7	13,6	11,0



**Figura 5:** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN CPMAS de ácidos húmicos isolados de um Latossolo sob diferentes sistemas de produção de café: (A) convencional, (B) e orgânica (C) agroflorestal.

As alterações, no entanto, não foram restritas apenas à quantidade de carbono armazenado sob a forma de AH, mas também à composição estrutural desta fração húmica, resultando numa assinatura química diferenciada quando os AH foram analisados por  $^{13}\text{C}$ -CPMAS - RMN (Tabela 3). Os AH do sistema agroflorestal foram enriquecidos em O-alquílico e O-di-alquílico (67-111 ppm), bem como em grupos alquila (0-46 ppm). O sistema convencional resultou em AH com maior participação de grupos aromáticos (112-141 ppm) e metoxila (47-66 ppm) e menor participação de grupos fenólicos (142-164 ppm). O sistema orgânico apresentou AH enriquecidos em grupos carboxílicos (165-188 ppm), na região relacionada à presença de C alifático, com um pico agudo centrado em 30 ppm atribuído a C metilênico derivado de ceras, lipídios, cutina e polímeros de suberina (Quideau et al., 2000; Keeler et al., 2006) foram observados nos AH dos sistemas agroflorestal e orgânico. Estes sistemas também demonstraram um sinal de 47 ppm atribuído a metileno ou metino em resíduos de aminoácidos (Almendros et al., 2000). No sistema convencional, o

pico a 30 ppm foi diminuído e ampliado, típico de material húmico com uma maior estabilidade química. O sistema agroflorestal exibiu vários sinais entre 53-111 ppm, na região de grupos alifáticos facilmente degradáveis. Por outro lado, somente os sinais 56 e 74 ppm foram observados no sistema orgânico. Por sua vez, o sistema convencional mostrou sinais ampliados entre 52-57 ppm e 68-74 ppm e 107-111 ppm, típico para material mais humificado (Preston et al. 1994). Isto pode ser um resultado da ausência de novas entradas de materiais orgânicos no sistema convencional, que preservou apenas estruturas recalcitrantes em AH.

Ácidos húmicos estabilizados são geralmente enriquecidos em estruturas parafínicas resistentes à degradação, tais como a cutina e suberina (alquila 0-46 ppm) e esta região espectral foi ligeiramente ampliada no sistema agroflorestal, o que pode estar associado com a natureza química dos resíduos de *Gliricidia*. Sinais estendidos entre 124-145 ppm observados nos sistemas orgânico e convencional são característicos de C-aromáticos transformados e estruturas recalcitrantes. Em vez de um sinal ampliado, o sistema agroflorestal mostrou vários picos nas regiões (126, 132, 135, 141 e 145 ppm). Modificações dos anéis aromáticos de lignina diminuíram o sinal de grupos aromáticos (112-120 ppm) no sistema orgânico e promoveu a presença de um pico próximo a 132 ppm. Todos os Manejos apresentaram um sinal próximo de 75 ppm, atribuído a C-carboxílico derivados de polipeptídios (Keeler et al. 2006). Os espectros dos sistemas orgânico e agroflorestal, contudo, mostraram um sinal adicional de 181 ppm, atribuído à carboxila.

## 5. CONCLUSÕES

1- A adoção de sistema agroflorestal promoveu mudanças no solo que resultaram em um ambiente químico mais favorável ao desenvolvimento das plantas de café, ou seja, ambiente menos ácido, com boa disponibilidade cátions,  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  e P.

2- O sistema orgânico diminuiu os efeitos típicos da acidez do Latossolo do Cerrado.

3- Embora esteja bem documentado que a fração AH não é, quantitativamente, a maior porção de material húmico em solos, esta fração pode ser usada para descrever o estado da qualidade do solo de acordo com a forma que são apresentados.

4- O  $^{13}\text{C}$  CPMAS-RMN mostrou que o AH do sistema agroflorestal foi mais rico em estruturas facilmente degradáveis.

5- Fracionamento químico mostrou uma maior proteção física do carbono e a acumulação de matéria orgânica leve quando sistemas agroflorestais foram adotados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDINSOFT (2011) XLSTAT 2011: **statistical software to MS Excel**. Addinsoft, New York, USA
- ALMENDROS G, DOURADO J, GONZÁLES-VILA FJ, BLANCO MJ, LANKES U (2000).  **$^{13}\text{C}$  NMR assessment of decomposition patters during composting of forest and shrub biomass**. *Soil BiolBiochem* 32:793-804
- ARANDA V, AYORA-CAÑADA MJ, DOMÍNGUEZ-VIDAL A, MARTÍN-GARCÍA JM, CALERO J, DELGADO R, VERDEJO T, GONZÁLEZ-VILA FJ (2011) **Effect of soil type and management (organic vs. conventional) on soil organic matter quality in olive groves in a semi-arid environment in Sierra Mágina Natural Park (S Spain)**. *Geoderma* 164:54–63
- ARAÚJO ASF, SANTOS VB, MONTEIRO RTR (2008) **Responses of soil microbial biomass and activity for practices of organic and conventional farming systems in Piauí state, Brazil**. *Eur J Soil Biol* 44: 225–230
- BERTOL, I.; COGO, N.P. & MIQUELLUTI, D.J. **Sedimentostransportados pela enxurrada relacionados à cobertura e rugosidade superficial do solo e taxa de descarga**. *Pesq. Agropec. Gaúcha*, 3:199-206, 1997
- BENBI DK, BRAR K, TOOR AS, SINGH P, SINGH, H (2012) **Soil carbon pools under poplar-based agroforestry, ricewheat, and maize-wheat cropping systems in semi-arid India**. *NutrCyclAgroecosyst* 92:107–118
- BUOL SW (2009) **Soils and agriculture in central-west and north Brazil**. *SciAgric* 66:697-707

- BUSATO JG, CANELLAS LP, VELLOSO ACX (2005) **Fósforo num Cambissolo cultivadocom cana-de-açúcar por longo tempo: I - fracionamento seqüencial.** Rev Bras Cienc Solo 29:935-944
- CANNAVO P, SAN SOULET J, HARMAND JM, SILES P, DREYER E, VAAST P (2011) **Agroforestry associating coffee and *Inga densiflora* results in complementarity for water uptake and decreases deep drainage in Costa Rica.** AgrEcosyst Environ 140:1-13
- CANELLAS LP, BUSATO JG, DOBBSS LB, BALDOTTO MA, RUMJANEK VM, OLIVARES FL (2010) **Soil organic matter and nutrient pools under long-term non-burning management of sugar cane.** Eur J Soil Sci 61:375-383
- CARDOSO IM, JANSSEN B, OENEMA O, KUYPER T (2003) **Phosphorus pools in Latosols under shaded and unshaded coffee systems on farmers' fields in Brazil.** Agroforestry Syst 58:55-64
- COLTHUP NB, DALY LH, WIBERLEY SE (1964) **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** Academic Press, New York, NY, USA
- CHU H, HOSEN Y, YAGI K (2007) **NO, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes in winter barley field of Japanese Andisol as affected by N fertilizer management.** SoilBiolBiochem 39:330-339
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1997) **Manual de métodos de análises de solos.** EMPRAPA, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (2006) **Sistema brasileiro de classificação de solos.** EMBRAPA, Rio de Janeiro, RJ, Brasil
- GABRIEL DE A. SANTOS, LEANDRO S. DA SILVA, LUCIANO P. CANELLAS E FLÁVIO A. O. CAMARGO (2008). **Fundamentos da matéria orgânica do solo.**
- GUIMARÃES DV, GONZAGA MIS, SILVA TO, SILVA TL, DIAS NS, MATIAS MIS (2013) **Soil organic matter pools and carbon fractions in soil under different land uses.** Soil Till Res 126:177-182

- HERGOUALC'H K, BLANCHART E, SKIBA U, HÉNAULTF C, HARMAND JM (2012) **Changes in carbon stock and greenhouse gas balance in a coffee (*Coffea arabica*) monoculture versus an agroforestry system with *Inga densiflora*, in Costa Rica.** *AgrEcosyst Environ* 148:102–110
- ILDEGARDIS BERTOLI, JOSUÉ FERNANDO BEUTLER<sup>1</sup>, DIRCEU LEITE, ODAIR BATISTELA (2001) **Propriedades físicas de um cambissolo húmico afetadas pelo tipo de manejo do solo.** *Scientia Agricola*, v.58, n.3, p.555-560, jul./set. 2001
- KASCHUK G, ALBERTON O, HUNGRIA M (2010) **Three decades of soil microbial biomass studies in Brazilian ecosystems: Lessons learned about soil quality and indications for improving sustainability.** *Soil BiolBiochem* 42:1–13
- KEELER C, KELLY EF, MACIEL GE (2006) **Chemical-structural information from solid-state <sup>13</sup>C NMR studies of a suite of humic materials from a lower montane forest soil, Colorado, USA.** *Geoderma* 130:124-140
- KHANNA P (1997) **Nutrient cycling under mixed-species trees in Southeast Asia.** *Agroforestry syst* 38:99–120
- MARSCHNER H, RÖMHELD V (1983) **In vivo measurement of root induced pH changes at the soil-root interface. Effect of plant species and nitrogen source.** *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie* 111:241-251
- MIDDLETON KR, SMITH GS (1979) **A comparison of ammoniacal and nitrate nutrition of perennial ryegrass through a thermodynamic model.** *Plant and Soil* 53:487-504
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (2014). <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/cafe/saiba-mais>. Acessado em 15 de fevereiro de 2014.
- MONTEIRO MC, FARAH A (2012) **Chlorogenic acids in Brazilian *Coffea arabica* cultivars from various consecutive crops.** *Food Chem* 134:611–614

- MORENO G, OBRADOR JJ (2007) **Effects of trees and understorey management of soil fertility and nutritional status of holm oaks in Spanish deheases.** *NutrCyc in Agroecosis* 78:253-264
- NATÁLIA DE OLIVEIRA AGUIAR (2011) **Características químicas e bioatividade de ácidos húmicos isolados de vermicompostos em diferentes estágio de maturação.**
- NELSON WL, MEHLICH A, WINTERS E (1953) **The development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability.** *Agronomy* 4:153-158
- QUIDEAU SA, ANDERSON MA, GRAHAM RC, CHADWICK OA, TRUMBORE SE (2000) **Soil organic matter processes: characterization by  $^{13}\text{C}$  NMR and  $^{14}\text{C}$  measurements.** *Forest EcolManag* 138:19–27
- PICCOLO, A. (1997) **New Insights on the conformational structure of humic substances as revealed by size exclusion chromatography.** In: Drozd, J;Gonet, S.S., Senesi, N.; Weber, J. (eds). **The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protection.** Wroclaw, *Polish Society ofHumic Substances*, p. 19-38.
- PRESTON C, NEWMAN RH, ROTHER P (1994) **Using  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR to assess effects of cultivation on the organic matter of particle size fractions in a grassland soil.** *Soil Sci* 157:26-35
- R.A. DEDECEK, D.V.S. RESCK & E. DE FREITAS JR. (1986). **perda de solo, água e nutrientes por erosão em latossolo vermelho-escuro dos cerrados em diferentes cultivos sob chuva natural.** *R.bras.ci.solo*,10:265-276,1986
- SCHIAVO JA, BUSATO JG, MARTINS MA, CANELLAS LP (2009) **Recovery of degraded areas revegeted with *Acacia mangium* and *Eucalyptus* with special reference to organic matter humification.***SciAgric* 66:353-360
- SOIL SURVEY STAFF - SSS NRCS. **Keys to soil taxonomy** (2010) United States Department of Agriculture, Washington, DC, USA

- STEHFEST E, BOUWMAN L (2006) **N<sub>2</sub>O and NO emission from agricultural fields and soils under natural vegetation: summarizing available measurement data and modeling of global annual emissions.** *NutrCyclAgroecosyst* 74:207–228
- STEVENSON FJ (1994) **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions.** John Wiley, NY, USA
- VAN HEES PA, VAN HEES AMT, LUNDSTRÖM US (2001) **Determination of aluminium complexes of low molecular organic acids in soil solution from forest soils using ultrafiltration.** *Soil BiolBiochem* 33:867-874
- WILLER H, SORENSEN N, YUSSEFI-MENZLER M (2013) **The world of organic agriculture: statistics and emerging trends 2008.** <http://orgprints.org/13123/4/world-of-organic-agriculture-2008.pdf>. Acessado em 26 junho 2013
- YEOMANS J C, BREMNER JM (1988) **A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil.** *Commun. Soil Sci. Plant* 19:1467-1476