



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---

PRISCILA BONFIM GONÇALVES

**DINÂMICA DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS EM SOLOS  
INCUBADOS COM TECIDO VEGETAL**

---

LONDRINA  
2008

PRISCILA BONFIM GONÇALVES

**DINÂMICA DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS EM SOLOS  
INCUBADOS COM TECIDO VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Norio Ishikawa

Co-Orientador: Dr. Mário Miyazawa

LONDRINA

2008

Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina.

### Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G635d Gonçalves, Priscila Bonfim.

Dinâmica dos ácidos orgânicos em solos incubados com tecido vegetal /  
Priscila Bonfim Gonçalves. – Londrina, 2008.  
59 f. : il.

Orientador: Dilson Norio Ishikawa.

Co-orientador: Mário Miyazawa.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade  
Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação  
em Química dos Recursos Naturais, 2008.

Inclui bibliografia.

1. Solos – Análise – Teses. 2. Química do solo – Teses. 3. Solos – Teor de  
compostos orgânicos – Teses. I. Ishikawa, Dilson Norio. II. Miyazawa, Mário.  
III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de  
Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais. IV. Título.

CDU 631.41

PRISCILA BONFIM GONÇALVES

**DINÂMICA DOS ÁCIDOS ORGÂNICOS EM SOLOS INCUBADOS  
COM TECIDO VEGETAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Dílson Norio Ishikawa  
Universidade Estadual de Londrina (UEL)

---

Dr. Julio Cezar Franchini  
Empresa Brasileira de Pesquisa  
Agropecuária (EMBRAPA)

---

Prof. Dr. Marcos Yassuo Kamogawa  
Escola Superior de Agricultura "Luiz de  
Queiroz" - USP

Londrina, 11 de setembro de 2008

*Ao meu pai Domingos e minha mãe Yoni que  
me ensinaram o Caminho da Verdade, pela  
dedicação e pelo amor*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela dádiva da vida, e pela salvação em Cristo Jesus e por sua presença marcante e constante em minha vida.

Aos meus pais, Domingos e Yoni pela dedicação, amor, apoio emocional e financeiro.

A minha família pelo apoio e ao crédito a mim dispensados.

A Universidade Estadual de Londrina pela formação e pela oportunidade de crescimento, não só acadêmico, mas também como indivíduo.

Ao Prof. Dr. Dílson Ishikawa, por ter me recebido como sua orientada, pelo apoio, dedicação e orientação.

Ao Dr. Mario Miyazawa que me deu apoio como orientador, me ensinando, repreendendo e principalmente dividiu seus conhecimentos que me ajudaram na minha formação profissional e humana.

Ao Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR, pelas instalações concedidas no decorrer da parte experimental do trabalho.

A minha grande amiga Rachel, que me acompanhou durante todo este período de trabalho compartilhando seus conhecimentos, que me ouviu, enxugou minhas lágrimas e participou dos meus momentos de felicidades.

A nova família que eu aprendi a amar: Íris, Elisângela, Eloísa e Flávia que estiveram dividindo comigo não só o apartamento, mas também os momentos de alegrias e dificuldades.

Aos estagiários e funcionários do Laboratório de Solos e Tecidos do IAPAR, pelo companheirismo e apoio técnico, principalmente a Fernanda, que em pouco tempo, se tornou uma amiga pra todos os momentos.

Aos pesquisadores Edson L. de Oliveira e Marcos A. Pavan, pelos conhecimentos compartilhados que me ajudaram a enriquecer este trabalho.

Ao Michael, que esteve comigo nos últimos quilômetros dessa maratona me apoiando incondicionalmente.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente possibilitaram a realização desse trabalho e a conquista de mais esta vitória.

GONÇALVES, Priscila B. **Dinâmica dos ácidos orgânicos em solos incubados com tecidos vegetais**. 2008, 62 f. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a dinâmica dos ácidos orgânicos em solos incubados com resíduos vegetais. Com esse intuito foram misturados resíduos vegetais e amostras de solo na proporção de 200 g de tecido vegetal para 2 kg de solo (10%), umedecidos sem encharcá-las e mantidas em incubação em casa de vegetação mantendo-se a umidade. As plantas selecionadas para este trabalho foram aveia preta (*Avena strigosa*), nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), cortadas em época de pleno florescimento, e palhas de trigo (*Triticum aestivum*) e palhas de soja (*Glicine max*), recolhidos após a colheitas dos grãos. Utilizou-se um Latossolo roxo de textura arenosa. As coletas de amostras de solos incubadas foram feitas periodicamente durante 90 dias. O acompanhamento dos níveis de compostos orgânicos hidrossolúveis foram realizados através das determinações dos teores de carbono orgânico dissolvido (COD) por oxidação com dicromato, ácidos orgânicos tituláveis (AOT), através da titulação ácido/base, e ligantes orgânicos (LO) por potenciometria utilizando eletrodo seletivo de  $\text{Cu}^{2+}$ , nos extratos dos solos incubados. A adsorção de COD, AOT e LO dos tecidos vegetais ao solo foram em média de 80, 70 e 80%. O nabo forrageiro forneceu maior quantidade de nutrientes entre todas as plantas, durante todo o período de incubação, mas as concentrações de COD, AOT e LO diminuíram rapidamente; de forma análoga, a solubilidade do alumínio também reduziu com o tempo de incubação. A produção de ácidos orgânicos dos resíduos de palhas de soja e de trigo foi observada somente após 50 dias de incubação e também aumento da solubilização do alumínio. A produção de LO e a maior solubilização do alumínio ocorrem nos primeiros dias de incubação e persistem por um curto período. As palhas de soja e trigo apresentam maior concentração dos LO e maior solubilização do alumínio de forma tardia, após a decomposição do material vegetal.

**Palavras-chave:** Complexação. Ligantes orgânicos. Compostos orgânicos dissolvidos. Solubilização do alumínio.

GONÇALVES, Priscila B. **Dynamic of organic acids in soils incubated with vegetable tissues**. 2008, 62 f. Dissertation (Masters in Chemistry of the Natural Resources) – Universidade Estadual de Londrina

### ABSTRACT

The objective of this work was to make a study about the dynamic of de organic acids in soils incubated with vegetable residuals and soil samples in the proportion of 200g of vegetable tissue per 2 kg of soil (10%) moistened without dampening and kept in incubation in the vegetation house to maintain the humidity. The selected plants for this work were the *Avena Strigosa*, the *Raphanus sativus*, cut during blossoming, *Tricum aestivum* and *Glicine max*, collected after harvesting. The gathering of the samples of incubated soils was made periodically during 90 days. The tracking of the levels of organic composts solvable in water were make through the determinations of the contents of dissolved organic carbon (DOC) by oxidation with dichromate, organic titrable acids (OTA), through the basic titratability acid/base, and organic connectors (OC), by potentiometry using a selective electrode of  $Cu^{2+}$  in the extracts of the incubated soils. The absorption DOC, OTA and OC of the vegetable tissues to the soil were on average of 80, 70 and 80%. The *Raphanus sativus* provided more nutrients among all the plants, during all the incubation period, but the concentrations of DOC, OTA and OC decreased rapidly. Similarly, the solvability of the aluminum was also reduced with the incubation time. The production of organic acids of the residuals of *Triticum aestivum* and *Glicine max* was observed only after 50 days of incubation and also increase in the aluminum happen during the first days of incubation and persist for a short period. *Triticum aestivum* and *Glicine max* present higher concentrations of OC and greater solvability of the aluminum later, after the decomposition of the vegetable material.

**Key Words:** Complexity. Organic Connectors. Dissolved Organic Composts. Aluminum solvability.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Dinâmica dos nutrientes e materiais orgânicos que ocorrem na solução de solo.....	13
<b>Figura 2</b> - Ácidos orgânicos de baixo peso molecular observados em solução de solo .....	22
<b>Figura 3</b> Constantes de estabilidades de complexos 1:1 formados entre ácidos orgânicos com alumínio e cobre.....	28
<b>Figura 4</b> - Curva de referência para determinação potenciométrica de ligantes orgânicos utilizando ESICu <sup>2+</sup> .....	32
<b>Figura 5</b> - Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em extratos de solo incubado com plantas de nabo .....	35
<b>Figura 6</b> - Correlação entre Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup> , em extrato de solo incubado com nabo forrageiro .....	37
<b>Figura 7</b> - Correlação entre a concentração LO e a concentração de Al <sup>3+</sup> em extrato de solo tratado com nabo forrageiro .....	38
<b>Figura 8</b> - Diagrama de distribuição das espécies de alumínio em função de pH na presença de mineral caulinita .....	38
<b>Figura 9</b> - Distribuição do alumínio em meio aquoso em função do pH em duas concentrações de COD. (A) 100 µmolC L <sup>-1</sup> e (B) 1000 µmol C L <sup>-1</sup> .....	39
<b>Figura 10</b> - Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em solução de solo incubado com plantas de aveia preta.....	43
<b>Figura 11</b> - Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em extratos de solo incubado com resíduos de palha de trigo .....	47
<b>Figura 12</b> - Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em extratos de solo incubado com resíduo palha de soja.....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> -	Constantes de estabilidade entre ácidos orgânicos e alumínio.....	21
<b>Tabela 2</b> -	Teores totais e solúveis dos principais macro nutrientes e alumínio nos materiais vegetais .....	33
<b>Tabela 3</b> -	Concentrações iniciais dos compostos orgânicos dos tecidos vegetais e do solo .....	34
<b>Tabela 4</b> -	Características iniciais do solo .....	34
<b>Tabela 5</b> -	Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio e pH do extrato de solo incubado com plantas de nabo .....	35
<b>Tabela 6</b> -	Valores experimentais de pH e acidez potencial dos solos incubados com tecidos vegetais .....	40
<b>Tabela 7</b> -	Teores das bases trocáveis e carbono orgânico total (COT) em solos tratados com plantas de nabo.....	41
<b>Tabela 8</b> -	Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio no extrato de solo incubado com plantas de aveia preta .....	44
<b>Tabela 9</b> -	Teores das bases trocáveis e COT em solos incubados com plantas de aveia .....	46
<b>Tabela 10</b> -	Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio e pH no extrato de solo incubado com palhas de trigo .....	48
<b>Tabela 11</b> -	teores das bases trocáveis e carbono orgânico total em solos tratados com palha de trigo.....	49
<b>Tabela 12</b> -	teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio no extrato de solo incubado com resíduo de soja.....	51
<b>Tabela 13</b> -	Teores das bases trocáveis e carbono orgânico total nos solos incubados com resíduos de soja.....	53

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	10
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	18
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	28
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	53
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	54

## 1 INTRODUÇÃO

### Solo na agricultura

O solo é constituído por três fases fundamentais: sólida, líquida e gasosa. A interação dessas três fases é que torna possível o desenvolvimento de vegetais no solo, graças a um conjunto de propriedades e processos que permitem a retenção de água e nutrientes e sua liberação às raízes.

A fase sólida do solo é constituída por minerais e matéria orgânica. Os componentes da fase mineral provêm da degradação das rochas que deram origem aos solos. A fase orgânica provém de restos vegetais e animais em vários estados de decomposição e microorganismos. A decomposição da matéria orgânica fornece ao solo alguns elementos essenciais como carbono, enxofre, fósforo e nitrogênio. A matéria orgânica atua também na agregação de partículas e na retenção de água pelo solo. Embora seja um componente minoritário no solo, a matéria orgânica é a principal responsável pela estrutura, pelo bom funcionamento e pela sustentabilidade do ecossistema.

Os poros do solo, espaços vazios da fase sólida, são ocupados por uma solução composta por nutrientes minerais e orgânicos e elementos tóxicos distribuída irregularmente entre a rede de poros e filmes chamada de solução de solo. Na solução de solo encontram-se nutrientes na forma iônica ou complexada. A composição desta solução tem relação direta com as composições das fases sólida, mineral e orgânica do solo.

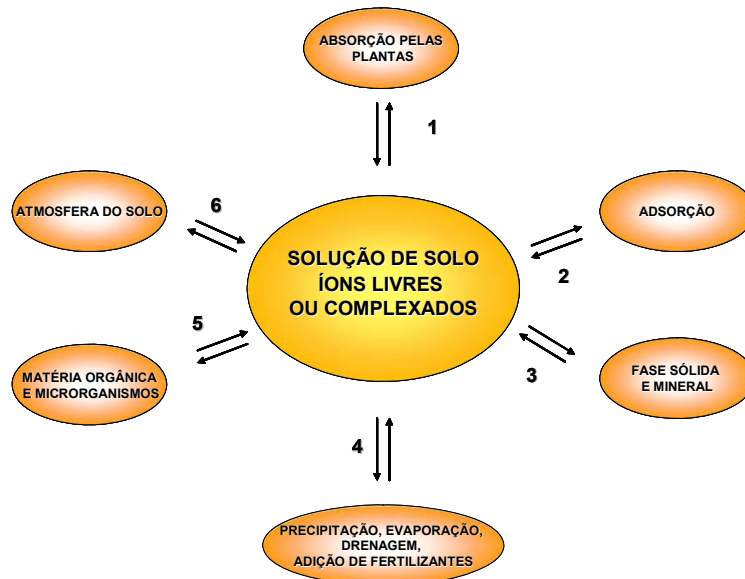
A solução de solo é constituída de água e de solutos provenientes da dissolução da fração mineral e orgânica. O suprimento dos nutrientes pelo solo e sua absorção pelas raízes, ocorre através da solução de solo.

As principais formas de nutrientes encontradas na solução de solo são N ( $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$ ), P ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+$ .

Na Figura 1 é mostrada a dinâmica dos nutrientes e materiais orgânicos que ocorrem na solução de solo.

- Processo 1** a raiz absorve nutrientes da solução, que por sua vez é reabastecida pelos resíduos do próprio sistema radicular.
- Processo 2** os processos de sorção são observados na interface solo – solução. Os íons presentes na solução de solo podem ser adsorvidos e desorvidos em componentes orgânicos e inorgânicos do solo.
- Processo 3** → pode ocorrer a saturação da solução de solo pela aplicação de fertilizantes e corretivos. O restabelecimento do equilíbrio se dá através da precipitação, ocorrendo no caso contrário a dissolução de elementos que são encontrados na fase mineral.
- Processo 4** a saturação da solução por alguns elementos podem ocasionar lixiviação ou acúmulo de nutrientes, onde esses elementos podem se deslocar no perfil do solo, alcançando assim o lençol freático. Os elementos na superfície podem ocasionar a perda por evaporação e percolação. As perdas são recuperadas pela adição de fertilizantes.
- Processo 5** a atividade de microorganismos podem remover íons da solução, que por sua vez são repostos por sua atividade na decomposição da matéria orgânica.
- Processo 6** a interação líquido - gasosa ocorre através da liberação de gases do solo para a atmosfera, e também há redissolução dos gases na solução de solo.

**Figura 1** - Dinâmica dos nutrientes e materiais orgânicos que ocorrem na solução de solo



Fonte: adaptado de Meurer (2000)

### Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo é composta por restos de vegetação, animais e microorganismos em vários estados de decomposição. A decomposição inicial da matéria orgânica fornece prontamente ao solo alguns elementos essenciais como carbono, enxofre, fósforo e nitrogênio. Em estágios mais avançados de decomposição, processo denominado estabilização da matéria orgânica, os compostos que inicialmente apresentavam alta solubilidade em água, passam a reagir no solo formando compostos menos solúveis, de alta massa molecular e muitos grupos aromáticos. São as substâncias húmicas, classificadas de acordo com suas solubilidades, os ácidos fúlvicos, húmicos e as huminas. (MEURER, 2000; van RAIJ, 1981).

A ação de diversos fatores influencia na formação dos componentes húmicos, por exemplo, a quantidade de C e O das substâncias húmicas que são diretamente relacionados aos resíduos vegetais e animais que os originaram. As substâncias húmicas possuem aproximadamente 50 % de C, 4,5% de N e 1% de S, além de quantidades variáveis de P e metais, e estão intimamente associadas com a

agregação das partículas, nível nutricional e capacidade de troca de cátions do solo. (MEURER, 2000).

A matéria orgânica no solo desempenha papel fundamental na fertilidade do solo. Nela acontecem processos como mineralização de nutrientes, troca de cátions, estruturação do solo, retenção de água e desenvolvimento de plantas. Embora seja um componente minoritário do solo, a matéria orgânica é sem dúvida a principal responsável pela estrutura, bom funcionamento e sustentabilidade do ecossistema. . (van RAIJ, 1981)

A capacidade de troca de cátions (CTC) da matéria orgânica é responsável por cerca de 50% da CTC do solo, variando de 20 a 70% da CTC. A grande quantidade de cargas negativas na superfície da matéria orgânica, também auxilia na regulação da composição da solução de solo, atuando como um reservatório de nutrientes. (MEURER, 2000).

Os resíduos de vegetação apresentam concentrações variáveis de proteína, celulose e lignina. A celulose, polissacarídeo mais abundante da natureza, é o principal constituinte da maioria das paredes celulares e possui teores variando de 20 a 40% da MS (massa seca) das plantas. O teor de lignina, o mais resistente dos materiais da planta, varia em função do tecido, órgãos, origem botânica, idade da planta e dos fatores ambientais. Substâncias solúveis como açúcares, aminoácidos e ácidos orgânicos podem representar acima de 10% do peso seco da planta. Eles são prontamente liberados dos resíduos das plantas e rapidamente utilizados pelos microorganismos do solo, sendo de extrema importância para a atividade microbiana na rizosfera.

A matéria orgânica do solo pode ser classificada em compartimentos:

*Biomassa vegetal viva* – É constituída pela parte aérea da vegetação em desenvolvimento. É dependente da cultura, fertilidade e acidez do solo, disponibilidade de água, temperatura e radiação solar.

*Resíduos vegetais, raízes e exsudatos* – é diretamente dependente da biomassa vegetal viva, do tipo de resíduo, grau de trituração e incorporação dos resíduos e condições climáticas. Serve de fonte de alimento para biota do solo, proteção contra erosão e fonte de nutrientes. É um compartimento bastante dinâmico, onde 80% do carbono é liberado como CO<sub>2</sub>, restando apenas 20% que farão parte de compostos orgânicos mais estáveis no solo.

*Matéria orgânica não protegida* – é subdividida em biomassa microbiana e fração lábil da matéria orgânica do solo (50 mm a 50 µm). São responsáveis pela agregação temporária e fonte de nutrientes. A biomassa microbiana destaca-se pela decomposição dos resíduos e emissão de CO<sub>2</sub>. A fração lábil é fonte de energia para os microorganismos e atua na CTC do solo.

*Matéria orgânica protegida (< 50 mm)* – é subdividida em função do tipo de proteção, estrutural ou coloidal. A fração estrutural depende ainda do grau de destruição dos agregados e a fração coloidal depende da mineralogia do solo. São frações responsáveis pela agregação permanente e CTC do solo. (MIELNICZUCK, 1999)

Em relação à estabilidade do solo, a matéria orgânica pode ser dividida em fração lábil e fração humificada. A fração lábil representa aproximadamente 1/3 do carbono orgânico do solo, apresenta uma alta taxa de decomposição e um curto período de permanência no solo; a sua principal função é o fornecimento de nutrientes às plantas através de sua mineralização e de energia e carbono aos microorganismos do solo. A fração humificada representa cerca de 2/3 do carbono orgânico do solo e tem maior permanência no solo, sendo sua principal função atuar sobre as condições físicas e químicas do solo. A estabilidade química da MO é relacionada ao grau de aromaticidade das moléculas orgânicas no solo. Quanto mais aromática a MO, maior a sua estabilidade à decomposição microbiana. (THENG et al., 1989)

A estabilização da MO, por outro lado, devido à sua associação com a fração mineral do solo (também denominada estabilidade física) pode ser dividida em estabilidade estrutural e estabilidade coloidal, dependendo da origem de proteção. A estabilidade estrutural provém da formação de micro agregados, sendo a MO localizada no interior destes agregados protegida da ação dos microorganismos. A estabilidade coloidal é resultante da formação de ligações estáveis entre a MO e os cátions metálicos e os minerais do solo. (SPAGNOLLO, 2004)

As causas das perdas de solos são decorrentes do uso de práticas agrícolas inadequadas, mineração, desmatamento em excesso e pastoreio que causam a perda da cobertura vegetal e contribuem para aceleração do processo de oxidação da matéria orgânica que leva a uma rápida diminuição nos teores da

mesma. Sem a proteção da cobertura vegetal e da matéria orgânica morta, o solo fica exposto aos agentes da erosão, principalmente água e vento.

A matéria orgânica permite o crescimento dos sistemas radiculares de plantas, fornecendo condições adequadas de aeração e umidade, condições imprescindíveis também para a proliferação da biota do solo. O acúmulo da matéria orgânica na superfície promove profundas alterações físicas, microbiológicas e principalmente nas reações químicas no solo; modifica a ordem de transporte em profundidade dos nutrientes, promove o crescimento radicular, favorece a absorção de água pelas plantas, atenua a toxicidade de Al, aumenta a disponibilidade de P, diminui a lixiviação de K e favorece o seu acúmulo na superfície. . (MEURER, 2000).

Os ácidos orgânicos são responsáveis por estas reações químicas no solo, mas a intensidade é a função da quantidade e das espécies de ácidos.

Os resíduos vegetais e animais adicionados ao solo são inicialmente decompostos em suas unidades estruturais básicas por enzimas extracelulares. Após a degradação inicial as seqüências metabólicas que se dão nas células dos microorganismos seguem o caminho geral que conduz a formação de energia.



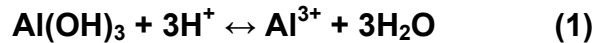
### **Acidez do solo**

A acidez do solo no Brasil é um dos fatores limitantes da produção agrícola, pois sob essa condição, são observados quantidades tóxicas de Al, Mn e Fe.

A acidez do solo pode ser classificada como ativa ou potencial, dependendo da forma que o íon  $H^+$  se apresenta. A acidez é considerada ativa se os íons  $H^+$  encontram-se na forma dissociada e potencial se não dissociada. A maior parte do hidrogênio no solo está na forma não dissociada, mostrando comportamento semelhante aos ácidos fracos. (MEURER, 2002)

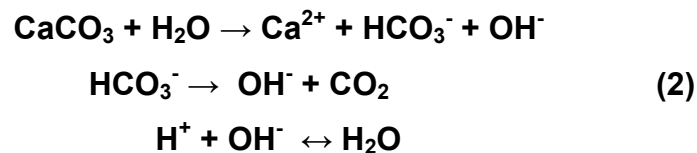
Os solos podem ser naturalmente ácidos, dependendo do seu material de origem, condição de pedogênese ou formação do solo. Nas regiões de solo subtropicais e tropicais, onde o intemperismo é grande, o processo de acidificação inicia-se pela dissolução da rocha, causando a perda de cátions e posterior troca de cátions por outros de menor valência, como por exemplo, a troca do  $Al^{3+}$  nos sítios de troca no solo por  $Ca^{2+}$ . O alumínio tem sido responsabilizado

pela acidez do solo, principalmente em solos da região tropical. Em condições de acidez elevada, o alumínio surge em solução na forma ionizada, adquirindo comportamento de cátion trocável, pela dissociação de minerais de argila e óxidos de alumínio, sendo portanto apenas uma consequência da acidez e não a responsável por ela. (Equação 1)



Fertilizantes adicionados ao solo também são responsáveis pela acidificação do meio. Estes produtos adicionam ao solo íons do tipo  $\text{NH}_4^+$ , que são absorvidos pelas plantas, e que para manter a eletro neutralidade do meio, libera íons  $\text{H}^+$  para a solução de solo.

A correção da acidez do solo é comumente realizada pela aplicação de carbonatos de cálcio e de magnésio ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ). Estes compostos além de corrigirem a acidez do solo, aumentam as disponibilidades nutrientes no solo. As reações envolvidas nesse processo são mostradas abaixo:



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a dinâmica dos ácidos orgânicos no solo, bem como potencializar seu uso na agricultura.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinação de ácidos orgânicos hidrossolúveis de resíduos vegetais por potenciometria e titulometria .
- Estudar a dinâmica de ácidos orgânicos solúveis dos solos, adicionados de resíduos orgânicos.
- Estudar o equilíbrio químico dos cátions na presença de ácidos orgânicos solúveis e ácidos húmicos do solo.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

O reconhecimento da importância da cobertura vegetal nas lavouras para o fornecimento de elementos essenciais como carbono, enxofre, fósforo e nitrogênio ao solo durante a sua decomposição, da sua importância como o principal responsável pela estrutura, pelo bom funcionamento e pela sustentabilidade do ecossistema, assim como da sua relevância para a agregação de partículas e retenção de água pelo solo é uma unanimidade entre os pesquisadores que estudam a química e fertilidade do solo. A divergência reside na relevância do papel que os ácidos orgânicos desempenham no solo mesmo com um curto período de duração destas espécies no solo.

Segundo MIYAZAWA et al. 1993 e FRANCHINI et al. 2001 a permanência dos ácidos orgânicos no solo é muito curta devido à degradação pelos microorganismos em poucos dias, o que limita seus efeitos no solo. As macromoléculas insolúveis, lignina, celulose e proteínas dos resíduos vegetais (restos da colheita e liteira) são decompostas por microorganismos e se transformam em ácidos orgânicos solúveis. Por isso, em condição natural do campo (plantio direto, pastagem, floresta), a decomposição e a formação dos ácidos orgânicos ocorrem concomitantemente no solo, sendo que a concentração destes será função da origem do resíduo vegetal, umidade, temperatura, luminosidade, aeração, acidez, salinidade, manejo e tipo de solo.

A adição de resíduos vegetais como aveia preta e nabo forrageiro favorece a lixiviação de Al, aumenta o pH e as concentrações de Ca, Mg e K no solo e reduz a quantidade de Al trocável (MIYAZAWA et al. 1993 e FRANCHINI et al., 2001). ZIGLIO et al. 1999 observaram aumento da lixiviação de Ca e Mg pela adição de adubos verdes na superfície do solo; a adição desses compostos favoreceu o crescimento das plantas por mobilizar nutrientes como ferro e fósforo e indisponibilizar elementos nocivos, como o alumínio.

Estudos mostram que a aplicação de calcário associado aos resíduos vegetais potencializa a ação da calagem no perfil do solo, bem como aumentam a concentração de Ca e Mg nas camadas mais profundas do solo e diminuem a toxidez do Al<sup>3+</sup>. FRANCHINI et al., 2001, realizaram experimentos utilizando colunas de PVC de 30 cm de altura x 5 cm de diâmetro, onde foram adicionadas a um Latossolo vermelho escuro doses de calcário, aplicação superficial, e em seguida

adicionados três volumes de poros de extrato vegetal: nabo forrageiro, aveia preta e palha de trigo. Os resultados mostraram que a aplicação de extrato de aveia preta e nabo forrageiro aumentaram o pH e a concentração de Ca e diminuiu a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  em até 20 cm de profundidade. Esses resultados mostram que compostos orgânicos adicionados ao solo, devido a seus sítios com cargas negativas disponíveis, potencializam a ação corretiva dos insumos.

As moléculas orgânicas de baixo peso molecular estão presentes na solução de solo e são responsáveis por uma série de reações que ocorrem no solo. Elas são originadas pela exsudação de raízes, decomposição de plantas e metabolismo de microorganismos e são moléculas alifáticas e aromáticas que possuem grupos carboxílicos e hidroxílicos. As fórmulas estruturais dos principais ácidos orgânicos de cadeia alifática encontrados em extratos de solos se encontram ilustradas na Figura 2. Essas moléculas orgânicas formam complexos estáveis com metais, desempenham importante papel na mobilização de nutrientes e na amenização dos efeitos tóxicos de metais como alumínio, chumbo, cobre e outros metais pesados através do aumento de cargas negativas no solo. (SRIVASTAVA et al., 1999; Evangelou et al., 2007)

O grau de neutralização da toxidez de Al por ácidos orgânicos é determinado pela estabilidade do complexo orgânico formado. HUE et al. (1986) classificaram os principais ácidos orgânicos quanto à capacidade de amenização do Al-tóxico para plantas de algodão, separando-os em fortes moderados e fracos, citando como exemplo de ácidos fortes o ácido cítrico e oxálico, moderados os ácidos málico e malônico e como fracos succínico e acético. MIYAZAWA et al. (1992) avaliaram a amenização da toxidez de Al por ácidos orgânicos em trigo em solução nutritiva, obtendo a seguinte ordem de eficiência: cítrico > tartárico > oxálico > húmico > malônico. A concentração dos ácidos orgânicos alifáticos em extrato de solo variam de menos de 1  $\mu\text{M}$  até 2mM.

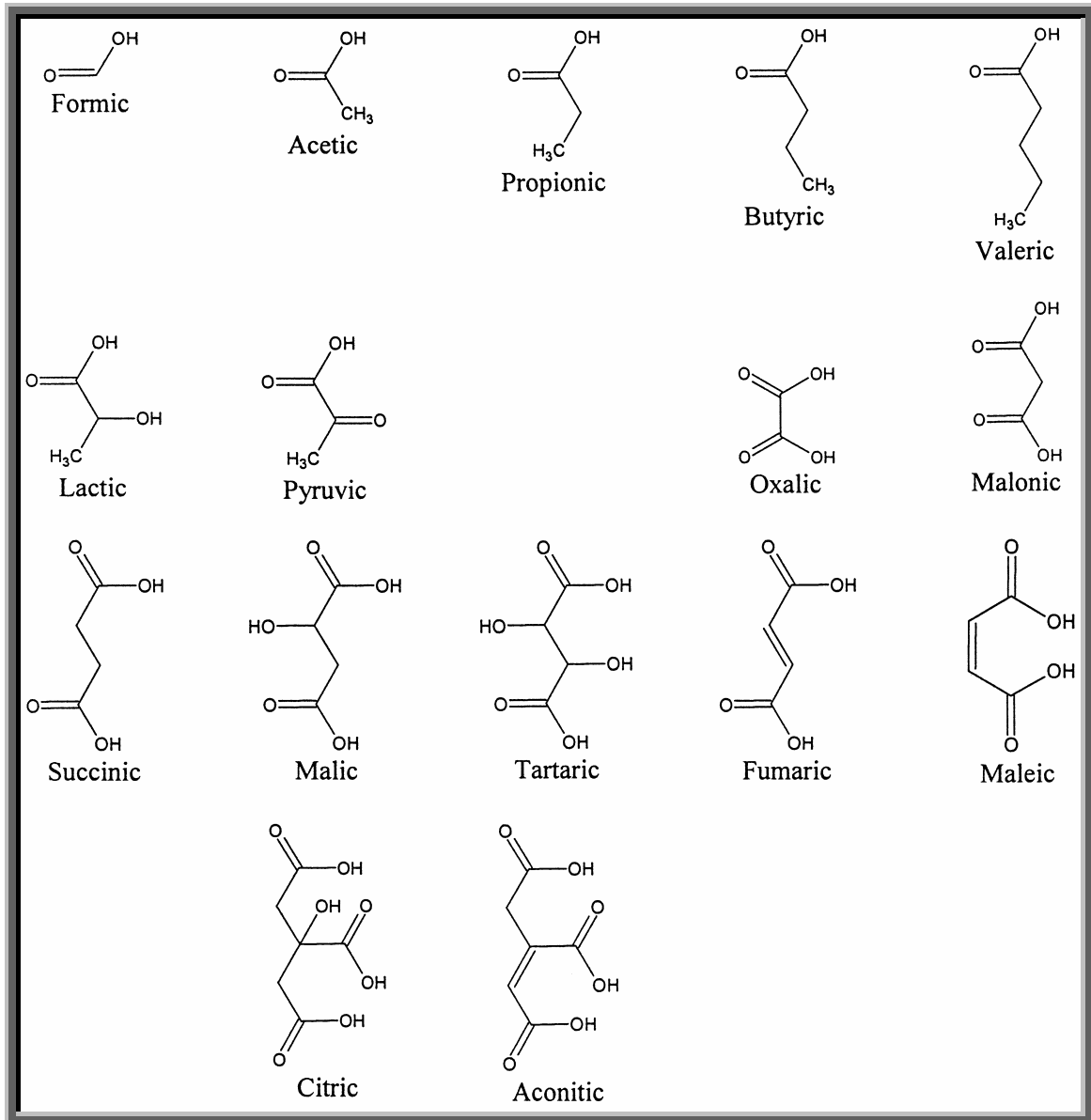
Estão listadas abaixo as constantes de formação de complexos ( $K_1$ ) entre os principais ácidos orgânicos presentes no solo e o  $\text{Al}^{3+}$  (25°C): (SPOSITO et al., 1982).

**Tabela 1- Constantes de estabilidade entre ácidos orgânicos e alumínio**

<b>Ácido orgânico</b>	<b>K<sub>1</sub></b>
2-hidroxiopropanóico	4,26
Acético	1,51
Benzeno 1,2- dicarboxílico	3,18
Butanóico	1,58
Cítrico	7,98
Fórmico	0,56
Lático	2,38
Málico	5,34
Malônico	3,4
Meso tartarico	5,62
Oxálico	6,1
Propanóico	1,69
Succínico	3,83

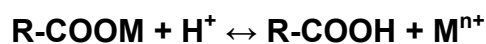
Li et al. (2006), em experimento utilizando solos Oxisol e Ultisol, observaram que a ação dos ácidos orgânicos acelera a solubilização do Al<sup>3+</sup> através da formação de complexos.

**Figura 2** - Ácidos orgânicos de baixo peso molecular observados em solução de solo



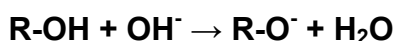
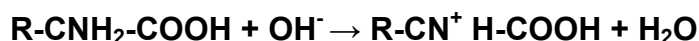
**Fonte:** Extraído de Strobel (2001)

A reação entre ligantes orgânicos e metais em meio ácido é mostrada a seguir:



onde,  $M^{n+} = K^+, Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ .

Em meio alcalino (pH superior a 7,0) as reações de neutralização da alcalinidade do solo são desempenhadas pelos radicais amídicos e fenólicos:



Srivastava et al., avaliaram os efeitos dos ácidos orgânicos e aminoácidos na absorção e translocação de íons  $\text{Cr}^{3+}$  para o tomateiro. Os estudos foram realizados em solo e em areia quartz (matriz inerte) cujas características eram: pH 7,4;  $0,8 \text{ g kg}^{-1}$  de carbono orgânico,  $\text{Cr}_{\text{total}} 0,05 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $\text{Mn}_{\text{total}} 80 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ ,  $\text{Mn}_{\text{troca\veel}} 2,6 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ , CTC  $25,7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ . Nesse experimento, sessenta dias após o plantio do tomateiro, foi aplicada uma solução contendo  $96 \text{ } \mu\text{M}$  de  $\text{Cr}^{3+}$  radioativo, seguidos das aplicações de doses dos ácidos cítrico, oxálico, aspártico e glutâmico, encontrados com maior frequência na exsudação de raízes do tomateiro. Os resultados mostraram diferenças significativas na concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  radioativo na parte aérea e raízes das plantas. O aumento da concentração  $\text{Cr}^{3+}$  mostrou que a formação de complexos organometálicos impede a oxidação do  $\text{Cr}^{3+}$  a  $\text{Cr}^{5+}$ , diminuindo a atividade do  $\text{Cr}^{5+}$  que é a forma mais tóxica.

Evangelou et al (2006), em um experimento realizado em coluna de solo para avaliar a mobilização de Cu e Pb com agentes quelantes, observaram que a mobilização desses metais com ligantes orgânicos é significativamente maior do que com EDTA e  $\text{CaCl}_2$ . A eficiência na mobilização de metais também é atribuída ao aumento de pH promovido pela adição de ácidos orgânicos, o que também diminuiu a atividade desses metais no solo.

Vieira et al.(2007) observaram que a exsudação no solo promove a formação de um grande gradiente de concentração dos ácidos orgânicos, com concentrações mais elevadas na rizosfera do que na matriz do solo, promovendo ação mais efetiva na diminuição da toxicidade de Al. A adição de extratos aquosos dos compostos orgânicos promoveu aumento na biomassa de raízes e parte aérea e nos parâmetros morfológicos das raízes, que pode ser atribuído à complexação do Al pelos ligantes orgânicos.

O método mais usado para determinação de matéria orgânica do solo pelos laboratórios de solo do Brasil é o da oxidação da matéria orgânica por íons dicromato em ambiente fortemente ácido, proposto por Walkley & Black, 1934. Por este método se determina o carbono orgânico total presente no solo, incluindo o carbono presente na forma solúvel, restos de material orgânico em vários estágios

de decomposição e o carbono adsorvido ao solo. Quando aplicado em amostras de extratos de solo, todos os compostos solúveis que contêm carbono são quantificados. As principais substâncias orgânicas solúveis presentes no solo estão na forma de ácidos carboxílicos, aminoácidos, aminoaçucares, cetonas, enóis, alcoóis, aldeídos lipídios, açucares, hemicelulose (STEVENSON,1982).). A reação envolvida no processo é a mostrada na equação 3



Esta técnica tem as vantagens do baixo custo e da facilidade de execução. Entretanto, por se tratar de uma técnica indireta de determinação da concentração de carbono orgânico, agrega várias fontes de erros e interferentes analíticos. Outro aspecto negativo é a contaminação ambiental gerada pela presença de íons cromato em efluentes laboratoriais.

Silva et al.(1999) utilizaram cinco tipos de análise para determinação da matéria orgânica no solo. Os métodos utilizados foram: Walkley-Black modificado, extração por pirofosfato de sódio, analisador elementar e calcinação “loss of ignition” a 500 e 250 °C. Foram estudadas amostras dos horizontes A e B de cinco classes de solos: Latossolo Vermelho Amarelo distrófico textura argilosa e Latossolo Vermelho Amarelo Húmico álico textura muito argilosa, Latossolo Vermelho distrófico textura argilosa, Organossolo distrófico textura indiscriminada e Argissolo Vermelho eutrófico textura argilosa. Os resultados desses estudos mostraram que os métodos de calcinação (mufla 250 e 500 °C) superestimam os teores de matéria orgânica do solo; o método adotado pelos laboratórios do Brasil (Walkley-Black) subestima os teores de matéria orgânica do solo; o método de pirofosfato se mostrou adequado para amostras com teores de matéria orgânica acima de 29,5 g kg<sup>-1</sup>. Para amostras com teores de matéria orgânica mais baixos, este método tende a superestimar os resultados.

Brunetto et al., 2006 avaliaram o teor de C de dezenove amostras de solo não-cultivadas e cobertas com pastagem natural da região fisiográfica da Serra Gaúcha - RS, as quais continham argila em sua composição variando de 210 a 530g kg<sup>-1</sup> e foram coletadas nas camadas de 0-20 cm de profundidade. Os dados mostraram que o método de perda de peso por ignição e o método de combustão úmida Walkey-Black, em geral, estimaram percentagens de matéria orgânica

menores que os determinados pela solução sulfocrômica. Os autores ressaltaram as vantagens do uso do método de perda de peso por ignição, principalmente pela diminuição dos resíduos contaminantes para as determinações posteriores; porém ressalva a não validação do método de ignição ainda e sugerem estudos mais rigorosos.

Madari et al. (2003) utilizaram as técnicas de espectroscopia em infravermelho próxima (NIRS) na região de 9091 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e espectroscopia em infravermelho média com transformada de Fourier e reflectância difusa (DRIFTS), intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  para determinação de carbono do solo. O procedimento de análise adotado na determinação de carbono total foi a combustão via seca a 925 °C utilizando analisador elementar e o carbono orgânico foi determinado por oxidação com dicromato de potássio (Walkey-Black) como métodos de referência em uma série de amostras heterogênea e representativa de solos do Brasil. Em solos, os espectros obtidos com NIRS são pouco característicos. Todavia a associação dessa técnica com as técnicas de análises multivariadas possibilitam a sua aplicação com sucesso para análise quantitativa. Os espectros obtidos com DRIFTS, em geral, são mais específicos, inclusive para o carbono orgânico. Este estudo concluiu que a espectroscopia infravermelho combinada com a quimiometria não é uma técnica independente para a análise de C no solo, mas que a exatidão do método depende da exatidão da calibração do método padrão (carbono total ou carbono orgânico) que é utilizado para a obtenção de dados referência para o desenvolvimento da calibração, ressaltando a necessidade do desenvolvimento de bancos de dados de solos e correspondentes bancos espectrais, para que métodos utilizando as técnicas DRIFTS e NIRS possam ser usados no futuro como rotina.

Cunha et al.(2007) caracterizaram ácidos húmicos através de análise termogravimétrica, análise da composição elementar e quantificação dos grupos funcionais (total, carboxílica e fenólica) em solos da Amazônia. O peso inicial foi estabilizado a 30 °C e a curva de aquecimento foi de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  até 105 °C com um tempo de espera de 10 min., seguido de aquecimento a 5 °C  $\text{min}^{-1}$  até 650 °C, ou até 600°C, quando era observado o final da queima pela estabilização da massa do resíduo. Os termogramas foram caracterizados por dois picos de oxidação exotérmica: o primeiro (105 e 350°C) é atribuído à degradação térmica de estruturas menos estáveis, por exemplo, polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e

desidratação de estruturas alifáticas hidroxiladas e o segundo pico (350 e 650°C), à degradação de estruturas aromáticas e rompimento de ligações C-C.

Sodré & Grassi (2006) utilizaram a técnica de fluorescência sincronizada para diferenciar as principais estruturas orgânicas da matéria orgânica dissolvida. Os espectros foram registrados de 250 a 600 nm com intervalo de 18 nm. Como resultados obtiveram picos bem definidos em 280 nm, indicando a presença substâncias orgânicas de baixa complexidade estrutural tais como de aminoácidos aromáticos e ácidos voláteis que apresentam estrutura alifática conjugada; picos em 340 nm, indicando maior concentração relativa de compostos do tipo naftaleno e picos em 380, 430 e 480 nm, indicando a presença de quantidades mais elevadas de substâncias húmicas.

Recentemente, métodos espectroscópicos têm sido aplicados no estudo e na determinação estrutural de componentes da matéria orgânica do solo. Milori et al.; (2006) utilizaram a espectroscopia de fluorescência por laser induzido (LIF), determinando o índice de humificação da matéria orgânica. Técnicas como ressonância eletrônica de spin (ESR), RMN  $^{13}\text{C}$ , e espectroscopia de fluorescência também tem sido usadas, entretanto essas técnicas vêm apresentando limitações. (MARTIN-NETO et al., 1998; BAYER et al., 2002; BAYER et al., 2000; BAYER et al., 2002).

O método mais utilizado para a determinação e quantificação dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular é a cromatografia. Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de ácidos orgânicos, como ácido cítrico e oxálico, pois estes grupos têm ampla importância em vários ramos da ciência (Hue & Amien 1989).

HUE & AMIEN (1989) utilizaram o HPLC para quantificação de ácidos orgânicos em solução de solo onde foram adicionados adubos verdes. Nesta determinação foi utilizada uma coluna de exclusão por tamanho, com detector UV a 210nm para os ácidos alifáticos e 254nm para ácidos aromáticos, tendo sido quantificados os ácidos cítrico, galico, protocateico e fitalico, este último numa concentração da ordem de 0,3 $\mu\text{M}$ .

BAZIRAMAKENGA et al. (1995) quantificaram ácidos orgânicos em extrato de solo utilizando cromatografia de troca iônica. O método de detecção utilizado nesse trabalho foi o supressor de condutividade para ácidos alifáticos e para ácidos aromáticos foi utilizado o detector UV em 254nm. Por esse

procedimento foi separada uma mistura contendo 14 ácidos alifáticos e 14 ácidos aromáticos nas soluções padrão. Em amostras da rizosfera e em resíduos de plantas em decomposição foram identificados 13 e 18 ácidos respectivamente entre alifáticos e aromáticos. Utilizando a mesma técnica Krzyszowska et al.(1996), obtiveram melhores resultados em relação a estudos anteriores.

As colunas C-18 fase reversa e fase móvel composta de ácido fosfórico têm apresentado resultados satisfatórios na determinação de cadeia alifática de ácidos orgânicos. Porém, o dispêndio na preparação das amostras e seu alto custo, obrigam a deixar de lado as determinações de ácidos orgânicos em solução de solo, pelo menos os laboratórios de rotina (Silva et al., 2002).

Na solução de solo ocorre uma grande variedade de ácidos alifáticos e aromáticos simples contendo cargas negativas disponíveis, que conferem aos mesmos atividades ácido/base. Cassiolato et al.,(2002) fazendo uso dessa propriedade realizou a determinação destas substâncias através da titulação potenciométrica com NaOH 0,05M titulando amostras de extrato de plantas de pH 3,0 ao pH 7,0. Neste estudo, concluíram que a eficácia na neutralização de alumínio tóxico e mobilização de nutrientes no solo está relacionada ao volume de NaOH necessário para elevar o pH de 3,0 a 7,0. Os resultados obtidos de forma decrescente foram: nabo> aveia> tremoço> mucuna> palha de trigo. Neste grupo de moléculas estão todos os ácidos presentes no solo: ácidos alifáticos e aromáticos.

Compostos orgânicos mais complexos também são encontrados na solução de solo. Esses compostos são semelhantes aos principais materiais húmicos com sítios de cargas negativas que formam complexos e quelatos com os metais do solo, tendo sido estudados por diversos pesquisadores. (Renella et al.,2004; Schwab et al., 2005; van Hees 2001, Qinet al., 2004; Li et al.,2006, Drever & Stillings, 1997; Haoliang, et al., 2007; Li et al., 2005; van Hees et al., 2000).

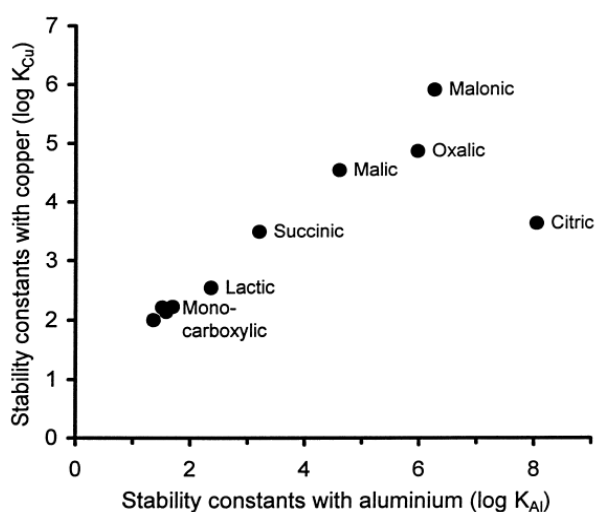
Miyazawa et al. (1992), utilizaram o eletrodo seletivo de íon fluoreto para determinação indireta de compostos orgânicos que formam complexos com alumínio. Por se tratar de um método indireto, baseado na complexação do Al com o íon fluoreto, a presença alguns interferentes podem ocasionar erros nos resultados das análises, como a complexação do fluoreto com cátions orgânicos presentes no extrato, alterando de forma significativa a atividade do íon fluoreto.

A determinação desta fração foi realizada também por Diehl et al. (2005) e Gonçalves et al. (2005) utilizando eletrodo seletivo ( $\text{ESICu}^{2+}$ ) de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , para quantificação de ligantes hidrossolúveis presentes no solo e em material vegetal, respectivamente.

Marianowski (2006), utilizando o  $\text{ESICu}^{2+}$ , comparou os sistemas de plantio convencional e direto, através da diminuição da atividade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  após a adição de solução de solo. Segundo o autor, a utilização desse método mostrou-se eficaz devido ao baixo custo e simplicidade.

As constantes de estabilidade entre os complexos formados entre os ligantes orgânicos encontrados com mais frequência em solução de solo e os metais  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , por serem próximos entre si, possibilita a utilização  $\text{ESICu}^{2+}$  para a determinação do conjunto de ligantes presentes no solo. Figura .3

**Figura 3** Constantes de estabilidades de complexos 1:1 formados entre ácidos orgânicos com alumínio e cobre



**Fonte** Strobel (2001 apud SMITH et al., 1998)

Strobel et al. (1999), determinaram as concentrações de ácidos carboxílicos de cadeia alifática com baixo peso molecular através de eletroforese de zona capilar. (EZC). Este método mostrou-se vantajoso, pois requer pequeno volume de amostra e apresenta poucos interferentes causados pela complexidade das matrizes de solo.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

**Coleta e preparação de amostras de solo** - Para este trabalho foram utilizadas amostras de solo Latossolo roxo de textura arenosa que, devido à baixa quantidade de cargas negativas em sua superfície quando comparada às superfícies de solos argilosos, possibilitam melhor visualização dos resultados. As amostras foram coletadas na região de Mauá da Serra – PR, peneiradas e secas ao ar à temperatura ambiente por 72 horas.

**Coleta e preparação de resíduos vegetais** - As plantas selecionadas para tratamento de amostras de solo foram aveia preta (*Avena strigosa*), nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), trigo (*Triticum aestivum*) e soja (*Glicine max*), sendo todas elas coletadas na Estação Experimental do Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR) – Londrina. Os resíduos vegetais adicionados ao solo foram previamente preparados. Das plantas aveia preta e nabo, ambas cortadas em pleno florescimento, foi utilizada apenas a parte aérea, sendo que após o corte os resíduos foram submetidos a secagem a 60 °C em estufa com circulação de ar por 48 horas. A seguir, esses resíduos foram triturados e peneirados em peneira de 2 mm de malha. Os resíduos de soja e trigo foram obtidos fazendo-se a coleta dos resíduos destas plantas após a colheita, secos em estufas a 60 °C em estufa com circulação de ar por 48 horas, triturados e peneirados em peneiras de 2 mm de malhas.

**Incubação das amostras** - Amostras de solo foram misturadas aos materiais vegetais na proporção de 200 g de tecido vegetal para 2 kg de amostra de solo (10%), quantidade pelo menos duas vezes superior às condições reais de campo. Após a mistura adicionou-se 200 mL de água destilada, volume suficiente para umedecer sem encharcá-las, abaixo da capacidade de campo. A umidade da amostra foi mantida no decorrer do experimento. Estas amostras foram acondicionadas em sacos plásticos e mantidas em casa de vegetação durante todo o período de incubação. As retiradas de alíquotas de amostras de solos incubados ocorreram nos seguintes períodos: 0; 3; 7; 15; 25; 50 e 90 dias.

**Preparação de amostras de solos após incubação** - As amostras incubadas foram secas em estufa sob ventilação a 40°C, por cinco dias e armazenados em sacos plásticos no laboratório de solos. Para melhor homogeneização das amostras, as mesmas foram passadas em peneira de 0,5 mm de malha, sendo que resíduos vegetais não decompostos foram separados e pesados.

**Obtenção de extratos de solos** - Em tubos de centrifuga, foram colocados 35g de solo e 35mL de água destilada. Esta mistura foi aquecida em banho-maria à temperatura de 70 °C por 1 hora, deixando-se em repouso por uma noite e em seguida as amostras foram centrifugadas e o sobrenadante foi separado por filtração. Após a filtração as amostras foram centrifugadas a 6000 rpm por 5 minutos.

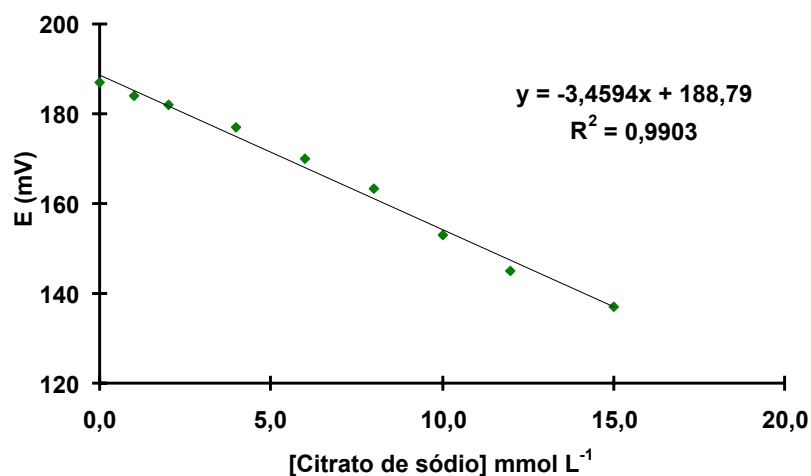
**Análise de fertilidade de solo** – Foram avaliados os teores de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{P}_{\text{inorgânico}}$ , pH, acidez potencial e carbono orgânico total. Para a extração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  foi utilizada solução de KCl  $1\text{molL}^{-1}$  na proporção de 1g de solo para 10 mL de solução. As concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica e  $\text{Al}^{3+}$  foi determinada através da titulação do extrato com NaOH  $0,015\text{molL}^{-1}$ . A extração do P e  $\text{K}^+$  foi feita com solução Mehlich1 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05\text{molL}^{-1}$  em HC1  $0,05\text{molL}^{-1}$ ), sendo o potássio determinado por fotometria de chama e o fósforo por espectrofotometria de absorção molecular UV/Vis, azul de molibdênio, em 660nm. (ESTELA & CERDÀ, 2005). A solução extratora para medida de pH do solo era constituída de  $\text{CaCl}_2$   $0,02\text{molL}^{-1}$ . Para essa extração são utilizadas 8g de solo em 20 mL de solução. Após a medida do pH, é adicionado à amostra 5mL da solução SMP (Shoemaker, Mclean & Pratt), um tampão em pH 7,75 composto de  $0,03\text{molL}^{-1}$  de p- nitrofenol,  $0,03\text{molL}^{-1}$  de cromato de potássio,  $0,72\text{molL}^{-1}$  de cloreto de cálcio di-hidratado,  $0,04\text{molL}^{-1}$  de trietanolamina,  $0,03\text{molL}^{-1}$  de acetato de cálcio para determinação de acidez potencial. Para a determinação do carbono total no solo foi utilizado  $1,0\pm 0,2$  mg de solo. A essa quantidade de amostra de solo foram adicionadas 10 mL de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $6\text{molL}^{-1}$ , seguidos de 10 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado. Após o resfriamento da amostra, para melhor visualização do ponto de viragem, foram adicionados 30 mL de ácido orto-fosfórico 6%(v/v). As amostras foram tituladas com sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $0,5\text{molL}^{-1}$ . A titulação é realizada na presença de indicador contendo 1% (m/v) difenilamina/ ácido sulfúrico.

**Carbono orgânico total dissolvido** – Essa determinação foi realizada em extratos de solos pelos procedimentos de Walkley & Black. O volume de extrato titulado foi de 20 mL. Com a finalidade de facilitar comparações deste grupo com os demais grupos de compostos orgânicos em estudo, optou-se pela conversão da unidade de concentração para o COD de  $\text{mg kg}^{-1}$  para  $\text{mmol kg}^{-1}$ , considerando que os ácidos orgânicos predominantes no extrato de solo eram os ilustrados na figura 2.

**Ânions orgânicos tituláveis** - Para a determinação destes ânions orgânicos, alíquotas de 20 mL do extrato de solo foram transferidas para erlenmeyer de 125 mL, o pH da solução foi ajustada para 3,0 (condição de protonação máxima) e posteriormente tituladas com  $\text{NaOH } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$  até pH 7,0 (desprotonação máxima) (CASSIOLATO et al., 2002). (Este procedimento evita a dissolução do  $\text{CO}_2$  da atmosfera ao extrato de solo.)

**Ligantes orgânicos complexáveis** - Para realizar esta determinação, foram adicionadas às amostras, tampão iônico  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e tampão de pH composto de  $\text{NaAc } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 4,5 e  $\text{Cu}^{2+} 0,01 \text{ mol L}^{-1}$  completando o volume a 20 mL com água destilada. O potencial (E) em mV é relacionado à concentração em equivalente citrato de sódio. A opção pelo eletrodo de cobre para determinação de ligantes orgânicos em extratos de solo, neste trabalho, foi decorrente da inexistência de eletrodo seletivo para íon  $\text{Al}^{3+}$  com a qualidade necessária. Nesta determinação se considerou que todos os ligantes orgânicos contidos no extrato de solo se comportam com citrato formando complexos com o íon  $\text{Cu}^{2+}$  na proporção 1:1. A curva de referência (Figura 4) foi obtida mantendo-se a constante a concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  em  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e variando-se a concentração de citrato de sódio de 0,0 a  $15,0 \text{ mmol L}^{-1}$ . Este procedimento foi utilizado visando tornar os cálculos mais simples e ampliar a visão da variação de concentração.

**Figura 4** - Curva de referência para determinação potenciométrica de ligantes orgânicos utilizando  $\text{ESiCu}^{2+}$



Foram determinados os teores hidrossolúveis encontrados nos tecidos vegetais em solução obtida com 1g de tecido adicionados a 25 mL de água destilada, permanecendo em banho-maria em temperatura de 70°C por 1 hora. Os teores totais foram obtidas através de digestão ácida utilizando a mistura dos ácidos nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) concentrados, e na proporção de 3:1 (v/v) respectivamente, utilizando-se  $0,4000 \pm 0,0002$ g da amostra de tecido vegetal. As determinações foram realizadas em ICP- AES.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores totais e solúveis dos principais macro nutrientes e alumínio em resíduos vegetais de nabo, aveia, trigo e soja, determinados pelos procedimentos anteriormente descritos, são informados na tabela 2. Em relação aos teores totais nota-se que as plantas utilizadas como adubos verdes (nabo e aveia), que são cortadas em pleno período de florescimento, possuem valores mais elevados de concentração para a maioria dos macro nutrientes; as exceções ficam por conta de Ca e Mg. Tanto no que se refere aos teores totais, quanto aos teores solúveis, os valores de concentrações mais elevados de macro nutrientes ocorrem em resíduo de nabo.

**Tabela 2-** Teores totais e solúveis dos principais macro nutrientes e alumínio nos materiais vegetais.

Material vegetal	K	P	Ca	Mg	Al
	Teores totais				
	----- mmol kg <sup>-1</sup> -----				
<b>Nabo</b>	538	64,9	412,9	195,4	121,23
<b>Aveia</b>	256	53,9	88,6	86,8	170,78
<b>Trigo</b>	153	47,1	22,5	42,8	11,27
<b>Soja</b>	179	20,7	184,4	138,7	101,96
	Teores solúveis				
	----- mmol kg <sup>-1</sup> -----				
<b>Nabo</b>	484	28,7	131,2	85,6	0,44
<b>Aveia</b>	205	19,4	4,2	10,7	0,00
<b>Trigo</b>	99	20,7	5,7	23,5	0,22
<b>Soja</b>	107	6,5	17	38,7	0,15

Na tabela 3 são informados os valores iniciais para as composições dos compostos orgânicos do solo e dos tecidos vegetais.

**Tabela 3-** Concentrações iniciais dos compostos orgânicos dos tecidos vegetais e do solo.

Material vegetal	Carbono dissolvido	Ânions tituláveis	Ânions complexáveis
	-----mmol kg <sup>-1</sup> -----		
<b>Nabo</b>	1932,92	970,0	176,6
<b>Aveia</b>	1657,50	332,5	66,5
<b>Trigo</b>	1438,33	197,5	42,1
<b>Soja</b>	1540,00	272,5	51,3
<b>Solo</b>	0,00	1,9	0,2

As características iniciais do solo, antes da incubação, são mostradas na tabela 4. Pelos dados ilustrados nota-se que o solo em estudo possui baixa quantidade de carbono orgânico total e de potássio.

**Tabela 4-** Características iniciais do solo.

pH	H+Al	COT	Ca	Mg	K	P
----- mmol kg <sup>-1</sup> -----						
6,1	25,4	0,51	8,53	4,7	1,2	0,19

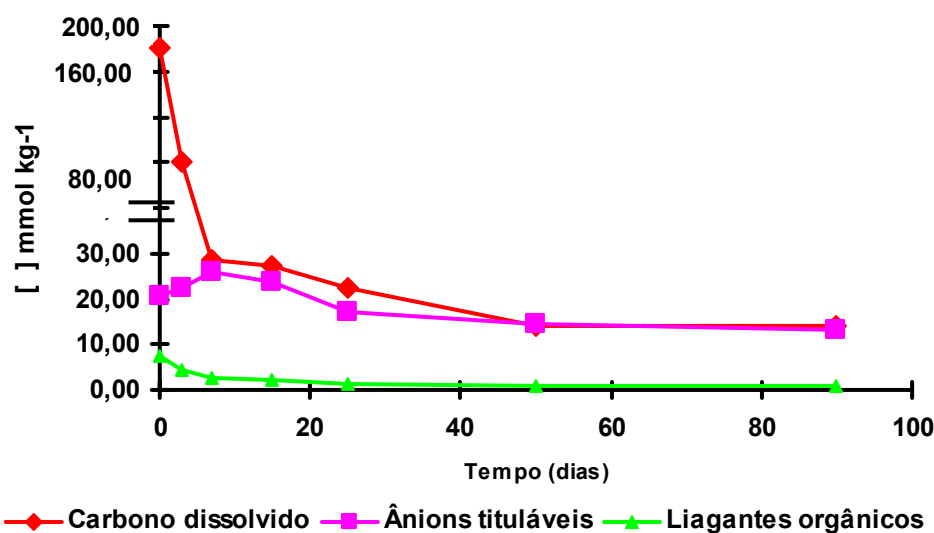
### Compostos orgânicos em extratos de solos incubados com nabo forrageiro

A concentração de carbono orgânico dissolvido no extrato de solo é um indicador do comportamento dos compostos orgânicos solúveis no solo. A variação na concentração deste material no solo está diretamente relacionada à decomposição de resíduos vegetais pela atividade microbiana. A amostra de solo tratada com resíduos de nabo mostra uma grande liberação de carbono nos primeiros dias de incubação.

A concentração inicial de carbono orgânico dissolvido no extrato de solo que era quase nulo alcançou 4,18 g kg<sup>-1</sup> após a adição do resíduo vegetal (Tabela 5), sendo que todo o COD teve origem no tecido de nabo usado no

tratamento do solo. Este parâmetro apresentou tendência de redução durante todo o período experimental. Já no terceiro dia de incubação, a concentração de carbono orgânico dissolvido no extrato de solo estava reduzida em aproximadamente 50%, sendo que a maior diminuição é percebida até o sétimo dia após o início da incubação. Daí até o final do experimento a redução é mais gradual alcançando  $0,34 \text{ g kg}^{-1}$ . Este comportamento pode também ser observado pela figura 5.

**Figura 5** – Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em extratos de solo incubado com plantas de nabo.



**Tabela 5** - Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio e pH do extrato de solo incubado com plantas de nabo.

Tempo	pH	COD	AOT	LO	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Σ bases	Al <sup>3+</sup>
Dias		mmol kg <sup>-1</sup>							
0	6,5	174,01	20,54	7,48	7,21	4,53	16,6	28,37	1,16
3	6,7	88,37	22,37	4,60	6,14	2,59	31,5	40,28	0,41
7	6,9	28,41	26,00	2,64	4,31	3,49	31,5	39,34	0,06
15	6,2	27,05	23,70	2,28	4,24	3,79	41,8	49,81	0,05
25	7,2	22,42	17,30	1,34	3,97	3,38	46,0	53,39	0,04
50	7,4	13,91	14,61	0,94	4,10	3,30	47,3	54,71	0,02
90	6,9	14,14	13,28	0,94	5,45	3,95	49,9	59,27	0,01

COD- carbono orgânico dissolvido, AOT- anions orgânicos tituláveis, LO- liagantes orgânicos

Com relação aos níveis de ânions orgânicos tituláveis (AOT) no solo, a concentração antes da incubação era da ordem de  $1,90 \text{ mmol kg}^{-1}$ . A quantidade destas substâncias adicionadas ao solo, considerando a massa de resíduo de nabo acrescentada, foi de  $88,25 \text{ mmol kg}^{-1}$  totalizando  $90,15 \text{ mmol kg}^{-1}$ . A concentração de ânions orgânicos tituláveis no solo incubado, em tempo 0 dias, ou seja, na amostra coletada no início do processo de incubação, foi de  $20,54 \text{ mmol kg}^{-1}$ .  $69,61 \text{ mmol kg}^{-1}$  desses ânions tituláveis, correspondentes à diferença entre os valores adicionados e recuperados, se encontram, provavelmente, adsorvidos à superfície do solo. Conforme se pode observar pelos dados ilustrados na tabela 5, a máxima solubilização destas espécies ocorre no sétimo dia após o início do processo de decomposição dos tecidos vegetais e a partir deste período até o final do experimento nota-se uma redução nos seus níveis. Esta redução pode ser atribuída à utilização dos ácidos alifáticos e aromáticos pelos microorganismos ou à humificação destes compostos.

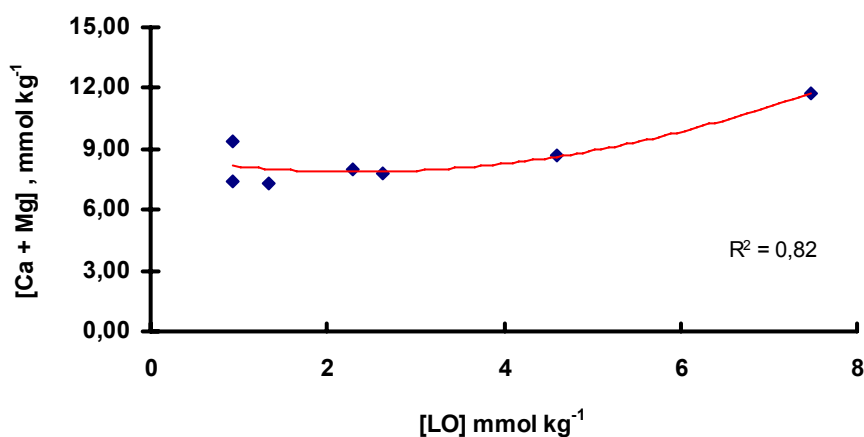
Quanto aos ligantes orgânicos (LO), foram adicionados ao solo  $16,05 \text{ mmol kg}^{-1}$  através da adição de resíduos de nabo, sendo que a concentração destas espécies no solo originalmente era de  $0,2 \text{ mmol kg}^{-1}$ . A concentração recuperada do solo incubado no tempo 0 dias foi de  $7,48 \text{ mmol kg}^{-1}$  e este valor sofre redução com o tempo de incubação até atingir  $0,94 \text{ mmol kg}^{-1}$  aos 90 dias.

As distribuições de carbono orgânico total dissolvido, ânions orgânicos tituláveis e ligantes orgânicos em solos incubados com resíduo de nabo, ou seja, considerando a dinâmica dos ácidos orgânicos em solos incubados com resíduo de nabo, conforme ilustrado na figura 4, verifica-se que aos 7 (sete) dias de incubação ocorre a máxima concentração de ânions orgânicos tituláveis. É também neste período que se verifica a maior redução nas concentrações de carbono orgânico dissolvido e de ligantes orgânicos. A curva referente ao comportamento do carbono orgânico dissolvido mostra uma importante redução em sua concentração, desde o início do processo de incubação até o sétimo dia, indicando a perda de carbono devido às quebras de compostos com cadeias maiores, seguido da decomposição de compostos com cadeias carbônicas pequenas que resultam na produção e eliminação de  $\text{CO}_2$ . A redução na concentração de carbono orgânico dissolvido é acompanhada da redução na concentração de ligantes orgânicos pela quebra de moléculas como ácido oxálico e lático que contém no máximo três átomos de carbono, porém apresentam alta constante de formação de complexos com

metais no solo. O aumento na concentração de ânions tituláveis até o sétimo dia de incubação é resultante da quebra de moléculas de açúcares, lipídeos e hemicelulose que dão origem a ácidos orgânicos.

Na tabela 5 são informadas as concentrações de alguns metais presentes no extrato de solos incubados com resíduo de nabo. A liberação desses cátions pelas plantas é acompanhada sempre da liberação de um ânion orgânico ou inorgânico; quanto maior for a concentração dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  disponibilizada ao solo, maior será a presença de ânions no extrato de solo. A correlação apresentada entre a concentração de ligantes orgânicos e o somatório de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é apresentado na figura 6. A tendência apresentada pela curva indica que no decorrer do período de incubação, após a liberação inicial dos nutrientes ao solo, o processo de decomposição do material vegetal acarreta na liberação gradual destes nutrientes ao solo.

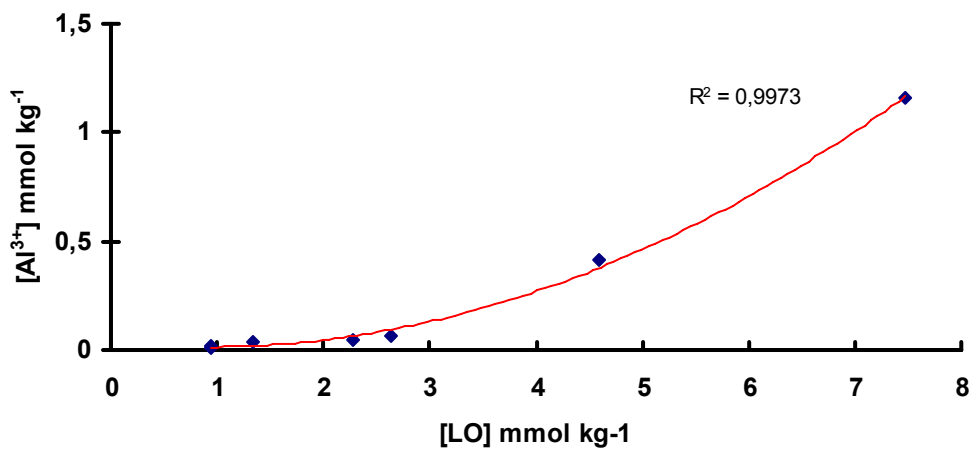
**Figura 6** - Correlação entre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , em extrato de solo incubado com nabo forrageiro.



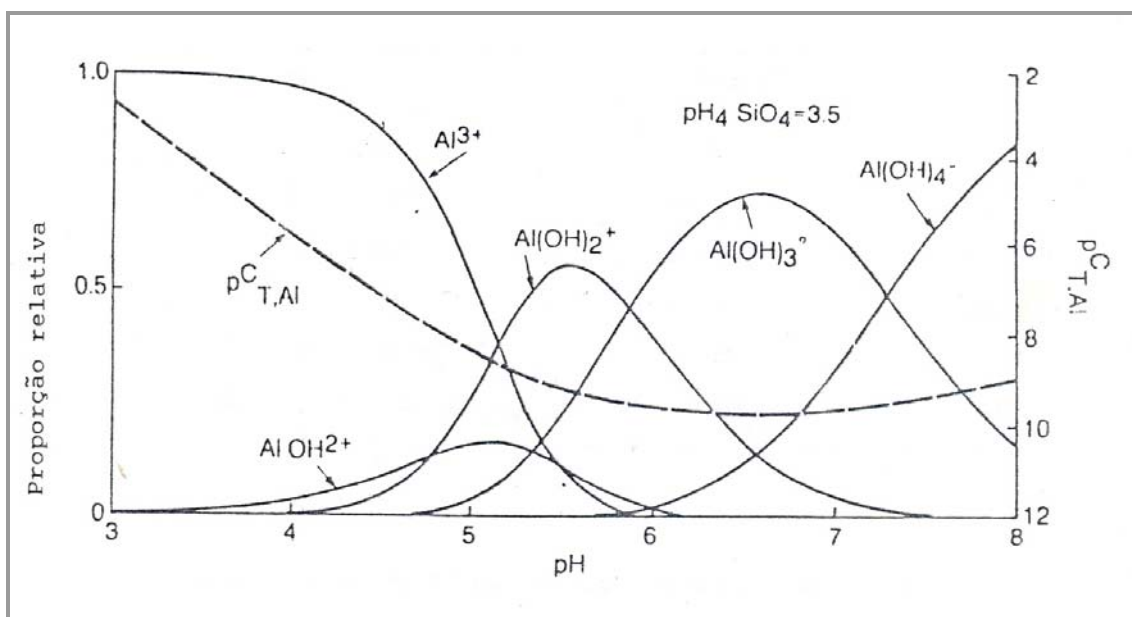
O comportamento do  $\text{Ca}^{2+}$  no solo incubado pode ser analisado pela variação em sua concentração durante o experimento. A diminuição em sua concentração até os 25 dias de incubação pode ser atribuída a sua ligação às moléculas insolúveis de material orgânico que possuem cargas negativas em sua superfície. Parte do material orgânico adicionado ao solo liga-se gradativamente à superfície das argilas, disponibilizando cargas negativas, criando, assim, uma interface: argila/material orgânico pouco solúvel/ cátion. Para as amostras coletadas

aos 50 e 90 dias, observa-se uma elevação na concentração do  $\text{Ca}^{2+}$ . Na medida em que o material orgânico menos solúvel é decomposto, ocorre uma liberação de cátions adsorvidos em sua superfície ao extrato de solo. Considerações análogas podem ser realizadas em relação aos metais  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ , desde que respeitadas as constantes de formação dos compostos que são formados com estes elementos.

**Figura 7** - Correlação entre a concentração LO e a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  em extrato de solo tratado com nabo forrageiro.



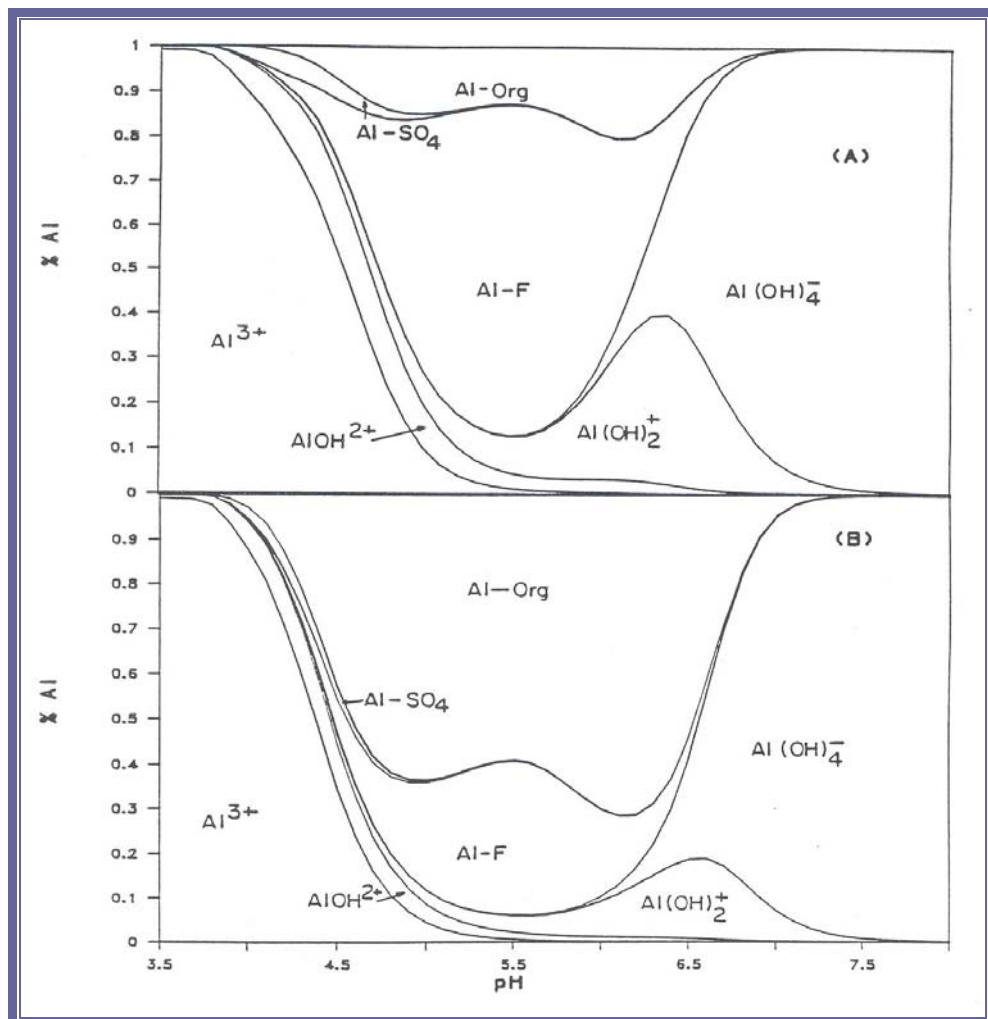
**Figura 8** - Diagrama de distribuição das espécies de alumínio em função de pH na presença de mineral caulinita.



Na figura 8 é mostrada a distribuição das espécies de alumínio em relação ao pH. Pode se observar que para valores de pH próximos a 5,0 a atividade desse íon em solução apresenta valores quase nulos. Neste experimento, em extratos de solos tratados com resíduo de nabo forrageiro, foram observados valores de pHs entre 6,0 a 7,5. Observa-se pela figura 6, que no extrato de solo tratado com este resíduo vegetal, o aumento da solubilidade do alumínio se dá juntamente com o aumento da concentração de LO. Pode se constatar também pelos dados mostrados na tabela 5 que o aumento na concentração de matéria orgânica no solo promove a solubilização deste elemento, através da troca de ligantes.

A figura 9 ilustra o comportamento do alumínio em soluções com diferentes concentrações de carbono orgânico. Quanto maior a concentração do COD, maior o percentual dos íons  $\text{Al}^{3+}$  ligados a estes compostos orgânicos.

**Figura 9** - Distribuição do alumínio em meio aquoso em função do pH em duas concentrações de COD. (A)  $100 \mu\text{molC L}^{-1}$  e (B)  $1000 \mu\text{molC L}^{-1}$



Os resultados das análises de fertilidade de amostras de solo incubados mostram a influência da adição dos resíduos vegetais ao solo. A adição de plantas de nabo ao solo causou importantes mudanças nas propriedades químicas e físico-químicas. O pH do solo, cujo valor inicial era 6,1, foi elevado pH 7,0, três dias após o início do processo de incubação, mantendo a tendência de elevação deste parâmetro durante todo o período do experimento. O pH do solo tratado com plantas de nabo alcançou pH 7,7 aos 25 dias de incubação e manteve-se em torno desse valor até a última coleta. A elevação de pH do solo incubado foi acompanhado da redução na concentração da acidez potencial, H+Al, que se encontrava inicialmente em torno de 25,4 mmol kg<sup>-1</sup> e ao final do período de incubação passou a 14,0 mmol kg<sup>-1</sup>, conforme pode ser comprovado pela tabela 6. O aumento do pH do solo e diminuição da acidez potencial é altamente benéfica para agricultura, visto que estas alterações é acompanhada da diminuição da atividades de íons como alumínio e manganês que em solos ácidos são encontrados em níveis tóxicos para as plantas.

**Tabela 6-** Valores experimentais de pH e acidez potencial dos solos incubados com tecidos vegetais

Dias	AVEIA		NABO		TRIGO		SOJA	
	pH	H+Al mol kg <sup>-1</sup>	pH	H+Al mol kg <sup>-1</sup>	pH	H+Al mol kg <sup>-1</sup>	pH	H+Al mol kg <sup>-1</sup>
0	6,4	25,4	6,1	25,4	5,8	27,4	6,4	25,4
3	6,1	23,6	7,0	17,5	6,2	23,6	6,9	18,9
7	6,2	23,6	7,4	15,1	6,3	23,6	7,1	18,9
15	6,4	21,9	7,5	14,0	6,2	21,9	7,4	16,2
25	6,4	21,9	7,7	14,0	6,5	21,9	7,2	16,2
50	6,2	21,9	7,4	14,0	5,5	29,5	7,4	15,1
90	6,3	21,9	7,6	14,0	5,7	29,5	7,4	15,1

A adição desse adubo verde ao solo causou também grandes alterações nos teores trocáveis de Ca, Mg e K. As concentrações iniciais dessas bases trocáveis eram de 8,53; 4,7 e 1,2 mmol kg<sup>-1</sup> respectivamente. Com a adição

do tecido vegetal a concentração dessas bases no solo aumentou em até 50 vezes; no caso do K que inicialmente apresentava um teor de  $1,2 \text{ mmol kg}^{-1}$  passou aos 90 dias de incubação para uma concentração de  $61,9 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Os teores dessas bases trocáveis, após incubação com nabo forrageiro são apresentados na tabela 7.

**Tabela 7** - Teores das bases trocáveis e carbono orgânico total (COT) em solos tratados com plantas de nabo.

	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>COT*</b>
Tempo (dias)	-----mmol kg <sup>-1</sup> -----			
0	38,25	15,30	30,43	1,95
3	46,83	14,78	26,40	1,66
7	44,50	14,17	24,45	1,45
15	54,17	13,28	22,98	1,37
25	54,60	12,12	17,35	1,38
50	58,50	11,90	20,60	1,44
90	61,90	12,95	24,93	1,38

\* Carbono orgânico total

### Compostos orgânicos em extratos de solos incubados com aveia preta

O resíduo de aveia preta utilizado neste experimento contém em média  $1657,50 \text{ mmol kg}^{-1}$  de carbono orgânico dissolvido (COD). A adição deste material ao solo na proporção de 10% (m/m) resulta no acréscimo de  $150,66 \text{ mmol kg}^{-1}$  de COD no solo.

Os resultados das análises das amostras de solo, logo após adição de resíduos ainda sem incubação, indicou uma recuperação de  $28,1 \text{ mmol kg}^{-1}$  de COD (Tabela 8). A diferença entre COD adicionado e recuperado corresponde à quantidade de COD adsorvido nas cargas positivas do solo, principalmente às partículas de  $\text{Al}^{n+}$  e  $\text{Fe}^{n+}$ .

A maior concentração de COD no solo incubado foi verificada no período entre 3 e 7 dias, atingindo o patamar de  $34,9 \text{ mmol kg}^{-1}$ . A partir do 25º até o último dia de incubação (90º dia), houve redução na concentração de COD até

alcançar o valor mínimo  $20,6 \text{ mmol kg}^{-1}$ . O aumento inicial na concentração COD até o 7º dia se deve à solubilização dos compostos orgânicos presentes no tecido vegetal e a posterior diminuição é devida à decomposição microbiana dos compostos orgânicos.

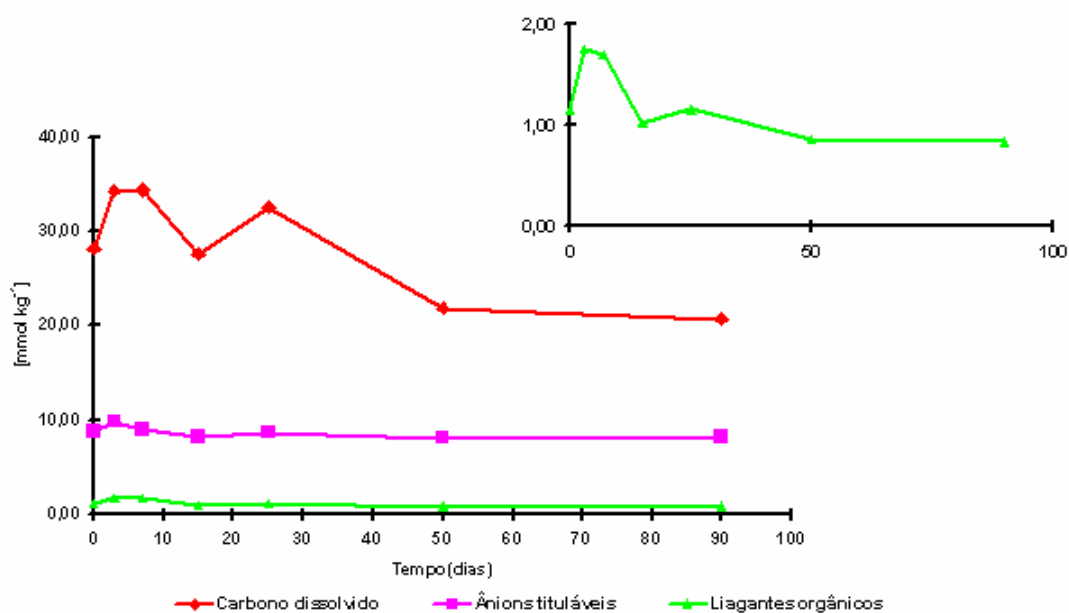
A adição de resíduo de aveia preta ao solo na proporção de 10% (m/m) resultou num aumento de  $30,2 \text{ mmol kg}^{-1}$  na concentração de ácidos orgânicos tituláveis (AOT). A avaliação do teor de AOT no solo imediatamente após a adição do resíduo de aveia preta, antes do processo de incubação, indicou a recuperação de apenas  $8,91 \text{ mmol kg}^{-1}$  mostrando que mais de 2/3 dos AOT da aveia preta acrescentado foi adsorvido aos sítios de troca das partículas do solo. Os teores de AOT se mantêm praticamente constante durante todo o período do experimento, apresentando apenas um pequeno aumento aos 3 dias de incubação (Tabela 8).

O comportamento dos ligantes orgânicos (LO), no que se refere à sua solubilização durante a fase de incubação, mostra uma tendência semelhante à apresentada pelos AOT. A quantidade de LO adicionados através da adição de tecidos vegetais de aveia preta foi de  $6,04 \text{ mmol kg}^{-1}$  enquanto que a recuperação destes compostos, imediatamente após a adição dos resíduos, foi de  $1,16 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Os níveis de concentração de LO no solo incubado oscilaram entre  $1,76 \text{ mmol kg}^{-1}$  e  $0,84 \text{ mmol kg}^{-1}$  (Tabela 8), com uma tendência de diminuição na concentração destas espécies orgânicas no decorrer do período. A concentração máxima de LO nos solos incubados com este resíduo vegetal ocorreu no terceiro dia do início do processo.

Comparando os teores das três formas de compostos orgânicos solúveis da aveia preta adicionados ao solo, se observa as seguintes relações: 150, 30 e  $6 \text{ mmol kg}^{-1}$  de COD, AOT e LO, ou seja, a proporção de: 25:5:1. As concentrações destas formas de compostos orgânicos solúveis no solo, recuperadas logo após adição de aveia preta foram 28,1; 8,9 e  $1,16 \text{ mmol kg}^{-1}$ , respectivamente. As frações destas formas de compostos orgânicos adsorvidas ao solo foram de 81%, 70% e 81%, respectivamente, mostrando que não houve grandes diferenças de proporções na adsorção destes três grupos de compostos orgânicos solúveis oriundos da aveia preta. Era de se esperar uma menor fração de COD adsorvido ao solo uma vez que o método determina todas as formas de compostos orgânicos incluindo açúcares, aminoácidos, fenólicos e ácidos carboxílicos entre outros. Este

resultado mostra claramente que o solo pode adsorver, não somente compostos que possuem cargas negativas (ácidos e aminoácidos), mas também compostos menos polares.

**Figura 10** – Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em solução de solo incubado com plantas de aveia preta.



No decorrer do processo de incubação, devido à decomposição dos compostos orgânicos, cadeias carbônicas sofrem quebras ou são eliminadas de forma integral na forma de  $CO_2$ .

As cadeias orgânicas sofrem quebras ou são eliminadas de forma parcial ou integral como  $CO_2$  pela ação de microorganismos. A variação das concentrações de AOT e LO de compostos como ácidos alifáticos mono-carboxílico, cuja constante de formação de complexos é baixa e de compostos como ácidos orgânicos poli-carboxílicos, que possuem alta constante de formação de compostos, especificamente no caso da aveia, sugere que a decomposição destes dois conjuntos de compostos orgânicos segue comportamentos semelhantes (Figura 9).

Amaral et al. (2004) determinaram os ácidos orgânicos presentes na parte aérea da aveia, tendo obtido os seguintes resultados em relação à matéria seca:  $0,90\ mg\ g^{-1}$  de ácido oxálico e  $0,20\ mg\ g^{-1}$  de ácido fumárico (ácidos dicarboxílicos);  $3,61$  de ácido cítrico e  $9,74\ mg\ g^{-1}$  de ácido aconítico (ácidos tri-

carboxílicos). Estes ácidos carboxílicos foram as substâncias predominantes neste tecido vegetal. A partir disso é possível inferir que uma parte substancial dos ânions orgânicos tituláveis determinados neste trabalho, com extratos de solo incubados com aveia no tempo zero, são constituídos destes mesmos compostos orgânicos que forma complexos estáveis com metais no solo. Esses complexos são de grande relevância na diminuição da atividade do  $Al^{3+}$  no extrato de solo.

De forma geral, a partir do terceiro dia de incubação, verifica-se que enquanto a concentração de LO diminui a concentração de  $Al^{3+}$  aumenta, pelo menos até o 25º dia quando se verifica a mais alta concentração de alumínio (Tabela 8). Os dados referentes aos dois últimos períodos de coletas mostram que a concentração de alumínio reduz em relação ao valor obtido no 25º dia de coleta, invertendo a tendência de aumento na concentração deste elemento, enquanto que a concentração de LO continua sofrendo redução; este comportamento pode ser atribuído à decomposição de parte do resíduo de aveia que dá origem a ligantes orgânicos, cuja constante de formação de complexos é mais elevada.

Da mesma forma que o observado com os solos tratados com nabo, o  $Ca^{2+}$  mostra o mesmo comportamento no extrato de solos tratados com aveia. Há uma diminuição na concentração do  $Ca^{2+}$  em solução até os 25 dias de incubação, seguido de aumento na últimas coletas. A relação entre os LO e os metais em solução não apresentam linearidade em seus comportamentos.

**Tabela 8** - Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio no extrato de solo incubado com plantas de aveia preta

Tempo	pH	COD	AOT	LO	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$K^+$	$\Sigma$ bases	$Al^{3+}$
Dias		----- mmol kg <sup>-1</sup> -----							
<b>0</b>	6,1	28,07	8,91	1,16	1,63	1,94	9,46	13,03	0,02
<b>3</b>	5,7	34,30	9,90	1,76	0,99	1,16	15,35	17,50	0,05
<b>7</b>	5,8	34,49	8,95	1,71	1,03	1,09	15,86	17,98	0,08
<b>15</b>	5,7	27,50	8,29	1,01	0,79	0,78	13,04	14,62	0,17
<b>25</b>	6,1	32,53	8,73	1,16	0,66	0,60	10,23	11,49	0,27
<b>50</b>	6,4	21,79	8,20	0,86	0,80	0,82	13,56	15,17	0,14
<b>90</b>	6,1	20,65	8,28	0,84	1,15	1,25	17,39	19,79	0,18

COD- carbono orgânico dissolvido, AOT- ácidos orgânicos tituláveis, LO- ligantes orgânicos

A adição de resíduos de aveia ao solo elevou de forma importante a concentração de alguns nutrientes no solo. O solo que apresentava inicialmente uma concentração de  $\text{Ca}_{\text{trocvável}}$  de  $8,53 \text{ mmol kg}^{-1}$  teve o seu teor elevado para  $13,48 \text{ mmol kg}^{-1}$  após a adição de aveia (Tabela 9). Nota-se pelos dados ilustrados nesta tabela que durante o período de incubação ocorre um decréscimo na concentração desse nutriente no solo e pode ser atribuído à associação deste elemento com ânions presentes no solo.

O mesmo comportamento é verificado em relação aos teores trocáveis de Mg. Após a adição de aveia, o solo que apresentava  $4,7 \text{ mmol kg}^{-1}$  de Mg passou a apresentar  $10,35 \text{ mmol kg}^{-1}$ . De forma semelhante ao Ca, os teores de Mg apresentaram decréscimo na concentração a partir dos 3 dias de incubação mantendo-se constante daí até o final do experimento. O K que inicialmente apresentava teores de  $1,2 \text{ mmol kg}^{-1}$  passou a apresentar imediatamente após a adição das plantas de aveia preta (tempo zero)  $18,8 \text{ mmol kg}^{-1}$ , atingindo a concentração máxima de  $28,75 \text{ mmol kg}^{-1}$  aos 90 dias de incubação. O aumento da concentração dessas bases no solo, bases que possuem cargas positivas, indica que também ocorreu um aumento das cargas negativas no solo. O aumento de cargas negativas na superfície da matéria orgânica auxilia a regulação da composição da solução de solo, atuando como um reservatório de nutrientes. (MEURER, 2000).

O pH original do solo que era 6,1, com a adição de aveia preta, passou a 6,4 na primeira coleta. A oscilação deste parâmetro no decorrer do período da incubação oscilou entre 6,4 e 6,1, não seguindo um comportamento específico (Tabela 6). A acidez potencial inicial que era de  $25,4 \text{ mmol kg}^{-1}$  manteve este valor no primeiro dia de incubação e a partir daí sofreu redução gradativa até o 15º dia quando atingiu o teor  $21,9 \text{ mmol kg}^{-1}$  e manteve-se neste patamar até o final do experimento.

O teor de carbono orgânico total no solo incubado com aveia variou no decorrer da incubação de  $1,96$  a  $1,41 \text{ mmol kg}^{-1}$ .

**Tabela 9** - Teores das bases trocáveis e COT em solos incubados com plantas de aveia.

	<b>K</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>COT*</b>
Tempo (dias)	mmol kg <sup>-1</sup>			
0	29,50	10,35	13,48	1,96
3	24,25	9,13	9,93	1,61
7	24,25	9,23	10,50	1,40
15	25,00	9,13	10,23	1,46
25	24,25	8,73	9,85	1,41
50	24,25	9,45	10,80	1,39
90	28,75	9,85	10,75	1,41

\* Carbono orgânico total

### **Compostos orgânicos em extratos de solos incubados com palha de trigo.**

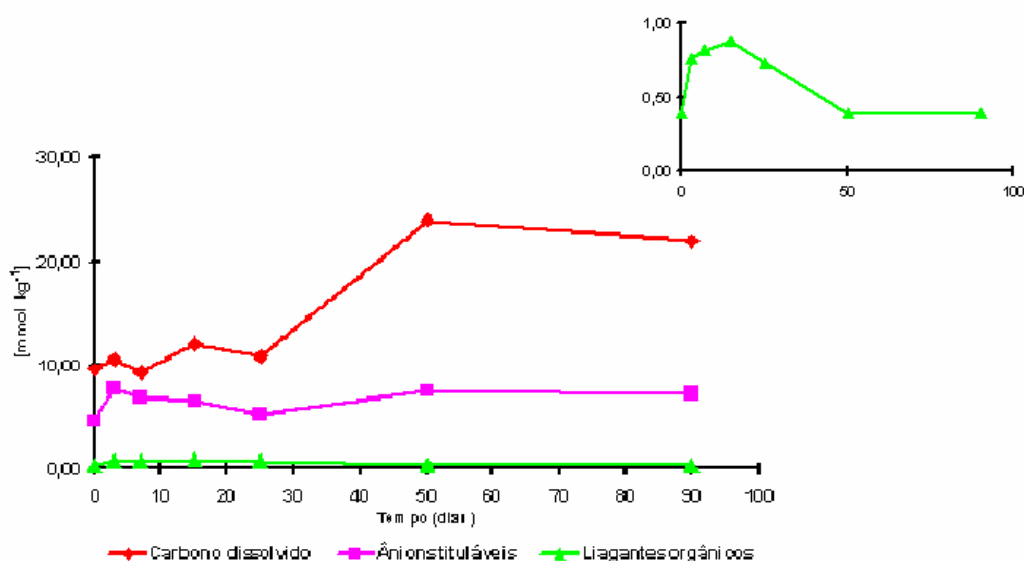
A contribuição do resíduo de palha de trigo para adição de carbono orgânico dissolvido ao solo pode ser observada na tabela 10. Esta matriz mostra duas importantes características em relação ao COD quando comparados os seus resultados em relação às duas matrizes discutidas anteriormente. De forma geral a contribuição desta matriz em COD é inferior àquelas produzidas pelo nabo e pela aveia. Outro aspecto relevante é a tendência de aumento da concentração de COD no solo, pelo resíduo de trigo, ao final do período de incubação, enquanto os dois outros apresentam tendência de diminuição. Esta característica é atribuída à decomposição de substâncias mais resistentes, específicas do trigo, cujo processo de decomposição é iniciado somente após as substâncias menos resistentes terem sido decompostos. A decomposição das espécies mais resistentes pode ser notada mais claramente pelos dados obtidos após 25 dias de incubação.

A produção de ácidos orgânicos tituláveis a partir das palhas de trigo mostra um comportamento semelhante ao apresentado na produção de COD (Figura 11), indicando que os compostos solubilizados possuem também atividade ácido/base.

Quanto aos ligantes orgânicos, na determinação realizada para amostra da primeira coleta, foram recuperados 0,39 mmol kg<sup>-1</sup> dos 3,83 mmol kg<sup>-1</sup>

de ligantes orgânicos, que corresponde aproximadamente a 10% do adicionado. A concentração dos ligantes orgânicos apresentou um pico de  $0,87 \text{ mmol kg}^{-1}$  aos 15 dias de incubação.

**Figura 11** Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em extratos de solo incubado com resíduos de palha de trigo



O  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Mg}^{2+}$ , nos extratos de solos incubados com palha de trigo, apresentam comportamentos semelhantes aos mostrados por estes elementos nos extratos de solo incubados com resíduos de nabo e aveia, mostrando diminuição em suas concentrações no início do experimento e aumento no final do período experimental.

As concentrações de COD e AOT determinadas em extratos de solos incubados com palha de trigo aumentam com o tempo de incubação acompanhadas do aumento na concentração de  $\text{Al}^{3+}$  mostrando uma tendência contrária à apresentada pelos solos incubados com plantas de aveia e nabo forrageiro.

Nos período final de incubação de solo com resíduos de palha de trigo, quando a concentração dos LO apresenta os valores mais baixos, observa-se os maiores valores de concentração para os íons  $\text{Al}^{3+}$  em solução, indicando que os compostos orgânicos remanescentes ou formados durante o processo de decomposição, apesar de demonstrarem baixa afinidade com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , pela baixa

concentração desses compostos determinadas com eletrodo seletivo de íons, possui alta capacidade de complexação com o  $\text{Al}^{3+}$ , dado que pode ser comprovado através da concentração de alumínio solúvel determinada por EEA-OES.

**Tabela 10** - Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio e pH no extrato de solo incubado com palhas de trigo

Tem po	pH	COD	AOT	LO	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\Sigma$ bases	$\text{Al}^{3+}$
Dias		mmol $\text{kg}^{-1}$							
0	6,1	9,66	4,58	0,39	0,95	0,71	4,09	5,76	0,00
3	6,0	10,49	7,82	0,76	0,51	0,59	10,23	11,33	0,02
7	5,9	9,35	6,88	0,82	0,39	0,37	8,95	9,71	0,09
15	6,0	12,00	6,60	0,87	0,39	0,31	10,23	10,93	0,16
25	6,1	10,90	5,24	0,73	0,42	0,29	12,28	12,98	0,07
50	5,6	24,01	7,61	0,39	0,60	1,90	10,49	12,99	0,23
90	5,8	21,91	7,29	0,39	0,65	0,66	13,30	14,61	0,27

COD- carbono orgânico dissolvido, AOT- ácidos orgânicos tituláveis, LO- ligantes orgânicos

As alterações nas propriedades químicas e físico-químicas químicos do solo pela adição da palha de trigo foram pequenas em relação à adição de nabo e aveia. A amostra de solo incubada com resíduos deste vegetal, coletada no tempo zero dia, cujo pH inicial era 6,1 foi reduzido para 5,8. Ao contrario dos outros tecidos, apesar da acidez do solo ter se mantido próximos aos valores iniciais durante a maior parte do período da incubação, foi o único resíduo vegetal que após noventa dias de incubação causou redução no pH do solo (Tabela 6). A concentração de  $\text{H}^+\text{Al}$ , ou seja, a acidez potencial também apresentou oscilação, acusando diminuição para as amostras coletadas desde o terceiro até o vigésimo quinto dia de incubação e elevação a partir desta data até o período final do experimento. Esse comportamento indica que os compostos orgânicos solúveis presentes nesses resíduos, possuem baixa capacidade de tamponamento de pH.

As concentrações de Ca e Mg que eram inicialmente de 8,53 e 4,70  $\text{mmol kg}^{-1}$ , respectivamente, passaram para 10,30  $\text{mmol kg}^{-1}$  para o cálcio e 5,63

mmol kg<sup>-1</sup> para o magnésio. Pelos dados da tabela 9, nota-se que a concentração do Ca se mantém praticamente constante no período inicial de incubação; a partir do terceiro dia observa-se uma diminuição na concentração deste elemento provavelmente em consequência da sua complexação pela matéria do solo. (Tabela 11)

Quanto ao elemento potássio, apesar do aumento de 15 vezes na sua concentração após a adição da palha de trigo, a contribuição deste resíduo vegetal é inferior às produzidas pelos resíduos de aveia e nabo. A sua liberação para o solo é gradativa e mostra máxima solubilização após 7 dias de incubação. De acordo com Giacomini et al. (2003) aproximadamente 70% do K no tecido vegetal das diferentes espécies é solúvel em água.

Em relação ao COT, os resultados das análises mostram apenas uma pequena variação na sua concentração no decorrer do experimento. Após o aumento inicial na concentração de 0,51 para 0,99 mmol kg<sup>-1</sup>, a concentração do COT apresentou um mínimo de 0,99 no primeiro dia e um máximo de 1,20 mmol kg<sup>-1</sup> aos 3 dias.

**Tabela 11** - Teores das bases trocáveis e carbono orgânico total em solos tratados com palha de trigo.

Tempo (dias)	K	Mg	Ca	COT*
	-----mmol kg <sup>-1</sup> -----			
0	7,80	5,63	10,30	0,99
3	18,50	6,45	9,98	1,20
7	23,50	6,58	8,00	1,11
15	21,25	5,95	8,13	1,18
25	23,50	5,73	10,05	1,13
50	21,25	6,68	8,30	1,13
90	19,00	6,55	8,25	1,14

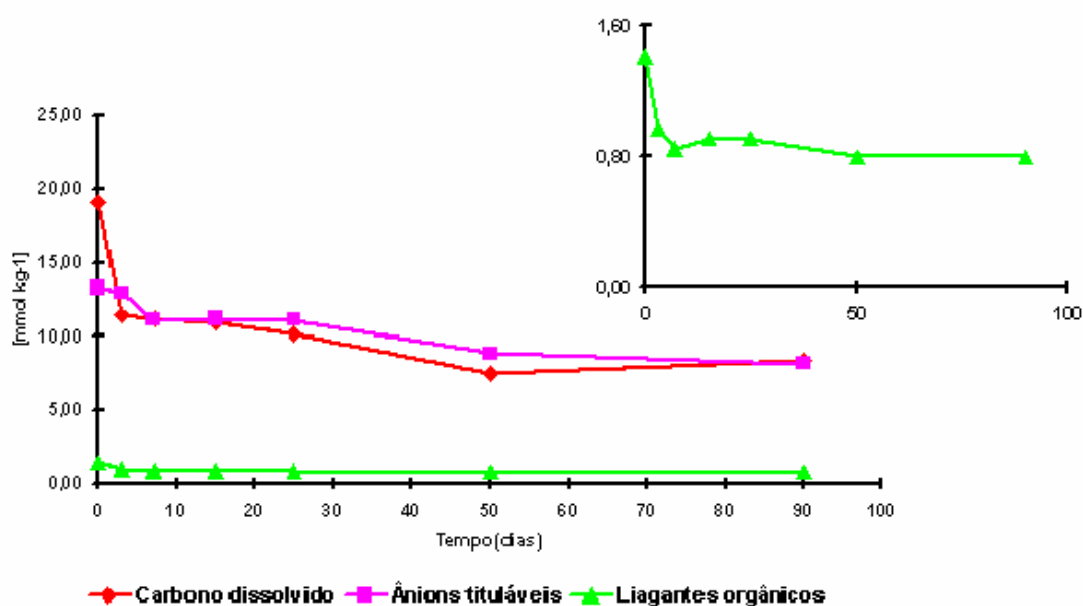
A palha de trigo, por se encontrar num estágio mais avançado de maturação (resíduo de colheita), é um material que já transferiu a maior parte dos seus nutrientes para os frutos. Assim sendo era de se esperar que a quantidade de

nutrientes transferidos por este material para o solo fosse menor que os realizados por outras matrizes como resíduos de nabo e aveia, conforme se pode comprovar pelos dados ilustrados nas tabelas 6, 8 e 10. Além disso, é importante frisar, das plantas nabo e aveia são utilizadas apenas as partes aéreas que são cortadas em pleno período de florescimento.

### Compostos orgânicos em extratos de solos incubados com resíduos de palha de soja.

O carbono orgânico dissolvido (COD) sofre redução em sua concentração até os 50 dias de incubação, com maior queda nos três primeiros dias, sendo que na medida referente aos 90 dias de incubação observa-se uma pequena elevação em relação à penúltima medida. Essa diminuição é acompanhada da diminuição nas concentrações de AOT e LO (Figura 12).

**Figura 12** - Dinâmica dos compostos orgânicos presentes em extratos de solo incubado com resíduo palha de soja



Pela tabela 12 observa-se diminuição nas concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  nos extratos de solos incubados com resíduos de soja. A correlação entre a concentração de LO e a soma do  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  apresentou linearidade com  $r^2 = 0,89$ ; indicando que o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  no extrato de solo tratado com palha de soja estão preferencialmente ligados aos LO.

A variação da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  neste extrato de solo quando comparada à concentração de LO indica que grande parte dos LO presentes neste extrato no início do processo de incubação possui alta constante de formação de complexos com o alumínio. Nota-se que a diminuição da concentração dos LO é acompanhada do aumento na concentração do  $\text{Al}^{3+}$  neste extrato até o 7º dia do experimento. No período entre 15 e 25 dias ocorre uma diminuição na concentração do  $\text{Al}^{3+}$  enquanto que a concentração dos LO se mantém em valores mais elevados, indicando que a decomposição dos AOT está produzindo ligantes orgânicos que possuem alta constante de estabilidade com o alumínio. Nas duas últimas coletas, o alumínio apresenta aumento em sua concentração, indicando que os LO remanescentes possuem baixa formação de complexo com este elemento.

A adição de resíduos de cultivo de soja ao solo causou aumento do pH do meio. O pH da amostra incubada com este resíduo vegetal, coletada no tempo zero dia, foi 6,4. O valor máximo de pH 7,4, durante o período experimental, se deu aos 15 dias, sendo que este valor foi mantido até o final do experimento. A acidez potencial da amostra coletada no início do processo foi de  $25,4 \text{ mmol kg}^{-1}$ , tendo este valor reduzido gradativamente até o final do experimento atingindo  $15,1 \text{ mmol kg}^{-1}$  (Tabela 6).

**Tabela 12** - Teores de compostos orgânicos, nutrientes e alumínio no extrato de solo incubado com resíduo de soja.

Tempo	pH	COD	AOT	LO	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Σ bases	Al <sup>3+</sup>
Dias	----- mmol kg <sup>-1</sup> -----								
0	6,3	19,20	13,31	1,41	1,34	1,48	6,91	9,72	0,01
3	6,4	11,51	13,05	0,96	0,93	1,01	6,65	8,60	0,10
7	6,7	11,24	11,20	0,85	0,98	0,91	6,39	8,29	0,10
15	6,6	11,03	11,27	0,91	0,98	0,83	6,65	8,46	0,04
25	6,8	10,20	11,19	0,91	0,85	0,65	6,14	7,64	0,04
50	6,6	7,47	8,89	0,79	0,80	0,57	6,14	7,50	0,17
90	6,7	8,39	8,17	0,79	0,88	0,58	6,39	7,86	0,22

COD- carbono orgânico dissolvido, AOT- ácidos orgânicos tituláveis, LO- ligantes orgânicos

A concentração de carbono orgânico total do solo incubado com resíduo de soja, após a adição dos resíduos passou de 0,51 mmol kg<sup>-1</sup> para 1,51 mmol kg<sup>-1</sup>. Daí até o final do processo o nível de concentração do COT apresentou diminuição.

Os teores de Ca<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> apresentaram uma tendência de elevação em suas concentrações no decorrer do experimento, comportamento que pode ser atribuído principalmente à decomposição do material vegetal.

Na tabela 13 são informados os teores das bases trocáveis e do carbono orgânico total no solo, ocorridos em todo o período de incubação.

**Tabela 13** - Teores das bases trocáveis e carbono orgânico total nos solos incubados com resíduos de soja.

Tempo (dias)	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	COT*
	----- mmol kg <sup>-1</sup> -----			
0	9,80	9,03	13,38	1,51
3	12,50	11,18	13,68	1,47
7	14,25	10,75	13,85	1,27
15	13,50	10,65	14,23	1,26
25	15,00	9,75	13,38	1,14
50	14,25	10,15	14,55	1,10
90	14,25	8,93	14,05	1,18

O sistema plantio direto de manejo do solo, vem sendo utilizado em larga escala em solos brasileiros. O plantio direto é uma técnica de cultivo conservacionista onde o solo é mantido coberto por plantas em desenvolvimento e por resíduos vegetais. Essa cobertura tem por finalidade protegê-lo do impacto das gotas de chuvas, do escoamento superficial e das erosões hídrica e eólica, e, além disso, servir como um reservatório de nutrientes para o solo.

O comportamento dos compostos orgânicos e dos íons em solução, após a adição de diferentes matérias vegetais no solo, mostrou de forma mais detalhada as transformações que a adição de material vegetal causa ao solo.

Utilizando o modelo polinomial de curva para traçar o comportamento dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  *versus* concentração dos ligantes orgânicos liberados pelos resíduos de nabo ao solo constata-se um aumento na concentração desses nutrientes, no decorrer do período de incubação, podendo, esta elevação ser atribuída a liberação desses pelo material vegetal utilizado.

Outra constatação a ser feita, no caso do nabo, é que o aumento na concentração dos íons  $\text{Al}^{3+}$  em solução é acompanhado por um aumento na concentração dos LO; pela tabela 5 é possível comprovar a correlação existente entre estes dois parâmetros.

Em experimento conduzido em colunas de solos, utilizando adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos, Franchini et al. (1999), observaram, em análise da solução percolada, que o  $\text{Al}$  foi o principal cátion extraído do solo na maioria das soluções avaliadas. A maior extração de  $\text{Al}$  se deu pelo ânion citrato e está de acordo com a constante de estabilidade dos complexos formados entre eles. Neste experimento foi comprovado também que em soluções de citrato mais de 90% do  $\text{Al}$  encontra-se na forma orgânica. Apesar dessa solubilização, a formação de complexos estáveis entre o alumínio e os ligantes orgânicos, torna este metal indisponível para planta, diminuindo sua toxicidade no solo.

A utilização de adubos verdes, como coberturas de solo, na rotação de culturas, além dos benefícios da retenção de umidade, proteção contra intemperismos e de servir de reservatório de nutrientes, as alterações químicas desse tipo de manejo, proporcionam ao solo, benefícios como tamponamento de pH, transporte de íons no perfil do solo e em decorrência do aumento de cargas negativas na superfície do solo reduz a lixiviação de nutrientes (FRANCHINI et al., 1999 e 2001).

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram que a liberação de nutrientes pelas materiais vegetais adicionados ao solo se deu de forma característica e peculiar para cada planta estudada, sendo que o tipo de planta e o estado de maturação das plantas são determinantes para maior ou menor quantidade de nutrientes liberados. A planta nabo forrageiro é a que disponibiliza maior carga de nutrientes entre todas estudadas, durante todo o período de incubação.

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que as plantas de nabo forrageiro e aveia preta são as que causam alterações mais importantes nos atributos químicos do solo, aumentando as concentrações de COD, AOT e LO, principalmente nos primeiros dias de incubação. As diferentes proporções de alumínio solúvel nos extratos de solo incubados com plantas de nabo e aveia, que mostram inclusive tendências opostas no padrão de solubilização, devem-se provavelmente à formação de diferentes ácidos orgânicos durante a decomposição destas duas espécies vegetais, solubilizando o alumínio através da formação de um complexo tornando-o indisponível para as plantas.

Nos solos tratados com resíduos das culturas de trigo e soja as alterações químicas mais importantes, em relação ao alumínio, ocorreram nos últimos períodos do experimento. A decomposição das palhas ocasionou aumento na concentração de nutrientes nos solos e os LO produzidos na decomposição de materiais como lignina e celulose mostraram alta afinidade pelo íon  $Al^{3+}$ . Essas constatações indicam que os resíduos dessas culturas promovem efeitos benéficos ao solo, embora esses feitos sejam percebidos somente após um prazo mais longo.

Este estudo deverá ter continuidade em breve, quando, então, serão identificados e quantificados os ácidos orgânicos produzidos pela decomposição dos materiais vegetais usados neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; CERETTA, C.A. Effect of no-till cropping systems on soil organic matter in a sandy clay loam Acrisol from Southern Brazil monitored by electron spin resonance and nuclear magnetic resonance. **Soil Till. Res.** V. 53 p. 95-104, 2000.
- BAYER, C.; MARTIN-NETO, L.; MIELNICZUK, J.; SAAB, S. C.; MILORI, D.M. B. P.; BAGNATO, V. S. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. **Geodema** v 105 p. 81 -92 , 2002a.
- BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; MARTIN-NETO, L.; ERNANI, P. R. Stocks and humification degree of organic matter fractions as affected by no-tillage on subtropical soil. **Plant and Soil**, v 238 p 133- 140, 2002b.
- BAZIRAMAKENGA, R. SIMARD, R.R. and LEROUX, G. D. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. **Soil Biol. Biochem.** v. 27, n. 3, p 349-356, 1995
- BRUNETTO, G.; MELO, G. W.; KAMINSKI, J.; FURLANETTO, V. ; FIALHO, F. B. Avaliação do método de perda de peso por ignição na análise de matéria orgânica em solos da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, v.36, n.6, nov-dez, 2006.
- CASSIOLATO, M. E.; MEDA, A. R.; PAVAN, M. A.; MIYAZAWA, M. A laboratory method to estimate the efficiency of plant extract to neutralize soil acidity. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 45, n. 2, p. 183-187, 2002.
- CAWTHRAY, G. R. An improved reversed-phase liquid chromatographic method for the analysis of low-molecular mass organic acids in plant root exudates, **Journal of Chromatography A**, 1011 (2003) 233–240
- COSTA G. S., GAMA-RODRIGUES A. C. da, CUNHA G. M. Decomposição e liberação de nutrientes da serapilheira foliar em povoamentos de *Eucalyptus grandis* no norte fluminense, **R. ÁRVORE**, Viçosa-MG, v.29, n.4, p.563-570, 2005
- CUNHA, T.J. F.; MADARI, B. E; BENITES, V. M.; CANELLAS, L. P.; NOVOTNY E.H.; MOUTTA, R.O; TROMPOWSKY; M. P.; SANTOS, G. A. Fracionamento químico da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de solos com horizonte a antrópico da Amazônia (Terra Preta) **Acta Amazônica** vol. 37(1) 2007: 91 – 98.

DIEHL, R.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; GONÇALVES, P.; TAKAHASHI, H. W. Determinação potenciométrica da concentração de ligantes orgânicos do solo em sistema plantio direto. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 15, Londrina, PR, 2005. **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2005. p. 389-391

DREVER J.I. & STILLINGS L.L. The role of organic acids in mineral weathering **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.120 p.167-181, 1997

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes**. SILVA, F. C. da coord. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 370p.

ESTELA J. M & CERDÀ V. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview. **TALANTA**, v.66 n. 2 April 2005 307p.

EVANGELOU, M. W.H; EBEL,M.; SCHAEFFER, A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. **Chemosphere** 68 (2007) 989–1003

EVANGELOU, M. W.H; EBEL,M.; SCHAEFFER, A. Evaluation of the effect of small organic acids on phytoextraction of Cu and Pb from soil with tobacco *Nicotiana tabacum*. **Chemosphere** 63 (2006) 996–1004.

FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; MALAVOLTA, E. Dinâmica de íons em solo ácido lixiviado com extratos de resíduos de adubos verdes e soluções puras de ácidos orgânicos **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.34, n.12, p.2267-2276, dez. 1999

FRANCHINI, J. C.; MEDA, A. R.; CASSIOLATO, M. E.; MIYAZAWA, M. Potencial de extratos de resíduos vegetais na mobilização do calcário no solo por método biológico. **Scientia Agrícola**, v. 58, n. 2, p. 357-360, 2001.  
FUNDAMENTOS DE QUÍMICA DO SOLO. MEURER, E. J., editor Porto Alegre: Gênese, 2002.

GIACOMINI S. J., AITA C., HÜBNER A. P., LUNKES A, GUIDINI E., AMARAL E.B. do. Liberação de fósforo e potássio durante a decomposição de resíduos culturais em plantio direto. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v. 38, n. 9, p. 1097-1104, set. 2003.

GONÇALVES, P.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L.; DIEHL, R. C. Determinação potenciométrica do poder de neutralização do alumínio do solo por resíduos vegetais. In: Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica, 15, Londrina, PR, 2005. **Anais**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2005. p. 486-488.

HAOLIANG L., CHONGLING Y., JINGCHUN, L. Low-molecular-weight organic acids exuded by Mangrove (*Kandelia candel* (L.) Druce) roots and their effect on cadmium species change in the rhizosphere **Environmental and experimental Botany** v. 61 p.159–166 2007

HUE, N. V.; AMIEN, I. Aluminum detoxification with green manures. **Communications in a Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 20, n. 15-16, p. 1499-1511, 1989.

HUE, N. V.; CRADDOCK, G. R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 50, p. 28-34, 1986.

KRZYSZOWSKA, A. J., BLAYLOCK, M. J. VANCE, G. F.; DAVID M. B. Ion-Chromatographic Analysis of Low Molecular Weight Organic Acids in Spodosol Forest Floor Solutions. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 60 p 1565-1571, 1996.

LI, J.; XU, R.; XIAO, S.; JI, G. Effect of low-molecular-weight organic anions on exchangeable aluminum capacity of variable charge soils **Journal of Colloid and Interface Science** v. 284 p.393–399, 2005

LI, J.; XU, R.; TIWARI, D.; JI, G. Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase. **Applied Geochemistry** 21 (2006) 1750–1759.

MADARI, B.E.; REEVES J.B.; COELHO, M. R.; MACHADO, P.L.O.A.; DE-POLLI, H.; COELHO, R. M.; BENITES, V. M.; SOUZA, L.F.; MCCARTY, G. W. **Espectroscopia infravermelha para a determinação de carbono do solo: Perspectiva de um método economicamente viável e ambientalmente seguro**. Comunicado técnico 126, Embrapa Arroz e Feijão, 2006.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006

MARIANOWSKI, T. **Avaliação da capacidade de complexação da solução de solo comparando sistemas de plantio direto e convencional.** Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais). 63f. Universidade Estadual de Londrina, 2006.

MARTIN-NETO, L.; ROSSELL, R. and SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperature grassland climosequence. **Geoderma**, v. 81, p 305-311.

MIELNICZUCK, J. Matéria orgânica e a sustentabilidade de sistemas agrícolas. In. SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A. de O.(Ed.).**Fundamentos da matéria orgânica do solo. Ecossistemas tropicais e subtropicais.** Porto Alegre, Genesis, 1999

MILORI, D.M.B.P.; GALETI, H.V. A.; MARTIN-NETO, L.; DIECKOW J. GONZÁLEZ-PEREZ, M.; BAYER, C.; SALTON, J. Organic Matter Study of Whole Soil Samples Using Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v 70 p 57-63, 2006.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, p. 411-416, 1993.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Determinação de alumínio em soluções puras contendo ácidos orgânicos e em solo com eletrodo seletivo de fluoreto. **Química Nova**, v. 15, n. 4. p. 286-290, 1992.

RENELLA, G.; LANDI,L.; NANNIPIERI,P. Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil **Geoderma** v. 122 p. 311 –315, 2004

QIN, F.; SHAN,X.; WEI,B.. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd, and Pb from soils **Chemosphere** v.57 p.253–263, 2004

SCHWAB, A.P.; HE, Y.;BANKS, M.K. The influence of organic ligands on the retention of lead in soil **Chemosphere** v.61 p.856–866, 2005

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V.; ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de Quantificação da Matéria Orgânica do Solo, **R. Un. Alfenas**, Alfenas, 5:21-26, 1999.  
<[http://www.unifenas.br/pesquisa/revistas/download/ArtigosRev1\\_99/pag21-26.pdf](http://www.unifenas.br/pesquisa/revistas/download/ArtigosRev1_99/pag21-26.pdf)>

SILVA, F. A.M.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G.; GODINHO A.; MALTA M. R. Determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na rizosfera de cafeeiro por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) **Ciênc. agrotec.**, Lavras. Edição Especial, p.1391-1395, dez., 2002

SMITH, R.M., MARTELL, A.E., MOTEKAITIS, R.J. Critically selected stability constants of metal complexes, NIST standard reference database 46 version 5.0. **National Institute of Standards and Technology**, Gaithersburg. 1998.

SODRÉA, F. F. & GRASSI, M. T. Caracterização da matéria orgânica dissolvida de rios empregando se fluorescência sincronizada: influências sazonais e antrópicas In: **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química- Águas de Lindóia**, maio, 2006

SPAGNOLLO, E. **Dinâmica da matéria orgânica em agroecossistemas submetidos a queima e manejos dos resíduos culturais**. 2004. 210f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) Universidade Federal de Santa Maria (RS), 2004

SRIVASTAVA, S.; PRAKASH S.; SRIVASTAVA, M.M. Chromium mobilization and plant availability – the impact of organic complexing ligands. **Plant and Soil** 212: 203–208, 1999.

STEVENSON, F.J., 1982. **Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions**, John Wiley and Sons, New York, 1982

STROBEL, B. W., BERNHOFT, I.; BORGGAARD, O. K. Low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids in soil solution under different vegetations determined by capillary zone electrophoresis. **Plant and Soil**, v. 212 p. 115-121, 1999.

STROBEL. B.W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution – a review. **Geoderma**, v. 99, p. 169-198, 2001.

THE ENVIRONMENTAL CHEMISTRY of ALUMINUM. SPOSITO, G. editor. Florida, 1989

THENG, B.K.G.; TATE, K.R.; SOLLINS, P. Constituents of organic matter in temperate and tropical soils. In: **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii, 1989. Cap.1, p.5-32.

van HEES, P.A.W.; LUNDSTRÖM, U.S.; GIESLER, R Determination of aluminium complexes of low molecular organic acids in soil solution from forest soils using ultrafiltration **Soil Biology & Biochemistry** v. 33, p. 867-874,2001

van HEES, P.A.W.; LUNDSTRÖM, U.S.; GIESLER, R.Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution—composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils **Geoderma** v.94 p..173–200, 2000

van RAIJ, B. **Avaliação da fertilidade do solo**. Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato: Instituto Internacional Potassa, 1981.

VIEIRA, F C. B.; BAYER, C.; HEZ.; WILSON, P C .**Exsudação de ácidos orgânicos e desenvolvimento radicular de plantas de cobertura submetidas à toxidez de Al, depleção de P e extratos de compostos orgânicos**. XXXI Congresso brasileiro de ciência do solo, Gramado, 2007.

WALKLEY, A. ; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, p. 29-38, 1934.

ZIGLIO, C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A., Formas orgânicas e inorgânicas de mobilização do cálcio no solo. **Brazilian Archives Biology Technology**, Curitiba, PR, v. 42, n. 2, p. 257-262, 1999.