

UFRRJ

**INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO**

TESE

**Caracterização Química e Funcional da Matéria
Orgânica do Solo e Frações e Formas de Fósforo em
Diferentes Sistemas de Uso do Solo**

Shirlei Almeida Assunção

2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FUNCIONAL DA MATÉRIA
ORGÂNICA DO SOLO E FRAÇÕES E FORMAS DE FÓSFORO EM
DIFERENTES SISTEMAS DE USO DO SOLO**

SHIRLEI ALMEIDA ASSUNÇÃO

Sob a orientação do Professor
Marcos Gervasio Pereira

E Coorientação dos Professores

Andrés Caldérin García

Jean Sérgio Rosset

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora** no
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2020

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo(a) Autor(a)

A851c Assunção, Shirlei Almeida, 1986-
Caracterização química e funcional da matéria orgânica do solo e frações
e formas de fósforo em diferentes sistemas de uso do solo / Shirlei Almeida
Assunção. – Seropédica, RJ, 2020.
60 f.: il.

Orientador: Marcos Gervasio Pereira.
Tese (Doutorado). – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, 2020.

1. Frações densimétricas. 2. Substâncias Húmicas. 3. Balanço de carbono. 4.
Clima tropical. 5. 13 C-RMN CPMAS. I. Pereira, Marcos Gervasio, 1965-,
orient. II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. III. Título.

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de
Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.**

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

SHIRLEI ALMEIDA ASSUNÇÃO

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora** no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

TESE APROVADA EM 18/02/2020.

Marcos Gervasio Pereira. Dr. UFRRJ
(Orientador)

David Vilas Boas de Campos. Dr. Embrapa Solos

José Luiz Rodrigues Torres. Dr. IFTM

Bruno José Rodrigues Alves. Dr. Embrapa Agrobiologia

Arcângelo Loss. Dr. UFSC

DEDICATÓRIA

A minha família, em especial a minha mãe!

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Universo que sempre me permitiu realizar o projeto de vida que escolhi para mim.

À minha mãe, Querubina Alves Moreira e ao meu pai Valdemar Almeida Assunção (in memoriam), pela força e amor a mim transmitidos, eu não poderia ter tido pais melhores. Vocês me deram tudo o que era necessário para eu ter uma vida maravilhosa. Gratidão!

Aos meus irmãos (as): Neuza, Zózimo, Iris, Viane, Claudete, Gismar, Gislene, Amélia, Adelmo, Adalton, Anderson e Dênis (in memoriam), pelo apoio e confiança em mim depositado. E por as vezes acreditar mais em mim, que eu mesma.

Aos meus cunhados (as) e sobrinhos (as) pelo carinho e os “mimos”.

Ao professor e orientador Marcos Gervasio Pereira, pela consistência na orientação, pelas dúvidas sanadas, pelas opiniões que contribuíram grandemente para a melhoria desse trabalho. E por ter me dado liberdade para criar minha própria identidade profissional.

Ao professor e co-orientador Andrés García Calderín por ter me apresentado a espectroscopia nos estudos da matéria orgânica do solo, por todo conhecimento transmitido, além da importante contribuição na escrita dos artigos.

Ao professor e co-orientador Jean Sergio Rosset pela estimável contribuição nos artigos e pela atenção a mim dada. Também agradeço aos seus pais, Isac Sérgio Rosset e Hirma Grecco Rosse, que abriram as portas da sua propriedade para desenvolvimento desse estudo e por terem feito a coleta das amostras. E ainda por serem agricultores que praticam a agricultura conservacionista, contribuindo assim para a produção de alimentos de forma responsável e sustentável.

Aos meus amigos e colegas do laboratório de Gênese e Classificação de Solos, em especial ao Sidnei por toda a ajuda desde a graduação, ao Luiz pelo exemplo de generosidade e amizade, se existisse mais “Luiz” por aí, o mundo com certeza seria um lugar melhor. Ao “meu amigo de fé irmão camarada” Rafael Cavassani, que mesmo a distância sempre esteve próximo. A Sandra por todo carinho e atenção. A professora Celeste “minha malvada favorita”, a Ana Paula, Yuri, Maria, Deivyd, Gilsonley, Elias, Otávio e Eduardo. Agradeço a Tatiane e Isadora que me ajudaram no processamento das amostras. E a todos os demais membros do grupo de pesquisa.

As Camilas da minha vida, Camila Almeida, Camila Matos e Camila Santos, obrigada pela paciência para comigo e por toda convivência e amizade durante todo esse tempo. Os amigos são a família que Deus nos permitiu escolher.

Agradeço a Vander Lúcio por ter iniciado essa caminhada junto comigo, pelo incentivo e todo apoio.

Ao professor e amigo Nivaldo Schultz agradeço pela oportunidade de vivenciar a Agronomia na sua essência, pela amizade e profissionalismo que sempre me tratou.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e pelas valiosas opiniões que contribuíram para melhoria desse trabalho.

Aos todos os funcionários do Departamento de Solos, em especial ao Thiago, Edurado, Maria Helena, Michele e Marquinhos sempre tão solícitos. Agradeço também ao Moraes e Marcelos pela viagem para o Paraná para buscar as amostras, obrigada por fazerem o trabalho de vocês com tanto carinho e responsabilidade.

Ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo da UFRRJ, a CAPES pela concessão das bolsas de estudos. A FAPERJ pelo apoio à pesquisa. E a linda e encatadora UFRRJ por ter me dado a oportunidade de evoluir profissionalmente e como ser humano.

Ao povo brasileiro que custeou meus estudos.

Enfim a todos que contribuíram para conclusão desse trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

BIOGRAFIA

Shirlei Almeida Assunção filha de Querubina Alves Moreira e Valdemar Almeida Assunção, nasceu em Coluna - MG, no dia 20 de janeiro de 1986. Uma apaixonada pelas coisas do campo. Desde sempre sabia que queria ser Engenharia Agrônoma. Mais tarde se tornaria uma agrônoma por vocação. Em 2003 concluiu o ensino médio na Escola Estadual Professora Heroína Torres. Em 2009 ingressou no curso de Engenharia Agrônoma da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, concluindo-o em 2014. Durante a graduação foi bolsista de Iniciação Científica (PIBIC/CNPq) por 3 anos e bolsista da Fundação AGRISUS por 1 ano junto ao Departamento de Solos. Em março de 2014 ingressou no Mestrado no Curso de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro concluindo-o em 2016. Durante o mestrado foi bolsista NOTA 10 da FAPERJ por 12 meses e realizou um estágio de 3 meses na Universidade da Coruña – Espanha. Ingressou no Curso de Especialização em Estatística Aplicada (*latu sensu*) da UFRRJ em março de 2016 concluindo-o em setembro de 2017.

RESUMO GERAL

ASSUNÇÃO, Shirlei Almeida. **Caracterização química e funcional da matéria orgânica do solo e frações e formas de fósforo em diferentes sistemas de uso do solo.** 2020. 60f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Devido a sua importância em solos de clima tropical, a matéria orgânica é considerada um importante indicador da qualidade do solo, influenciando na disponibilidade de fósforo (P) do solo, principalmente em solos oxidados. O objetivo desse estudo foi avaliar as alterações na estrutura química e funcional da matéria orgânica do solo (MOS) e avaliar como as formas de fósforo em função da mineralogia do solo e das formas de uso. Foram estudados três sistemas: sistema plantio direto (SPD), sistema de preparo convencional (SPC) e pastagem permanente (PA ou P). Uma área de floresta adjacente a estas foi usada como condição natural do solo. Foram quantificados os teores de carbono orgânico total (COT), o carbono oxidável com permanganato de potássio, os estoques de carbono orgânico total (EstCOT) e nitrogênio total (EstN), as frações químicas e densimétricas da MOS, a abundância natural de ^{13}C , caracterização espectroscópica com uso de ^{13}C -RMN CP/MAS na fração ácido húmico (AH); fósforo remanescente (P-rem), fósforo disponível (PD), fósforo total (PT) e ^{31}P -RMN CP/MAS no ácido húmico (AH), além das formas de ferro e alumínio: ferro solúvel (Fe-S), ferro ditionito (Fe-D), alumínio ditionito (Al-D), ferro oxalato (Fe-O) e alumínio oxalato (Al-O). Os resultados mostraram que na área de floresta (F) foram quantificados elevados teores de C orgânico em superfície (frações químicas e densimétricas), e AH predominantemente alifático. Na SPD, apesar do constante aporte de biomassa ao solo, observa-se baixa ocorrência de estruturas alifáticas nos AH, indicando maior mineralização do carbono. Na área de pastagem verifica-se a formação de AH semelhantes aos observados na área de F. Já no SPC constatou-se menor incorporação das frações químicas e densimétricas, estoque de COT e NT e a formação de AH distintos estruturalmente em comparação com as outras áreas. É possível afirmar que os sistemas pouco manejados e mais estabilizados em clima tropical propiciam a formação de AH com semelhança composicional e estrutural independente da origem do carbono (C3 e C4). Nas áreas de SPD e SPC, foram observados AH diferentes estruturalmente em comparação as áreas de pastagem e F. Os resultados do capítulo II demonstram que na área de uso com pastagem foram quantificados os maiores teores das formas de ferro (baixa e alta cristalinidade). Maiores teores de P disponível foram quantificados na área de SPD e de pastagem em todas as camadas e maiores teores de fósforo total nas camadas de 0-0,05 m, devido aos maiores teores de matéria orgânica. Os teores de P-Rem foram baixos e semelhantes em todas as áreas, indicando um elevado poder tampão do solo. Não houve relação entre a disponibilidade de P e as formas de Fe e Al do solo. Os espectros de ^{31}P -NMR CP/MAS na fração AH mostraram predomínio de formas orgânicas de P. O uso com pastagem favoreceu o acúmulo de P-diéster. Na área de F houve a incorporação de nucleotídeos tipo açúcares e nas áreas de SPC e SPD, as estruturas de P-monoéster se acumularam em maior quantidade. A maior intensidade de cultivo parece favorecer as estruturas de P orgânico mais recalcitrantes, indicando, portanto, que os sistemas de cultivo com SPD e SPC propiciam a manutenção de forma de P menos lábeis. Os resultados indicam que o uso do solo modifica a estrutura química e funcional da MOS e as formas de Fe e Al, porém não foi observada relação entre as formas de Fe e Al e a disponibilidade de P.

Palavras-chave: Frações densimétricas. Substâncias húmicas. Balanço de carbono. Clima tropical. ^{13}C -RMN CP/MAS.

GENERAL ABSTRACT

ASSUNÇÃO, Shirlei Almeida. **Chemical and functional characterization of soil organic matter and fractions and forms of phosphorus in different land use systems**. 2020. 60p. Thesis (Doctor Science in Agronomy-Soil Science). Agronomic Institute, Rural Federal University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

Due to its importance in soils with a tropical climate, organic matter is considered an important indicator of soil quality. In addition to having a direct influence on the phosphorus (P) soil availability (P), especially in oxidic soils. The aim of this study was to evaluate changes in the chemical and functional structure of soil organic matter (SOM) and to evaluate how phosphorus forms depend on the soil mineralogy and the land use forms. Three systems were studied: no-tillage system (SPD), conventional tillage system (SPC) and permanent pasture (PA or P). An adjacent forest area was used as a natural soil condition. Total organic carbon (COT), oxidizable carbon determinate with potassium permanganate, total organic carbon (EstCOT) and total nitrogen (EstN) stocks, SOM chemical and densimetric fractions, natural ^{13}C abundance were quantified, spectroscopic characterization using ^{13}C -NMR CP / MAS in the humic acid (HA) fraction; phosphorus in equilibrium solution (P-rem), available phosphorus (PD), total phosphorus (PT) and ^{31}P -NMR CP / MAS in humic acid (AH), in addition to the forms of iron and aluminum: soluble iron (Fe-S), iron dithionite (Fe-D), aluminum dithionite (Al-D), iron oxalate (Fe-O) and aluminum oxalate (Al-O). The results showed that in the forest area (F) high levels organic C (chemical and densimetric fractions) were quantified in superficial layer, and predominantly aliphatic HA were quantified. In SPD, despite the constant supply of biomass to the soil, there is a low occurrence of aliphatic structures in HA, indicating greater carbon mineralization. In the pasture area, there is the HA formation similar to those observed in the forest area. In the SPC, less incorporation of chemical and densimetric fractions, TOC and TN stock and the HA formation were found to be structurally different compared to the others. areas. It is possible to affirm that the more stabilized systems in tropical climate provide the formation of HA with compositional and structural similarity regardless of the carbon origin (C3 and C4). In SPD and SPC areas structurally different HA were observed in comparison to pasture areas and F. The results of Chapter II show that in the pasture area, the highest levels of iron forms (low and high crystallinity) were quantified. Higher levels of available P were quantified in the SPD and pasture area in all layers and higher levels of total phosphorus in 0-0.05 m layer, due to the higher toers of organic matter. The levels of P-Rem were low and similar in all areas, indicating a high buffer power of the soil. There was no relationship between P availability and soil Fe and Al forms. The spectra of ^{31}P -NMR CP / MAS in the AH fraction showed a predominance of organic forms of P. The use with pasture favored the accumulation of P-diester. In the forest area there was the incorporation of nucleotides like sugars and in the areas of SPC and SPD, the structures of P-monoestrus accumulated in greater quantity. The higher cultivation intensity seems to favor the more recalcitrant organic P structures, indicating, therefore, that the cultivation systems with SPD and SPC provide the maintenance of less labile P form. The results of this study indicate that the use of the soil modifies the chemical and functional height of the SOM and the forms of Fe and Al, however there was no relationship between the forms of Fe and Al with the availability of P.

Keywords: Soil organic matter. Humic substances. Carbon balance. Tropical climate. Weathering.

LISTA DE FIGURAS

- Figure 1.** Geographical location of the study area. 8
- Figure 2.** Mean monthly values of precipitation, average, maximum and minimum temperatures and relative humidity in the period from 1973 to 2011. Source: Meteorological Station - IAPAR - Palotina Unit (24° 18 'S, 53° 55' W, Palotina, PR). 9
- Figure 3.** Detailed descriptions of soil use transitions in the areas. 9
- Figure 4.** Isotopic ^{13}C composition of soil in areas under different types of management. 16
- Figure 5.** Total organic carbon (A) and nitrogen (B) stock in the soil profile in areas subjected to different types of management. 17
- Figure 6.** Principal components analysis of the different fractions of SOM in the cultivated and forest areas. F: forest samples (F1: 0-0.05 m, F2: 0.05-0.10 m, F3: 0.10-0.20 m); NT: no-tillage samples (NT1: 0-0.05 m, NT2: 0.05-0.10 m, NT3: 0.10-0.20 m); P: pasture samples (P1: 0-0.05 m, P2: 0.05-0.10 m, P3: 0.10-0.20 m); T: conventional tillage samples (T1: 0-0.05 m, T2: 0.05-0.10 m, T3: 0.10-0.20 m); Mass-FLF = mass of free light fraction, Mass-IALF = mass of intra-aggregate light fraction; C-FLF = free light fraction carbon; C-IALF = intra-aggregate light fraction carbon; TOC = total organic carbon; POXC = permanganate oxidizable carbon; C-FA = carbon in fulvic acid, C-HA = carbon in humic acid and C-Hum = carbon in humin. 18
- Figure 7.** FTIR spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: Pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown in black for each type of management. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra. 19
- Figure 8.** Principal component analysis (PCA) performed with FTIR spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown as diamonds in each type of management. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra. A) PCA score of pure spectra, B) loading of pure spectra. 20
- Figure 9.** ^{13}C -NMR CP/MAS spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown in black for each management type. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra. 21
- Figure 10.** A) Relative quantity of carbon type (%) obtained from the integration of different region in ^{13}C -NMR CP/MAS. B) Index of aromatic, aliphaticity. C) hydrophobicity (HI) and polarity (PI) of humic acids isolated from soils under different management types at the 0.10 m depth. 22
- Figure 11.** Principal component analysis (PCA) performed with ^{13}C -NMR CP/MAS spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown in black for each type of management. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra. A) PCA scores of pure spectra, B) PCA loadings of pure spectra, C) PCA scores and loadings (biplot graphics) performed by the relative quantity of structure. 23

- Figura 12.** Atributos químicos do solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso. Erro padrão n = 5. PA: pastagem; SPD: sistema plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional. 40
- Figura 13.** Fe-S: Ferro solúvel, Fe-D/Fe-S: relação ferro ditionito/ferro solúvel no solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso. Erro padrão n = 3. PA: pastagem, SPD: sistema plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional..... 41
- Figura 14.** Formas de ferro no solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso. Erro padrão n = 3. Fe-D: ferro ditionito, Al-D: alumínio ditionito, Fe-O: ferro oxalato, Al-O: alumínio oxalato. PA: pastagem, SPD: sistema plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional. 42
- Figura 15.** Frações de fósforo no solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso do solo. PD: fósforo disponível, P-Rem: fósforo remanescente, PT: fósforo total; PA: pastagem, SPD: sistema de plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional. 44
- Figura 16.** Análise de componentes principais das diferentes formas de ferro, alumínio e fósforo nas áreas cultivadas e na área de referência. F: amostras florestais (F1: 0-0,05 m, F2: 0,05-0,10 m, F3: 0,10-0,20 m); SPD: amostras de plantio direto (SPD1: 0-0,05 m, SPD2: 0,05-0,10 m, SPD3: 0,10-0,20 m); PA: amostras de pastagem (PA1: 0-0,05 m, PA2: 0,05-0,10 m, PA3: 0,10-0,20 m); SPC: amostras de preparo convencional (SPC1: 0-0,05 m, SPC2: 0,05-0,10 m, SPC3: 0,10-0,20 m); Al-O: alumínio oxalato; Fe-O: ferro oxalato; Al-D; Alumínio ditionito; Fe-D: ferro ditionito; PT: fósforo total; P-Rem: Fósforo remanescente; PD: fósforo disponível. 45
- Figura 17.** A) Espectros de ^{31}P -RMN CP/MAS nos ácidos húmicos obtidos em solos com diferentes tipos de manejo. B) ACP: Análise de componentes principais: produzida a partir das quantidades relativas de formas orgânicas de P obtidas nos espectros. 46

LISTA DE TABELAS

Table 1. Soil chemical and physical attributes in diferente management systems for Guairá-Paraná.	10
Tabela 2. Quantidades relativas (%) de formas de fósforo orgânico obtidas por integração por regiões nos espectros de ³¹ P-RMN CP/MAS de ácidos húmicos em solos com diferentes tipos de uso do solo.	47
Table 3. Mean and standard error of TOC and POXC in different soil management systems.	57
Table 4. Mean and standard error of carbon in the humic fractions of SOM in different soil management systems.	58
Table 5. Mean and standard error of carbon in the densimetric fractions (FLF) of SOM in different soil management systems.....	59
Table 6. Mean and standard error of mass and carbon in the densimetric fractions (IALF) of SOM in different soil management systems.	60

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. CHAPTER I CARBON INPUT AND THE STRUCTURAL QUALITY OF SOIL ORGANIC MATTER AS A FUNCTION OF AGRICULTURAL MANAGEMENT IN A TROPICAL CLIMATE REGION OF BRAZIL	3
2.1. RESUMO.....	4
2.2. ABSTRACT.....	5
2.3. INTRODUCTION	6
2.4. MATERIAL AND METHODS.....	8
2.4.1. Study area.....	8
2.4.2. History and characterization of the experimental area and field sampling.....	9
2.4.3. Total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and permanganate oxidizable carbon (POXC).....	11
2.4.4. Carbon and nitrogen stocks from the soil profile, chemical and densimeter fractionation of SOM.....	12
2.4.5. $\delta^{13}\text{C}$ isotopic abundance.....	13
2.4.6. Humic acid (HA) isolation and purification	13
2.4.7. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^{13}C -NMR CP/MAS).....	14
2.4.8. Data analysis and chemometrics	14
2.5. RESULTS	16
2.5.1. Evolution of the vegetation of the area obtained from the ^{13}C isotopic composition.....	16
2.5.2. Effect of soil management on carbon (TOCS) and nitrogen (TNS) stocks and SOM humified fractions.....	16
2.5.7. Effect of the type of management based on functional groupings using FTIR and chemometrics	18
2.5.8. Effect of management type on the structure of HA using ^{13}C -NMR CP/MAS and chemometrics	20
2.6. DISCUSSION.....	24
2.7. CONCLUSIONS	26
2.8. REFERENCES	27
3. CAPÍTULO II MODIFICAÇÕES NAS FORMAS E FRAÇÕES DE FÓSFORO EM ÁREAS SOB DIFERENTES FORMAS DE USO E COBERTURAS VEGETAIS NO SUL DO BRASIL	34
3.1. RESUMO.....	35
3.2. ABSTRACT.....	36
3.3. INTRODUÇÃO	37
3.4. MATERIAL E MÉTODOS	38
3.4.1. Atributos químicos.....	38
3.4.2. Fósforo remanescente, fósforo disponível e fósforo total.....	38
3.4.3. Isolamento e purificação dos ácidos húmicos (AH)	38
3.4.4. ^{31}P -RMN CP/MAS na fração ácido húmico	38

3.4.5. Caracterização dos óxidos de Fe e Al pelo ataque sulfúrico.....	39
3.5.6. Teor de ferro total (Fe ₂ O ₃) ou ferro solúvel (Fe-s)	39
3.5.7. Extração com solução de ferro e alumínio com solução de citrato-ditionito- bicarbonato (CBD).....	39
3.5.8. Extração com solução de ferro e alumínio com oxalato ácido de amônio.....	39
3.5.9. Análises de dados	39
3.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.6.1. Atributos químicos	40
3.6.2. Formas de ferro e alumínio no solo.....	41
3.6.3. Frações de P no solo.....	43
3.6.4. Análise conjunta dos dados de P e Fe/Al	45
3.6.5. ³¹ P-RMN CP/MAS na fração ácido húmico	46
3.7. CONCLUSÕES	49
3.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
4. CONCLUSÕES GERAIS	55
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
6. ANEXOS	57

1. INTRODUÇÃO GERAL

Durante muitos anos, a forma de manejo predominante no Brasil, para produção agrícola, era o sistema de preparo convencional do solo, em que predominavam as práticas de revolvimento do solo, com ampla utilização de implementos, com o arado, grade aradora, enxada rotativa, escarificador, dentre outros. A ideia que prevalecia era a de que, quanto mais pulverizado e revolvido o solo, melhor seria o desenvolvimento das culturas e, conseqüentemente, maior produtividade.

Porém, com o decorrer do tempo, observou-se que a utilização dessas práticas promovia o empobrecimento gradativo do solo, diminuindo a produtividade e causando elevação dos custos de produção. Em função dos impactos negativos causados pelo uso do sistema convencional de produção, o conceito de sustentabilidade passou a ganhar mais espaço por parte dos órgãos de pesquisas e dos agricultores.

O tripé da sustentabilidade é a produção de forma economicamente viável, ecologicamente correta e socialmente responsável. Nesse contexto, os sistemas conservacionistas, que utilizam práticas como a rotação de culturas, o cultivo mínimo e plantas de cobertura são alternativas cada vez mais utilizadas no Brasil e no mundo, devido aos benefícios gerados ao solo e ao meio ambiente.

Dentre os sistemas conservacionista utilizados no Brasil, podemos citar, o sistema de plantio direto (SPD), a integração lavoura pecuária (ILP), a integração lavoura pecuária floresta (ILPF), os sistemas agroflorestais (SAFs) dentre outros. O SPD é um sistema em que o revolvimento do solo, fica restrito a linha de plantio mantendo-se o mesmo sempre coberto com resíduos orgânicos e/ou vegetação viva ou morta e com uso de rotação de culturas e plantas de cobertura.

O uso do SPD pode contribuir positivamente para melhoria da qualidade do solo através da: redução dos processos erosivos, melhorias na agregação do solo e, conseqüentemente, na infiltração da água no solo, aumento da fertilidade do solo, através da maior disponibilidade de elementos com nitrogênio, potássio e fósforo, dentre outros.

O uso de sistemas conservacionistas de produção pode contribuir para minimizar e até reverter os processos de degradação do solo (LOSS et al., 2011) devido a redução do revolvimento do solo e concomitante cobertura com material orgânico. O não revolvimento do solo e o uso de cobertura contribuem para uma maior entrada de biomassa no sistema (CHILDEROLI, 2010), promovendo aumento nos estoques de carbono do solo e colaborando para melhoria do solo (BENBI et al., 2015). Nos sistemas de cultivos em que ocorre uma constante entrada de biomassa e o solo permanece sempre coberto contribuem para manter a qualidade do sistema de produção, uma vez que esses sistemas se aproximam dos ecossistemas naturais como as florestas nativas (SÁ et al., 2015).

A substituição de sistemas convencionais de produção por sistemas conservacionistas gera uma grande expectativa em relação ao da MOS nesses sistemas, visto que ocorre um elevado aporte de resíduos vegetais no solo, porém segundo Hickmann & Costa (2012), é oportuno ressaltar que o aumento da quantidade de MOS depende também de vários fatores, associados ao clima (principalmente temperatura e precipitação) (COSTA et al., 2008), textura e mineralogia do solo (OLIVEIRA et al., 2008) e ao tempo de adoção do sistema conservacionista (CONCEIÇÃO et al., 2013) e do manejo adequado.

A composição estrutural MOS é tão importante quanto as quantidades destas aportadas no solo, sendo que uma das formas de avaliar a qualidade da MOS é através de técnicas espectroscópicas. A ressonância magnética nuclear (RMN) no ¹³C tanto de estado líquido quanto de estado sólido são técnicas de investigação utilizada para analisar a estrutura

química das substâncias húmicas (PICCOLO et al., 2018) e da via de decomposição do material vegetal aportado no solo (SHRESTHA et al., 2015).

Assim como a RMN no ^{13}C , a espectroscopia na região do Infravermelho (IV) também pode ser útil para identificar a composição química de uma amostra de substância húmica (PRESTON, 1996). O aperfeiçoamento do IV com o desenvolvimento da técnica não dispersiva de transformação de Fourier de Infravermelhos (FTIR) possibilitou melhoria nos resultados dos espectros de transmissão, facilitando assim a interpretação dos resultados (DAVIS et al., 1999). A qualidade da MOS pode ser um conceito chave para melhor compreender como os diferentes sistemas de manejo modificam suas estruturas e, conseqüentemente, suas funções no solo.

Há vários estudos que comprovam que os sistemas de manejo que promovem aumento do conteúdo de MOS, também contribuem para a disponibilidade de fósforo (P), através do incremento de formas mais lábeis de P (GUARDINI et al., 2012), uma vez que os ácidos orgânicos liberados pela decomposição da matéria orgânica, bloqueiam sítios de adsorção por recobrimento dos óxidos de Fe e de Al (ZAMUNER et al., 2008). Assim os sistemas agrícolas, que visam a manutenção da cobertura do solo e do constante aporte de biomassa no sistema, podem modificar a dinâmica de frações húmicas da MOS (LOSS et al., 2013) e também a disponibilidade de fósforo (GUARDINI et al., 2012).

Diversos métodos são utilizados para avaliar o P no solo, dentre eles a técnica de ressonância magnética nuclear do ^{31}P (^{31}P -RMN) é um método espectroscópico que permite a identificação de formas estruturais de P no solo (BUSATO et al., 2005), sendo que em função da eficiência, esse método vem sendo empregado por vários autores, com o objetivo de avaliar as diferentes formas de P no solo (BEDROK et al., 1994; BOURKER et al., 2009; TELES et al., 2017; SPAIN et al., 2018). O emprego da ^{31}P -RMN permite o acompanhamento da distribuição das formas orgânicas de P (HAWKESD et al., 1984), considerando o uso e manejo do solo, contribuindo para um melhor entendimento sobre a dinâmica desse nutriente no ambiente (BUSATO et al., 2005).

A partir do exposto, as hipóteses gerais do trabalho são: em função do uso do solo adotado, ocorrem alterações na estrutura química e funcional da MOS. As alterações na estrutura química e funcional da MOS modificam as formas dos óxidos de Fe e Al. A abundância e a cristalinidade dos óxidos de Fe e Al influenciam diretamente a adsorção de P do solo.

Este estudo foi dividido em dois capítulos, a saber:

O primeiro capítulo constitui-se na quantificação das frações da MOS e sua caracterização química e funcional, através de técnicas espectroscópicas, em diferentes sistemas de uso do solo. Já está bem consolidado na literatura que a utilização de sistemas conservacionistas, quando manejados de forma adequada, contribuem para aumentar o conteúdo de carbono no solo. No entanto, há uma carência de trabalhos que versem sobre a influência do manejo do solo na estrutura química e funcional da MOS em regiões de clima tropical.

No segundo capítulo o objetivo foi avaliar a influência das diferentes formas de ferro (Fe) e alumínio (Al) na disponibilidade de fósforo no solo, e realizar a caracterização espectroscópica do ^{31}P -RMN no AH em um solo com elevada capacidade de adsorção.

2. CHAPTER I

CARBON INPUT AND THE STRUCTURAL QUALITY OF SOIL ORGANIC MATTER AS A FUNCTION OF AGRICULTURAL MANAGEMENT IN A TROPICAL CLIMATE REGION OF BRAZIL

Chapter published as paper in “Science of the Total Environment”.

Assunção, S. A., Pereira, M. G., Rosset, J. S., Berbara, R. L. L., García, A. C. Carbon input and the structural quality of soil organic matter as a function of agricultural management in a tropical climate region of Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 658, p. 901-911. 2019.

2.1. RESUMO

A estabilização do carbono (C) e a qualidade da matéria orgânica do solo (MOS) em clima tropical são aspectos-chave que regulam as emissões de dióxido de carbono e mantêm o ciclo do C. O manejo do solo influencia o acúmulo de C, regulando o equilíbrio entre mineralização e/ou humificação da MOS. Este estudo teve como objetivo quantificar o acúmulo de diferentes formas químicas de C no solo e avaliar as características químicas e estruturais da MOS humificada. Foram estudados quatro sistemas de uso do solo: Floresta (F), Pastagem (P), Sistema de Preparo convencional (SPC) e Sistema de Plantio direto (SPD). Foram quantificados os estoques de carbono orgânico total (EstCOT) e nitrogênio (EstN) em profundidade, frações químicas e densimétricas da MOS e caracterização espectroscópica da MOS na fração ácido húmico (AH). Os resultados obtidos pela ^{13}C -RMN CP/MAS mostram que a floresta acumulou uma grande quantidade de C na superfície (ultrapassando 20 Mg ha^{-1}), favorecendo a formação de AH alifático ($\text{C}_{\text{Alquil-H, R}}$; $\text{C}_{\text{-Alquil-O, N}}$; $\text{C}_{\text{-Alquil-O}}$). Por outro lado, o SPD, apesar do constante aporte de biomassa ao solo (14 Mg ha^{-1}), propicia baixa incorporação de estruturas alifáticas nos AH, evidenciando que o processo de mineralização ocorreu em maior extensão, permitindo a formação de AH com predominância de estruturas aromáticas ($\text{C}_{\text{Arm-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Arm-O,N}}$). A análise PCA-FTIR mostrou que o sistema P contribuiu para a formação de AH semelhante àquelas sob área de F. Os menores estoques de C e N foram quantificados no SPC, esse sistema propiciou a formação de AH estruturalmente diferentes dos outros tipos de uso do solo. Assim, sistemas minimamente manejados e mais estabilizados em climas tropicais formam AH de similaridade estrutural e de composição química, independentemente da natureza do C (C_3 ou C_4). Por outro lado, solos submetidos a usos agrícolas com SPD e SPC, formam AH estruturalmente diferentes de P e F. Este estudo demonstra a necessidade de desenvolver experimentos para a construção de modelos para elucidar as relações entre a entrada de C, tipo de manejo e a formação de substâncias húmicas.

Palavras chave: Substâncias húmicas. ^{13}C -RMN CP/MAS. Balanço de carbono. Uso do solo.

2.2. ABSTRACT

Carbon (C) stabilization and the quality of soil organic matter (SOM) in a tropical climate are key aspects regulating carbon dioxide emissions and maintaining the C cycle. Soil management influences the accumulation of C, regulating the balance between mineralization and/or the humification of SOM. This study aimed to quantify inputs of different chemical forms of C into soil and to evaluate the structural chemical characteristics of humified SOM. Four management systems were established: Forest (F), Pasture (P), Conventional tillage (T), and No-tillage (NT). Total organic carbon (TOC) and nitrogen (N) by depth, chemical forms of organic matter input, and spectroscopic characterization of SOM in the form of humic acids (HA) were analyzed. The results obtained by PCA-¹³C NMR show that the forest accumulated a high amount of C on the surface (surpassing 20 Mg ha⁻¹), favoring the formation of aliphatic HA (CA_{alkyl}-H,R; CA_{alkyl}-O,N; CA_{alkyl}-O). In the NT management that increases biomass in the soil (14 Mg ha⁻¹), the mineralization process occurred to a greater extent, allowing HA to form with a predominance of aromatic structures (CA_{arm}-H,R and CA_{arm}-O,N). The PCA-FTIR analysis showed that the P system contributed to the formation of similar HA to those under F management. The T management system incorporated the least TOC and N, with different HA types being formed in these soils than what was found in other managements. Thus, minimally managed and more stabilized systems in tropical climates form HA of structural and compositional similarity, regardless of the nature of C (C₃ or C₄). In contrast, soils subjected to agricultural uses that promote higher or lower C inputs, form HA that are structurally different from P and F. This study demonstrates the need for developing experiments for model building to elucidate the relationships among C input, management type, and the formation of humic substances.

Keywords: soil organic matter. Humic substances. Carbon balance. ¹³C NMR. Spectroscopy characterization.

2.3. INTRODUCTION

Soil is considered the largest carbon reservoir (C) of the terrestrial biosphere (KANG et al., 2011, IPCC, 2013). This is because soil organic carbon (SOC) accounts for 1500 to 1770 Pg, whereas C stocks in vegetation account for 450-650 Pg (IPCC, 2013). Thus, changes to the amount of C in soil directly affect atmospheric CO₂ concentrations, which might have positive or negative effects (KANG et al., 2011).

The stability of SOC is a consequence of the intrinsic structural characteristics of the organic molecules that are incorporated into the soil (SARKER et al., 2018; PICCOLO et al., 2018). Structures in humic substances (HS - humified organic matter) with hydrophobic and hydrophilic characteristics increase aggregate stability in different ways (SARKER et al., 2018). Quinone and semiquinone structures in HS participate in the exchange of electrons in microbial respiration (SCOTT et al., 1998). The structure of soil organic matter (SOM) delineates the nature of its interaction with other components, either by preserving recalcitrant structures, by the low accessibility of microorganisms, or by binding to minerals (VON-LÜTZOW et al., 2008).

Although the C of HS represents 60-80% of SOC, its dynamics remain poorly understood due to the multiplicity of factors affecting the stabilization of humified organic matter (PICCOLO et al., 2018). Changes to land use with substitution of natural vegetation might impact both HS stocks and their molecular nature, and therefore, their quality (SOARES et al., 2012; WIESMEIER et al., 2012). The structural characteristics of HS (such as aromaticity, aliphaticity, functional groups, free organic radicals, and other structural-chemical characteristics) are responsible for the preservation of SOM (STEVENSON, 1994).

Therefore, the type of management adopted for agricultural crops is important because it influences the quantity and quality of SOM, interfering with the distribution and chemical composition of fractions (SHRESTHA et al., 2008). More SOC is assumed to be lost in agricultural production systems that use conventional management systems (T). This is because conventional cultivation practices reduce the physical protection of SOM, exposing it to degradation factors, leading to the loss of C, along with erosive processes (RAZAFIMBELO et al., 2008).

In comparison to conventional management systems, conservation management, such as no-tillage crop systems (NT), contribute to more C accumulation in the soil by favoring the interactions between the HS and the mineral fraction of the soil (CONCEIÇÃO et al., 2013), in which both the most labile fractions and the most recalcitrant HS are indicators of soil management (BENBI et al., 2015). This behavior in soil that is not tilled can be understood because this management favors a constant input of biomass in the production cycle without any soil manipulation (AZIZ ET AL., 2015; SÁ et al., 2013). Crop systems that guarantee a constant biomass input and in which the soil always remains covered help maintain the quality of the production system, since these systems approach natural ecosystems, such as native forests (SÁ et al., 2013).

To understand the reactivity of SOM and its properties and functions, it is necessary to work out its composition and structural characteristics (MAO et al., 2017). Such information provides insights into its complexity and heterogeneity in soil (PICCOLO et al., 2018). In addition, spectroscopic techniques are tools that help determine the chemical structure of SOM, from which we might elucidate its formation routes, decomposition, and interactions with the management systems adopted (NOVOTNY ET AL., 1999; SPACINI & PICCOLO 2009; BLANCO-MOURE et al., 2016).

Spectroscopic characterization using ¹³C-NMR for studies of climate change effects in SOM have shown that the most sensitive structures to temperature increases are C-alkyl-di-O and C-alkyl-O (ERHAGEN et al., 2013). Thus, characterization by ¹³C-NMR confirmed that

there are differences in the humified organic matter present in soils with and without management, with C-alkyl-O and C-alkyl-type structures being found (SHRESTHA et al., 2015). In comparison, ^{13}C -NMR spectroscopy showed that, for soils with a sandy loam texture, the mechanisms that preserve HS involve interactions of the C-alkyl, C-alkyl-O, N, and C-alkyl-di-O structures with the mineral fraction (GOMES et al., 2018). Structures with hydrophobic characteristics are related to an accumulation of carbon when preserved through microbial degradation (PICCOLO et al., 2018).

The conventional management effect on soil has been shown to produce humic acid (HA) with more marked aromatic characteristics (PEREZ et al., 2004). On the other hand, Martins et al., (2011), using Laser Induced Fluorescence (LIF) spectroscopy techniques, reported that HA formed on the soil surface under tillage have a lower humification index. In this way, it is well established in the literature that the HS structure is sensitive to different management systems (PEREZ et al., 2004) and the application of different fertilizers (FERRARI et al., 2011). However, the major challenge is to establish the existence of relationships between SOM (HA) structures and soil properties. In particular, in real experimental conditions, where the structural and compositional variability of HS is high, a control management with the same temporal evolution and type of soil is essential. Under these conditions, the work with spectral data must be performed from large dot matrix dimensions and not only from the quantitative information extracted from the spectral integration.

The use of chemometric techniques allows these problems to be solved by relating the structural chemical characteristics with the obtained and quantified properties. Studies report this approach (THOMSEN et al., 2002), but access to the relationship between structure and properties is mostly carried out through quantifications obtained from the spectral work (i.e., C-aliphatic, C-aromatic, etc.). Studies conducted by García et al. (2016) and Gomes et al. (2018) show that it is possible to use chemometric analyses to obtain spectral patterns related to soil properties and therefore to use the pure spectra loading, which allows the comparison of groups and the quantification of properties obtained by techniques such as principal component analysis (PCA) and MCR (multivariate resolution curve).

This study aimed to elucidate the chemical and compositional characteristics of SOM under different management systems in tropical soils (conventional tillage systems, no-tillage crop systems, and pasture), using a forest area (perennial for 41 years) as the control. In parallel, we aimed to determine the structural quality of humic acids (HA) that formed in these soils using spectroscopic techniques (FTIR and ^{13}C -NMR CP/MAS) associated with chemometric techniques (spectral descriptive statistics, PCA-FTIR and PCA ^{13}C -NMR CP/MAS) to understand the current status of SOM and its stability as a function of soil management. To the best of our knowledge, this is the first time that a study carries out a comparison between different types of soil management inherited from unaltered systems, such as a forest, associated in time and space.

2.4. MATERIAL AND METHODS

2.4.1. Study area

The study was carried out on a rural property in the municipality of Guaíra, which is in the western region of the State of Paraná, Brazil (Figure 1).

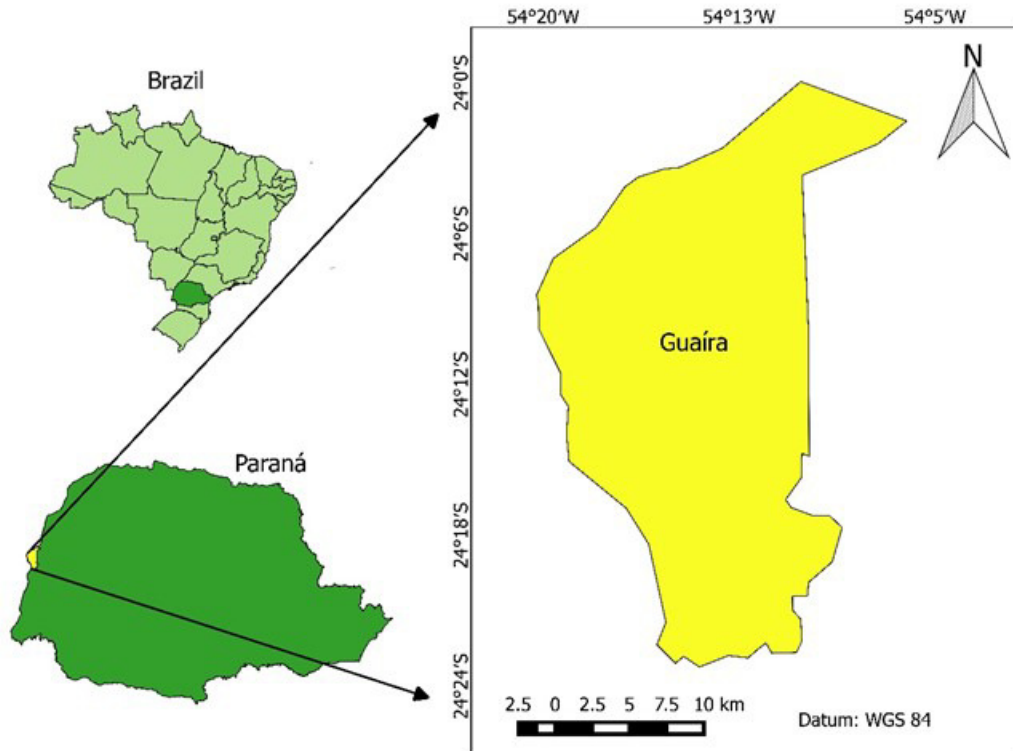


Figure 1. Geographical location of the study area.

The climate of the region is subtropical (Cfa) according to the Köppen classification (ALVARES et al., 2014). The native vegetation is part of the Alluvial Semideciduous Seasonal Forest. Average values of precipitation, maximum, medium, and minimum temperatures, and monthly relative humidity of the study region in the period between 1973 and 2011 are presented in the Figure 2.

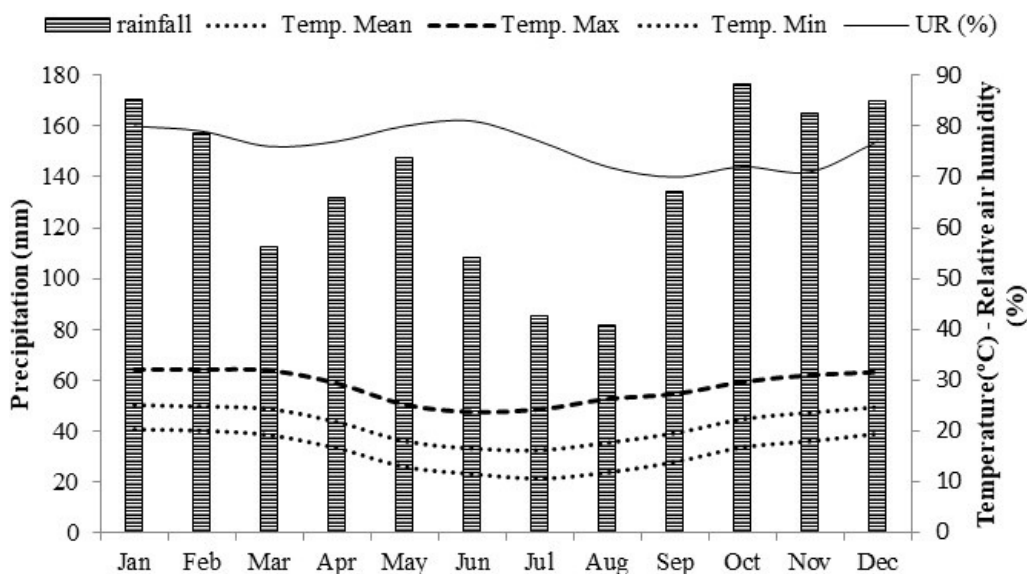


Figure 2. Mean monthly values of precipitation, average, maximum and minimum temperatures and relative humidity in the period from 1973 to 2011. Source: Meteorological Station - IAPAR - Palotina Unit (24° 18 'S, 53° 55' W, Palotina, PR).

The study areas are located under a typical Latossolo Vermelho Eutrofico (Oxisol) (SANTOS et al., 2013), with a very clayey texture.

2.4.2. History and characterization of the experimental area and field sampling

Three managed areas, in addition to a reference area (native forest (F)), were evaluated. The three managed areas include: (1) systems subjected to 41 years of conventional tillage (T), T with a succession of oat crops in the winter and beans in the summer, (2) crop systems with 17 years of no-tillage (NT), with a succession of soybean crops (summer), and corn or wheat (winter), and (3) permanent (41 years) pasture permanent (P) coast-cross (*Cynodon dactylon*) systems, with a stocking rate of 3.5 AU ha⁻¹, with no visible signs of degradation. Detailed descriptions of soil use transitions in the areas are presented in the Figure 3.

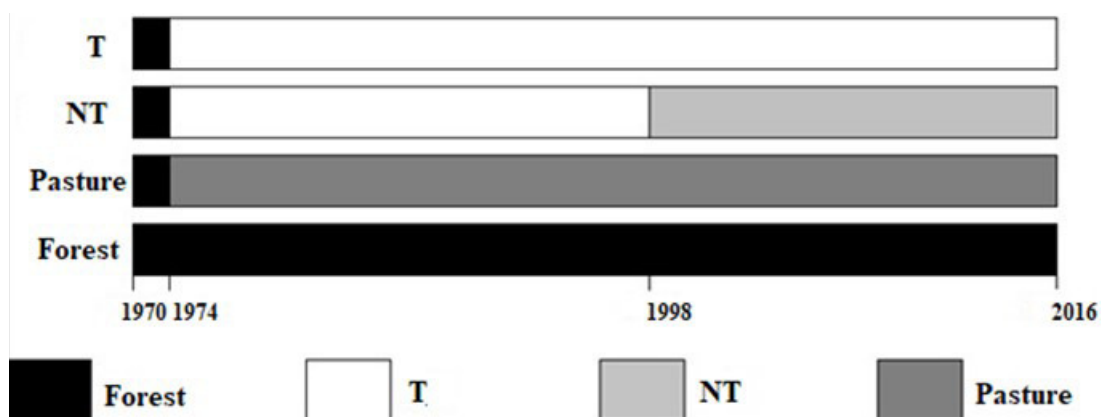


Figure 3. Detailed descriptions of soil use transitions in the areas.

In the area under T with crops of oats (winter) and beans (summer), only the bean crops were fertilized, and in the last five years, at the time of sowing (basic fertilization), fertilization was carried out by applying 270 kg ha⁻¹ of 10-15-15 fertilizer. Oats were grown

in the winter only for the purpose of straw production. In area T, after the bean harvest and the end of the oat crop cycle, a harrowing and plowing were carried out to implant the subsequent crop.

In the NT area, the fertilization used in the last five years of cultivation in the succession of the soybean, corn/wheat crops was 270 kg ha⁻¹ of 02-20-18 fertilizer and inoculation with *Bradyrhizobium japonicum* (liquid inoculant: 150 mL for each 50 kg of seeds) and 270 kg ha⁻¹ of 10-15-15 fertilizer, respectively. In the area planted with pasture, no fertilization practices were carried out during the entire period after planting the crop in the area. Regarding soil correction, in the areas of T, NT and P, limestone was applied in 1998, at a quantity of 2 Mg ha⁻¹. The chemical characterization of the soil in the experimental area was performed according to Embrapa (1997) and is shown in Table 1.

Table 1. Soil chemical and physical attributes in different management systems for Guairá-Paraná.

Management System	pH (H ₂ O)	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	*P (ppm)
	cmolc.dcm ⁻³					
0-0.05 m						
Forest	6.64	2.09	9.50	5.62	0.086	12.72
Pasture	5.98	4.96	6.30	3.06	0.060	7.38
No-Tillage	6.21	4.70	6.10	3.68	0,068	11.49
Tillage	6.63	3.35	6.24	2.60	0,082	9.49
0.05-0.10 m						
Forest	6.66	2.77	7.46	4.51	0.088	13.82
Pasture	6.07	5.24	6.58	2.62	0.071	5.81
No-Tillage	5.86	5.02	5.80	2.78	0.027	11.33
Tillage	6.80	2.93	6.13	3.23	0.083	8.99
0.10-0.20 m						
Forest	6.51	3.63	6.82	3.05	0.083	11.33
Pasture	6.22	5.25	7.02	3.02	0.065	7.92
No-Tillage	5.45	4.66	6.12	3.62	0.076	8.89
Tillage	6.79	2.97	5.22	3.95	0.013	3.23
Physical attributes						
Management System	Bulk density (Mg·m ⁻³)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)		
	0-0.05 m					
Forest	0.96	10.0	28.0	62.0		
Pasture	1.27	10.4	25.6	64.0		
No-Tillage	0.98	11.5	19.4	69.1		
Tillage	1.29	11.8	2.05	67.7		
Management System	Bulk density (Mg·m ⁻³)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)		
	0.05-0.10 m					
Forest	1.01	9.4	25.3	65.3		
Pasture	1.27	9.0	26.3	64.7		
No-Tillage	1.24	8.3	21.5	70.2		

To be continued...

Table 1. Continuing.

Management System	pH (H ₂ O)	H+Al	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	*P (ppm)
	cmolc.dcm ⁻³					
Physical attributes						
Tillage	1.37	7.8	18.8	73.4		
Management System	Bulk density (Mg·m ⁻³)	Sand (%)	Silt (%)	Clay (%)		
	0.05-0.10 m					
Forest	1.18	8.0	21.8	70.2		
Pasture	1.31	7.5	22.7	69.8		
No-Tillage	1.34	8.3	19.4	72.3		
Tillage	1.41	7.6	16.6	75.8		

* P extrado com a solução Melich1.

In brief, the pH (in H₂O) of the soil was determined with a solution ratio 1:2.5 (m: v). The quantities of Al³⁺, Ca²⁺ and Mg²⁺ were extracted with potassium chloride (KCl, 1 mol L⁻¹), in which the Al³⁺ was determined by titration with sodium hydroxide (NaOH, 0.025 mol L⁻¹) and Ca²⁺ and Mg²⁺ were determined by titration with EDTA (C₁₀H₁₆N₂O₈, 0.125 mol L⁻¹). The quantities of P, K⁺ and Na⁺ were extracted by a Mehlich⁻¹ solution, and P was determined by colorimetry, and K⁺ and Na⁺ by flame photometry. The potential acidity (H⁺Al) was determined by extraction with a calcium acetate solution (C₄H₆CaO₄, 5 mol L⁻¹).

In each study area, five areas of 400 m² were delimited. The samples were collected from five sites (pseudo repetitions), and each composite sample was represented by 10 simple samples within the four management systems in the 0-0.05, 0.05-0.10, and 0.10-0.20 m soil layers to determine the total organic carbon, permanganate oxidizable carbon, and humic and densimetric fractions.

For the soil profile samples, three plots of 600 m² were delimited within each study area, where trenches were opened, and soil samples were collected in the 0-0.05, 0.05-0.10, 0.10-0.20, 0.20-0.30, 0.30-0.40, 0.40-0.50, 0.50-0.60, 0.60-0.80, and 0.80-1.00 m soil layers to measure the isotopic composition (δ¹³C), determine the bulk density (Ds) (volumetric ring with a volume of 46.2 cm³), and calculate the carbon and nitrogen stocks up to 1.0 m in depth.

2.4.3. Total organic carbon (TOC), total nitrogen (TN) and permanganate oxidizable carbon (POXC)

The TOC and TN analyses were based on the criterion used for soil sampling. Up to 0.10 m, the sampling was performed at 5 cm intervals, while from 0.10 m up to 0.60 m, sampling was performed at 0.10 m intervals, and from 0.60 m up to 1.0 m, sampling was performed at 0.20 m intervals. TOC was quantified according to the method of Yeomans & Bremner (1988). TN was quantified according to the method of Tedesco et al. (1995). POXC was quantified using a method proposed by Weil et al. (2003) and adapted by Culman et al. (2012).

To quantify permanganate oxidizable carbon (POXC), 2.5 g of air-dried fine earth was weighed in a 50 mL centrifuge tube, then 2.0 mL distilled water and 18 mL KMnO₄ (0.2 mol L⁻¹) were added. The samples were shaken for 2 min at 120 rpm. Then, the samples were left to stand for 10 min. After the resting period, an aliquot of 0.50 mL of the equilibration solution and 49.50 mL distilled water was pipetted, totaling 50 mL solution. The reading was performed in a Nova 2000 UV spectrophotometer at the Laboratory of Soil Genesis and Classification of UFRRJ.

The spectral range examined was 550 nm. Reading was also conducted in four patterns with KMnO_4 concentrations of 0.005; 0.01; 0.015; and 0.02 mol L^{-1} .

The quantities of labile carbon were calculated by the following equation:

$$\text{POXC (mg kg)} = [0.02 \text{ mol / L (a + b x Abs)}] \times (9.00 \text{ mg C / mol}) \times (0.02 \text{ L solution / pm})$$

Where:

0.02 mol L^{-1} = concentration of the initial solution

a = ordinate at the origin of the standard curve

b = slope of the standard curve

Abs = absorbance

9.00 = milligrams of oxidized carbon per one mole of MnO_4 changing from Mn^{7+} to Mn^{2+}

0.02 L = volume of the reacted solution (in liters)

pm = weight of air-dried fine earth in air in kg.

2.4.4. Carbon and nitrogen stocks from the soil profile, chemical and densimeter fractionation of SOM

Organic carbon stocks and nitrogen stocks were calculated based on the TOC and TN contents in the different layers for the respective soil densities using the equivalent mass method (ELLERT & BETTANY, 1995; SISTI et al., 2004).

The total organic carbon (TOCS) and nitrogen (TNS) stocks were calculated based on the TOC and TN contents at different depths for the respective soil densities, according to the equivalent mass method (ELLERT & BETTANY, 1995; SISTI et al., 2004).

The carbon and nitrogen stocks were calculated using the following equation:

$$C_S = \sum_{i=1}^{n-1} C_{Ti} + \left[M_{Tn} - \left(\sum_{i=1}^n M_{Ti} - \sum_{i=1}^n M_{Si} \right) \right] C_{Tn}$$

Where:

C_S is the total stock in Mg C ha^{-1} ;

$\sum_{i=1}^{n-1} C_{Ti}$ is the sum of the carbon of the first (surface) to the last layer in the soil profile in the evaluated treatment (Mg ha^{-1});

$\sum_{i=1}^n M_{Ti}$ is the sum of the soil mass from the first to the last layer in the soil profile in the evaluated treatment (Mg ha^{-1});

$\sum_{i=1}^n M_{Si}$ is the sum of the soil mass from the first to the last layer in the soil profile in the reference treatment (Mg ha^{-1});

M_{Tn} is the soil mass in the last layer of profile d in the evaluated treatment (Mg. ha^{-1});

C_{Tn} is the carbon concentration in the last layer of the evaluated treatment profile (Mg C Mg⁻¹ of the soil).

The humic substances were separated into three fractions: the fulvic acid fraction (F-AF), the humic acid fraction (F-HA), and the humin (HUm) using the differential solubility technique. This technique was established by the International Humic Substances Society according to the technique adapted and presented by Benites et al. (2003).

The light fractions of SOM were obtained by the procedure proposed by Sohi et al., (2001). The light fractions were extracted with a potassium iodide solution (NaI) at a density of 1.80 g cm⁻³ (± 0.02). Mass in the free light fractions (Mass-FLF) and the intra-aggregate light fractions (Mass-IALF) were quantified. The carbon present in these fractions, FLF carbon (C-FLF) and FLI carbon (C-IALF), was also quantified.

For this method, 5 g of TFSA were weighed in 50 mL centrifuge vials and 35 mL of NaI was added. The vials were shaken manually for 30 seconds, so that the less dense organic fractions remained on the surface of the solution. The samples were then centrifuged at 18,000 rpm for 15 minutes at a temperature of 18°C to promote the sedimentation of soil mineral particles. The supernatant organic fraction present in the solution (free light fraction) was sucked together with the NaI solution, and was immediately separated by vacuum filtration (Sterifil Aseptic System, 47 mm – Millipore) with glass fiber filters (47 mm diameter; 2 microns – Whatman type GF/A) that had been previously weighed.

The collected fractions were washed with distilled water, to eliminate excess NaI present in the fraction and in the filter. The organic fraction (Free light fraction and intra-aggregate light fraction), together with the filter, was later dried at 65°C, weighed, and macerated in a mortar. Carbon was subsequently analyzed in the CHN (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Germany).

2.4.5. $\delta^{13}\text{C}$ isotopic abundance

The isotopic abundance of $\delta^{13}\text{C}$ was determined on a Finnigan DeltaPlus mass spectrometer coupled to a carbon autoanalyzer. The results were expressed in the form of $\delta^{13}\text{C}$ (‰), with carbon as the international standard PDB.

2.4.6. Humic acid (HA) isolation and purification

HA was obtained according to the International Humic Substances Society (IHSS) and the methodological protocol described by Swift (1996). Three pseudorepetitions were performed for each management system and the reference area in the topsoil (0.10 m). The soils were pretreated with a solution of HCl (0.1 mol L⁻¹), then washed with distilled water to a neutral pH, and then 500 mL of NaOH (0.1 mol L⁻¹) were added to 50 g of soil (ratio 1:10 v:m) under a N₂ atmosphere. The supernatant was collected and centrifuged at 10,000 g for 30 min. The HA was separated by dripping HCl (6 mol L⁻¹) until a pH of 2.0 was reached, and the material was then centrifuged at 5,000 g for 10 min. The precipitated fraction (HA) was purified with a mixture of an HF solution (0.3 mol L⁻¹) + HCl (0.1 mol L⁻¹) under constant stirring for 24 hs. Subsequently, HA was dialyzed with deionized water using SPECTRA/POR® 7 dialysis tubes with a 1 kD membrane. Then, the HA was maintained at -80°C and lyophilized.

2.4.7. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (¹³C-NMR CP/MAS)

The characterization of Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy of cross-polarization with rotation around the magic angle (¹³C-NMR CP/MAS) was performed. To obtain the spectra in the infrared region (FTIR), the 4000-400 cm⁻¹ band was used in a Fourier-transform infrared spectrometer, NICOLET (FT-IR), model 6700, using KBr pellets (5 mg freeze-dried AH + 200 mg KBr).

Cross-polarized spectroscopy with rotation around the magic angle ¹³C-NMR CP/MAS was performed on the Bruker AVANCE II NMR 400 MHz apparatus, equipped with a 4 mm Narrow MAS probe and operating in a resonance sequence from ¹³C to 100.163 MHz. To obtain the spectra, the samples of the humidified materials were placed in a rotor (sample holder) of zirconium dioxide (ZrO₂) with Kel-F lids and a rotation frequency of 8 ± 1 kHz. The spectra were obtained by collecting 2048 data points for the same number of scans at 34 ms and with a recycle delay of 5 seconds. The contact time for the ramp sequence of 1H ramp was 2 ms. Spectral collection and elaboration were performed using the software Bruker Topspin 2.1. The free induction decays (FID) were transformed by applying a zero-filling equal to 4 k and later an adjustment by an exponential function (line broadening) of 70 Hz.

2.4.8. Data analysis and chemometrics

A multivariate analysis of data was used since this is a measurable study, carried out using pseudorepetitions so it does not have an experimental design. Specifically, a principal component analysis (PCA) of TOC, POXC, humic, and densimetric fractions was conducted. Data were standardized and analyzed using the Unscrambler® X 10.3 software package (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway).

In this study, we used a multivariate data analysis applied to spectral data (chemometrics) using a PCA aiming to substitute the initial representation of the objects in the form of "p" initial variables for a new spatial representation of principal components. The main components model (PC-models) expresses that:

$X = TPT + E = \text{structure} + \text{noise}$ in which, in PCA analyses, X: raw data matrix, T: scores matrix, PT: loadings matrix, and E: residual matrix. Thus, in the PCA, the X matrix (raw data) is decomposed into a structural part and a residual part (noise), and therefore, it is more desirable to explain the data from the T and P instead of the X matrix. In this way, the PCA allowed us to detect to what extent a sample is different from other "scores", which variables contribute mostly for this difference in "spectra loadings", and whether they contribute in the same way or independently of each other, as well as to establish standard similarities between samples or groups of specific samples (ESBENSEN et al., 2002).

The principal component chemometric analysis (PCA) for ¹³C-NMR CP/MAS and FTIR spectral data of all humic fractions were performed using the Unscrambler® X 10.3 software package (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway). The ¹³C-NMR (X = 12x4000) and FTIR (X = 12x3500) spectra of the humic fractions were loaded from the software and normalized according to area normalization using the transformation tools. The range selected to conform to the ¹³C-NMR spectral data matrices was -50 ppm to 250 ppm; values outside this range were discarded to avoid false contributions in the analyses. A descriptive statistical analysis was performed using the spectral data to obtain the mean spectra (average) from the three replicates of each HA spectra (¹³C-NMR and FTIR).

The PCA analyses of each humic fraction were performed using a NIPALS algorithm, a cross-validation method with the maximum number of components. Eight regions of chemical displacements were considered in the spectra, namely: C-alkyl (CA_lk-H, R): 0-46

ppm; C-methoxyl and N-alkyl (CAk-O, N): 46-59 ppm; O-alkyl-C (CAlk-O): 59-91 ppm; C di-O-alkyl (anomers; C-alkyl-di-O): 91-110 ppm; C-aromatic (CAr-H, R): 110-142 ppm; C O, N-aromatic (CAr-O, N): 142-156 ppm; C-carboxyls (CCOO-H, R): 156-186 ppm; and C-carbonyl (CC = O): 186-230 ppm (DESHMUKH et al., 2005; JOHNSON et al., 2005; SONG et al., 2008). The aromaticity and aliphaticity indices were calculated according to Song et al. (2008); aromaticity = [(CAr-H, R + CAr-O, N)/(total area)] × 100 and aliphaticity = (100 - aromaticity). For the PCA FTIR analysis, a range between 400 cm⁻¹ and 3800 cm⁻¹ was selected and the same procedure as in PCA ¹³C-NMR was adopted.

2.5. RESULTS

2.5.1. Evolution of the vegetation of the area obtained from the ^{13}C isotopic composition

The values of the isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}$) for the reference area (F) and the crop areas (NT, Pasture and T) in the soil profile are presented in Figure 4.

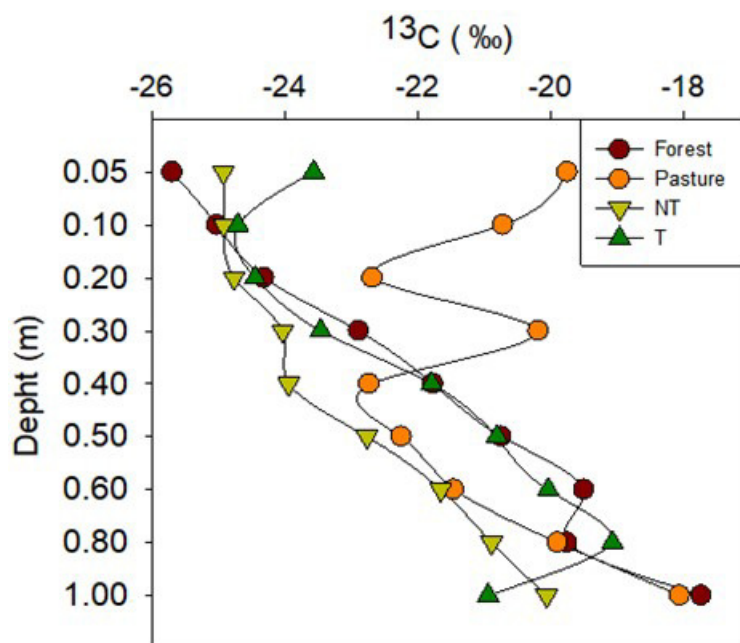


Figure 4. Isotopic ^{13}C composition of soil in areas under different types of management.

In the areas of F, NT, and T, values of $\delta^{13}\text{C}$ of approximately -26 (‰) were observed, which characterize C_3 plants for the surface layers (SMITH & EPSTEIN, 1971). The pasture area presented the highest variation in $\delta^{13}\text{C}$, with values of approximately -20 (‰) in the most superficial layers, reaching values of -18 (‰) up to 1.0 m in depth. Less negative values of $\delta^{13}\text{C}$ were indicative of the transition between C_3 and C_4 plants (SMITH & EPSTEIN, 1971). The results obtained for the P area show that the use of pasture in this area for 41 years contributed to gradual changes in the carbon isotopic composition.

2.5.2. Effect of soil management on carbon (TOCS) and nitrogen (TNS) stocks and SOM humified fractions

Even with the specific characteristics of the sampling design, the forest was the system in which TOCS increased at all depths, surpassing 20 Mg ha^{-1} at the surface. NT management also had higher TOCS at the shallowest depths (0.00-0.10 m) when compared to conventional pasture and planting, reaching 14 Mg ha^{-1} . Soil management with P also had TOCS in the soil, mainly in the subsurface layers (0.10-0.50 m). Out of all of the treatments, conventional tillage (T) incorporated less TOCS (Figure 5A).

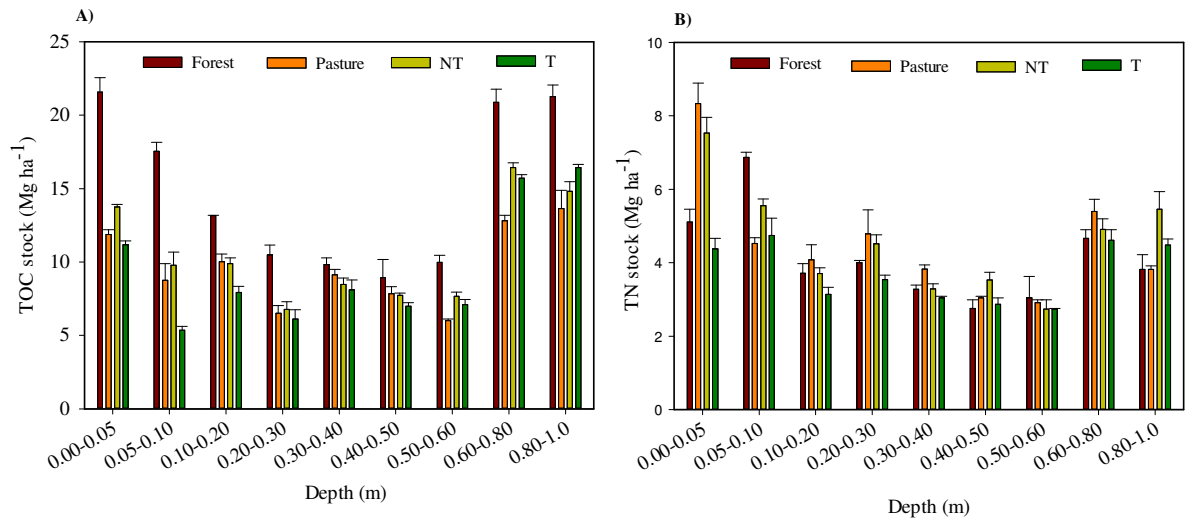


Figure 5. Total organic carbon (A) and nitrogen (B) stock in the soil profile in areas subjected to different types of management.

The nitrogen stored at the soil surface was higher when it was managed with pasture and no-tillage (0.00-0.05 m), exceeding 8 Mg ha^{-1} in soil managed with P. The forest soil stored more TNS to a depth of 0.05-0.10 m. In general, grazing and no-tillage soils stored more TNS at most depths (Figure 5B).

Forest soil had the highest TOCS out of all management types, up to 0.20 m in depth (up to 35 g kg^{-1} in the shallowest layer). Soil management with conventional tillage had the lowest TOCS (between 10 and 12.36 g kg^{-1} to 0.20 m in depth). The pasture and no-tillage management types had similar values, reaching 20 g kg^{-1} and 22 g kg^{-1} , respectively, on the surface (0.00-0.05 m) (appendix - Table 3). The C content in the form of humic substances (humic and fulvic acids and humin) was highest in the forest and pasture soils up to 0.20 m in depth. Soils with no-tillage and conventional tillage had lower humic and fulvic acids and humin contents (appendix - Table 4).

The forest soil had the highest amount of permanganate oxidizable carbon (POXC) based on the vegetal contribution (up to 1.13 g kg^{-1}) on the surface (0.00-0.05 m). Moreover, no-tillage and pasture management had POXC input (up to 0.98 and 0.90 g kg^{-1} , respectively) of a similar level to the forest (appendix – Table 3).

Forest and no-tillage areas provided more labile plant material on the surface (0.00-0.20 g kg^{-1}). The mass of the free light fraction (Mass-FLF) was higher in soils under these two types of management (23.6 and 13.1 g kg^{-1} , respectively). Soils managed with conventional tillage and pasture did not have a high Mass-FLF. The amount of carbon in the free light fraction (C-FLF) exhibited a similar pattern for all management types (appendix - Table 5). The protection of the most labile organic matter that was deposited in the soil was quantified from its content in the soil aggregates. The mass of the intra-aggregate free light organic matter fraction (Mass-IALF) was incorporated in the aggregates in greater amounts in soils with forest, pasture, and no-tillage management at all soil depths. Conventional tillage contained the lowest mass of labile fractions in the aggregates. The intra-aggregate free light fraction (C-IALF) carbon showed similar behavior (appendix – Table 6).

A PCA showed patterns of similarity among the analyzed data. In the PCA, two groups relating soil depth to the chemical nature of SOM (Figure 6) were identified.

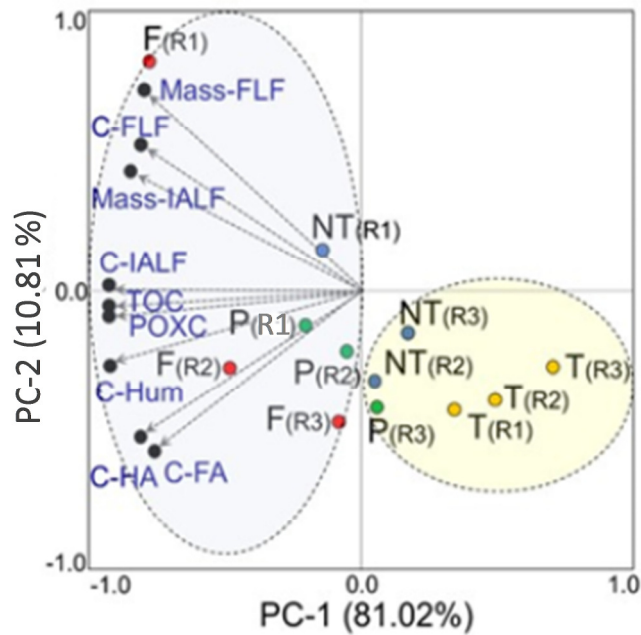


Figure 6. Principal components analysis of the different fractions of SOM in the cultivated and forest areas. F: forest samples (F1: 0-0.05 m, F2: 0.05-0.10 m, F3: 0.10-0.20 m); NT: no-tillage samples (NT1: 0-0.05 m, NT2: 0.05-0.10 m, NT3: 0.10-0.20 m); P: pasture samples (P1: 0-0.05 m, P2: 0.05-0.10 m, P3: 0.10-0.20 m); T: conventional tillage samples (T1: 0-0.05 m, T2: 0.05-0.10 m, T3: 0.10-0.20 m); Mass-FLF = mass of free light fraction, Mass-IALF = mass of intra-aggregate light fraction; C-FLF = free light fraction carbon; C-IALF = intra-aggregate light fraction carbon; TOC = total organic carbon; POXC = permanganate oxidizable carbon; C-FA = carbon in fulvic acid, C-HA = carbon in humic acid and C-Hum = carbon in humin.

PC-1 (81.02% of the total variance explained) indicated a relationship between forest, pasture, and no-tillage management at the shallowest soil depths (blue circle), with all forms of labile carbon (POXC and densimetric fractions), as well as the humic fractions. There was no clustering pattern indicating a relationship at any soil depth for conventional tillage management with carbon (yellow circle) forms. The PCA analysis confirmed the results obtained in the previous section.

2.5.7. Effect of the type of management based on functional groupings using FTIR and chemometrics

FTIR spectroscopy produced similar spectral patterns for all HA extracted from the soils (Figure 7).

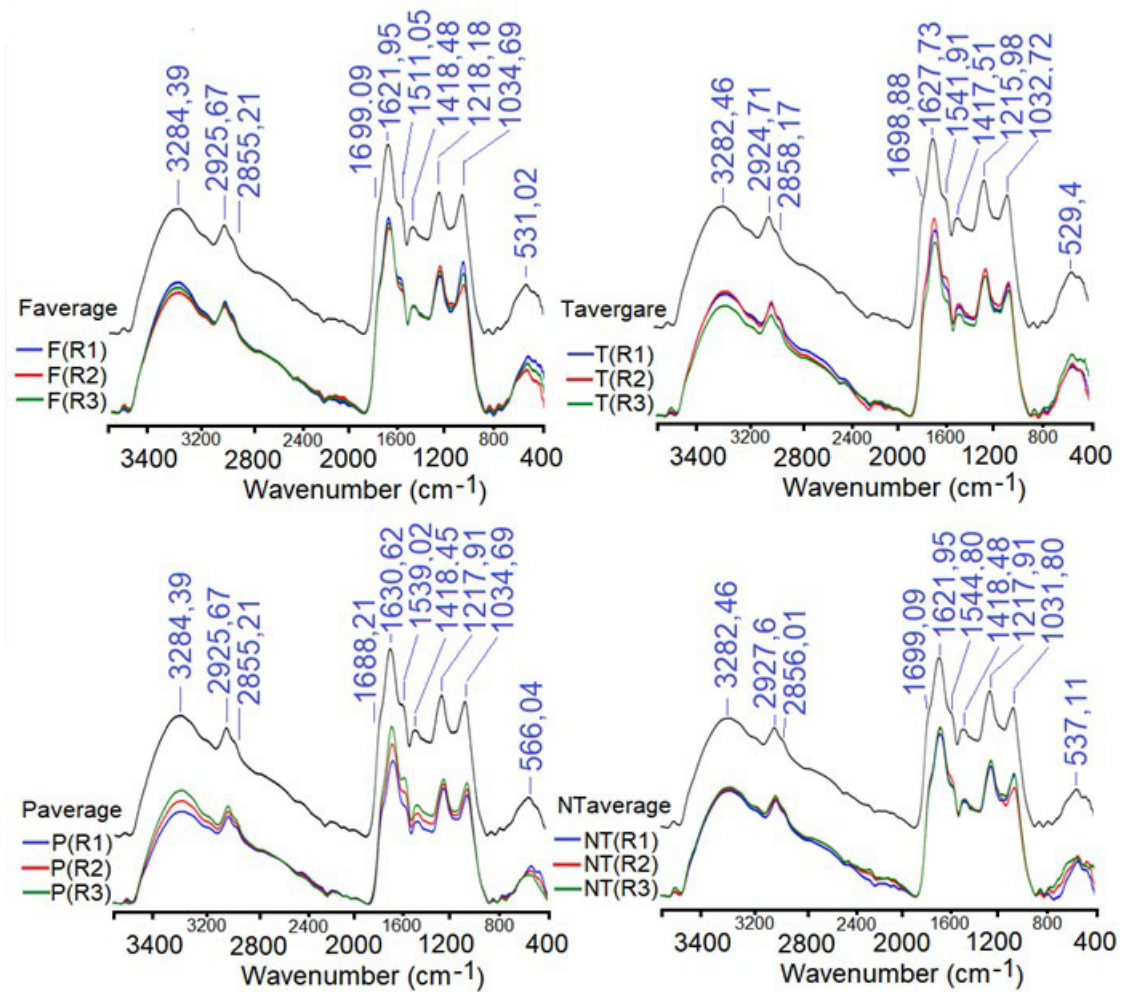


Figure 7. FTIR spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: Pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown in black for each type of management. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra.

Absorption bands at $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ indicated the presence of -OH and/or -NH (alcohols, carboxylic acids and amines). The absorption bands positioned at $\sim 2920\text{ cm}^{-1}$ and 2850 cm^{-1} corresponded to the presence of symmetrical and asymmetrical (ν) -CH, respectively (-CH₃ aliphatic). Bands of approximately $1690\text{--}1621\text{ cm}^{-1}$ indicated the presence of $\nu\text{C} = \text{C}$ and $\nu\text{C} = \text{O}$ groupings, which corresponded to aromatic, olefinic, amide I, ketone, and quinone systems. The bands present at $\sim 1510\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$ along the bands at $\sim 1417\text{ cm}^{-1}$ corresponded to symmetrical and asymmetrical stretches, showing the presence of -COO- groups in all HA. Bands at $\sim 1218\text{ cm}^{-1}$ corresponded to the stretching and unfolding of C-O in the -COOH groups. However, the bands at $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ showed the presence of -OH, which belonged to aliphatic alcohols and polysaccharides (BAES & BLOOM, 1989; NIEMEYER et al., 1992; STEVENSON, 1994).

A slight variation in the number of waves was observed, indicating slight differences in the positions of the absorption bands. These differences were barely detected by spectral visual inspection but could be visualized by the PCA-FTIR (Figure 6).

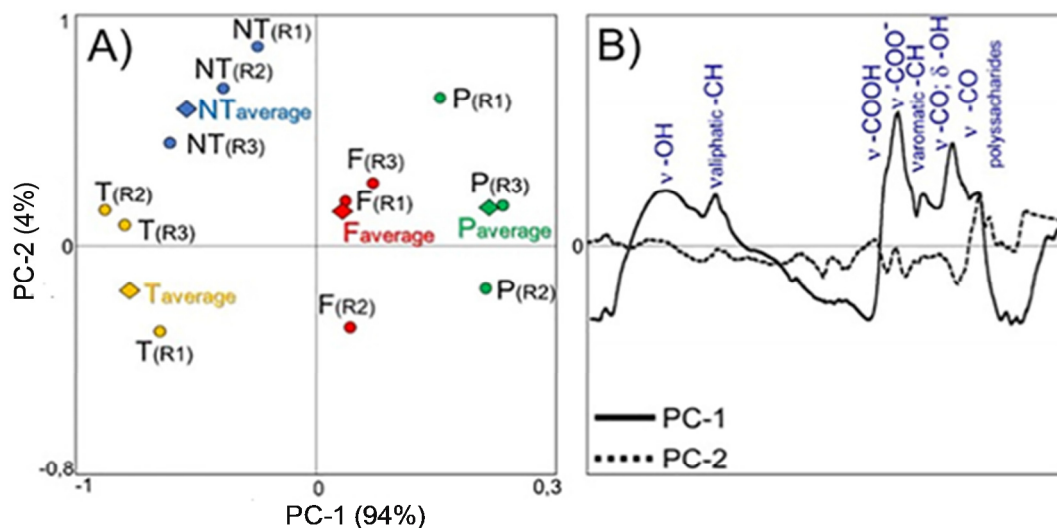


Figure 8. Principal component analysis (PCA) performed with FTIR spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown as diamonds in each type of management. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra. A) PCA score of pure spectra, B) loading of pure spectra.

The PCA scores (explaining 95% of the total variance) showed a PC⁻¹ positive clustering pattern (91% of variance explained) between forest and pasture management (Figure 8A) and negative values between no-tillage and conventional tillage management (Figure 8A). The spectral loadings showed that most of the functional clusters had an influence of similar weighting for the grouping observed in the scores (Figure 8B). These results showed how soil management affected the presence of functional clusters in HA. Less-managed soils had HA formations with more similar functionality.

2.5.8. Effect of management type on the structure of HA using ¹³C-NMR CP/MAS and chemometrics

The ¹³C-NMR CP/MAS spectra of the HA belonging to the different management types are shown in Figure 9.

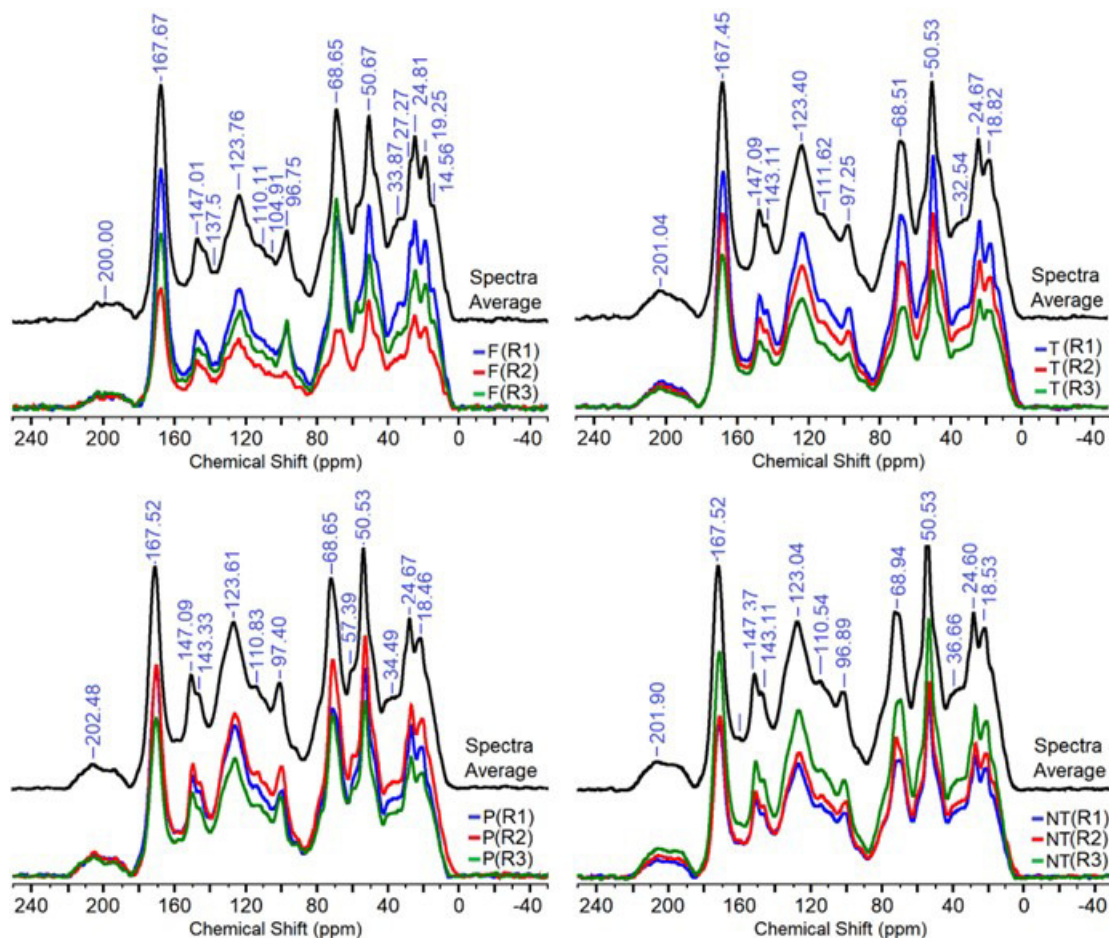


Figure 9. ^{13}C -NMR CP/MAS spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown in black for each management type. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra.

The HA spectra showed the presence of $-\text{CH}_3$ terminals in the region of 0-45 ppm (peaks approximately 14, 18, 25 and, 33) belonging to aliphatic chains and acetylic groupings ($\text{R}-\text{C}=\text{O}^*\text{CH}_3$), in addition to $-\text{CH}_2$ of aliphatic polypeptide chains. Carbon belonging to methoxyls ($-\text{OCH}_3$) and/or C_α in polypeptides ($\text{R}-\text{C}=\text{O}^*\text{CH}-\text{NH}$) was detected in the region between 45 and 60 ppm (peaks at approximately 50.67 ppm). Humic acid also consists of carbinol ($-\text{C}-\text{OH}$) carbons belonging to cellulose and hemicellulose fragments, which were present in the region between 60 and 90 ppm (~ 68 ppm) as well as the O -alkyl structures of lignin fragments. The presence of carbohydrates and lignin in the HA structure was confirmed by the signal in the region of 90-110 ppm (104 ppm), which corresponded to anomeric carbon (C-alky-di-O) and C_2 in the fragments of guaiacyl and syringyl. The nonfunctionalized aromaticity in HA was due to the presence of aromatic-C-aromatic belonging to the C_1 fragments of guaiacyl and syringyl fragments in the region between 110 and 142 ppm (signal at ~ 123 ppm). However, the presence of C arom- (O, N) functionalized aromatic rings in HA was due to the presence of signals in the region of 140 and 156 ppm (signal in ~ 147 ppm). The intense signal at ~ 167 ppm corresponded to the abundant presence of C-carboxylic in all HA and the signal at ~ 200 ppm with the presence of C-carbonyl (DESHMUKH et al., 2005; JOHNSON et al., 2005).

The relative amounts of structures present in the HA as a function of the carbon type are shown in Figure 10.

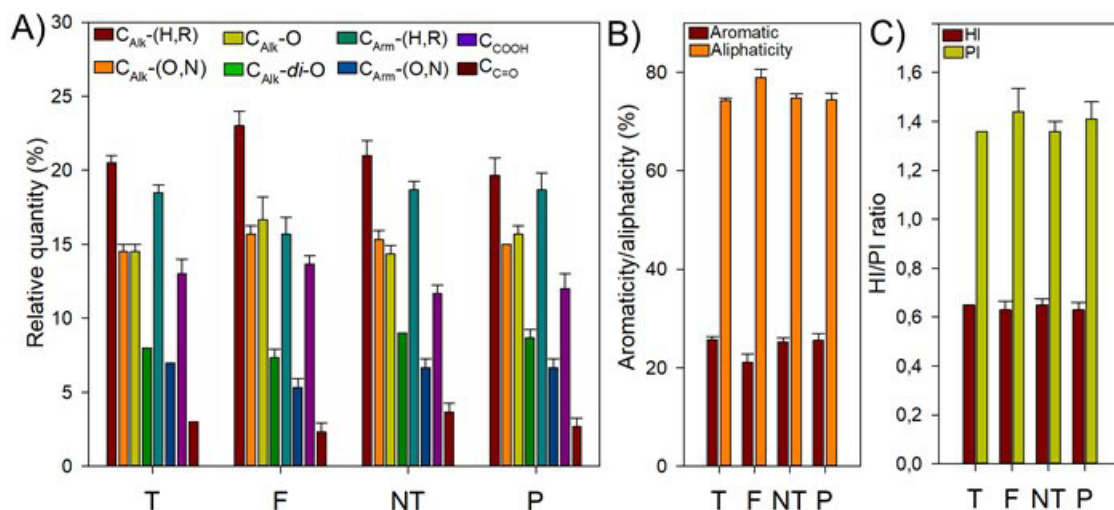


Figure 10. A) Relative quantity of carbon type (%) obtained from the integration of different region in ^{13}C -NMR CP/MAS. B) Index of aromatic, aliphaticity. C) hydrophobicity (HI) and polarity (PI) of humic acids isolated from soils under different management types at the 0.10 m depth.

The structural differences in HA formed in the different management systems indicated the types of recalcitrant or more preserved structures during the transformation process of SOM in humified OM. The HA of forest soils was predominantly formed by nonfunctionalized aliphatic structures ($C_{alkyl-H, R}$) and a low contribution of nonfunctionalized C-aromatics (Figure 8A). This behavior was different in the other management types. For the pasture, no-tillage and conventional tillage management types, more C-aromatics formed HA than in the forest soil (Figure 10A). This high contribution of C-aliphatic in the formation of HA might be related to the intense contribution of vegetal material (appendix - Table 3, 4 and 5). These differences in the quantities of different structures led to more aromatic HA in pasture, NT and T management types compared to forest management (Figure 10B). The arrangement of these structures in the humic supramolecule was similar to the HA formed in the F and P management types, because the HI values, in this case, were equal (0.63), as well as the PI (1.44) (Figure 10C). These results reinforce the pattern of structural clustering shown in PCA-FTIR (Figure 9).

The PCA- ^{13}C -NMR CP/MAS chemometric analysis provided information on the structural presence of HA formed in the soils under the different management practices. The PCA performed from the pure ^{13}C -NMR CP/MAS spectra (85% of the total variance explained) are shown in Figure 9. PC-1 (63% of the total variance explained) separated the HA of the soil under forest management (positive values) from that of the P, NT and T (negative values) management types (Figure 11A).

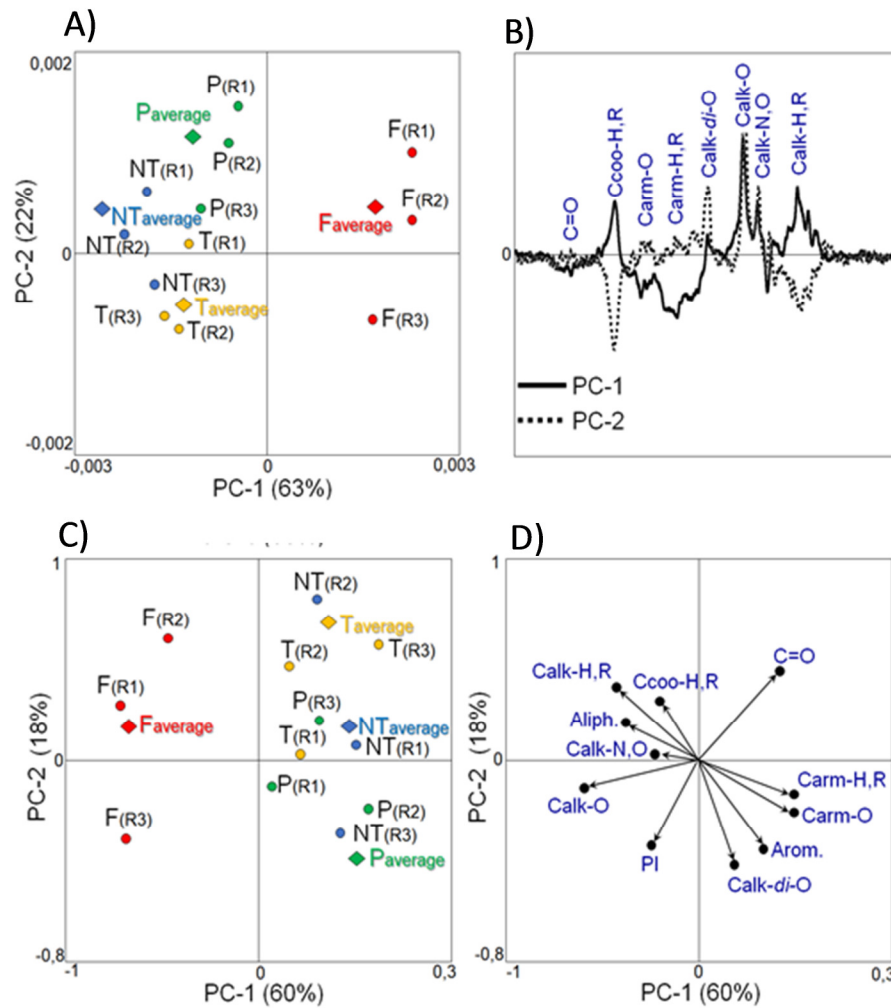


Figure 11. Principal component analysis (PCA) performed with ^{13}C -NMR CP/MAS spectra of humic acids isolated from soil under different management types. F: forest, T: conventional tillage, P: pasture, NT: no-tillage. The average spectra are shown in black for each type of management. R1, R2, and R3 represent the replicate spectra. A) PCA scores of pure spectra, B) PCA loadings of pure spectra, C) PCA scores and loadings (biplot graphics) performed by the relative quantity of structure.

This separation between F and the other three management types was due to the predominance of $\text{C}_{\text{Alk}}\text{-(H, R)}$ type structures, $\text{C}_{\text{Alk}}\text{-(N, O)}$, $\text{C}_{\text{Alk}}\text{-O}$, and aliphaticity in HA (Figure 11C-D). The spectral loadings show that the C corresponding to the functionalized aliphatic structures did not determine these differences. This result confirms the importance of the contribution of labile and fresh material to the soil as a function of the vegetation. PC-2 (22% of the total variance explained) contained two groups: (1) one group with negative values of HA for the T cultivation area, and (2) one group with positive values of HA for the NT and P areas.

2.6 DISCUSSION

The isotopic signal $\delta^{13}\text{C}$ confirmed that the studied areas were dominated by grass vegetation in the past. The isotopic signal in the soils indicated that, over the last 41 years, the vegetation cover has changed due to the type of management adopted today, with a predominance of C_3 plants. The presence of Alluvial Semideciduous Seasonal Forest in this area led to a change in the isotopic signal of $\delta^{13}\text{C}$ from the photosynthetic cycle of C_4 plants to the $\delta^{13}\text{C}$ signal of C_3 plants (SIQUEIRA NETO et al., 2010). The presence in the soil of NT management (with soybean crops and corn crops in winter and summer, respectively) and soil under T management (with oat and bean cultivation) changed the isotopic signal from the photosynthetic cycle of C_4 plants to that of C_3 plants. Variation and changes to the isotopic signal according to the type of carbon depends on soil and climate factors and occurs gradually (ULLOA et al., 2005).

The adoption of no-till practices in the P and NT management systems contributed to a greater accumulation of TOC in the surface layers of the soil profile when compared to T management. This phenomenon is related to the higher contribution of biomass on the surface, together with a reduction in use of agricultural implements for soil preparation that promote the accumulation of SOM and reduce C losses. This is due to the physical protection of soil aggregates and the type of chemical structure that is formed in humic substances (JANTALIA et al., 2007; BENBI et al., 2015).

The inputs of residue higher than 6 Mg ha^{-1} associated with reduced levels of soil rotation reduces CO_2 in the atmosphere and increases its retention in the soil as organic carbon (MAZURANA et al., 2013). Thus, the areas of F, NT, and P behaved more conservatively than the area of T, because F, NT, and P had carbon stocks that exceeded 6 Mg ha^{-1} up to 1.0 m soil depth, while this value was only reached for T in the two surface layers.

The TN stock followed a trend similar to that observed in the TOC stock. The reduction of TN stock with soil depth in all the evaluated areas was attributed to the C input in the most superficial layer in relation to the more superficial soil layers. The increase in TOC and TN stocks contents in nonsubject areas mainly occurs in the superficial layer (LIU et al., 2018). The same pattern was observed by Rosset et al. (2014; 2016) in NT areas cultivated for 6, 14, and 22 years in the same region as the current study. This accumulation under PP management was a response to the efficiency of grasses in the accumulation of plant residues (D'ANDRÉA et al., 2004). Under T management, intense soil rotation combined with a low C/N biomass contributed to intense nitrogen mineralization of the residues incorporated in the soil (BONANOMI et al., 2013).

The differentiated contribution of biomass to the soil in the F and NT management types provided more labile fractions of organic matter in the more superficial layers of the soil, as well as the possibility of greater mineralization. The forest had an adequate balance between mineralized carbon and that accumulated in the form of HS; however, under NT management, more mineralization than stable C formation in the HS form seemed to be occurring. In contrast, the soil under pasture management preserved the humic fractions that formed. T management exhibited the poorest balance between the contributed biomass and the humic fraction when compared to the other management types.

Regarding C input to the soil as a function of the type of management, it is known that forests have a constant supply of leaf litter on the soil surface, with the more labile C structures being preferentially degraded by microorganisms. However, the constant renewal of vegetal material in the soil leads to the accumulation and incorporation of these fractions (GUENE et al., 2010). Similarly, the constant addition of straw in NT management that

facilitates the contribution of more labile structures makes this system closer to natural ones (SÁ et al., 2013; ROSSET et al., 2016).

The T management system contributed less to the maintenance of carbon in the soil compared to the other management types. As a function of soil rotation, several studies have demonstrated the effect of low preservation and accumulation of C, increasing the resilience index (interpreted as recalcitrance) of soil organic carbon and the amount of recalcitrant humic fractions (ROSSET et al. 2016; LIU et al., 2018). How C is added to the soil and the type of management contribute to the chemical stabilization of SOM, leading to intense scientific research. This study showed that the formation of HA is a complex process that does not depend on the origin of carbon. This study also demonstrated that, although the HA that forms in soils under forest and pasture receive contributions from C₃ and C₄ plants, the compositions of the functional groups were similar, as previously observed by García et al. (2016) and Gomes et al. (2018).

The HA structure was a sensitive indicator for MOS modification (KOTSÉ et al., 2016, SPACCINI et al., 2006). Functional groups and structural organization of HA reflected the influence of the amount of type of C that transform in each management. On the one hand, the spectroscopic data (FTIR) showed that both soil cultivation, T and NT, influence the most labile functional groups in HA (ν -OH, ν -aliphatic, ν -COOH and ν -OH) of different chemical natures; on the other hand, soils that receive less management preserve similar chemical groups. These modifications were strongly reaffirmed by ¹³C-NMR CP/MAS spectroscopy. The humification process under NT, T and P conditions produces HA with the presence of CAr- (H, R) and CAr- (O, N) structures, although a greater preservation of carbohydrate structures (Calk-*di*-O) was observed in the HA under P management. The HA in the F management soil was formed by a more predominant labile structure (C_{Alk}-H, R; C_{Alk}-O, N; C_{Alk}-O) compared with the other management systems.

Some authors have reported results proving the possibility of modification recorded in HA and FA formation from the input of plant material to soil using FTIR and ¹³C-NMR (Song et al., 2017). In this line, Dorado et al., (2016) also reported that soil management interferes with aliphatic MOS structures (fatty acids, alkanes, alkenes) as well as aromaticity.

This study showed that the chemical properties of hydrophobicity and polarity were similar for the quantitative structural balance present in the humic supramolecular structure, with the formed HA being similar in F and P management systems. However, the characteristics of forest management clearly favored the formation of HA that was different to those formed in soils under P, NT, and T management systems. The formation of HA in all management systems was associated with the evolution and/or transformation of the input of more aliphatic structures based on the vegetation that was present. This study shows that soil under T management had the lowest C input; thus, the HA that formed had a different structure compared to the other management practices.

Finally, this study provides relevant results that show the difference between carbon input and the function of vegetation and management type, as well as how carbon is stabilized in the form of humified organic matter. In practical terms, this study may improve target land use to specialists and farmers who develop agricultural activities in tropical Latosols under tropical regime conditions, because: i) the succession of forest to any other soil management will affect both the quantity and quality of SOM (the presence and quality of SOM in soils in tropical climatic conditions is a critical issue in terms of fertility); (ii) although unconventional management (no tillage – NT) accumulates more TOC at the soil surface, it does not reflect the formation of a higher quality of HA, and this is especially important because the use of NT could be favoring the emission of CO₂ due to the mineralization process; and iii) farmers could use the management of pasture (P) if the objective is to preserve HA in soil similar to those found in forest management (F).

2.7. CONCLUSIONS

With this study, we can indicate to agricultural professionals as well as farmers that the succession of a forest Latosol under a tropical climate and agricultural use affects both the quality and quantity of the SOM. This study indicates that the adoption of NT management does not guarantee the formation of HA in soil similar to that present in soil under F, and at the same time, the best way to preserve better quality HA is achieved in soil with P management.

These recommendations are possible because the stabilization of organic carbon in soils under different types of management depends on the amount of carbon stored in the soil but also on the quantity and type of structure that is deposited. Thus, depth also plays an important role in carbon and nitrogen stocks, as well as their structural characteristics.

The forest system facilitates the high accumulation of C-organic on the surface, with the HA structure forming in the soils containing a high amount of C-aliphatic. In comparison, while NT management had a biomass input, the input of low aliphatic structures to HA was detected, indicating that this practice might favor carbon mineralization to a greater extent than humification. P management contributed to the formation of HA with characteristics that were more similar to those observed in F management.

The T management incorporated the least TOC and TN stocks, in addition to forming more differentiated HA, in comparison to the other treatments. Therefore, our results show that systems with poorly managed or highly stabilized soils produce HA with structural and compositional similarity, regardless of the nature of carbon (C₃ and C₄). In comparison, soils in which crop cultivation is developed with and without carbon input, HA forms were more structurally differentiated when compared to P and F areas. Further experiments incorporating models are required to provide greater insights on the relationships among C input, management, and the formation of humic substances.

2.8. REFERENCES

- ALVARES, C. A.; STAPES, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Koppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728. doi <https://10.1127/0941-2948/2013/0507>. 2014.
- AZIZ, I.; MAHMOOD, T.; ISLAM, K. R. Effect of long-term no-till and conventional tillage practices on soil quality. **Soil & Tillage Research**, v. 131, n. 7, p. 28-35. <https://doi.org/10.1016/j.still.2013.03.002>. 2015.
- BAES, A. U.; BLOOM, P. R. Diffuse reflectance and transmission fourier transform infrared (DRIFT) spectroscopy of humic and fulvic acids. **Soil Science Society American Journal**, v. 53, p. 695-700. doi <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300030008x>. 1989.
- BEDROCK, C. N.; CHESHIRE, M. V.; CHUDEK, J. A.; GOODMAN, B. A.; SHAND, C. A. Use of ³¹P-NMR to study the forms of phosphorus in peat soils. **Science of the Total Environment**, v. 152, n. 1, p. 1-8, <https://doi.org/10.1016/0048-96979490545-2>. 1994.
- BENBI, D. K.; BRAR, K.; TOOR, A. S.; SINGH, P. Total and labile pools of soil organic carbon in cultivated and undisturbed soils in northern India. **Geoderma, Amsterdam**, v. 237-238, n. 1, p. 149-158, 2015.
- BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo (Comunicado Técnico 16)**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2003.
- BLANCO-MOURE, N.; GRACIA, R.; BIELSA, A. C.; LÓPEZ, M. V. Soil organic matter fractions as affected by tillage and soil texture under semiarid Mediterranean conditions. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 381-389. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.08.011>. 2016.
- BONANOMI, G.; INCERTI, G.; GIANNINO, F.; MINGO, A.; LANZOTTI, V.; MAZZOLENI, S. Litter quality assessed by solid state ¹³C-NMR spectroscopy predicts decay rate better than C/N and Lignin/N ratios. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 56, p. 40-48. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2012.03.003>. 2013.
- BOURKE, D.; KURZ, I.; DOWDING, P.; O'REILLY, C.; TUNNEY, H.; DOODY, D. G.; JEFFREY, D. W. Characterisation of organic phosphorus in overland flow from grassland plots using ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Soil Use and Management**, v. 25, n. 3, p. 234-242, <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00229.x>. 2009.
- BUSATO, J. G.; CANELLAS, L. P.; RUMJANEK, V. M.; VELLOSO, A. C. X. Phosphorus in an Inceptisol under long-term sugarcane. II - Humic acid analysis by NMR ³¹P. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 945, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832005000600012>. 2005.
- CHIODEROLI, C. A. **Consortiação de braquiárias com milho outonal em sistema plantio direto como cultura antecessora da soja de verão na integração agricultura-pecuária.**

2010. (Mestrado em Agricultura) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira, 2010.

CONCEIÇÃO, P. C.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Combined role of no-tillage and cropping systems in soil carbon stocks and stabilization. **Soil and Tillage Research**, v. 129, 4p. 0-47, <https://doi.org/10.1016/j.still.2013.01.006>. 2013.

COSTA, E. A.; GOEDERT, W.; SOUSA, D. M. G. Qualidade de solo submetido a sistemas de cultivo com preparo convencional e plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 41, n.7, p.1185-1191, jul. 2006.

CULMAN, S. W.; SNAPP, S. S.; FREEMAN, M. A.; SCHIPANSKI, M. E.; BENISTON, J.; LAL, R.; LEE, J. Permanganate oxidizable carbon reflects a processed soil fraction that is sensitive to management. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, n. 2, p. 494-504. doi: <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0286>. 2012.

D'ANDRÉA, A. F.; SILVA, M. L. N.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G. Estoque de carbono e nitrogênio e formas de nitrogênio mineral em um solo submetido a diferentes sistemas de manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 39, p. 179-186. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2004000200012>. 2004.

DAVIS, W. M.; ERICKSON, C. L.; JOHNSTON, C. T.; DELFINO, J. J.; PORTER, J. E. Quantitative fourier transform infrared spectroscopic investigation of humic substance functional group composition. **Chemosphere**, v. 38, p. 2913-2928, 1999.

DESHMUKH, A. P.; SIMPSON, A. J.; HADAD, C. M.; HATCHER, P. G. Insights into the structure of cutin and cutan from *Agave americana* leaf cuticle using HRMAS NMR spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 1072-1085. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2005.02.005>. 2005.

DORADO, J.; ALMENDROS, G.; GONZÁLEZ-VILA, F. J. Response of humic acid structure to soil tillage management as revealed by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 117, p. 56-63. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.016>. 2016.

ELLERT, B. H.; BETTANY, J. R. Calculation of organic matter and nutrients stored in soils under contrasting management regimes. **Canadian Journal Soil Science**, v. 75, p. 529-538. <https://doi.org/10.4141/cjss95-075>. 1995.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de Métodos de Análises de Solo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Embrapa, 212 p. 1997.

ERHAGEN, B.; ÖQUIST, M.; SPARRMAN, T.; HAEI, M.; ILSTEDT, U.; HEDENSTRÖM, M.; NILSSON, M. B. Temperature response of litter and soil organic matter decomposition is determined by chemical composition of organic material. **Global Change Biology**, v. 19, n. 12, p. 3858-3871. <https://doi.org/10.1111/gcb.12342>. 2013.

ESBENSEN, K. H.; GUYOT, D.; WESTAD, F.; HOUMOLLER, L. P. Multivariate data analysis: in practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design. **Multivariate Data Analysis**. 2002.

FERRARI, E.; FRANCIOSO, O.; NARDI, S.; SALADINI, M.; DAL FERRO, N.; MORARI, F. DRIFT and HR MAS NMR characterization of humic substances from a soil treated with different organic and mineral fertilizers. **Journal of Molecular Structure**, v. 998, n. 1-3, p. 216-224. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.05.035>. 2011.

GARCÍA, A. C.; DE SOUZA, L. G. A.; PEREIRA, M. G.; CASTRO, R. N.; GARCÍA-MINA, J. M.; ZONTA, E.; BERBARA, R. L. L. Structure-property-function relationship in humic substances to explain the biological activity in plants. **Scientific Reports**, v. 6, 20798. <http://dx.doi.org/10.1038/srep20798>. 2016.

GOMES, T. M.; BERBARA, R. L. L.; PEREIRA, M. G.; SEGUNDO, S. U.; TAVARES, O. C. H.; ASSUNÇÃO, S. A.; ZONTA, E.; SOBRINHO, N. M. B. A.; GARCÍA, A. C. Effects of farmed managements in sandy soils on composition and stabilization of soil humic substances. **Land Degradation & Development**, v. 29, p. 68-79. <https://doi.org/10.1002/ldr.2839>. 2018.

GUARDINI, R.; COMIN, J. J.; SCHIMITT, D. E.; TIECHER, T.; BENDER, M. A.; RHEINHEIMER, D. S.; MEZZARI, C. P.; OLIVEIRA, B. S.; GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G. Accumulation of phosphorus fractions in typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep pig litter in a no-tillage system. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 93, p. 215-225, <https://doi.org/10.1007/s10705-012-9511-3>. 2012.

GUENET, B.; NEILL, C.; BARDOUX, G.; ABBADIE, L. Is there a linear relationship between priming effect intensity and the amount of organic matter input? **Applied Soil Ecology**, v. 46, p. 436-442. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2010.09.006>. 2010.

HAWKESD, G. E.; POWLSON, D. S.; RANDALL, E. W.; TATE, K. R. ³¹P nuclear magnetic resonance study of the phosphorus species in alkali extracts of soils from long-term fields experiments. **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 35-45, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1984.tb00257.x>. 1984.

HICKMANN, C.; COSTA, L. M. Estoque de carbono no solo e agregados em Argissolo sob diferentes manejos de longa duração. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, p. 1055-1061. <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012001000004>. 2012.

IPCC. Intergovernmental Panel on Climate Change. **Carbon and other biogeochemical cycles**. Climate change: the physical science basis. contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Cambridge University. Cambridge/New York: Cambridge University Press. 2013.

JANTÁLIA, C. P.; RESCK, D. V. S.; ALVES, B. R. J.; ZOTARELLI, L.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Tillage effect on Cstocks of a clayey Oxisol under a soybean-based croprotection in the Brazilian Cerrado region. **Soil & Tillage Research**, v. 95, p. 97-109. <https://doi.org/10.1016/j.still.2006.11.005>. 2007.

JOHNSON, C. E.; SMERNIK, R. J.; SICCAM, T. G.; KIEMLE, D. K.; XU, Z.; VOGT, D. J. Using ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the study of northern hardwood tissues. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 35, p. 1821-1831. <https://doi.org/10.1139/x05-122>. 2005.

KANG, X.; HAO, Y.; LI, C.; CUI, X.; WANG, J.; RUI, Y.; NIU, H.; WANG Y. Modeling impacts of climate change on carbon dynamics in a steppe ecosystem in Inner Mongolia, China. **Journal Soils Sediments**, v. 11, p. 562-576. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0339-2>. 2011.

KOTZÉ, E.; LOKE, P. F.; AKHOSI-SETAKA, M. C.; DU PREEZ, C. C. Land use change affecting soil humic substances in three semi-arid agro-ecosystems in South Africa. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 216, p. 194-202. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2015.10.007>. 2016.

LIU, S.; ZHANG, X.; LIANG, A.; ZHANG, J.; MÜLLER, C.; CAI, Z. Ridge tillage is likely better than no tillage for 14-year field experiment in black soils: Insights from a 15N-tracing study. **Soil & Tillage Research**, v. 179, p. 38-46 <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.01.011>. 2018.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; GIÁCOMO, S. G.; PERIN, A.; ANJOS, L. H. C. Agregação, carbono e nitrogênio em agregados do solo sob plantio direto com integração lavoura pecuária. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 46, n. 10, p. 1269-1276, 2011.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; PERIN, A.; BEUTLER, S. J.; ANJOS, L. H. C. Oxidizable carbon and humic substances in rotation systems with brachiaria/livestock and pearl millet/no livestock in the Brazilian Cerrado. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v. 11, p. 217-231, 2013.

MAO, J.; CAO, X.; OLK, D. C.; CHU, W.; SCHMIDT-ROHR, K. Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 100, p. 17-51. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.11.003>. 2017.

MARTINS, T.; SAAB, S. D. C.; MILORI, D. M. B. P.; BRINATTI, A. M.; ROSA, J. A.; CASSARO, F. A. M.; PIRES, L. F. Soil organic matter humification under different tillage managements evaluated by Laser Induced Fluorescence (LIF) and C/N ratio. **Soil and Tillage Research**, v. 111, n. 2, p. 231-235. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.10.009>. 2011.

MAZURANA, M., FINK, J. R., CAMARGO, E., SCHMITT, C., ANDREAZZA, R., CAMARGO, F. A. O. Estoque de carbono e atividade microbiana em sistema de plantio direto consolidado no Sul do Brasil. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 36, n. 3, p. 288-296. 2013.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J. M. Characterization of humic acids, composts, and peat by diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, p. 135-140. <https://doi:10.2136/sssaj1992.03615995005600010021x>. 1992.

NOVOTNY, E. H.; BLUM, W. E. H.; GERZABEK, M. H.; MANGRICH, A. S. Soil management system effects on size fractionated humic substances. **Geoderma**, v. 92, p. 87-109. <https://doi.org/10.1016/S0016>. 1999.

OLIVEIRA, J. T.; MOREAU, A. M. S. S.; PAIVA, A. Q.; MENEZES, A. A.; COSTA, O. V. Características físicas e carbono orgânico de solos sob diferentes tipos de uso da terra. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2821-2829, 2008.

PÉREZ, M. G.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M.; BAGNATO, V. S.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C-NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118 n. 3-4, p. 181-190. <https://doi.org/10.1016/j.still.2010.10.009>. 2004.

PICOLLO, A.; SPACCINI, R.; DROSOS, M.; VINCI, G.; COZZOLINO, V. Chapter 4 - The Molecular Composition of Humus Carbon: Recalcitrance and Reactivity in Soils. **The Future of Soil Carbon**, p. 87-124. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811687-6.00004-3>. 2018.

PRESTON, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, v. 161, p. 144-166. 1996.

RAZAFIMBELO, T. M.; ALBRECHT, A.; OLIVER, R.; CHEVALLIER, T.; CHAPUIS-LARDY, L.; FELLER, C. Aggregate associated-C and physical protection in a tropical clayey soil under Malagasy conventional and no-tillage systems. **Soil and Tillage Research**, v. 98, p. 140-149. <https://doi.org/10.1016/j.still.2007.10.012>. 2008.

ROSSET, S. J.; LANA, M. C.; PEREIRA, M. G.; SCHIAVO, J. A.; RAMPIM, L.; SARTO, M. V. M. Frações químicas e oxidáveis da matéria orgânica do solo sob diferentes sistemas de manejo, em Latossolo Vermelho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 51, n. 9. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-204x2016000900052>. 2016.

ROSSET, S. J.; LANA, M. C.; PEREIRA, M. G.; SCHIAVO, J. A.; RAMPIM, L.; SARTO, M. V. M.; SEIDEL, E. P. Estoque de carbono, propriedades químicas e físicas do solo em sistemas de manejo com diferentes tempos de implantação na Região Oeste do Paraná, Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 35, n. 6. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2014v35n6p3053>. 2014.

SÁ, J. C. M.; SÉGUY, L.; TIVET, F.; LAL, R.; BOUZINAC, S.; BORSZOWSKI, R.; BRIEDIS, C.; SANTOS, J. B.; HARTMAN, D. C.; BERTOLINI, C. G.; ROSA, J.; FRIEDRICH, T. Carbon depletion by plowing and its restoration by no-till cropping systems in oxisols of subtropical and tropical agro-ecoregions in Brazil. **Land degradation & Development**, v. 26, p. 531-543. doi: <https://doi.org/10.1002/ldr.2218>. 2013.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; DOS ANJOS, L. H. C.; DE OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; DE OLIVEIRA, J. B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ª ed. 353 p. 2013.

SARKER, T. C.; INCERTI, G.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; MAZZOLENI, S.; BONANOMI, G. Linking organic matter chemistry with soil aggregate stability: Insight from ¹³C NMR spectroscopy. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 117, p. 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.11.011>. 2018.

SCOTT, D. T.; MCKNIGHT, D. M.; BLUNT-HARRIS, E. L.; KOLESAR, S. E.; LOVLEY, D. R. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 19, p. 2984-2989. <https://doi.org/10.1021/es980272q>. 1998.

SHRESTHA, B. M.; SINGH, B. R.; FORTE, C.; CERTINI, G. Long-term effects of tillage, nutrient application and crop rotation on soil organic matter quality assessed by NMR

spectroscopy. **Soil Use and Management**, v. 31, p. 358-366. <https://doi.org/10.1111/sum.12198>. 2015.

SHRESTHA, B. M.; CERTINI, G.; FORTE, C.; SINGH, B. R. Soil organic uses in a mountain Water shed of Nepal. **Soil Science Society of America Journal**, v. 72, p. 1563-1569. <https://doi.org/10.2136/sssaj2007.0375>. 2008.

SIQUEIRA NETO, M., DE CÁSSIA PICCOLO, M., COSTA JUNIOR, C., CLEMENTE CERRI, C., BERNOUX, M. Emissão de gases do efeito estufa em diferentes usos da terra no bioma Cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 1. 2011.

SISTI, C. P. J.; SANTOS, H. P.; KOHHANN, R.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Change in carbon and nitrogen stocks under 13 years of conventional or zero tillage in southern Brazil. **Soil Tillage Research**, Amsterdam, v. 76, p. 39-58. <https://doi.org/10.1016/j.still.2003.08.007>. 2000.

SMITH, B. N.; EPSTEIN, S. Two categories of $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios for higher plants. **Plant Physiology**, v. 47, 3p. 80-384. <https://doi.org/10.1104/pp.47.3.380>. 1971.

SOARES, B. E. M.; SILVA, I. R. R. F.; NOVAIS, Y.; HU, K.; SCHMIDT-ROHR. Alterations in Molecular Composition of Humic Substances from Eucalypt Plantation Soils Assessed by ^{13}C -NMR Spectroscopy. **Soil Science Society. American Journal**. v. 77, p. 293-306. <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0070>. 2012.

SOHI, S. P.; MAHIEU, N.; ARAH, J. R. M.; POWLSON, D. S.; MADARI, B.; GAUNT, J. L. A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society American Journal**, v. 65, p. 1121-1128. doi: <https://10.2136/sssaj2001.6541121x>. 2001.

SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; MAO, J. D.; HAYES, M. H. Characterization of transformations of maize residues into soil organic matter. **Science of the Total Environment**, v. 579, 1p. 843-1854. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.169>. 2017.

SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; SIMPSON, A. J.; CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sequential exhaustive extraction of a mollisol soil, and characterizations of humic components, including humin, by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, p. 505-516. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.01006.x>. 2008.

SPACCINI, R.; MBAGWU, J. S. C.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Changes of humic substances characteristics from forested to cultivated soils in Ethiopia. **Geoderma**, v. 132, p. 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.04.015>. 2006.

SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Molecular characteristics of humic acids extracted from compost at increasing maturity stages. **Soil Biol Biochemistry**, v. 41, p. 1164-1172. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2009.02.026>. 2009.

SPAIN, A. V.; TIBBETT, M.; RIDD, M.; MCLAREN, T. I. Phosphorus dynamics in a tropical forest soil restored after strip mining. **Plant and Soil**, p. 1-19, <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3668-8>. 2018.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: J. Wiley, p. 496, 1994.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKES, D. *Methods of soil analysis, III Chemical methods*. **Soil Science Society of America Journal**, p. 1018-1020. 1996.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Boletim Técnico 5. 2ª ed, 174p. 1995.

TELES, A. P. B.; RODRIGUES, M.; BEJARANO HERRERA, W. F.; SOLTANGHEISI, A.; SARTOR, L. R.; WITHERS, P. J. A.; PAVINATO, P. S. Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers? **Soil Use and Management**, v. 33, n. 1, p. 34-44, <https://doi.org/10.1111/sum.12327>. 2017.

THOMSEN, M.; LASSEN, P.; DOBEL, S.; HANSEN, P. E.; CARLSEN, L.; MOGENSEN, B. B. Characterisation of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. **Chemosphere**, v. 49, n. 10, p. 1327-1337. 2002.

ULLOA, L. M.; VELDKAMP, E.; DE KONING G. H. J. Soil Carbon Stabilization in Converted Tropical Pastures and Forests Depends on Soil Type. **Soil Science Society American Journal**, v. 69, p. 1110-1117. 2005. <https://doi:10.2136/sssaj2004.0353>. 2005.

VON LÜTZOW, M.; KÖGEL-KNABNER, I.; LUDWIG, B.; MATZNER, E.; FLESSA, H.; EKSCHMITT, K.; KALBITZ, K. Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: development and application of a conceptual model. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 1, p. 111-124. <https://doi.org/10.1002/jpln.200700047>. 2008.

WEIL, R. R.; ISLAM, K. R.; STINE, M. A.; GRUVER, J. B.; SAMSON-LIEBIG, S. E. Estimating active carbon for soil quality assessment: A simplified method for laboratory and field use. **American Journal of Alternative Agriculture**, v. 18, n. 1, p. 3-17 <https://doi:10.1079/ajaa2003003>. 2003.

WIESMEIER, M.; SPÖRLEIN, P.; GEUß, U.; HANGEN, E.; HAUG, S.; REISCHL, A.; KÖGEL-KNABNER, I. Soil organic carbon stocks in southeast Germany (Bavaria) as affected by land use, soil type and sampling depth. **Global Change Biology**, v. 18, n. 7, p. 2233-2245. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2012.02699.x>. 2012.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467-1476. <https://doi.org/10.1080/00103628809368027>. 1998.

ZAMUNER, E. C.; PICONE, L. I.; ECHEVERRIA, H. E. Organic and inorganic phosphorus in Mollisol soil under different tillage practices. **Soil & Tillage Research**, Amsterdam, v. 99, p. 131-138, 2008.

3. CAPÍTULO II

MODIFICAÇÕES NAS FORMAS E FRAÇÕES DE FÓSFORO EM ÁREAS SOB DIFERENTES FORMAS DE USO E COBERTURAS VEGETAIS NO SUL DO BRASIL

3.1. RESUMO

O fósforo (P) é um componente essencial da produção vegetal e em solos intemperizados a deficiência de P é um problema particularmente complexo. Considerando que, a abundância e a cristalinidade dos óxidos de Fe e Al influenciam diretamente a adsorção de P do solo, e que estas são afetadas pela MOS; o objetivo deste estudo foi avaliar a influência das formas de Fe e Al na disponibilidade de P do solo e avaliar a qualidade estrutural do ^{31}P nos ácidos húmicos (AH) em um Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso do solo: sistema de preparo convencional (SPC), sistema plantio direto (SPD), pastagem (PA) e uma floresta (F) nativa como referência. Para tal foi quantificado o ferro total ou solúvel (Fe-S) por ataque sulfúrico, ferro ditionito (Fe-D), alumínio ditionito (Al-D), ferro oxalato (Fe-O) e alumínio oxalato (Al-O). Os teores de fósforo total (PT), P remanescente (P-Rem), P disponível (PD) (extraído com Melich¹) e a caracterização espectroscópica do ^{31}P -RMN CP/MS na fração AH da matéria orgânica do solo (MOS). Na área de uso com PA foram quantificados os maiores teores das formas de ferro (cristalino e amorfo). Maiores teores de P disponível foram quantificados no manejo SPD e na área PA em todas as camadas avaliadas e maiores teores de PT nas camadas de 0-0,05 m, estes resultados podem ser explicados pelas maiores quantidades de matéria orgânica quantificadas nestas áreas. O mínimo revolvimento do solo e o não-revolvimento, associado ao acúmulo de MOS são essenciais para a manutenção de P no solo. Os teores de P-Rem foram baixos e semelhantes em todas as áreas avaliadas, podendo com isto indicar um elevado poder tampão do solo. Não houve relação entre a disponibilidade de P e as formas de Fe e Al do solo. Os espectros de ^{31}P -NMR CP/MAS na fração AH mostraram predomínio de formas orgânicas de P. O uso com PA favoreceu o acúmulo de P-diéster. Na área de F houve a incorporação de nucleotídeos tipo açúcares e nos usos de SPC e SPD, as estruturas de P-monoéster se acumularam em maior quantidade. A maior intensidade de cultivo parece favorecer as estruturas de P orgânico mais recalcitrantes, indicando, portanto, que os sistemas de cultivo com SPD e SPC propiciam a manutenção de forma de P menos lábeis.

Palavras chaves: ^{31}P -NMR CP/MAS. Adsorção. Solo oxidíco. Ferro ditionito.

3.2. ABSTRACT

Phosphorus (P) is an essential component of crop production and in weathered soils, P deficiency is a particularly complex problem. The aim of this study was to evaluate the influence of iron (Fe) and aluminum (Al) forms on soil P availability and to evaluate the structural quality of ^{31}P in humic acid (HA) in an Oxisol under different soil management systems. (conventional tillage (T), no tillage (NT), pasture (PA) and a native forest (F) as reference). Soluble iron (S-Fe) by sulfuric attack, dithionite iron (D-Fe), aluminum dithionite (D-Al), iron oxalate (O-Fe) and aluminum oxalate (O-Al) were quantified. The contents of total phosphorus (TP), remaining P (Rem-P), available P (DP extracted with Melich⁻¹) and the characterization of ^{31}P in the HA fraction of soil organic matter (SOM). In the area of PA management, the highest levels of iron forms were quantified, possibly due to the higher humidity present in this area provided by soil cover. Higher levels of available P were quantified in NT management and PA area in all evaluated layers and higher levels of P-rem and total P in the 0-0.05 m layers, soil non-revolving and MOS accumulation. essential for P maintenance. There was no relationship between P availability and soil Fe forms. The ^{31}P NMR CP MAS HA spectra showed predominance of organic forms of P. The management with PA favored the accumulation of P-diester. In the F area there was the incorporation of sugar-like nucleotides and in the T and NT managements the P-monoester structures accumulated in greater amount. The higher cultivation intensity seems to favor the more recalcitrant organic P structures.

Keywords: ^{31}P NMR CP MAS. No-tillage system. Tropical climate. Weathering.

3.3. INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um nutriente chave na produção vegetal (DEISS et al., 2016; PRAKASH et al., 2018), sendo o elemento essencial que mais frequentemente limita a produtividade agrícola no planeta (PICCIN et al., 2017). As formas e proporções de P presentes no solo variam, podendo P estar em formas orgânicas e inorgânicas (HAYGARTH et al., 2008). A dinâmica destas formas de P no solo é bastante complexa e depende de inúmeras variáveis, como textura e mineralogia (TOKURA et al., 2011), sistema de manejo adotado (PEREIRA et al., 2010), formas de adubação utilizada (GUARDINI et al., 2012) e fatores ambientais bióticos e abióticos (RESENDE et al., 2011).

Em regiões de clima tropical com solos altamente intemperizados, a deficiência de P é um problema especialmente complexo (TELES et al., 2017). Tais solos são predominantemente oxidícos (predomínio de hematita e goethita). O ferro extraído por dissolução seletiva de óxidos de ferro pedogênicos (Fe-ditionito) inclui óxidos de baixo e alto grau de cristalinidade, ou seja, formas cristalinas e amorfas, enquanto o ferro extraído com citrato de ditionito quantifica apenas as formas de baixa cristalinidade (MEHRA e JACKSON, 1960), a forma como os óxidos se apresentam vão influenciar diretamente a adsorção de P no solo.

A abundância e a diversidade no grau de cristalinidade dos óxidos de Fe exercem considerável influência sobre as propriedades físicas e químicas dos solos (POMBO et al., 1982) e afetam diretamente a adsorção de fósforo no solo (SOUZA et al., 2010; GUARESCHI et al., 2015). Resultados obtidos por Xiao et al. (2017) em experimentos de adsorção de P, demonstraram que os óxidos de Fe e a textura do solo foram os principais fatores que influenciaram a adsorção de P em um Entisol.

Além da mineralogia, a forma de uso do solo também é um fator preponderante no comportamento do P no solo. Algumas características do sistema plantio direto (SPD) por exemplo, podem alterar a dinâmica e disponibilidade do P no solo e, conseqüentemente, na resposta das culturas à adubação fosfatada (CARNEIRO et al., 2011; GUARESCHI et al., 2015). O menor revolvimento do solo no SPD DIMINUI os processos erosivos, além de propiciar maior teor de água (facilitando o mecanismo de difusão), que diminui o contato entre os colóides do solo e o íon fosfato, reduzindo as reações de adsorção (CARNEIRO et al., 2011). Estudos realizados em solos oxidícos do Cerrado brasileiro demonstraram que o SPD contribuiu para uma maior disponibilidade de P, devido as modificações ocorridas na abundância e a cristalinidade dos óxidos de Fe (SILVA NETO et al., 2008; GUARESCHI et al., 2015) e de alumínio (VENDRAME et al., 2011). Diversos métodos são utilizados para avaliar o P no solo, dentre eles a técnica de ressonância magnética nuclear do P 31 (^{31}P -RMN) é um método espectroscópico que permite a identificação de formas estruturais de P no solo (BUSATO et al., 2005), esse método vem sendo empregado por vários autores, com o objetivo de avaliar as diferentes formas de P no solo (BEDROK et al., 1994; BOURKER et al., 2009; TELES et al., 2017; SPAIN et al., 2018). O emprego da ^{31}P -RMN permite o acompanhamento da distribuição das formas orgânicas de P (HAWKESD et al., 1984), considerando o uso e manejo do solo, contribuindo para um maior entendimento sobre a dinâmica desse nutriente no ambiente (BUSATO et al., 2005).

Considerando que, a abundância e a cristalinidade dos óxidos de Fe e Al influenciam diretamente a adsorção de P do solo, e que estas são afetadas pela MOS; o objetivo deste estudo foi avaliar a influência das formas de Fe e Al na disponibilidade de P do solo e na qualidade estrutural do ^{31}P nos ácidos húmicos (AH) em um Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso do solo (SPC, SPD e PA) utilizando uma floresta (F) nativa como referência.

3.4. MATERIAL E MÉTODOS

Detalhes sobre a área de estudo, histórico da área experimental e amostragem de campo, podem ser encontrados no item 2.4, subitens 2.4.1 e 2.4.2 do Capítulo I (em inglês).

3.4.1. Atributos químicos

Foram determinados: pH em água (proporção 1: 2,5); Na⁺, K⁺, extraído com solução de Mehlich¹ (0,0125 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e 0,050 mol L⁻¹ de HCl); Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, extraído com KCl 1 mol L⁻¹; H + Al, extraído com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ a pH 8,5 e titulado com NaOH 0,0125 mol L⁻¹, de acordo com método de Donagema et al. (2011).

3.4.2. Fósforo remanescente, fósforo disponível e fósforo total

O fósforo remanescente (P-rem) foi determinado segundo Alvarez & Fonseca (1990). Cinco centímetros cúbicos de terra fina seca ao ar foram colocados em contato por uma hora com uma solução de 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂, com 60 mg L⁻¹ de P. Após a agitação, separaram-se as fases sólida e líquida e, na solução de equilíbrio, foi determinada a concentração de P-rem pelo método do azul de molibdato e ácido ascórbico e, posteriormente, foi feita a leitura em espectrofotômetro (BRAGA & DEFELIPO, 1974).

O fósforo disponível (PD) foi determinado pela extração com solução de Mehlich⁻¹ (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹) e o teor de P foi determinado por colorimetria, após a redução do complexo fosfomolibdico com ácido ascórbico em presença de sal de bismuto. O fósforo total (PT) foi quantificado segundo Tesdeco et al. (1995).

3.4.3. Isolamento e purificação dos ácidos húmicos (AH)

Detalhes sobre o isolamento e purificação dos ácidos húmicos, podem ser encontrados no item 2.1, subitem 2.1.6 do Capítulo I (em inglês).

3.4.4. ³¹P-RMN CP/MAS na fração ácido húmico

A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico ³¹P-RMN CP/MAS foi realizada no aparelho Bruker AVANCE II RMN a 400 MHz, equipado com uma sonda de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ³¹P a 161.97 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos ácidos húmicos foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de dióxido de zircônio (ZrO₂) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de 2048 data points para igual número de scans a um tempo de aquisição de 0,0393 s e com recycle delay de 5 s; SW (cyclical): 52083,33; spectrum offset: 0,0044 Hz; speed width: 52070,62. O tempo de contato para a sequência em rampa de 1H ramp foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um zero filling igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (line broadening) de 70 Hz. O trabalho espectral foi realizado utilizando o Software ACD/Labs v.12.01 (Freeware Academic Edition) e a identificação dos picos correspondentes aos compostos orgânicos do P forma realizados de acordo com Cade-Menun & Preston (1996) and Solomon et al. (2002).

3.4.5. Caracterização dos óxidos de Fe e Al pelo ataque sulfúrico

O método do ataque sulfúrico foi aplicado como pré-tratamento na extração de ferro e alumínio e posterior extração de sílica no resíduo. Foi pesado 1g de terra fina seca ao ar e adicionado solução de H₂SO₄ 1:1, as amostras foram submetidas a fervura durante meia hora sob refluxos e posterior resfriamento e filtragem, após foram determinados os teores de ferro e alumínio, segundo Donagema et al. (2011).

3.5.6. Teor de ferro total (Fe₂O₃) ou ferro solúvel (Fe-s)

Os teores de ferro total, também denominado ferro solúvel (Fe-S), foi determinado em alíquota do extrato sulfúrico (ajustada a pH 1,5) por meio de titulação com EDTA 0,01 mol L⁻¹, usando-se como indicador o ácido sulfossalicílico, de acordo com Donagema et al. (2011).

3.5.7. Extração com solução de ferro e alumínio com solução de citrato-ditionito-bicarbonato (CBD)

As amostras foram aquecidas em solução complexante tamponada de citrato/bicarbonato, as quais foi adicionado ditionito de sódio em pó como agente redutor. Os teores de ferro foram determinados no extrato, segundo Donagema et al. (2011).

3.5.8. Extração com solução de ferro e alumínio com oxalato ácido de amônio

A extração foi realizada com adição de solução de oxalato ácido de amônio em meio ácido, sob agitação e na ausência de luz. A leitura foi feita por espectrofotometria de absorção atômica, de acordo com Donagema et al. (2011).

3.5.9. Análises de dados

Foi utilizada análise multivariada para avaliação dos dados, uma vez que, este é um estudo mensurativo, realizado com o uso de pseudorepetições, e não atende aos pressupostos de um experimento clássico, com delineamento experimental. Os resultados dos atributos químicos do solo (pH H₂O, Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺, Na⁺, K⁺ e H+Al), das frações de P (P-Rem, PD e PT) e das formas de ferro e alumínio (Fe-, Fe-D, Al-D, Fe-O e Al-O) foram submetidos a análise descritiva (média e erro padrão) e análise de componentes principais (ACP). O ³¹P-NMR CP/MAS na fração AH foi analisado através de quimiometria. A ACP foi realizada no programa R.3.5.1/RStudio com o auxílio do pacote vegan. Este pacote fornece ferramentas para estudos de ecologia descritiva de comunidade. Tem funções mais básicas de análise de diversidade, ordenação de comunidades e análise de dissimilaridade (OKSANEN et al., 2011). A maioria de suas ferramentas multivariadas também pode ser usada para outros tipos de dados. Após a obtenção dos loadings e scores o gráfico biplot foi confeccionado no SIGMAPLOT.

A ACP é uma técnica de análise estatística multivariada que permite transformar linearmente um conjunto original de variáveis, inicialmente correlacionadas entre si, em um conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas, que contém a maior parte das informações do conjunto original (PRADO et al., 2002). Assim, é possível aproveitar uma das principais vantagens do ACP, que é remover a multicolinearidade das variáveis, ou seja, transformar o conjunto de variáveis originais correlacionadas em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas (componentes principais). No caso do uso de ACP em análises quimiométricas, para a espectroscopia de ³¹P-NMR CP/MAS, a quantidade das formas de P foram analisadas usando o software Unscrambler® X 10.3 package (Camo Software AS Inc., Oslo, Norway).

3.6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1. Atributos químicos

Os resultados dos atributos químicos para a área de referência (F) e áreas de cultivo (SPD, PA e SPC) são apresentados na Figura 12.

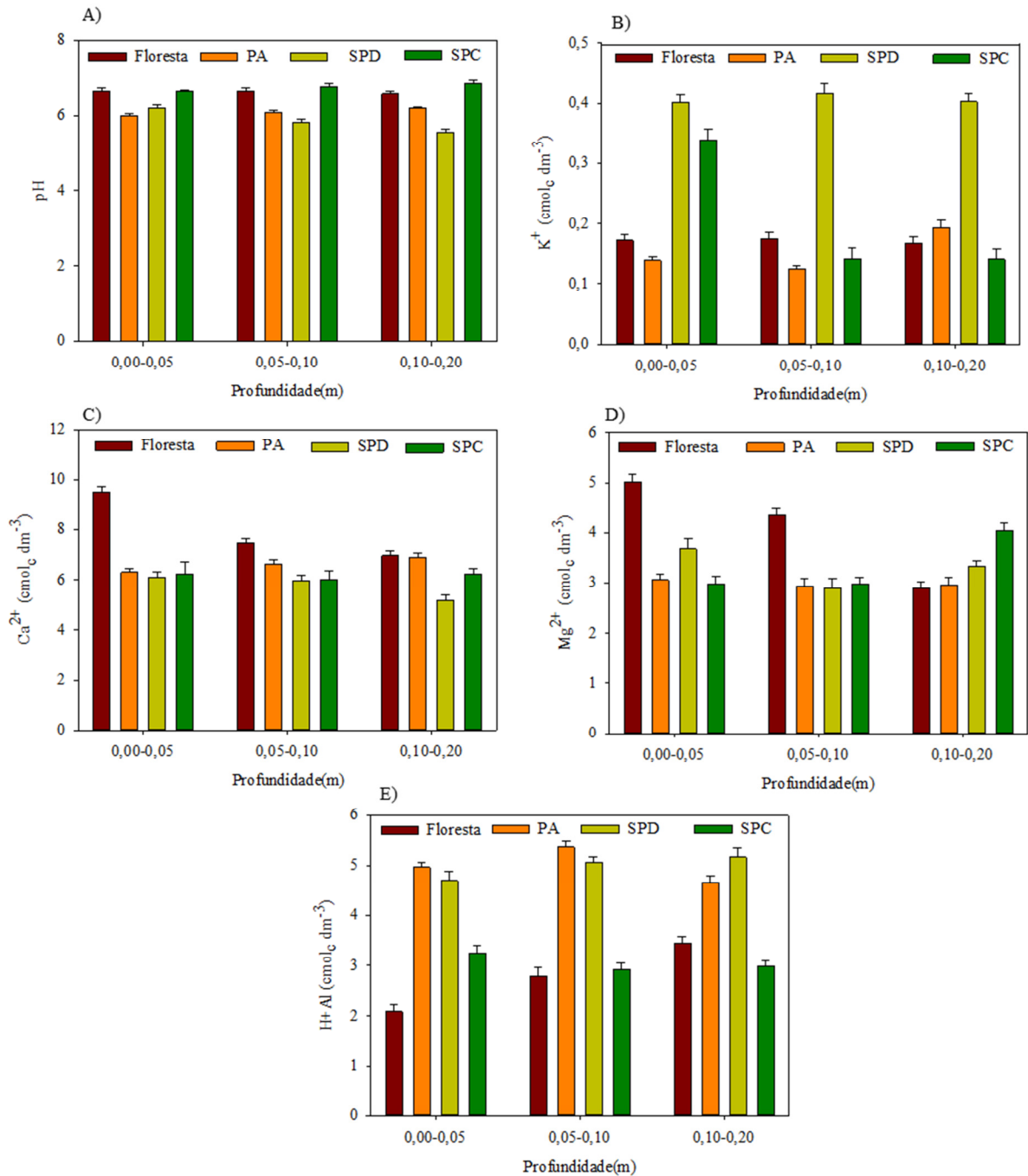


Figura 12. Atributos químicos do solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso. Erro padrão $n = 5$. PA: pastagem; SPD: sistema plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional.

Em geral, o pH do solo foi superior a 6,0 para todas as áreas e camadas avaliadas (Figura 12A); é possível observar valores mais baixos de pH na área SPD nas camadas de 0,05-0,10 e 0,10-0,20 m. As bases trocáveis Ca^{2+} e Mg^{2+} variam de 6,0 a 10,0 e 3,0 a 5,0 cmolc dm^{-3} , respectivamente, e a área de F apresentou os níveis mais altos, com um pequeno aumento na área SPC na camada de 0,10-0,20 m (Figura 12 C e D, respectivamente). Os valores de H + Al variaram de 2,0 a 5,5 cmolc dm^{-3} , e nas áreas de PA e SPD os valores foram mais altos (Figura 12E).

Os atributos químicos do solo foram semelhantes nas áreas avaliadas. Os valores mais altos de bases trocáveis (Ca^{2+} e Mg^{2+}) na área de F são devidos ao material de origem do solo, de natureza básica, naturalmente rico nesses minerais que por intemperismo podem liberar esses cátions para a solução do solo (GHIDIN et al., 2006). Além do material de origem do solo, a ausência de ação antrópica na área de F permite que esse ambiente mantenha suas funcionalidades naturais, como a ciclagem de nutrientes. Por outro lado, os maiores níveis de K^+ encontrados na área do SPD podem ser atribuídos à adubação potássica anual nas lavouras de soja no verão e milho e / ou trigo no outono e inverno, e devido à manutenção da palhada no solo associado ao mínimo revolvimento do solo. Sistemas de manejo com manutenção de palha em cobertura, nos quais o solo não é pouco revolvido, promovem a manutenção da matéria orgânica e dos atributos químicos do solo (SA et al., 2013), contribuindo para uma melhor qualidade química do solo.

3.6.2. Formas de ferro e alumínio no solo

As formas denominadas de ferro total ou ferro solúvel (Fe-S) extraído com ácido sulfúrico, incluem as formas de alta e baixa (Fe-D) e baixa (Fe-O) cristalinidade. Os teores de Fe-S foram semelhantes (valores próximos a 180 g kg^{-1}) em todas as áreas e camadas avaliadas (Figura 13A), demonstrando, portanto, pouca variação em função do uso adotado.

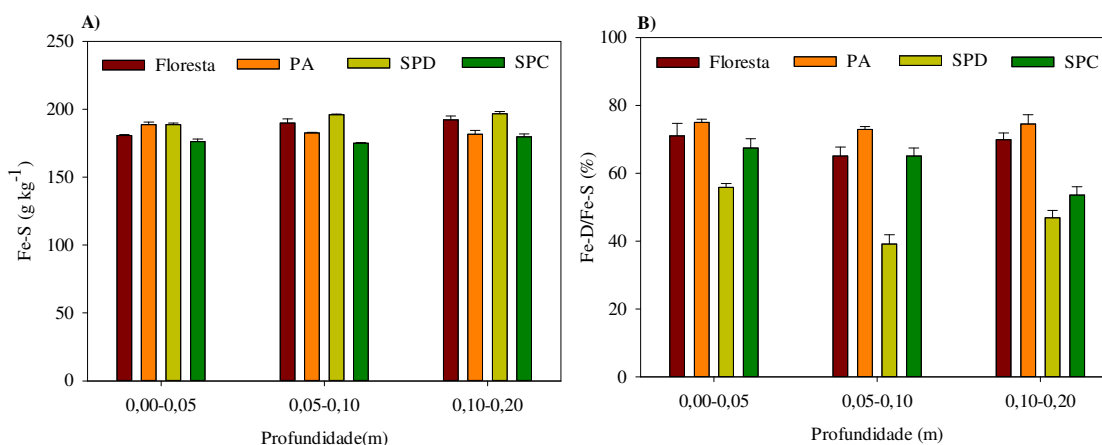


Figura 13. Fe-S: Ferro solúvel, Fe-D/Fe-S: relação ferro ditionito/ferro solúvel no solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso. Erro padrão n = 3. PA: pastagem, SPD: sistema plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional.

O ferro total do solo é um atributo que está diretamente associada ao material de origem e aos teores de argila. Desta maneira, o tipo de solo da área de estudo (Latossolo de textura variando de argilosa a muito argilosa), teores de argila superiores a 60% (Table 1), podem explicar a ausência de efeito do uso do solo.

Os valores da relação Fe-D/Fe-S são apresentados na Figura 13B. Nas áreas de F e PA, mais de 70% do Fe solúvel em ácido sulfúrico encontrava-se predominantemente na

forma de Fe-D (que inclui as formas de alta e baixa cristalinidade) em todas as camadas avaliadas. Na área de SPD foram verificados os menores valores, próximos a 60% na camada de 0-0,05m, que diminuem em profundidade. Esta redução nos teores relação Fe-D/Fe-S pode ser decorrente do acúmulo de palhada da área de SPD, que contribui com maiores aportes de MOS. A decomposição da MOS, leva a formação de ácidos orgânicos que podem contribuir para a complexação do ferro e conseqüente a formação de óxidos de menor cristalinidade (SILVA NETO et al., 2008). Os valores para as formas de Fe e Al são apresentados na Figura 14.

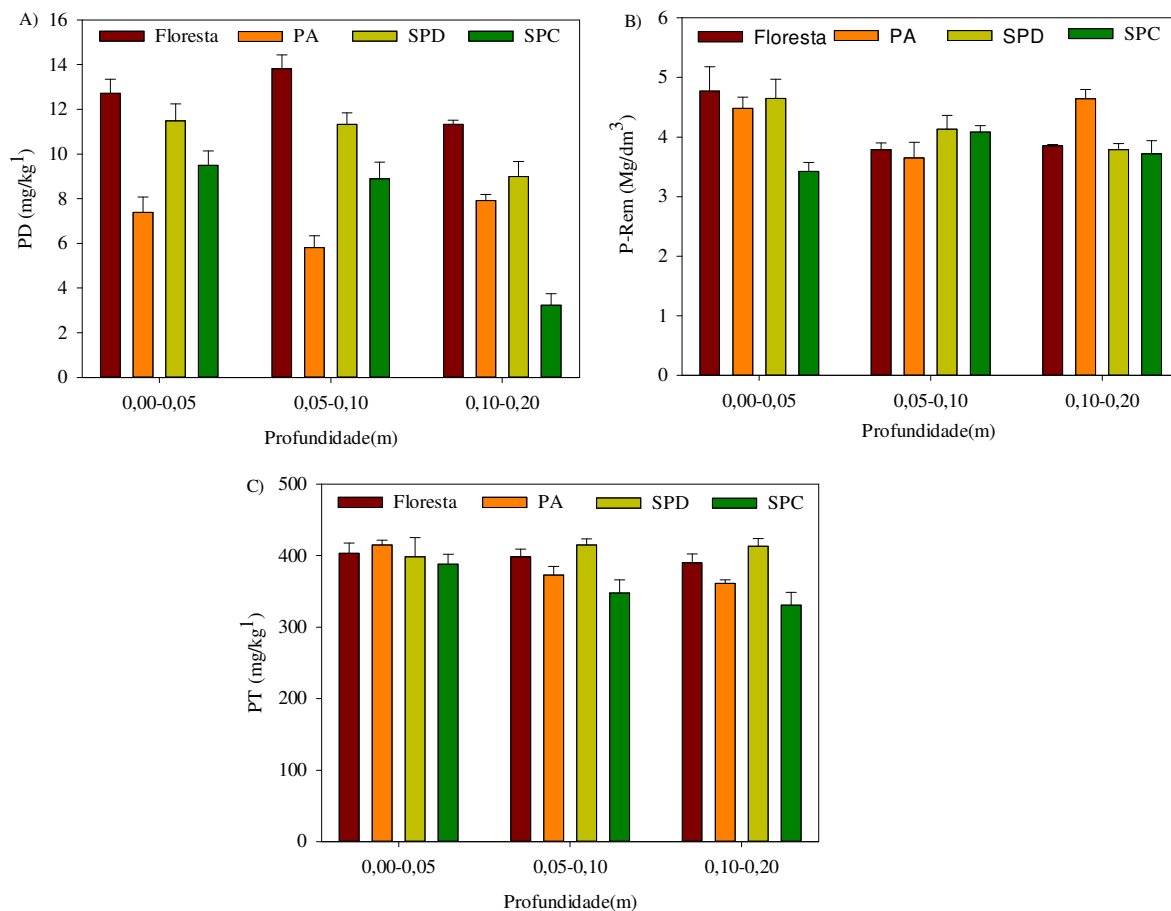


Figura 14. Formas de ferro no solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso. Erro padrão n = 3. Fe-D: ferro ditonito, Al-D: alumínio ditonito, Fe-O: ferro oxlato, Al-O: alumínio oxalato. PA: pastagem, SPD: sistema plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional.

Os teores de Fe-D variaram de 80,0 a aproximadamente 145,0 g kg⁻¹. Na área de PA foram quantificados os maiores teores nas camadas de 0-0,05 e 0,05-0,10 m seguida das áreas F, SPC e SPD (Figura 14A).

A redução de Fe-D na área de SPD pode ser conseqüência da dissolução reductiva e/ou a complexação do Fe pela MOS (SILVA NETO et al., 2008). As reações de dissolução reductiva e/ou complexante podem ocorrer em função do aumento no teor de matéria orgânica, umidade e atividade microbiana (SCHWERTMANN, 1991). Além disso, os constantes aportes de palhada concomitante com o mínimo revolvimento do solo são características do SPD capazes de aumentar o conteúdo de matéria orgânica do solo (DIECKOW et al., 2009).

Esse padrão atende as premissas citadas por Schwertmann (1991), contribuindo para a explicação dos menores valores de F-De na área de SPD.

Os valores de Al-D (óxidos de alumínio cristalinos e não-cristalinos) variaram de 3,0 a aproximadamente 6,0 g kg⁻¹. De maneira geral, os maiores teores foram quantificados nas áreas de F e PA para todas as camadas avaliadas (Figura 14B). Os óxidos de Al possuem elevada superfície específica, por essa razão apresentam uma grande afinidade com a MOS (CORNEJO & HERMOSÍN, 1996), esses resultados podem ser associados a presença de estruturas de carbono mais alifáticas e funcionalizadas presentes nestas áreas (Capítulo I).

O Fe-O que constitui a forma não cristalina ou amorfa, variou de aproximadamente 1,8 a 3,6 g kg⁻¹. Na área de PA foram quantificados os maiores teores em todas as camadas avaliadas (Figura 14 C)

Maiores teores de Fe-O quantificados na área de PA podem ser atribuídos a presença de matéria orgânica, oriunda da constante renovação do sistema radicular das gramíneas. A matéria orgânica é um dos fatores que contribuem para não cristalização dos óxidos de Fe (SCHWERTMANN, 1991; SILVA NETO et al., 2008).

A área de pastagem encontra-se a 41 anos sem revolvimento e sem sinais aparentes de degradação. Adicionalmente, a cobertura do solo proporcionada pela pastagem contribui para maiores teores de umidade no solo nas camadas superficiais, além de promover uma diminuição na amplitude térmica do ambiente edáfico (COSTA et al., 2003). A associação desses fatores desfavorece a cristalização dos óxidos de Fe (INDA JÚNIOR et al., 2003).

Para o Al-O (forma de baixa cristalinidade), na área de SPC foram verificados os maiores teores, especialmente na camada de 0-0,05 m, (Figura 14D). Na área de SPC foram também quantificados os menores valores de carbono orgânico e total e frações húmicas e densimétricas da MOS (Chapter I). Este resultado pode ter ocorrido em função dos menores teores de MOS quantificados nessa área. Os baixos teores de MOS favorecem que haja uma maior quantidade Al disponível para a formação de óxidos de Al de baixa cristalinidade (Al-O).

3.6.3. Frações de P no solo

Os resultados das frações de P no solo são apresentados na Figura 15. O P disponível variou de 4,0 a 14,0 mg kg⁻¹. Na área de F foram quantificados os maiores teores seguida pelas áreas de SPD, PA e SPC em todas as camadas avaliadas (Figura 15A). Os teores de P-Rem variaram de 3,5 a 5,0 mg kg⁻¹ (Figura 15B) e os teores de PT foram de aproximadamente 400 mg dcm⁻³ em todas as áreas avaliadas (Figura 15C), demonstrando, portanto, pouca variação entre os sistemas de uso do solo para ambos.

Os teores de P-Rem foram baixos para todos os sistemas de uso e também para área com vegetação nativa. Esses baixos teores de P-Rem pode ser um indicativo que o solo das áreas de estudo está drenando todo o P que é adicionado na forma de adubação, outro fator relevante é que a textura argilosa do solo, pode exercer um alto poder de tamponamento, contribuindo assim para os baixos teores de P-Rem.

Maiores teores de P disponível na área de F, podem ser decorrentes da ausência de ação antrópica na área (PRAKASH et al., 2018) e devido a maior presença de matéria orgânica mis lábies, como a fração leve livre (FLL) (ASSUNÇÃO et al., 2019), em que tem predomínio de grupos fncionalizados com maiores quantidades de cragas negativas.

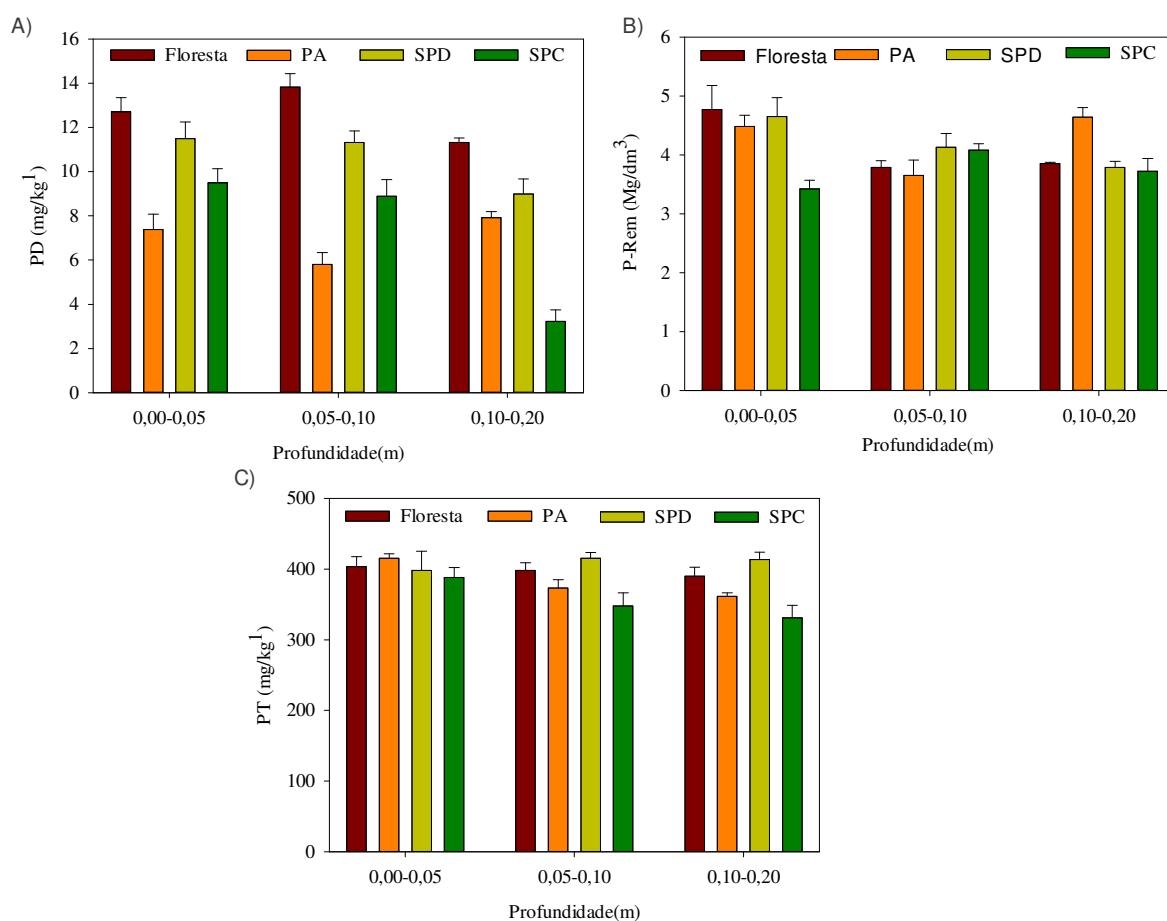


Figura 15. Frações de fósforo no solo em áreas submetidas a diferentes tipos de uso do solo. PD: fósforo disponível, P-Rem: fósforo remanescente, PT: fósforo total; PA: pastagem, SPD: sistema de plantio direto e SPC: sistema de preparo convencional.

O revolvimento reduzido na área SPD e ausência de revolvimento na área de PA, além de reduzir a erosão e propiciar manutenção da umidade do solo por maior período, diminui o contato entre os colóides do solo e o íon fosfato, reduzindo as reações de adsorção (CARNEIRO et al., 2011). A entrada de matéria orgânica, via adubação orgânica, rotação de culturas e incorporação de resíduos, são os principais fatores responsáveis pelo aumento dos teores de P na agricultura (MAHARJAN et al., 2018) e redução dos processos de adsorção.

Maiores teores de P disponível nas camadas superficiais também foram observados por Dalchiavon et al. (2012) em áreas de SPD sob Latossolo Vermelho Distroférico em Mato Grosso do Sul, e por Rosset et al. (2014) no mesmo local de estudo. Estudos como os de Pereira et al. (2010) e de Souza et al. (2010) constataram que áreas cultivadas em SPD contribuem para a redução da adsorção de P, especialmente em solos oxidicos.

Menores valores das frações de P na área de SPC, podem ser explicados pelas menores quantidades de MOS (ASSUNÇÃO et al., 2019), e devido as maiores quantidades de Al-O, os óxidos de Al exercem maior influência nos atributos físico e químicos do solo em comparação aos óxidos de Fe (PEDROTTI et al., 2003), os óxidos de Al participam diretamente da retenção de ânions e cátions, sendo um dos minerais que mais adsorvem o P (EBERHARDT et al., 2008).

3.6.4. Análise conjunta dos dados de P e Fe/Al

A análise de componentes principais (ACP) permitiu verificar padrões de semelhanças entre os dados analisados. A PCA com 73,69% da variância total explicada, identificou três grupos que relacionam os diferentes manejos adotados nas áreas de estudo com as formas de P e Fe/Al (Figura 16). A PC⁻¹ (47,33% para variância explicada) indica uma relação entre os manejos nas áreas F e SPD em todas as camadas com o P disponível. Na área de PA foi verificada maior relação com as formas de ferro.

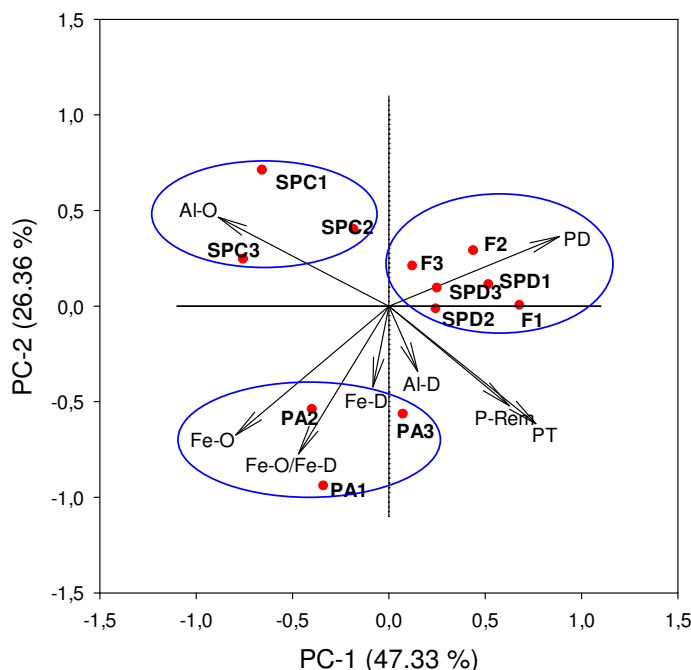


Figura 16. Análise de componentes principais das diferentes formas de ferro, alumínio e fósforo nas áreas cultivadas e na área de referência. F: amostras florestais (F1: 0-0,05 m, F2: 0,05-0,10 m, F3: 0,10-0,20 m); SPD: amostras de plantio direto (SPD1: 0-0,05 m, SPD2: 0,05-0,10 m, SPD3: 0,10-0,20 m); PA: amostras de pastagem (PA1: 0-0,05 m, PA2: 0,05-0,10 m, PA3: 0,10-0,20 m); SPC: amostras de preparo convencional (SPC1: 0-0,05 m, SPC2: 0,05-0,10 m, SPC3: 0,10-0,20 m); Al-O: alumínio oxalato; Fe-O: ferro oxalato; Al-D; Alumínio ditionito; Fe-D: ferro ditionito; PT: fósforo total; P-Rem: Fósforo remanescente; PD: fósforo disponível.

A matéria orgânica é um dos fatores que retardam o processo de cristalização das formas de Fe (XIAO et al., 2017). Resultados obtidos por Assunção et al. (2019) possibilitaram afirmar que em solos com sistemas pouco manejados e mais estabilizados com as áreas de PA e F (que estavam a 41 anos sem ação antrópica e revolvimento, respectivamente), produzem ácidos húmicos com semelhança composicional. Os autores também verificaram que nestas áreas, os HA eram mais alifáticos e apresentaram maior índice de polaridade (maior presença de carga negativa), essas características podem ter contribuído para o agrupamento dos óxidos de Fe na área de PA.

Apesar dos sistemas com maior aporte de MOS e submetidos a um menor revolvimento (SPD e PA) (ASSUNÇÃO et al., 2019) terem acumulado maiores quantidades de P, não houve relação entre as formas de Fe e Al, com a disponibilidade de P neste estudo, estando a disponibilidade de P, mais relacionada ao teor de matéria orgânica do solo. Segundo

Leite et al. (2016) a capacidade de adsorção dos ânions fosfato nos solos de regiões tropicais pelos óxidos de ferro e de alumínio é regida pela acidez do solo. No caso da área de estudo o pH do solo foi maior que 6.0 em todas as áreas avaliadas (Figura 12A), isto pode explicar a ausência relação entre as formas de Fe e Al e a disponibilidade de P no solo.

Os resultados deste estudo corroboram com o de Xiao et al. (2017), avaliando os impactos das propriedades do solo na adsorção de frações de P, concluíram que os óxidos de Fe e a textura do solo foram os principais fatores que influenciaram a adsorção de P em meio ácido. Dessa forma a textura argilosa das áreas e os elevados valores de pH (Figura 12A) podem ter contribuído para a ausência de relação entre as frações de Fe/Al e a disponibilidade de P.

3.6.5. ^{31}P -RMN CP/MAS na fração ácido húmico

Os espectros de ^{31}P -RMN CP/MAS de ácidos húmicos mostraram predomínio de formas orgânicas de P e poucos sinais ou praticamente inexistentes de formas inorgânicas. As formas de P predominantes nos ácidos húmicos extraídos de todos os manejos são os fosfatos diéster, e.g., DNA e fosfolipídios (1 a -1 ppm) (Figura 17A).

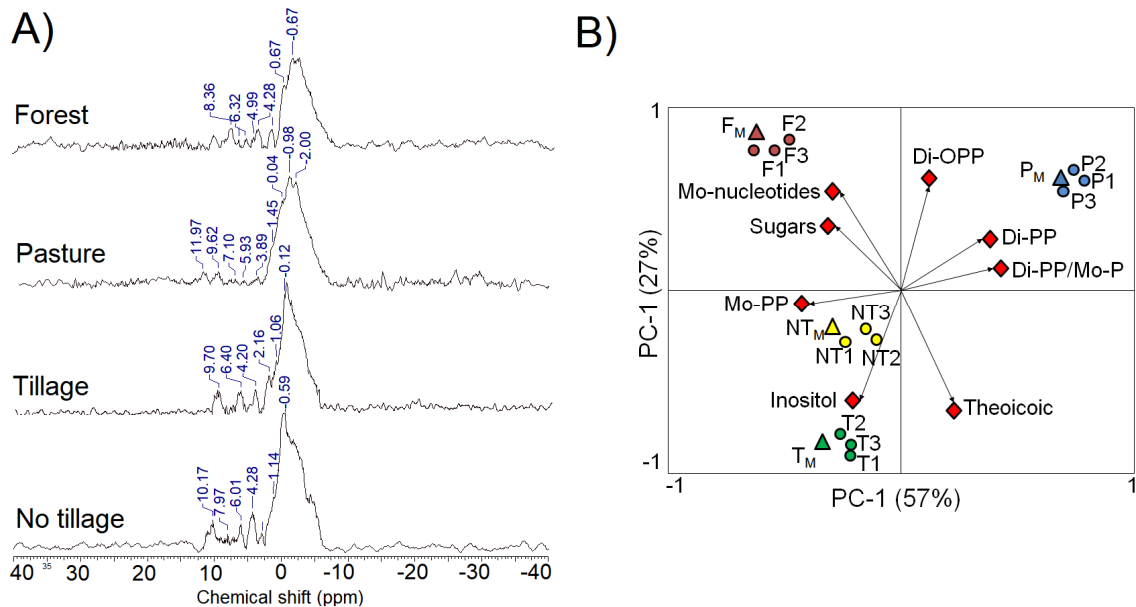


Figura 17. A) Espectros de ^{31}P -RMN CP/MAS nos ácidos húmicos obtidos em solos com diferentes tipos de manejo. B) ACP: Análise de componentes principais: produzida a partir das quantidades relativas de formas orgânicas de P obtidas nos espectros.

As formas de ortofosfato diéster representam entre 76 e 85% do P presente nos ácidos húmicos em todas as áreas avaliadas, enquanto a outra forma de P-diéster identificada como ácido teicoico não foi observada nos espectros dos ácidos húmicos de F (Tabela 2).

Tabela 2. Quantidades relativas (%) de formas de fósforo orgânico obtidas por integração por regiões nos espectros de ³¹P-RMN CP/MAS de ácidos húmicos em solos com diferentes tipos de uso do solo.

	P monoester Bond			P diester bond		Ligação monoéster P	Ligação diéster P	Di/Mono
	Acúcares 5 a 5.9 ppm	Mononucleotídeos 3.8 a 5 ppm	Fosfato Inositol 2 a 3.5 ppm	Ácido teicoico 1 a 2 ppm	Diéster de orto fosfato 1 a -1 ppm			
F	5.88	11.7	5.88	ND	76.4	23.46	76.40	0.30
F	5.73	11.65	4.87	ND	76.33	22.25	76.33	3.43
F	5.87	11.71	5.8	ND	76.39	23.38	76.39	3.26
F_M	5.82	11.68	5.49%	ND	76.37	23.01	76.37	3.31
erro	±0.048	±0.018	±0.324	-	±0.021	±0.390	±0.021	±1.016
PA	4.7	4.7	4.76	9.5	76.1	14.16	85.60	6.04
PA	4.76	4.78	4.76	9.45	76.01	14.30	85.46	5.97
PA	4.77	4.69	4.73	9.58	76.12	14.19	85.70	6.03
PA_M	4.74	4.72	4.75	9.51	76.07	14.21	85.58	6.02
erro	±0.021	±0.028	±0.01	±0.037	±0.033	±0.042	±0.069	±0.021
SPC	5.5	5.5	11.1	11.1	66.6	22.10	77.70	3.51
SPC	5.45	5.56	11.1	10.98	66.56	22.11	77.54	3.50
SPC	5.44	5.51	11.21	11.1	66.66	22.16	77.76	3.50
SPC_M	5.46	5.52	11.13	11.06	66.60	22.12	77.66	3.51
erro	±0.018	±0.018	±0.036	±0.04	±0.033	±0.018	±0.065	±0.033
SPD	5.26	10.52	5.26	15.7	63.15	21.04	78.85	3.74
SPD	5.25	10.5	5.26	15.73	63.1	21.01	78.83	3.75
SPD	5.22	10.49	5.28	15.72	63.17	20.99	78.89	3.75
SPD_M	5.24	10.50	5.26	15.71	63.14	21.01	78.85	3.75
erro	±0.012	±0.018	±0.008	±0.008	±0.033	±0.020	±0.017	±0.003

F; floresta, PA: pastagem, SPC: sistema de preparo convencional e SPD: sistema plantio direto, erro padrão n=3 e ND: não detectado. Di/Mono: relação fósforo diéster e monéster, ppm: parte por milhão.

Os ácidos teicoico é fosfodiéster são predominantes das paredes celulares das bactérias, assim, a sua maior presença no manejo SPD (15%) poderia indicar que este sistema de manejo poderia estar favorecendo esta comunidade de microrganismos nas condições de manejo e culturas (soja, trigo/milho) cultivadas. Por outro lado, no manejo de F, em que a comunidade de microrganismos é mais equilibrada, a presença deste tipo de bactérias não parece tão predominante.

Os monocucleotídeos foram outra forma de P orgânico presente nos ácidos húmicos isolados de todos os solos (Figura 15A). A maior quantidade destes compostos está presente nos ácidos húmicos isolados dos manejos de F e PD com uma abundância entre 11,6% e 10,5%, respectivamente. Este tipo de compostos tem origem a partir da hidrólise de ácidos nucleicos (DNA e RNA), assim, a sua maior quantidade nos ácidos húmicos dos sistemas menos perturbados poderiam indicar que a redução na intensidade de manejo do solo pode contribuir para a incorporação estrutural deste tipo de fragmentos do fósforo na estrutura húmica (CADE-MENUN et al., 2010).

Já os fosfatos monoésteres, como o fosfato de inositol, apresentam alta energia de ligação com a estrutura química da molécula e alta carga residual, o que lhes confere facilidade de interação com os constituintes inorgânicos do solo. Isso dificulta a mineralização e favorece o acúmulo no solo, sendo de baixa labilidade e disponibilidade às plantas (RHEINHEIMER et al., 2002).

A ACP (84% da variância total explicada) confirmou os resultados discutidos anteriormente (Figura 17B). A ACP mostra uma separação de dois grupos na PC-1 (57% da variância explicada), em que os valores negativos agrupam os ácidos húmicos de F, SPC e SPD que se separam dos ácidos húmicos de PA a valores positivos da componente.

A ACP indica que nas condições do estudo, manejos com PA favorecem a acumulação de P-diéster nas substâncias húmicas (e.g fosfolipídeos). O manejo de F favoreceu a incorporação de nucleotídeos tipo açúcares enquanto os manejos de SPC e SPD, as estruturas de P-monoéster se acumularam em maior quantidade.

Maiores incorporações de nucleotídeos tipo açúcares observados na F e a maior relação P-diéster/monoéster (formas de P mais lábeis) verificado na PA pode ser atribuído aos constantes aporte de material vegetal nestas áreas. De acordo com Summan et al. (1998) maiores proporções de espécies orgânicas lábeis de P em solos florestais ocorrem devido ao maior aporte de material vegetal, que favorece o desenvolvimento microbiano. Isso corrobora com a maiores quantidades de frações lábeis encontradas na área de F (ASSUNÇÃO et al., 2019).

O predomínio de P-monoéster nas áreas de SPC e SPD pode ter ocorrido em função da maior intensidade de cultivo nestas áreas, segundo Tchienkoua & Zech (2003) e Busato et al. (2005), ocorre aumento seletivo da participação de formas mais recalcitrantes de P no extrato alcalino com o aumento da intensidade de cultivo.

3.7. CONCLUSÕES

Os sistemas de manejos sem revolvimento, ou com menor revolvimento do solo, como as áreas de pastagem e o sistema de plantio direto foram mais eficientes no acúmulo de P.

Não foi verificada relação entre as formas de Fe, com a disponibilidade de P no solo.

A MOS foi um fator preponderante na abundância e cristalinidade dos óxidos de Fe e Al. Na área de PA foram quantificados os maiores valores das formas de Fe (cristalinos e amorfos) em função da constante cobertura do solo, que propicia um maior aporte de matéria orgânica, redução da temperatura e conseqüentemente maior umidade.

Os espectros de ^{31}P -RMN CP/MAS de ácidos húmicos mostraram predomínio de formas orgânicas de fósforo, os sinais de formas inorgânicas foram praticamente inexistentes.

Formas orgânicas do fósforo do tipo monoéster foram identificadas nos ácidos húmicos de todos os manejos.

O manejo com PA favoreceu o acúmulo de P-diéster no ácido húmico (e.g fosfolipídeos). O manejo de F favoreceu a incorporação de nucleotídeos tipo açúcares enquanto nos manejos de SPC e SPD as estruturas de P-monoéster acumularam em maior quantidade.

3.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARES, C. A.; STAPES, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Koppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728. doi <https://10.1127/0941-2948/2013/0507>. 2014.
- ALVAREZ, V.; V. H.; FONSECA, D. M. Definição de doses de fósforo para determinação da capacidade máxima de adsorção de fosfatos e para ensaios em casa de vegetação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 14, p. 49-55. 1990.
- ASSUNÇÃO, S. A.; PEREIRA, M. G.; ROSSET, J. S.; BERBARA, R. L. L.; GARCÍA, A. C. Carbon input and the structural quality of soil organic matter as a function of agricultural management in a tropical climate region of Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 901-911, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.271>. 2019.
- BEDROCK, C. N.; CHESHIRE, M. V.; CHUDEK, J. A.; GOODMAN, B. A.; SHAND, C. A. Use of ³¹P-NMR to study the forms of phosphorus in peat soils. **Science of the Total Environment**, v. 152, n. 1, p. 1-8, <https://doi.org/10.1016/0048-96979490545-2>. 1994.
- BOURKE, D.; KURZ, I.; DOWDING, P.; O'REILLY, C.; TUNNEY, H.; DOODY, D. G.; JEFFREY, D. W. Characterisation of organic phosphorus in overland flow from grassland plots using ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Soil Use and Management**, v. 25, n. 3, p. 234-242, <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00229.x>. 2009.
- BRAGA, J. M.; DEFELIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extratos de solo e material vegetal. **Revista Ceres**, v. 21, p. 73-85. 1974.
- BUSATO, J. G.; CANELLAS, L. P.; RUMJANEK, V. M.; VELLOSO, A. C. X. Phosphorus in an Inceptsoil under long-term sugarcane. II - Humic acid analysis by NMR ³¹P. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, p. 945, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832005000600012>. 2005.
- CADE-MENUN, B. J.; PRESTON, C. M. A comparison of soil extraction procedures for ³¹P NMR spectroscopy. **Soil Science**, v. 161, n. 11, p. 770-785. 1996.
- CAMPOS, J. B.; SILVEIRA FILHO, L. **Série Ecossistema Paranaenses** – Floresta Estacional Semidecidual. Governo do Estado do Paraná, 5, 8p. 2010.
- CARNEIRO, L. F.; VILELA DE RESENDE, A.; FURTINI NETO, A. E.; LOPES SANTOS, J. Z.; CURI, N.; PEREIRA REIS, T. H.; RIBEIRO DO VALLE, L. A. Soil phosphorus fractions in response to phosphate fertilization in an Oxisol under different land uses. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, p. 483-491, <http://dx.doi.org/doi:180218547017>. 2011.
- CORNEJO, J.; HERMOSÍN, M. C. Interaction of humic substances in soil clays. In: Piccolo, A. Humic substances in terrestrial ecosystems. **Elsevier**, v. 5, p. 95-624, <https://doi.org/10.1016/B978-044481516-3/50016-5>. 1996.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses.** John Wiley & Sons, 573p. 2003.

COSTA, F. D. S.; ALBUQUERQUE, J. A.; BAYER, C.; FONTOURA, S. M. V.; WOBETO, C. Physical properties of a south brazilian oxisol as affected by no-tillage and conventional tillage systems. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 3, p. 527-535. 2003.

COSTA, J. M.; ROSA JUNIOR, E. J.; ROSA, Y. B.; SOUZA, L. C. F.; ROSA, C. B. J. Latossol chemical and physical attributes affected by tillage system and gypsum effect. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 29, n. 5, p. 701-708, <http://dx.doi.org/10.4025/actasciagron.v29i5.751>. 2007.

DALCHIAVON, F. C.; CARVALHO, M. D. P.; ANDREOTTI, M.; MONTANARI, R. Spatial variability of the fertility attributes of Dystrophic Red Latosol under a no tillage system. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, p. 453-461, <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-66902012000300006>. 2012.

DEISS, L.; DE MORAES, A.; DIECKOW, J.; FRANZLUEBBERS, A. J.; GATIBONI, L. C.; LANZI SASSAKI, G.; CARVALHO, P. C. Soil phosphorus compounds in integrated crop-livestock systems of subtropical Brazil. **Geoderma**, v. 274, p. 88-96, <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.03.028>. 2016.

DIECKOW, J.; BAYER, C.; CONCEIÇÃO, P. C.; ZANATTA, J. A.; MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. B. M.; HERNANI, L. C. Land use, tillage, texture and organic matter stock and composition in tropical and subtropical Brazilian soils. **European Journal of Soil Science**, v. 60, n. 2, p. 240-249, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2008.01101.x>. 2009.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B.; DE CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. **Manual de Métodos de Análise de Solo** - Revisada e ampliada. Brasília, DF: Embrapa, 3ed, 353. 2017.

EBERHARDT, D. N.; SIQUEIRA VENDRAME, P. R.; BECQUER, T.; GUIMARÃES, M. D. F. Influence of soil texture and mineralogy on phosphorus retention in Cerrado oxisols under pasture. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 1009-1016, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000300010>. 2008.

GUARDINI, R.; COMIN, J. J.; SCHIMITT, D. E.; TIECHER, T.; BENDER, M. A.; RHEINHEIMER, D. S.; MEZZARI, C. P.; OLIVEIRA, B. S.; GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G. Accumulation of phosphorus fractions in typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep pig litter in a no-tillage system. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 93, p. 215-225, <https://doi.org/10.1007/s10705-012-9511-3>. 2012.

GUARESCHI, R. F.; PEREIRA, M. G.; PERIN, A. Adsorption of P and forms of iron in no-tillage areas in the Cerrado biome. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 37,1, p. 109-116, <http://dx.doi.org/doi:10.4025/actasciagron.v37i1.17686>. 2015.

GHIDIN, A. A.; MELO, V. F.; LIMA, V. C.; LIMA, J. M. J. C. Toposequências de Latossolos originados de rochas basálticas no paraná. I - Mineralogia da fra o argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 30, p. 293-306, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832006000200010>. 2006.

HAWKESD, G. E.; POWLSON, D. S.; RANDALL, E. W.; TATE, K. R. ^{31}P nuclear magnetic resonance study of the phosphorus species in alkali extracts of soils from long-term fields experiments. **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 35-45, <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1984.tb00257.x>. 1984.

HAYGARTH, P. M.; HINSINGER, P.; BLACKBURN, D. Organic phosphorus: potential solutions for phosphorus security. **Plant and Soil**, v. 427, p. 1-3, <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3675-9>. 2018.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Evaluation of pedogenic iron oxide extraction procedures with sodium dithionite-citrate-bicarbonate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832003000600018>. 2003.

INDA JUNIOR, A. V.; TORRENT, J.; BARRÓN, V.; BAYER, C. Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical brazilian oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 1, p. 33-41, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000100004>. 2010.

MAHARJAN, M.; MARANGUIT, D.; KUZYAKOV, Y. Phosphorus fractions in subtropical soils depending on land use. **European Journal of Soil Biology**, v. 87, p. 17-24, <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2018.04.002>. 2018.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In *Clays and clay minerals*. **Pergamon**. p. 317-327. 2013.

MIKUTTA, R.; ZANG, U.; CHOROVER, J.; HAUMAIER, L.; KALBITZ, K. Stabilization of extracellular polymeric substances (*Bacillus subtilis*) by adsorption to and coprecipitation with Al forms. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 75, p. 313-554, <https://doi.org/10.1021/es204471x>. 2011.

OKSANEN, J.; BLANCHET, F. G.; KINDT, R.; LEGENDRE, P.; MINCHIN, P. R.; O'HARA, R. B.; WAGNER, H. Vegan: Community ecology package. **R Package Version**, p. 117-118. 2011.

OMOIKE, A.; CHOROVER, J. Adsorption to goethite of extracellular polymeric substances from *Bacillus subtilis*. **Geochim Cosmochim Acta**, v. 70, p. 827-38, <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.10.012>. 2006. 2006.

PEDROTTI, A.; FERREIRA, M. M.; CURI, N.; SILVA, M. L. N.; LIMA, J. M. D.; CARVALHO, R. Relationship between physical attributes, clay fraction mineralogy and aluminum forms in soil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 1-9, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832003000100001>. 2003.

PEREIRA, M. G.; LOSS, A.; BEUTLER, S. J.; TORRES, J. L. R. Carbon, light organic matter and remaining phosphorus in different soil management systems. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, p. 508-514. 2010.

PICCIN, R.; KAMINSKI, J.; CERETTA, C. A.; TIECHER, T.; GATIBONI, L. C.; BELLINASSO, R. J. S.; BRUNETTO, G. Distribution and redistribution of phosphorus forms

in grapevines. **Scientia Horticulturae**, v. 218, p. 125-131, <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.02.023>. 2017.

POMBO, L. C. A.; KLAMT, E.; KUNRATH, L.; GIANLUPPI, D. I. Identificação de óxidos de ferro na fração argila de Latossolo roxo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 6, n. 1, p. 13-7, 1982.

PRADO, P. I.; LEWINSOHN, T. M.; CARMO, R. L.; HOGAN, D. J. Multivariate ordering in ecology and its use in environmental sciences. **Ambiente e Sociedade**, v. 10, p. 69-83, <http://dx.doi.org/10.1590/S1414-753X2002000100005>. 2002.

PRAKASH, D.; BENBI, D. K.; SAROA, G. S. Land-use effects on phosphorus fractions in Indo-Gangetic alluvial soils. **Agroforestry Systems**, v. 92, n. 2, p. 437-448, <https://doi.org/10.1007/s10457-016-0061-6>. 2018.

RESENDE, J. C. F.; BUSTAMANTE, M. M. C.; MARKEWITZ, D., KLINK, C. A.; DAVIDSON, E. A. Phosphorus cycling in a small watershed in the Brazilian Cerrado: impacts of frequente burning. **Biogeochemistry**, v. 105, p. 105-118, <https://doi.org/10.1007/s10533-010-9531-5>. 2011.

RHEINHEIMER, D. S.; ANGHINONI, I.; FLORES, A. Organic and inorganic phosphorus as characterized by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance in subtropical soils under management systems. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 11-12, p. 1853-1871. <https://doi.org/10.1081/CSS-120004827>. 2002.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; DOS ANJOS, L. H. C.; DE OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; DE OLIVEIRA, J. B. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 3ª ed. 353 p. 2013.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, v. 130, n. 1-2, p. 1-25, <https://doi.org/10.1007/BF00011851>. 1991.

SILVA NETO, L. D. F. D., INDA JUNIOR, A. V., BAYER, C., DICK, D. P., TONIN, A. T. Iron oxides in tropical and subtropical brazilian oxisols under long-term no-tillage. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1873-1881, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832008000500008>. 2008.

SOLOMONS, D.; LEHMANN, J.; MAMO, T.; FRITZSCHE, F.; ZECH, W. Phosphorus forms and dynamics as influenced by land use changes in the sub-humid Ethiopian highlands. **Geoderma**, v. 105, p. 21-48, [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(01\)00090-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(01)00090-8). 2002.

SOUZA, R. F. D.; FAQUIN, V.; LIMA SOBRINHO, R. R.; OLIVEIRA, E. A. B. D. Influence of cattle manure and limestone on residual effects of phosphorus fertilizer in *Brachiaria brizantha* grown after common bean. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 1, p. 143-150. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832010000100015>. 2010.

SPAIN, A. V.; TIBBETT, M.; RIDD, M.; MCLAREN, T. I. Phosphorus dynamics in a tropical forest soil restored after strip mining. **Plant and Soil**, p. 1-19, <https://doi.org/10.1007/s11104-018-3668-8>. 2018.

SUMMAN, M.; AMELUNG, W.; HAUMAIER, L.; ZECH, W. Climatic effects on organic phosphorus in the North American Great Plains identified by phosphorus-31 nuclear magnetic resonance. **Soil Science America Journal**, v. 62, p. 1580-1586, doi:10.2136/sssaj1998.03615995006200060015x. 1998.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization. In: SPARKES, D. Methods of soil analysis, III Chemical methods. **Soil Science Society of America Journal**, p. 1018-1020. 1996.

TCHIENKOUA, M.; ZECH, W. Chemical and spectral characterization of soil phosphorus under three land uses from an Andic Palehumult in West Cameroon. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 100, p. 193-200, [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(03\)00195-6](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(03)00195-6). 2003.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: Boletim Técnico 5. 2ª ed, 174p. 1995.

TELES, A. P. B.; RODRIGUES, M.; BEJARANO HERRERA, W. F.; SOLTANGHEISI, A.; SARTOR, L. R.; WITHERS, P. J. A.; PAVINATO, P. S. Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers? **Soil Use and Management**, v. 33, n. 1, p. 34-44, <https://doi.org/10.1111/sum.12327>. 2017.

TOKURA, A. M.; FURTINI, A. E.; CARNEIRO, L. F.; CURI, N.; SANTOS, J. Z. L.; ALOVISI, A. A. Dynamics of phosphorus forms in soils with contrasting texture and mineralogy cultivated with rice. **Acta Scientiarum Agronomy**, v. 33, p. 171-179, <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i1.1435>. 2001.

ULLOA, L. M.; VELDKAMP, E.; DE KONING G. H. J. Soil Carbon Stabilization in Converted Tropical Pastures and Forests Depends on Soil Type. **Soil Science Society American Journal**, v. 69, p. 1110-1117.2005. <https://doi.org/10.2136/sssaj2004.0353>. 2005.

VENDRAME, P. R. S.; EBERHARDT, D. N.; BRITO, O. R.; MARCHÃO, R. L.; QUANTIN, C.; BECQUER, T. Iron and aluminum forms and their relationship with texture, mineralogy and organic carbon in the Cerrado Oxisol. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 32, p. 1657-1666, <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0359.2011v32n4Sup1p1657>. 2011.

XIAO, Y.; TANG, J. L.; WANG, M. K.; ZHAI, L. B.; ZHANG, X. F. Impacts of soil properties on phosphorus adsorption and fractions in purple soils. **Journal of Mountain Science**, v. 14, n. 12, p. 2420-2431. <https://doi.org/10.1007/s11629-017-4545-2>. 2017.

4. CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados encontrados neste estudo, demonstram que a estabilização do carbono orgânico em solos sob diferentes tipos de manejo depende não só da quantidade de carbono aportada no solo, mas também do balanço entre a quantidade e tipo de material que é depositado no solo. A profundidade também tem um papel importante no estoque tanto de carbono bem como no de nitrogênio.

Em áreas com sistemas pouco manejados e mais estabilizados são verificados AH com semelhança composicional e estrutural independente da natureza do carbono (C3 e C4), por outro lado, em áreas em que se realiza o cultivo com ou sem maior aporte de carbono (SPD e SPC), formam-se AH mais diferenciados estruturalmente quando comparados com a área de pastagem e floresta.

Não foi verificada relação entre as formas de Fe, com a disponibilidade de P no solo. Todavia foi possível observar que a MOS foi um fator preponderante na abundância e cristalinidade dos óxidos de Fe e Al.

Os espectros de ^{31}P -RMN/CPMAS de ácidos húmicos mostraram predomínio de formas orgânicas de fósforo sendo os sinais de formas inorgânicas praticamente inexistentes.

O manejo com PA favoreceu o acúmulo de P-diéster no ácido húmico (e.g fosfolipídeos). Na área F verifica-se a incorporação de nucleotídeos tipo açúcares enquanto nos manejos de SPC e SPD as estruturas de P-monoésteres acumularam-se em maior quantidade.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados neste estudo, demonstram que a estabilização do carbono orgânico em solos sob diferentes tipos de manejo depende não só da quantidade de carbono aportada no solo, mas também do balanço entre a quantidade e tipo de material que é depositado no solo. A profundidade também tem um papel importante no estoque tanto de carbono bem como no de nitrogênio.

Em áreas com sistemas pouco manejados e mais estabilizados são verificados AH com semelhança composicional e estrutural independente da natureza do carbono (C3 e C4), por outro lado, em áreas em que se realiza o cultivo com ou sem maior aporte de carbono (SPD e SPC), formam-se AH mais diferenciados estruturalmente quando comparados com a área de pastagem e floresta.

Não foi verificada relação entre as formas de Fe, com a disponibilidade de P no solo. Todavia foi possível observar que a MOS foi um fator preponderante na abundância e cristalinidade dos óxidos de Fe e Al.

Os espectros de ^{31}P -RMN/CPMAS de ácidos húmicos mostraram predomínio de formas orgânicas de fósforo sendo os sinais de formas inorgânicas praticamente inexistentes.

O manejo com PA favoreceu o acúmulo de P-diéster no ácido húmico (e.g fosfolipídeos). Na área F verifica-se a incorporação de nucleotídeos tipo açúcares enquanto nos manejos de SPC e SPD as estruturas de P-monoésteres acumularam-se em maior quantidade.

6. ANEXOS

6.1. TOC and POXC

Table 3. Mean and standard error of TOC and POXC in different soil management systems.

Management System	Mean	SE
	----- g kg ⁻¹ -----	
TOC (0.0-0.05 m)		
Forest	35.31	± 0.84
Pasture	20.43	± 0.25
No-Tillage	22.50	± 0.91
Tillage	12.36	± 0.54
TOC (0.05-0.10 m)		
Forest	26.53	± 1.94
Pasture	19.32	± 0.44
No-Tillage	18.62	± 0.44
Tillage	12.26	± 0.20
TOC (0.10-0.20 m)		
Forest	26.58	± 0.55
Pasture	17.73	± 0.50
No-Tillage	13.97	± 0.27
Tillage	10.87	± 0.21
POXC (0.0-0.05 m)		
Forest	1.13	± 0.05
Pasture	0.90	± 0.02
No-Tillage	0.98	± 0.04
Tillage	0.68	± 0.06
POXC (0.05-0.10 m)		
Forest	0.91	± 0.08
Pasture	0.81	± 0.08
No-Tillage	0.78	± 0.05
Tillage	0.53	± 0.04
POXC (0.10-0.20 m)		
Forest	0.76	± 0.05
Pasture	0.91	± 0.03
No-Tillage	0.73	± 0.04
Tillage	0.51	± 0.03

TOC: total organic carbon; POXC: organic carbon extracted with potassium permanganate; SE: standard error (n=5).

6.2. Carbon - SOM

Table 4. Mean and standard error of carbon in the humic fractions of SOM in different soil management systems.

Management System	Mean	SE
	----- g kg ⁻¹ -----	
C-FA (0.0-0.05 m)		
Forest	4.96	± 0.09
Pasture	4.49	± 0.10
No-Tillage	3.76	± 0.06
Tillage	2.71	± 0.09
C-FA (0.05-0.10 m)		
Forest	4.89	± 0.07
Pasture	4.35	± 0.10
No-Tillage	3.82	± 0.09
Tillage	2.40	± 0.07
C-FA (0.10-0.20 m)		
Forest	4.51	± 0.12
Pasture	4.09	± 0.05
No-Tillage	3.55	± 0.09
Tillage	2.17	± 0.03
C-HA (0.0-0.05 m)		
Forest	4.25	± 0.15
Pasture	4.15	± 0.27
No-Tillage	3.60	± 0.05
Tillage	2.57	± 0.03
C-HA (0.05-0.10 m)		
Forest	3.82	± 0.06
Pasture	3.65	± 0.19
No-Tillage	3.64	± 0.08
Tillage	2.33	± 0.02
C-HA (0.10-0.20 m)		
Forest	3.46	± 0.14
Pasture	3.54	± 0.18
No-Tillage	3.41	± 0.09
Tillage	1.93	± 0.05
C-Hum (0.0-0.05 m)		
Forest	16.85	± 0.32
Pasture	11.73	± 0.45
No-Tillage	9.53	± 0.13
Tillage	5.52	± 0.35
C-Hum (0.05-0.10 m)		
Forest	15.07	± 0.59
Pasture	10.35	± 0.49
No-Tillage	9.38	± 0.31
Tillage	5.85	± 0.55
C-Hum (0.10-0.20 m)		
Forest	12.20	± 0.94
Pasture	9.22	± 0.32
No-Tillage	6.68	± 0.32
Tillage	5.78	± 0.57

C-FA: Carbon in the fulvic acid; C-HA: Carbon in the humic acid and C-Hum: Carbon in the humina. SE: standard error (n=5).

6.3. Carbon - FLF - SOM

Table 5. Mean and standard error of carbon in the densimetric fractions (FLF) of SOM in different soil management systems.

Management System	Mean	SE
	----- g kg ⁻¹ -----	
Mass-FLF (0-0.05 m)		
Forest	23.69	± 0.84
Pasture	4.96	± 0.31
No-Tillage	13.11	± 0.88
Tillage	5.17	± 0.27
Mass-FLF (0.05-0.10 m)		
Forest	6.38	± 0.52
Pasture	4.30	± 0.07
No-Tillage	4.89	± 0.16
Tillage	4.27	± 0.24
Mass -FLF (0.10-0.20 m)		
Forest	3.51	± 0.11
Pasture	3.70	± 0.15
No-Tillage	4.10	± 0.24
Tillage	3.28	± 0.27
C-FLF (0-0.05 m)		
Forest	7.19	± 0.89
Pasture	0.92	± 0.15
No-Tillage	2.48	± 0.48
Tillage	1.43	± 0.47
C-FLF (0.05-0.10 m)		
Forest	1.37	± 0.39
Pasture	1.00	± 0.39
No-Tillage	0.98	± 0.36
Tillage	1.09	± 0.42
C-FLF (0.10-0.20 m)		
Forest	1.28	0.46
Pasture	1.35	0.31
No-Tillage	0.78	0.34
Tillage	0.62	0.26

Mass-FLF = mass of free light fraction, Mass-IALF = mass of intra-aggregate light fraction; C-FLF = free light fraction carbon; C-IALF = intra-aggregate light fraction carbon; SE: standard error (n=5).

6.4. Carbon - IALF - SOM

Table 6. Mean and standard error of mass and carbon in the densimetric fractions (IALF) of SOM in different soil management systems.

Management System	Mean	SE
	----- g kg ⁻¹ -----	
Mass-IALF (0-0.05 m)		
Forest	7.66	± 0.52
Pasture	4.74	± 0.16
No-Tillage	3.42	± 0.11
Tillage	3.36	± 0.14
Mass-IALF (0.05-0.10 m)		
Forest	4.58	± 0.28
Pasture	3.58	± 0.19
No-Tillage	2.58	± 0.26
Tillage	3.06	± 0.14
Mass-IALF (0.10-0.20 m)		
Forest	2.92	± 0.25
Pasture	3.12	± 0.06
No-Tillage	2.55	± 0.07
Tillage	2.17	± 0.12
C-IALF (0-0.05 m)		
Forest	1.87	± 0.22
Pasture	0.97	± 0.16
No-Tillage	1.01	± 0.31
Tillage	0.61	± 0.17
C-IALF (0.05-0.10 m)		
Forest	1.42	± 0.39
Pasture	0.75	± 0.17
No-Tillage	1.02	± 0.26
Tillage	0.44	± 0.16
C-IALF (0.10-0.20 m)		
Forest	1.08	± 0.14
Pasture	0.77	± 0.16
No-Tillage	0.43	± 0.14
Tillage	0.24	± 0.04

Mass-FLF = mass of free light fraction, Mass-IALF = mass of intra-aggregate light fraction; C-FLF = free light fraction carbon; C-IALF = intra-aggregate light fraction carbon; SE: standard error (n=5).