

Comissão 2.4 - Química do solo

QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS SOB CULTIVO DE CAFÉ CONSÓRCIADO COM ADUBOS VERDES⁽¹⁾

Marino Salgarello Coelho⁽²⁾, Eduardo de Sá Mendonça⁽³⁾, Paulo César de Lima⁽⁴⁾, Gabriel Pinto Guimarães⁽⁵⁾ & Irene Maria Cardoso⁽⁶⁾

RESUMO

O aporte de resíduos orgânicos, associado ao processo de humificação, promove melhoria dos atributos do solo e garante ao agricultor a manutenção do sistema produtivo. As leguminosas visam, além do fornecimento de nutrientes para o café, melhorar a qualidade da matéria orgânica do solo com a formação das substâncias húmicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do uso de leguminosas, como adubo verde, na qualidade das substâncias húmicas em solos sob café em duas condições edafoclimáticas na Zona da Mata de Minas Gerais. Foram cultivados amendoim forrageiro, calopogônio, estilosantes, mucuna e espécies espontâneas durante quatro anos, em duas propriedades de agricultores familiares. Após quatro anos, realizaram-se a coleta de solo, extração e purificação das SH para obtenção dos ácidos fúlvicos (AFs) e húmicos (AHs). Foram realizadas análise elementar (CHNO), UV-visível, infravermelho e termogravimetria do material purificado. Os resultados evidenciaram que os AHs possuem maior peso molecular, hidrofobicidade, condensação, e compostos aromáticos com maior teor de C, conferindo maior estabilidade estrutural em relação aos AFs. O ambiente voltado para a face sul, com menor incidência de luz, menor temperatura e maior umidade, possui substâncias húmicas estruturalmente mais estáveis e resistentes à degradação do que as extraídas de solo voltado para o noroeste. O tratamento com calopogônio apresentou baixo teor de C e elevado teor de O na composição dos AFs, caracterizando compostos de menor estabilidade estrutural em relação aos AFs, sob os tratamentos com estilosantes, mucuna e espontâneas. Nos AHs, o uso das leguminosas apresentaram resultados semelhantes.

Termos de indexação: agricultura familiar, leguminosa, ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, substâncias húmicas.

⁽¹⁾ Parte da pesquisa realizada para a Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada ao Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa - UFV. Recebido para publicação em 8 de março de 2013 e aprovado em 27 de agosto de 2013.

⁽²⁾ Agente em Desenvolvimento Agropecuário do Instituto de Defesa Agropecuária e Florestal do Espírito Santo - IDAF - ES. Av. João Felipe, s/n. CEP 29760-000 Rio Novo (ES). E-mail: marinocoelho@ig.com.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Produção Vegetal, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Espírito Santo-CCA/UFES. Alto Universitário, s/n. CEP 29500-000 Alegre (ES). Bolsista do CNPq. E-mail: eduardo.mendonca@ufes.br

⁽⁴⁾ Pesquisador, Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais, Campus da UFV. CEP: 36570-000 Viçosa (MG). Bolsista da FAPEMIG. E-mail:plima@epamig.ufv.br

⁽⁵⁾ Mestre em Produção Vegetal, CCA/UFES. E-mail:gabryelpg@yahoo.com.br

⁽⁶⁾ Professora do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa - UFV. CEP 36570-000 Viçosa (MG).E-mail: irene@ufv.br

**SUMMARY: QUALITY OF SOIL ORGANIC MATTER UNDER COFFEE
INTERCROPPED WITH GREEN MANURE**

The input of organic residues associated with the humification process promotes improvement of soil properties and enables the sustainability of the production system. Aside from supplying the coffee with nutrients, pulse crops can improve the quality of soil organic matter by forming humic substances. The purpose of this study was to evaluate the effect of green manures legumes on the quality of humic substances in soils under coffee under two environmental conditions in the region of Zona da Mata, in Minas Gerais. The species forage peanut, calopo, stylosanthes, velvetbean and spontaneous species were grown for four years on two family farms. After four years, soil was sampled and the humic substances were extracted and purified to obtain fulvic acids (FA) and humic acids (HA). The elemental sample composition (CHNO analyzer), UV-visible, infrared and thermogravimetry of the purified material were analyzed. The results showed that HA have a higher molecular weight, hydrophobicity, condensation, and aromatic compounds with higher C content, providing greater structural stability than FA. The humic substances in the environment facing south, with lower light incidence, lower temperatures and higher humidity, were structurally more stable and decay-resistant than the humic substances extracted from soil northwest-oriented soil surfaces. In the treatment with calopo, FA contained low C and high O levels, characterizing compounds of lower structural stability than FA in the treatments with stylosanthes, velvetbean and spontaneous species. In HA, the use of legumes showed similar results.

Index terms: smallholder, legume, fulvic acids, humic acids, humic substances.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo (MOS) é dividida em compartimentos conforme o grau de decomposição e de estabilização. O compartimento ativo é composto pelos microrganismos e compostos orgânicos solúveis; o lento, pelos resíduos recentemente aportados; e o passivo, pela maior recalitrância e pelo tempo de ciclagem longo (Stevenson, 1994). Dentre esses compartimentos, o passivo é o principal constituinte da MOS, que tem como principal componente as substâncias húmicas; essas contribuem com cerca de 80 a 90 % do carbono orgânico do solo (Andreux, 1996).

O uso de leguminosas como adubo verde é uma prática amplamente usada por agricultores familiares da Zona da Mata mineira. A região é caracterizada por um relevo montanhoso e solos de baixa fertilidade natural. Existem vários estudos apresentando que a adubação verde promove melhorias nos atributos químicos e físicos do solo (Faria et al., 2004; Silva et al., 2007), enquanto outros evidenciam que o uso de leguminosas não alteraram esses atributos (Canellas et al., 2004; Nascimento et al., 2005).

Estudando diversas espécies leguminosas quanto à produção de biomassa, taxa de decomposição e liberação de nutrientes no solo, Matos et al. (2008) encontraram resultados contrastantes em áreas de características edafoclimáticas distintas, atribuídos principalmente pelas diferenças em temperatura, altitude e exposição solar da área. Em ambientes de relevo montanhoso, a exposição solar é uma característica importante a ser considerada quando se estuda a dinâmica da MOS. No hemisfério sul, a trajetória do sol sofre declinação para o norte, acarretando em menor irradiação na face sul,

diminuindo a temperatura e aumentando a umidade no solo nessa face (Ferreira et al., 2005). Nesse contexto, Egli et al. (2009), no hemisfério norte, encontraram maiores valores de carbono orgânico do solo na face norte, indicando que locais que possuem menor temperatura e maior umidade estocam mais carbono, além de diferenças na atividade microbiana e na dinâmica da ciclagem do material aportado.

As substâncias húmicas são separadas em fração humina (FH), fração ácidos fúlvicos (FAFs) e fração ácidos húmicos (FAHs), por meio de uso de soluções alcalinas e ácidas (Schiavo et al., 2007). As substâncias húmicas são quimicamente distintas, havendo diferenciações na coloração, composição elementar (C, H, N, O e S), massa molecular, presença de grupos funcionais e grau de polimerização (Stevenson, 1994). A composição elementar das substâncias húmicas indica que essas possuem variação nos teores de C, H, N e O; entretanto, no geral apresentam uma ordem de grandeza $C > O > H > N$ e as razões entre esses elementos nos permite inferir sobre o grau de maturidade do material (Cunha et al., 2005). De modo geral, a FAFs apresenta menor índice termogravimétrico em relação à FAHs, evidenciando a maior quantidade de cadeias alifáticas e facilidade de termodegradação desse material (Benites et al., 2005; Cunha et al., 2007; Moraes, 2007).

Os estudos com uso de leguminosas se restringem principalmente à produção de biomassa vegetal, ao acúmulo e à dinâmica de nutrientes no solo. Há poucos estudos enfatizando o papel dessas na formação e, principalmente, na qualidade das substâncias húmicas. O objetivo deste trabalho foi avaliar o impacto do uso de leguminosas como adubo verde na qualidade

das substâncias húmicas em solos sob café, em duas condições edafoclimáticas na Zona da Mata de Minas Gerais.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de Estudo

O experimento foi conduzido em duas unidades experimentais (propriedades agrícolas), instaladas em áreas de agricultores familiares. A propriedade localizada no município de Araponga, MG, está situada a 20° 38' de latitude sul e 42° 31' de longitude oeste, a uma altitude média de 950 m, temperatura média anual máxima de 34,2 °C e mínima de 12,1 °C, com temperatura anual média de 18,0 °C e precipitação pluvial de 1.320 mm. A lavoura da unidade de Araponga possui face de exposição ao sol noroeste e tempo médio diário de exposição solar de 9,1 h.

Já a localizada no município de Pedra Dourada, MG, está situada a 20° 50' de latitude sul e 42° 08' de longitude oeste, com altitude média de 690 m, temperatura média anual máxima de 32,0 °C e mínima de 10,4 °C, com temperatura anual média de 14,0 °C e precipitação pluvial de 1.277 mm. A lavoura da propriedade Pedra Dourada possui face de exposição ao sol sul e tempo médio diário de exposição solar de 6,8 h. Dessa forma, o ambiente voltado para a face sul (Pedra Dourada, MG) possui menor altitude, menor temperatura e menor incidência de luz em relação ao ambiente voltado à face noroeste (Araponga, MG).

Os solos das duas áreas de estudo foram classificados como Latossolo Vermelho-Amarelo e as características químicas e físicas deles, na profundidade de 0,0-0,2 m, na época da montagem do experimento estão apresentadas no quadro 1.

Em cada localidade, foram plantadas quatro cultivares de café resistente à ferrugem (Oeiras, Icatu, Obatã e Catucaí) em espaçamento de 2,8-3,0 x 0,5-0,8 m, em delineamento em blocos casualizados, com 40 plantas por bloco (10 plantas de cada cultivar), em quatro repetições. Os cafezais foram conduzidos em sistema orgânico desde a formação das mudas e, no início do experimento, todas as lavouras encontravam-se em fase de formação (segundo e terceiro ano pós-plantio).

Anteriormente à sementeira das leguminosas, realizaram-se a calagem e as adubações, de acordo com as recomendações da Comissão de Fertilidade do Solo para o Estado de Minas Gerais (Ribeiro et al., 1999). Em Araponga, foram aplicados 260 kg ha⁻¹ de calcário, 64 kg ha⁻¹ de gesso, 125 kg ha⁻¹ de sulfato de potássio e 800 kg ha⁻¹ de termofosfato; em Pedra Dourada, utilizaram-se 1.200 kg ha⁻¹ de calcário, 300 kg ha⁻¹ de gesso, 125 kg ha⁻¹ de sulfato de potássio e 800 kg ha⁻¹ de termofosfato.

Foram cultivadas em cada uma das entrelinhas do café quatro espécies de leguminosas forrageiras: amendoim forrageiro (*Arachis pintoï*), calopogônio (*Calopogonium mucunoides*), estilosantes (*Stylozanthos guyanensis*) e mucuna-preta (*Stizolobium aterrimum*). Em uma das entrelinhas (parcela), não foi plantada nenhuma leguminosa, mas mantiveram-se no local as espécies espontâneas como referência, com predomínio do capim-marmelada (*Brachiaria plantaginea*). Dessa forma, cada localidade obteve cinco tratamentos e quatro blocos, totalizando 20 parcelas.

No primeiro ano de cultivo, foram realizadas três adubações de 150 g/planta de torta de mamona, 60 g/planta de sulfato de potássio e mais 150 g m⁻² de calcário na linha e na rua. No segundo ano, na rua, aplicaram-se 120 g m⁻² de calcário, 80 g m⁻² de termofosfato e 20 g m⁻² de sulfato de potássio; e, na linha, 400 g/planta de torta de mamona divididos em quatro aplicações ao longo do período de chuva, mais 200 g/planta de sulfato de potássio. No terceiro e quarto ano, na rua, foram aplicados 120 g m⁻² de calcário, 80 g m⁻² de termofosfato e 20 g m⁻² de sulfato de potássio; e, na linha, 750 g/planta de torta de mamona, divididas em três aplicações, e 200 g/planta de sulfato de potássio.

As leguminosas foram implantadas por quatro anos consecutivos, sempre no início do período chuvoso. Quando essas atingiram o estágio de floração (em

Quadro 1. Atributos químicos e físicos dos solos estudados em Araponga e Pedra Dourada

Atributo	Araponga	Pedra Dourada
pH (H ₂ O) (1:2,5)	5,24	5,04
P (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	1,00	2,92
K (mg dm ⁻³) ⁽¹⁾	59,8	53,5
Al ³⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0,47	0,59
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	1,74	0,99
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³) ⁽²⁾	0,74	0,47
CO (g kg ⁻¹) ⁽³⁾	29,0	36,8
Zn (mg dm ⁻³) ¹	1,17	1,56
Fe (mg dm ⁻³) ¹	40,7	14,7
Mn (mg dm ⁻³) ¹	10,4	20,2
Cu (mg dm ⁻³) ¹	0,50	0,38
Areia (dag kg ⁻¹)		
0,0-0,05 m	38	38
0,05-0,20 m	37	34
Argila (dag kg ⁻¹)		
0,0-0,05 m	46	53
0,05-0,20 m	49	52
Classe textural	Argiloso	Argiloso

⁽¹⁾ Extrator Mehlich-1; ⁽²⁾ Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺: extractor KCl 1 mol L⁻¹; e ⁽³⁾ CO: carbono orgânico (Walkley-Black) (Matos, 2005).

média 150 dias), a parte aérea foi cortada, pesada e uniformemente disposta sob a saia do cafeeiro (Quadro 2). Esse processo foi realizado nos quatro anos de experimentação. O manejo com as espécies espontâneas foi idêntico ao das leguminosas.

Um mês após o corte no quarto ano, foi realizada a coleta de amostras de solo na entrelinha do cafezal para posteriores análises, na profundidade de 0,0-0,2 m. Todo o material foi seco ao ar e passado por peneira de 2 mm, para obtenção da TFSA. Realizou-se também a coleta de amostras de solo, na mesma profundidade, em uma mata nativa localizada nas proximidades de Araponga, para obter referência em relação às áreas do cafeeiro.

Caracterização dos ácidos húmicos e fúlvicos

Os AHs e AFs foram extraídos, purificados e liofilizados, conforme a IHSS (Swift, 1996). A extração foi realizada utilizando solução alcalina (NaOH 0,1 mol L⁻¹, na proporção de 10 mL por g de solo) para solubilização das frações ácidos húmicos e fúlvicos e separação por centrifugação. Após a separação por centrifugação, o extrato húmico foi acidificado a pH 2,0 para separação das duas frações por centrifugação. Os ácidos fúlvicos foram purificados usando duas colunas com as resinas XAD-8 e Amberlite IR 120⁺ para a eliminação de impurezas e sais, sendo em seguida congelados e liofilizados, obtendo o material seco para análises. Os AHs foram purificados por meio de 15 ataques com solução de HF 10 % + HCl 0,5 % para a remoção da fração mineral; logo após, foram dialisados em água deionizada para a retirada de sais, congelados e liofilizados, obtendo o material seco para análises.

Foi realizada a análise elementar dos AFs e AHs, utilizando o analisador elementar Perkin-Elmer 2400, quantificando os teores de C, H e N e obtendo o teor de O por diferença. O teor de umidade e o de cinzas foram obtidos por termogravimetria, essas foram usadas na correção. As razões atômicas foram calculadas da seguinte forma:

$$H/C = [(%H/1) / (%C/12)];$$

$$C/N = [(%C/12) / (%N/14)]; \text{ e}$$

$$O/C = [(%O/16) / (%C/12)].$$

A análise termogravimétrica dos AFs e AHs foi realizada em um analisador termogravimétrico (TGA-50 Shimadzu), usando amostras de aproximadamente 10 mg, em ambiente a vácuo. O peso inicial foi estabilizado a 30 °C e a curva de aquecimento a 5 °C min⁻¹ até 105 °C, com tempo de espera de 10 min, seguido de aquecimento a 5 °C min⁻¹ até 600 °C e a manutenção a essa temperatura por 30 min para obtenção das cinzas. O índice termogravimétrico (ITG) foi calculado a partir da razão entre as perdas de massa nos intervalos de 350 a 600 °C e 105 a 350 °C.

As leituras na faixa do UV-Visível foram feitas em um espectrofotômetro de varredura (Hitachi U-2000), utilizando células de quartzo com caminho ótico de 1 cm. As leituras na faixa do visível, tanto de varredura quanto de determinação das absorvâncias em 465 e 665 nm, foram tomadas nas soluções de AFs e AHs purificados, diluídos apropriadamente em solução de bicarbonato de sódio (Chen et al., 1977). Na faixa do ultravioleta, as leituras foram tomadas nas soluções de AFs e AHs purificados, diluídos em soluções com pH ajustado para 2,0 (com HCl) e 12,0 (com NaOH). Os espectros diferenciais foram calculados pela diferença entre os espectros obtidos em pH 12,0 e 2,0 (Bloom & Leenheer, 1989).

Os espectros no infravermelho dos AFs e AHs foram obtidos na faixa de 4.000-400 cm⁻¹, em pastilhas de KBr (2 mg da substância húmica + 200 mg de KBr seco), utilizando um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Spectrum 1000). Obteve-se cada espectro pela média de 128 leituras, com uma resolução de 4 cm⁻¹. As bandas de absorção foram qualificadas conforme as atribuições obtidas na literatura e as relações foram calculadas, obtendo-se o valor da absorção nos determinados pontos.

Os dados de cada atributo foram submetidos à análise de variância, sendo as médias comparadas pelo teste de Scott-Knott a 5 %. Como a mata nativa foi utilizada como referência, essa, por não estar presente no bloco experimental em cada propriedade, não entrou na análise estatística.

Quadro 2. Produção média de massa de adubos verdes e espécies espontâneas em duas propriedades sob diferentes condições edafoclimáticas

Adubo verde	Araponga		Pedra Dourada
	Mg ha ⁻¹ ano ⁻¹		
Amendoim	5,96 (± 0,38) ⁽¹⁾		4,95 (± 0,30)
Calopogônio	9,92 (± 1,44)		7,18 (± 0,75)
Estilosantes	9,07 (± 0,79)		11,84 (± 0,90)
Mucuna	12,40 (± 0,98)		12,15 (± 1,12)
Espontâneas	6,42 (± 0,83)		4,74 (± 2,32)

⁽¹⁾ Valores entre parênteses representam o desvio-padrão da média (n=4), sendo n o número de anos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise elementar

A análise elementar dos ácidos fúlvicos (AFs) apresentou valores na seguinte ordem de grandeza O > C > H > N, enquanto dos ácidos húmicos (AHs), C > O > H = N (Quadro 3). Teores elevados de O nos AFs são característicos dessa fração e, em consequência, os valores da relação O/C são superiores aos AHs (Schiavo et al., 2007). O solo sob o cafezal de Pedra Dourada apresentou nos AFs teor médio de H

de 80,7 g kg⁻¹, refletindo alta relação H/C. O teor médio de H no AF em Araponga foi de 48 g kg⁻¹. Situação inversa aos cafeeiros foi encontrada na mata que apresentou o menor valor para a relação H/C em razão dos baixos teores de H (28,2 g kg⁻¹). Elevados valores no teor de H e na relação H/C indicam maior alifacidez e menor conteúdo de anéis aromáticos nas estruturas húmicas (Ussiri & Johnson, 2003). Nos AFs, o teor baixo de N no solo sob mata refletiu em maior relação C/N. Esse dado pode indicar que há menos N no sistema mata, o que pode acarretar redução na

taxa de mineralização do material aportado (Matos, 2005). Os AFs do solo com o tratamento calopogônio em Araponga apresentaram o menor teor de C (176,8 g kg⁻¹), contribuindo para o aumento dos valores das relações H/C e O/C. O teor de O dos AFs das espontâneas em Araponga foi de 374,8 g kg⁻¹, já o em Pedra Dourada, de 619,7 g kg⁻¹. Esses valores podem estar ligados ao tipo de espécies espontâneas presentes em cada propriedade, podendo ocorrer mudanças nas características químicas e bioquímicas do material aportado.

Quadro 3. Composição elementar (C, H, N e O) e relações atômicas (C/N, H/C e O/C) de ácidos húmicos e fúlvicos isolados de solos sob adubação verde e espécies espontâneas em duas propriedades com diferentes condições edafoclimáticas

Tratamento	Ácido fúlvico						
	C	H	N	O	C/N	H/C	O/C
	g kg ⁻¹						
	Araponga						
Amendoim	250,2 b	54,8 b	18,5 b	676,5 a	15,82 b	2,63 a	2,03 a
Calopogônio	176,8 c	34,7 c	11,1 c	777,4 a	18,53 a	2,35 a	3,30 a
Estilosantes	505,9 a	52,1 b	29,8 a	412,2 b	19,81 a	1,24 b	0,61 b
Mucuna	254,4 b	32,4 c	19,9 b	693,2 a	14,90 b	1,53 b	2,04 a
Espontâneas	528,0 a	66,1 a	31,2 a	374,8 b	19,74 a	1,50 b	0,53 b
Média	343,1	48,0	22,1	586,8	17,76	1,85	1,70
	Pedra Dourada						
Amendoim	352,8 b	56,2 c	30,9 a	560,2 b	13,32 b	1,91 b	1,19 b
Calopogônio	303,6 c	81,4 b	29,5 a	585,5 a	12,01 b	3,22 a	1,45 a
Estilosantes	468,6 a	63,4 c	32,2 a	435,7 b	16,95 a	1,62 b	0,70 b
Mucuna	285,4 c	106,9 a	25,5 a	582,3 a	13,06 b	4,49 a	1,53 a
Espontâneas	265,4 c	95,8 a	19,1 b	619,7 a	16,24 a	4,33 a	1,75 a
Média	335,1	80,7	27,4	556,7	14,32	3,12	1,32
	Mata						
	330,7	28,2	13,5	627,6	28,56	1,02	1,42
	Ácido húmico						
	Araponga						
Amendoim	568,1 a	49,0 a	50,1 a	332,9 b	13,23 a	1,03 a	0,44 b
Calopogônio	537,7 a	47,7 a	46,8 a	367,9 a	13,41 a	1,06 a	0,51 a
Estilosantes	518,9 a	45,4 a	47,3 a	388,4 a	12,79 a	1,05 a	0,56 a
Mucuna	570,0 a	51,7 a	52,4 a	326,0 b	12,70 a	1,09 a	0,43 b
Espontâneas	549,1 a	50,5 a	50,2 a	350,1 a	12,76 a	1,10 a	0,48 a
Média	548,7	48,9	49,4	353,1	12,98	1,07	0,48
	Pedra Dourada						
Amendoim	589,1 a	44,5 a	41,4 a	324,9 b	16,59 a	0,91 a	0,41 b
Calopogônio	550,7 b	43,4 a	37,4 a	368,5 a	17,19 a	0,95 a	0,50 a
Estilosantes	610,6 a	45,6 a	42,1 a	301,7 b	16,94 a	0,90 a	0,37 b
Mucuna	616,0 a	45,2 a	42,0 a	296,8 b	17,10 a	0,88 a	0,36 b
Espontâneas	590,7 a	45,8 a	45,9 a	317,7 b	15,02 a	0,93 a	0,40 b
Média	591,4	44,9	41,8	321,9	16,57	0,91	0,41
	Mata						
	554,9	46,2	48,1	350,8	13,46	1,00	0,47

Médias seguidas por mesma letra na coluna, para cada localidade, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %.

A razão atômica H/C média nos AHs do solo sob cafeeiro de Araponga foi de 1,07. Nessa localidade, os AHs possuem maior proporção de cadeias alifáticas em relação aos outros locais. O solo de Pedra Dourada apresentou valor de 0,91, indicando a presença de AHs com características mais aromáticas e estáveis estruturalmente. A razão O/C nos AHs apresentou valores próximos entre os tratamentos para cada propriedade. Em razão da grande interação com a fração mineral e menor dinamismo em solos de textura argilosa, os AHs podem ser mais recalcitrantes quanto às modificações imprimidas por diferentes aportes orgânicos ao solo (Silva & Mendonça, 2007).

Por meio do diagrama de van Krevelen, é possível separar os AFs e AHs das localidades (Figura 1). Os AFs do solo sob cafezal de Araponga sofreram desidrogenação em relação aos AFs do solo sob cafezal de Pedra Dourada, implicando em um material com maior aromaticidade. Já nos AHs, ocorreu o contrário, onde o solo sob cafezal de Araponga possui maior relação H/C, ou seja, são mais alifáticos.

Espectroscopia na região do UV-visível

Os espectros na região do visível apresentaram absorvância decrescente com o aumento do comprimento de onda. O principal parâmetro analisado pelo uso da espectroscopia na região do visível é a relação E₄/E₆ (Quadro 4). Essa variável fornece

indícios da proporção de cadeias alifáticas. Os AFs apresentaram maior relação E₄/E₆ que os AHs, fato encontrado em vários trabalhos e que evidenciam que os AFs possuem maior proporção de cadeias alifáticas, em relação aos AHs (Schiavo et al., 2007; Dobbss et al., 2009). No solo de Araponga, os AFs e AHs apresentaram valores inferiores em relação ao de Pedra Dourada. Nos AFs, o solo sob o tratamento com estilosantes na localidade Pedra Dourada apresentou a maior relação E₄/E₆. O tratamento com espontâneas nas duas localidades e o com mucuna no solo de Pedra Dourada apresentaram valores inferiores aos solos dos outros tratamentos, indicando maior grau de aromaticidade. Características bioquímicas das leguminosas que são aportadas ao solo podem estar relacionadas à formação de substâncias húmicas com caráter mais aromático ou alifático. A leguminosa estilosantes apresenta teores elevados de celulose e baixos de lignina e polifenóis, em relação às outras espécies, colaborando na diferenciação das substâncias húmicas formadas e proporcionando maior taxa de decomposição e perda de N para a atmosfera, características que favorecem compostos orgânicos mais alifáticos (Matos et al., 2008). O decréscimo da razão E₄/E₆ está diretamente relacionado com o aumento do peso molecular e a condensação do C aromático na estrutura, sendo indicativo de compostos com alto grau de recalcitrância (Stevenson, 1994). Canellas et al. (2004) encontraram valores nos AHs superiores aos encontrados neste trabalho.

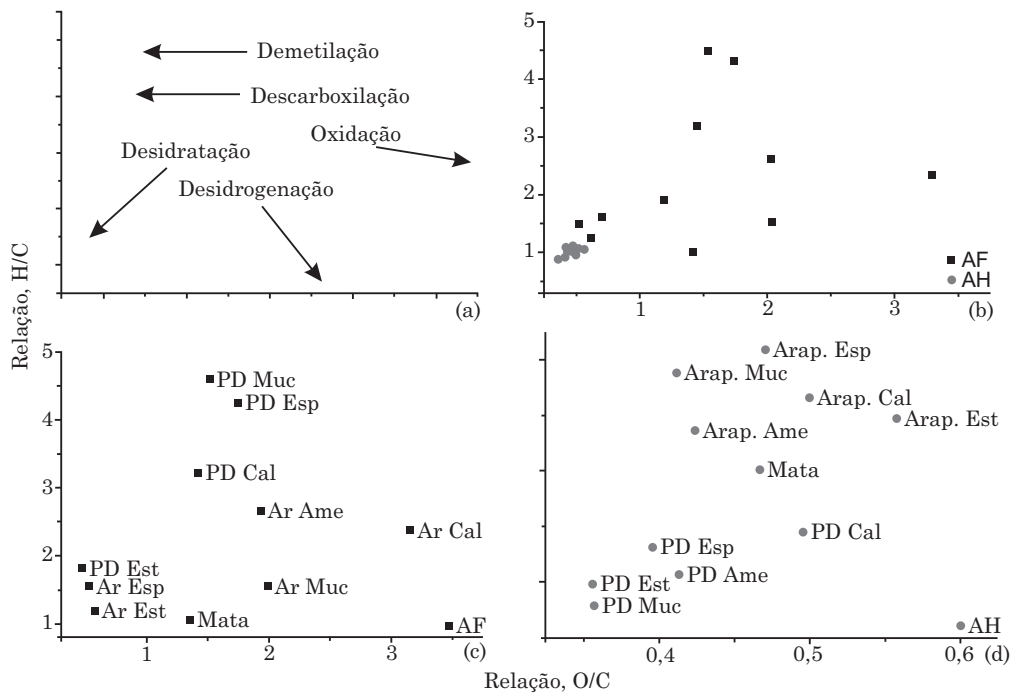


Figura 1. Diagrama de van Krevelen nos ácidos fúlvicos (AFs) e ácidos húmicos (AHs) de solos sob cafezal em Araponga (Ar), Pedra Dourada (PD) e solo sob mata: (a) Principais reações envolvidas nos processos de humificação (adaptado de Rice & MacCarthy, 1991); (b) Diagrama com ácidos fúlvicos (AFs) e ácidos húmicos (AHs) juntos; (c) Diagrama ácidos fúlvicos (AFs); e (d) Diagrama ácidos húmicos (AHs). Ame: amendoim; Cal: calopogônio; Est: estilosantes; Muc: mucuna; e Esp: espontâneas.

Quadro 4. Teores de umidade e cinzas, ITG e E₄/E₆ de ácidos húmicos e fúlvicos isolados de solos sob adubação verde e espécies espontâneas em duas propriedades, com diferentes condições edafoclimáticas

Tratamento	Ácido fúlvico				Ácido húmico			
	Umidade	Cinza	ITG	E4/E6	Umidade	Cinza	ITG	E4/E6
	%				%			
	Araponga							
Amendoim	36,01 a	11,96 b	0,15 c	6,80 b	5,14 a	7,74 a	2,32 a	4,42 a
Calopogônio	27,34 a	2,57 c	0,09 c	9,33 a	2,50 b	7,34 a	1,43 b	4,67 a
Estilosantes	12,24 b	31,36 a	0,96 a	11,25 a	5,08 a	7,66 a	1,43 b	4,65 a
Mucuna	29,55 a	5,70 c	0,14 c	9,20 a	6,32 a	8,73 a	1,60 b	4,64 a
Espontâneas	15,78 b	26,54 a	0,54 b	4,50 c	7,28 a	7,05 a	1,26 c	4,54 a
Média	24,19	15,63	0,38	8,22	5,26	7,70	1,61	4,58
	Pedra Dourada							
Amendoim	13,26 b	33,33 a	0,90 a	8,50 b	1,55 b	9,82 a	1,14 b	5,53 a
Calopogônio	28,78 a	8,18 b	0,16 b	8,50 b	2,84 a	7,61 b	1,46 a	4,46 a
Estilosantes	11,02 b	31,30 a	0,91 a	16,00 a	0,43 c	7,25 b	1,48 a	4,51 a
Mucuna	38,71 a	11,88 b	0,13 b	5,40 c	2,70 a	8,47 a	1,24 b	5,04 a
Espontâneas	32,69 a	7,51 b	0,12 b	7,00 c	0,76 c	7,05 b	1,25b	5,34 a
Média	24,89	18,44	0,45	9,08	1,66	8,04	1,32	4,98
	Mata							
	14,06	34,86	0,97	13,67	0,65	6,80	1,19	4,55

ITG: índice termogravimétrico; E₄/E₆: relação entre absorvância nos comprimentos de onda 465 e 665 nm. Médias seguidas por mesma letra na coluna para cada localidade não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5 %.

Nos espectros diferenciais na região do Ultravioleta há um sinal intenso nos espectros de AHs, centrado em 280-285 nm, e um ombro em 350 nm, que estão relacionados à ionização de grupos carboxílicos e fenólicos facilmente ionizáveis (Tsutsuki & Kuwatsuka, 1979). Esses sinais são encontrados nas amostras de AHs de todos os tratamentos, mas com pouca expressão na faixa de 260-270 nm (Figura 2). No solo sob mata, os AHs e AFs apresentam uma banda forte centrada em 300 nm. A posição dos grupos nos anéis e o grau de substituição influem na posição e na intensidade dos sinais (Bloom & Leenheer, 1989). No solo sob mata, foi verificada uma banda de absorção centrada em 240 nm, que pode estar relacionada a compostos orgânicos de baixo peso molecular (Benites, 1998).

A análise termogravimétrica dos AFs apresentou valores de ITG inferiores a 1, indicando que as perdas de massa foram maiores na faixa compreendida entre 105 e 350 °C (Quadro 4). Nos AHs, a maior proporção de perda foi observada na faixa entre 350 e 600 °C. Esses resultados condizem com os encontrados na literatura de que os AHs possuem maiores valores de ITG em relação aos AFs (Benites et al., 2005; Morais, 2007). Os tratamentos com amendoim forrageiro calopogônio e mucuna no solo de Araponga e calopogônio, mucuna e espontâneas no de Pedra Dourada apresentaram os menores ITG. O valor baixo para esses tratamentos pode estar relacionado ao menor teor de C em sua composição.

Nos AHs, o tratamento com espontâneas apresentou valores baixos para ITG nas duas localidades, indicando menor estabilidade das moléculas (Quadro 4). A perda de massa à temperatura baixa está relacionada à presença de compostos menos estáveis e estruturas alifáticas, enquanto à temperatura alta está relacionada ao rompimento de estruturas aromáticas (Provenzano & Senesi, 1999). O recente aporte de material orgânico e a formação das substâncias húmicas levam à maior proporção de compostos de menor estabilidade, apresentando assim maior facilidade de degradação do material e maior ciclagem de nutrientes, principalmente de N.

Espectroscopia na região do infravermelho

Não houve diferença entre os tratamentos nos espectros na região do infravermelho, mas ocorreram diferenças substanciais entre os espectros de ácidos fúlvicos e húmicos (Figura 3). Na faixa de absorção de 3.420 a 3.391 cm⁻¹, foram observadas bandas de absorção alargadas nos AHs e menos alargadas nos solos sob os tratamentos de mucuna e espontâneas de Pedra Dourada. Essa região é característica da absorção da vibração de estiramento de grupos OH em pontes de H inter e intramoleculares (Stevenson, 1994). O tamanho do alargamento da absorção tem correspondência com a força de interação do H; quanto mais forte a ponte de H, maior a energia necessária para estirar as ligações, alargando a banda de absorção (Benites, 1998; Miranda et al., 2007). Dobbss et al.

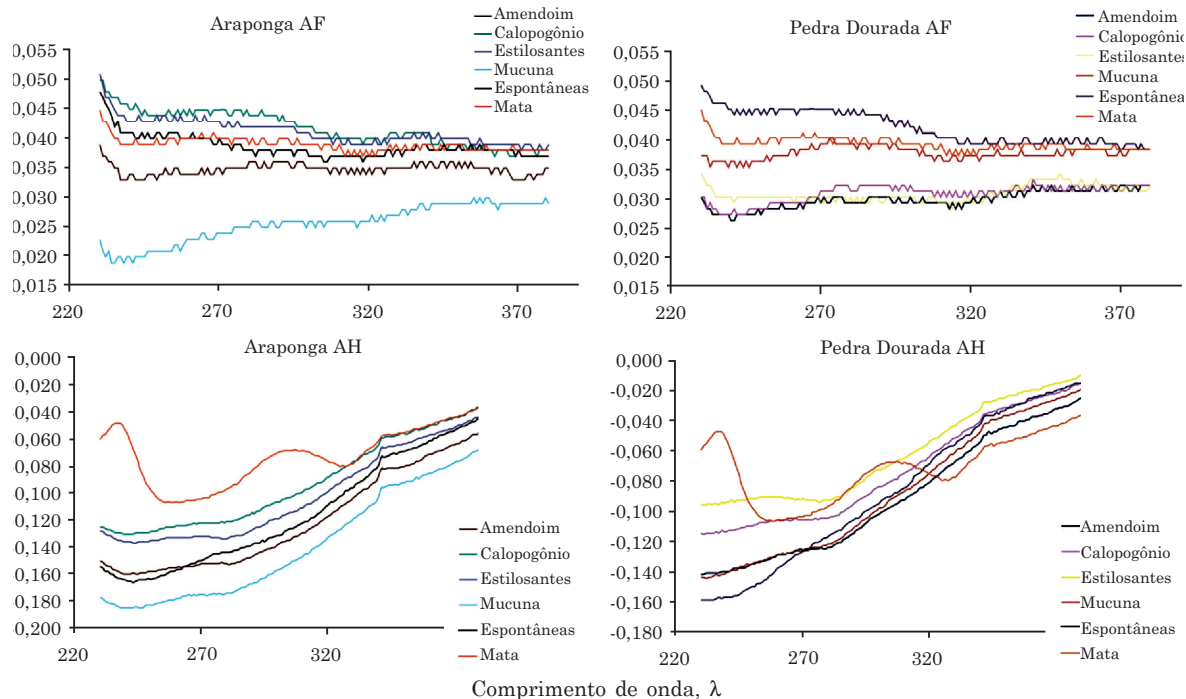


Figura 2. Espectros diferenciais na região do ultravioleta de ácidos fúlvicos e húmicos isolados de solos sob adubação verde e espécies espontâneas, em duas propriedades com diferentes condições edafoclimáticas.

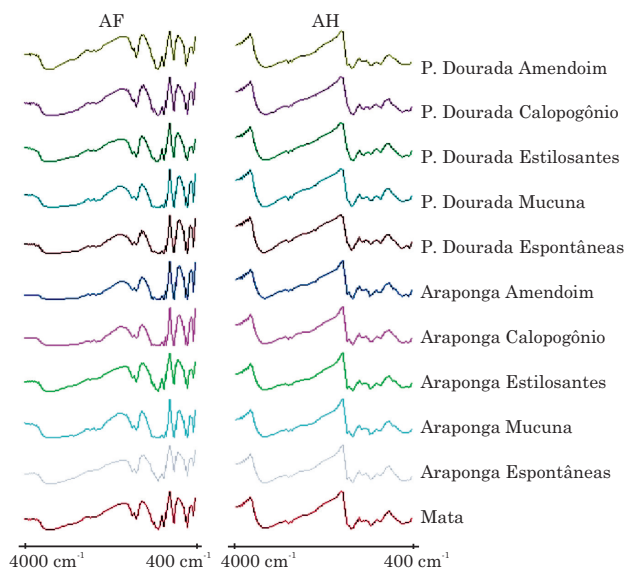


Figura 3. Espectros na região do infravermelho de ácidos fúlvicos e húmicos isolados de solos sob adubação verde e espécies espontâneas, em duas propriedades com diferentes condições edafoclimáticas.

(2009) associaram o alargamento da banda às ligações de H com ácidos carboxílicos, alterando a frequência do estiramento.

Em todos os espectros, foi observada absorção entre 3.000 e 2.700 cm^{-1} , que foi atribuída à presença de

grupos CH alifáticos (Figura 3). Com exceção do solo sob o tratamento estilosantes de Pedra Dourada, todos os tratamentos se apresentaram em 2.962 e 2.847 cm^{-1} , associados à presença de grupos CH_2 . A absorção em 2.914 cm^{-1} foi associada aos grupos CH_3 (Canellas & Rumjanek, 2005).

A absorção entre 1.720 e 1.700 cm^{-1} foi conferida a carbonilas de cetonas (Figura 3). Nessa faixa, foi observada a absorção em 1717 cm^{-1} em todos os tratamentos, exceto no solo sob calopogônio de Pedra Dourada. Atribuiu-se a absorção entre 1.725 e 1.720 cm^{-1} ao estiramento C=O de grupos carboxílicos e cetonas (Ceretta et al., 2008). Foi observada em todos os tratamentos forte absorção em 1.617 cm^{-1} , exceto na mata onde a banda de absorção foi detectada em 1.623 cm^{-1} . Segundo Stevenson (1994), a absorção em 1.610 cm^{-1} é atribuída à vibração de C=C de aromáticos e entre 1.635 e 1.645 cm^{-1} à deformação axial de C=C do anel aromático. A região entre 1.420 e 910 cm^{-1} foi denominada como a impressão digital da molécula, correspondendo a grupos funcionais pouco influenciados pelo restante da molécula (Miranda et al., 2007).

Comparando os indicadores de hidrofobicidade nos AFs, pode-se inferir sobre a maior proporção de grupamentos OH em relação aos grupamentos COO^- , caracterizando moléculas com maior proporção de grupos fenólicos, o que não foi observado nos AHs (Quadro 5). O solo de Araponga apresentou maiores valores para as relações 2.900/3.300 e 2.900/1.600, indicando um caráter mais hidrofóbico em relação às

Quadro 5. Relações de absorvância (2.900/3.300, 2.900/1.600 e 3.300/1.700) de ácidos húmicos e fúlvicos isolados de solos sob adubação verde e espécies espontâneas, em duas propriedades com diferentes condições edafoclimáticas

Tratamento	Ácido fúlvico			Ácido húmico		
	2.900/3.300	2.900/1.600	3.300/1.700	2.900/3.300	2.900/1.600	3.300/1.700
Araponga						
Amendoim	0,78 a	1,75 b	2,24 a	0,83 a	0,85 b	1,08 a
Calopogônio	0,82 a	2,23 a	2,08 a	0,85 a	1,11 a	1,08 a
Estilosantes	0,71 b	0,92 c	1,97 b	0,87 a	0,88 b	1,05 a
Mucuna	0,72 b	2,64 a	2,13 a	0,85 a	0,82 b	1,10 a
Espontâneas	0,62 c	1,10 c	2,11 a	0,83 a	0,83 b	1,11 a
Média	0,73	1,73	2,11	0,85	0,90	1,08
Pedra Dourada						
Amendoim	0,67 b	1,43 b	1,94 a	0,85 a	0,89 a	1,05 b
Calopogônio	0,66 b	2,02 a	2,18 a	0,74 b	0,67 b	1,28 a
Estilosantes	0,70 b	1,83 a	1,67 b	0,74 b	0,66 b	1,27 a
Mucuna	0,78 a	1,54 b	1,88 b	0,74 b	0,77 b	1,19 a
Espontâneas	0,76 a	1,67 b	1,91 a	0,72 b	0,55 c	1,22 a
Média	0,71	1,70	1,92	0,76	0,71	1,20
Mata						
	0,68	1,46	2,16	0,84	0,83	1,07

de Pedra Dourada e à mata, nas duas frações húmicas estudadas. Frações húmicas com maior características hidrofóbicas estão relacionadas com a formação e estabilização de agregados e proteção física da MOS (Bastos et al., 2005). Quanto ao indicador de aromaticidade (3.300/1.700), a propriedade de Pedra Dourada evidenciou os menores valores, indicando menor condensação das substâncias húmicas em relação à outra localidade. Entre os tratamentos, o calopogônio apresentou o menor caráter hidrofóbico nos AFs e AHs, resultado que está ligado ao alto teor de O na sua composição (Canellas et al., 2004).

CONCLUSÕES

1. Os ácidos húmicos possuem maior peso molecular, hidrofobicidade, condensação e compostos aromáticos com maior teor de C, conferindo maior estabilidade estrutural em relação aos ácidos fúlvicos nos sistemas com adubação verde.

2. O ambiente voltado para a face sul, com menor incidência de luz, menor temperatura e maior umidade, possui substâncias húmicas estruturalmente mais estáveis e resistentes à degradação.

3. O tratamento com calopogônio apresentou baixo teor de C e elevado teor de O na composição dos ácidos fúlvicos, caracterizando compostos de menor estabilidade estrutural, indicando ser o calopogônio material de fácil mineralização em relação às outras leguminosas estudadas. O solo sob tratamento com

estilosantes favoreceu a formação de ácidos fúlvicos com menor peso molecular.

4. Os tratamentos estilosantes, mucuna e espontâneas favoreceram a formação de ácidos fúlvicos com maior estabilidade estrutural, portanto materiais que proporcionam maior cobertura do solo.

AGRADECIMENTOS

À Capes, ao CNPq e à FAPEMIG, pelo apoio financeiro. Ao Sr. José Brás, por sua atenção e ajuda com as análises de laboratório. Aos agricultores da região de Araponga e Pedra Dourada, pela participação no trabalho de campo e discussão dos resultados.

LITERATURA CITADA

- ANDREUX, F. Humus in world soils. In: PICCOLO, A., ed. Humic substances in terrestrial ecosystems. Amsterdam, Elsevier, 1996. p.45-100.
- BASTOS, R.S.; MENDONÇA, E.S.; ALVAREZ V., V.H. & CORRÊA, M.M. Formação estabilização de agregados do solo decorrentes da adição de compostos orgânicos com diferentes características hidrofóbicas. R. Bras. Ci. Solo, 29:11-20, 2005.
- BENITES, V.M.; MENDONÇA, E.S.; SCHAEFER C.E.G.R.; NOVOTNY, E.H.; REIS, E.L. & KER, J.C. Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. Geoderma, 127:104-113, 2005.

- BENITES, V.M. Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata mineira. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 1998. 145p. (Dissertação de Mestrado)
- BLOOM, P.R. & LEENHEER, J.A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M.H.B., ed. Humic substances II. In search for the structure. Chichester, John Wiley, 1989. p.409-446.
- CANELLAS, L.P. & RUMJANEK, V.M. Espectroscopia na região do infravermelho. In: CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A., eds. Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005. p.201-223.
- CANELLAS, L.P.; ESPINDOLA, J.A.A.; REZENDE, C.E.; CAMARGO, P.B.; ZANDONADI, D.B.; RUMJANEK, V.M.; GUERRA, J.G.M.; TEIXEIRA, M.G. & BRAZ-FILHO, R. Organic matter quality in a soil cultivated with perennial herbaceous legumes. *Sci. Agric.*, 61:53-61, 2004.
- CERETTA, C.A.; BAYER, C.; DICK, D.P.; MARTIN-NETO, L. & COLNAGO, L.A. Métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.P.; CANELLAS, L.P. & CAMARGO, F.A.O., eds. Fundamentos da matéria orgânica do solo em ecossistemas tropicais e subtropicais. 2.ed. Porto Alegre, Metrópole, 2008. p.201-228.
- CHEN, Y.; SENESI, N. & SCHNITZER, M. Information provide on humic substances by E4/E6 ratios. *Soil Sci. Soc. Am J.*, 41:352-358, 1977.
- CUNHA, T.J.F.; MADARI, B.E.; BENITES, V.M.; CANELLAS, L.P.; NOVOTNY, E.H.; MOUTTA, R.O.; TROMPOWSKY, P.M. & SANTOS, G.A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta). *Acta Amaz.*, 37:91-98, 2007.
- CUNHA, T.J.F.; CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. & RIBEIRO, L.P. Fracionamento da matéria orgânica humificada de solos brasileiros. In: CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A., eds. Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2005. p.54-80.
- DOBBSS, L.B.; RUMJANEK, V.M.; BALDOTTO, M.A.; VELLOSO, A.C.X. & CANELLAS, L.P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de Latossolos brasileiros. *R. Bras. Ci. Solo*, 33:51-63, 2009.
- EGLI, M.; SARTORI, G.; MIRABELLA, A.; FAVILLI, F.; GIACCAI, D. & DELBOS, E. Effect of North and South exposure on organic matter in high Alpine soils. *Geoderma*, 149:124-136, 2009.
- FARIA, C.M.B.; SOARES, J.M. & LEÃO, P.C.S. Adubação verde com leguminosas em videira no submédio São Francisco. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:641-648, 2004.
- FERREIRA, F.P.; AZEVEDO, A.C.; WAPPLER, D.; KANIESKI, A.J.; GIRELLI, D. & PEDROTTI, J. Exposição solar e propriedades do solo em Santa Maria - RS. *R. Bras. Agroci.*, 11:377-381, 2005.
- MATOS, E.S. Ciclagem de nutrientes por leguminosas herbáceas em cafezais orgânicos. Viçosa, MG, Universidade Federal de Viçosa, 2005. 84p. (Dissertação de Mestrado)
- MATOS, E.S.; MENDONÇA, E.S.; LIMA, P.C.; COELHO, M.S.; MATEUS, R.F. & CARDOSO, I.M. Green manure in coffee systems in the region of Zona da Mata, Minas Gerais: Characteristics and kinetics of carbon and nitrogen mineralization. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:2027-2035, 2008.
- MIRANDA, C.C.; CANELLAS, L.P. & NASCIMENTO, M.T. Caracterização da matéria orgânica do solo em fragmentos de Mata Atlântica e em plantios abandonados de eucalipto. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:905-916, 2007.
- MORAIS, G.M. Frações húmicas em Luvisolos sob diferentes sistemas agroflorestais no município de Sobral - CE. Fortaleza, CE, Universidade Federal do Ceará, 2007. 52p. (Dissertação de Mestrado)
- NASCIMENTO, J.T.; SILVA, I.F.; SANTIAGO, R.D. & SILVA NETO, L.F. Efeito de leguminosas nos atributos físicos e carbono orgânico de um Luvisolo. *R. Bras. Ci. Solo*, 29:825-831, 2005.
- PROVENZANO, M.R. & SENESI, N. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. *J. Anal. Color.*, 57:517-526, 1999.
- RIBEIRO, A.C.; GONTIJO, P.T.G. & ALVAREZ V., V.H., eds. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais. 5ª aproximação. Viçosa, MG, Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359p.
- RICE, J.A. & MacCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Org. Geochem.*, 17:635-648, 1991.
- SCHIAVO, J.A.; CANELLAS, L.P. & MARTINS, M.A. Revegetação de cava de extração de argila com *Acacia mangium*. I - Atributos químicos do solo, ácidos fúlvicos e húmicos. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:1153-1162, 2007.
- SILVA, I.R. & MENDONÇA, E.S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L., eds. Fertilidade do Solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.275-374.
- SILVA, T.O.; MENEZES, R.S.C.; TIESSEN, H.; SAMPAIO, E.V.S.B.; SALCEDO, H. & SILVEIRA, L.M. Adubação orgânica da batata com esterco e, ou, *Crotalaria juncea*. I - Produtividade vegetal e estoque de nutrientes no solo em longo prazo. *R. Bras. Ci. Solo*, 31:39-49, 2007.
- STEVENSON, F.J. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. 2.ed. New York, John Wiley & Sons, 1994. 496p.
- SWIFT, R.S. Organic matter characterization. In: SPARKS, K., ed. Methods of soil analysis: chemical methods. Madison, Soil Science Society of America, 1996. Part 3. p.1011-1020.

TSUTSUKI, K. & KUWATSUKA, S. Chemical studies on soil humic acids: VII - pH dependent nature of the ultraviolet and visible absorption spectra of humic acids. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 25:373-384, 1979.

USSIRI, D.A.N. & JOHNSON, C.E. Characterization of organic matter in a northern hardwood forest soil by ^{13}C NMR spectroscopy and chemical methods. *Geoderma*, 111:123-149, 2003.