

Matéria orgânica do solo: ciclo, compartimentos e funções

Carlos Alberto Silva

Carlos Eduardo Pellegrino Cerri

Cristiano Alberto de Andrade

Ladislau Martin-Neto

Wagner Bettiol

Introdução

O solo é composto por uma fase porosa, preenchida com ar e/ou água, e uma fase sólida que é formada pelas frações mineral, orgânica morta e orgânica viva – biota do solo. A matéria orgânica engloba diferentes elementos em sua composição, mas predominam o C, H, O, N, P e S (CHONPS). Os teores de C na matéria orgânica variam, mas o C é o elemento presente em maior teor na matéria orgânica. Embora represente uma pequena parte da massa de solo, a matéria orgânica do solo (MOS) controla a qualidade do solo, pois influencia fortemente a produtividade das plantas, condiciona diversas propriedades físicas, químicas e físico-hídricas do solo, tampona a acidez e é substrato para a biota. Isso ocorre porque a MOS interage com a água, com o ar e com os componentes minerais da fase sólida, além de atuar como fonte de nutrientes e de energia para os microrganismos. Em sistema de manejo conservacionista, a MOS pode representar, ainda, importante estratégia para o sequestro e estabilização do carbono (C) capturado da atmosfera pelas plantas, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas globais (Lal et al., 2015). A MOS também é fundamental na retenção de cátions no solo, principalmente no ambiente tropical, dado que contribui para a maior proporção da capacidade de troca de cátions (CTC), uma vez que os óxidos, os oxi-hidróxidos e os hidróxidos de Fe e Al, e a caulinita predominantes na fração argila de solos muito intemperizados têm baixa CTC e reduzida superfície específica. Por isso, a construção da fertilidade de solos tropicais tem como pilar o aumento do armazenamento de matéria orgânica e a melhoria da qualidade da matéria orgânica (MO) estocada no solo. No Brasil, há uma área expressiva de solos de fertilidade construída à base do aumento da matéria orgânica, como ocorre

em áreas sob sistema plantio direto (SPD), integração lavoura-pecuária-floresta (ILPF) e sistemas agroflorestais (SAFs).

Johann Gotschalk Wallerius foi um dos pioneiros a estudar a MOS e, em 1753, introduziu, pela primeira vez, o termo húmus para designar a MOS (Wallerius, 1753). Durante várias décadas, húmus, substâncias húmicas (SHs) e MOS foram tratados como sinônimos. Com a evolução dos conhecimentos científicos sobre o tema, vários pesquisadores sugeriram a introdução de outros constituintes e, conseqüentemente, propuseram novos conceitos para designar a matéria orgânica e seus pools e componentes no solo.

Atualmente, livros clássicos usados para o ensino na área de Ciência do Solo trazem como constituintes da MOS, além das substâncias húmicas (SHs), o C presente nos organismos do solo e em seus metabólitos e exsudatos de plantas; o C das substâncias não humificadas, que são as macromoléculas (proteínas, aminoácidos, lipídeos, açúcares, e outros), com propriedades químicas e físico-químicas conhecidas, e o C presente em resíduos vegetais e animais, em diferentes estágios de decomposição (Stevenson, 1994). Esses compostos são fontes de nutrientes e de energia para os organismos do solo, além de alguns atuarem na complexação de nutrientes e imobilização de elementos e compostos tóxicos às culturas (Al, metais pesados e compostos orgânicos de longa persistência no ambiente) (Balcock; Nelson, 2000).

Em função da grande diversidade de seus constituintes, a determinação da MO presente no solo é determinada indiretamente, usualmente, a partir do teor de C (detalhes são apresentados no item 4.1 deste capítulo). No entanto, para fins de avaliação da fertilidade do solo é comum apresentar o resultado como MOS, e não como C, fazendo-se uso do fator 1,724 (fator de van Bemmelen) para converter teor de C em teor de MO presente no solo (Stevenson, 1994). Esse fator é derivado de estudos científicos, principalmente aqueles desenvolvidos pela pesquisadora russa M. M. Kononova que, nas décadas de 50 e 60, determinou que o teor médio de C em ácidos húmicos (AH) extraídos de diferentes solos era de aproximadamente 58% (Kononova, 1963). Como os pesquisadores da época consideravam húmus como sinônimo de MOS, esse fator de 1,72 (100/58) foi introduzido para estimar a MOS. Embora as SHs representem a maior parte do compartimento de MOS, atualmente, esse índice deixou de ser utilizado em pesquisas, pois outros constituintes, além dos AH, com diferentes teores de C, também são considerados como MOS (Pribyl, 2010). Em ampla revisão, Pribyl (2010) propôs o fator de 1,9 para conversão do C a MO, tendo como base a premissa que o teor médio de C da MO é de aproximadamente 50%. O uso de um fator mais atualizado é desejável, por exemplo, para estimar o crédito de N na MOS, com a finalidade de aperfeiçoar

a recomendação da dose de fertilizante nitrogenado para as culturas que se baseia no teor e na taxa de decomposição da MO no solo, e do histórico da área de cultivo (Raij et al., 1997; Fontoura; Bayer, 2009).

A MOS é composta por outros elementos além do C, e, por isso, a expressão CHONPS é normalmente utilizada para resumir os principais elementos químicos presentes na estrutura dos compostos orgânicos encontrados no sistema solo-planta, como carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre. No entanto, em função da predominância do C na estrutura da MOS, geralmente este é o elemento utilizado para se inferir o estoque e para se estudar a MOS, considerando seus diversos compartimentos (Figura 1). O C associado a MOS estabilizada (C na estrutura de substâncias húmicas) é a principal forma de carbono no solo, e esses compostos estabilizados, com alto grau de humificação já foram processados pela biota do solo e são menos suscetíveis à decomposição, dada ao elevado grau de condensação química e alta concentração de compostos aromáticos de elevada massa molar da maioria das moléculas húmicas presentes no solo (Stevenson, 1994).

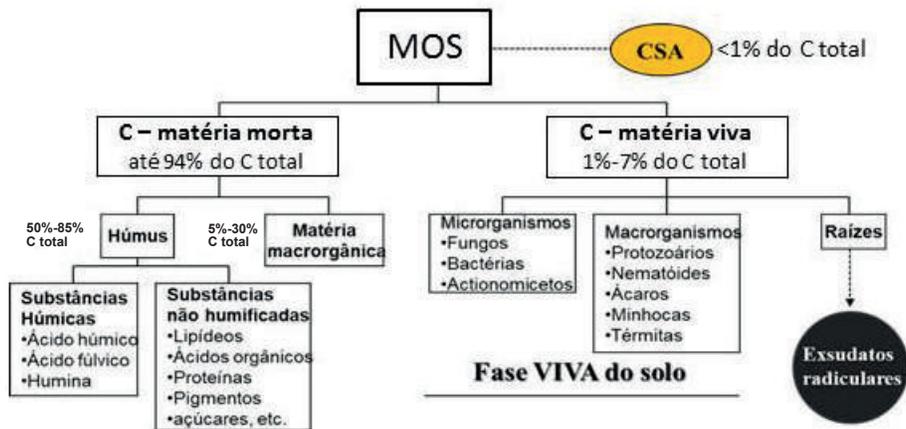


Figura 1. Representação dos principais compartimentos de matéria orgânica do solo (MOS). CSA = carbono solúvel em água.

Fonte: Adaptado de Stevenson (1986, 1994) e Perminova et al. (2019).

O carbono solúvel em água (CSA), e as moléculas a ele associadas, representa menos que 1% do C total presente no solo. Os compostos de C dissolvido na fase líquida do solo possuem reduzida massa molar, são polares, e portanto podem ser solvatados pela água, possuem elevada mobilidade no solo e, ainda, são capazes de complexar e, em algumas situações, imobilizar elementos

tóxicos presentes na solução do solo. Além disso, cumulativamente, o C dissolvido em água pode tamponar a solução do solo e evitar desequilíbrios nutricionais, ao mesmo tempo que reduz potenciais danos que o excesso de nutrientes e elementos tóxicos poderiam causar às plantas. O CSA, em razão de sua maior mobilidade no solo, auxilia no transporte de nutrientes da solução do solo até a superfície das raízes das plantas. As funções, teores e fatores bióticos e abióticos que controlam os teores de C dissolvido na solução do solo estão disponíveis em ampla revisão de Chantigny (2003). Dependendo de sua biotividade, o C disponível na solução do solo na forma de substâncias húmicas pode aumentar a absorção de nutrientes pelas plantas, induzir a formação de hormônios e estimular a profileração de raízes, promovendo o maior crescimento das plantas (Piccolo, 2001).

Não menos importante é o C associado à fase viva do solo e o C exsudado pelas raízes. Mais C associado à biomassa microbiana (C-BM) significa uma fase viva do solo mais ativa, conseqüentemente, com maior potencial, a longo prazo, para disponibilizar nutrientes mineralizáveis e/ou promover a solubilização e o aproveitamento no solo de insumos minerais de baixa reatividade, como apatitas, rochas silicatadas e pó de rocha contendo potássio. Além disso, o aumento do C-BM sinaliza que o manejo do solo é mais conservacionista e que há aporte regular de palhas e resíduos orgânicos, enfim, de substrato que suprem nutrientes e energia aos organismos do solo.

Outros compostos orgânicos com nível intermediário de transformação/estabilização também encontram-se presentes e associados à MOS, que são denominados de matéria macrorgânica no digrama da Figura 1. É importante observar que, na Figura 1, os compostos e compartimentos não estão interconectados porque os fluxos e processos não são totalmente compreendidos, e tampouco as formas químicas envolvidas em cada processo de transformação do C no sistema solo-planta-ar. Por isso, há a necessidade de se discutir o ciclo do carbono, suas formas e dinâmica no sistema solo-planta-ar visando melhor compreensão dos fluxos de C entre os pools do sistema solo-planta.

A principal entrada de C no solo sob cultivo ou sob vegetação nativa é via planta, ou seja, é por meio da fotossíntese. O material vegetal da parte aérea, que senesce e compõe a serapilheira, em conjunto com o C exsudado pelo sistema radicular, que se renova no tempo ou senesce após a colheita, constituem os principais processos de aporte de C no sistema solo-planta.

A capacidade das plantas fixarem C do ar (taxa de fotossíntese) e de produzirem energia, alimentos, biomassa e resíduos, palhas e resíduos da pós-colheita, depende de diversos fatores, como: espécie vegetal cultivada e a produtividade de grão, forragem, madeira, ou outros produtos e resíduos orgânicos gerados

em diferentes cadeias de produção de bens e serviços. A permanência ou adição de qualquer parte das plantas ao solo é uma das estratégias mais eficazes para aumentar a MOS, dado que os esterco, composto de lixo e lodo de esgoto são produzidos em baixas quantidades e de modo localizado. Em geral, a composição de palhas e resíduos vegetais é variável quanto ao teor das principais macromoléculas, como celulose, hemicelulose, lignina, proteínas, açúcares, compostos hidrossolúveis, e outros. A concentração dessas classes de moléculas no tecido vegetal determina a composição e a suscetibilidade à decomposição dos resíduos vegetais. Em geral, as gramíneas produzem mais biomassa que as leguminosas, quando há condição de plena luminosidade e condições ótimas no solo para o cultivo de plantas. As raízes de gramíneas, em geral, também proliferam e produzem mais biomassa que as raízes de leguminosas (Stevenson, 1994), além de explorarem melhor o perfil do solo, o que representa maior aporte de C em profundidade no solo e a possibilidade de ciclar nutrientes e água de forma mais intensa nas camadas de subsuperfície do solo. Por isso, cada vez mais, espécies de gramíneas como milheto, sorgo e braquiária, mais adaptados às condições adversas de solos ácidos e de baixa fertilidade brasileiros, são introduzidas em sistemas sofisticados de rotação de culturas para cobrir o solo e aumentar a produção de palhada.

Por outro lado, os resíduos vegetais de leguminosas como crotalária, feijoeiro, soja, alfafa e outros, são mais ricos em N, em função do maior teor de proteína e menor concentração de lignina, o que implica em maior velocidade de decomposição no solo dos resíduos de leguminosa em relação aos de gramínea. A entrada de N via fixação biológica (FBN), em função da inoculação de leguminosas, exerce efeito importante na estabilização do C do solo, o que contribui no espaço (consórcios) e/ou no tempo (rotação de culturas) para o aumento do estoque de MOS. Isso ocorre em função do armazenamento de MO no solo demandar o suprimento de outros nutrientes, uma vez que a MO, além do C, é composta por N, P, S e outros elementos.

Os resíduos animais se somam à principal entrada de C no sistema solo, os resíduos de plantas, para servirem de substrato e fonte de C, energia e nutrientes para organismos do solo, tanto para a macro e mesofauna, quanto para a biomassa microbiana (Brady; Weill, 2008).

Há forte correlação entre a produtividade das culturas e o C que é adicionado na forma de restos culturais ou resteva no solo. De forma geral, quanto maior o aporte de resíduos vegetais no solo, maior será o potencial para aumento de MOS ou de C, desde que a saída (erosão, lixiviação e decomposição da MO) de C do sistema solo-planta seja menor que a quantidade de C adicionada ao solo (balanço positivo de C nos sistemas sob cultivo) (Stevenson, 1994).

O incremento de C em camadas mais profundas do solo é facilitado quando são criadas condições para aumentar a proliferação do sistema radicular e/ou quando há maior lixiviação de carbono de horizontes superficiais para as camadas de subsolo.

A lixiviação de C com a água que percola no solo, juntamente com a erosão, representam processos de perda que podem contribuir para a redução dos estoques de C armazenados no solo. Entretanto, é preciso destacar que o C perdido no processo de decomposição da MO consiste na principal via de saída do elemento do sistema solo-planta (Stevenson, 1994). A taxa de decomposição da MO é regulada por fatores bióticos e abióticos, e o processo de decomposição da MO tem como produtos finais CO_2 ou CH_4 (meio aeróbio e anaeróbio, respectivamente), nutrientes em formas minerais, água e outros compostos de C mais resistentes à decomposição, além de compostos voláteis de C, N, S, e outros, que são perdidos para a atmosfera. A taxa de decomposição da MO varia em função da origem do material orgânico adicionado no sistema solo-planta, da disponibilidade de N na mistura em decomposição, da temperatura e da pluviosidade local, entre outros fatores (Baldock; Nelson, 2000).

Uma prática de retorno parcial do C contido em produtos e matérias primas de origem agrícola é por meio da adição ao solo de esterco, camas de frango, lodos de esgoto, compostos de resíduos sólidos urbanos, resíduos de biodigestores, lodos de lagoas de fermentação e águas residuais, entre outros. Comparativamente, há mais C e é mais fácil armazenar MO no solo em função do manejo de resíduos de origem vegetal do que pelo aporte de subprodutos (esterco) de sistemas de produção animal ou humana (lodo de esgoto), mas, independentemente da origem, o retorno de resíduos orgânicos (*in natura* ou processados), de origens vegetal e animal e a adição de nutrientes via fertilizantes minerais são importantes práticas para o incremento do teor de MO no solo (Brady; Weill, 2008).

É importante observar que o estoque de carbono no solo é dependente dos processos de aporte (entrada) e perda (saída) de C do sistema solo-planta, de modo que uma alta taxa de sequestro de C é consequência do elevado aporte de C e da mínima perda ou saída de C do solo e plantas para a atmosfera (Stevenson, 1994). Quase sempre, independentemente do solo cultivado, clima e sistemas de cultivo adotados, a retirada da vegetação original e sua substituição por culturas leva à perda de C no solo, notadamente na paisagem tropical (Stevenson, 1994; Lal et al., 2015). Isso não impede que sistemas conservacionistas de manejo e de cultivo do solo recuperem, pelo menos nas camadas superficiais, parte do C que, historicamente, já foi perdido pelo uso inadequado da terra e pelo desmatamento e queima de biomas. A MO

estocada no sistema solo-planta desempenha papéis relevantes e é repositório de serviços ambientais que sustentam a produção de alimentos, forragens, fibras e bioenergia, além de regular o armazenamento e fluxo de água entre o solo, plantas e atmosfera. Com isso, solos mais ricos em MO armazenam mais energia e nutrientes, são menos suscetíveis à erosão e propiciam aumento na eficiência agrônômica de fertilizantes, além de proporcionarem condições mais adequadas para o crescimento das plantas.

O processo de decomposição e os *pools* de matéria orgânica

A decomposição da matéria orgânica ocorre por meio da interação entre o material orgânico e os organismos do solo, num processo que transforma moléculas de menor massa molar em compostos de maior estabilidade química. Por isso, a conversão de macromoléculas presentes nos resíduos orgânicos em húmus confere maior grau de condensação e persistência dos compostos orgânicos no solo. A decomposição envolve duas etapas, a mineralização e a humificação, sendo as substâncias húmicas (SHs) um dos produtos finais do processo de decomposição. No processo de decomposição, os resíduos animais e vegetais são transformados pelos organismos do solo, principalmente a microbiota edáfica, originando uma série de compostos mais simples, que, após reações de síntese e ressíntese envolvidos nas rotas de formação de substâncias húmicas no ambiente, transformam-se em moléculas de elevada massa molar, de elevado grau de condensação e em substâncias humificadas mais ricas em compostos aromáticos (Stevenson, 1994). Em função da decomposição, macromoléculas orgânicas constituintes dos resíduos orgânicos, como açúcares, proteínas, carboidratos simples e de cadeia longa, ceras, lipídeos, e outros, são metabolizadas e transformadas pela ação da microbiota, por isso, dão origem a formas minerais de nutrientes, como o amônio, nitrato, fosfatos e sulfatos, entre outros. Além disso, há a síntese de material orgânico mais recalcitrante e de maior grau de condensação química, as substâncias húmicas. No caso da decomposição em meio aeróbio, o CO_2 é o principal produto dos processos bioquímicos e químicos de transformação de resíduos orgânicos, enquanto que, em meio anaeróbio, o CH_4 é o gás resultante da fermentação e de biodigestores, ou seja, de meios em que prevalece o metabolismo anaeróbio de decompositores (Brady; Weill, 2008).

Os produtos da decomposição, que incluem as SHs, não permanecem infinitamente no solo, de modo que o tempo de persistência em que um composto permanece no solo é denominado de tempo médio de residência (TMR). Sob essa ótica de persistência no sistema solo, pode-se categorizar a MOS em fração ativa (TMR de dias a meses), fração lenta ou intermediária

(persistência no solo por anos a décadas) e MOS passiva ou inerte, ou seja, trata-se do pool de MO mais resistente à decomposição. A MO inerte ou pouco suscetível à decomposição é composta por SHs, materiais carbonizados, material de lignificação, e outros, ou seja, materiais ou classe de compostos cujo tempo de meia-vida no ambiente varia de dias a milênios.

Em solos sob vegetação nativa, há o equilíbrio dinâmico da matéria orgânica, ou seja, a entrada (aporte) e a saída (perda) de C do sistema solo-planta se equivalem, e o teor de MOS não é modificado ao longo do tempo. Nos ecossistemas preservados, o teor e a natureza química da MOS variam em função da textura, mineralogia, rocha de origem, vegetação, clima, relevo, organismos (atividade e diversidade de espécies), teor de água no solo, regimes de inundação e tempo de formação do solo (Stevenson, 1994). Por isso, a MOS varia em diversas dimensões: (i) espacial (horizontal), em que existe uma tendência de maior teor de MOS em ambientes mais frios (menor atividade dos decompositores), comparado aos teores de MOS em climas mais quentes; (ii) vertical (perfil do solo), dado que a tendência é de maior acúmulo de MOS na superfície e decréscimo do teor em camadas mais profundas do solo (subsolo); e (iii) temporal, considerando que, mesmo em sistemas sob vegetação nativa, as mudanças climáticas globais, com alteração dos padrões de precipitação, temperatura, radiação solar, e com o aumento das formas reativas de N na atmosfera e de gases de efeito estufa implicam em uma nova dinâmica do C no solo sob vegetação nativa, invariavelmente, com redução nos estoques de MO, antes em equilíbrio.

A incorporação de áreas para a produção agropecuária rompe o equilíbrio dinâmico original de sistemas sob vegetação nativa e, num primeiro momento, o aporte (entrada) de C é menor do que a saída de C do sistema solo. Isso ocorre porque há uma redução no aporte de material orgânico no solo, concomitantemente às condições que favorecem a rápida mineralização da MOS, como o aporte de nutrientes minerais pelas cinzas, quando o fogo é usado na limpeza da área, e/ou pelo uso de corretivos e fertilizantes, além da possibilidade de revolvimento mecânico do solo, que torna a MO mais suscetível à decomposição (Stevenson, 1986, 1994). Além da redução no teor, há mudança na qualidade e natureza química da MOS, dado que compostos mais lábeis são preferencialmente decompostos no solo, havendo enriquecimento relativo de compostos mais resistentes à decomposição e com maior caráter aromático do que a MO de solos sob vegetação nativa (Oliveira et al., 2006)

Considerando, novamente, a questão do balanço de C (entrada *versus* saída), é possível manejar o solo e adotar sistemas de rotação de culturas para elevar o estoque de MOS. A redução de perdas de C na decomposição é possível

por meio do menor revolvimento do solo em sistemas conservacionistas, como o plantio direto ou cultivo mínimo, assim como pelo manejo do N visando maior armazenamento de compostos orgânicos humificados no solo, em detrimento da redução da emissão de CO₂ pelo processo acentuado de decomposição. Em sistemas de manejo mais conservacionistas, a redução das saídas de C pela decomposição da MO é acompanhada por maiores aportes de C nesses mesmos sistemas de cultivo, devido a adoção de um maior número de cultivos anuais por área, integração de culturas ou da adoção de práticas de produção integrada (integração lavoura-pecuária, integração lavoura-pecuária-floresta e integração pecuária-floresta), a redução do uso de fogo e a adição de fertilizantes, corretivos e condicionadores de propriedades do solo, que asseguram maior produção de palhada e de restos culturais.

Aumentar o teor de MOS e o estoque de C no solo é uma forma de construir a fertilidade e a capacidade produtiva dos solos tropicais, dado que a MO é a principal componente do solo que regula o aumento da eficiência de uso de fertilizantes e de corretivos, e promove maior sustentabilidade e resiliência dos sistemas produtivos (Cerri et al., 2022).

No ecossistema natural e nos solos cultivados, é possível identificar alguns compartimentos, fluxos e processos de perda de MOS que auxiliam no entendimento da dinâmica do C nesses ambientes e, conseqüentemente, os fatores que regulam o estoque de C no solo. Nesse sentido, além dos componentes e pools tradicionais de C no solo, é necessário destacar o fluxo de carbono em pluviolixiviados, serapilheira, restos de culturas e resíduos de origem agrícola e urbano-industrial, as raízes (rizodepósitos) e seus exsudados. Há C associado à macrofauna, mesofauna e biomassa microbiana, e portanto, há, também, MO associada a metabólitos e exsudados da biota do solo (Cerri et al., 2022).

A seguir, são discutidos os aspectos mais relevantes desses compartimentos e componentes da MOS, com destaque aos fluxos e às trocas de C entre os pools de MO no sistema solo-planta-ar, além da importância do manejo conservacionista no aumento do C armazenado no solo.

Compartimentos, fluxos e constituintes relacionados com a matéria orgânica do solo

No ecossistema natural e no agrícola pode-se reconhecer alguns compartimentos, fluxos e constituintes relacionados a MOS que auxiliam no entendimento da dinâmica do C nesses ambientes e, conseqüentemente, do estoque de C no solo. Nesse sentido, são destacados os pluviolixiviados, a serapilheira, os restos de culturas e resíduos (de origens agrícola, urbano e

industrial), as raízes (rizodepósitos) e seus exsudatos, a macrofauna, a mesofauna e biomassa microbiana e seus metabólitos e excreções, e as substâncias não humificadas e substâncias húmicas.

Pluviolixiviados

Pluviolixiviado é a porção da chuva que chega ao solo depois de passar pela copa da vegetação, ou seja, a água da chuva que interage e flui das folhas, galhos e troncos para o solo. A água da chuva, combinada com óxidos e outros compostos presentes na atmosfera, retira e arrasta compostos orgânicos e inorgânicos solúveis em água, que podem ser parcialmente metabolizados pelos organismos do solo ou perdidos por erosão e lixiviação (Figura 2).

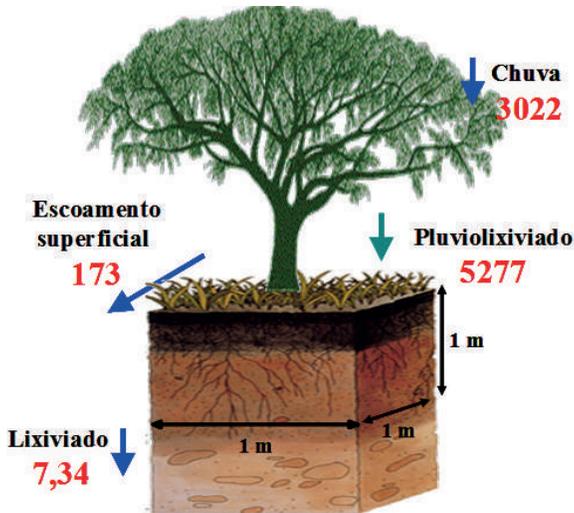


Figura 2. Balanço quantitativo (mg de C m²) do enriquecimento em carbono da água da chuva que passa pela copa das árvores e dá origem ao pluviolixiviado que alcançará o solo e que, potencialmente, será parcialmente perdido por lixiviação e erosão (escoamento superficial) ou incorporado à matéria orgânica do solo. Valores referentes ao pluviolixiviado de floresta em Rondônia.

Fonte: Adaptado de Cerri (1986, 2022).

Serapilheira, restos de culturas e resíduos orgânicos

Há uma série de resíduos de origem vegetal e animal que são depositados na superfície do solo e transformados pela biota, com subsequente síntese de compostos orgânicos variados que compõem a MOS. Os resíduos orgânicos podem ter várias origens: vegetal (palhadas, resteva, resíduos da pós-colheita,

raízes, produtos da rizodeposição, e outros); animal (esterco, águas residuárias, chorumes, lodos de lagoas de fermentação, caldas húmicas de biodigestores, entre outros); urbano (composto de lixo, lodo de esgoto, restos de poda, de aparas de árvores e de gramados, dentre outros.) e industrial/agroindustrial (vinhaça, bagaço de cana, mostos e resíduos da fermentação, torta de filtro, resíduos de curtume, farinhas e resíduos de frigoríficos, resíduos de laticínios, resíduos de processamento de farinhas, e mais). Obedecendo-se alguns requisitos de qualidade e a legislação pertinente, todos esses resíduos podem ser utilizados de maneira segura para aumentar a MOS, disponibilizar nutrientes para as plantas e condicionar várias propriedades do solo, o que melhora o ambiente de crescimento das plantas (Cerri et al., 2022).

Sob vegetação nativa e em lavouras há produção de serapilheira (resíduo vegetal depositado na superfície do solo) cuja composição e quantidades produzidas variam de acordo com o bioma e suas fitofisionomias, época do ano e condições climáticas. Em florestas há certa sazonalidade e padrões temporários de deposição de galhos, folhas e resíduos na superfície do solo. De forma geral, a produção de serapilheira é maior à medida que se aumenta a latitude (Norte/Sul), em função da temperatura e da oferta de água no solo. Em florestas decíduas e semidecíduas pode haver sazonalidade (variação na quantidade produzida nas estações seca e chuvosa) na produção de serapilheira.

Em sistemas agrícolas, entretanto, a “sazonalidade” está condicionada ao calendário agrícola e aos ciclos de produção das culturas, em que o aporte mais expressivo de C no solo é função da colheita do produto agrícola e da palhada que permanece na área de plantio. Na agricultura, a quantidade de palha varia de uma lavoura para outra, podendo-se citar a soja com valor médio de 3,5 t de massa seca (MS) ha⁻¹; o milho entre 6 e 8 t MS ha⁻¹; a aveia preta entre 4 e 6 t MS ha⁻¹; e a cana-de-açúcar, com valores na faixa de 14 a 16 t MS ha⁻¹ (Cherubin et al., 2018). Importantes aspectos que também devem ser considerados na avaliação da qualidade dos restos vegetais dispostos na superfície do solo ou nele incorporados estão relacionados à composição bioquímica e elementar, conforme ilustrado na Figura 3.

Os teores de C nos resíduos vegetais variam em função dos compostos predominantes nesses materiais vegetais. A concentração média de C nos resíduos de origem vegetal é de 42%. Contudo, o teor em madeira, dependendo da espécie nativa ou plantada, varia de 47% - 59% (Lamlom; Savidge, 2003). Para o milho, dependendo do tecido ou órgão do vegetal analisado, o C pode variar de 31% a 47% (Jans et al., 2010). De fato, materiais menos lignificados e mais ricos em proteínas, aminoácidos e N, e mais herbáceos, contêm menos C por unidade de massa seca, ao passo que os materiais mais lignificados e

pobres em N possuem, em geral, os maiores teores de C (Brady; Weill, 2008). Na Figura 4 são apresentados os teores médios de celulose encontrados nos resíduos vegetais. Numa escala mais ampla, para representar a maioria dos

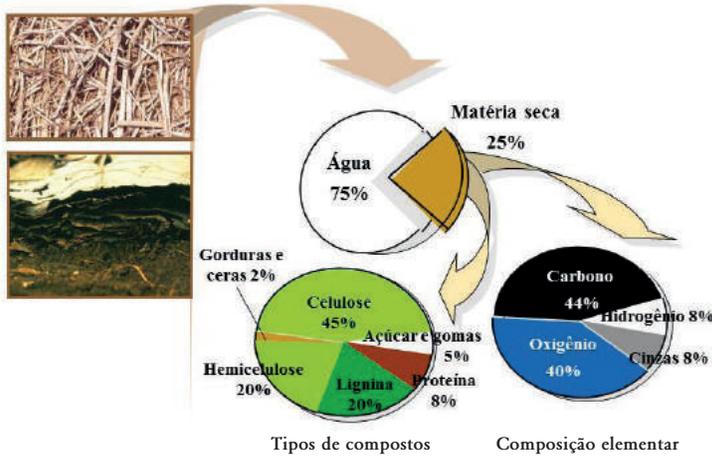


Figura 3. Composição bioquímica (classes de compostos) e elemental média de restos culturais.

Fonte: Adaptado de Brady e Weill (2008).

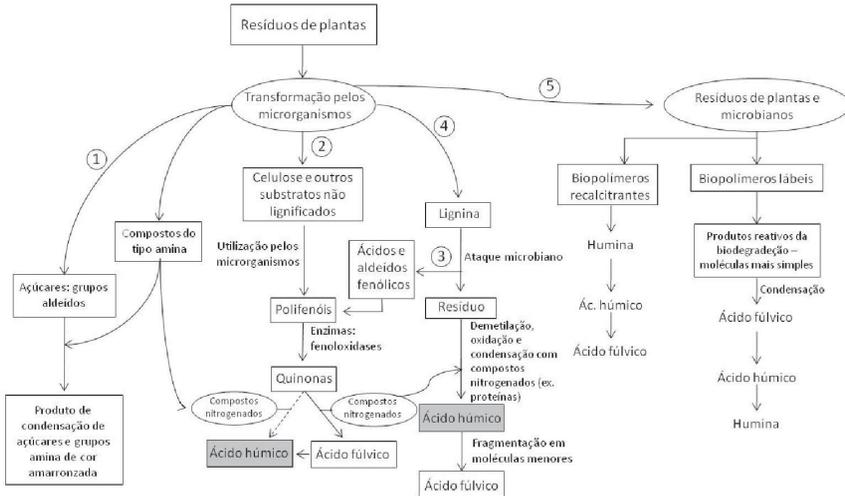


Figura 4. Rotas e etapas da síntese de substâncias húmicas em solo. Aminoácidos sintetizados pelos microrganismos reagem com ligninas modificadas (Rota 4), quinonas (Rotas 2 e 3) e com açúcares reduzidos (Rota 1) ou produzem outros biopolímeros simples ou recalcitrantes (rota 5) para formar polímeros/produtos de condensação complexos de coloração escura.

Fonte: Adaptado de Stevenson (1986, 1994), Hatcher e Spiker (1988), Hedges (1988) e Baldock e Nelson (2000).

resíduos vegetais e espécies de plantas encontradas na natureza, as classes principais de constituintes dos resíduos vegetais são assim distribuídas: (i) celulose (15% a 60%); (ii) hemicelulose (10% a 30%); (iii) lignina (5% a 30%); (iv) fração solúvel em água (5% a 30%), que incluem compostos mais lábeis como açúcares, aminoácidos, compostos alifáticos de cadeia curta e algumas proteínas mais simples; (v) fração solúvel em éter ou em álcool (1% a 15%), que correspondem aos compostos mais resistentes à decomposição como gorduras, pigmentos, lipídeos de cadeia mais longa, óleos e ceras; e (vi) proteínas (1% a 10%), que, ao serem decompostas, liberam no solo compostos que têm ação sobre as plantas e organismos do solo (Waksman, 1946; Kögel-Knabner, 2002).

Raízes e os exsudatos da rizodeposição

Os exsudatos da rizodeposição são relacionados aos compostos excretados no meio de cultivo por partes da planta localizadas abaixo da superfície do solo. Geralmente, a maior parte da biomassa das raízes está presente nas camadas superficiais do solo, notadamente na camada de aração (0-20 cm), ou na de 0-10 cm, em sistemas de cultivo onde o revolvimento do solo é mínimo. Por exemplo, a *Brachiaria decumbens* apresenta cerca de 60% de suas raízes nos primeiros 10 cm de profundidade do solo e cerca de 90% das raízes nos primeiros 20 cm (Razuk, 2002). Na Floresta Amazônica, para algumas espécies de árvores, existe quase a mesma quantidade de biomassa vegetal nas raízes, comparativamente com a parte aérea (Cerri et al., 2022).

Outro termo científico relacionado às raízes é rizosfera, que é a região do solo sob influência das raízes, com características peculiares e diferenças marcantes em relação ao solo que circunda as raízes.

Os exsudatos das raízes são definidos como compostos orgânicos secretados ou liberados pela superfície de raízes mais jovens. São importantes na formação do mucigel que serve para melhorar o contato raiz-solo (principalmente em condições nas quais o solo encontra-se seco) e serve como lubrificante para o bom movimento da raiz no solo. Além disso, alguns compostos, como os fitosideróforos possuem alta capacidade de sequestrar e complexar nutrientes e elementos tóxicos às plantas. Nessa interface da raiz-solo (rizosfera) há maior liberação de exsudatos, nutrientes e energia para os microrganismos. Por isso, a concentração de nutrientes e sais, a condutividade elétrica e o pH, entre outros atributos, encontram-se no solo rizosférico em condições que asseguram, pelo menos parcialmente, as demandas nutricionais e outras necessidades para o crescimento e a proteção das plantas (Cerri et al., 2022). O estabelecimento de associações benéficas entre bactérias e fungos com as plantas também é favorecido na região rizosférica. A diversidade e a abundância da população

microbiana na rizosfera dependem dos exsudatos de raízes, condições de solo e espécie vegetal, entre outras. No capítulo 4 são apresentados mais detalhes do microbioma do solo e suas relações com a matéria orgânica.

Macrofauna, mesofauna e comunidade microbiana

A macrofauna, a mesofauna e a comunidade microbiana compreendem os organismos que estão presentes no solo e que podem ser classificados de acordo com vários aspectos, como por exemplo: função ou tamanho. A forma mais comum de classificação destes organismos é por tamanho, sendo que os indivíduos pertencentes à macrofauna possuem tamanho entre 2 mm e 20 mm; a mesofauna compreende aqueles organismos menores do que 2 mm, porém maiores do que 0,1 mm (Correia; Oliveira, 2000; Cerri et al., 2022). Alguns dos representantes da macro e mesofauna são: formigas, cupins, minhocas, tesourinhas, larvas de borboleta e larvas de besouros. Finalmente, a microbiota do solo contempla os organismos menores do que 0,1 mm, sendo que os principais representantes dessa classe são as algas, nematoides, protozoários, bactérias, actinobactérias e fungos (Correia; Oliveira, 2000; Cerri et al., 2022). O substrato que fornece energia e nutrientes para a biota do solo compõem-se de resíduos e exsudados de raízes, restos culturais e serapilheira, resíduos que, do ponto de vista energético, podem ser aproveitados e metabolizados pela biota do solo. Predomina, no solo, a fração mineral, de modo que a matéria orgânica representa, na maioria das vezes, menos de 5% da massa de solo. Essa magnitude de variação é explicada pela textura, profundidade do solo, manejo e sistemas de cultivo e fatores de formação do solo (Stevenson, 1994; Baldock; Nelson, 2000). Mesmo assim, a componente orgânica do solo, notadamente dos solos tropicais, é muito atuante, exerce múltiplas funções e reflete as condições de manejo de solo, uma vez que o C na biomassa microbiana varia em função de fatores bióticos e abióticos e reflete as condições e práticas mais e menos conservacionistas adotadas no manejo do solo (ver tópicos descritos no capítulo 4).

Substâncias não húmicas e substâncias húmicas

As substâncias não húmicas podem ser definidas como compostos que possuem propriedades químicas, físicas e físico-químicas definidas, como carboidratos, aminoácidos e proteínas, lipídeos, compostos fenólicos e lignina, provenientes da decomposição de restos vegetais e animais no solo. Já as substâncias húmicas (SHs) eram definidas, até o início do século XXI, como mistura complexa e recalcitrante de substâncias orgânicas amorfas e coloidais de cor marrom ou marrom escuro, modificadas a partir da transformação de

compostos orgânicos e resíduos por organismos do solo (Stevenson, 1994). Schulten e Schnitzer (1997) apresentaram um modelo obtido por meio de pirólise e espectrometria de massa, pelo qual o ácido húmico é apresentado como uma macromolécula de massa molar relativamente elevada. Piccolo (2001) relata que aspectos conformacionais das estruturas das SHs e suas concentrações no solo e ambiente são determinadas pela massa molar e conformação estrutural de supramoléculas húmicas. Piccolo (2001) propõe um modelo de estrutura supramolecular para as substâncias húmicas, de modo que unidade e radicais orgânicos de menor massa molar são unidos uns aos outros por forças e ligações fracas e interações hidrofóbicas (ex. forças de van der Waals), pontes de H (ambas são ligações de baixa energia). Por outro lado, Sutton e Sposito (2005) sugerem uma definição mais moderna para as SHs: conjunto diversificado de compostos com massa molar relativamente baixa, que se unem umas às outras formando associações dinâmicas, estabilizadas por interações hidrofóbicas e pontes de hidrogênio (Sutton; Sposito, 2005). Por essa definição, as associações dos compostos mantidos por forças fracas é que apresentam elevada massa molecular. Os mesmos autores introduzem o conceito de estrutura micelar: arranjo de moléculas orgânicas em solução aquosa para formar regiões exteriores de característica hidrofílica, que protegem (do contacto das moléculas de água) regiões interiores de caráter hidrofóbico. Assim, as SHs não exibem características físicas e químicas específicas, como ponto de ebulição definido, índice de refração, morfologia e composição elementar exata. Entretanto, possuem características gerais como: elevada capacidade de troca de cátions, devido à presença de grupos ácidos (carboxílicos e fenólicos), e aromáticos e alifáticos; complexidade química; cor escura; estrutura com parte da cadeia hidrofílica (com carga, H₂O) e parte hidrofóbica (sem carga, ou seja, moléculas ou subunidades apolares que repelem a água) (Stevenson, 1994).

Em revisões mais recentes, Lehmann e Kleber (2015) e Kleber e Lehmann (2019) propuseram nova teoria que definem as substâncias húmicas como artefatos do processo de extração da matéria orgânica do solo, logo não existiriam na natureza, ou, ao serem modificadas no processo de extração, não representariam as configurações moleculares, estruturais e conformacionais dos compostos orgânicos encontrados na água, no solo e nos sedimentos, tendo como base as teorias ainda prevalentes de rotas de síntese de substâncias húmicas. São descritos novos modelos que descrevem mecanismos que supostamente poderiam explicar os processos e *continuum* de moléculas representativas de pools de MOS. Logicamente, vários outros autores têm publicados artigos com base, principalmente, em quase 100 anos de resultados e interpretações das

substâncias húmicas e rechaçam as propostas de Lehmann e Kleber (2015) e Kleber e Lehmann (2019), entre eles Olk et al. (2019), De Nobili et al. (2020) e Hayes e Swift (2020). Assim, vale ressaltar que houve evolução na discussão das teorias e rotas de formação de húmus e da MOS, mas há ainda discussão sobre os modelos de base teórica mais consistente e, mais do que isso, como é possível estabelecer modelos robustos que permitem antecipar a estrutura-propriedade-função das substâncias orgânicas presentes no sistema solo, de modo que o assunto é ainda controverso e demanda novos estudos e base conceitual. No capítulo 5 deste livro são apresentados aspectos mais específicos sobre a estrutura, natureza química e funções da MOS e de suas componentes.

Composição elementar e estruturas moleculares das SHs

A composição elementar é a distribuição percentual dos átomos que compõem a rede estrutural das SHs. É reflexo das diferentes condições de formação das SHs, ou seja, do ambiente pedogênico. A composição elementar é a propriedade mais estável e fundamental das SHs, pouco sujeita às variações, mesmo com grandes alterações de manejo dos solos.

Os primeiros experimentos de determinação da composição elementar das SHs foram efetuados por Sprengel e por Berzelius entre os anos de 1826 e 1845 (Stevenson, 1994), que mencionaram que as SHs eram essencialmente constituídas por C, H, N e O, sendo o C e O os elementos mais abundantes.

A análise do conteúdo de C, H, O, N e S pode ser feita individualmente para cada elemento. Por exemplo, pode-se utilizar a determinação do N pelo método de Dumas ou de Kjeldahl; do S por oxidação via úmida em meio ácido, ou por oxidação via seca em meio alcalino; do C por oxidação úmida em meio ácido ou por oxidação via seca; do O por pirólise redutiva; e do H por combustão seca. Atualmente, utilizam-se analisadores elementares automáticos baseados na oxidação da amostra em alta temperatura (1000 °C), que determinam simultaneamente o C, o H, o N e o S e performam análises rápidas e confiáveis.

Boa parte das características de uma amostra de MOS são obtidas a partir de sua composição elementar:

- a) MOS com maiores quantidades de C e menores quantidades de oxigênio são consideradas mais humificadas, pois apresentam maior proporção de ligações carbono-carbono, como ocorre nas estruturas aromáticas;
- b) A relação C/N pode ser interpretada também como indicativo do grau de humificação da MOS e ainda ser utilizada para estimativa do N que será disponibilizado para plantas e organismos; e,

- c) por meio do grau de oxidação, calculado conforme mostrado a seguir, pode-se avaliar a evolução química da substância húmica (Orlov, 1995):

$$\text{Grau de oxidação} = 2Q_{\text{Oxigênio}} - Q_{\text{Hidrogênio}} / Q_{\text{Carbono}}$$

Em que: Q = quantidade de átomos grama dos elementos (em gramas).

Propriedades coloidais das SHs

Grande parte da MOS e, em particular, das SHs podem ser definidas como sistemas coloidais, considerando-se que pelo menos uma de suas dimensões ocorre dentro do intervalo de 1 a 1000 nm. Característica essencial comum a todos os sistemas coloidais é a grande relação área/volume das partículas, que é o fator responsável pelo comportamento químico e físico desses sistemas. Diversas propriedades da MOS dependem de tais características coloidais, como por exemplo, a ligação com íons metálicos, a mobilidade dos complexos organo-metálicos, a capacidade de adsorção de pesticidas, a solubilidade, a capacidade de troca de cátions e o efeito floculante inicial no sentido de desenvolvimento dos agregados do solo (Cerri et al., 2022).

A reatividade química das SHs pode ser medida obtendo-se o valor da acidez potencial das moléculas, definida principalmente como a soma de grupamentos carboxílicos e fenólicos presentes. A dissociação de prótons dos grupos COOH começa a partir de valores de pH da solução do solo iguais ou superiores a 2,0, que gera cargas negativas, que aumentam de valor com o acréscimo do pH, e atingem o máximo a partir de pH 9,0, com a dissociação de grupamentos OH de grupos fenólicos (Stevenson, 1994).

Rotas de síntese de substâncias húmicas

A bioquímica da formação de SHs é um dos aspectos menos entendidos da química do húmus e um dos mais intrigantes, portanto, um campo em aberto para novas pesquisas. O conhecimento mais detalhado de como o húmus é formado poderia prover informações importantes sobre a estrutura das moléculas húmicas (macromoléculas versus modelo supramolecular, por exemplo). Além disso, ajudaria a entender como ocorre o rearranjo dos compostos orgânicos no solo, com a ressíntese de novos compostos mais estáveis quimicamente, com maior grau de condensação e menos suscetíveis à decomposição, e como as substâncias húmicas persistem no ambiente (Stevenson, 1994). Já foram propostas várias rotas de síntese para a formação de substâncias húmicas no solo, sendo as quatro mais aceitas descritas no diagrama da Figura 4 e também no texto em sequência.

Os principais aspectos e reações químicas associadas às cinco rotas de formação do húmus do solo são descritos a seguir, a partir de informações compiladas de Stevenson (1986, 1994), Hatcher e Spiker (1988), Hedges (1988) e Baldock e Nelson (2000).

Rota 1

Nesta rota, sugere-se que as SHs são formadas a partir da transformação e reação de açúcares com aminoácidos e compostos nitrogenados (Reação de Maillard) de açúcares. Essa é a proposição de rota de formação de SHs ou de melanina. A reação de Maillard, descrita em 1912 pelo químico Louis-Camille Maillard, que investigava potenciais rotas de síntese de proteínas, descreve a interação de grupos ($-NH_2$) de aminoácidos ou grupos nitrogenados e açúcares simples que atuam como agentes redutores (fontes de elétrons), produzindo compostos denominados melanoidinas, que conferem cor amarronzada típica de alimentos cozidos ou assados.

A rota que remete à reação de Maillard não é tão aceita atualmente, mas sua proposição vem dos estudos iniciais sobre a química do húmus. Sua ocorrência é mais plausível em ambientes cáusticos, portanto em locais de climas extremos, com baixas temperaturas e neve durante a maior parte do ano, e nos ambientes em que há disponibilidade dos substratos necessários para que a reação ocorra (Stevenson, 1986, 1994). De acordo com essa teoria, açúcares e aminoácidos reduzidos, formados de subprodutos do metabolismo microbiano ou originários da decomposição de resíduos de plantas e de animais, sofrem polimerização, aumentam seu grau de condensação, para dar origem a polímeros nitrogenados marrons, similar àqueles formados durante a desidratação de certos alimentos (exemplo: melanização da casca de banana; oxidação de maçã ao ser cortada, que adquire cor amarronzada).

Rota 2

Nessa reação de síntese bioquímica do húmus, a lignina desempenha papel importante. Os compostos fenólicos convertidos a quinona, entre outras rotas, pela ação da enzima fenol oxidase, são originados a partir da lignina. Os aldéidos fenólicos e ácidos, que são derivados da lignina durante o processo de ataque microbiano e transformação bioquímica, sofrem conversão enzimática (via ação do fenol oxidase) a quinonas, que polimerizam, em presença ou ausência de compostos amino (grupos N nitrogenados e radicais $-NH_2$), e formam as SHs (Stevenson, 1986,1994).

Rota 3

Essa via é similar a rota 2, exceto pelo fato de que os polifenóis são sintetizados pelos microrganismos a partir de fontes de C que não tem ligação com a lignina, como exemplo, a celulose e a hemicelulose. Os polifenóis são, então, oxidados enzimaticamente (fenol oxidase) a quinonas, que, condensadas quimicamente, dão origem às substâncias húmicas (Stevenson, 1986, 1994).

Rota 4

Sugere que as SHs são diretamente derivadas da lignina. De acordo com essa teoria, a lignina é incompletamente utilizada por microrganismos e o seu resíduo, parcialmente modificado, dá origem a compostos que se assemelham ao húmus do solo (Stevenson, 1986, 1994). Segundo Stevenson (1994), modificações na lignina incluem a perda de grupos metoxil (OCH_3) com a geração de hidroxifenóis e oxidação de grupamentos laterais de cadeias alifáticas, que dão origem a grupos orgânicos funcionais do tipo carboxila (R-COOH). A modificação do material é sujeita às outras alterações desconhecidas para a formação de ácidos húmicos, que podem dar origem, em sequência, aos ácidos fúlvicos. Essa teoria é conhecida como a teoria da lignina-proteína de Waksman, e apesar de pouco aceita atualmente, sua ocorrência é mais provável em ambientes anóxicos. Portanto, a ocorrência desta rota se limitaria: às áreas mais frias e inundadas na maior parte do ano (Stevenson, 1994); às condições em que há prevalência de microrganismos de metabolismos anaeróbico (metabolismo e atividade decompositora mais lenta) e aos locais em que há baixa probabilidade de existência de decompositores e complexos enzimáticos capazes de decompor a lignina, originando grupos fenólicos que são os precursores de quinonas, compostos químicos muito relevantes nas rotas mais aceitas de síntese de SHs no solo e em outras matrizes da natureza.

Rota 5

A rota 5 (Figura 1) pressupõe que os resíduos microbianos ou de plantas são convertidos em biopolímeros lábeis, que são biodegradados, dando origem às moléculas reativas de menor massa molar, como fenóis, quinonas, açúcares, aminoácidos, entre outros. Essas substâncias se agrupam em diferentes combinações, dando origem, por meio de diferentes reações abióticas de condensação (teoria do polifenol, condensação de açúcar/amina e formação de fenóis e quinonas a partir de carboidratos e foto-oxidação de lipídeos polinsaturados), e, em sequência, a síntese de ácido fúlvico, ácido húmico e humina, nesta ordem (Hatcher; Spiker, 1988; Hedges, 1988; Baldock; Nelson, 2000). De acordo com esses mesmos autores, os resíduos de plantas e microbianos

podem, do mesmo modo, formar biopolímeros recalcitrantes (lignina, cutina, suberina e melanina), que podem ser incorporados no início da rota de síntese descrita anteriormente, ou originar no solo, humina, ácido húmico e ácido fúlvico, nesta sequência.

Carbono orgânico do solo

Como já mencionado anteriormente, o C é um elemento vital, pois, juntamente com o oxigênio, forma o CO_2 que participa da fotossíntese, que permite a fixação de CO_2 da atmosfera e fornece carboidratos que é a matéria-prima para a síntese de vários compostos orgânicos que são essenciais à vida no planeta. Dessa forma, o C transita em todas as esferas: atmosfera, biosfera, pedosfera (humosfera), litosfera e hidrosfera. O C faz parte desde compostos inorgânicos muito simples (CO_2) até compostos complexos de tecido vegetais (celulose, lignina) e animais; e, ainda, em compostos mais condensados, como no caso de húmus, carvão e petróleo, entre outros (Cerri et al., 2022).

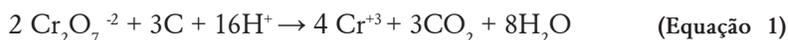
O C do solo ocorre tanto nas formas orgânicas, como inorgânicas. A forma orgânica está relacionada aos compostos da MOS, em que as SHs são os componentes mais abundantes, e também está presente nos organismos e seus metabólitos, restos vegetais e animais em vários estágios de decomposição. O C na forma inorgânica pode ser encontrado na cinza de biocarvão, nos minerais carbonatados, calcários, e outros mais, que podem ser utilizados na correção da acidez do solo (Cerri et al., 2022), ou ser naturalmente encontrados em solo de rocha calcárea ou solos alcalinos com $\text{pH} > 7,5$.

Por fazer parte de compostos orgânicos e minerais do solo, o C está presente no protoplasma de organismos vivos, apresenta-se também em dimensões coloidais e tem interação complexa com elementos dissolvidos na solução do solo ou com a superfície de minerais de argila, óxidos e hidróxidos do solo e colóides associados à fração argila dos solos, além de ocupar parte do espaço poroso dos solos nas formas de CO_2 e CH_4 , dependendo da taxa de difusão de oxigênio no sistema solo.

Determinação do carbono e da matéria orgânica do solo

Em função da grande diversidade de seus constituintes, a determinação da MOS total é usualmente realizada por meio da quantificação do carbono elementar, pois é o elemento mais abundante e de mais fácil determinação. Um dos métodos mais utilizados, globalmente, é a oxidação úmida com dicromato de potássio em meio ácido. Esse método foi originalmente desenvolvido por Walkley e Black (1934) e usa o dicromato de potássio em meio enriquecido com ácido sulfúrico para recuperar os teores de C oxidável encontrados nos

solos, oxidando os compostos orgânicos até a forma de CO_2 . A estequiometria, os reagentes e os produtos da reação de oxidação da MOS por dicromato são apresentados na Equação 1 (Cantarella et al., 2001).



A oxidação do C na MOS deve ser realizada com um excesso de dicromato, pois é a sobra ao final que deve ser titulada com sulfato ferroso amoniacal $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ também conhecido como sal de Mohr. Por meio deste método a recuperação do C não é total e varia entre 60% e 86%, podendo-se usar 77% do C total como fator médio de recuperação do C total presente no solo. Dado que compostos carbonizados e carbonatos não são recuperados neste processo de oxidação, a recuperação do C não é total (Cantarella et al., 2001).

Ao longo do tempo surgiram muitas variações do método original desenvolvido por Walkley e Black (1934), principalmente com relação à temperatura para oxidação do C em meio ácido. No método original a temperatura de reação é a que ocorre na diluição do H_2SO_4 concentrado e o meio aquoso (cerca de 120 °C) na presença da amostra. Uma variação faz uso de banho-maria (Claessen, 1997) ou de chapa aquecedora e sistema de refluxo (Sato et al., 2014) que elevam a recuperação do C total, mas, ainda, não há recuperação plena do C presente no solo. O método com uso de fonte externa de calor e sistema de refluxo é conhecido como o método de Mebius (Mebius, 1960), que é adotado oficialmente no Brasil na determinação do C em condicionadores de solo e fertilizantes (Brasil, 2017). Outra variação é a mistura prévia entre o H_2SO_4 e a solução aquosa de dicromato, de forma a evitar elevadas temperaturas na oxidação da amostra e riscos eventuais dessa rotina nos laboratórios de análise de solo. Esse método de oxidação com o uso de dicromato de sódio e oxidação úmida a frio da MOS é o mais amplamente adotado pelos laboratórios de análise de solo no Brasil (Cantarella et al., 2001). Utilizam, também, espectrômetro no UV visível para se inferir o teor de C em função da cor desenvolvida na amostra de solo oxidada (com necessidade de curva de calibração), ao invés da titulação com sulfato ferroso amoniacal para a quantificação indireta do C (Cantarella et al., 2001).

O método de oxidação úmida é considerado um método indireto, pois não determina diretamente o C da amostra. Além disso, apresenta alguns pontos críticos como a generalização do número de compostos orgânicos igual a zero para o C na MOS; a possibilidade de oxidar parte dos compostos orgânicos presentes na amostra de solo, que não o C total na MOS; a recuperação incompleta do C da amostra e a geração de um resíduo perigoso e de especial atenção no descarte pela presença de cromo (Cantarella et al., 2001).

O método mundialmente reconhecido para quantificação do teor total de C no solo é por meio de analisador elementar, ou seja, o método da combustão seca. O fundamento do método é a oxidação do C e a degradação térmica (850 a 950 °C) de minerais carbonatados e compostos orgânicos por meio do aquecimento de uma mistura solo-catalisador, em forno de resistência ou com circulação de oxigênio. Nesse método, a determinação do total de C é realizada diretamente com sensor na região do infravermelho, do tipo NDIR, para determinar o CO₂ produzido durante a combustão a seco (Sato et al., 2014).

A quantificação do C orgânico no método de combustão seca assegura que inclusive o C inorgânico (carbonatos) que, eventualmente esteja presente na amostra, possa ser quantificado. Dessa forma, para a maioria dos solos de ambiente tropical, naturalmente ácidos, o total de C analisado é equivalente ao C orgânico da amostra. Exceção deve ser feita para os casos em que a calagem foi realizada recentemente, isto é, a menos de seis meses (considerando a calagem no início das chuvas) ou um ano (considerando a calagem no período seco), se houver efeito residual da prática, o que é pouco provável. No caso de amostragem do solo sob efeito da aplicação de calcário, há necessidade de eliminação de carbonatos antes da análise do C total. Para eliminar carbonatos, geralmente é utilizado o procedimento de acidificação da amostra com posterior lavagem para eliminação do excesso de ácido. Solos naturalmente alcalinos também devem ter a eliminação de carbonato como etapa prévia à análise do C total, quando o interesse é o C na MOS. De fato, se há presença de carbonato de cálcio, compostos de C carbonizados (muito comum nos solos do Brasil) e C inorgânico, o método mais correto para se determinar o teor de C do solo é da combustão seca. É por isso, que o método da combustão deve ser utilizado para calibrar os demais, notadamente os que preconizam o uso de digestão úmida com o uso de dicromatos de sódio e de potássio.

A análise por combustão seca em analisador elementar é relativamente rápida e não gera resíduos perigosos, que demanda algum cuidado maior para a disposição no ambiente. Em contrapartida, possui custo relativamente elevado associado à aquisição de reagentes, colunas e consumíveis, que são importados de outros países, e a manutenção do equipamento, o que se reflete no preço final da análise. Também há necessidade de moagem da amostra para passar em malha de 0,149 mm, o que demanda do laboratório uma nova rotina no preparo de amostras de solo.

Outros métodos, muitas vezes calibrados a partir do método referência por combustão seca, têm sido desenvolvidos e aprimorados no sentido de quantificar o C orgânico total na amostra de solo, com custos mais acessíveis e de fácil operacionalização. Alguns métodos e equipamentos estão disponíveis

e a adoção mais ampla dos laboratórios será inevitável num futuro próximo, que incluem: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ou espectroscopia de emissão óptica com plasma induzida por laser; Near Infrared Spectroscopy (NIRS) ou espectroscopia de infravermelho próximo; Inelastic Neutron Scattering (INS) ou dispersão inelástica neutrônica e Sensoriamento Remoto (SR, indiretamente) (Nicolodelli et al., 2014; Beltrame et al., 2016; Allo et al., 2020; Smith et al., 2020; Villas-Boas et al., 2020). Muitos desses métodos espectroscópicos ou sensores serão embarcados em máquinas agrícolas, para avaliar no solo o teor de C em tempo real.

O carbono pode ser expresso como teor ou concentração no solo (mg g^{-1} , $\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ ou %, g kg^{-1}) e em termos quantitativos por unidade de área, para uma determinada camada ou profundidade do solo, o que é conhecido como estoque de C (g m^{-2} , kg m^{-2} , kg ha^{-1} , t ha^{-1}). Contudo, na rotina de análise para fins de avaliação da fertilidade do solo, o que se apresenta é o teor de MOS, obtido a partir do teor de C e a multiplicação pelo fator 1,72 (ver item 1).

Ao se calcular o estoque de C no solo, fundamental em diversas pesquisas com foco agrônomo-ambiental e para fins de creditação e precificação no mercado de carbono, que se estrutura a passos largos no País, os valores apresentados especializados referem-se ao elemento carbono. Esses valores absolutos adquirem especial importância nas estimativas de sequestro de C, balanços de C e avaliação do impacto do uso da terra e das práticas de manejo e de sistemas de cultivo nos estoques de C presentes no sistema solo-planta. Para o cálculo do estoque, por camada de solo, é preciso considerar os fatores descritos na Equação 2 e os efeitos de sistemas contrastantes de manejo do solo e sistemas de cultivo sobre o C armazenado no solo, como se segue (Veldkamp, 1994; Ellert; Bettany, 1995):

$$\text{Estoque C (kg m}^{-2}\text{)} = \text{teor C (\%)} \times \text{densidade (g cm}^{-3}\text{)} \times \text{profundidade (cm)} \quad (\text{Equação 2})$$

As escolhas do método de determinação e expressão dos teores ou estoques de C no solo são importantes. Outros aspectos de grande importância são a coleta e preparo das amostras e o número de amostras a serem coletadas no campo, uma vez que existe uma variabilidade espacial do teor de C no solo. O número de amostras e a densidade amostral são regulados pela variabilidade espacial e distribuição no perfil de solo dos teores de carbono, havendo mais variação nos teores de C nas camadas superficiais do que nas de subsolo, dado que os efeitos dos sistemas de cultivos sobre o C estocado no solo são mais evidentes nas camadas superficiais de solo.

Funções da matéria orgânica no sistema solo-planta

A capacidade de reter e trocar íons no solo e de tamponar a acidez, bem como a concentração de nutrientes na solução e no solo, são fortemente influenciadas pelo conteúdo, natureza química e bioatividade da MOS. A interação da fração orgânica com macro e micronutrientes, metais pesados, pesticidas, minerais de argila e óxidos controla o grau de fertilidade do solo (“status químico”) e a eficiência de uso e biodisponibilidade de diversos insumos agrícolas. Além disso, a interação de moléculas orgânicas com os minerais presentes no solo influencia desde a formação e diferenciação de horizontes, até as propriedades biológicas, químicas e físicas do solo. De fato, a MOS é fonte de nutrientes, interage com diferentes minerais do solo e age como condicionadora de diferentes propriedades do solo (Cerri et al., 2022).

Capacidade de troca de cátions

A CTC do húmus é a quantidade de cátions trocáveis que um solo é capaz de adsorver por unidade de massa de húmus, a um determinado pH. É expressa em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, ou seja, em função da quantidade de moles de carga protônica dissociável por massa de húmus, determinada pela titulação do excesso de um cátion índice (geralmente o Ba^{2+}). Uma definição mais técnica esclarece que a CTC indica a quantidade de cátions que o solo é capaz de reter e repor em razão estequiométrica com o equivalente de outros cátions, ou seja, é função da densidade de cargas (-) que são geradas na superfície de coloides do solo, notadamente nos coloides orgânicos associados às substâncias húmicas. As substâncias húmicas possuem elevada CTC, que varia de 100 (humina) a 1.400 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, com maior densidade de cargas no ácido fúlvico (Stevenson, 1994). A título de comparação, os valores de CTC de minerais que podem estar presentes no solo são: vermiculita de 100 - 150 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$; esmectita de 80 - 120 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, óxidos de Fe e Al e caulinita de 3 - 15 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (Fassbender; Bornemisza, 1987)

A dissociação de prótons dos grupos RCOOH começa a partir de valores de pH da solução do solo iguais ou superiores a 3,0, gerando cargas negativas, que aumentam à medida que o pH aumenta, atingindo o máximo potencial de dissociação a partir de pH 9,0, quando é mais acentuada a dissociação de OH de grupos fenólicos, muito embora a calagem não seja indicação para valores tão elevados de pH do solo. Percebe-se, portanto, que a densidade de cargas dos coloides orgânicos é variável, ou seja, depende das condições do meio, com destaque para o pH do solo (Stevenson, 1994). Diferentes grupamentos, à semelhança dos grupos COOH e OH fenólicos, dissociam também a diferentes valores de pH, mas no caso dos coloides orgânicos é pouco provável que possa

haver carga líquida positiva, pois, a baixos valores de pH, ocorre a geração de cargas de superfície negativas. No caso de minerais 1:1 e de óxidos e hidróxidos de Fe e Al, há possibilidade de balanço de cargas positivas, ou seja, que a CTA seja maior que a CTC, a valores de pH normalmente encontrados em solos tropicais usados na agricultura, notadamente nos mais ácidos com pH entre 4,5 e 6,5. Nesta situação os grupamentos silanol, aluminol e Fe-OH possuem ponto de carga zero (PCZ), invariavelmente, acima do pH da maioria dos solos, por isso, podem ser desenvolvidas cargas positivas nas superfícies de coloides inorgânicos de solos tropicais (Fontes et al., 2001). No caso de minerais 2:1, como a vermiculita, as cargas não dependem das condições do meio e tem origem interna (substituição isomórfica) no mineral, havendo predominância de cargas negativas nesses coloides por ocasião da gênese do solo. Mesmo assim, os valores de cargas negativas ou CTC são inferiores aos do húmus para uma mesma unidade de massa.

Solos desenvolvidos em ambientes tropicais são muito intemperizados e há predomínio na fração reativa do solo (fração silte + argila) de minerais de argila 1:1, principalmente caulinita, e/ou óxidos e hidróxidos de Fe e Al, que não conferem boa CTC. Em muitos desses solos, a MOS responde por cerca de 56 a 91% da CTC total (Raij, 1969).

Ciclagem de nutrientes

Uma vez que no processo de decomposição há a transformação de formas orgânicas em formas minerais iônicas dos elementos, a MOS tem papel fundamental na ciclagem de nutrientes. A oxidação biológica enzimática de compostos orgânicos contendo carbono, nitrogênio, fósforo e enxofre resulta em CO_2 , NO_3^- e NH_4^+ , PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , respectivamente. Estes últimos são passíveis de absorção pelas plantas e/ou imobilização pelos microrganismos do solo.

Na sequência são apresentados alguns aspectos sobre a ciclagem de N, P e S a partir da MOS e interação com micronutrientes.

Nitrogênio-ON ocupa uma posição de destaque entre os elementos essenciais ao desenvolvimento das plantas. Apesar de poder ser encontrado em elevada quantidade na camada arável do solo (1-5 t ha⁻¹ de N total), sua disponibilidade frente à demanda pelas culturas o coloca como um dos principais limitantes à produção agrícola competitiva. A baixa disponibilidade ocorre porque cerca de 95% do N total presente no solo se encontra associado à matéria orgânica, que precisa ser mineralizada, para que o N fique disponível às plantas. O N do solo pode estar associado a compostos proteicos e aminoácidos, que são mais suscetíveis à mineralização do que o N associado a material humificado do solo (Stevenson, 1986; Cerri et al., 2022).

Fósforo - Os teores de P do solo dependem inicialmente do material de origem, mas a sua disponibilidade para os organismos vivos (forma lábil) é controlada pelos processos biogeoquímicos. Em ecossistema com solo jovem, ou seja, pouco intemperizados, o P é encontrado, predominantemente, em minerais primários, como a fluorapatita. Nos solos moderadamente intemperizados, a maior parte do P está sob formas orgânicas, adsorvido fracamente aos minerais secundários. Em solos altamente intemperizados, predominam as formas inorgânicas ligadas com alta energia à fração mineral e às formas orgânicas estabilizadas física e quimicamente. Portanto, o aumento do grau de intemperismo implica na fixação do P na fração mineral do solo, por meio de ligação de alta energia e baixa reversibilidade (ou irreversível). A liberação gradual de P a partir da mineralização de formas orgânicas pode garantir o suprimento, ao menos parcial, desse elemento durante o ciclo da cultura, uma vez que na maioria das culturas anuais o fertilizante fosfatado é aplicado no plantio. A MOS também pode reduzir a fixação do P na fração mineral em função da competição de compostos orgânicos solúveis pelos sítios de fixação na superfície das argilas ou óxidos e hidróxidos; e do revestimento da superfície da argila pela matéria orgânica, considerando o balanço negativo de cargas do húmus.

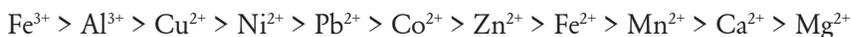
Enxofre - O S é descrito por diversos autores como o macronutriente de planta que se tem dedicado menos atenção. Isso se deve às respostas esporádicas às aplicações desse nutriente (na forma mineral), em locais específicos e para apenas algumas culturas agrícolas. A disponibilidade e dinâmica do S move lado a lado com a do N, uma vez que os compostos nitrogenados proteicos e aminoácidos são as formas orgânicas mais representativas de ambos os nutrientes no solo. Dessa forma, há disponibilização de S na mineralização da MOS e sistemas com maior acúmulo de MOS podem se beneficiar da maior disponibilidade desse nutriente às culturas.

Micronutrientes - Os micronutrientes são importantes para as plantas, pois o boro age no transporte de carboidratos, coordenação com fenóis; o cloro na fotossíntese; o cobre em enzimas e fotossíntese; o ferro como grupo ativo em enzimas e em transportadores de elétrons; o manganês na fotossíntese e no metabolismo do ácido carboxílico; o molibdênio na fixação de N_2 e na redução do nitrato; e o zinco nas enzimas. Geralmente, esses elementos apresentam baixa disponibilidade no solo. Existem evidências de que agentes complexantes, como os compostos bioquímicos definidos e SHs, podem desempenhar papel proeminente na dissolução de micronutrientes e no transporte destes para as raízes das plantas, com aumento da sua disponibilidade.

Reação de ligantes orgânicos com íons metálicos

A reação dos grupos funcionais da MOS com cátions metálicos na solução do solo é a base química da fertilidade do solo, fundamenta nos teores da MOS. A CTC, devida à MOS, depende do pH, pois a dissociação de prótons presentes nos grupamentos funcionais ocorre em diferentes valores de pH.

Cátions metálicos como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e K^+ , entre outros presentes na solução do solo, são essenciais para o crescimento das plantas, podendo ser trocados por H^+ e por outros cátions retidos no húmus. Da mesma forma, o comportamento químico de metais pesados está relacionado à formação de complexos com a MOS. A ordem de afinidade dos cátions pelos sítios de carga negativa na MOS depende de diferentes fatores, como o grau de polarização do cátion (determinado pela relação entre a valência e o raio iônico), o número de coordenação e a eletronegatividade. Geralmente, a afinidade da complexação de cátions segue a ordem (Stevenson, 1994):



Complexos são considerados como ligações mais fracas do que quelatos. Nos complexos há a formação de ligação coordenada com um único grupo doador. Quelatos são vistos como ligações mais fortes, pois há a formação de uma estrutura cíclica (anel). De acordo com Tan (2003), a formação de complexos em SHs ocorre, principalmente, em baixos valores de pH ($\text{pH} \approx 3,0$; para grupamento COOH), enquanto quelatos predominam sob valores mais elevados de pH ($\text{pH} \approx 9,0$, para grupamento OH fenólico). Em termos práticos, a importância das reações de complexação da MOS com cátions é expressa pelo aumento na solubilidade e no transporte de cátions com a formação de complexos solúveis. A diminuição da concentração de metais pesados na solução do solo com a formação de complexos e quelatos demonstra o papel da MOS na atenuação da toxidez de metais pesados.

Atributos físico-hídricos do solo

AMOS atua ativamente no complexo de troca do solo, regula a disponibilidade de nutrientes e de elementos potencialmente tóxicos, além de alterar, de forma importante, os atributos físico-hídricos do solo como agregação, cor, densidade aparente, taxa de infiltração e retenção de água. A densidade do solo diminui com o aumento do conteúdo de MOS. Com isso, também aumenta o grau de aeração (Cerri et al., 2022).

A MOS pode reter maior massa de água do que a sua própria massa, o que significa que pequenos incrementos de MOS podem significar ganhos expressivos na quantidade de água disponível para a cultura e também na tolerância a períodos de estresse hídrico. Tanto a maior retenção e disponibilidade de água no solo, em função do conteúdo orgânico, quanto a menor densidade, que permite o aprofundamento do sistema radicular, favorecem a capacidade da cultura em superar períodos secos, com menor comprometimento da colheita.

A agregação do solo é outro aspecto muito influenciado pela MOS. Agregados são conglomerados formados por minerais do solo (partículas de argila, areia fina e silte), resíduos vegetais e microbianos e matéria orgânica amorfa fortemente ligada à argila. As principais funções dos agregados são: manter a porosidade que provê taxas de aeração e infiltração de água que são favoráveis ao crescimento microbiano e de plantas; aumentar a estabilidade estrutural em relação às erosões eólica e hídrica; e estocar carbono ao proteger a matéria orgânica da decomposição microbiana (Cerri et al., 2022).

Na formação de agregados ocorrem processos de interação biológica, química e física. Os processos físico-químicos são mais associados à argila. Já os processos biológicos são mais associados aos organismos do solo. Em solos de textura arenosa, os processos biológicos são fundamentais. As possíveis maneiras de formação dos agregados envolvem: (i) hifas fúngicas que podem dar início a formação de agregados; (ii) ligações de partículas minerais a polímeros orgânicos; (iii) formação de pontes entre partículas de argila por cátion; (iv) formação de pontes entre matéria orgânica e argila por cátions polivalentes; e (v) processos bioquímicos por meio de adesão de polissacarídeos e glomalina.

Os polissacarídeos são excretados pelas raízes e hifas e funcionam como cimentante. A glomalina é uma glicoproteína produzida por fungos micorrízicos sendo encontrada em solos sob cultivo e vegetação nativa e protege o local contra a perda de nutrientes. Dessa maneira, tanto a glomalina como a estabilidade de agregados são usados para quantificar mudanças ocorridas no solo em transição de cultivo convencional para o sistema plantio direto, em um curto período, de 1 a 3 anos. Na glomalina se ligam aos minerais de argila por pontes catiônicas estabelecidas pelo ferro, conferindo maior estabilidade aos agregados; portanto, existe uma relação direta entre quantidade de glomalina, estrutura, grau de agregação e teor de C do solo (Nautiyal et al., 2019).

Considerações finais

A matéria orgânica do solo varia quanto ao teor, natureza química, formas, fluxos e dinâmica no sistema solo-planta. Os solos que armazenam mais carbono asseguram maior eficiência no uso de água e nutrientes pelas plantas,

portanto, são mais produtivos. O solo produtivo é aquele que é fértil e possui, em níveis adequados, os outros fatores que asseguram pleno crescimento e desenvolvimento das plantas. A presença de MO em solos tropicais, mesmo que em teores baixos ou médios, assegura melhoria em atributos químicos, físico-hídricos e biológicos, além de atuar no equilíbrio global do C na atmosfera, plantas e oceano. São vários os compartimentos e formas de C presentes no solo, desde compostos orgânicos mais lábeis, até classe de compostos menos suscetíveis à decomposição, como as substâncias húmicas (Cerri et al., 2022).

Os teores de C no solo variam em função do clima, da vegetação, da atividade e diversidade de decompositores, da rocha de origem (textura do solo) e do tempo de formação do solo. O clima e a vegetação têm papel mais relevante do que os outros fatores de formação do solo na determinação do conteúdo e da distribuição do C no perfil do solo (Stevenson, 1994). Há variações espaciais nos teores de C ou de matéria orgânica do solo, tão importantes para compreensão quanto as variações nos teores de C ao longo do tempo, notadamente em áreas cultivadas.

As variações espaciais condicionam os procedimentos para geração de mapas com manchas de teores de C no solo. Por outro lado, a variação temporal é fundamental para acompanhar o efeito do manejo ou da mudança de uso da terra no teor de matéria orgânica do solo, de forma a aferir, pelo menos empiricamente, a sustentabilidade da produção e, objetivamente, o crédito de N associado à matéria orgânica e o sequestro de C no solo. Por isso tudo, torna-se importante conhecer os fatores que influenciam ou determinam os teores e estoques de matéria orgânica do solo em sistemas naturais e sob cultivo.

Destaque tem que ser dado às substâncias húmicas que, por representarem o maior compartimento de C no solo, são mais estáveis quimicamente e apresentam maior tempo médio de residência no ambiente. Além disso, determinam os estoques e natureza química da matéria orgânica do solo. As substâncias húmicas constituem a principal matriz de geração de cargas negativas em solos tropicais; por isso, asseguram a capacidade dos solos tropicais em adsorver cátions, regula a disponibilidade dos nutrientes e elementos potencialmente tóxicos, tampona a reação do solo e assegura o desenvolvimento e a produção adequada das espécies cultivadas. Nos sistemas de manejo do solo mais conservacionistas, além do C estável associado às substâncias húmicas, há *pools* de matéria orgânica lábeis, que asseguram uma biota mais ativa no solo, com todos os efeitos positivos que isso possa representar.

O momento atual demanda novos conhecimentos sobre o manejo do solo, seleção e adoção de práticas agrícolas que assegurem ganhos (sequestro) de C no solo, para que a matéria orgânica assegure a sustentabilidade da produção

agrícola na paisagem tropical. Para que isso ocorra, é preciso entender a base conceitual que explica o ciclo, dinâmica, compartimentos e fluxos de C no sistema solo-planta. Acima de tudo, o monitoramento do teor e a natureza química da MO asseguram melhor a qualidade e a saúde do solo e, consequentemente, a qualidade ambiental.

Referências

- BALDOCK, J. A.; NELSON, P. N. Soil organic matter. In: SUMNER, M. E. (ed.). **Handbook of soil science**. Boca Raton: CRC Press, 2000. p. 25-84.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **The nature and properties of soils**. 14 ed. New Jersey: Prentice Hall, 2008. p. 965.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**. Brasília, DF: Mapa/SDA, 2017.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Determinação da matéria orgânica. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANATARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química pra a avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: IAC, 2001. p. 173-180.
- CERRI, C. C. **Dinâmica da matéria orgânica no agrossistema cana-de-açúcar**. 1986. 197 f. Tese (Livre Docência) - Piracicaba: USP-Esalq, Piracicaba.
- CHERUBIN, M. R.; OLIVEIRA, D. M. S.; FEIGL, B. J.; PIMENTEL, L. G.; LISBOA, I. P.; CERRI, C. E. P.; CERRI, C. C. Crop residue harvest for bioenergy production and its implications on soil functioning and plant growth: a review. **Scientia Agricola**, v. 75, p. 255-272, 2018.
- CLAESSEN, M. E. C. **Manual de métodos de análise de solo**. 2 ed. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p.
- DE NOBILI, M.; BRAVO, C.; CHEN, Y. The spontaneous secondary synthesis of soil organic matter components: a critical examination of the soil continuum model theory. **Applied Soil Ecology**, v. 154, 103655, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2020.103655>.
- FASSBENDER, H. W.; BORNEMISZA, E. **Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina**. San José: Servicio Editorial IICA, 1987. 420 p.
- FONTES, M. P. F.; CAMARGO, O. A. D.; SPOSITO, G. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, v. 58, p. 627-646, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0103-90162001000300029>.
- HAYES, M. H. B.; SWIFT, R. S. Vindication of humic substances as a key component of organic matter in soil and water. **Advances in Agronomy**, v. 163, p. 1-37, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.agron.2020.05.001>.
- HATCHER, P. G.; SPIKER, E. C. Selective degradation of plant biomolecules. In: FRIMMEL, F. H.; CHRISTMAN, R. F. (ed.). **Humic substances and their role in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 59-74.
- HEDGES, J. I. **Polymerization of humic substances in natural environments**. In: FRIMMEL, F. H.; CHRISTMAN, R. F. (ed.). **Humic substances and their role in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 45-58.
- KLEBER, M.; LEHMANN, J. Humic substances extracted by alkali are invalid proxies for the dynamics and functions of organic matter in terrestrial and aquatic ecosystems. **Journal of Environmental Quality**, v. 48, p. 207-216, 2019. DOI: <https://doi.org/10.2134/jeq2019.01.0036>.
- KÖGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, p. 139-162, 2002. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.soilbio.2016.08.011> 0038-0717.
- LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature**, v. 528, p. 60-68, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature16069>.

- MEBIUS, L. J. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. *Analytica Chimica Acta*, v. 22, p. 120-124, 1960.
- NAUTIYAL, P.; RAJPUT, R.; PANDEY, D.; ARUNACHALAM, K.; ARUNACHALAM, A. Role of glomalin in soil carbon storage and its variation across land uses in temperate Himalayan regime. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, v. 21, 101311, 2019.
- OLK, D. C.; BLOOM, P. R.; PERDUE, E. M.; CHEN, Y.; MCKNIGHT, D. M.; FARENHROST, A.; SENESI, N.; CHIN, Y.-P.; SCHMITT-KOPLIN, P.; HERTKORN, N.; HARIR, M. Environmental and agricultural relevance of humic fractions extracted by alkali from soils and natural waters. *Journal of Environmental Quality*, v. 48, p. 217-232, 2019.
- OLIVEIRA, D. M. S.; SCHELLEKENS, J.; CERRI, C. E. P. Molecular characterization of soil organic matter from native vegetation-pasture-sugarcane transitions in Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 548-549, p. 450-462, 2016.
- ORLOV, D. S. Humic substances of soils and general theory of humification. London: CRC Press, 1995. 266 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781003079460>.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Science*, v. 166, p. 810-832, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1097/00010694-200111000-00007>.
- PERMINOVA, I. V.; GARCÍA-MINA, J. M.; KNICKER, H.; MIANO, T. Humic substances and nature-like Technologies. *Journal of Soils and Sediments*, v. 19, p. 2663-2664, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02330-6>.
- PRIBYL, D. W. A critical review of the conventional SOC to SOM conversion factor. *Geoderma*, v. 156, p. 75-83, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.02.003>
- RAIJ, B. V. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. *Bragantia*, v. 28, p. 85-112, 1969.
- SATO, J. H.; FIGUEIREDO, C. C.; MARCHÃO, R. L.; MADARI, B. E.; BENEDITO, L. E. C.; BUSATO, J. G.; SOUZA, D. M. Methods of soil carbon determination in brazilian savannah soils. *Scientia Agricola*, v. 71, p. 302-308, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1590/0103-9016-2013-0306>.
- SCHULTEN, H.-R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen - a review. *Biology and Fertility of Soils*, v. 26, p. 1-15, 1997. DOI: 10.1007/s003740050335.
- SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular structure in soil humic substances: the new view. *Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 9009-9015, 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/es050778q>.
- STEVENSON, F. J. *Cycles of soil - carbon, nitrogen, phosphorus, sulfur, micronutrients*. New York: John Wiley & Sons, 1986. 380 p.
- STEVENSON, F. J. *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. 2nd ed. New York: John Wiley 1994.
- TAN, K. H. *Humic matter in soil and the environment: principles and controversies*. Boca Raton: CRC Press, 2003. 408 p. DOI: <https://doi.org/10.1201/9780203912546>.
- WALLERIUS, J. G. *Minéralogie ou description générale des substances du règne animal*. Paris: Durand Pissot, 1753. 569 p.
- WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, v. 37, p. 29-38, 1934.
- WAKSMAN, S. A. *Humus, origin, chemical composition and importance in nature*. London: Bailliere, Tindall and Cox, 1936.