

Contribuição de substâncias húmicas provenientes de diferentes compostos orgânicos sobre o conteúdo de humina em um solo tropical

Claudivan C. Lima¹, Eduardo S. Mendonça², Ivo R. Silva², Luis H. M. Silva³,
Bruno H. Peres⁴ & Asunción Roig⁵

(1) Escola Agrotécnica Federal de Satuba, Satuba, AL, CEP 57120-000, e-mail: claudivanc@yahoo.es (apresentador do trabalho); (2) Professor, Departamento de Solos/UFV, Viçosa, MG, CEP 36570-000, esm@ufv.br, ivosilva@ufv.br; (3) Professor, Departamento de Química/UFV, Viçosa, MG, CEP 36570-000, e-mail: luhen@ufv.br; (4) Estudante de Graduação em Engenharia Ambiental, UFV, Viçosa, MG, CEP 36570-000, bhperes@gmail.com; (5) Pesquisadora, CEBAS-CSIC, Campus Universitario de Espinardo, Apartado de Correos 164, 30100 Espinardo, Murcia, Espanha, e-mail: aroig@cebas.cesic.es.

RESUMO

Avaliou-se a contribuição de SH provenientes de diferentes compostos orgânicos sobre o conteúdo de humina em um solo tropical. Adicionou-se doses crescentes (0, 13, 26, 52 e 104 Mg ha⁻¹) de cinco diferentes compostos orgânicos formulados com resíduos da produção de biocombustíveis (bagaço de cana, torta de filtro e torta de mamona) em um Latossolo Vermelho-Amarelo. Estes compostos foram caracterizados quimicamente e em RMN do ¹³C, sendo estimado os quantitativos dos grupos funcionais aquílicos dos ácidos húmicos aplicados no solo via composto. Trinta dias após aplicação dos tratamentos, coletaram-se amostras de solo para fracionamento da matéria orgânica em ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU), a partir dos quais calcularam-se as relações AH/AF e (AH + AF)/HU. A aplicação do composto a base de torta de mamona contribuiu para obtenção de teores mais elevados de HU no solo; a incorporação de componentes orgânicos à fração HU foi regida pelo conteúdo de grupos alquil da fração AH dos compostos.

Palavras-chave: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos, ¹³C RMN, grupo alquil, recalcitrância.

Contribution of humic substances from different composts on the content of humin in a tropical soil

ABSTRACT

It was evaluated the contribution of HS from different composts on the content of humin in a tropical soil. Added to increasing doses (0, 13, 26, 52 and 104 Mg ha⁻¹) of five different composts made with waste from the production of biofuels (sugar cane bagasse, and filter cake from castor oil plant cake) in a Red-Latosol Yellow. These composts were characterized chemically and in the ¹³C NMR, and estimated the quantity of functional alkyl groups of humic acids applied to the soil as composts. Thirty days after application of treatments, collected samples of soil up to fractions of organic matter in humic acids (HA), fúlvicos (FA) and humin (HU), from which were calculated relations HA/FA and (HA + FA)/HU. The application of the composts the basis of the castor oil plant cake contributed to obtain higher levels of HU in the soil; the addition of organic components to the fraction HU was governed by the content of alkyl groups of HA fraction of composts.

Keywords: humic acids, fulvic acids, ¹³C NMR, alkyl groups, recalcitrance.

Introdução

Em solos tropicais e subtropicais altamente intemperizados, a matéria orgânica (MO) constitui um componente fundamental da sua capacidade produtiva, sobretudo em relação à fertilidade dos solos (Bayer e Mielniczuk, 1999), atribuindo-se a esta mais de 90 % da CTC de solos de ecossistemas tropicais (Melo et al., 1997). A manutenção ou recuperação da capacidade produtiva de tais solos pode ser alcançada mediante adoção de um sistema de manejo que possibilite aumento dos teores de MO como, por exemplo, por meio da aplicação de compostos orgânicos.

A natureza mineralógica do solo, bem como as características quantitativas e qualitativas dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) presentes nos compostos (Lima et al., 2005 e 2006), podem afetar tanto a reatividade quanto a estabilidade destas substâncias húmicas (SH) no meio (Mikutta et al., 2006). Grupos funcionais carboxílicos (-COOH) e fenólicos (-OH), principalmente, que se encontram na periferia das SH (Fassbender, 1975) estão relacionadas à reatividade das mesmas, contribuindo para elevação da CTC (Hayes e Malcom, 2001; Jerzykiewicz et al., 1999; Lead et al., 1999), enquanto que grupos funcionais hidrofóbicos estão mais diretamente relacionados a sua estabilização no solo. Por ser recalcitrantes e encontrar-se adsorvida à matriz mineral do solo ou ocluídas intra-agregados (Mikutta et al., 2006), as SH

hidrofóbicas se tornam mais resistentes à degradação microbiana (Piccolo et al., 1999), tendo maior tempo de residência no solo. Esta estabilidade é mais efetiva em solos com alumiossilicatos pobremente cristalinizados como alofana, imogolita (Torn et al., 1997) e também em minerais do tipo montmorilonita, cuja adsorção ocorrem aparentemente nos látices do mineral (Khan, 1946, 1950, 1959). No caso do caulin, ortoclásio, feldspato e microclínio, estas são adsorvidas na superfície dos cristais, sendo facilmente dissolvidos com o tratamento alcalino (Khan, 1946, 1950, 1959). Entretanto Wiseman e Pützmann (2005) observaram relação entre o estoque de C em solos não alofânicos constituídos por filossilicatos variados, e o conteúdo de oxihidróxido de Fe e Al.

O conteúdo de grupos alquílicos (C parafínico) dos AH presentes nos compostos orgânicos, por exemplo, dada a sua semelhança com a fração humina do solo (Hatcher et al., 1980; Preston e Ripmeester, 1982; Stuermer et al., 1978), pode reger a síntese da humina quando da aplicação de tais compostos, promovendo a estabilização da MO no solo. Conceitualmente, a humina é definida como sendo a fração da matéria orgânica humificada que não é solúvel em meio alcalino e nem em meio ácido e que se encontra fortemente adsorvida à matriz do solo (Stevenson, 1994). Esta já foi referida como “ácidos húmicos anidros” por Odén (1919), como “complexo argila-ácido húmico” por Khan (1945) e mais tarde reiterada por Kononova (1966), pelo fato de existir muita semelhança entre as suas características analíticas e as dos AH quanto à composição elementar, grupos funcionais e espectro de infravermelho. Inclusive, o tratamento do solo com HF possibilita a destruição das argilas, resultando na solubilização da humina em meio alcalino (Stevenson, 1994). Contudo, pelo fato de os espectros da humina analisados em ^{13}C RMN serem significativamente diferentes daqueles de AH na mesma amostra, Hacher et al. (1985), sugerem que a humina não é um AH complexado as argilas. Esta difere dos AH por apresentar maior teor de polissacarídeos e menor proporção relativa de C carboxílico, sendo a maior concentração de C parafínico (grupos alquílicos) a diferença mais marcante (Hacher et al., 1985).

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a contribuição de ácidos húmicos provenientes de diferentes compostos orgânicos formulados com resíduos da produção de biocombustíveis na síntese de humina de um solo tropical.

2. Material e Métodos

O presente estudo foi realizado em casa de vegetação localizada no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Estado de Minas Gerais, Brasil. Amostra de Latossolo Vermelho-Amarelo, distrófico, textura média, proveniente do município de João Pinheiro, Estado de Minas Gerais, foi coletada na camada de 0 a 20 cm e passadas em peneira de 2,0 mm. Foram determinadas as seguintes características químicas e físicas nestas amostras: pH em água: 4,76; P - Mehlich 1 (mg dm^{-3}): 2,1; K (mg dm^{-3}): 122; Ca ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 0,18; Mg ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 0,06; Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 0,20; H + Al ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 3,9; SB ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 0,55; t ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 0,75; T ($\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$): 4,45; V %:12,4; m %:26,7; MO (dag kg^{-1}): 1,43; P-rem (mg L^{-1}): 26,3; densidade do solo (g cm^{-3}): 1,33; densidade das partículas (g cm^{-3}): 2,68; teor de argila (dag kg^{-1}): 37; classe textural: argilo arenosa.

O solo foi acondicionado em recipientes de 20 dm^3 , para em seguida receberem os tratamentos. Foram utilizados 5 compostos, cujas formulações, características químicas e características quantitativas e qualitativas de RMN do ^{13}C dos AH e AF presentes nos mesmos encontram-se nas tabelas 1 e 2 e figura 1, respectivamente. Os tratamentos foram constituídos pela aplicação de 5 doses (0, 13, 26, 52 e 104 Mg ha^{-1} , base matéria seca) dos 5 compostos orgânicos, com três repetições, em esquema fatorial 5×5 , distribuídos em blocos casualizados.

Tabela 1. Compostos orgânicos formulados com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Compostos	Proporção	Composição
CS	3:3:2	bagaço de banana + cinza de bagaço de cana + esterco de galinha poedeira
SA	3:3:2	CS + NPK* (N: uréia)
SM	3:3:2 (+ 62,5 kg/t)	CS + NPK* (N: sulfato de amônio)
TF	2:1	CS + serpentinita + micaxisto (em pó)
M-G	2:1	CS + fosfato natural

*Recomendação para adubação da cana-de-açúcar: $80 \text{ kg ha}^{-1} \text{ P}_2\text{O}_5$; $90 \text{ kg ha}^{-1} \text{ K}_2\text{O}$ and $60 \text{ kg ha}^{-1} \text{ N}$.

Tabela 2. Caracterização química de compostos orgânicos obtidos com diferentes materiais e enriquecimentos minerais

Características	CS	SA	SM	TF	M-G
pH-CaCl ₂ ^{1/}	7,24	6,28	7,50	5,88	5,76
Total C (g kg ⁻¹)	141,51	162,34	85,28	277,72	309,77
Total N (g kg ⁻¹)	8,9	11,2	10,3	18,7	27,9
C/N relation	15,9	14,5	8,3	14,8	11,1
FAH (dag kg ⁻¹)	0,98	0,79	0,92	1,89	2,87
FAF (dag kg ⁻¹)	0,68	0,32	0,49	1,77	1,22
HS (dag kg ⁻¹)	1,66	1,11	1,41	3,66	4,09
MOL (dag kg ⁻¹)	6,16	6,20	6,91	16,58	55,90
Cinzas (dag kg ⁻¹)	71,76	74,42	76,42	41,61	16,07

^{1/} Relação sólido-solução 1:5; FAH: fração ácido húmico; FAF: fração ácido fúlvico; SH: substâncias húmicas; MOL: matéria orgânica leve; SH: substâncias húmicas; nd: não detectado; CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, cujo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

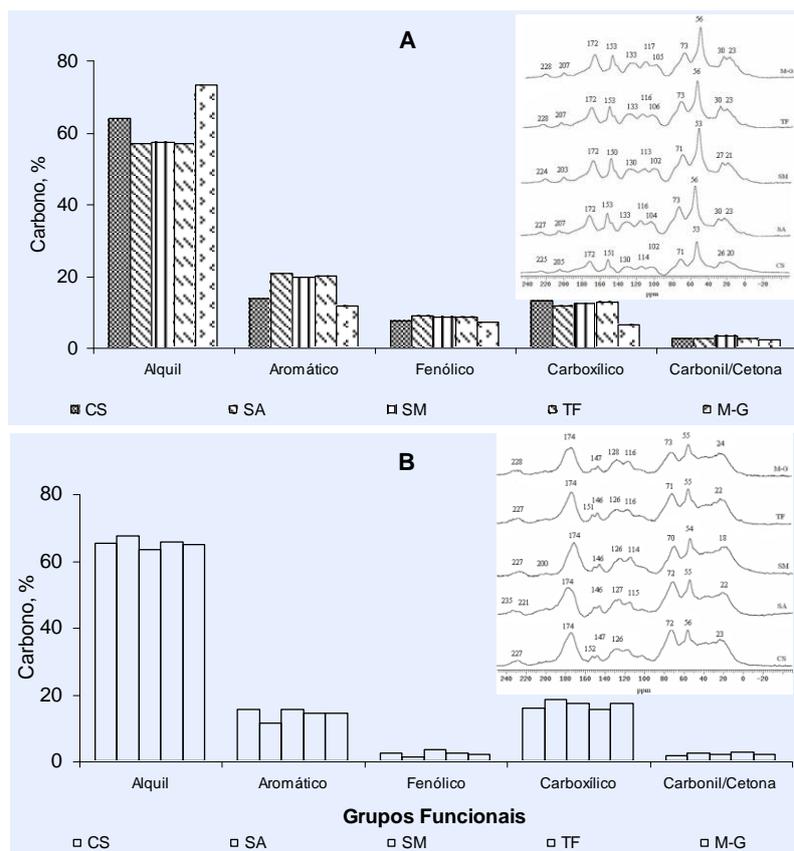


Figura 1. Ressonância Nuclear Magnética do ¹³C em estado sólido e composição do carbono do ácido húmico (A) e ácido fúlvico (B) de compostos orgânicos preparados com diferentes materiais e enriquecimento mineral. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, cujo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

Amostras de solo foram coletadas logo em seguida a aplicação dos compostos para realização do fracionamento da matéria orgânica em ácidos húmicos (AH), fúlvicos (AF) e humina (HU), de acordo com a IHSS (Hayes et al, 1989), determinando-se o teor de C nessas frações conforme Yeomans e Bremner (1988), a partir dos quais foram calculadas as relações AH/AF e (AH + AF)/HU (Benites et al., 2003).

A partir dos teores de AH dos compostos estimou-se, para cada dose, os quantitativos de AH aplicados via composto, estimando-se também os quantitativos de grupos funcionais alquílicos adicionados ao solo.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e correlação linear simples (Correlação de Pearson), utilizando-se o programa SAEG (Sistema de Análise Estatísticas e Genéticas), da Universidade Federal de Viçosa (FUNARBE, 1993).

3. Resultados e Discussão

Quantitativos de grupos funcionais alquílicos

Observa-se que a natureza do material compostado e o enriquecimento mineral de compostos orgânicos influenciaram quantitativa e qualitativamente a formação de SH (Tabela 3). Todos os compostos apresentaram teores de AH superiores aos de AF, sendo que o composto FC foi o que possibilitou a formação de maiores quantitativos de AF e o composto M-G o que apresentou maior quantitativo de AH. Os compostos que possibilitaram a formação de quantidades mais elevadas de substâncias húmicas (AH + AF) foram em ordem decrescente: M+G > TF > CS > SM > SA.

Os compostos CS, SA, SM, TF e M-G apresentaram AH com 63, 56, 57, 56 e 73 % de grupos funcionais alquílicos, respectivamente, sendo que no composto M-G estes grupos funcionais foram 237, 370, 301 e 96 % superiores ao dos composto CS, SA, SM, e TF, respectivamente.

Tabela 3. Estimativa dos quantitativos de frações ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF), soma destas frações (AH + AF) e de grupos alquil do AH de diferentes compostos orgânicos nas doses de 13, 26, 52 e 104 Mg ha⁻¹

Tratamentos		Composts			
		AH	AF	AH + AF	Grupos alquil (AH)
Doses		kg			
13 Mg	CS	127	88	216	81
	SA	103	42	144	58
	SM	120	64	183	68
	TF	246	230	476	139
	M-G	373	159	532	273
26 Mg	CS	255	177	432	163
	SA	205	83	289	116
	SM	239	127	367	136
	TF	491	460	952	278
	M-G	746	317	1063	546
52 Mg	CS	510	354	863	325
	SA	411	166	577	232
	SM	478	255	733	433
	TF	983	920	1903	557
	M-G	1492	634	2127	1091
104 Mg	CS	1019	707	1726	650
	SA	822	333	1154	464
	SM	957	510	1466	545
	TF	1966	1841	3806	1114
	M-G	2985	1269	4254	2183

Frações húmicas do solo

Os teores de C da fração HU foram superiores aos de AH e AF em todos os tratamentos e apresentaram tendência de elevação com o aumento da dose do composto (Figuras 2). Como os compostos orgânicos não apresentam humina em sua constituição, uma vez que esta, por conceito, está adsorvida na matriz mineral do solo (Stevenson, 1994), é possível que a incorporação de componentes orgânicos à fração

humina seja regida pelas características qualitativas dos AH presentes nos compostos orgânicos (Figura 1), mais especificamente pelo conteúdo de grupos alquílicos, dada a sua semelhança com a fração humina do solo verificada em diversos trabalhos (Hatcher et al., 1980; Preston e Ripmeester, 1982; Stuermer et al., 1978). Provavelmente, essa característica dos compostos contribuiu para elevação do teor de humina do solo com o aumento da dose do composto, cujo teor de AH do composto apresentou-se mais correlacionado com o teor de humina ($r= 0,84^{**}$) do que propriamente com o teor de AH do solo ($r= 0,45^{**}$).

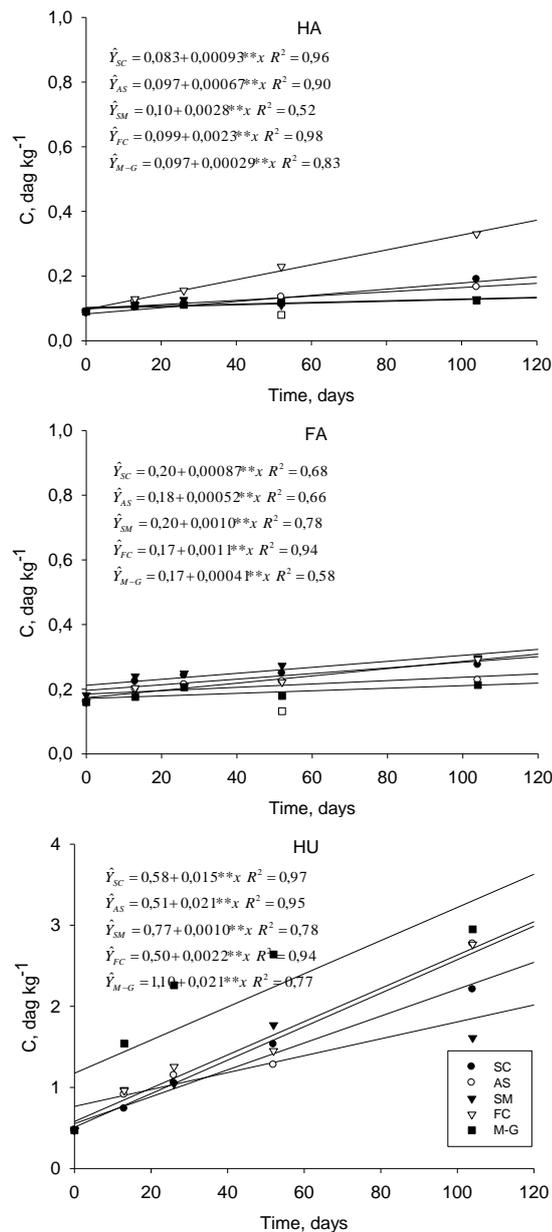


Figura 2. Teores de carbono de ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e humina (HU) de solo submetido a aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos. CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, cujo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

O teor de humina do tratamento M-G apresentou maior crescimento, o qual foi atribuído aos grupos alquílicos dos AH do composto correspondente, cujo quantitativo que foi, em média, 251 % superior aos demais compostos (Tabela 3). O enriquecimento mineral dos compostos SA e SM favoreceu a mineralização dos precursores dos grupos alquílicos (Figura 1), denotado pela redução da sua abundância relativa comparativamente ao CS (Baldock e Preston, 1995; Gressel et al., 1996; Dai et al., 2001). Neste último, provavelmente ocorreu decomposição preferencial de outras frações como os carboidratos, e preservação seletiva dos precursores dos grupos alquil, o que refletiu nos teores de humina do solo.

Verificou-se correlação significativa entre a estimativa dos grupos alquil dos AH e o teor de humina no solo ($r= 0,82^{**}$), bem como dentro das doses de 13 t ($r= 0,91^{**}$), 26 t ($r= 0,97^{**}$), 52 t ($r= 0,88^{**}$) e 104 t ($r= 0,59^{**}$). Estes resultados corroboram com as proposições de diversos pesquisadores como Odén (1919), Khan (1945) e Kononova (1966) que, desde o início do século XX, consideraram a humina como “complexo argila-ácido húmico”.

Quanto aos teores de AH e AF do solo, estes apresentaram comportamento semelhante em todos os tratamentos, no que diz respeito à predominância dos AF em relação aos AH ($AH/AF < 1$) (Tabela 4). O tratamento TF, a partir da dose de 52 t, esta relação foi superiores aos demais tratamentos, indicando que este apresenta quantidades relativas de AH e AF mais equilibradas. Embora todos os compostos apresentem teores de AH superior ao do AF (Tabela 2), verificou-se predomínio de AF após aplicação dos compostos ao solo, tal como observado por Canellas et al. (2001). Essa predominância, segundo Mendonça e Rowell (1994) pode ser atribuída à limitação da reação de condensação, sendo que a textura do solo e a presença de oxidróxidos também podem interferir sobre as quantidades de AF e AH, verificando-se predominância de AF nos solos mais argilosos (Mendonça e Rowell, 1996) e distróficos (Cunha et al., 2005).

A rápida inversão da relação AH/AF no presente caso, quando da aplicação dos compostos orgânicos ao solo, pode indicar que esse se trata de um fenômeno puramente químico, em que as AH têm seus teores diminuídos no solo pelo fato de estarem interagindo com as argilas e formando complexos muito estáveis (Sposito, 1989). Essa adsorção ocorre por meio dos grupamentos hidrofóbicos dos AH, mais propriamente os grupamentos metilenos derivados da cutina e suberina (Mahieu et al., 1999; Nierop et al., 1999), podendo também ser evidenciada quando a ionização dos

grupos funcionais ácidos das moléculas orgânicas é reprimida, no caso, quando os valores de pH encontram-se no PCZ (Sposito, 1989). Desta forma, os AH passam a constituir a fração humina, ocorrendo aumento relativo dos teores de AF, e diminuindo, portanto, a relação AH/AF.

Tabela 4. Relação entre os teores de carbono na forma de frações de ácidos húmicos (AH), fração ácidos fúlvicos (AF), AH +AF e humina (HU) em solo tratado com doses crescentes de diferentes compostos orgânicos

Tratamentos	AH/AF				(AH +AF)/HU			
	Doses (Mg)				Doses (Mg)			
	13	26	52	104	13	26	52	104
CS	0,44 ^b	0,35 ^{ab}	0,37 ^b	0,46 ^b	0,44 ^a	0,45 ^b	0,47 ^c	0,68 ^b
SA	0,60 ^a	0,32 ^b	0,36 ^b	0,40 ^{bc}	0,35 ^a	0,51 ^b	0,61 ^b	0,73 ^b
SM	0,44 ^b	0,38 ^a	0,38 ^b	0,43 ^{bc}	0,37 ^a	0,49 ^b	0,39 ^c	0,44 ^c
TF	0,65 ^a	0,36 ^{ab}	0,46 ^a	0,62 ^a	0,35 ^a	0,73 ^a	1,04 ^a	1,14 ^a
M-G	0,57 ^{ab}	0,32 ^b	0,30 ^c	0,34 ^c	0,18 ^b	0,54 ^b	0,65 ^b	0,58 ^{bc}

Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste Tukey a 5 %; CS: composto simples; SA: CS enriquecido com NPK, sendo N: sulfato de amônio; SM: CS enriquecido com pó de rocha serpentinito + micaxisto; TF: torta de filtro + bagaço de cana; M-G: farelo de mamona + bagaço de cana.

A relação (AH +AF)/HU apresentou valores inferiores a 1 nos tratamentos CS, SA, SM e M-G, indicando que há maior proporção de AH adsorvido na fração mineral do solo que passou a constituir a fração humina, sendo tal adsorção mais intensa na dose de 13 t no tratamento M-G. Apenas tratamento TF, a partir da dose de 52 t, apresentou relação (AH +AF)/HU maior do que 1, diferenciando-se dos demais tratamentos. Isso sinaliza que a fração orgânica do solo tratado com TF constitui-se por teores mais elevados das frações AH + AF do que da fração HU, ou seja, esse composto possui quantitativos de AH e AF com características tais que possibilitaram uma menor interação destas com a fração mineral do solo.

4. Conclusion

- Verificou-se predomínio de AF em relação aos AH no solo após aplicação de doses crescentes de diferentes compostos orgânicos, embora estes compostos apresentassem teores de AH superiores ao do AF;
- A incorporação de componentes orgânicos à fração humina foi regida pelo conteúdo do grupo alquil da fração AH presentes nos compostos orgânicos;

- O teor de humina do solo tratado com o composto M-G apresentou maiores valores, o qual foi atribuído aos grupos alquílicos dos HA, cujo conteúdo foi em média 251 % superior ao dos demais compostos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e da FAPEAL o suporte financeiro para realização desta pesquisa.

6. Referências

- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica, p. 09-23. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica: ecossistemas tropicais e subtropicais**, 1999, 491 p.
- BALDOCK, J. A.; PRESTON, C. M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. In: MCFEE, W. W., KELLY, J. M. (Eds.), **Carbon Forms and Functions in Forest Soils**. SSSA, Madison, WI, pp. 89-117, 1995.
- 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, EMBRAPA Solos, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 7p. 2003.
- CANELLAS, L. P., SANTOS, G., MORAES, A. A., RUMJANEK, V. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1538, 2001.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais; 5º aproximação**. Lavras, 2002, 359 p.
- CUNHA, T. J. F.; CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RIBEIRO, L. P. Fracionamento da matéria orgânica em solos brasileiros, p. 54-80. In: CANELLAS, L. P., SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre química das substâncias húmicas**, 2005, 309 p.
- DAI, K. H., JONSON, C. E., DRISCOLL, C. T. Organic matter chemistry in clear-cut and unmanaged hardwood forest ecosystems. **Biogeochemistry**, v. 54, n. 1, p. 51-83, 2001.
- FASSSBENDER, H. W. **Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina**. Turrialba: Instituto Interamericano de Ciencias Agrícolas de la OEA, 1975. 398 p.
- FUNARBE. SAEG - **Sistema para análises estatísticas** - versão 5.0. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes. 1993. 80p.
- GRESSEL, N., McGRATH, A. E., McCOLL, J. G., POWERS, R. F. Spectroscopy of aqueous extracts of forest litter. I: Suitability of methods. **Soil Science Society of America Journal**, v. 59, p. 1715-1723, 1996.

- HATCHER, P. G., BREGER, I. A., MACIEL, G. E., SZEVERENYI, N. M. Geochemistry of humin. In: AIKEN, G. R., McKNIGHT, D. M., WERSHAW, R. L., MacCARTHY, P. (Eds). **Humic Substances in Soil, Sediments, and Water**. Wiley, New York, p. 275-302, 1985.
- HATCHER, P. G., VANDERHART, D. L., EARL, W. L. Use of solid-state ^{13}C NMR in structural studies of humic acids and humin from Holocene sediments. **Organic Geochemistry**, v. 2, n. 2, p. 87-92, 1980.
- HAYES, M. H., McCARTHY, P., MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. Structures of humic substances: the emergence of forms, p. 3-31. In: HAYES, M.H., McCARTHY, P., MALCOLM, R. L., SWIFT, R. S. (Eds.). **Humic Substance II: In search of structure: setting the scene**. New York: John Wiley & Sons, 1989. 764 p.
- HAYES, M. H.; MALCOLM, R. L. Consideration of composition and aspects of the structures of humic substances, p. 3-39. In: HAYES, M. H.; MALCOLM, R. L. (eds). **Humic substances and chemical contaminants**. Madison: Soil Science Society of American, 2001, 309 p.
- JERZYKIEWICZ, M., DROZD, J., JEZERSKI, A. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. **Chemosphere**, v. 39, n. 2, p. 253-268, 1999.
- KHAN, D. V. **A method of isolating the insoluble fraction (humin) from podzolic soils**. Dokl. Acad. Nauk Lenina, 1945. 78 p.
- KONONOVA, M. M., NOWAKOWSKI, T. Z., NEWMAN, A. C. D. **Soil organic matter**; its nature, its role in soil formation and in soil fertility, 2. Ed. London: Pergamon Press, 1966. 544 p.
- KHAN, D. V. The fixation of the humic acids by various minerals. **Dokl. Vsesoyuz. Akad. s.-kh Nauk Lenina**, p. 7-8, 1946.
- KHAN, D. V. The absorption of organic matter by soil minerals, **Pochvovedenie**, v. 11, p. 673, 1950.
- KHAN, D. V. The composition of humus substances and their link with the mineral part of the soil, **Pochvovedenie**, v. 1, p. 10, 1959.
- LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., ROIG, A., SÁCHEZ-MONEDERO, M. A., PERES, B. H., 2005. Effect of mineral enrichment on the humic fraction composition during the composting process. In: EUROPEAN GEOSCIENCES UNION, 2005. **Geophysical Research Abstracts...** Viena, Austria, v. 7, 2005. CD-ROM.
- LIMA, C. C., MENDONÇA, E. S., SILVA, I. R., SILVA, L. H. M., SANCHEZ-MONEDERO, M. A., ROIG, A. Solid state NMR ^{13}C of humic and fulvic acids from composts prepared with different materials and minerals enrichment In: Meeting of the International Humic Substances Society, 13, 2006. Karlsruhe, Germany: **Abstract...** Karlsruhe, Germany: IHSS, 2006. CD ROM.
- MAHIEU, N., POWLSON, D. S., RANDALL, E. W. Statistical analysis of published carbon-13 CPMAS NMR spectra of soil organic matter. **Soil Science Society America of Journal**, v. 63, p. 307-319, 1999.
- MELO, W. J., MARQUES, MO. O., SILVA, F. C., BOARETO, A. E. Uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais (CD). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 26, Rio de Janeiro, 1997. **Anais...** Rio de Janeiro: Embrapa, SBCS, 1997. CD ROM.

- MENDONÇA, E. S., ROWELL, D. L. Dinâmica de alumínio e de diferentes frações orgânicas de um Latossolo argiloso sob cerrado e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, n. 3, p. 295-303, 1994.
- MENDONÇA, E. S., ROWELL, D. L. Mineral and organic fractions of two Oxisols and their influence on effective cation-exchange capacity. **Soil Science Society America of Journal**, v. 60, p. 1888-1892, 1996.
- MIKUTTA, R.; KLEBER, M.; TORN, M. S.; JAHN, R. Stabilization of soil organic matter: association with mineral or chemical recalcitrance? **Biochemistry**, v. 77, p. 25-56, 2006.
- NIEROP, K. G. J., BUURMAN, P., LEEUW, J. W. Effect of vegetation on chemical composition of H horizons in insipient podzols as characterized by ¹³CNMR and pyrolysis-GC/MS. **Geoderma**, v. 90, n. 1-2, p. 111-129, 1999.
- ODÉN, S. Die Huminsäuren, **Kolloidchem. Beih.**, v. 11, p. 1, 1919.
- PICCOLO, A., SPACCINI, R., HABERHAUER, G., GERZABEK, M. H., Increased sequestration of organic carbon by hydrophobic protection. **Naturwissenschaften**, v. 86, n. 10, p. 496-499, 1999.
- PRESTON, C. M., RIPMEESTER, J. A. Application of solution and solid-state ¹³C NMR to four organic soils, their humic acids, fulvic acids, humans, and hydrolysis residues. **Canadian Journal of Spectroscopy**, v. 27, n. 4, p. 99-105, 1982.
- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soil**. New York: Oxford University Press, 1989, 277 p.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- STUERMER, D. H., PETERS, K. E., KAPLAN, I. R. Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 42, n. 7, p. 989-997, 1978.
- TORN, M. S.; TRUMBORE, S. E.; CHADWICK, O. A.; VITOUSEK, P. M.; HENDRICKS, D. M. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. **Nature**, v. 389, p. 170-173, 1997.
- WISEMAN, C. L. S.; PÜTTMANN, W. Soil organic carbon and its soptive preervation in central Germany. **Eur. J. Soil Sci.**, v. 56, p. 65-76, 2005.
- 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, 1988.