

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Práticas de manejo e avaliação de extratores em solos da região tropical
úmida**

Roberta Corrêa Nogueirol

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição
de Plantas**

**Piracicaba
2012**

Roberta Corrêa Nogueirol
Engenheiro Agrônomo

Práticas de manejo e avaliação de extratores em solos da região tropical úmida

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. LUÍS REYNALDO FERRACCIÚ ALLEONI

**Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição
de Plantas**

**Piracicaba
2012**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Nogueirol, Roberta Corrêa
Práticas de manejo e avaliação de extratores em solos da região tropical úmida /
Roberta Corrêa Nogueirol. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr
6018 de 2011. -- Piracicaba, 2012.
97 p. : il.

Tese (Doutorado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2012.

1. Biodisponibilidade 2. Extratores químicos 3. Fertilidade do solo 4. Manejo do
solo 5. Matéria orgânica do solo 6. Região tropical úmida I. Título

CDD 631.41
N778p

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

"Eu sei que vou. Insisto na caminhada. O que não dá é pra ficar parado. Se amanhã o que eu sonhei não for bem aquilo, eu tiro um arco-íris da cartola. E refaço. Colo. Pinto e bordo.

Porque a força de dentro é maior. Maior que todo mal que existe no mundo. Maior que todos os ventos contrários. É maior porque é do bem. E nisso, sim, acredito até o fim. O destino da felicidade, me foi traçado no berço"

Caio Fernando Abreu

Aos meus avós maternos Sebastião e Lourdes (in memoriam)

e aos meus avós paternos Manoel e Iracema, pelo incentivo

e eterno exemplo de vida,

OFEREÇO

Aos meus amados pais, Roberto e Márcia, e ao meu querido irmão, Renato,

que são exemplos de honestidade e dedicação à família, que me ensinaram,

principalmente, a importância da construção e coerência de meus próprios

valores. Pelo amor, compreensão e confiança em mim depositados,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre guiando meus caminhos e por ser paciente com minhas falhas, dando-me força e oferecendo-me sempre a oportunidade de recomeçar;

A toda minha família pela compreensão, amor e apoio incondicional na busca de meus sonhos;

Ao Prof. Dr. Luís Reynaldo Ferracciú Alleoni pela orientação, amizade e paciência em transmitir conhecimentos desde a minha graduação;

Ao Prof. Dr. Francisco Antonio Monteiro pelo auxílio nas análises estatísticas e nas análises de tecidos vegetais, pela amizade, ensinamentos e exemplo de profissionalismo durante toda minha jornada na ESALQ, o meu carinho, admiração e gratidão;

Aos Profs. Dr. Wanderley José de Melo e Eduardo Fávero Caires e à pesquisadora Dra. Edna Ivani Bertoncini pela amizade, confiança e colaboração nos trabalhos realizados, permitindo a utilização dos experimentos de longa duração;

À EMBRAPA Instrumentação Agrícola, na pessoa de Wilson Tadeu Lopes da Silva, pela amizade e parceria de trabalho;

Ao Doutorando Maurício Andrade (UNESP - Jaboticabal) pela amizade e auxílio nas coletas das amostras de solo e de planta e ao Doutorando Rafael Vasconcelos pela ajuda nas análises multivariadas;

A CAPES pelo período de bolsa concedida e à FAPESP pela concessão da bolsa de estudo nos demais anos de curso e pela oportunidade de participar de eventos científicos nacionais e internacionais;

À coordenação do Programa de Pós-Graduação, pela confiança e oportunidade oferecida;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pelos conhecimentos compartilhados, paciência e bons momentos vividos;

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo da ESALQ, em especial, Luiz Antônio Silva Junior, pelo auxílio nas análises laboratoriais, pela amizade e convivência nesses dez anos de pesquisa em Ciência do Solo e às funcionárias do laboratório de Nutrição Mineral de Plantas, pelo carinho e apoio incondicional durante toda minha caminhada na ESALQ. Ao Prof. Quirino A. C. Carmello por todo apoio e amizade;

Aos estagiários do Departamento de Ciência do Solo, em especial, Camila Felli, Pedro Sorbo Fredericci, Camila Vieira, Andrey Souza, Mayra Penasso e Marina Bortoletto, pela convivência agradável, amizade e pela ajuda na condução das análises em laboratório;

Aos colegas de ESALQ Anderson Braz, André Mazzetto, Joice Bonfim, Sueli Rodrigues, Osvaldo Guedes, Sâmala Glícia, Raul Toma, Ingrid Horák, Fabrício Terra, Neilo Bergamin, Gustavo Arruda, Osmar Bazaglia, Rodney Rizzo, Benedito Correia, Leônidas Melo, Diego do Vale, Leticia Faria, Cintia Lopes, Thalita Abbruzzini, Sérgio Damaso, Simone Vicente, Carolina Brandani, Mariana Durigan, Akenya Alkimim, Mariana Delgado, Clévea Rossano, Raphael Beirigo, Fabiano de Bona, Fabiana Schmidt, Adriana Guirado, Cristiane Silveira, Márcio Megda, Michele Megda, Tiago Garcez, Elisângela Dupas, Carla Bastos, Beatriz Nastaro, Eloise Viana, Evandro Barbosa, Alexys Boim, Adriene Woods, Sérgio Sartori, Mariana Monteiro e Leandro Araújo, pelos bons momentos e conhecimentos compartilhados, a minha saudade;

Ao Edson Vetore pelo carinho, apoio, incentivo e paciência nessa etapa de minha vida;

À amiga de ontem, hoje e sempre Martha Monteiro Chaddad pela cumplicidade e amizade incondicional, o meu carinho, admiração e gratidão;

À minha companheira de sala, confidente e amiga Sabrina Novaes dos Santos pelos maravilhosos momentos compartilhados;

À amiga de todas as horas Josiane Lopes pelo carinho, amizade e paciência;

Ao meu professor de inglês Antonio Bianchi pela amizade e paciência em transmitir conhecimentos;

O maior perigo que se coloca para o agradecimento seletivo não é decidir quem incluir, mas decidir quem não mencionar. Aos amigos e pessoas que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização desse trabalho, gostaria de expressar minha profunda gratidão.

SUMÁRIO

RESUMO.....	11
ABSTRACT	13
INTRODUÇÃO.....	15
Referências	17
2 EXTRATORES PARA Ca, Mg e K e TEORES DE AI NOS SOLOS SUBTROPICAIS SOB SEMEADURA DIRETA, APÓS A APLICAÇÃO SUPERFICIAL DE CALCÁRIO E GESSO	19
Resumo	19
Abstract.....	19
2.1 Introdução	20
2.2 Material e métodos.....	21
2.3 Resultados e discussão	23
2.3.1 Acidez do solo e teor de carbono orgânico	23
2.3.2 Teores de Ca, Mg e K no solo.....	27
2.3.2.1 Experimento com aplicação e reaplicação de calcário	27
2.3.2.2 Experimento com aplicação e reaplicação de gesso	29
2.3.3 Concentração de Ca, Mg e K nas folhas de soja.....	31
2.4 Conclusões	33
Referências	33
3 EXTRATORES PARA Cu, Fe, Mn E Zn EM SOLO TROPICAL TRATADO COM LODO DE ESGOTO POR TREZE ANOS CONSECUTIVOS	39
Resumo	39
Abstract.....	39
3.1 Introdução	40
3.2 Material e métodos.....	41
3.3 Resultados e discussão	42
3.3.1 Concentração dos elementos na planta	42
3.3.2 Acidez do solo e carbono orgânico	45
3.3.3 Cobre	46
3.3.4 Ferro.....	50
3.3.5 Manganês.....	51

3.3.6 Zinco	52
3.4 Conclusões	53
Referências	54
4 TEORES TOTAIS E PSEUDOTOTAIS (SEMI-TOTAIS) DE Cu, Fe, Mn E Zn EM SOLOS TROPICAIS TRATADOS COM LODO E COMPOSTO DE LODO.....	59
Resumo.....	59
Abstract	59
4.1 Introdução.....	60
4.2 Material e métodos.....	61
4.3 Resultados e discussão.....	63
4.3.1 Recuperação dos materiais certificados	63
4.3.2 Experimento com aplicação de doses de lodo de esgoto por treze anos.....	66
4.3.3 Experimento com aplicação de doses de lodo e composto de lodo.....	71
4.4 Conclusões	75
Referências	75
5 PRÁTICAS DE MANEJO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS TROPICAIS.....	79
Resumo.....	79
Abstract	79
5.1 Introdução.....	80
5.2 Material e métodos.....	81
5.2.1 Coleta das amostras e descrição dos experimentos	81
5.2.2 Fracionamento químico e físico da MO.....	84
5.2.3 Análises espectroscópicas.....	85
5.2.3.1 Análises de solo	85
5.2.3.2 Análises de AH	85
5.2.3.3 Análises estatísticas	86
5.3 Resultados e discussão.....	95
5.4 Conclusões	95
Referências	95

RESUMO

Práticas de manejo e avaliação de extratores em solos da região tropical úmida

A área cultivada sob sistemas conservacionistas aumentou no Brasil nos últimos anos. Paralelamente, ocorreu incremento na demanda de conhecimento a respeito da variabilidade dos índices de fertilidade do solo utilizados nas recomendações de adubação e calagem. Esse assunto vem preocupando técnicos e pesquisadores envolvidos nas redes regionais de laboratórios de análises de solo e comissões de fertilidade do solo encarregadas da elaboração das recomendações de adubação. O acúmulo de matéria orgânica (MO) no solo pode afetar a eficiência dos extratores químicos por causar alterações físico-químicas, como reações de troca iônica, reações com minerais do solo, liberação de ânions orgânicos, complexação de cátions metálicos, reações de oxirredução, entre outros. Objetivou-se com essa tese: (i) determinar os teores disponíveis de Ca, Mg e K e a relação Ca:Mg:K no solo, bem como correlação entre extratores e determinação das concentrações desses elementos na planta de soja em solos sob semeadura direta (SSD) que recebeu doses de calcário e de gesso; (ii) avaliar extratores para Cu, Fe, Mn e Zn em solo tratado com lodo de esgoto por treze anos e cultivado com milho; (iii) comparar métodos de abertura de amostra de solo para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solo tratado com lodo de esgoto por treze anos e em solo tratado uma única vez com lodo de esgoto e composto de lodo; (iv) avaliar a qualidade e grau de humificação da matéria orgânica em solos com aporte de material orgânico sob manejos distintos. Partiu-se das hipóteses: (i) o maior teor de MO do solo oriundo do sistema conservacionista e as doses de calcário e gesso promoverão superestimativa da concentração dos nutrientes extraídos pela resina; (ii) a maior quantidade de compostos orgânicos oriundos da aplicação de lodo de esgoto por longo período de tempo diminuirá o poder de extração das soluções complexantes; (iii) o maior teor de matéria orgânica do solo dificultará a abertura da amostra, sendo mais eficiente a mistura de HNO₃ e HCl; e (iv) as áreas de plantio direto serão separadas das áreas tratadas com lodo de esgoto pelos compostos orgânicos e o grau de humificação da MO será mais elevado nas áreas de SSD. Houve correlação significativa entre os extratores para Ca, Mg e K, mas não entre teores no solo e a concentração na planta, e não houve efeito da aplicação de calcário e gesso nas concentrações desses elementos na soja. No experimento de solo tratado por treze anos com lodo de esgoto foi observada correlação significativa entre os teores no solo e o acumulado na planta somente para Mn e Zn. As soluções ácidas extraíram maiores quantidades dos micronutrientes. No geral, os teores extraídos pela água régia aproximaram-se dos teores totais no solo, sendo observado efeito da aplicação de resíduo somente para Cu e Zn no experimento de longa duração. O fracionamento físico da MO foi mais eficiente para distinguir os manejos a que os solos foram submetidos. As áreas apresentaram similaridade em relação aos compostos orgânicos predominantes determinados por ressonância magnética nuclear.

Palavras-chave: Sistemas conservacionistas; Teores biodisponíveis; Teores semi(totais); Qualidade da matéria orgânica

ABSTRACT

Management practices and evaluation of extractants in soils of the humid tropical region

An increase in the amount of Brazilian agricultural areas managed under no-till farming systems has been observed in recent years. In the same period has seen increasing demand for information on the variability in the soil fertility indices on which liming and fertilization recommendations are based. This variation is of concern to technicians and researchers working in regional networks of soil analysis laboratories, and to the agencies responsible for establishing recommendations for fertilizing soils. The accumulation of organic matter (OM) in soils may affect the efficiency of chemical extractants by causing physical and chemical alterations to soils, including ion-exchange reactions, reactions with soil minerals, liberation of organic anions, complexation of metallic cations, and oxi-redox reactions. This thesis aimed: (i) to determine the bioavailable concentrations of Ca, Mg, and K and the Ca:Mg:K relationship in soils, as well as the relationship between extractants and element concentrations in soybean plants grown in a no-till system amended with lime and gypsum; (ii) to evaluate the efficiency of extractants for Cu, Fe, Mn, and Zn in soils amended with sewage sludge over 13 years and cultivation with maize; (iii) to compare methods of digesting soil samples to quantify Cu, Fe, Mn, and Zn in soils amended with sewage sludge over 13 years and in soils amended with sewage sludge and composted sludge on a single application; and (iv) to assess the quality and degree of humification of OM in soils amended with OM under different management practices. Among the hypotheses tested were: (i) that higher OM concentrations in no-till system soils and amendment with lime and gypsum would lead to an overestimate in the nutrient concentrations extracted by resin; (ii) that the large amounts of organic compounds contributed by amendment with sewage sludge over a long time period would diminish the extraction strength of complexing solutions; (iii) that higher concentrations of soil OM would hamper digestion of the soil samples, making a mixture of HNO₃ and HCl the most efficient; and (iv) that no-till areas would be distinguishable from areas amended with sewage sludge by organic compounds, with the degree of humification of OM higher in no-till areas. There was a significant correlation between extractants for Ca, Mg, and K, but no correlation between elemental concentrations in soils and concentrations in soybean plants; amendment with lime and gypsum had no effect on the concentrations of these elements in soybean. In the experiment involving soil amended for 13 years with sewage sludge there was only a significant correlation between Mn and Zn concentrations in soils and those in plants. Acidic solutions extracted larger quantities of micronutrients. In general, concentrations extracted by aqua regia were close to total soil concentrations, and an effect of amendment with sludge was only observed for Cu and Zn in the long-term experiment. The physical fractionation of OM was the most efficient method for correlating with the management systems. The predominant organic compounds as determined by nuclear magnetic resonance were similar across the study areas.

Key words: No-till farming systems; Biologically available concentrations; Semi(total) concentrations; Quality of organic matter

1 INTRODUÇÃO

A área cultivada sob sistemas conservacionistas aumentou no Brasil nos últimos anos. Paralelamente, ocorreu um incremento na demanda de conhecimento a respeito da variabilidade dos índices de fertilidade do solo utilizados nas recomendações de adubação e calagem. Esse assunto vem preocupando técnicos e pesquisadores envolvidos nas redes regionais de laboratórios de análises de solo e comissões de fertilidade do solo encarregadas da elaboração das recomendações de adubação.

Via de regra, sistemas conservacionistas de manejo melhoram a qualidade de solos tropicais e subtropicais. O plantio direto proporciona aumento nos estoques de matéria orgânica e na estabilidade de agregados, sendo a magnitude deste efeito dependente do tipo de solo e das condições climáticas. O plantio direto estabelecido no Estado do Paraná a partir da década de 1970 garantiu a sustentabilidade da agricultura em áreas ameaçadas pela erosão e pelas perdas de nutrientes e permitiu, ainda, a abertura de novas áreas, principalmente as que se encontravam sob campo nativo. Em 2005, a área cultivada sob plantio direto no mundo era de, aproximadamente, 97,8 milhões de hectares. Os Estados Unidos da América detinham a maior área cultivada nesse sistema, com 25,3 milhões de hectares (DERPSCH, 2005). No Brasil, a partir da década de 1990, houve expansão de forma exponencial da área cultivada sob plantio direto, a qual ocupa, atualmente, 25,5 milhões de hectares (FEBRAPDP, 2011).

Além do sistema plantio direto em áreas produtoras de grãos, ocorreram profundas mudanças no sistema de produção da cana-de-açúcar nos últimos anos, passando da colheita manual com uso da despalha a fogo (cana queimada) à colheita mecanizada (cana sem queima), atendendo aos aspectos da legislação ambiental, que condena a queima de cana-de-açúcar, e aos aspectos econômicos, diante do menor custo de colheita mecanizada, cerca de 30 a 40% inferior à colheita manual. Nas áreas sob sistema de cana sem queima, o solo contém maior teor de água, de matéria orgânica e de alguns nutrientes quando comparado ao solo cultivado sob sistema de cana queimada.

Uma prática agrícola que ocasiona grande aporte de MO ao sistema é a utilização de lodo de esgoto, que vem crescendo a cada ano, a fim de atender à necessidade de reciclagem. A aplicação de lodo de esgoto em solos agrícolas melhora atributos químicos e físicos do solo, tais como o teor de matéria orgânica e a capacidade de retenção de água. O lodo de esgoto tem potencial fertilizante e condicionador de solo para promover o crescimento de plantas e representa uma possibilidade de associar ganhos para o produtor, por meio do aumento da produtividade das culturas e redução do uso de fertilizantes minerais. Há também

ganhos para os geradores de lodo, pela efetivação de métodos adequados e econômicos de disposição final desse resíduo. A análise química é essencial para uma adequada correção e fertilização do solo, sendo ferramenta fundamental para o manejo de sua fertilidade. Por meio de extratores químicos procura-se determinar o grau de suficiência ou deficiência dos nutrientes no solo, além de quantificar condições adversas, tais como acúmulo de metais tóxicos. A fitodisponibilidade de elementos pode ser avaliada com uso de extrator apropriado, sendo que a quantidade extraída é correlacionada com o acúmulo ou a concentração do elemento nas plantas. Basicamente, existem três tipos de extratores: ácidos, quelantes e salinos. Ainda existem alguns extratores que são combinados, tendo em sua composição dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores.

Quando o objetivo da análise dos nutrientes do solo é a estimativa da disponibilidade para as plantas em curto prazo, têm-se utilizado extratores com ação físico-química sobre as formas com menor energia que, em última análise, são as responsáveis pela capacidade de suprimento às plantas. No entanto, a eficiência dos extratores em prever o estado da disponibilidade depende da sua seletividade sobre as formas inorgânicas ou orgânicas que predominam no grupo de solos avaliados (FIXEN; GROVE, 1990). Em solos carentes no elemento, formas de menor labilidade podem atuar no seu tamponamento, o que não se verifica em solos com disponibilidade de média a alta. Por isso, há preocupação de entender o modo de ação dos extratores para avaliar sua capacidade de acesso à formas menos disponíveis quando do uso em solos de baixa disponibilidade de nutrientes. O acúmulo de MO no solo pode afetar a eficiência dos extratores químicos por causar alterações físico-químicas, como reações de troca iônica, reações com minerais do solo, maior liberação de ânions orgânicos, complexação de cátions metálicos, reações de oxirredução, entre outros.

Objetivou-se nessa tese:

(i) determinar os teores de Ca, Mg e K e a relação Ca:Mg:K no solo, bem como correlação entre extratores e determinação das concentrações desses elementos na planta de soja em solos sob semeadura direta com aplicação e reaplicação de doses de calcário e de gesso;

(ii) avaliar a eficiência de extratores para Cu, Fe, Mn e Zn em solo tratado com lodo de esgoto por treze anos e cultivado com milho;

(iii) comparar métodos de abertura de amostra de solo para determinação de Cu, Fe, Mn e Zn em solos tratados com lodo de esgoto por treze anos e em solo tratado uma única vez com lodo de esgoto e composto de lodo;

(iv) avaliar a qualidade e grau de humificação da matéria orgânica em solos com aporte de material orgânico sob manejos distintos.

As hipóteses testadas foram:

- (i) o maior teor de matéria orgânica do solo oriundo do sistema conservacionista e as doses de calcário e gesso superestimarão a concentração dos nutrientes extraídos pela resina;
- (ii) a maior quantidade de compostos orgânicos oriundos da aplicação de lodo de esgoto por longo período de tempo diminuirá o poder de extração das soluções complexantes;
- (iii) o maior teor de matéria orgânica do solo dificultará a abertura da amostra, sendo mais eficiente a mistura de HNO₃ e HCl na extração dos metais por digerir a parte orgânica; e
- (iv) as áreas de SSD serão separadas das áreas tratadas com lodo de esgoto pelos compostos orgânicos e o grau de humificação da matéria orgânica será mais elevado nas áreas de SSD.

Referências

DERPSCH, R. The extent of conservation agriculture adoption worldwide: Implications and impact. In: WORLD CONGRESS ON CONSERVATION AGRICULTURE, 3., 2005. Nairobi, Kenya. **Proceedings...** Nairobi, Kenya, 2005.

FEDERAÇÃO BRASILEIRA DE PLANTIO DIRETO NA PALHA – Febrapdp. Brasil- Evolução da Área Cultivada em Plantio Direto. Disponível em: http://www.febrapdp.org.br/download/AREA_PD_MUNDO.pdf. Acesso em: 17 out.2011.

FIXEN, P.E.; GROVE, J.H. **Testing soils for phosphorus**. In: WESTERMAN, R.L.(Ed.) Soil testing and plant analysis, 3rd.ed. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p.141-180.

2 EXTRATORES PARA Ca, Mg E K E TEORES DE Al EM SOLOS SUBTROPICAIS SOB SEMEADURA DIRETA, APÓS APLICAÇÃO SUPERFICIAL DE CALCÁRIO E GESSO

Resumo

Em solos de regiões tropicais e subtropicais, o sistema de semeadura direta (SSD) associado à rotação de culturas é uma das estratégias mais eficientes para melhorar a sustentabilidade da agricultura e minimizar perdas de solo e de nutrientes por erosão. Objetivou-se com esse estudo comparar procedimentos de extração para Ca, Mg e K trocáveis em solos sob longa duração em semeadura direta, após longo período da aplicação superficial de calcário e gesso. Foram coletadas amostras de solos de dois experimentos de longa duração sob SSD no estado do Paraná (PR), com aplicação e reaplicação de calcário e gesso. Nos dois experimentos, amostras compostas de solo foram coletadas na profundidade de 0-0,1 e 0,1-0,2 m. Os teores de Ca e Mg trocáveis foram extraídos com as soluções de KCl 1 mol L⁻¹ e de NH₄Cl 1 mol L⁻¹, e também pela resina trocadora catiônica. Os teores de K trocável foram extraídos com as soluções de Mehlich-I, de NH₄Cl 1 mol L⁻¹, e pela resina trocadora catiônica. Amostras de folhas-diagnósticas da soja cultivada em 2009-2010 foram coletadas nos dois experimentos para determinação das concentrações de Ca, Mg e K. O extrator NH₄Cl extraiu maiores teores de Ca e Mg trocáveis, enquanto o extrator Mehlich-I extraiu maiores teores de K trocável no solo. O elevado teor de carbono oriundo do sistema sob semeadura direta não teve influência no modo de ação dos extratores de Ca, Mg e K do solo.

Palavras-chave: Acidez do solo; Calcário dolomítico; Fosfogesso; Cátions trocáveis; Disponibilidade; Sistema conservacionista

Abstract

In soils of tropical and subtropical regions, no-till farming systems (NTS) associated with crop rotation are one of the most efficient strategies for improving agricultural sustainability and for minimizing soil and nutrients losses via erosion. The aim of this study was to compare procedures for extracting available contents of exchangeable Ca, Mg, and K in soils managed for many years under a NTS, after a long period of superficial application of lime and gypsum. Soil samples were collected from two long-term experiments under NTS in Brazil's Paraná state, under which soils received one or two amendments of lime and gypsum, respectively. In both experiments composite soil samples were collected at depths of 0-0.1 m and 0.1-0.2 m. Concentrations of Ca and Mg were extracted with 1 M KCl and 1 M NH₄Cl solutions and with cationic exchange resin. Concentrations of exchangeable K were extracted with Mehlich-I and 1 M NH₄Cl solutions and with cationic exchange resin. Sample diagnostic leaves of soybean cultivated in the soils in 2009-2010 were collected for both experiments to determine concentrations of Ca, Mg, and K. NH₄Cl extracted the greatest amounts of exchangeable Ca and Mg in soils, while Mehlich-I extracted the greatest amounts of exchangeable K. Carbon contents of soils under NTS did not affect the action of extractants of soil Ca, Mg, and K.

Keywords: Soil acidity; Dolomitic lime; Phosphogypsum; Exchangeable cations; Availability; Conservation tillage

2.1 Introdução

Em solos de regiões tropicais e subtropicais, o sistema de semeadura direta (SSD) associado à rotação de culturas é uma das estratégias mais eficientes para melhorar a sustentabilidade da agricultura e minimizar perdas de solo e de nutrientes por erosão. Além disso, há economia nas operações de preparo do solo e incorporação de corretivos (CAIRES et al., 2003).

A adoção do sistema de semeadura direta no Brasil tem sido notável, especialmente nos últimos anos. No ano agrícola de 2008-2009, mais de 60% da produção brasileira de grãos foi oriunda de áreas sob sistema conservacionista. Em muitas áreas de solos ácidos no mundo são encontrados baixos teores de cátions básicos trocáveis, principalmente cálcio (Ca), e teores tóxicos de alumínio (Al). A deficiência de Ca, Mg e potássio (K) e a toxicidade por Al afetam o crescimento das raízes e a absorção de água e nutrientes pelas plantas, ocasionando redução da produtividade das culturas (COLEMAN; THOMAS, 1967). A aplicação de calcário neutraliza os efeitos nocivos da acidez do solo nas plantas e melhora a produtividade das culturas (NORTON; CHANG, 1998; EDMEADES; RIDLEY, 2003). Em geral, a calagem não produz efeitos no subsolo, que depende da lixiviação de sais solúveis no perfil (ALLEONI; CAMBRI; CAIRES, 2005). Calagem profunda por meio de incorporação pode resolver esse problema, mas não é amplamente utilizado em manejo do solo sob SSD. Por outro lado, o gesso tem sido usado para reduzir a toxicidade de Al e aumentar os teores de Ca em subsuperfície. Considerando o aumento de produção e a intensa expansão agrícola em áreas de solos ácidos, há necessidade de crescente aumento na utilização de corretivos de acidez do solo (TILMAN et al. 2001).

A MO é de fundamental importância na melhoria de atributos físicos, químicos e biológicos do solo, que refletem em melhoria da fertilidade, principalmente, em solos tropicais altamente intemperizados. A MO dissolvida é componente-chave nos ciclos biogeoquímicos, pois atua no processo de formação do solo, intemperismo de minerais e transporte de poluentes (JONES, 1998; KALBITZ et al., 2000). Elevados teores de ânions orgânicos na solução do solo podem desempenhar importante papel na complexação de elementos solúveis em solos ácidos (ISMAIL; BLEVINS; FRYE, 1994).

Vários extratores têm sido utilizados em laboratórios de análise de solo para estimar a disponibilidade de nutrientes para plantas (McBRIDE et al., 2003). A resina trocadora de ânions tem sido eficiente na avaliação da disponibilidade de fósforo no solo, mas os teores de Ca e Mg trocáveis têm sido superestimados pela resina trocadora de cátions em solos que receberam aplicação recente de calcário na superfície em sistema de semeadura direta

(SORATTO; CRUSCIOL, 2008). Porém, pouco se conhece a respeito da eficiência da resina de troca catiônica na avaliação dos teores de Ca e Mg trocáveis no solo, após longo período da calagem superficial em SSD. O acúmulo de MO no solo sob SSD pode afetar a eficiência dos extratores químicos por causar alterações físico-químicas, como reações de troca iônica, reações com minerais do solo, maior liberação de ânions orgânicos, complexação de cátions metálicos, reações de oxi-redução, entre outros.

Objetivou-se com esse estudo comparar procedimentos de extração para Ca, Mg e K trocáveis em solos sob longa duração em semeadura direta, após longo período da aplicação superficial de calcário e gesso.

2.2 Material e métodos

Foram coletadas amostras de solos de dois experimentos de longa duração sob SSD no estado do Paraná (PR), Brasil. O experimento sob sistema de semeadura direta com aplicação e reaplicação de calcário foi instalado em um Latossolo Vermelho distrófico textura média, no município de Ponta Grossa (25°14'09"S, 50°00'17"W). Os tratamentos, aplicados em parcelas de 50,4 m², foram dispostos em blocos completos ao acaso com três repetições e constaram da aplicação de três doses de calcário dolomítico, com 84% de poder relativo de neutralização total (PRNT): 2, 4 e 6 t ha⁻¹, calculadas visando elevar a saturação por bases da camada de 0-0,2 m de solo a 50, 70 e 90%, respectivamente, além do tratamento controle sem calcário. O calcário foi aplicado em julho de 1993, a lanço na superfície do solo. No momento desta aplicação, a área experimental estava há 15 anos sob SSD. Entre novembro de 1993 e maio de 2000, foram utilizados na rotação de culturas: soja (1993-1994), ervilhaca + aveia preta (inverno-1994), milho (1994-1995), soja (1995-1996), trigo (inverno-1996), soja (1996-1997), triticale (inverno-1997), soja (1997-1998), aveia preta (inverno-1998), soja (1998-1999), aveia preta (inverno-1999) e soja (1999-2000). Em junho de 2000, foi reaplicado calcário superficialmente com intuito de aumentar a disponibilidade de Ca e Mg e reduzir os teores de Al no solo. Para tanto, as parcelas com as doses de calcário foram divididas em duas subparcelas, sem e com a reaplicação de 3 t ha⁻¹ de calcário dolomítico, com 89% de PRNT. Essa dose foi calculada visando elevar a saturação por bases do solo a 65%, considerando os resultados da análise química de amostra retirada da camada de 0-0,2 m, no tratamento que havia recebido 4 t ha⁻¹ de calcário, em julho de 1993 (pH em CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ = 4,6, CTC a pH 7,0 = 110,8 mmol_c dm⁻³ e 41% de saturação por bases). Após reaplicação do calcário, foram cultivados: aveia preta (inverno-2000), milho (2000-2001), aveia preta (inverno-2001), soja (2001-2002), aveia preta (inverno-2002), soja (2002-2003), trigo (inverno-2003), soja

(2003-2004), aveia preta (inverno-2004), milho (2004-2005), aveia preta (inverno-2005), soja (2005-2006), aveia preta (inverno-2006), soja (2006-2007), aveia preta (inverno-2007), soja (2007-2008), aveia preta (inverno-2008) e milho (2008-2009). Na sequência foram cultivados trigo (inverno-2009) e soja (2009-2010).

O experimento sob sistema de semeadura direta com aplicação e reaplicação de gesso foi instalado em um Latossolo Vermelho distrófico textura argilosa, em Ponta Grossa (25°14'09"S, 50°00'17"W) até então utilizado para pastagem. Em julho de 1998, antes da instalação do experimento, aplicaram-se 4,5 t ha⁻¹ de calcário dolomítico, com 89% de PRNT, na superfície, sem incorporação. A dose de calcário aplicada foi calculada visando elevar a V a 70%, na camada de 0-0,2 m. O delineamento experimental foi em blocos completos ao acaso com parcelas subdivididas e três repetições. As parcelas, com 56 m², receberam 3, 6 e 9 t ha⁻¹ de gesso na superfície em outubro de 1998, tendo sido também utilizado um tratamento controle sem gesso. A maior dose de gesso (9 t ha⁻¹) foi equivalente em cálcio à dose de calcário empregada para a correção da acidez do solo. Entre novembro de 1998 e maio de 2004, foram utilizados na rotação de culturas: soja (1998-1999), cevada (inverno-1999), soja (1999-2000), trigo (inverno-2000), soja (2000-2001), milho (2001-2002) e soja (2002-2003 e 2003-2004). Em setembro de 2004, as parcelas foram divididas em duas subparcelas de 28 m², sem e com a reaplicação superficial de 6 t ha⁻¹ de gesso. A dose utilizada na replicação de gesso foi calculada objetivando elevar relação Ca/Mg do solo para 4, na camada de 0-0,2 m. O gesso agrícola empregado continha 235 g kg⁻¹ de Ca, 153 g kg⁻¹ de S, 3 g kg⁻¹ de P e 156 g kg⁻¹ de água. Após reaplicação de gesso, foram cultivados: milho (2004-2005), soja (2005-2006 e 2006-2007), milho (2007-2008) e soja (2008-2009). Na sequência foram cultivadas aveia preta (inverno-2009) e soja (2009-2010).

Nos dois experimentos, amostras compostas (a partir de 20 subamostras) de solo foram coletadas na profundidade de 0-0,1 e 0,1-0,2 m, camada onde há acúmulo de material orgânico. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. Os valores de pH das amostras foram medidos em solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ (relação solo:solução 1:2,5), e os teores de carbono orgânico foram obtidos após oxidação com dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, seguida de titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal (ANDERSON; INGRAM, 1992). O Al trocável foi extraído com solução de KCl 1 mol L⁻¹, e determinado por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ (HALONEN; TULKKI; DEROME, 1983). A acidez total (H+Al) foi determinada com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ e posterior titulação com hidróxido de sódio 0,025 mol L⁻¹ (SCHACHTSCHABEL, 1941). Os teores de Ca e Mg trocáveis foram extraídos com as

soluções de KCl 1 mol L⁻¹ (HALONEN; TULKKI; DEROME, 1983) e de NH₄Cl 1 mol L⁻¹ (SUMMER; MILLER, 1996), e também pela resina trocadora catiônica. Os teores de K trocável foram extraídos com as soluções de Mehlich-I (H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹ + HCl 0,05 mol L⁻¹) (NELSON; MEHLICH; WINTERS, 1953) e de NH₄Cl 1 mol L⁻¹, e também pela resina trocadora catiônica. Os teores de Ca e Mg foram determinados por espectrometria de absorção atômica e o teor de K por fotometria de emissão de chama.

Amostras de folhas-diagnósticas (terceiro trifólio) da soja cultivada em 2009-2010 foram coletadas nos dois experimentos para determinação das concentrações de Ca, Mg e K. O material vegetal foi colhido, lavado com água deionizada, colocado em sacos de papel e seco a 60° C em estufa de circulação forçada de ar até atingir massa constante. As amostras foram moídas em moinho tipo Wiley e, posteriormente, realizou-se digestão nítrico-perclórica pelo método descrito em Johnson e Ulrich (1959). As concentrações de Ca e Mg foram determinadas por espectrometria de absorção atômica e de K por fotometria de emissão de chama.

Os resultados foram submetidos às análises de variância e de correlação, adotando-se para estas análises níveis de significância 1% e 5% de probabilidade com o auxílio do aplicativo SAS (SAS, 2002).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Acidez do solo e teor de carbono orgânico

As doses de calcário aplicadas ao solo não influenciaram nos valores de pH, nos teores de carbono orgânico nem na acidez trocável e potencial do solo. Nesse experimento, as amostras de solo foram coletadas após 17 anos da aplicação e 10 anos da reaplicação de calcário na superfície. Isso explica os baixos valores de pH observados nas amostras retiradas das camadas de 0-0,1 e 0,1-0,2 m (Tabela 1). Tais resultados corroboram os de Vieira et al. (2009) que trabalharam com solo cultivado há 21 anos sem aplicação de calcário, em que a remoção de nutrientes pela colheita dos grãos de milho e lixiviação do nitrato foram as principais causas de acidificação do solo.

Tabela 1 - Valores de pH, carbono orgânico, alumínio e acidez potencial nas camadas de 0 a 10 e 10 a 20 cm, em função da aplicação e reaplicação de doses de calcário

Dose	pH (CaCl ₂)	C _{org} g kg ⁻¹	Al ----- mmol _c kg ⁻¹ -----	H+Al
0 – 10 cm				
<i>sem reaplicação de calcário</i>				
0	4,2 a	19,7 a	2,6 a	58,5 a
2	4,1 a	19,0 a	4,8 a	59,9 a
4	4,1 a	19,4 a	5,6 a	59,7 a
6	4,0 a	18,2 a	4,9 a	59,7 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>com reaplicação de calcário</i>				
0	4,1 a	19,2 a	4,6 a	65,9 a
2	4,0 a	19,4 a	5,6 a	64,0 a
4	3,9 a	18,6 a	6,0 a	64,1 a
6	4,0 a	17,7 a	6,0 a	64,1 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
10 – 20 cm				
<i>sem reaplicação de calcário</i>				
0	4,1 a	15,9 a	4,4 a	57,5 a
2	4,1 a	14,3 a	5,4 a	54,7 a
4	4,1 a	14,8 a	5,9 a	54,3 a
6	4,0 a	13,9 a	6,0 a	53,0 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>com reaplicação de calcário</i>				
0	4,0 a	15,3 a	5,6 a	57,8 a
2	3,9 a	14,9 a	7,4 a	57,7 a
4	3,9 a	15,2 a	7,1 a	59,5 a
6	3,9 a	14,3 a	7,2 a	57,1 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

* RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo a 5%;

** Valores de cada parâmetro com as mesmas letras na coluna não diferem (Tukey, $p < 0.05$).

O efeito negativo da acidez do solo e da toxidez por Al na produção agrícola não tem sido observado na maior parte dos solos cultivados sob SSD, e a ausência de resposta das culturas à calagem, nesse caso, tem sido comum (ALLEONI; CAMBRI; CAIRES, 2005). A menor toxicidade do Al encontrada no SSD tem sido associada com a sua complexação por ânions orgânicos, que promove a remoção do Al da solução do solo (HARGROVE; THOMAS, 1981). Há também formação de complexos com o carbono orgânico dissolvido, o

que diminui biodisponibilidade e o potencial tóxico dos elementos na solução do solo (CANCÈS et al., 2003). Destaca-se, entretanto, que a toxicidade de Al em solos sob SSD somente tem sido baixa durante estações de crescimento com quantidade adequada e boa distribuição da chuva (CAIRES et al., 2005, 2008). Dessa forma, a complexação do Al com a MO e a toxicidade do Al para as plantas cultivadas em solos sob SSD é dependente do teor de água disponível no solo.

Hiradate, Taniguchi e Sakurai (1998) avaliaram a especiação de Al em amostras de solo extraídas com solução de KCl e verificaram que de 92 a 96% do Al^{3+} eram oriundos do octaedro de Al (monômeros e dímeros de hidróxidos de Al) e de Al organicamente complexados. Por outro lado, o comportamento do H ligado ao complexo de troca depende da natureza dos colóides do solo. Quando associado às cargas permanentes de minerais de argilas 2:1 o íon H^+ é retido por forças eletrostáticas, ou seja, como cátion trocável; quando associado às cargas negativas variáveis da MO, caulinita, alofana e óxidos de Fe e de Al, o H é retido covalentemente, ou seja, como cátion não trocável (KINJO, 1983). Portanto, em solos minerais ácidos, o H^+ presente na solução não tamponada de KCl não representa a acidez trocável do solo, mas as formas pouco estáveis de hidróxidos de Al, exceto em solos com elevado conteúdo de matéria orgânica (OATES; KAMPRATH, 1983).

Os valores de pH, os teores de carbono orgânico e a acidez potencial do solo não foram influenciados pela aplicação e reaplicação de gesso. Os teores de Al trocável foram mais baixos na maior dose de gesso aplicada ao solo (9 t ha^{-1}) do que nas demais doses do experimento nas duas camadas nas amostras que receberam reaplicação do condicionador (Tabela 2). O gesso não corrige a acidez do solo (ALCORDO; REHCIGL, 1993), portanto, não se espera alteração no pH em resposta à sua aplicação. A adição de gesso pode aumentar o pH em camadas do subsolo, embora tal efeito seja normalmente de pequena magnitude. Sendo um sal neutro, seu efeito na redução da acidez do subsolo pode ser explicado pela reação de troca de ligantes, na qual a hidroxila (OH^-) é substituída pelo SO_4^{2-} , principalmente na superfície dos óxidos hidratados de Fe e de Al, e seguida pela precipitação do Al^{3+} como $\text{Al}(\text{OH})_3$ na solução do solo (REEVE; SUMNER, 1972).

Tabela 2 - Valores de pH, carbono orgânico, alumínio e acidez potencial na camada de 0 a 10 e 10 a 20 cm, em função da aplicação e reaplicação de doses de gesso

Dose	pH (CaCl ₂)	C _{org}	Al	H+Al
t ha ⁻¹		g kg ⁻¹	----- mmol _c kg ⁻¹ -----	
0 – 10 cm				
<i>sem reaplicação de gesso</i>				
0	4,7 a	26,2 a	0,27 a	55,1 a
3	4,8 a	26,7 a	0,37 a	52,1 a
6	4,5 a	27,2 a	0,70 a	62,9 a
9	4,9 a	26,5 a	0,33 a	52,7 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>com reaplicação de gesso</i>				
0	4,7 a	26,9 a	0,63 ba	55,6 a
3	4,5 a	26,6 a	0,90 a	65,4 a
6	4,5 a	27,0 a	0,93 a	63,4 a
9	4,9 a	26,9 a	0,17 b	64,0 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
10 – 20 cm				
<i>sem reaplicação de gesso</i>				
0	4,4 a	21,2 a	1,7 a	61,1 a
3	4,4 a	21,0 a	2,5 a	61,9 a
6	4,2 a	21,9 a	3,8 a	67,2 a
9	4,3 a	20,7 a	3,0 a	65,0 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>com reaplicação de gesso</i>				
0	4,4 a	21,2 a	2,3 ba	63,6 a
3	4,2 a	21,4 a	4,3 ba	70,3 a
6	4,1 a	20,9 a	5,3 a	72,6 a
9	4,5 a	21,8 a	1,6 b	63,5 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

* RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo a 5%;

** Valores de cada parâmetro com as mesmas letras na coluna não diferem (Tukey, $p < 0.05$)

2.3.2 Teores de Ca, Mg e K no solo

2.3.2.1 Experimento com aplicação e reaplicação de calcário

Houve correlação linear positiva entre os extratores de Ca, com melhores coeficientes de determinação para as relações entre KCl e NH₄Cl para as duas camadas (Tabela 3). Em média, os teores mais elevados foram obtidos com extração por NH₄Cl, seguidos por KCl e resina ($p < 0,01$). Van Hees et al. (2003) observaram que a maior parte do Ca (40 a 100%), aplicado via calcário dolomítico, ficou ainda como fração trocável do solo após 15 anos de cultivo em dois Typic Haplorthods sob florestas no sul da Suécia.

Tabela 3 - Matriz de correlação para os teores de Ca, Mg e K extraídos na profundidade de 0-10 e 10-20 cm, em função da aplicação de calcário

Cálcio (0 – 10 cm)				
	KCl	NH ₄ Cl	Resina	Planta
KCl	-	0,99**	0,95**	0,46 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,96**	0,45 ^{ns}
Resina			-	0,35 ^{ns}
Planta				-
Cálcio (10 – 20 cm)				
KCl	-	0,99**	0,96**	0,52 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,96**	0,49 ^{ns}
Resina			-	0,43 ^{ns}
Planta				-
Magnésio (0 – 10 cm)				
KCl	-	0,99**	0,95**	0,44 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,95**	0,41 ^{ns}
Resina			-	0,30 ^{ns}
Planta				-
Magnésio (10 – 20 cm)				
KCl	-	0,99**	0,94**	0,40 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,93**	0,41 ^{ns}
Resina			-	0,27 ^{ns}
Planta				-
Potássio (0 – 10 cm)				
	Mehlich-I	NH ₄ Cl	Resina	Planta
Mehlich-I	-	0,98**	0,93**	0,11 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,94**	0,21 ^{ns}
Resina			-	0,10 ^{ns}
Planta				-
Potássio (10 – 20 cm)				
Mehlich-I	-	0,98**	0,99**	0,27 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,97**	0,13 ^{ns}
Resina			-	0,01 ^{ns}
Planta				-

ns não significativo; * significativo a 5% e ** significativo a 1%.

Shuman e Duncan (1990) demonstraram a conveniência do uso do NH_4Cl 1 mol L^{-1} como extrator de Ca em amostras de sete tipos de solos em quatro localidades e oito tipos de solo em experimento em casa de vegetação. No entanto, ressaltaram que, em amostras de solos que haviam recebido calagem recentemente, os teores de Ca foram ligeiramente subestimados em relação aos teores determinados em extrato de NH_4OAc 1 mol L^{-1} pH 7,0. Shuman e Duncan (1990) recomendam o uso do extrator NH_4OAc 1 mol L^{-1} para amostras que não receberam aplicação de calcário recente e que não possuem calcário residual. Além da vantagem de determinação de vários cátions trocáveis no extrato obtido com NH_4Cl 1 mol L^{-1} , outra vantagem é que os problemas operacionais devido ao entupimento do bico queimador do equipamento, decorrentes das determinações de Ca e Mg por espectrometria de absorção atômica, são minimizados, em comparação ao uso do KCl 1 mol L^{-1} (COSCIONE et al., 2000).

Para a grande maioria das situações, a resina apresenta bom funcionamento para estimativa dos teores trocáveis de Ca^{2+} . Em solos calcários, a resina não parece ser o método mais adequado, pelo menos não com 16 h de agitação. A resina não foi desenvolvida para avaliar os teores de Ca em solos com elevados teores do elemento, tais como solos calcários. Por isso, a resina é utilizada com sucesso para tal finalidade no Brasil, onde normalmente os teores de Ca são relativamente baixos. Soratto e Crusciol (2008) avaliaram a extração de Ca e Mg trocáveis após aplicação superficial de calcário, com e sem gesso, na implantação do SSD, e observaram que a resina superestimou os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} em solo com recente aplicação de calcário. No processo de extração pela resina pode ocorrer fragmentação de partículas de calcário com diâmetro maior que 0,30 mm devido à ação física da esfera de vidro, aumentando a superfície de contato destas com a solução. Por sua vez, pode ocorrer dissolução de frações do corretivo que ainda se encontravam sem reagir no solo devido ao longo tempo de agitação (16 h), e, conseqüentemente, causar superestimativa do teor de Ca trocável. Destaca-se que tal efeito não foi observado após completa solubilização das partículas de calcário, depois de longo período de sua aplicação superficial nesse experimento em SSD cultivado com soja.

Os teores mais elevados de Mg foram obtidos, em média, pela extração com NH_4Cl , seguidos por KCl e resina ($p < 0,01$). Foram observadas correlações lineares positivas entre os extratores, com os mais elevados coeficientes de determinação entre Mg- KCl e Mg- NH_4Cl (Tabela 3). Boeira et al. (2004) trabalharam com 50 amostras de solo de Petrolina, estado de Pernambuco, e verificaram que o NH_4Cl extraiu teores um pouco mais elevados que o KCl .

Os teores de potássio apresentaram correlação linear positiva entre todos os extratores utilizados, com elevados coeficientes de determinação (Tabela 3). Em média, Mehlich-I

extraiu teores mais elevados de potássio do que NH_4Cl e resina. Para extração do teor de K disponível para as plantas, vários métodos são utilizados (JOHNSON; GOULDING, 1990; SIMARD; ZIZKA, 1994). Soluções diluídas de cátions divalentes são utilizadas para avaliar o K facilmente trocável (SALOMON, 1998), porém a extração por esses métodos para K disponível para as plantas é menor do que quando utilizados métodos contendo cátions monovalentes (SIMARD; TRAN; ZIZKA, 1991b).

Shuman e Duncan (1990) compararam teores de K extraídos com NH_4OAc 1 mol L^{-1} com os teores desse elemento extraídos por NH_4Cl 1 mol L^{-1} e verificaram que o NH_4Cl 1 mol L^{-1} pode ser recomendado como extrator único dos cátions trocáveis de solos. Resultados semelhantes também foram obtidos por Alva (1993), com concentração média de K extraído de diversos solos com NH_4Cl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ levemente superior à extração com a solução Mehlich-I, enquanto Alva, Guascho e Guang (1990) obtiveram extração similar de K, utilizando estas soluções extratoras.

Greebisz e Oertli (1993) utilizaram CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, DTPA, Mehlich- I, II, e III, EDTA e NH_4OAc 1 mol L^{-1} para extração de K disponível para a soja em solos do oeste da Suíça e observaram que DTPA, Mehlich-III e I e NH_4OAc foram adequados para avaliar a disponibilidade do elemento nesses solos. Hosseinpur e Samavati (2008) trabalharam com 15 amostras superficiais de solos de áreas cultivadas com milho na província de Hamedan, Iran, testando dez métodos de extração de K disponível e observaram que BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ extraiu a maior quantidade de K entre os extratores testados (SrCl_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; SrCl_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido acético $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; BaCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; NH_4OAc 1 mol L^{-1} ; CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; NaOAc 1 mol L^{-1} ; DTPA e água destilada) e a água destilada a menor quantidade. Hosseinpur e Safari-Sinegani (2004) constataram que SrCl_2 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido cítrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e Mehlich-III foram os melhores extratores entre os treze testados para disponibilidade de K em Hamedan, Iran.

2.3.2.2 Experimento com aplicação e reaplicação de gesso

Para os teores de Ca trocáveis foram observadas correlações lineares positivas entre os métodos, com mais elevados coeficientes de correlação entre KCl e NH_4Cl (Tabela 4). O NH_4Cl foi o que mais extraiu Ca, seguido pelo KCl e resina ($p < 0,01$). Este resultado era esperado, pois em valores baixos de pH, os elementos alcalinos-terrosos estão sujeitos a forças de atração eletrostática e o Ca e Mg são facilmente substituídos por íons de amônio (TAN, 1998). Rodriguez-Suarez et al. (2008) testaram diversos extratores (Bray-2, acetato de amônio, EDTA, Mehlich-III e DTPA) em oitenta amostras de solo representativos da Galizia, Espanha

(0-0,2 m), moderadamente ácidos e com conteúdo variado de carbono orgânico e constataram que Mehlich-III e EDTA foram adequados para avaliação dos teores P, K, Ca, Mg, Cu, Zn e Fe em solos ácidos.

Os métodos para extração de Mg trocável no solo se correlacionaram linear e positivamente, com mais elevados coeficientes de determinação entre Mg-KCl e Mg-NH₄Cl (Tabela 4). Os valores de Mg-NH₄Cl se igualaram aos teores extraídos por KCl, sendo superiores aos extraídos pela resina ($p < 0,01$).

Foram observadas correlações lineares positivas entre os métodos na extração do potássio do solo, com elevados coeficientes de determinação (Tabela 4). Os maiores teores de potássio foram extraídos por Mehlich-I, seguidos por NH₄Cl e pela resina ($p < 0,01$). Os menores teores de K extraídos pela resina podem estar associados ao mecanismo de extração do método. As soluções ácidas (Mehlich-I e Mehlich-III) e neutra (AcNH₄) deslocam a maior parte do K trocável, considerado disponível pelos estudos de correlação, enquanto na extração com resina ocorre a remoção por troca dos íons K⁺ e que podem passar à solução (TEDESCO et al., 1995).

Zarrabi e Jalali (2008) testaram H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹; NaCl 1 mol L⁻¹; CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹; BaCl₂ 0,1 mol L⁻¹ e NH₄OAc 1 mol L⁻¹ para avaliar o K disponível em solos calcários do oeste do Iran e verificaram que o extrator usualmente utilizado na região (NH₄OAc 1 mol L⁻¹) apresentou menores correlações com a quantidade extraída pela cultura do trigo quando comparados aos demais extratores testados. Os extratores CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹ e NaCl 1 mol L⁻¹ parecem prever melhor a absorção de K pelas plantas em solos calcários contendo minerais micáceos.

Cálcio (0 – 10 cm)				
	KCl	NH ₄ Cl	Resina	Planta
KCl	-	0,99 ^{**}	0,95 ^{**}	0,27 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,96 ^{**}	0,25 ^{ns}
Resina			-	0,16 ^{ns}
Planta				-
Cálcio (10 – 20 cm)				
KCl	-	0,99 ^{**}	0,97 ^{**}	0,03 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,97 ^{**}	0,06 ^{ns}
Resina			-	0,05 ^{ns}
Planta				-
Magnésio (0 – 10 cm)				
KCl	-	0,99 ^{**}	0,97 ^{**}	0,37 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,98 ^{**}	0,36 ^{ns}
Resina			-	0,29 ^{ns}
Planta				-
Magnésio (10 – 20 cm)				
KCl	-	0,99 ^{**}	0,98 ^{**}	0,26 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,98 ^{**}	0,27 ^{ns}
Resina			-	0,16 ^{ns}
Planta				-
Potássio (0 – 10 cm)				
	Mehlich-I	NH ₄ Cl	Resina	Planta
Mehlich-I	-	0,98 ^{**}	0,95 ^{**}	0,40 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,97 ^{**}	0,34 ^{ns}
Resina			-	0,37 ^{ns}
Planta				-
Potássio (10 – 20 cm)				
Mehlich-I	-	0,99 ^{**}	0,92 ^{**}	0,29 ^{ns}
NH ₄ Cl		-	0,94 ^{**}	0,34 ^{ns}
Resina			-	0,36 ^{ns}
Planta				-

ns não significativo; * significativo a 5% e ** significativo a 1%.

2.3.3 Concentrações de Ca, Mg e K nas folhas de soja

Não foi observada correlação significativa entre os teores de Ca, Mg e K trocáveis no solo e as concentrações desses nutrientes nas folhas-diagnósticas de soja, tanto no experimento com calcário como no experimento com gesso (Tabelas 3 e 4). As concentrações de nutrientes nas folhas de soja não foram influenciadas pela aplicação e reaplicação de calcário e gesso (Tabelas 5 e 6), e se mantiveram sempre em níveis considerados normais para a cultura. Isso significa que teores foliares entre 6,7 e 9,0 g kg⁻¹ de Ca, 3,3 e 4,6 g kg⁻¹ de Mg e 28 e 35,5 g kg⁻¹ de K devem ter sido suficientes para a adequada nutrição soja cultivada em sistema de semeadura direta, apesar de não ter apresentado correlação com os teores disponíveis no solo.

Tabela 5 - Concentrações médias de Ca, Mg e K e relação entre os nutrientes nas folhas-diagnósticas de soja, em função da aplicação de calcário

Dose	Ca	Mg	K	Ca / Mg	K / Mg
----- g kg ⁻¹ -----					
<i>sem reaplicação de calcário</i>					
0	9,0 a	4,6 a	28,0 a	1,9	6,1
2	9,0 a	4,0 a	28,8 a	2,2	7,2
4	7,9 a	3,3 a	28,0 a	2,4	8,5
6	9,0 a	4,1 a	30,3 a	2,2	7,4
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-
<i>com reaplicação de calcário</i>					
0	8,8 a	3,8 a	28,0 a	2,3	7,4
2	8,4 a	3,9 a	29,2 a	2,1	7,5
4	8,2 a	3,7 a	30,6 a	2,2	8,2
6	8,4 a	3,7 a	29,5 a	2,3	8,0
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-

* RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo;

** Valores de cada parâmetro com as mesmas letras na coluna não diferem (Tukey, $p < 0.05$).

Tabela 6 - Concentrações de Ca, Mg e K e relação entre os nutrientes nas folhas-diagnósticas de soja, em função da aplicação de gesso

Dose	Ca	Mg	K	Ca / Mg	K / Mg
----- g kg ⁻¹ -----					
<i>sem reaplicação de gesso</i>					
0	7,9 a	4,0 a	35,5 a	2,0	8,9
3	7,1 a	3,9 a	33,6 a	1,8	8,6
6	7,6 a	3,5 a	33,9 a	2,2	9,7
9	7,8 a	3,4 a	33,1 a	2,3	9,7
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-
<i>com reaplicação de gesso</i>					
0	6,7 a	4,3 a	34,5 a	1,5	8,0
3	7,0 a	3,5 a	30,8 a	2,0	8,8
6	7,3 a	3,5 a	35,2 a	2,1	10,0
9	7,2 a	3,6 a	31,1 a	2,0	8,6
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	-	-

* RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo a 5%;

** Valores de cada parâmetro com as mesmas letras na coluna não diferem (Tukey, $p < 0.05$)

Com o objetivo de avaliar as alterações químicas do solo e a resposta da soja ao calcário e gesso aplicados no sistema de semeadura direta, Caires et al. (2003) realizaram um experimento em um Latossolo Vermelho distrófico textura argilosa, em Ponta Grossa (PR), no período de 1998 a 2001 e verificaram maior concentração de Ca nas folhas de soja com a incorporação do calcário em relação à sua aplicação na superfície, o que também foi constatado por Moreira et al. (2001). Com relação à aplicação de doses de gesso, Caires et al. (2003) relataram redução de Mg nas folhas de soja, linear e consistente, nos três anos de cultivo, conforme as doses de gesso, mostrando claramente a lixiviação de Mg trocável no solo proporcionada pelo gesso. A aplicação de gesso não causou alterações significativas nas concentrações foliares de K.

2.4 Conclusões

- O extrator NH_4Cl extraiu maiores teores de Ca e Mg trocáveis, enquanto o extrator Mehlich-I extraiu maiores teores de K trocável no solo;
- O extrator NH_4Cl pode ser utilizado para extração de Ca, Mg e K trocáveis no solo, apresentando vantagem analítica em relação à extração com KCl;
- O elevado teor de carbono oriundo do sistema sob semeadura direta não teve influência no modo de ação dos extratores de Ca, Mg e K do solo;
- A extração com resina de troca catiônica não superestimou os teores de Ca e Mg trocáveis no solo após longo período da aplicação superficial de calcário e gesso em sistema de semeadura direta.

Referências

ALCORDO, I.S.; RECHCIGL, J.E. Phosphogypsum in agriculture - A review. **Advances in Agronomy**, San Diego, v. 49, p. 55-118, 1993.

ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; CAIRES, E.F. Atributos químicos de um Latossolo de cerrado sob plantio direto, de acordo com doses e formas de aplicação de calcário. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.29, p.923-934, 2005.

ALVA, A.K.; GASCHO, G.J.; GUANG, Y. Evaluation of three calcium extractants for Coastal Plain soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, p. 29-47, 1990.

ALVA, A.K. Comparision of Mehlich 3, Mehlich 1, ammonium bicarbonate-DTPA, 1.0M acetate and 0.2M ammonium chloride for extraction of calcium, magnesium, phosphorus and potassium for a wide range of soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 24, p. 603-612, 1993.

- ANDERSON, J.M.; INGRAM, J.S.I. **Tropical soil biology and fertility: a handbook of methods**. International, Wallingford, UK:CAB 1992. 171p.
- BOEIRA, R.C.; RAIJ, B. van.; SILVA, A. S.; MAXIMILIANO, V.C.B. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 929-936, 2004.
- CAIRES, E.F.; BLUM, J.; BARTH, G.; GARBUIO, F.J.; KUSMAN, M.T. Alterações químicas do solo e resposta da soja ao calcário e gesso aplicados na implantação do sistema de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 275-286, 2003.
- CAIRES, E.F.; ALLEONI, L.R.F.; CAMBRI, M.A.; BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agronomy Journal**, Madison, v. 97, p. 791–798, 2005.
- CAIRES, E.F.; GARBUIO, F.J.; CHURKA, S.; BARTH, G.; CORREA, J.C.L. Effects of soil acidity amelioration by surface liming on no-till corn, soybean, and wheat root growth and yield. **European Journal of Agronomy**, Amsterdam, v. 28, p. 57–64, 2008.
- CANCÈS, B.; PONTHEU, M.; CASTREC-ROUELLE, M.; AUBRY, E.; BENEDETTI, M.F. Metal ions speciations in a soil and its solution: experimental data and model results. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, p. 641-355, 2003.
- COLEMAN, N.T.; THOMAS, G.W. The basic chemistry of soil acidity. In: PEARSON, R.W.; ADAMS, F.(Ed).. **Soil acidity and liming**. Madison: American Society of Agronomy, 1967. p. 1–41.
- COSCIONE, A.R.; ANDRADE, J.C.; RAIJ, B. van.; ABREU, M.F. An improved analytical protocol for the routine spectrophotometric determination of exchangeable aluminum in soil extracts. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 31, p. 2027-2037, 2000.
- EDMEADES, D.C.; RIDLEY, A.M. Using lime to ameliorate topsoil and subsoil acidity. In: **Handbook of Soil Acidity** RENGEL, Z. (Ed.). New York: Marcel Dekker, 2003. p. 297–336.
- GREEBISZ, W.; OERTLI, J.J. Evaluation of universal extractants for determining plant available potassium in intensively cultivated soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 24, p. 1295–1308, 1993.
- HALONEN, O.; TULKKI, H.; DEROME, J. Nutrient analysis methods. **Metsäntutkimuslaitoksen tiedonantoja**, Berlin, v. 121, p. 1-28, 1983.
- HARGROVE, W.L.; THOMAS, G.W. Extraction of aluminum from aluminum-organic matter complexes. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 45, p.151-153, 1981.
- HOSSEINPUR, A.; SAFARI-SINEGANI, A. A. Evaluating garlic available potassium with chemical extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 35, p. 2147–2159, 2004.

HIRADATE, S.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Aluminum speciation in aluminum-silica solutions and potassium chloride extracts of acidic soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 62, p. 630-636, 1998.

HOSSEINPUR, A.; SAMAVATI, M. Evaluation of Chemical Extractants for the Determination of Available Potassium. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, p. 1559-1570, 2008.

ISMAIL, I.; BLEVINS, R.L.; FRYE, W.W. Long-term no-tillage effects on soil properties and continuous corn yield. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 193–198, 1994.

JOHNSON, A.E.; GOULDING, K.W. The use of plant and soil analysis to predict the potassium supplying capacity of soil. In: _____ **Development of K-fertilizer recommendation**. Soligorski; International Potash Institute, 1990. p. 153-180.

JOHNSON, C.M.; ULRICH, A. **Plant analysis**. 1959. 247p (Bull Calif. Agric. Exp. Sta, 766)

JONES, U.S.; PIHA, M. Evaluation of four test extractants for Zimbabwe soils. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 20, p. 1857-1871, 1989.

KALBITZ, K.; SOLINGER, S.; PARK, J.H.; MICHALZIK, B.; MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. **Soil Science**, Philadelphia, v. 165, p. 277–304, 2000.

KINJO, T. Conceitos de acidez de solos. In: RAIJ, B.van; BATAGLIA, O.C.; SILVA, N.M. (Coord.) **Acidez e calagem no Brasil**. Campinas: SBCS, 1983. p. 23-31.

McBRIDE, M.B.; NIBARGER, E.A.; RICHARDS, B.K.; STEENHUIS, T. Trace metal accumulation by red clover grown on sewage sludge-amended soils and correlation to Mehlich 3 and calcium chloride-extractable metals. **Soil Science**, Philadelphia, v. 168, p. 29-38, 2003.

MOREIRA, S.G.; KIEHL, J.C.; PROCHNOW, L.I.; PAULETTI, V. Calagem em sistema de semeadura direta e efeitos sobre a acidez do solo, disponibilidade de nutrientes e produtividade de milho e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 71-81, 2001.

NELSON, W.L.; MEHLICH, A.; WINTERS, E. The development, evaluation and use of soil test for phosphorus availability. **Agronomy**, Madison, v. 4, p. 153-188, 1953.

NORTON, L.D.; CHANG, X.C. Liming to improve chemical and physical properties of soil. In: **Handbook of Soil Conditioners: Substances that Enhance the Physical Properties of Soil** WALLACE, A; TERRY, R.E. (Ed.). New York Marcel Dekker, 1998. p. 309–332.

OATES, K.M.; KAMPRATH, E.J. Soil acidity and liming: II. Evaluation of using aluminium extracted by various chloride salts for determining lime requirements. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 690-692, 1983.

REEVE, N.G.; SUMNER, M.E. Amelioration of subsoil acidity in Natal oxisols by leaching of surface-applied amendments. **Agrochemophysica**, Paris, v. 4, p. 1-5, 1972.

RODRIGUEZ-SUAREZ, J.A.; ARIAS, M.; LOPEZ, E.; SOTO, B. Comparison of multi-element to single-element extractants for macro and micronutrients in acid soils from Spain. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, p. 231–240, 2008

SALOMON, E. Extraction of soil potassium with 0.01 M calcium chloride compared to official Swedish methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 29, p. 2841–2854, 1998.

SAS Institute. 2002. **Software and services**: System for Windows, ver. 9.0. Cary, N.C.: SAS.

SCHACHTSCHABEL, P. Further investigations on the determination of lime requirement of soil. **Zeitschrift für Pflanzenernaehrung und Bodenkunde**, Berlin, v. 25, p. 37-57, 1941.

SHUMAN, L.M.; DUNCAN, R.R. Soil exchangeable cations and aluminum measured by ammonium chloride, potassium chloride, and ammonium acetate. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 21, p. 1217-1218, 1990.

SIMARD, R.R.; TRAN, T.S.; ZIZKA, J. Strontium chloride–acid extraction evaluated as a soil testing procedure for phosphorus. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 414–421, 1991b.

SIMARD, R.R.; ZIZKA, J. Evaluating plant available potassium with strontium chloride. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, p. 1779–1789, 1994.

SORATTO, R.P.; CRUSCIOL, C.A.C. Métodos de determinação de calcário e magnésio trocáveis e estimativa do calcário residual em um Latossolo submetido à aplicação de calcário e gesso em superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 663-673, 2008.

SUMNER, M.E.; MILLER, W.P. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: **Methods of soil analysis: Part 3 – Chemical methods** BIGHAM, J.M.(Ed.). Madison, Wisconsin; Soil Science Society of America, 1996. 1201-1229.(SSSA Book Series, 5)

TAN, K.H. **Principles of soil chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1998. 521p.

TEDESCO, M.J; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Solos, 1995. 147 p.

TILMAN, D.; FARGIONE, J.; WOLFF, B.; D’ANTONIO, C.; DOBSON, A.; HOWARTH, R.; SCHINDLER, D.; SCHLESINGER, W.; SIMBERLOFF, D.; SWACKHAMER, D. Forecasting agriculturally driven global environment change. **Science**, Washington, v. 292, p. 281–284, 2001.

van HEES, P.A.W.; NYBERG, L.; HOLMSTRÖM, S.; LUNDSTRÖM, U. Pools and fluxes of cations, anions and DOC in two forest soils treated with lime and ash. **Water, Air and Soil Pollution**, Amsterdam, v. 3, p. 145–165, 2003.

VIEIRA, F.C.B.; BAYER, C.; ZANATTC, J.; ERNANI, P.R. Organic matter kept Al toxicity low in a subtropical no-tillage soil under long-term (21-year) legume-based crop systems and N fertilization. **Australian Journal of Soil Research**, Victoria, v. 47, p. 707–714, 2009.

ZARRABI, M; JALALI, M. Evaluation of extractants and quatity-intensity relationship for estimation of available potassium in some calcareous soils of Western Iran. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 39, p. 2663-2677, 2008.

3 EXTRATORES PARA Cu, Fe, Mn E Zn EM SOLO TROPICAL TRATADO COM LODO DE ESGOTO POR TREZE ANOS CONSECUTIVOS

Resumo

A utilização de lodo de esgoto em áreas agrícolas aporta grande quantidade de materiais orgânicos ao sistema e vem crescendo a cada ano. O lodo de esgoto retorna nutrientes e matéria orgânica para o solo, de fundamental importância, principalmente, em solos degradados. O experimento está sendo conduzido em condições de campo em um Latossolo Vermelho eutroférico. Foi instalado no ano agrícola 1997/98 num delineamento em blocos casualizados, com quatro tratamentos (0; 5; 10 e 20 t ha⁻¹) e cinco repetições. Amostras compostas foram obtidas a partir de 20 subamostras coletadas nas camadas 0-0,1 e 0,1-0,2 m. Teores de Cu, Fe, Mn e Zn foram extraídos com DTPA pH 7,3; com HCl 0,1 mol L⁻¹; com Mehlich-I; com Mehlich-III e com CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Os teores de Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica. Foram coletadas as folhas diagnósticas e a parte aérea total das plantas de milho para determinação das concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn extraídas por digestão nítrico-perclórica e posteriormente determinadas por espectrometria de absorção atômica. Os extratores ácidos foram responsáveis pelas maiores extrações de Cu, Fe, Mn e Zn quando comparados às soluções salinas e quelantes. Para os metais Cu, Fe e Zn os mais elevados teores foram obtidos com Mehlich-III, enquanto para Mn foi com HCl. Não foi observada correlação entre os extratores estudados e as concentrações desses elementos nas folhas diagnósticas e nem no tecido da planta toda de milho, porém houve correlação linear positiva com elevado coeficiente de determinação entre os extratores e Zn absorvido pela planta, exceto para o CaCl₂.

Palavras-chave: Elementos traços; Material orgânico; Micronutrientes; Nutrição de plantas

Abstract

The increasingly common practice of applying sewage sludge to agricultural areas provides large inputs of organic matter to the system. Sewage sludge returns nutrients and organic matter to soils, and can have an especially significant effect on degraded soils. In this paper we report on a field experiment being carried out in a Typic Eutrorthox. The experiment was initiated in the 1997-98 agricultural season as a randomized block design with four treatments (0, 5, 10, and 20 t ha⁻¹) and five replicates. Compound soil samples were obtained from 20 subsamples collected at depths of 0-0.1 and 0.1-0.2 m. Cu, Fe, Mn, and Zn concentrations were extracted with DTPA pH 7.3; 0.1 mol L⁻¹ HCl, Mehlich-I, Mehlich-III, and 0.01 mol L⁻¹ CaCl₂. Cu, Fe, Mn, and Zn concentrations were determined via atomic absorption spectrometry. Diagnostic leaves and the entire above-ground portion of plants were collected to determine Cu, Fe, Mn, and Zn concentrations extracted by nitric-perchloric digestion and later determined via atomic absorption spectrometry. The acid extractants were responsible for the greatest extractions of Cu, Fe, Mn, and Zn when compared to the saline and chelating solutions. The highest concentrations of Cu, Fe, and Zn were obtained with Mehlich-III, while the highest concentrations of Mn were obtained with HCl. We did not observe a correlation between the extractants we studied and the concentrations of elements in the diagnostic leaves nor in the tissue of the entire corn plant, but there was a positive linear correlation with a high coefficient of determination between the extractants and Zn absorbed by the plant (except for CaCl₂).

Keywords: Micronutrients; Organic matter; Plant nutrition; Trace elements

3.1 Introdução

A utilização de lodo de esgoto em áreas agrícolas aporta grande quantidade de materiais orgânicos ao sistema e vem crescendo a cada ano. O lodo de esgoto retorna nutrientes e matéria orgânica para o solo, de fundamental importância, principalmente, em solos degradados (SANCHÉZ-MONEDERO et al., 2004). Com isso é possível reduzir a necessidade de fertilizantes minerais convencionais para a produção agrícola. Entretanto, essa prática pode trazer riscos ao ambiente e à saúde humana, devido à possível presença de contaminantes orgânicos e inorgânicos, que podem contaminar o solo e a água e causar fitotoxicidade e transferência desses elementos para a cadeia alimentar (DOLGEN; ALPASLAN; DELEN, 2007). Além disso, os efeitos do uso de lodo de esgoto em longo prazo em atributos físicos e químicos de solos da região tropical úmida ainda são incertos (UDOM et al., 2004).

Regiões de clima tropical e subtropical apresentam predominância de solos muito intemperizados, ácidos, com baixos teores de matéria orgânica e de nutrientes disponíveis (BRADY, 1989). Nessas situações, o uso agrícola de lodo de esgoto pode ser vantajoso por proporcionar benefícios agrônômicos, como elevação dos valores de pH do solo, do teor de C orgânico e da CTC, redução da acidez potencial e aumento na disponibilidade de nutrientes, produção de massa seca e da produtividade das culturas, maior retorno econômico em relação a aplicação de fertilizante mineral (TRANNIN; SIQUEIRA; MOREIRA, 2005), melhorias nas propriedades físicas do solo, além de representar um benefício de ordem social pela disposição final do resíduo com baixo impacto negativo no ambiente.

Plantas cultivadas em solos contaminados podem absorver elementos traços na forma de íons presentes na solução do solo e acumulá-los nas raízes, caules, frutos, sementes e folhas (SHARMA; SHARMA; BHATTACHARYYA, 2010). A biodisponibilidade de elementos traços para as plantas é controlada por muitos fatores associados ao solo e às condições climáticas, genótipo da planta e manejo agrônômico, incluindo processos de transferência ativo/passivo, sequestro e especiação, potencial redox e resposta das plantas aos elementos em relação a ciclos sazonais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1992).

O destino, transporte e biodisponibilidade de metais pesados em solos são dependentes da quantidade e da taxa de dessorção das interfaces dos colóides do solo e do extrator, especialmente, em solos tratados com lodo de esgoto (SHIRVANI; SHARIATMADARI; KALBASI, 2007).

O grau de suficiência ou deficiência dos nutrientes no solo é avaliado por meio de extratores químicos. Vários métodos de extração têm sido usados para avaliar a

disponibilidade de metais em solos. Dentre eles, destacam-se ácidos, soluções complexantes, como o Mehlich-III (MEHLICH, 1984), DTPA (LINDSAY; NORVELL, 1978), e sais, como o acetato de amônio (URE et al., 1993).

O acúmulo de MO no solo pode afetar a eficiência dos extratores químicos por causar alterações físico-químicas, como reações de troca iônica, reações com minerais do solo, maior liberação de ânions orgânicos, complexação de cátions metálicos, reações de oxirredução, entre outros. Objetivou-se com esse trabalho comparar cinco extratores de teores biodisponíveis de Cu, Fe, Mn e Zn para plantas de milho cultivadas em solo que recebeu lodo de esgoto por treze anos consecutivos.

3.2 Material e métodos

O experimento está sendo conduzido em condições de campo em Jaboticabal-SP (21°15'22" S e 48°15'18"W, altitude 618 m), Brasil, num Latossolo Vermelho eutrófico. Foi instalado no ano agrícola 1997/98 em parcelas experimentais com 60 m² (6 x 10 m) num delineamento em blocos casualizados, com quatro tratamentos (doses de lodo de esgoto) e cinco repetições. Os tratamentos inicialmente utilizados foram: controle (sem adição de lodo e sem fertilização mineral); 2,5; 5 e 10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca. A dose 5 t ha⁻¹ foi estabelecida para fornecer o nitrogênio (N) exigido pela cultura do milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo seria disponível para a planta num ano. A partir do segundo ano o tratamento testemunha passou a receber fertilização mineral com base na análise de solo e os tratamentos com lodo de esgoto passaram a receber fertilizante mineral, se necessário, de modo a complementar os teores de NPK presentes no lodo de esgoto em relação ao que foi aplicado no tratamento controle. Do 4º ano agrícola em diante, a dose 2,5 t ha⁻¹ foi alterada para 20 t ha⁻¹ na tentativa de provocar fitotoxicidade por elementos traços, de tal modo que os tratamentos passaram a 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, além do controle (fertilização mineral com base na análise química do solo, sem aplicação de lodo de esgoto).

A aplicação anual do lodo de esgoto ocorreu em dezembro de 2009 e apresentava pH_{H2O} de 5,8 (tratamento por polieletrólito), 81,3% de água, 20,3 de P; 24,8 de N; 2,4 de K; 1,0 de Na; 15,9 de Ca; 4,2 g kg⁻¹ de Mg. Os teores de metais pesados no lodo eram: 5,1 de Cd; 19,6 de Co; 531,5 de Cr; 669,0 de Cu; 34.526,6 de Fe; 320,2 de Mn; 290,7 de Ni; 106,6 de Pb e 1.398,5 mg kg⁻¹ de Zn. O lodo de esgoto foi aplicado em cobertura e incorporado a 10 cm de profundidade por meio de gradagem. Após a aplicação do lodo, a área foi sulcada (90 cm entre sulcos), os fertilizantes minerais foram aplicados no sulco e o milho foi semeado, mantendo-se um stand de 5-6 plantas por metro.

A amostragem de solo foi realizada em março de 2010. Amostras compostas foram obtidas a partir de 20 subamostras coletadas nas camadas 0-0,1 e 0,1-0,2 m. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. O valor de pH das amostras foi medido em CaCl_2 0,01 mol L^{-1} (relação solo:solução 1:2,5) e os teores de $\text{C}_{\text{orgânico}}$ foram obtidos após oxidação com dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal (ANDERSON; INGRAM, 1992). O alumínio trocável foi extraído por solução de KCl 1 mol L^{-1} , e determinado por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L^{-1} (HALONEN; TULKKI; DEROME, 1983). A acidez total (H+Al) foi determinada com solução de acetato de cálcio 0,5 mol L^{-1} e posterior titulação com hidróxido de sódio 0,025 mol L^{-1} (SCHACHTSCHABEL, 1941). Teores de Cu, Fe, Mn e Zn foram extraídos com DTPA pH 7,3 (LINDSAY; NORVELL, 1978); com HCl 0,1 mol L^{-1} (TEDESCO et al., 1995); com Mehlich-I (NELSON; MEHLICH; WINTERS, 1953); com Mehlich-III (MEHLICH, 1984) e com CaCl_2 0,01 mol L^{-1} (BRUN et al., 1998). Os teores de Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados por espectrometria de absorção atômica.

Foram coletadas as folhas diagnósticas (folhas logo abaixo da espiga do milho) e a parte aérea total das plantas de milho na ocasião da coleta das amostras de solo para determinação das concentrações de Cu, Fe, Mn e Zn. O material vegetal foi colhido, colocado em sacos de papel e seco a 60° C em estufa com circulação forçada de ar até atingir massa constante. As amostras foram moídas em moinho tipo Wiley e, posteriormente, foi realizada a digestão nítrico-perclórica pelo método descrito em Johnson e Ulrich (1959). As concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de absorção atômica.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e análises de correlação ($p < 0,05$), com o auxílio do software SAS (SAS, 2002).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Concentração dos elementos na planta

Não foi observada correlação entre os extratores estudados e as concentrações desses elementos nas folhas diagnósticas e nem no tecido da planta toda de milho, porém houve correlação linear positiva com elevado coeficiente de determinação entre os extratores e Zn absorvido pela planta, exceto para o CaCl_2 . A não correlação dos teores extraídos pelas soluções e o absorvido pela planta para Cu, Fe e Mn provavelmente seja explicada por fatores ambientais, sendo o ano de 2010 um ano atípico em relação à maior precipitação pluvial. Não foi observado efeito das doses de lodo nas concentrações de Cu, Fe e Mn nas folhas diagnósticas e nas concentrações de Cu e Fe na planta toda. A quantidade de Mn e Zn

absorvida pelas plantas de milho aumentou linearmente com as doses de lodo aplicadas. As concentrações de Zn nas folhas diagnósticas e as de Mn e de Zn na planta toda aumentaram linearmente com as doses de lodo de esgoto (Tabela 1).

Table 1 – Cobre, ferro, manganês e zinco nas folhas diagnósticas e planta toda de milho, crescidas em um Latossolo Vermelho eutroférrico tratado com lodo de esgoto por 13 anos

Doses de lodo	Cu	Fe	Mn	Zn
----- mg kg ⁻¹ -----				
Folhas diagnósticas				
0	11,00 a	88,14 a	34,12 a	21,70 c
5	11,24 a	94,24 a	33,86 a	26,50 cb
10	11,02 a	97,40 a	30,76 a	31,44 b
20	10,82 a	92,36 a	38,16 a	46,42 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	**
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
Planta toda				
0	6,36 a	72,46 a	25,84 b	41,74 b
5	5,26 a	68,56 a	32,08 b	50,60 b
10	5,16 a	61,00 a	42,26 b	69,46 b
20	5,28 a	71,54 a	82,42 a	116,48 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	**	**
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
Absorvido				
0	1,13 a	12,94 a	4,83 b	7,91 b
5	1,06 a	13,68 a	5,53 b	10,31 b
10	1,20 a	14,16 a	9,75 b	16,03 ba
20	1,14 a	15,47 a	18,21 a	25,60 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	**	**
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo a 5%; ** significativo a 1%

Tem sido relatado que as soluções de sais neutros podem ser mais eficazes para estimar a disponibilidade de metais para plantas do que extratores como o DTPA. Teoricamente, o extrator CaCl₂ funciona por meio de troca do Ca com metais no complexo de troca, portanto, fornece uma medida dos metais mais facilmente trocáveis do solo, ou seja, dos teores mais próximos dos biodisponíveis do solo (HAMMER; KELLER, 2002), porém no caso desse experimento com aplicação de doses de lodo de esgoto por treze anos o CaCl₂ foi o extrator menos eficiente em simular a absorção pelas plantas de milho, demonstrando que a escolha do extrator deve levar em conta fatores como o histórico de aplicação do resíduo à área, camada de solo amostrada, o elemento considerado e a cultura implantada (há culturas que absorvem maior quantidade de micronutrientes e/ou contaminantes que outras).

Cuevas, Martínez e Walter (2003) conduziram experimento em um Neossolo por dois anos com aplicação de 15, 30 e 60 t ha⁻¹ de composto de lodo e observaram que as taxas de composto aplicadas não representaram efeito adverso na produtividade de milho, o que concorda com os resultados de Parkinson, Fuller e Groenhof (1999) em três anos de cultivo de

milho com as mesmas doses. Cuevas, Martínez e Walter (2003) não encontraram diferenças ($p < 0,05$) na quantidade de Cu e Zn nos grãos em função dos tratamentos. Lavado, Rodríguez e Taboada (2005) trabalharam com aplicação de doses de lodo de esgoto tratado ou não biologicamente ($16 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) em seis experimentos em campo em um Typic Argiudolls cultivado com milho na Argentina. As concentrações de Cu e Zn foram mais elevadas nas plantas de milho cultivadas em solo sem tratamento prévio do lodo. Os teores disponíveis extraídos por EDTA e os teores totais por mistura de $\text{HCl}:\text{HClO}_4:\text{HNO}_3$ (1:1:1) também foram maiores em solo não tratado biologicamente quando comparado ao tratado. Em experimento com utilização de lodo de esgoto (5 e $10 \text{ t ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) em rotação de culturas (trigo, cana e milho) na Itália, Mantovi, Baldoni e Toderi (2005) constataram aumento somente de Zn e Cd no solo com o aumento da dose aplicada.

Alcantara et al. (2009) cultivaram milho em um Latossolo tratado com lodo de esgoto e observaram que as concentrações de Mn, Fe e Zn nos grãos foram menores do que nas folhas de milho devido às barreiras fisiológicas para migração de metais para os grãos. As concentrações de Mn, Fe e Zn aumentaram nas folhas e grãos com a dose de lodo aplicada. Brouwere e Smolders (2006) trabalharam com doses de lodo de esgoto com ou sem tratamento com cal (10 , 25 e 50 t ha^{-1}) em um solo argiloso, tendo o nitrogênio como referência para a escolha dos tratamentos e observaram que a produção de milho foi reduzida pelos tratamentos no primeiro ano de avaliação. As concentrações de Cu no tecido vegetal não foram afetadas pelos tratamentos no primeiro ano, contrastando com as concentrações de Zn que variaram de quatro a cinco vezes entre tratamentos. Para todos os tratamentos as concentrações de Zn aumentaram linearmente com as doses aplicadas no primeiro ano, não atingindo platô.

Guan et al. (2011) não encontraram correlações entre Cu-DTPA e as partes das plantas de trigo (raízes, palha e grãos) em um Chernossolo Háplico órtico após aplicação de doses de esterco bovino. Essencialmente, o trigo parece ser capaz de restringir a translocação de Cu do solo para as raízes para evitar danos induzidos por teores excessivos do elemento. Muchuweti et al. (2006) aplicaram lodo de esgoto via irrigação e constataram que plantas de milho, feijão e pimenta, cultivadas num Haplic Arenosol, apresentaram concentração de Cu e Zn acima do nível permitido pela legislação europeia, evidenciando o risco potencial envolvido nessa prática agrícola. Wang et al. (2009) estudaram o acúmulo e biodisponibilidade de Cu e Ni em plantas de trigo cultivadas em solos de oásis contaminados no noroeste da China e constataram que nenhum dos procedimentos de extração (ácido cítrico, EDTA, NH_4Ac , ácido tartárico, NH_4NO_3 , ácido acético, ácido oxálico e MgCl_2) conseguiram simular a real biodisponibilidade de Ni e sugerem que essa biodisponibilidade pode depender não só da

concentração de elementos traços no solo, mas também das características do solo, interface solo-planta e outros fatores ambientais que influenciam o crescimento das plantas (CHOJNACKA et al., 2005). Tem sido relatado que as soluções de sais neutros podem ser mais eficazes para estimar a disponibilidade de metais para plantas do que extratores como o DTPA, pois este extrator obtém quantidades de metais não disponíveis às plantas. Teoricamente, o extrator CaCl_2 funciona por meio de troca do Ca com metais no complexo de troca, portanto, fornece uma medida dos metais mais facilmente trocáveis do solo, ou seja, dos teores mais próximos dos biodisponíveis do solo (HAMMER; KELLER, 2002).

3.3.2 Acidez do solo e carbono orgânico

Não houve efeito das doses de lodo de esgoto nos valores de pH na profundidade de 0-10 cm, enquanto na profundidade de 10-20 cm esses valores ajustaram-se ao modelo quadrático (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de pH, carbono orgânico (C_{org}), alumínio trocável e acidez potencial em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto por treze anos

Doses de lodo t ha^{-1}	pH	C_{org} g kg^{-1}	Al^{3+} ----- $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$ -----	H+Al
0 - 10 cm				
0	5,0 a	17,7 c	0,01 a	16,0 b
5	5,2 a	18,8 cb	0,04 a	16,2 b
10	5,3 a	20,6 b	0,10 a	16,4 b
20	5,0 a	23,2 a	0,14 a	25,2 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	**	<i>ns</i>	*
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
10 - 20 cm				
0	4,9 bc	7,5 b	0,05 b	14,1 b
5	5,1 bc	7,2 b	0,08 ba	14,0 b
10	5,2 a	8,4 ba	0,16 ba	14,9 b
20	4,7 c	8,8 a	0,52 a	21,2 a
<i>RL</i>	<i>ns</i>	*	*	*
<i>RQ</i>	*	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo a 5%; * significativo a 5%; ** significativo a 1%

O efeito do resíduo sobre o pH do solo tende a diminuir com os anos, sugerindo que a nitrificação, um dos fenômenos responsáveis pelo decréscimo do pH, pode ter sido paralisada pela acidez do meio. Logan et al. (1997) observaram decréscimo no valor de pH para as menores doses de lodo 7,5 e 15 t ha^{-1} em relação às maiores doses (225 e 300 t ha^{-1}), em solo derivado de rochas calcárias no primeiro ano de aplicação do lodo não tratado com cal. Esses mesmos autores atribuíram a acidificação às reações de nitrificação do N amoniacal e à

elevação do pH nas maiores doses (225 e 300 t ha⁻¹) às reações envolvidas na degradação da carga orgânica do resíduo. Obbard, Sauerbeck e Jones (1993) trabalharam com dois grupos de solos com texturas semelhantes, sendo um com pH baixo (4,8-5,8) e o outro com pH mais elevado (5,0-7,0) e, em ambos os grupos, os valores de pH diminuíram devido ao uso de lodo de esgoto (0, 100 e 300 m³ ha⁻¹ ano⁻¹), que foi atribuído à nitrificação dos resíduos orgânicos.

Os valores de C_{org} aumentaram linearmente com as doses de lodo de esgoto nas duas profundidades avaliadas (Tabela 2). Cuevas, Martínez e Walter (2003) adicionaram doses de composto de lodo (15, 30 e 60 t ha⁻¹) em um Neossolo por dois e não observaram diferenças no teor de C_{org} entre os tratamentos, provavelmente porque os solos costumam responder às condições distintas de N com novos aumentos de mineralização da MO e, em curto prazo, isso tende a reduzir o teor de C_{org}. São necessários de três a quatro anos para ser constatado efeito positivo de aplicação de compostos nos teores de C_{org} (WHITE, LOFTIN; AGUILAR, 1997).

Os teores de Al³⁺ aumentaram linearmente em função das doses de lodo aplicadas somente na profundidade de 10-20 cm. A acidez potencial aumentou linearmente com a dose de lodo de esgoto aplicada nas duas profundidades, variando de 16 a 25,2 mmol_c kg⁻¹ na camada de 0-10 cm e de 14,1 a 21,2 mmol_c kg⁻¹ na camada de 10-20 cm.

3.3.3 Cobre

Para as profundidades estudadas os teores de Cu-Mehlich-III foram superiores aos obtidos pelos demais extratores, sendo seguidos por Mehlich-I, HCl e DTPA (p < 0,01). Os teores de Cu-Mehlich-III variaram de 3,1 a 19 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 1,9 a 13,6 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Cu-Mehlich-I de 2,7 a 15,2 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 2,1 a 9,9 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Cu-HCl de 1,3 a 14,8 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 0,8 a 10,6 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Cu-DTPA de 0,6 a 5,2 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 0,5 a 5,7 mg kg⁻¹ (10-20 cm) e os de Cu-CaCl₂ de 0,07 a 0,9 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 0,04 a 0,8 mg kg⁻¹ (10-20 cm). Os teores de Cu aumentaram linearmente com as doses de lodo de esgoto aplicadas, exceto para Cu-CaCl₂ (Tabela 3). Foram constatadas correlações lineares positivas entre todos os extratores nas profundidades, exceto para Cu-CaCl₂ (Tabela 4).

A solução de DTPA foi originalmente desenvolvida para solos neutros e alcalinos e alguns pesquisadores demonstraram a habilidade desse extrator em estimar a fitodisponibilidade de alguns metais em solos em condições ácidas. Lindsay e Norvell (1978) apresentaram as bases teóricas do método DTPA e relataram incertezas quanto à sua eficiência na avaliação da disponibilidade de Cu. DTPA, Mehlich-I e Mehlich-III têm apresentado

resultados controversos em solos tratados com resíduos orgânicos. Pires e Mattiazzo (2003) adicionaram lodo de esgoto em dois solos (Latosolo Vermelho Amarelo e Latossolo Vermelho Escuro) cultivados com arroz e constataram que DTPA, HCl e Mehlich-III foram eficientes na avaliação da disponibilidade de Cu e Zn para as plantas, embora indicaram o HCl pela praticidade e menor tempo para extração. Nogueirol et al. (2010) observaram que Mehlich-III extraiu teores mais elevados de Cu do que o DTPA e HCl em 29 solos de vinhedos da Serra Gaúcha (RS), provavelmente porque soluções ácidas tendem a extrair quantidades próximas do teor total.

Tabela 3 – Concentrações médias de Cu, Fe, Mn e Zn extraídos por Mehlich-III (M-III), Mehlich-I (M-I), HCl, DTPA e CaCl₂, em função das doses de lodo de esgoto

Dose de lodo	M-III	M-I	HCl	DTPA	CaCl ₂
----- mg kg ⁻¹ -----					
Cobre					
0 – 10 cm					
0	5,48 b	4,35 b	2,83 b	1,16 b	0,46 b
5	7,92 b	6,24 b	4,93 b	2,15 b	0,59 ba
10	13,27 a	10,54 a	9,71 a	3,72 a	0,83 a
20	16,26 a	13,64 a	12,63 a	4,43 a	0,45 b
RL	**	**	**	**	ns
10 – 20 cm					
0	3,88 c	3,17 c	2,30 c	1,40 c	0,30 b
5	5,00 bc	3,92 bc	3,23 bc	1,77 bc	0,43 ba
10	8,54 ba	6,16 ba	6,06 ba	3,30 ba	0,66 a
20	10,37 a	8,04 a	7,99 a	4,80 a	0,31 b
RL	**	**	**	**	ns
Ferro					
0 – 10 cm					
0	169,63 c	59,92 c	26,80 b	47,12 c	5,60 a
5	232,35 cb	98,75 cb	49,63 a	57,64 cb	5,02 a
10	331,64 a	143,00 b	49,94 a	97,81 b	5,58 a
20	455,51 a	202,96 a	51,65 a	174,06 a	5,89 a
RL	**	**	ns	**	ns
10 – 20 cm					
0	115,26 b	39,61 b	27,43 b	32,74 b	5,13 a
5	127,73 b	50,54 b	43,05 ba	30,80 b	5,39 a
10	205,68 a	81,70 a	57,26 a	52,80 b	5,50 a
20	249,29 a	100,49 a	56,19 a	96,80 a	6,09 a
RL	**	**	ns	**	ns
Manganês					
0 – 10 cm					
0	57,71 a	24,40 a	81,12 a	21,01 a	9,80 a
5	52,94 ba	24,99 a	91,47 a	19,54 a	9,66 a
10	48,16 bc	25,73 a	114,14 a	19,84 a	8,17 a
20	43,23 c	24,29 a	99,14 a	19,52 a	9,48 a
RL	ns	ns	ns	ns	ns
10 – 20 cm					
0	44,15 a	17,76 a	51,51 b	15,94 a	10,35 a
5	44,64 a	19,37 a	54,01 b	17,29 a	9,70 a
10	44,40 a	20,66 a	81,05 a	19,20 a	9,23 a
20	41,48 a	19,93 a	74,90 ba	18,20 a	11,03 a
RL	ns	ns	ns	ns	ns
Zinco					
0 – 10 cm					
0	13,40 c	17,30 b	17,91 b	6,05 b	0,52 a
5	22,69 bc	21,63 ba	18,93 b	8,55 ba	0,60 a
10	40,70 ba	29,34 a	21,39 a	11,11 a	0,64 a
20	45,00 a	29,57 a	21,43 a	12,15 a	0,71 a
RL	*	ns	**	*	ns
10 – 20 cm					
0	9,58 b	9,14 b	10,13 b	5,19 c	0,42 a
5	13,23 b	12,62 b	13,86 ba	6,35 bc	0,46 a
10	23,64 a	22,38 a	18,52 a	8,44 ba	0,46 a
20	28,19 a	27,23 a	19,45 a	9,54 a	0,51 a
RL	**	**	ns	**	ns

RL – regressão linear; ns – não significativo a 5%; * significativo a 5%; ** significativo a 1%

Tabela 4 – Matriz de correlação para Cu, Fe, Mn e Zn extraídos nas camadas de 0-10 e 10-20 cm

	M-III	M-I	HCl	DTPA	CaCl ₂	Absorbed
Cobre (0 - 10 cm)						
M-III	-	0,99**	0,96**	0,92**	ns	ns
M-I		-	0,97**	0,94**	ns	ns
HCl			-	0,91**	ns	ns
DTPA				-	ns	ns
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Cobre (10 - 20 cm)						
M-III	-	0,98**	0,99**	0,94**	ns	ns
M-I		-	0,97**	0,94**	ns	ns
HCl			-	0,94**	ns	ns
DTPA				-	ns	ns
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Ferro (0 - 10 cm)						
M-III	-	0,98**	ns	0,88**	ns	ns
M-I		-	0,71*	0,88**	ns	ns
HCl			-	ns	ns	ns
DTPA				-	ns	ns
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Ferro (10 - 20 cm)						
M-III	-	0,98**	ns	0,93**	ns	ns
M-I		-	ns	0,92**	ns	ns
HCl			-	ns	ns	ns
DTPA				-	ns	ns
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Manganês (0 - 10 cm)						
M-III	-	ns	ns	ns	ns	ns
M-I		-	ns	0,83**	0,73*	ns
HCl			-	ns	ns	ns
DTPA				-	0,81**	ns
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Manganês (10 - 20 cm)						
M-III	-	ns	ns	0,83**	ns	ns
M-I		-	ns	0,83**	0,77**	ns
HCl			-	ns	ns	ns
DTPA				-	ns	ns
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Zinco (0 - 10 cm)						
M-III	-	0,96**	0,96**	0,98**	ns	0,84**
M-I		-	0,95**	0,91**	ns	0,79**
HCl			-	0,92**	ns	0,78**
DTPA				-	ns	0,83**
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-
Zinco (10 - 20 cm)						
M-III	-	0,99**	0,93**	0,97**	ns	0,83**
M-I		-	0,93**	0,97**	ns	0,83**
HCl			-	0,95**	ns	0,75*
DTPA				-	ns	0,80**
CaCl ₂					-	ns
Absorvido						-

M-III – Mehlich-III; M-I – Mehlich-I; absorvido – quantidade acumulada na planta; ns não significativo; * significativo a 5% e ** significativo a 1%.

Murakami e Ae (2009) testaram plantas potenciais hiperacumuladoras de metais (milho, feijão e arroz) para avaliar a fitoextração em experimento em vaso com Andosol e Fluvisol, conduzido pelo período de 60 dias e observaram que as plantas de milho e de arroz absorveram 20-29% e 18-20% do Cu extraível por HCl 0,1 mol L⁻¹ e 10-37% e 8-34% do Cu extraível por DTPA nos dois solos. Segundo os autores, as plantas de milho apresentaram grande potencial para extração do Cu em solos com baixa a moderada contaminação do elemento. Alcantara et al. (2009) cultivaram milho em um Latossolo tratado com lodo de esgoto e observaram que a fração trocável da extração sequencial correlacionou-se com os teores extraídos por Mehlich-I e DTPA.

Wang et al. (2009) avaliaram oito extratores e a ordem decrescente de quantidade extraída dos elementos encontrada foi EDTA > ácido cítrico > NH₄Ac > NH₄NO₃ > MgCl₂ = ácido tartárico > ácido acético > ácido oxálico, concluindo que ácido cítrico e NH₄Ac mostraram-se como melhores indicadores do teor de Cu biodisponível para a cultura do trigo quando comparados aos demais métodos testados.

Guan et al. (2011) estudaram a disponibilidade Cu para a planta de trigo em Chernossolo Háptico órtico tratado com doses de esterco bovino e verificaram que a disponibilidade do elemento era altamente dependente das frações químicas. O Cu foi predominantemente distribuído na fração orgânica, enquanto o aumento mais drástico foi encontrado na fração redutível, sendo que a fração extraída com ácido (HOAc 0,11 M) desempenhou o papel mais importante no controle da biodisponibilidade do elemento. Guan et al. (2011) afirmaram que Cu extraível com DTPA pode superestimar a biodisponibilidade do elemento, pois pode extrair a fração solúvel e parte de formas estáveis, o que não aconteceu nesse estudo.

3.3.4 Ferro

Os teores de Fe-Mehlich-III foram mais elevados, seguidos pelos obtidos por Mehlich-I, DTPA e HCl ($p < 0,01$). Os teores de Fe-Mehlich-III variaram de 112,1 a 507,6 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e 77,7 a 314,8 mg kg⁻¹ (10-20cm), os de Fe-Mehlich-I de 34,9 a 229,0 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 23,6 a 124,2 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Fe-HCl de 18 a 62,3 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 14,2 a 71,3 mg kg⁻¹ (10-20 cm), de Fe-DTPA de 21,8 a 217,6 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 17,6 a 121 mg kg⁻¹ (10-20 cm) e de Fe-CaCl₂ de 3,1 a 7,8 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 2,7 a 9,3 mg kg⁻¹ (10-20 cm). Houve aumento linear nos teores de Fe em função das doses de lodo de esgoto aplicadas, exceto para os extratores HCl e CaCl₂ (Tabela 3). As correlações lineares positivas

com mais elevados coeficientes de determinação foram observadas entre Fe-Mehlich-III e Fe-Mehlich-I, entre Fe-Mehlich-III e Fe-DTPA e entre Fe-Mehlich-I e Fe-DTPA (Tabela 4).

Os resultados concordam com os de Rodrigues, Malavolta e Moreira (2001), em que o Mehlich-III foi o que mais retirou Fe da camada superficial (0 a 20 cm), após três cultivos sucessivos com arroz em Podzol, Podzólico Amarelo, Podzólico Vermelho-Amarelo, Latossolo Amarelo, Latossolo Húmico e Aluvial na Amazônia. Trabalhando com solos franco-siltoso e franco arenoso, tratados com tipos de lodo, Mulchi et al. (1991) verificaram que os extratores ácidos (Mehlich-I e Mehlich-III) extraíram mais Fe, Mn e Zn do que o DTPA, para todas as doses e tipos de lodo (três estações de tratamento de esgoto na região metropolitana de Washington, USA) utilizados em solos de planície costeira.

3.3.5 Manganês

Não foi observado efeito da aplicação de doses de lodo de esgoto nos teores de Mn extraídos (Tabela 3). Foram constatadas correlações lineares positivas entre Mn-Mehlich-I e Mn-DTPA, entre Mn-Mehlich-I e Mn-CaCl₂ e entre Mn-DTPA e Mn-CaCl₂ na profundidade de 0-10 cm e na profundidade de 10-20 cm foram observadas correlações lineares positivas entre Mn-Mehlich-III e Mn-DTPA, entre Mn-Mehlich-I e Mn-DTPA e entre Mn-Mehlich-I e Mn-CaCl₂ (Tabela 4). Os teores de Mn-Mehlich-III variaram de 38,2 a 66,9 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 36,4 a 52,3 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Mn-Mehlich-I de 20,1 a 31 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 14 a 24,9 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Mn-HCl de 48,9 a 127,8 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 24,9 a 96,4 mg kg⁻¹ (10-20 cm), os de Mn-DTPA de 15,3 a 25,7 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 10,6 a 26,4 mg kg⁻¹ (10-20 cm) e os de Mn-CaCl₂ de 5,5 a 12,9 mg kg⁻¹ (0-10 cm) e de 6,2 a 13,9 mg kg⁻¹ (10-20 cm).

Abreu et al. (2004) encontraram maior correlação na extração do Mn quando usaram o DTPA e a resina em comparação com Mehlich-I e Mehlich-III em solos das classes Oxisol, Ultisol, Alfisol, Inceptisol e Entisol cultivados com milho de 54 dias de idade e as concentrações entre Mehlich-I e Mehlich-III foram semelhantes. Segundo Borkert (1991), as soluções ácidas extraem mais Mn do que as alcalinas, sais ou de complexos orgânicos. O extrator ácido HCl 0,1 M extrai quantidades próximas do total devido ao seu poder de dissolver, mesmo que parcialmente, estruturas minerais que retêm elementos traços no solo, o que não indica ser o teor disponível para a planta.

3.3.6 Zinco

Os teores de Zn extraídos por Mehlich-III foram mais elevados que os obtidos por Mehlich-I, HCl e DTPA ($p < 0,01$). Houve aumento linear nos teores de Zn extraídos por Mehlich-III, HCl e DTPA na profundidade de 0-10 cm e por Mehlich-III, Mehlich-I e DTPA na profundidade de 10-20 cm (Tabela 3). Foram observadas correlações lineares positivas entre todos os extratores nas profundidades estudadas, com elevados coeficientes de determinação, exceto para o CaCl_2 (Tabela 4). Os teores de Zn-Mehlich-III variaram de 6,6 a 63,2 mg kg^{-1} (0-10 cm) e de 2,5 a 33,7 mg kg^{-1} (10-20 cm), os de Zn-Mehlich-I de 15,8 a 36,7 mg kg^{-1} (0-10 cm) e de 2,6 a 31,8 mg kg^{-1} (10-20 cm), os de Zn-HCl de 17,4 a 23,3 mg kg^{-1} (0-10 cm) e de 2,9 a 21,1 mg kg^{-1} (10-20 cm), os de Zn-DTPA de 4 a 15,9 mg kg^{-1} (0-10 cm) e de 3,2 a 10,8 mg kg^{-1} (10-20 cm) e os de Zn- CaCl_2 de 0,1 a 0,9 mg kg^{-1} (0-10 cm) e de 0,07 a 0,9 mg kg^{-1} (10-20 cm).

Mulchi et al. (1991) observaram que DTPA, Mehlich-I e Mehlich-III foram igualmente eficientes na avaliação dos teores disponíveis de Cu e Zn para plantas de fumo cultivadas em solos de planície costeira que receberam lodo de esgoto de três estações de tratamento na região metropolitana de Washington (USA). Kashem et al. (2007) testaram extrações únicas (CaCl_2 , DTPA, NH_4Cl , HCl 0,1M e HCl 1M) e extração sequencial para avaliar a disponibilidade de Cu e Zn em amostras de 0 a 15 cm de quatro solos contaminados com água de irrigação de um rio que passa por áreas de mineração e quatro solos não contaminados do Japão e constataram que o HCl 1M extraiu maiores quantidades dos metais, seguido por HCl 0,1M, NH_4Cl , DTPA e CaCl_2 . Para todos os extratores as maiores quantidades de metais foram obtidas nos solos contaminados. Trabalhando com sete extratores para Zn e Cu em amostras de solo que receberam lodo de esgoto, Marchi et al. (2009) constataram que em extrações simples, nas quais o metal é extraído por uma única etapa de extração, as quantidades extraídas são menores quando comparadas às obtidas com 15 extrações sucessivas em amostras de solo tropical altamente intemperizado tratados com lodo de esgoto, o que indica que extrações simples não conseguiram recuperar todos os metais reativos e podem não refletir os teores biodisponíveis de metais para a planta. Na extração sucessiva, a mesma amostra de solo foi extraída mais quatorze vezes após a primeira. Na extração simples, em geral, a ordem de extração foi: Mehlich-I > DTPA > ácidos orgânicos > NH_4OAc . Esta capacidade elevada de extração do DTPA pode ser atribuída aos seus dois grupos funcionais, ou seja, amina e grupos carboxilatos (AGBENIN; ABREU; RAIJ, 1999), que detêm grande capacidade de complexar

metais. Os ligantes orgânicos utilizados nesse experimento continham apenas o grupo carboxilato, cuja afinidade para íons metálicos é menor do que da amina.

Ettler et al. (2007) avaliaram água, CaCl_2 , NH_4NO_3 e DTPA para extração de Cu e Zn em solos florestais e agrícolas e sedimentos de área de mineração e fundição na República Checa e observaram que as mudanças no pH das suspensões equilibradas influenciaram a capacidade de extração dos metais, com maiores quantidades extraídas em valores mais baixos de pH. Embora o DTPA extraia maiores quantidades dos metais quando comparado aos demais extratores testados, foi considerado inadequado para solos florestais orgânicos e ácidos, onde complexos aniônicos metal-DTPA podem ser readsorvidos nas superfícies positivas dos colóides e óxidos, causando diminuição significativa na extração dos elementos traços, podendo estar abaixo da quantidade extraída pela planta. Este fenômeno está estritamente relacionado à especiação dos metais nos extratos, à mineralogia dos solos florestais e aos mecanismos de sorção dos constituintes do solo. No extrato da solução de CaCl_2 os metais estão presentes nas formas iônicas livres ou cloro-complexadas, impedindo sua readsorção nas superfícies positivas da matriz do solo em condições ácidas e perto da neutralidade.

Soriano-Disla et al. (2010) trabalharam com 36 solos da Espanha tratados com lodo de esgoto (15,71 g de lodo de esgoto por quilo de solo) em experimento em casa de vegetação com o objetivo de avaliar três extratores químicos (EDTA, CaCl_2 e ácidos orgânicos de baixo peso molecular) na disponibilidade de metais pesados para a cevada. O EDTA foi o extrator mais eficiente para avaliar a disponibilidade de elementos traços no solo da rizosfera e o Zn foi o elemento extraído em maior quantidade, seguido de Cu e Ni. O acúmulo de Zn na planta de cevada foi maior que de Cu e Ni e grande quantidade ficou retido nas raízes da planta.

3.4 Conclusões

- Os extratores ácidos foram responsáveis pelas maiores extrações de Cu, Fe, Mn e Zn quando comparados às soluções salinas e quelantes. Para os metais Cu, Fe e Zn os mais elevados teores foram obtidos com Mehlich-III, enquanto para Mn foi com HCl;

- Não foram observadas correlações significativas entre os teores de cobre, ferro, manganês e zinco extraídos do solo pelos extratores e a concentração dos mesmos nas folhas diagnósticas de plantas de milho, sugerindo que as mesmas não são indicadas para o solo estudado e que vem recebendo continuamente a aplicação de um resíduo rico em material orgânico;

- Houve aumento linear dos teores de metais em função da aplicação de doses de lodo de esgoto, exceto para o Mn.

Referências

- ABREU, C.A.; RAIJ, van B.; ABREU, M.F.; PAZ GONZALEZ, A. Avaliação da disponibilidade de manganês e ferro em solos pelo uso do método modificado da resina de troca iônica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, p. 579-584, 2004.
- AGBENIN, J.O.; ABREU, C.A.; RAIJ, van B. Extraction of phytoavailable trace metals from tropical soils by mixed ion exchange resin modified with inorganic and organic ligands. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 227, p. 187-196, 1999.
- ALCANTARA, S.; PÉREZ, D.V.; ALMEIDA, M.R.A.; SILVA, G.M.; POLIDORO, J.C.; BETTIOL, W. Chemical changes and heavy metal partitioning in an Oxisol cultivated with maize (*Zea mays*, L.) after 5 years disposal of a domestic and an industrial sewage sludge. **Water, Air and Soil Pollution**, New York, v. 203, p. 3–16, 2009.
- ANDERSON, J.M.; INGRAM, J.S.I. **Tropical soil biology and fertility: a handbook of methods**. Wallingford, UK: CAB International, 1992. 171 p.
- BORKERT, C.M. Manganês. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. (Ed.) **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Potafos; CNPq, 1991. p.173-190.
- BRADY, N.C. **Natureza e propriedades do solo**. 7 ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989. 878 p.
- BROUWERE, K.; SMOLDERS, E. Yield response of crops amended with sewage sludge in the field is more affected by sludge properties than by final soil metal concentration. **European Journal of Soil Science**, Oxford, v. 57, p. 858-867, 2006.
- BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J.C. Relationships between extractable copper soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 102, p. 151-161, 1998.
- CHOJNACKA, K.; CHOJNACKI, A.; GORECKA, H.; GORECKI, H. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 337, p. 137–182, 2005.
- CUEVAS, G.; MARTÍNEZ, F.; WALTER, I. Field-grown maize (*Zea mays* L.) with composted sewage sludge. Effects on soil and grain quality. **Spanish Journal of Agricultural Research**, Madrid, v. 1, p. 111-119, 2003.
- DOLGEN, D.; ALPASLAN, M.N.; DELEN, N. Agricultural recycling of treatment-plant sludge: A case study for a vegetable processing factory. **Journal of Environmental Management**, London, v. 84, p. 274–281, 2007.

ETTLER, V.; MIHALJEVIČ, V.; ŠEBEK, O.; GRYGAR, T. Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments - Analytical and thermodynamic approaches. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 602, p. 131-140, 2007.

GUAN, T.X.; HE, H.B.; ZHANG, X.D.; BAI, Z. Cu fractions, mobility and bioavailability in soil-wheat system after Cu-enriched livestock manure applications. **Chemosphere**, Oxford, v. 82, p. 215–222, 2011.

HALONEN, O.; TULKKI, H.; DEROME, J. Nutrient analysis methods. **Metsäntutkimuslaitoksen Tiedonantoja**, Berlin, v. 121, p. 1-28, 1983.

HAMMER, D.; KELLER, C. Changes in the rhizosphere of metal-accumulating plants evidenced by chemical extractants. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 1561–1569, 2002.

JOHNSON, C.M.; ULRICH, A. **Plant analysis.**, Los Angeles, California, 1959, 247p (Bull Calif. Agric. Exp. Sta. 766).

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRS Press, 1992. 365p.

KASHEM, M.A.; SINGH, B.R.; KONDO, T.; IMAMUL, H.U.S.M.; KAWAI, S. Comparison of extractability of Cd, Cu, Pb and Zn with sequential extraction in contaminated and non-contaminated soils. **International Journal of Environmental Science Technology**, Tehran, v. 4, p. 169-176, 2007.

LAVADO, R.S.; RODRÍGUEZ, M.B.; TABOADA, M.A. Treatment with biosolids affects soil availability and plant uptake of potentially toxic elements. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 109, p. 360–364, 2005.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, p. 421–428, 1978.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 534–550, 1997.

MANTOVI, P.; BALDONI, G.; TODERI, G. Reuse of liquid, dewatered, and composted sewage sludge on agricultural land: effects of long-term application on soil and crop. **Water Research**, Oxford, v. 39, p. 289–296, 2005.

MARCHI, G.; GUILHERME, L.R.G.; CHANG, A.C.; NASCIMENTO, C.W.A. Heavy Metals extractability in a soil amended with sewage sludge. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 66, p. 643-649, 2009.

MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.15, p.1409-1416, 1984.

MUCHUWETI, M.; BIRKETT, J.W.; CHINYANGA, E.; ZVAUYA, R.; SCRIMSHA, W. M.D.; LESTER, J.N. Heavy metal content of vegetables irrigated with mixtures of wastewater and sewage sludge in Zimbabwe: Implications for human health. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 112, p. 41–48, 2006.

MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F.; CHANEY, R.L. Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils: I. Comparison of extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, p. 919-941, 1991.

MURAKAMI, M.A.E.N. Potential for phytoextraction of copper, lead, and zinc by rice (*Oryza sativa* L.), soybean (*Glycine max* [L.] Merr.), and maize (*Zea mays* L.). **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 162, p. 1185–1192, 2009.

NELSON, W.L.; MEHLICH, A.; WINTERS, E. The development, evaluation and use of soil test for phosphorus availability. **Agronomy**, Madison, v. 4, p. 153-188, 1953.

NOGUEIROL, R.C.; ALLEONI, L.R.F.; NACHTIGALL, G.R.; MELO, G.W. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil, **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 181, p. 931-937, 2010.

OBBARD, J.P.; SAUERBECK, D.R.; JONES, K.C. Rhizobium leguminosarum bv. trifolii in soils amended with heavy metal contaminated sewage sludge. **Soil Biology and Biochemistry**, Oxford, v. 25, p. 227–231, 1993.

PARKINSON R.J.; FULLER M.P.; GROENHOF A.C. An evaluation of greenwaste compost for the production of forage maize (*Zea mays* L.). **Compost Science and Utilization**, Emmaus, v. 7, p. 72-80, 1999.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Biosolids conditioning and the availability of Cu and Zn for rice. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 60, p. 161-166, 2003.

RODRIGUES, M.R.L.; MALAVOLTA, E.; MOREIRA, A. Comparação de soluções extratoras de ferro e manganês em solos da Amazônia. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 36, p. 143-149, 2001.

SANCHEZ-MONEDERO, M.A.; MONDINI, C.; DE NOBILI, M.; LEITA, L.; ROIG, A. Land application of biosolids. Soil response to different stabilization degree of the treated organic matter. **Waste Management**, Oxford, v. 24, p. 325–332, 2004.

SAS INSTITUTE. 2002. SAS: **User's guide: statistics**. 6th ed. Cary: Institute.

SHARMA, S.; SHARMA, P.; BHATTACHARYYA, A. K. Accumulation of Heavy Metals in Wheat (*Triticum aestivum* L.) Seedlings Grown in Soils Amended with Electroplating Industrial Sludge. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 41, p. 2505-2516, 2010.

SCHACHTSCHABEL, P. Further investigations on the determination of lime requirement of soil. **Zeitschrift fur Pflanzenernaehrung und Bodenkunde**, Berlin, v. 25, p. 37-57, 1941.

SHIRVANI, M.; SHARIATMADARI, H.; KALBASI, M. Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: influence of organic ligands and aging. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v.37, p. 175-184, 2007.

SORIANO-DISLA, J.M.; GÓMEZ, I.; NAVARRO-PEDREÑO, J.; LAG-BROTOS, A. Evaluation of single chemical extractants for the prediction of heavy metal uptake by barley in soils amended with polluted sewage sludge. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 327, p. 303-314, 2010.

TRANNIN, I.C.B.; SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S. Avaliação agronômica de um biossólido industrial para a cultura do milho. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, p. 261-269, 2005.

UDOM, B.E.; MBAGWU, J.S.; ADESODUN, J.K.; AGBIM, N. N. Distributions of zinc, copper, cadmium and lead in a tropical ultisol after long-term disposal of sewage sludge. **Environment International**, Oxford, v. 30, p. 467–470, 2004.

URE, A.M.; QUEVAUVILLER, P.; MUNTAU, H.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments – an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the commission-of-the-european-communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, Oxon, v. 51, p. 135–151, 1993.

WANG, S.; NAN, Z.; LIU, X.; LI, Y.; QIN, S.; DING, H. Accumulation and bioavailability of copper and nickel in wheat plants grown in contaminated soils from the oasis, northwest China. **Geoderma**, Amsterdam, v. 152, p. 290–295, 2009.

WHITE, C.S.; LOFTIN, S.R.; AGUILAR, R. Application of biosolids to degraded semiarid rangeland: nine year response. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, p. 1663-1671, 1997.

4 TEORES TOTAIS E PSEUDOTOTAIS (SEMI-TOTAIS) DE Cu, Fe, Mn E Zn EM SOLOS TROPICAIS TRATADOS COM LODO E COMPOSTO DE LODO

Resumo

Na agricultura, o uso do lodo de esgoto como fertilizante é prática comum, mas a aceitação social para essa prática pode ser questionada devido à possível presença de metais pesados e patógenos. Objetivou-se com esse estudo comparar extratores de teores totais e pseudototais de Cu, Fe, Mn e Zn e a correlação desses com os teores biodisponíveis desses elementos para milho e cana-de-açúcar em solo que recebeu lodo de esgoto durante treze anos consecutivos e em solo tratado uma única vez com lodo de esgoto e composto de lodo de esgoto. O experimento com aplicação de lodo de esgoto em solo durante treze anos é composto de quatro tratamentos (0, 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo) e cinco repetições. O segundo experimento de campo com aplicação única de lodo esgoto e composto de lodo de esgoto recebeu as doses 50, 100 e 200% do valor estipulado pela legislação vigente. Os teores de metais extraídos por água régia (AR) estiveram mais próximos dos teores obtidos por EPA3052 do que os extraídos por EPA3051 e foi observada melhor correlação dos teores pseudo(totais) extraídos por AR e EPA3052 com os teores biodisponíveis obtidos por Mehlich-III. O efeito da aplicação de doses de lodo de esgoto só foi constatado em amostras do experimento de longo período de aplicação do resíduo.

Palavras-chave: Extratores; Metais pesados, Métodos de digestão; Resíduos

Abstract

Sewage sludge is commonly used as an agricultural fertilizer, but the practice has been criticized because sludge may contain heavy metals and pathogens. The aim of this study was to compare the effectiveness of total and pseudototal extractants of Cu, Fe, Mn, and Zn, and to compare the results with the concentrations of these elements that were biologically available to maize and sugarcane in a soil that was amended with sewage sludge for 13 consecutive years and in a separate soil that was amended a single time with sewage sludge and composted sewage sludge. The 13-year amendment experiment involved four treatments (0, 5, 10, and 20 t ha⁻¹ of sludge) and five replicates. The one-time amendment experiment involved treatments reflecting 50%, 100%, and 200% of values stipulated by current legislation. The metal concentrations extracted by aqua regia (AR) were more similar to those obtained by EPA3052 than to those obtained by EPA3051, and the strongest correlation was observed between pseudo(total) concentrations extracted by AR and EPA3052 and biologically available concentrations obtained by Mehlich-III. An effect of sewage sludge amendment was only observed in samples from the 13-year experiment.

Keywords: Extractants; Heavy metals; Digestion methods; Residues

4.1 Introdução

As emissões veiculares, o acúmulo de lixo sólido e outros resíduos, efluentes provenientes das residências, bem como efluentes de lavanderias, tinturarias, entre outros, podem poluir o ar, a água e o solo. Os solos urbanos são uns dos principais receptores desses poluentes e são considerados como fator importante na determinação do desenvolvimento sustentável das cidades (LU et al., 2007).

Existem várias opções para uso do lodo de esgoto, tais como aplicação ao solo, tratamento avançado ou disposição em aterro e incineração (USEPA, 1999). Na agricultura, o uso do lodo de esgoto como fertilizante é prática comum, mas a aceitação social para essa prática pode ser questionada devido à possível presença de metais pesados e patógenos (RENNER, 2000). O aumento da produção de lodo concomitantemente à diminuição da quantidade de contaminantes do lodo significa que novas alternativas para o descarte desse lodo precisam ser desenvolvidas.

A aplicação de lodo de esgoto tratado (biossólido) promove melhora nos atributos físicos e químicos do solo, tais como aumento da porosidade, no teor de matéria orgânica (MO) e na capacidade de retenção de água (METZGER; YARON, 1987; O'CONNOR et al., 2004). O lodo de esgoto pode conter metais pesados que, quando adicionados ao solo, podem ser adsorvidos na superfície de óxihidróxidos, argilas e matéria orgânica. Podem também ser precipitados ou deixar partículas residuais dispersas no solo (ALLOWAY; JACKSON, 1991). Contaminantes metálicos são particularmente problemáticos porque, diferentemente da maioria dos contaminantes orgânicos, não são biodegradáveis e podem acumular em tecidos vivos, concentrando-se durante toda a cadeia alimentar (SHRIVASTAVA et al., 2003). Os metais pesados presentes no lodo podem também afetar adversamente as culturas (SUKREEYAPONGSE et al., 2002). Sob condições tropicais úmidas, a disponibilidade de metais pesados não é estritamente ligada à retenção dos elementos nas superfícies orgânicas como nas regiões temperadas, pois a decomposição da matéria orgânica é mais acelerada. Contudo, a retenção de metais pode ser grande nessas condições em função dos elevados teores de óxidos de Fe e Al em solos altamente intemperizados.

A contaminação do ambiente por metais pesados oriundos da aplicação de lodo de esgoto tem recebido muita atenção devido à possibilidade de absorção desses elementos pelas plantas, acúmulo de metais no solo, lixiviação e contaminação de águas subterrâneas, ocasionando entrada na cadeia alimentar, o que representa risco ambiental em longo prazo (WONG et al., 2007).

Os teores de metais pesados presentes no solo, comumente extraídos num meio ácido, podem atingir níveis críticos acima de limites calculados por meio de modelos de avaliação de risco à saúde humana. Por isso é importante o constante aperfeiçoamento dos métodos analíticos utilizados na determinação dos teores destes elementos (VÄISÄNEN; SUONTAMO, 2002). A técnica de digestão em forno microondas apresenta claras vantagens em relação às técnicas mais tradicionais: (i) tempo mais curto de digestão ácida; (ii) melhor recuperação de elementos e compostos voláteis; (iii) menores níveis de contaminação; necessário mínimo volume de reagente, e (iv) procedimento mais reprodutível (AGAZZI; PIROLA, 2000).

Objetivou-se com esse estudo comparar extratores de teores totais e pseudototais de Cu, Fe, Mn e Zn e a correlação desses com os teores biodisponíveis desses elementos para milho (*Zea mays*) e cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum L.*) em solo que recebeu lodo de esgoto durante treze anos consecutivos e em solo tratado uma única vez com lodo de esgoto e composto de lodo de esgoto.

4.2 Material e métodos

O experimento com aplicação de lodo de esgoto em solo durante treze anos está sendo conduzido em Jaboticabal (SP), Brasil, em um Latossolo Vermelho eutrófico. O experimento foi composto de parcelas experimentais com 60 m², em blocos casualizados, com quatro tratamentos (doses de lodo de esgoto) e cinco repetições e foi instalado no ano agrícola de 1997/98. Inicialmente os tratamentos eram: controle (sem adição de lodo); 2,5; 5 e 10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca. A dose 5 t ha⁻¹ foi estabelecida para fornecer o nitrogênio (N) exigido pela cultura do milho, admitindo-se que 1/3 do N contido no resíduo seria disponível para a planta num ano. Os tratamentos passaram a receber fertilizante mineral a partir do segundo ano de experimento, de modo a complementar os teores de NPK presentes no lodo. A dose 2,5 t ha⁻¹ foi alterada para 20 t ha⁻¹ a partir do 4º ano agrícola na tentativa de causar fitotoxicidade de metais pesados nas plantas. As novas doses foram: 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, além do controle. As doses acumuladas nos treze anos equivaleram a 65; 130 e 207,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para os tratamentos 5; 10 e 20 t ha⁻¹, respectivamente.

O segundo experimento de campo com doses de lodo esgoto e composto de lodo de esgoto está sendo conduzido em Piracicaba (SP), Brasil, em um Nitossolo Háplico álico, textura argilosa, em área de soqueira de cana-de-açúcar (segundo corte), variedade IAC91-1099. Após a colheita mecanizada do segundo corte, no final de julho de 2009, a acidez do

solo foi corrigida com 3 t ha^{-1} de calcário dolomítico, com 15% de teor de água. O lodo de esgoto e o composto orgânico foram aplicados sobre a palhada da cana-de-açúcar, deixada no terreno após a colheita mecanizada, em uma única vez. O experimento de fertilização com doses de lodo de esgoto e de composto orgânico foi montado em parcelas subdivididas, com três repetições. Os tratamentos com o resíduo (lodo ou composto) foram: (i) sem aplicação de resíduo; (ii) dose 50% do valor estipulado pela Resolução 375 (CONAMA, 2009); (iii) dose 100% do valor estipulado pela citada norma e (iv) dose 200% do valor estipulado pela norma, sendo que a norma considera para o cálculo de doses do resíduo que 20% e 10% do N presente na forma orgânica seriam mineralizados, para o lodo de esgoto digerido anaerobicamente e composto orgânico, respectivamente. Os teores de N-total do lodo de esgoto e composto orgânico considerados foram de 0,9 e 0,4%, respectivamente. Para o fornecimento de 100 kg ha^{-1} de N para a cultura da cana, utilizaram-se 67 t ha^{-1} de lodo (base úmida) e 300 t ha^{-1} de composto (base úmida) sendo os teores de água do lodo e composto de 73% e 60%, respectivamente. Os tratamentos com lodo e com composto foram ainda complementados com 120 kg ha^{-1} de K_2O , uma vez que o lodo de esgoto apresentava baixos teores de potássio. No experimento, havia 24 parcelas compostas de cinco linhas de cana com 7 m de comprimento, e espaçamento entrelinhas de 1,4 m, sendo considerada a área útil das parcelas as três linhas centrais e 5 m de cada linha. O lodo de esgoto e o composto orgânico foram aplicados na lateral das linhas de cana, sobre a palhada restante do processo de colheita mecanizada.

A coleta das amostras de solo foi realizada em março de 2010 nos dois experimentos. A última aplicação anual do lodo de esgoto no experimento de Jaboticabal ocorreu em dezembro de 2009 e apresentava $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ de 5,8, 81,3% de água, 246,7 de C; 20,3 de P; 24,8 de N; 2,4 de K; 1,0 de Na; 15,9 de Ca; $4,2 \text{ g kg}^{-1}$ de Mg. Os teores de metais pesados no lodo eram: 5,1 de Cd; 19,6 de Co; 531,5 de Cr; 669,0 de Cu; 34.526,6 de Fe; 320,2 de Mn; 290,7 de Ni; 106,6 de Pb e $1.398,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de Zn. O lodo de esgoto aplicado uma única vez na área no experimento de Piracicaba continha 340 de C; 22 de N; 11 de P; 5 de K; 14 de Ca; 3 de Mg e 9 g kg^{-1} de S. Em relação aos metais: 95 de Cu; 625 de Mn e 715 mg kg^{-1} de Zn. O composto desse lodo também em aplicação única na área apresentava 210 de C; 18 de N; 11 de P; 3 de K; 20 de Ca; 3 de Mg e $4,5 \text{ g kg}^{-1}$ de S, além de 70 de Cu; 475 de Mn e 527 mg kg^{-1} de Zn.

Foram coletadas 20 subamostras para formar cada amostra composta das camadas de 0-10 e 10-20 cm. Embora a coleta de solo seja normalmente realizada na camada de 0-0,2 m, procedeu-se a subdivisão em duas camadas, pois a mais superficial (0-10 cm) possui maior

acúmulo de MO. As amostras foram secas ao ar, peneiradas em malha de 2 mm e, posteriormente, passadas em malha de 100 mesh para extração dos teores pseudo(totais). Os teores totais de Cu, Fe, Mn e Zn foram extraídos com digestão em microondas segundo o método EPA 3052 (USEPA, 1996); os teores pseudototais por EPA 3051 (USEPA, 1998) e água régia (McGRATH; CUNLIFFE, 1985) e os teores biodisponíveis foram extraídos por Mehlich-III (MEHLICH, 1984). Para extração pelo método EPA 3052 foi utilizado 0,5 g de solo + 2 mL de H₂O₂ (oxidação da MO) e, posteriormente, foram acrescentados às amostras 9 mL de HNO₃ + 3 mL de HF e colocados para digestão em microondas. Na extração pelo método EPA 3051, 10 mL de HNO₃ foram adicionados em 0,5 g de solo, e as amostras digeridas em microondas. Pelo método da água régia, 9 mL de HCl + 3 mL HNO₃ (3:1, v/v) foram adicionados em 0,5 g de solo e digeridos em microondas. Os teores de Cu, Fe, Mn e Zn foram determinados em ICP-OES.

O controle de qualidade da análise foi realizado utilizando solos certificados (NIST SRM 2709a San Joaquin Soil e NIST SRM 2711a Montana II Soil). O NIST recomenda a comparação de métodos que não utilizam ácido fluorídrico (3050, 3051 e suas atualizações) com as recuperações baseadas em valores lixiviados (NIST, 2002), pois os teores certificados foram determinados com base em métodos de determinação do teor total.

Os resultados foram submetidos à análise de variância e análises de correlação ($p < 0,05$) com o auxílio do aplicativo SAS (SAS, 2002).

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Recuperação dos metais nos materiais certificados

Os teores médios recuperados dos metais para os materiais de referência certificados e os teores recuperados por lixiviado para os solos certificados NIST são apresentados na tabela 1. Em geral, as taxas de recuperação dos metais foram satisfatórias nos dois materiais certificados. Para os métodos de extração pseudototais (AR e EPA3051), o recuperado (determinado) foi comparado à recuperação por lixiviado, apresentando valores que variaram de 60 a 90% para a AR e de 58 a 88% para o EPA3051. Os valores recuperados (determinados) pelo método EPA3052 foram comparados aos valores certificados das amostras, variando de 81 a 110%.

Uma observação importante que pode ser depreendida a partir deste estudo é que na escolha de extratores para monitoramento de solos tratados com resíduos orgânicos deve-se considerar o histórico de aplicação do resíduo à área, a profundidade da camada de solo

amostrada e o elemento a ser avaliado. Devem-se conhecer os mecanismos preferenciais de retenção do elemento em determinada fração (orgânica ou mineral) do solo e sua extração por soluções mais ou menos agressivas em relação ao material orgânico e à fração mineral, assim como o histórico da rotação de culturas ao longo do período considerado.

Tabela 1 - Teores médios recuperados dos metais pesados para os materiais de referência certificados

Elemento	Solo certificado	AR	EPA3051	EPA3052	Valor certificado ¹	Recuperação (determinado) ² (%)			Recuperação por lixiviado (%)
						AR	3051	3052	
		----- $mg\ kg^{-1}$ -----							
Cu	2709a	26,3	25,2	30,1	$33,9 \pm 0,5$	76	74	89	81
	2711	126,2	118,6	142,9	140 ± 2	90	85	102	95
Fe	2709a	24730	24340	27140	$33600 \pm 0,07$	74	72	81	70
	2711	16978	16300	28890	$28200 \pm 0,04$	60	58	102	54
Mn	2709a	456,2	467,9	484,6	529 ± 18	86	88	93	79
	2711	529,5	507,3	661,9	675 ± 18	78	75	98	71
Zn	2709a	85,4	81,6	113,8	103 ± 4	83	79	110	77
	2711	364,1	343,5	389,3	414 ± 11	88	83	94	85

¹ valor dos teores de metais para os dois solos certificados; ² porcentagem recuperada dos metais para o método EPA3052 e porcentagem recuperada em relação ao lixiviado para os métodos AR e EPA3051.

4.3.2 Experimento com aplicação de doses de lodo de esgoto por treze anos

Houve aumento linear nos teores de Cu extraídos por AR e EPA3052 na camada de 0-10 e 10-20 cm e para o Zn extraído por AR e EPA3052 de 0-10 cm e por EPA3052 de 10-20 cm em função da adição de lodo esgoto durante treze anos (Tabela 2). Para o Fe e o Mn não houve efeito das doses de lodo aplicadas em nenhuma das amostras, independentemente da profundidade de coleta, o que se atribuiu ao fato dos solos de regiões tropicais úmidas possuírem elevados teores naturais desses elementos. Para nenhum dos elementos foi observado efeito quadrático da aplicação das doses de lodo de esgoto (Tabela 2). Antoniadis et al. (2010) adicionaram 10, 30 e 50 t ha⁻¹ de lodo de esgoto num Typic Xerochrept por quatro anos consecutivos e verificaram que os teores totais de metais extraídos por água régia e os disponíveis extraídos por DTPA não foram afetados pelas doses, exceto o Zn e Pb, que apresentaram aumento do teor no solo com as doses aplicadas somente no quarto ano. Antoniadis et al. (2010) afirmaram que com o aumento das doses de lodo há aumento do teor de MO e isso tende a complexar os metais, ocasionando aumento do teor total de metal sem aumentar a disponibilidade do mesmo.

Os teores de Cu-Mehlich-III no experimento com doses de lodo de esgoto aplicadas por treze anos variaram de 3,1 a 19 mg kg⁻¹ na profundidade de 0-10 e de 1,9 a 13,6 mg kg⁻¹ na profundidade de 10-20 cm; os teores de Fe-Mehlich-III de 112,1 a 507,6 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 77,7 a 314,8 mg kg⁻¹ de 10-20 cm; os teores de Mn-Mehlich-III de 38,2 a 66,9 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 36,4 a 52,3 mg kg⁻¹ de 10-20 cm e os teores de Zn-Mehlich-III de 6,6 a 63,2 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 2,5 a 33,7 mg kg⁻¹ de 10-20 cm.

Em ambos os experimentos, os teores de Cu estiveram abaixo dos valores de referência de qualidade (35 mg kg⁻¹) estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA, 2009). Os teores de Cu-AR igualaram os de Cu-EPA3052, superando os teores de Cu-EPA3051 na profundidade de 0-10 cm, enquanto os teores de Cu-AR superaram os dois outros métodos na profundidade de 10-20 cm ($p < 0,01$) (Tabela 2). Foram observadas correlações lineares positivas com elevados coeficientes de determinação entre Cu-AR e Cu-EPA3052 e entre esses métodos e o Cu-Mehlich-III nas amostras coletadas na camada de 0-10 cm. Na camada subsequente (10-20 cm) houve correlação linear positiva entre todos os métodos para extração de teores totais e pseudototais e os teores biodisponíveis (Tabela 3).

Uma porção significativa do cobre que atinge o solo via biossólidos, lodos de estações de tratamento de água e esgoto ou outros resíduos permanece nas camadas mais superficiais ligada, principalmente, à MO (BRUN et al., 1998; TEIXEIRA et al., 2005). Dentre os metais

pesados, o Cu é um dos menos móveis no solo devido a sua forte adsorção nos colóides orgânicos e inorgânicos do solo. Na matéria orgânica o Cu é retido principalmente pelos ácidos húmicos e fúlvicos, formando complexos estáveis (SPARKS, 1995).

A AR extraiu quantidades elevadas de Cu, sendo compatível com o método EPA3052, que extrai os teores totais. A água régia é uma mistura dos ácidos HNO₃ e HCl e na reação são formados cloreto de nitrosila (NOCl) e o cloro molecular (Cl₂), que são muito reativos, possuem alto poder oxidante e têm a capacidade de dissolver até mesmo metais nobres, porém não dissolvem totalmente os silicatos. A água régia é uma solução oxidante forte capaz de dissolver alguns compostos que o ácido nítrico sozinho não consegue (HARRIS, 1999). De maneira geral, extrações com água régia recuperam entre 70 a 90% do conteúdo total de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb (URE, 1995). Entretanto, os teores pseudototais extraídos por AR para os metais nesse trabalho foram próximos aos teores totais obtidos pelo método EPA3052, o que provavelmente tenha ocorrido devido à digestão ter sido realizada em sistema fechado (microondas), o que a faz diferir da AR tradicional (em sistema aberto), pois o poder de dissolução dos ácidos é aumentado pela mudança no ponto de ebulição dos mesmos, fazendo com que seja elevado o poder de extração da mistura ácida nessas condições. Nieuwenhuize et al. (1991) trabalharam com 30 amostras de solo e seis materiais de referência e compararam o método de digestão tradicional (aberto) e em microondas com água régia (fechado) para extração de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn e concluíram ser a extração em microondas uma alternativa viável para sedimentos, lodo e solo, pela maior rapidez e menor risco de contaminação.

Os teores de Fe-EPA3052 foram superiores aos extraídos por outros métodos tanto na profundidade de 0-10 cm quanto na de 10-20 cm ($p < 0,01$), indicando a ligação predominante do elemento à fração mineral do solo, dissolvida pelo ácido fluorídrico (Tabela 2). A correlação linear positiva só foi constatada entre Fe-AR e Fe-EPA3052 para as duas profundidades (Tabela 3).

Os teores de Mn extraídos por AR foram similares aos extraídos por EPA3052, superando os obtidos por EPA 3051 nas duas profundidades ($p < 0,01$) (Tabela 2). Assim como ocorreu para o Cu, houve provável ligação com o material orgânico do solo, que acumula nas camadas superficiais. Segundo McBride (1994), os complexos orgânicos formados com o Mn são de pouca estabilidade, porque o complexo formado com o ácido húmico tem caráter inteiramente eletrostático, e os ácidos fúlvicos apresentam limitado número de sítios de complexação específicos para o elemento. Esses fatos, aliados à baixa afinidade do Mn para formação de ligações covalentes (HARTER, 1991), evidenciam a pronta

disponibilidade do elemento. Somente foi observada correlação linear positiva entre Mn-AR e Mn-EPA3051 na amostra da camada de 0-10 cm (Tabela 3).

Para Zn, a AR foi superior, seguido dos teores extraídos pelo método EPA3052 e EPA3051 ($p < 0,01$) nas profundidades estudadas (Tabelas 2). Nos dois experimentos os teores de Zn estiveram acima dos valores de referência do solo (60 mg kg^{-1}) para os solos brasileiros, mas abaixo dos valores de prevenção (300 mg kg^{-1}) (CONAMA, 2009). Na profundidade de 0-10 cm houve correlação linear positiva entre Zn-AR e Zn-EPA3052 e entre os métodos de extração total e pseudototais e os teores biodisponíveis extraídos por Mehlich-III (Tabela 3). Foram constatadas correlações lineares positivas na profundidade de 10-20 cm entre Zn-AR e Zn-EPA3052, entre Zn-EPA3051 e Zn-EPA3052, e entre os métodos EPA e os teores biodisponíveis por Mehlich-III. O Zn, nesse caso, assim como Cu e Mn, foi extraído em maior quantidade pela AR em virtude de estar, provavelmente, ligado ao material orgânico. Mandal et al. (2000) sugeriram que ácidos húmicos e fúlvicos têm papel importante na adsorção do Zn e do Cu, por meio da formação de quelatos.

Gheju et al. (2011) utilizaram lodo de esgoto como fonte de MO e nutrientes em solos da Romênia e avaliaram a extração Cr, Cu, Pb, Cd, Ni e Zn por dois ácidos inorgânicos (HCl e HNO_3), dois ácidos orgânicos (cítrico e oxálico) e um forte quelante (EDTA). Gheju et al. (2011) observaram que Zn e Ni foram os metais extraídos em maiores quantidades por ácidos inorgânicos, pois esses elementos estão presentes na matriz do lodo fracamente adsorvidos em grupos funcionais ou como precipitados inorgânicos, e podem ser facilmente dissolvidos por condições fortemente ácidas.

Tabela 2 - Médias dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) pelos métodos total (EPA 3052) e pseudototais (EPA 3051 e água régia), em função da aplicação de doses de lodo de esgoto por treze anos

Dose de lodo	AR	3051	3052	AR	3051	3052	AR	3051	3052	AR	3051	3052
0-10 cm		Cu			Fe			Mn			Zn	
0	14,4 b	6,6 a	14,9 b	33457 a	22342 a	35678 a	311,2 a	170,5 a	273,9 a	56,0 b	21,6 a	35,0 b
5	15,9 b	8,2 a	15,5 b	30908 a	22639 a	34252 a	293,3 a	168,9 a	288,7 a	82,4 ba	30,3 a	56,3 ba
10	26,0 a	10,0 a	25,1 a	33930 a	26254 a	37160 a	297,0 a	165,0 a	299,5 a	112,0 a	49,0 a	80,4 a
20	31,3 a	12,6 a	29,8 a	33387 a	23235 a	35078 a	295,8 a	160,8 a	278,0 a	129,4 a	49,1 a	80,9 a
<i>RL</i>	**	<i>ns</i>	**	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	*	<i>ns</i>	**
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
10-20 cm		Cu			Fe			Mn			Zn	
0	12,3 c	6,7 b	12,4 c	34584 a	21880 a	36458 a	310,3 a	161,6 a	257,4 a	63,5 a	20,2 b	31,8 c
5	12,9 bc	7,8 b	11,0 bc	34046 a	27689 a	35730 a	302,9 ba	194,0 a	273,2 a	63,6 a	26,0 b	38,9 bc
10	17,9 ba	11,0 ba	16,1 ba	35139 a	26597 a	37522 a	287,5 ba	156,3 a	293,7 a	74,3 a	35,1 ba	56,5 ba
20	20,4 a	13,5 a	19,2 a	33325 a	24455 a	36098 a	282,8 b	165,2 a	276,6 a	96,6 a	47,8 a	65,8 a
<i>RL</i>	*	<i>ns</i>	*	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	**
<i>RQ</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo; * significativo a 5% e ** significativo a 1%. Médias seguidas de mesma letra para doses (na vertical) não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Tabela 3 - Matriz de correlação para os teores de Cu, Fe, Mn e Zn extraídos pelos métodos total (EPA 3052), pseudototais (EPA 3051 e água régia) e biodisponível (Mehlich-III), em função da aplicação de doses de lodo de esgoto por treze anos

Cobre								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>
<i>AR</i>	-	ns	0,98**	0,97**	-	0,93**	0,95**	0,97**
<i>EPA 3051</i>		-	ns	ns		-	0,85**	0,93**
<i>EPA 3052</i>			-	0,95**			-	0,92**
<i>Mehlich-III</i>				-				-
Ferro								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>
<i>AR</i>	-	ns	0,85**	ns	-	ns	0,81**	ns
<i>EPA 3051</i>		-	ns	ns		-	ns	ns
<i>EPA 3052</i>			-	ns			-	ns
<i>Mehlich-III</i>				-				-
Manganês								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>
<i>AR</i>	-	0,80**	ns	ns	-	ns	ns	ns
<i>EPA 3051</i>		-	ns	ns		-	ns	ns
<i>EPA 3052</i>			-	ns			-	ns
<i>Mehlich-III</i>				-				-
Zinco								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>	<i>AR</i>	<i>EPA 3051</i>	<i>EPA 3052</i>	<i>Mehlich-III</i>
<i>AR</i>	-	ns	0,83**	0,69*	-	ns	0,81**	ns
<i>EPA 3051</i>		-	ns	0,73*		-	0,75**	0,87**
<i>EPA 3052</i>			-	0,87**			-	0,88**
<i>Mehlich-III</i>				-				-

ns – não significativo; * significativo a 5% e ** significativo a 1%.

4.3.3 Experimento com aplicação de doses de lodo e composto de lodo

Não foram observados efeitos da aplicação dos resíduos para nenhum dos elementos nas amostras de solo coletadas no experimento com doses de lodo de esgoto e composto de lodo de esgoto (Tabela 4), independentemente da profundidade de coleta, o que provavelmente tenha acontecido por ter sido realizada uma única aplicação do resíduo, sem incorporação, três meses antes da coleta de solo. No experimento com doses de lodo de esgoto e composto orgânico os teores de Cu-Mehlich-III variaram de 2,2 a 3,5 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 2 a 3,3 mg kg⁻¹ de 10-20 cm; os teores de Fe-Mehlich-III de 97,2 a 183,3 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 92,1 a 170,4 mg kg⁻¹ de 10-20 cm; os de Mn-Mehlich-III de 15,2 a 45,3 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 12,6 a 40,3 mg kg⁻¹ de 10-20 cm e os de Zn-Mehlich-III de 0,9 a 3,4 mg kg⁻¹ de 0-10 cm e de 0,7 a 3 mg kg⁻¹ de 10-20 cm.

Os teores de Cu-AR foram superiores aos extraídos pelos métodos EPA na camada mais superficial (0-10 cm). Por outro lado, na camada de 10-20 cm os teores de Cu-AR igualaram-se aos de Cu-EPA3052, sendo superiores aos Cu-EPA3051 ($p < 0,01$) (Tabela 4). Foi observada correlação linear positiva somente entre Cu-AR e Cu-EPA3052 nas duas profundidades (Tabela 5). Observou-se a mesma tendência do comportamento do Cu verificada no experimento com aplicação de lodo de esgoto durante treze anos, isto é, de ligação do Cu ao material orgânico, principalmente, na camada 0-10 cm, e maior extração pelo extrator AR. Para a camada 10-20 cm, houve maior influência da fração mineral do solo na retenção do elemento, indicada pela extração semelhante entre os extratores AR e EPA3052. Nesse caso, a aplicação dos resíduos ocorreu apenas uma vez e sem incorporação, e acredita-se que a fração inorgânica seja a principal responsável pela retenção do elemento nessa camada. Assim, para a escolha do extrator, é necessário conhecimento do histórico de aplicação do resíduo, da camada de solo considerada e do elemento em questão.

Os teores de Fe-EPA3052 superaram os extraídos por AR e EPA3051 nas duas profundidades ($p < 0,01$) e somente os métodos Fe-AR e Fe-EPA3052 correlacionaram-se linear e positivamente na profundidade de 0-10 cm (Tabelas 4 e 5). Como ocorreu com o Fe no experimento de treze anos, houve tendência de o elemento estar predominantemente ligado à fração mineral do solo, tendo maiores teores extraídos pelo método de maior dissolução da fração mineral (EPA3052). Em trabalho com 40 amostras superficiais de Entisols, Spodosols e Ultisols da Flórida, Chen e Ma (1998) constataram que a concentração extraída pela digestão com o método EPA3052 foi maior que a obtida pelos demais métodos (EPA3050, EPA3051 e EPA3051a) para a maior parte dos elementos analisados, o que era esperado, uma vez que é

um método de extração total de metais do solo e as amostras utilizadas não sofreram influência de material orgânico adicionado antropicamente.

Os teores de Mn-EPA3052 foram similares os de Mn-AR, mas superiores aos obtidos por Mn-EPA3051 nas profundidades estudadas ($p < 0,01$) (Tabela 4). Os métodos de extração de teores totais e pseudototais correlacionaram-se linear e positivamente nas duas profundidades e com os teores biodisponíveis só foram apresentadas correlações entre Mn-EPA3051 e Mn-Mehlich-III na profundidade de 0-10 cm e entre Mn-EPA3051 e Mn-Mehlich-III e Mn-EPA3052 e Mn-Mehlich-III na profundidade de 10-20 cm (Tabela 5).

Os teores de Zn-AR foram similares aos de Zn-EPA3052, superando os extraídos pelo método EPA3051 ($p < 0,01$) (Tabela 4). Foram constatadas correlações lineares positivas somente entre Zn-AR e Zn-EPA3052 nas duas profundidades. Cd e Zn têm a extração eficiente por métodos pseudototais, enquanto Ba, Cr e Ni, só são eficientemente extraídos via digestão com HF-HNO₃, por estarem contidos em aluminossilicatos (CHEN; MA, 1998).

Kabala et al. (2011) avaliaram a extração de metais por água régia em microondas em amostras superficiais (0-15 cm) de Gleyic Cambisols, Gleyic Phaeozems e Gleyic Arenosols que receberam aplicação de lodo de esgoto por longo período e constataram que a concentração de Zn aumentou com a aplicação de lodo ($p < 0,05$). Kabala et al. (2011) afirmam que em solos sob irrigação com lodo por longo período o Zn é potencialmente biodisponível e móvel, o que representa ameaça para culturas e qualidade da água. O Zn, em geral, primariamente existe em forte associação com silicatos do solo por período curto de tempo e a transformação de Zn residual em formas lábeis depende do período de manejo do solo (LUCHO-CONSTANTINO et al., 2005).

Tabela 4 - Médias dos teores de Cu, Fe, Mn e Zn (mg kg^{-1}) pelos métodos total (EPA 3052) e pseudototais (EPA 3051 e água régia), em função da aplicação de doses de lodo de esgoto e composto de lodo

Dose	AR	3051	3052	AR	3051	3052	AR	3051	3052	AR	3051	3052
0-10 cm	Cu			Fe			Mn			Zn		
0	20,9 a	13,4 a	17,5 a	44960 a	36333 a	53090 a	175,0 a	82,7 a	180,6 a	66,1 a	18,5 a	62,1 a
50	17,6 a	13,9 a	15,9 a	41133 ba	32560 a	50686 a	208,0 a	108,6 a	212,3 a	68,2 a	12,3 a	63,1 a
100	18,9 a	14,8 a	16,8 a	42098 ba	30856 a	50453 a	190,8 a	89,3 a	195,2 a	75,4 a	13,6 a	74,3 a
200	18,6 a	15,5 a	17,2 a	39618 b	29386 a	50173 a	192,3 a	97,6 a	192,0 a	77,3 a	14,0 a	73,5 a
<i>Lodo (RL)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>Lodo (RQ)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>Composto (RL)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>Composto (RQ)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
10-20 cm	Cu			Fe			Mn			Zn		
0	19,2 a	17,2 a	17,5 a	42018 a	33135 a	51410 a	162,0 b	75,7 b	169,0 a	76,3 a	15,3 a	73,2 a
50	19,4 a	18,6 a	17,2 a	42456 a	34426 a	52586 a	202,7 a	94,8 ba	208,5 a	82,6 a	12,6 a	83,7 a
100	19,5 a	15,4 a	17,7 a	42975 a	32236 a	53190 a	188,5 ba	89,9 ba	192,8 a	84,7 a	12,9 a	80,5 a
200	17,3 a	15,4 a	16,2 a	39026 a	32430 a	49793 a	203,9 a	101,3 a	209,1 a	72,2 a	20,5 a	71,5 a
<i>Lodo (RL)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>Lodo (RQ)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>Composto (RL)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>
<i>Composto (RQ)</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>	<i>ns</i>

RL – regressão linear; RQ – regressão quadrática; ns – não significativo.

Médias seguidas de mesma letra para doses (na vertical) não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Tabela 5 - Matriz de correlação para os teores de Cu, Fe, Mn e Zn extraídos pelos métodos total (EPA 3052), pseudototais (EPA 3051 e água régia) e biodisponível (Mehlich-III), em função da aplicação de doses de lodo de esgoto e de composto de lodo

Cobre								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III
AR	-	ns	0,72**	ns	-	ns	0,87**	ns
EPA 3051		-	ns	ns		-	ns	ns
EPA 3052			-	ns			-	ns
Mehlich-III				-				-
Ferro								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III
AR	-	ns	0,82**	ns	-	ns	ns	ns
EPA 3051		-	ns	ns		-	ns	ns
EPA 3052			-	ns			-	ns
Mehlich-III				-				-
Manganês								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III
AR	-	0,86**	0,96**	ns	-	0,91**	0,95**	ns
EPA 3051		-	0,88**	0,67*		-	0,86**	0,83**
EPA 3052			-	ns			-	0,67*
Mehlich-III				-				-
Zinco								
0 – 10 cm					10 - 20 cm			
	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III	AR	EPA 3051	EPA 3052	Mehlich-III
AR	-	ns	0,96**	ns	-	ns	0,99**	ns
EPA 3051		-	ns	ns		-	ns	ns
EPA 3052			-	ns			-	ns
Mehlich-III				-				-

ns – não significativo; * significativo a 5% e ** significativo a 1%.

4.4 Conclusões

- Os teores de metais extraídos por AR estiveram mais próximos dos teores obtidos por EPA3052 do que os extraídos por EPA3051, evidenciando o aumento do poder de extração da mistura ácida da AR em microondas;
- Houve melhor correlação dos teores pseudo(totais) extraídos por AR e EPA3052 com os teores biodisponíveis obtidos por Mehlich-III;
- O efeito da aplicação de doses de lodo de esgoto no aumento dos teores de Cu e Zn só foi constatado em amostras do experimento de longo período de aplicação do resíduo.

Referências

- AGAZZI, A.; PIROLA, C. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. **Microchemical Journal**, Amsterdam, v. 67, p. 337-341, 2000.
- ALLOWAY, B.J.; JACKSON, A.P. The behaviour of heavy metals in sewage sludge amended soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 100, p. 151–176, 1991.
- ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C. D.; SAMARAS, V. Trace element availability in a sewage sludge-amended cotton grown Mediterranean soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 80, p. 1308–1313, 2010.
- BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P.; REMY, J.C. Relationships between extractable copper soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils, **Environmental Pollution**, Oxford, v. 102, p. 151–161, 1998.
- CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metals analysis using certified and Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, p. 1294-1300, 1998.
- CONOMA - ENVIRONMENTAL NATIONAL COUNCIL - 2009. Resolution nº 420 of December 28, 2009. Provides criteria and guiding values of soil quality regarding presence of chemicals and establishes guidelines for environmental management of areas contaminated by these substances resulting from human activities. Acess on: 10.21.2011.
- GHEJU, M.; PODE, R.; MANEA, F. Comparative heavy metal chemical extraction from anaerobically digested biosolids. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 108, p. 115–121, 2011.
- HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. p. 150-167.
- HARTER, R.D. Micronutrient adsorption–desorption reactions in soils. In: Luxmoore RJ, editor. **Micronutrients in agriculture**. Madison, WI: SSSA, 1991. p. 59–88.
- KABALA, C.; KARCZEWSKA, A.; SZOPKA, K.; WILK, J. Copper, Zinc, and Lead Fractions in Soils Long-Term Irrigated with Municipal Wastewater. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 42, p. 905-919, 2011.

- LU, Y.; ZHU, F.; CHEN, J.; GAN, H.; GUO, Y. Chemical fractionation of heavy metals in urban soils of Guangzhou, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 134, p. 429-439, 2007.
- LUCHO-CONSTANTINO, C.A.; PRIETO-GARCIA, F.; DEL RAZO, F.M.; RODRIGUEZ-VAZQUEZ, R.; POGGI-VARALDO, H.M. Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico. **Agriculture Ecosystems Environment**, Amsterdam, v. 108, p. 57-71, 2005.
- MANDAL, B.; HAZRA, G.C.; MANDAL, L.N. Soil management influences of zinc desorption for rice and maize nutrition. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 64, p. 1699-1705, 2000.
- McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. Oxford: Oxford University Press, 1994. 406p.
- McGRATH, S.; CUNLIFFE, C.H. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. **Journal of Science and Food Agriculture**, Malden, v. 36, p. 794-798, 1985.
- MEHLICH, A. Mehlich-3 soil test extractant: a modification of Mehlich-2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.15, p.1409-1416, 1984.
- METZGER, L.; YARON, B. Influence of sludge organic matter on soil physical properties. **Advances in Soil Sciences**, Madison, v. 7, p. 141-163, 1987.
- NIEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; VAN DEN AKKER, A.H.; VAN DELFT, W. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for the determination of metals in soils, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. **Analyst**, Cambridge, v. 116, p. 347-351, 1991.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY - NIST. **Standard Reference Materials -SRM 2709, 2710 and 2711Addendum** Issue Date: 18 Jan. 2002.
- O'CONNOR, G.A.; SARKAR, D.; BRINTON, S.R.; ELLIOTT, H.A.; MARTIN, F.G. Phytoavailability of biosolids phosphorus. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 33, p. 703-712, 2004.
- RENNER, R. Sewage Sludge, Pros & Cons. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 34, p. 430-435, 2000.
- SAS INSTITUTE. 2002. SAS: **User's guide**: statistics. 6th ed. Cary: Institute.
- SHRIVASTAVA, R.; UPRETI, R.K.; CHATURVEDI, U.C. Various cells of the immune system and intestine differ in their capacity to reduce hexavalent chromium. **FEMS Immunology and Medical Microbiology**, Malden, v. 38, p. 65-70, 2003.
- SPARKS, D.L. Sorption phenomena on soils. In: SPARKS, D.L. (Ed.). **Environmental soil chemistry**. San Diego : California., 1995. p. 99-139.

SUKREEYAPONGSE, O.; HOLM, P.E.; STROBEL, B.W.; PANICHSAKPATANA, S.; MAGID, J.; HANSEN, H.C.B. pH-dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 31, p. 1901–1909, 2002.

TEIXEIRA, S.T.; MELO, W.J.; SILVA, É.T. Metais pesados em solo degradado tratado com lodo de estação de tratamento de água. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, p. 498-501, 2005.

URE, A.M. Methods of analysis for heavy metals in soils. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). **Heavy metals in soil**. 2nd ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 58-102.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. **Method 3052:** microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington, 1996.1 CD_ROM.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. In: _____. **SW-846:** test methods for evaluating solid waste, physical and chemical methods. Washington, 1998. 1 CD_ROM.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY- USEPA. In: _____. **Biossolids generation, use, and disposal in the United States**. Washington, 1999. 1999. 1 CD_ROM.

VÄISÄNEN, A.; SUONTAMO, R. Comparison of ultrasound-assisted extraction, microwave assisted acid leaching, and reflux for the determination of arsenic, cadmium, and copper in contaminated soil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 17, p. 739–742, 2002.

WONG, J.W.C.; LI, K.L.; ZHOU, L.X.; SELVAM, A. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. **Geoderma**, Amsterdam, v. 137, p. 310–317, 2007.

5 PRÁTICAS DE MANEJO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS TROPICAIS

Resumo

A matéria orgânica do solo (MOS) afeta as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e representa o principal reservatório de carbono e nutrientes para as plantas. O avanço das análises instrumentais, principalmente os métodos espectroscópicos, tem possibilitado caracterizações mais definidas da estrutura da MOS. Objetivou-se com esse estudo caracterizar a MOS e as substâncias húmicas (SH) de solos cultivados sob manejo conservacionista com adoção de sistema de semeadura direta com aplicação de doses de calcário e de gesso e em solos com aplicação de lodo de esgoto em aplicação única (lodo ou composto) e por treze anos consecutivos (lodo). Foram coletadas amostras na profundidade de 0-10 cm de quatro experimentos em campo: (i) sistema de semeadura direta com aplicação e reaplicação de calcário; (ii) sistema de semeadura direta com aplicação e reaplicação de gesso; (iii) aplicação de lodo de esgoto por treze anos consecutivos e (iv) aplicação única de lodo e composto de lodo de esgoto. Foram realizados os fracionamentos físico e químico da MOS e determinações por meio de Fluorescência Induzida por Laser - FIL (nas amostras de solo) e por Fluorescência e Ressonância Magnética Nuclear - RMN (nas substâncias húmicas). O maior teor de carbono foi constatado na fração orgânica leve livre em todos os experimentos, seguido pela fração silte+argila. Foi observada predominância dos radicais orgânicos C-alkyl e C-O-alkyl detectados pela técnica de RMN. Os valores dos índices de humificação obtidos por Fluorescência seguiram a mesma tendência dos valores alcançados com a técnica FIL. Houve diferença entre as áreas quando analisadas as frações granulométricas da MOS, porém não foram observadas diferenças nos compostos orgânicos predominantes em função dos manejos.

Palavras-chave: Composto; Fracionamento da matéria orgânica; Lodo de esgoto; Sistema de semeadura direta; Técnicas espectroscópicas

Abstract

Soil organic matter (SOM) affects soil physical, chemical and biological properties and represents carbon and nutrients reservoirs for plants. The improvements in instrumental analysis, mainly in spectroscopic methods, has made possible better characterize SOM structure. The objective in this study was to characterize SOM and humic substances (HS) from soils cultivated under conservacionist management with no-till farming system and lime and gypsum rates applications, and soils with sewage sludge in only application (sewage or compost) and for 13 consecutive years (sewage). Soil samples were taken from 0-10 cm depth in four field experiments: (i) no-till farming system with lime application and re-application; (ii) no-till system with gypsum application and re-application; (iii) sewage sludge application for 13 consecutive years and (iv) only one sewage sludge and compost application. There were performed physical and chemical fractionation of SOM and determinations by Laser Inductive Fluorescence-LIF (soil samples) and by Nuclear Magnetic Resonance-NMR (HS). The highest carbon was obtained in the free light organic fraction in all experiments, which was followed by the silt+clay fraction. It was observed the dominance of the C-alkyl and C-O-alkyl organic radicals detected by NMR. The humification index values obtained by Fluorescence followed the same tendency of the values determined by LIF. Differences were found among experimental fields when SOM granulometric fractions were analysed, but no-differences were found in the main organic compounds related to soil management.

Keywords: Compost; Organic matter fractionation; Sewage sludge; No-till farming system; Spectroscopic techniques

5.1 Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) afeta as propriedades físicas, químicas e biológicas do solo e representa o principal reservatório de carbono (C) e nutrientes para as plantas (KINCESH et al., 1995). Este efeito depende do conteúdo e da qualidade da matéria orgânica, sendo ambos regidos pelas condições climáticas, natureza do material vegetal e tipo de solo (STEVENSON, 1994). O conhecimento da dinâmica do carbono e da qualidade da MOS é essencial para a compreensão da sustentabilidade dos sistemas agrícolas, do ciclo global do carbono, da lixiviação de elementos e a da capacidade do solo de resistir a danos físicos (KINCESH et al., 1995).

Todos os processos dinâmicos de transformação evolutiva da matéria orgânica podem ser facilmente modificados por alterações ambientais (GUERRA et al., 2008). A temperatura e a precipitação pluvial são os fatores que mais afetam a permanência do C em um sistema. Nos trópicos, as temperaturas mais elevadas e os regimes hídricos mais intensos resultam em maiores taxas de decomposição do material orgânico depositado no solo (BAYER; MIELNICZUK, 2008; RESCK et al., 2008). Estima-se que a taxa de decomposição anual da matéria orgânica nas regiões subtropicais úmidas seja de 3,2% ao ano, sendo, aproximadamente, três vezes superior à decomposição da região temperada (1,0%).

Sistemas conservacionistas de manejo apresentam expressivo efeito na melhoria da qualidade de solos tropicais e subtropicais. O plantio direto aumenta os estoques de matéria orgânica e a estabilidade de agregados, sendo a magnitude deste efeito dependente do tipo de solo e das condições climáticas (BALESDENT et al., 2000). O plantio direto estabelecido no Brasil a partir da década de 1970 garantiu maior sustentabilidade para a agricultura em áreas ameaçadas pela erosão e pelas perdas de nutrientes. Permitiu ainda a abertura de novas áreas, principalmente, as que se encontravam sob campo nativo. A aplicação de calcário neutraliza os efeitos nocivos da acidez do solo nas plantas e melhora a produtividade das culturas.

A reciclagem do lodo de esgoto como condicionador orgânico de solo é uma alternativa conveniente para aterros, especialmente em áreas densamente povoadas, onde a produção diária de lodo de esgoto é extremamente grande e os aterros são poucos disponíveis. O controle da qualidade da MOS, especialmente, frações húmicas e fúlvicas do lodo, é de fundamental importância para garantir a segurança ambiental e o uso agronomicamente eficiente do lodo no solo (BERTONCINI et al., 2005).

Em solos tropicais, há necessidade de se conhecer melhor as mudanças estruturais da MOS decorrentes dos processos de humificação. A natureza do húmus e a distribuição das frações humificadas variam com o clima, cobertura vegetal, acidez, presença ou ausência de

bases, drenagem e textura do solo (ZECH et al., 1997), fatores esses que influenciarão um conjunto de reações de descarboxilação, desidratação, oxidação e hidrólise durante o processo de humificação.

O avanço das análises instrumentais, principalmente os métodos espectroscópicos, tem possibilitado caracterizações mais definidas da estrutura da MOS. A técnica da ressonância magnética nuclear do ^{13}C com polarização cruzada e rotação em torno do ângulo mágico (^{13}C CP-MAS NMR) tem sido amplamente usada nos estudos das substâncias húmicas, permitindo avanços consideráveis na compreensão da composição estrutural de ácidos húmicos e fúlvicos (KNICKER et al., 2006). Em complementação aos dados por ^{13}C NMR, as análises de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) têm contribuído para a identificação de grupos funcionais, como carboxílicos, hidroxílicos, polissacarídeos, aminas e outros (STEVENSON, 1994). Nos estudos de FTIR, recentemente tem sido usado a análise de cluster para identificação e diferenciação de grupos de compostos (PAPPAS et al., 2008). Muitos autores têm utilizado índices derivativos provenientes da espectroscopia do UV-Visível para avaliar o grau de humificação de substâncias húmicas extraídas de materiais orgânicos de diversas origens (PLAZA et al., 2007). Outra técnica bastante empregada para o estudo de SH é a Fluorescência, através da qual é possível estimar o seu grau de humificação (MILORI et al., 2002), permitindo a elucidação de aspectos de reatividade e estrutura química da MO do solo.

Objetivou-se com esse estudo caracterizar a MOS e as SH de solos cultivados sob manejo conservacionista com adoção de sistema de semeadura direta com aplicação de doses de calcário e de gesso e em solos com aplicação de lodo de esgoto em aplicação única (lodo ou composto) e por treze anos consecutivos (lodo).

5.2 Material e métodos

5.2.1 Coleta das amostras e descrição dos experimentos

Amostras compostas a partir de 20 sub-amostras foram coletadas na camada de 0-0,1 m em quatro experimentos. As amostras foram secas ao ar e peneiradas em malha de 2 mm. As áreas de coleta das amostras foram:

a) experimento instalado em um Latossolo Vermelho distrófico, em Ponta Grossa (PR), Brasil, manejado há mais de 15 anos em plantio direto. Os tratamentos, aplicados em parcelas de $50,4 \text{ m}^2$, foram dispostos em blocos completos ao acaso, com três repetições e constaram da aplicação de três doses de calcário dolomítico (2, 4 e 6 t ha^{-1}), com 84% de PRNT, calculadas visando elevar a saturação por bases da camada de 0-0,2 m de solo a,

aproximadamente, 50, 70 e 90%. O calcário foi aplicado em julho de 1993, a lanço na superfície do solo. No período compreendido entre novembro de 1993 e maio de 2000, foram utilizados na rotação de culturas: soja (1993-1994), ervilhaca + aveia preta (inverno-1994), milho (1994-1995), soja (1995-1996), trigo (inverno-1996), soja (1996-1997), triticale (inverno-1997), soja (1997-1998), aveia preta (inverno-1998), soja (1998-1999), aveia preta (inverno-1999) e soja (1999-2000). Em junho de 2000, foi feita reaplicação de calcário na superfície com o intuito de aumentar os teores de Ca e Mg do solo e reduzir os teores de Al. Para tanto, as parcelas com as doses de calcário foram divididas em duas sub-parcelas, sem e com a reaplicação de 3 t ha^{-1} de calcário dolomítico, com 89% de PRNT. Após reaplicação do calcário, foram cultivados aveia preta (inverno-2000), milho (2000-2001), aveia preta (inverno-2001), soja (2001-2002), aveia preta (inverno-2002), soja (2002-2003), trigo (inverno-2003), soja (2003-2004), aveia preta (inverno-2004), milho (2004-2005), aveia preta (inverno-2005), soja (2005-2006), aveia preta (inverno-2006), soja (2006-2007), aveia preta (inverno-2007), soja (2007-2008), aveia preta (inverno-2008), milho (2008-2009), trigo (inverno-2009) e soja (2009-2010).

b) experimento conduzido em um Latossolo Vermelho distrófico, em Ponta Grossa (PR), Brasil, até então utilizado para pastagem. O delineamento experimental foi em blocos completos ao acaso em parcelas subdivididas, com três repetições. As parcelas, com 56 m^2 , receberam doses de gesso (3, 6 e 9 t ha^{-1}) na superfície em outubro de 1998. No período compreendido entre novembro de 1998 e maio de 2004, foram utilizados na rotação de culturas: soja (1998-1999), cevada (inverno-1999), soja (1999-2000), trigo (inverno-2000), soja (2000-2001), milho (2001-2002) e soja (2002-2003 e 2003-2004). Em setembro de 2004, as parcelas foram divididas em duas subparcelas de 28 m^2 , sem e com a reaplicação superficial de 6 t ha^{-1} de gesso. A dose utilizada na replicação de gesso foi calculada objetivando elevar a relação Ca/Mg do solo, na camada de 0-0,2 m, para cerca de 4. Após a reaplicação de gesso, foram cultivados milho (2004-2005), soja (2005-2006 e 2006-2007), milho (2007-2008), soja (2008-2009), aveia preta (inverno-2009) e soja (2009-2010). O gesso agrícola empregado continha 235 g kg^{-1} de Ca, 153 g kg^{-1} de S, 3 g kg^{-1} de P e 156 g kg^{-1} de água.

c) experimento com aplicação de lodo de esgoto em solo durante treze anos está sendo conduzido em Jaboticabal (SP), Brasil, em um Latossolo Vermelho eutrófico com cultivo de milho. O experimento é composto de parcelas experimentais com 60 m^2 , em blocos casualizados, com quatro tratamentos (doses de lodo de esgoto) e cinco repetições e foi instalado no ano agrícola de 1997/98. Inicialmente os tratamentos eram controle (sem adição

de lodo); 2,5; 5 e 10 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca. A dose 2,5 t ha⁻¹ foi alterada para 20 t ha⁻¹ a partir do 4^o ano agrícola na tentativa de causar fitotoxicidade de metais pesados nas plantas, passando as doses a serem 5, 10 e 20 t ha⁻¹ de lodo de esgoto, base seca, além do controle. As doses acumuladas nos treze anos equivalem a 0; 65; 130 e 207,5 t ha⁻¹ de lodo de esgoto para os tratamentos 0; 5; 10 e 20 t ha⁻¹. A aplicação anual do lodo de esgoto ocorreu em dezembro de 2009 e apresentava pH_{H2O} de 5,8 (tratamento por polieletrólito), 81,3% de água, 246,7 de C, 20,3 de P; 24,8 de N; 2,4 de K; 1,0 de Na; 15,9 de Ca; 4,2 g kg⁻¹ de Mg. Os teores de metais pesados no lodo eram: 5,1 de Cd; 19,6 de Co; 531,5 de Cr; 669,0 de Cu; 34.526,6 de Fe; 320,2 de Mn; 290,7 de Ni; 106,6 de Pb e 1.398,5 mg kg⁻¹ de Zn. O lodo de esgoto foi aplicado em cobertura e incorporado a 10 cm de profundidade por meio de gradagem. Após a aplicação do lodo, a área foi sulcada (90 cm entre sulcos), os fertilizantes minerais foram aplicados no sulco e o milho foi semeado, mantendo-se um estande de 5-6 plantas por metro.

d) experimento com doses de lodo esgoto e composto de lodo está sendo conduzido em Nitossolo Háplico álico, textura argilosa, em área de soqueira de cana-de-açúcar (segundo corte). O lodo de esgoto e o composto orgânico foram aplicados em única vez sobre a palhada da cana-de-açúcar. O experimento foi montado em parcelas subdivididas, com três repetições. Os tratamentos com o resíduo (lodo ou composto) foram: (i) sem aplicação de resíduo; (ii) dose 50% do valor estipulado pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para aplicação de lodo de esgoto; (iii) dose 100% do valor estipulado pela citada norma e (iv) dose 200% do valor estipulado pela norma, sendo que a norma considera para o cálculo de doses do resíduo que 20% e 10% do N presente na forma orgânica seriam mineralizados, para o lodo de esgoto digerido anaerobicamente e composto orgânico, respectivamente. Para o fornecimento de 100 kg ha⁻¹ de N para a cultura da cana, utilizaram-se 67 t ha⁻¹ de lodo (base úmida) e 300 t ha⁻¹ de composto (base úmida) sendo os teores de água do lodo e composto de 73% e 60%, respectivamente. No experimento, montaram-se 24 parcelas, sendo cada parcela composta de cinco linhas de cana com 7 m de comprimento e espaçamento entrelinhas de 1,4 m. O lodo de esgoto e o composto orgânico foram aplicados na lateral das linhas de cana, sobre a palhada restante do processo de colheita mecanizada. O lodo de esgoto aplicado uma única vez na área no experimento de Piracicaba continha 340 g kg⁻¹ de C, 22 de N; 11 de P; 5 de K; 14 de Ca; 3 de Mg e 9 g kg⁻¹ de S. Em relação aos metais: 95 mg kg⁻¹ de Cu; 625 mg kg⁻¹ de Mn e 715 mg kg⁻¹ de Zn. O composto desse lodo também em aplicação única na área apresentava 210 g kg⁻¹ de C, 18 de N; 11 de P; 3 de K; 20

de Ca; 3 de Mg e 4,5 g kg⁻¹ de S. Em relação aos metais continha 70 de Cu; 475 de Mn e 527 mg kg⁻¹ de Zn.

5.2.2 Fracionamento químico e físico da MO

O fracionamento físico da MO foi realizado pesando-se 20 g de terra fina seca ao ar (TFSA) em frasco de 100 mL e adicionando 70 mL de água deionizada, que foi deixado na geladeira por 24h. Posteriormente, a amostra foi passada no ultra-som por 15 min e transferida para conjunto de peneiras (200 e 270 mesh), onde se procedeu a lavagem utilizando água deionizada. A fração retida na peneira de 200 mesh foi transferida para cadinho, onde foi realizada a separação da fração orgânica (2000-200 µm) da fração mineral (2000-200 µm). Foi utilizada a mesma água de transferência para passar o sobrenadante para a peneira de malha igual a 200 mesh. Após a separação completa, o material foi transferido para forma de alumínio. A fração da peneira de 270 mesh foi lavada com água deionizada e transferida para forma de alumínio. Os materiais foram levados para estufa a 45°C e, após a secagem, foram macerados. O carbono nas frações foi determinado pelo método da combustão (via seca) em analisador elementar.

O fracionamento químico das SH foi realizado segundo a técnica de solubilidade diferencial, utilizando-se os conceitos de frações húmicas estabelecidos pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), descritos por Swift (1996). Removeram-se as raízes das amostras e foram pesados 40 g de TFSA de cada amostra. Agitaram-se as amostras com 400 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ por 12h. As amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 30 min. O sobrenadante foi coletado e centrifugado novamente a 10.000 rpm por 30 min. Foi adicionado HCl 6 mol L⁻¹ às amostras até atingir pH 1-2 e então permitiu-se a decantação por 12-16h. A solução não precipitada (ácidos fúlvicos) foi separada por centrifugação a 10.000 rpm por 30 min da solução precipitada (ácidos húmicos). Os ácidos húmicos foram redissolvidos em volume mínimo de KOH 0,1 mol L⁻¹. O KCl foi adicionado para atingir concentração de 0,3 mol L⁻¹ e, em seguida, as amostras foram agitadas por 4h para melhor redissolução e centrifugadas a 10.000 rpm por 30 min. Os ácidos húmicos foram reprecipitados adicionando HCl 6 mol L⁻¹ a pH 1-2 e permitiu-se a decantação por 12 h. As amostras foram centrifugadas a 10.000 rpm por 30 min, separou-se os ácidos húmicos (precipitado) e descartou-se o sobrenadante. Os ácidos húmicos foram suspensos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹+ HF 0,3 mol L⁻¹ e agitados novamente. As amostras foram centrifugadas por 30 min a 10.000 rpm, descartando-se o sobrenadante. Após repetir esse procedimento, as amostras foram transferidas às membranas de diálise (MWCO: 6.000 –8.000 D), as quais

ficaram imersas em baldes contendo água ultrapura. Procedeu-se a diálise até a água dar teste negativo para cloretos com AgNO_3 . Os ácidos húmicos foram congelados e liofilizados.

5.2.3 Análises espectroscópicas

5.2.3.1 Análise de solo

Os espectros de emissão de Fluorescência Induzida por Laser (FIL) foram obtidos utilizando solo seco e moído e colocado diretamente em uma janela de quartzo, sem o preparo de pastilhas. O princípio da metodologia consiste na excitação da amostra utilizando fluorescência com um laser de argônio (Coherent – modelo Innova 90C) sintonizado na linha de 450 nm e potência de 100 mW. Na saída do laser foi colocado um prisma para remover a fluorescência de fundo do gás. A fluorescência das amostras foi coletada por uma lente convergente e focalizada sobre a fenda do monocromador. A detecção foi feita por meio de uma fotomultiplicadora, em seguida o sinal elétrico passa por um amplificador Lock-in e é enviado para o sistema de aquisição de dados. Neste sistema a emissão de fluorescência espalhada é medida provendo informações sobre estruturas presentes na superfície da amostra. De acordo com Milori et al. (2006) é necessário normalizar a área do espectro de fluorescência pela quantidade de C total presente na amostra para avaliação do grau de humificação (H_{FIL}).

5.2.3.2 Análises de ácidos húmicos

Os espectros de RMN ^{13}C em estado sólido com polarização cruzada, amplitude variável e rotação do ângulo mágico foram realizados em espectrômetro que opera na frequência de 400 MHz para o ^1H . As amostras de AH foram acondicionadas em um rotor cilíndrico de zircônio, com 5 mm de diâmetro, com tampas de Kel-F, girando em um probe da marca Varian. Os espectros de RMN ^{13}C VACP/MAS foram obtidos nas seguintes condições experimentais: frequência de ressonância de 100.59 MHz para o carbono, rotação do ângulo mágico de 8 KHz, tempo de contato de 1 ms; tempo de aquisição de 20 ms e tempo de espera para relaxação de 1 s. O número de acumulações do sinal dependeu de cada amostra de AH, na procura da melhor relação sinal/ruído.

Para as análises de fluorescência, os AH foram dissolvidos em solução de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Os espectros foram obtidos em três modos: emissão, excitação e por varredura sincronizada segundo as metodologias propostas por Zsolnay et al. (1999), Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) e Milori et al. (2002). No método proposto por Zsolnay et al. (1999), os espectros de emissão das amostras de AH foram medidos com a excitação em 240 nm. Como

esses espectros foram obtidos na região de 300 a 700 nm com velocidade de varredura de 500 nm min⁻¹, o espectro de emissão total foi dividido em 4 regiões, e o índice de humificação foi calculado por meio da razão entre a última região de emissão, A4 (570-641 nm) e a primeira região do espectro, A1 (356-432 nm), ou seja, A4/A1. Segundo Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) foram obtidos espectros de varredura sincronizada entre 300 e 520 nm simultaneamente com excitação e emissão com filtro sempre aberto e diferença de comprimento de onda $\Delta\lambda = 55$ nm. A determinação do índice de humificação foi realizada a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 470 e 360 nm (I470/I360). Segundo Milori et al. (2002) foram obtidos espectros de emissão com excitação em 465 nm, com intervalo de varredura entre 480 e 700 nm e velocidade de varredura de 500 nm min⁻¹. A determinação do índice de humificação foi realizada a partir da área total do espectro de emissão de fluorescência (A465). As medidas foram realizadas em um espectrômetro Perkin Elmer LS-50B.

5.2.3.3 Análises estatísticas

A avaliação das frações físicas e químicas obtidas pelos fracionamentos da MOS foi realizada pela análise em escala multidimensional não-métrica (NMDS), utilizando o coeficiente de similaridade de Bray-Curtis. Subsequentemente uma análise de similaridade (ANOSIM) foi realizada para determinar diferenças estatísticas entre os tratamentos por meio do programa PRIMER 5 (PRIMER-E, 2001). Foi realizada Análise de Componentes Principais (ACP), usando o programa CANOCO versão 4.0.

5.3 Resultados e discussão

O maior teor de carbono foi constatado na fração orgânica leve livre em todos os experimentos, seguido pela fração silte+argila (Tabela 1). A predominância da fração leve livre demonstra presença de um material pouco recalcitrante incorporado, ou seja, mais facilmente decomponível pelos microrganismos do solo. A fração leve livre representa o material orgânico mais jovem, de origem recente e biologicamente mais ativo, externo aos agregados, como partículas de resíduos vegetais frescos ou parcialmente decompostos, e tecidos microbianos. A decomposição da MOS contida nesta fração é controlada parcialmente pela recalcitrância do material adicionado ao solo (SOLLINS et al., 1996). No caso desse estudo, houve predomínio da fração leve livre mesmo nas amostras com baixa relação C/N. A fração leve livre é a mais lábil e facilmente decomponível das frações orgânicas, sendo, portanto, importante fonte de nutrientes e muito sensível às práticas de manejo do solo (BALESDENT et al., 2000). Consequentemente é altamente influenciada pelo histórico dos

cultivos da área. Ao avaliarem práticas de manejo, Freixo et al. (2002) concluíram que a fração leve livre é um bom indicador das variações na MOS induzidas pelo manejo. No caso desse estudo, as áreas apresentaram aporte de MO induzido pelo manejo, quer seja pelo sistema de semeadura direta, quer seja pela aplicação de lodo de esgoto e composto de lodo.

Tabela 1 – Concentração de carbono nas frações obtidas no fracionamento físico da MOS

tratamento	leve	pesada	oclusa	silte+argila	C total	N total	C / N
	----- g kg ⁻¹ -----						
SDC 0 Mg ha⁻¹ (sem)	14,2	0,03	0,35	4,2	18,8	1,85	10,1
SDC 2 Mg ha⁻¹ (sem)	24,8	0,07	1,19	5,0	31,0	1,49	20,8
SDC 6 Mg ha⁻¹ (sem)	18,8	0,05	0,52	4,6	24,0	1,45	16,5
SDC 0 Mg ha⁻¹ (com)	18,5	0,03	0,71	4,5	23,9	1,40	17,1
SDC 2 Mg ha⁻¹ (com)	19,3	0,03	0,82	4,8	24,9	1,30	19,1
SDC 6 Mg ha⁻¹ (com)	11,0	0,04	0,77	4,7	16,6	1,24	13,4
SDG 0 Mg ha⁻¹ (sem)	18,0	0,09	2,29	4,4	24,8	2,56	9,7
SDG 3 Mg ha⁻¹ (sem)	13,9	0,06	1,45	4,3	19,7	2,46	8,0
SDG 9 Mg ha⁻¹ (sem)	18,0	0,13	1,36	4,4	23,8	2,68	8,8
SDG 0 Mg ha⁻¹ (com)	17,8	0,06	2,25	4,6	24,7	2,58	9,6
SDG 3 Mg ha⁻¹ (com)	20,3	0,04	1,39	4,3	26,0	2,49	10,4
SDG 9 Mg ha⁻¹ (com)	15,5	0,15	1,29	4,4	21,4	2,61	8,2
Lodo 0 Mg ha⁻¹	17,6	0,02	0,57	2,9	21,0	0,72	29,1
Lodo 10 Mg ha⁻¹	22,4	0,03	1,16	3,5	27,1	1,03	26,3
LC 0 Mg ha⁻¹	13,7	0,05	0,15	2,4	16,3	1,17	13,9
Lodo 100 %	20,0	0,07	0,85	2,5	23,5	1,06	22,2
Lodo 200 %	13,4	0,04	0,76	3,0	17,2	1,09	15,8
Composto 100 %	17,1	0,02	1,04	2,7	20,8	1,16	17,9
Composto 200 %	19,6	0,03	0,96	2,4	23,0	1,03	22,3

SDC – semeadura direta com aplicação de calcário; SDG – semeadura direta com aplicação de gesso; sem ou com reaplicação de calcário ou gesso, respectivamente; Lodo – aplicação de lodo de esgoto por treze anos; Lodo 100% e 200% - aplicação única de lodo baseado em 100 e 200 % da dose do CONAMA; Composto 100% e 200% - aplicação única de composto de lodo em 100 e 200 % da dose do CONAMA.

A quantidade de carbono presente na fração orgânica pesada foi muito baixa, evidenciando a baixa recalitrância dos materiais adicionados ao solo. Em solos agrícolas normalmente a fração pesada é a de maior estabilidade e pode representar até 90% do carbono total do solo (FREIXO et al., 2002). Porém, nesses solos sob semeadura direta e nos solos com aplicação de lodo e composto de lodo de esgoto essa fração não foi predominante, pois o resíduo adicionado ao solo é um material vegetal mais fresco e de maior labilidade.

Roscoe e Buurman (2003) verificaram decréscimo na quantidade da fração leve livre após conversão do Cerrado (18% de decréscimo) a solo cultivado com milho com preparo convencional com uma aração e duas gradagens (5%) e plantio direto (4%). Esses decréscimos foram atribuídos à redução no suprimento de resíduos e ao aumento da taxa de decomposição, somado ao alto potencial para decomposição da MO nesse solo, o que confirma a maior sensibilidade da fração leve livre em relação à leve oclusa ao manejo, já que não observaram diferenças relevantes nestas frações entre tratamentos (1 a 2% do carbono orgânico total).

Para os solos desse estudo a fração leve oclusa foi a menos participativa no total de carbono do solo, contradizendo o aumento da participação dessa fração em sistemas sob semeadura direta. Para Six et al. (1998), a fração leve oclusa é perdida sob preparo convencional graças ao frequente revolvimento do solo e à consequente exposição dessa fração à decomposição. Porém, sob plantio direto, a MOS é protegida no interior de agregados por maior período de tempo, por ser a taxa de formação/degradação dos agregados mais lenta nesse sistema do que sob preparo convencional. Roscoe e Buurman (2003) consideram que o processo de oclusão de MOS em estrutura forte granular de solos ricos em óxidos acarreta intensa transformação do material orgânico por seu lento processo de formação de agregados, acumulando material orgânico quimicamente estável.

Foi observada predominância dos radicais orgânicos C-alquil e C-O-alquil detectados pela técnica de RMN, tanto para as amostras sob sistema de semeadura direta quanto para as amostras que receberam aplicação de lodo de esgoto, compostado ou não (Tabela 2). Segundo Preston (1996) o sinal nítido a 30 ppm na região de C-alquil é característico de cadeias longas com grupos metilênicos (CH_2), enquanto O-alifáticos são representados por carboidratos e alcoóis e N-alifáticos por grupos metoxílicos (CH_3O) e aminoácidos (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006). A região de C aromáticos, por sua vez é representada por ligninas e taninos (ALCÂNTARA; CARVALHO, 2006), enquanto os compostos fenólicos podem estar relacionados tanto a presença de exsudatos de raízes quanto presença de fungos, pois os mesmos podem se formar durante a decomposição da lignina e podem ser sintetizados por fungos presentes no solo, como também podem ser derivados diretamente de ligninas e taninos (STEVENSON, 1994).

Por meio de espectroscopia de RMN de ^{13}C , vários autores indicam que com o avanço da decomposição há rápido decréscimo em estruturas do tipo carboidratos, diminuindo a intensidade relativa do sinal na região do O-alifáticos, enquanto C-alquil, aromáticos e carboxílicos são decompostos mais lentamente, o que provoca seu acúmulo relativo, seja por preservação seletiva, seja pela recalcitrância química destes compostos (BALDOCK et al., 1992; BALDOCK; PRESTON, 1995; ZECH et al, 1997). Em nosso estudo as características das amostras foram mais dependentes dos manejos do que das doses aplicadas, mostrando predominância de estruturas recalcitrantes nas amostras LC0, Lodo 100% e 200%, Composto 100 e 200%, independentemente das doses aplicadas (Tabela 2). Efeito inverso foi observado nas amostras SDC e SDG, com e sem reaplicação, independente da dose.

Tabela 2 – Radicais orgânicos detectados nas amostras pela técnica da ressonância magnética nuclear

tratamento	C		C-O	C		C	
	alquil	metoxil	alquil	aromático	fenólico	carboxílico	carbonílico
	----- % -----						
SDC 0 t ha⁻¹ (sem)	30	13	24	11	4	10	8
SDC 2 t ha⁻¹ (sem)	30	13	24	12	4	10	7
SDC 6 t ha⁻¹ (sem)	30	12	25	11	4	10	8
SDC 0 t ha⁻¹ (com)	29	13	24	12	4	10	7
SDC 2 t ha⁻¹ (com)	29	14	23	12	4	10	7
SDC 6 t ha⁻¹ (com)	29	12	25	12	4	10	8
SDG 0 t ha⁻¹ (sem)	27	14	23	13	4	11	8
SDG 3 t ha⁻¹ (sem)	29	13	23	13	4	11	8
SDG 9 t ha⁻¹ (sem)	28	13	23	13	4	11	9
SDG 0 t ha⁻¹ (com)	28	13	24	12	4	10	8
SDG 3 t ha⁻¹ (com)	30	14	22	13	4	11	7
SDG 9 t ha⁻¹ (com)	28	13	24	13	4	11	8
Lodo 0 t ha⁻¹	27	14	24	12	5	10	8
Lodo 10 t ha⁻¹	29	14	23	12	4	10	8
LC 0 t ha⁻¹	28	13	21	15	5	10	8
Lodo 100 %	28	12	21	16	5	10	8
Lodo 200 %	26	13	25	13	5	10	9
Composto 100 %	29	13	20	16	5	11	7
Composto 200 %	26	13	20	16	5	11	9

SDC – semeadura direta com aplicação de calcário; SDG – semeadura direta com aplicação de gesso; sem / com – sem ou com reaplicação de calcário ou gesso; Lodo – aplicação de lodo de esgoto por treze anos; Lodo 100% e 200% - aplicação única de lodo baseado em 100 e 200 % da dose do CONAMA; Composto 100% e 200% - aplicação única de composto de lodo em 100 e 200 % da dose do CONAMA.

Houve discrepância dos índices de humificação obtidos pelo método descrito em Milori et al. (2002) dos demais métodos utilizados (Tabela 3). Os resultados dos índices de humificação obtidos pelos métodos de Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) e Zsolnay et al. (1999) apresentam a mesma tendência do grau de humificação obtido por meio da técnica FIL. Os valores de índices de humificação pelos métodos de Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) e Zsolnay et al. (1999) e por FIL são inversamente proporcionais aos teores de carbono nas amostras: à medida que o teor de carbono aumenta, diminui o grau de humificação da amostra, demonstrando que houve incorporação de material orgânico fresco ao solo.

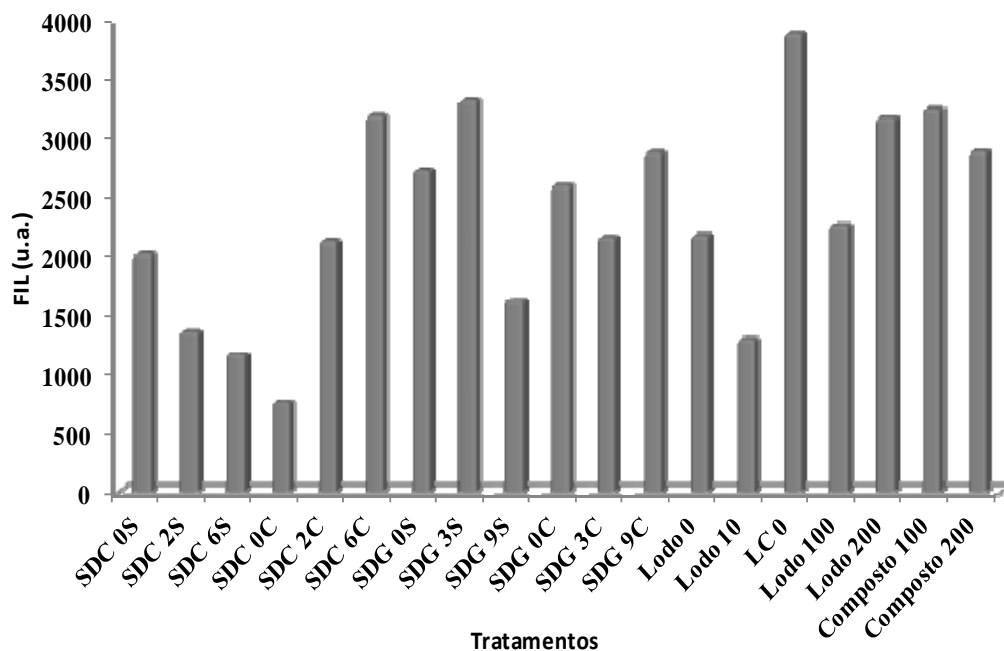
Tabela 3 - Índices A465 (MILORI et al., 2002), I470/I360 (KALBITZ, GEYER; GEYER, 1999) e A4/A1 (ZSOLNAY et al., 1999) obtidos por fluorescência dos ácidos húmicos extraídos das amostras, em função do manejo

tratamento	A465	I470/I360	A4/A1
SDC 0 t ha⁻¹ (sem)	25727,2	12,4	0,92
SDC 2 t ha⁻¹ (sem)	24586,2	4,2	0,42
SDC 6 t ha⁻¹ (sem)	25344,1	9,0	0,71
SDC 0 t ha⁻¹ (com)	30365,5	6,3	0,51
SDC 2 t ha⁻¹ (com)	25086,0	9,1	0,72
SDC 6 t ha⁻¹ (com)	22721,7	13,6	1,08
SDG 0 t ha⁻¹ (sem)	79582,3	10,2	0,79
SDG 3 t ha⁻¹ (sem)	24331,1	11,0	0,75
SDG 9 t ha⁻¹ (sem)	26494,7	10,8	0,81
SDG 0 t ha⁻¹ (com)	24996,0	10,5	0,71
SDG 3 t ha⁻¹ (com)	20124,8	19,9	1,34
SDG 9 t ha⁻¹ (com)	25756,8	12,5	0,96
Lodo 0 t ha⁻¹	29035,9	7,7	0,56
Lodo 10 t ha⁻¹	23342,7	5,7	0,40
LC 0 t ha⁻¹	23985,4	11,7	0,62
Lodo 100 %	84823,5	5,4	0,52
Lodo 200 %	23518,5	14,9	0,93
Composto 100 %	26345,2	8,7	0,62
Composto 200 %	26819,0	8,4	0,61

Nas amostras que receberam somente uma aplicação de calcário, houve redução do grau de humificação com as doses do condicionador de solo, enquanto as amostras que receberam reaplicação de calcário apresentaram comportamento inverso (Figura 1). Em relação à aplicação de gesso, os maiores graus de humificação foram obtidos nas amostras que receberam aplicação de 3 t ha⁻¹ (sem reaplicação) e nas amostras de 9 t ha⁻¹ (com reaplicação). No experimento com aplicação de doses de lodo de esgoto por treze anos houve redução do grau de humificação na dose 10 t ha⁻¹ quando comparada a não aplicação de lodo, indicando incorporação de carbono ao solo, coerente com o resultado de carbono total apresentado na tabela 1. No caso de aplicação única do resíduo, houve aumento do grau de humificação com o incremento da dose de lodo de esgoto e o inverso ocorre para a aplicação única de composto de lodo de esgoto. O aumento do grau de humificação da MOS com o aumento da dose de lodo, pode ser devido ao aumento da atividade microbiana no solo pela incorporação excessiva de nutrientes, fazendo com que os microorganismos consumam a matéria orgânica lábil presente no solo, restando o material mais recalcitrante (efeito priming) (HEIMANN; REICHSTEIN, 2008).

Diferenças na caracterização da MOS, quando se analisa o solo por FIL, e os AH em solução, por Fluorescência, podem ser relacionadas ao tipo ou ao modo de como a amostra se encontrava. Com isso, a aplicação da técnica da FIL em amostras de solo não fracionadas

permite avaliar a MOS total do solo e não apenas a sua fração mais humificada. Na amostra de solo existe o efeito de diluição, devido à presença de material não humificado. Portanto, muito C presente não contribui para o sinal de fluorescência e consequentemente para o grau de humificação. Já nos AH, basicamente, são medidas somente as frações mais recalcitrantes com um percentual mais elevado de C insaturado (alifáticos e aromáticos), contribuindo para a fluorescência. No caso desse estudo, os valores dos índices de humificação obtidos por Fluorescência seguiram a mesma tendência dos valores alcançados com a técnica FIL.



SDC – semeadura direta com aplicação de calcário; SDG – semeadura direta com aplicação de gesso; sem / com – sem ou com reaplicação de calcário ou gesso; Lodo – aplicação de lodo de esgoto por treze anos; Lodo 100% e 200% - aplicação única de lodo baseado em 100 e 200 % da dose do CONAMA; Composto 100% e 200% - aplicação única de composto de lodo em 100 e 200 % da dose do CONAMA.

Figura 1 – Análise por fluorescência induzida por laser nas amostras, em função do manejo do solo

A análise em escala multidimensional não-métrica (NMDS), baseada nos resultados de fracionamento físico da MOS, em função do manejo a que os solos foram submetidos, revelou que há diferença entre as áreas quando observadas as frações granulométricas da MOS (Tabela 4). A representação bidimensional dos tratamentos utilizando as frações granulométricas da MOS mostrou clara separação entre as áreas, ou seja, cada manejo apresentou distribuição específica das frações (Figura 2). No entanto, quando foram utilizados os compostos orgânicos resultantes da análise por RMN e os resultados de humificação obtidos por Fluorescência e FIL, essa separação não ficou clara: houve sobreposição de tratamentos, o que demonstra semelhança entre as formas de manejo em relação aos compostos orgânicos predominantes

contidos nos ácidos húmicos e o grau de humificação das amostras, não podendo ser diferenciadas segundo o manejo (Figura 3).

Tabela 4 – Resultado do teste de pareamento (valores de R) baseado nos manejos das áreas com aporte de MO em relação às técnicas de RMN, Fluorescência e FIL (fracionamento químico) e das frações granulométricas (fracionamento físico), em função do manejo do solo

manejo do solo	teste de pareamento	
	fracionamento físico	RMN, Fluorescência e FIL
SDC, SDG	0,93*	ns
SDC, LD	0,97*	ns
SDC, CP	0,81*	ns
SDG, LD	1,00*	ns
SDG, CP	0,99*	ns
LD, CP	ns	ns

* $p < 0,05$. SDC – sistema de semeadura direta com aplicação de calcário; SDG – sistema de semeadura direta com aplicação de gesso; LD – aplicação única de lodo de esgoto; CP – aplicação única de composto de lodo

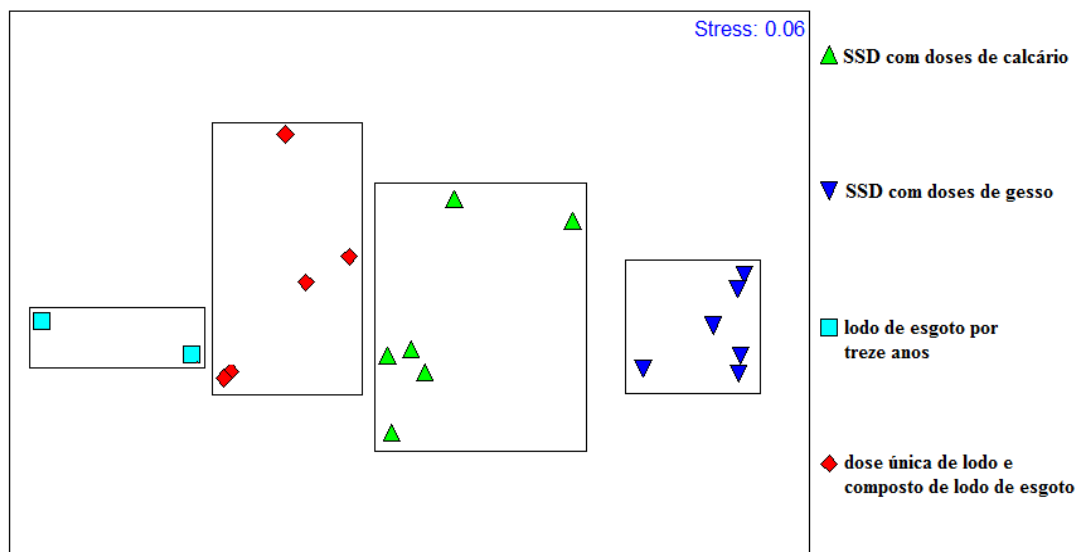


Figura 2 – Análise em escala multidimensional (NMDS) das frações granulométricas resultantes do fracionamento físico da MOS, em função do manejo do solo

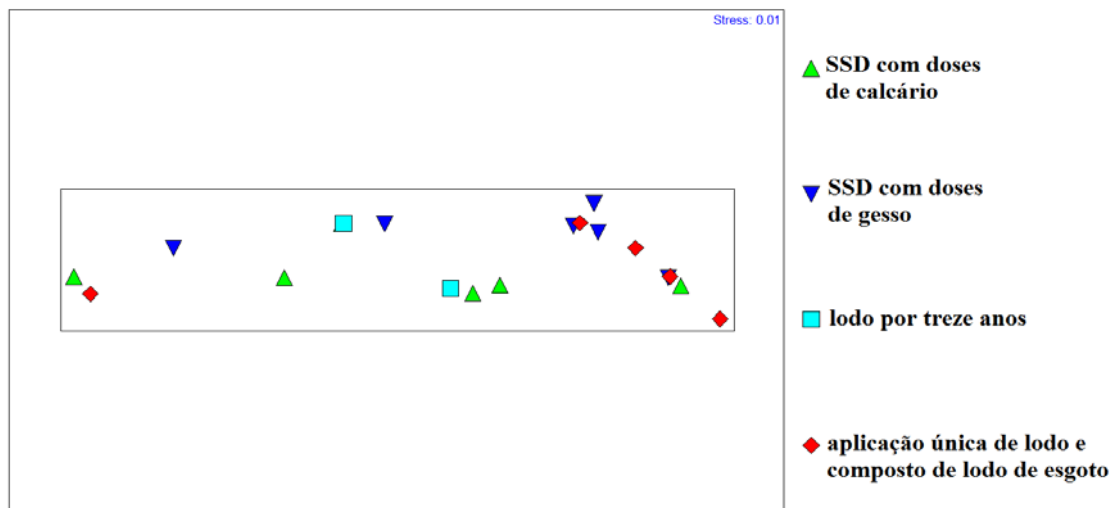


Figura 3 – Análise em escala multidimensional (NMDS) dos parâmetros resultantes das análises de RMN, Fluorescência e FIL, em função do manejo do solo

Para o presente trabalho, os níveis de estresse aplicados foram de 0,06 pela NMDS para as frações granulométricas da MOS (Figura 2) e de 0,01 para as análises por RMN, Fluorescência e FIL (Figura 3), o que indica que a representação bidimensional é válida. Complementando os resultados da NMDS, a análise de similaridade (ANOSIM) das frações granulométricas da MOS revelou diferenças significativas ($R_{\text{global}} < 0,05$) e o resultado do teste de pareamento mostrou que todos os tratamentos são significativamente diferentes, exceto na mesma área que recebeu lodo de esgoto e composto de lodo, o que sugere que cada manejo do solo impõe uma distribuição específica das frações. Já para os resultados por RMN, Fluorescência e FIL não houve diferença entre os tratamentos (Tabela 4)

A variabilidade dos resultados da distribuição das frações granulométricas, N_{total} , C_{total} e C/N foi explicada em 43,1% pela componente principal 1 (CP 1) e 29% pela componente principal 2 (CP 2), totalizando 72,1% da variabilidade total dos atributos analisados (Figura 3). De maneira geral, evidenciou-se por meio da relação entre as CP 1 e CP 2 que as áreas ficaram separadas em função do manejo. A variabilidade dos resultados referentes às análises de RMN, Fluorescência e FIL, esta foi explicada 37,2% pela componente principal 1 (CP 1) e 21,9% pela componente principal 2 (CP 2), totalizando 59,1% da variabilidade dos atributos (Figura 4).

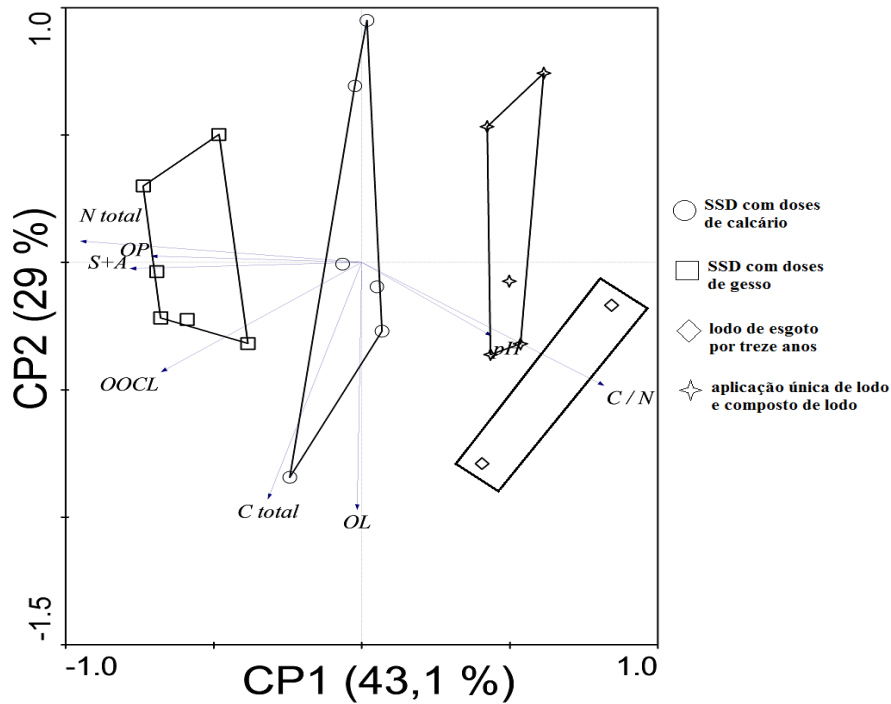


Figura 3 – Relação entre as componentes principais 1 e 2 (CP 1 e CP 2) da análise de componentes principais (ACP), discriminando as áreas de SSD com doses de calcário, SSD com doses de gesso, aplicação de lodo de esgoto por treze anos e aplicação única de lodo e composto de lodo de esgoto, em função do fracionamento físico da MOS

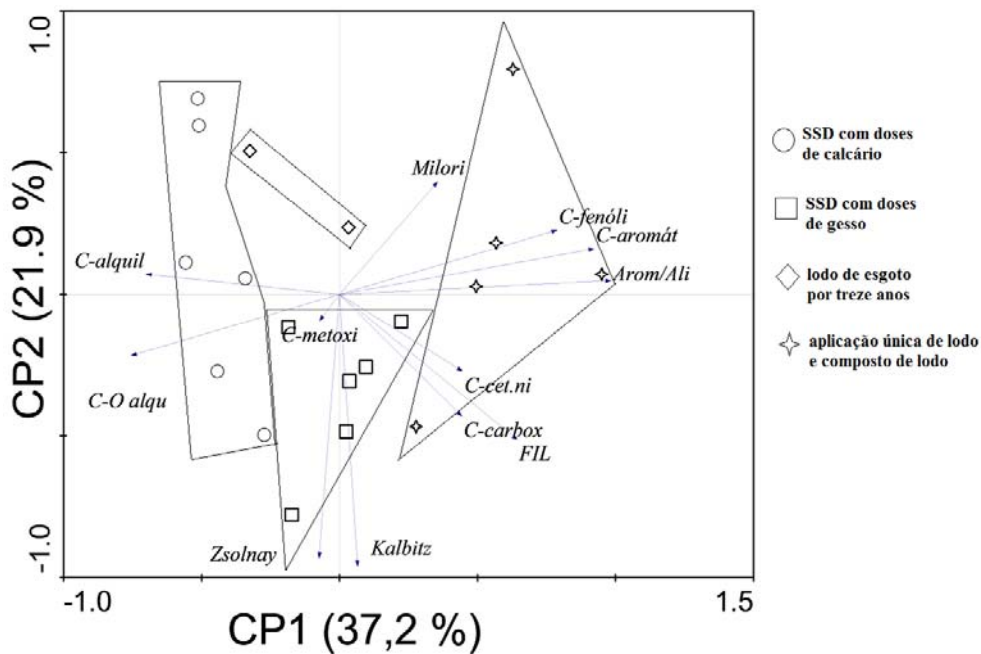


Figura 4 – Relação entre as componentes principais 1 e 2 (CP 1 e CP 2) da análise de componentes principais (ACP), discriminando as áreas de SSD com doses de calcário, SSD com doses de gesso, aplicação de lodo de esgoto por treze anos e aplicação única de lodo e composto de lodo de esgoto, em função do fracionamento químico da MOS

5.4 Conclusões

- O fracionamento físico da MO foi mais eficiente para distinguir os manejos a que os solos foram submetidos do que o fracionamento químico;
- As áreas apresentaram similaridade em relação aos compostos orgânicos predominantes determinados por RMN;
- Diferenças foram observadas por fluorescência, sendo que as amostras apresentaram tendências distintas em função do resíduo, dose e forma de aplicação, indicando em alguns casos, incorporação de MO e em outros, perda de MO com reflexos no grau de humificação do material.

Referências

- ALCÂNTARA, F.A.; CARVALHO, A.M. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C em estudos de caracterização estrutural da matéria orgânica do solo In: ROSCOE, R.; MERCANTE, F.M.; SALTON, J.C. (Ed.). **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas conservacionistas: modelagem matemática e métodos auxiliares**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. p. 243-280.
- BALDOCK, J.A; OADES, J.M.; WATERS, A.G. Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v.16, p. 1-42, 1992.
- BALDOCK, J.A.; PRESTON, C.M. Chemistry of carbon decomposition processes in forests as revealed by solid-state carbon-13 nuclear resonance. In: McFEE, W.W.; KELLY, J.M. (Ed.). **Carbon forms and functions in forest soils**. Madison: Soil Science Society of America, 1995. p. 89-117.
- BALESDENT, J.; CHENU, C.; BALABANE, M. Relationship of soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 53, p. 215-230, 2000.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2 ed. . Porto Alegre: Metrópole, cap.2 2008. p.7-18.
- BERTONCINI, E.I.; D'ORAZIO, V.; SENESI, N.; MATTIAZZO, M.E. Fluorescence analysis of humic and fulvic acids from two Brazilian oxisols as affected by biosolid amendment. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 381, p. 1281–1288, 2005.
- FREIXO, A.A.; MACHADO, P.L.O.A.; GUIMARÃES, C.M.; SILVA, C.A.; FADIGAS, F. S. Estoques de carbono e nitrogênio e distribuição de frações orgânicas de Latossolo do Cerrado sob diferentes sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, p. 425-434, 2002.

- GUERRA, J.G.M.; SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CAMARGO, F.A.O. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F. A.O. (Ed.). **Fundamentos de matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2 ed.. Porto Alegre: Metrópole, 2008. cap. 3, p.19-26.
- HEIMANN, M.; REICHSTEIN, M. Terrestrial ecosystem carbon dynamics and climate feedbacks. **Nature**, London, v. 451, p. 289-292, 2008.
- KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances - a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 47, p. 219-238, 1999.
- KINCESH, P.; POWLSON, D.S.; RANDALL, E.W. ¹³C NMR studies of organic matter in whole soils: I. Quantitation possibilities. **European Journal of Soil Science**, Malden, v. 46, p. 125-138, 1995.
- KNICKER, H.; ALMENDROS, G.; GONZALEZ-VILA, F.J.; GONZALEZ-PEREZ, J.A.; POLVILLO, O. Characteristics alterations of quantity and quality of soil organic matter caused by forest fires in continental Mediterranean ecosystems: a solid-state ¹³C NMR study. **European Journal Soil Science**, Malden, v. 57, p. 558-569, 2006.
- MILORI, D.M.B.P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, Madison, v.167, p. 739-749, 2002.
- PAPPAS, C.S.; TARANTILIS, P.A., MOSCHOPOULOU E., MOATSOU, G., KANDARAKIS, I., POLISSIOU, M.G. Identification and differentiation of goat and sheep milk based on diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS) using cluster analysis. **Analytical, Nutritional and Clinical Methods. Food Chemistry**, Oxford, v. 106, p. 1271-1277, 2008.
- PLAZA, C.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MONDELLI, D. Evolution of the fulvic acid fractions during co-composting of olive oil mill wastewater sludge and tree cuttings. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 98, p. 1964-1971, 2007.
- PRESTON, C.M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, Madison, v.161, p.145-166, 1996.
- PRIMER 5 for Windows, 2001. **PRIMER 5 for Windows**. Primer-E.
- RESCK, D.V.S.; FERREIRA, E.A.B.; FIGUEIREDO, C.C.; ZINN, Y.L. Dinâmica da matéria orgânica no Cerrado. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F. A.O. (Ed.). **Fundamentos de matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2 ed. Porto Alegre: Metrópole, 2008. cap. 21, p. 359-418.
- ROSCOE, R.; BUURMAN, P. Tillage effects on soil organic matter in density fractions of a Cerrado Oxisol. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 70, p. 107-119, 2003.
- SOLLINS, P.; HOMANN, P.; CALDWELL B.A. Stabilization and destabilization of soil organic matter: mechanisms and controls. **Geoderma**, Amsterdam, v. 74, p. 65-105, 1996.

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

SWIFT, R.S. Organic Matter Characterization. In: _____ **Methods of soil analysis**. Madison:SSSA, 1996. pt. 3. p.1011-1069, (Book Series, 5).

ZECH, W.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; KAISER, K.; LEHMANN, K.; MILTNER, A.; MIANO, T.M. & SCHROTH, G. Factors controlling humification and mineralizing of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, Amsterdam, v. 79, p. 117-161, 1997.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, Oxford, v. 38, p. 45-50, 1999.