



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

TATIANA MARIANOWSKI

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA  
SOLUÇÃO DO SOLO COMPARANDO SISTEMAS DE  
PLANTIO DIRETO E CONVENCIONAL**

---

Londrina  
2006

**TATIANA MARIANOWSKI**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA  
SOLUÇÃO DO SOLO COMPARANDO SISTEMAS DE  
PLANTIO DIRETO E CONVENCIONAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Josefa Santos Yabe.

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sonia Maria Nobre Gimenez.

Londrina  
2006

**TATIANA MARIANOWSKI**

**AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA  
SOLUÇÃO DO SOLO COMPARANDO SISTEMAS DE  
PLANTIO DIRETO E CONVENCIONAL**

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Josefa Santos Yabe  
Universidade Estadual de Londrina

---

Dr. Júlio Cezar Franchini  
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Guimarães  
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 24 de abril de 2006.

*Dedico*

A Jeová Deus, aos meus pais  
e aos meus irmãos.

"Em paz com a vida  
E o que ela me traz  
Na fé que me faz  
Otimista demais

Se chorei ou se sorri  
O importante é que  
Emoções eu vivi."

Roberto Carlos

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Júlio Cezar Franchini, pela valiosa orientação tanto no laboratório quanto na elaboração da dissertação; pela paciência em ensinar; e pelo apoio e motivação em todos os momentos.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Josefa Santos Yabe, por todo ensinamento e paciência.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sonia Maria Nobre Gimenez, pelos esclarecimentos e sugestões.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, pelo apoio financeiro bem como pela disponibilização do laboratório para realização do trabalho.

À Dr<sup>a</sup>. Mariangela Hungria, por todo carinho, respeito e amizade desde a graduação.

Às companheiras do laboratório de solos da Embrapa; Rosy, Thaís, Letícia e Josy, e ao Rodrigo, por toda ajuda e amizade. Aos profissionais do laboratório de física; Gustavo, pela execução das atividades do campo; Donizete e Mara, por toda colaboração.

Ao Instituto Agropecuário do Paraná (IAPAR), por todo apoio disponibilizado.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação, em Química dos Recursos Naturais da Universidade Estadual de Londrina, pela oportunidade concedida.

Aos professores e amigos do curso de mestrado, em especial às químicas Luciana, Rosinei e Maria, pois juntas trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

À minha família, por todo amor, apoio e motivação.

Ao Jaderson por tudo o que ele representa em minha vida.

Por fim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

*Carinhosamente, muito obrigada! Um abraço a todos vocês.*

" Digno és, Jeová, sim, nosso Deus, de receber a glória, e a honra, e o poder, porque criaste todas as coisas e porque elas existiram e foram criadas por tua vontade."

Revelação (Apocalipse) 4:11

"A maravilhosa disposição e harmonia do universo Só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha mais elevada descoberta."

Isaac Newton

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

## RESUMO

Na busca por sistemas de manejos que favoreçam a melhoria das características físicas, químicas e biológicas, a escolha do sistema de plantio direto (PD) mostra-se favorável quando comparado ao sistema de plantio convencional (PC). Além do plantio direto, o uso de sistemas de rotação de culturas com plantas de cobertura e adubação verde, ao longo do tempo, proporcionam o aumento da matéria orgânica do solo e a alteração da química da solução do solo. O aumento na liberação de compostos solúveis de baixo peso molecular, capazes de formarem complexos orgânicos com metais altera a mobilidade de íons afetando sua disponibilidade ou toxicidade. Neste contexto, a capacidade de complexação da solução do solo foi estimada a partir da complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  com o carbono orgânico solúvel (COS), utilizando eletrodo seletivo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  (ESI-Cu). A solução do solo foi proveniente da incubação de solos com resíduos vegetais (amostras de solos coletadas nas camadas de 0-10 e 40-50 cm) e de experimento de longo prazo sob sistemas de manejo de solo PD e PC (amostras coletadas na camada de 0-10 cm). A capacidade de complexação de extratos aquosos de resíduos vegetais apresentou a seguinte ordem decrescente entre os resíduos: milho > soja > tremoço > aveia > nabo. Quando os solos com textura e teor de matéria orgânica diferentes foram incubados com resíduos vegetais (4% m/m), a capacidade de complexação do carbono solúvel mostrou-se relacionada com o carbono e o teor de cátions solúveis nos diferentes resíduos, apresentando a seguinte ordem: tremoço > nabo > aveia > milho > soja. No caso dos sistemas de manejo do solo, a solução do solo no PD apresentou maior capacidade de complexação de metais do que a do PC, em concordância com o maior teor de carbono orgânico no primeiro. A capacidade de complexação da solução foi aumentada proporcionalmente com o aumento da temperatura de extração da solução do solo, indicando que o aquecimento a 70°C favoreceu a comparação entre os sistemas de manejo pelo aumento do carbono solúvel extraído. A metodologia proposta mostrou-se adequada para a avaliação da capacidade de complexação de metais da solução do solo, tendo como vantagens seu baixo custo e a simplicidade da realização das análises.

**Palavras-chave:** Plantio direto. Solução do solo. Carbono orgânico solúvel. Capacidade de complexação.

MARIANOWSKI, Tatiana. **Assessment of the complexation capacity of soil solution comparing no-tillage and conventional cropping systems.** 2006. 63f. Dissertation (Master's Degree in Chemistry of the Natural Resources) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2006.

## ABSTRACT

In the search for handling systems that favor the soil chemical, physics and biological properties improvement, the no-tillage cropping system (PD) choice is shown favorable when compared to the conventional cropping system (PC). Besides the no-tillage cropping, the use of cropping rotation systems with covering plants and green manuring along the time, provide increase of the soil organic matter and chemical alteration of the soil solution. The increase in the leaching of soluble compounds of low molecular weight, capable of form organic complexes with metals alters the ion mobility affecting their availability and toxicity. In this context, this study had as objective evaluates the complexation capacity of the soluble organic carbon (COS) in the soil solutions with  $\text{Cu}^{2+}$  ions, using a copper ion selective electrode (Cu-ISE), starting from the incubation of soils with plant residues. The soil samples were collected in the layers of 0-10 and 40-50 cm. In experiments of long period under systems of soil handling PD and PC, the samples were collected in the layer of 0-10 cm. The complexation capacity of aqueous extracts of plant residues presented the following decreasing order among the residues: corn > soybean > lupine > oat > turnip. When the soils with different amounts of organic matter and texture were incubated with plant residues (4% m/m), the COS/ $\text{Cu}^{2+}$  complexation capacity was related with the carbon and soluble cations amounts in the different residues, presenting the following order: lupine> turnip> oats> corn> soybean. In the case of the soil handling systems, the PD soil solution presented larger COS/ $\text{Cu}^{2+}$  complexation capacity than of the PC, in agreement with the largest organic carbon amount in the first. The complexation capacity increased proportionally with the increase of the temperature in the extraction of the soil solution. The complexation capacity is one more tool to aid in the interpretation of data related to the study of soil handling systems. The proposed methodology was shown appropriate for the evaluation of the complexation capacity of the soil solution with copper, having as advantages low cost and simplicity of the analyses execution.

**Keywords:** No-tillage cropping. Soil solution. Soluble organic carbon. Complexation capacity.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Complexos de Al com ácidos orgânicos .....	19
<b>Figura 2</b> – O equilíbrio que ocorre nos solos .....	20
<b>Figura 3</b> – Constantes de estabilidade de complexos organometálicos.....	22
<b>Figura 4</b> – Influência da concentração do tampão e do pH na atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ .....	32
<b>Figura 5</b> – Alterações na atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ em extratos de resíduos vegetais, após a adição de quantidades crescentes de $\text{Cu}^{2+}$ .....	35
<b>Figura 6</b> – Efeito do tempo de incubação dos resíduos vegetais na concentração do COS com os solos LV-LD e LV-MA, em camadas diferentes 0-10 e 40-50 cm, respectivamente .....	37
<b>Figura 7</b> – Avaliação das concentrações solúveis de K, Ca e Mg durante a incubação dos resíduos vegetais com o solo LV-LD (0-10 e 40-50 cm) .....	39
<b>Figura 8</b> – Avaliação das concentrações solúveis de K, Ca e Mg durante a incubação dos resíduos vegetais com o solo LV-MA (0-10 e 40-50 cm.....	40
<b>Figura 9</b> – Atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ na solução dos solos LV-LD e LV-MA, em duas camadas (0-10 e 40-50 cm), após períodos de incubação (0, 7, 14 e 28 dias) com resíduos vegetais e adição de quantidades crescentes de $\text{Cu}^{2+}$ . Médias dos valores da $a\text{Cu}^{2+}$ com os resíduos ...	43
<b>Figura 10</b> – Atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ na solução do solo após incubação com resíduos vegetais. Médias dos valores da $a\text{Cu}^{2+}$ com o LV-LD e LD-MA, respectivamente, em profundidades diferentes. $\text{Cu}_{\text{adicionado}} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	46
<b>Figura 11</b> – Estimativa da capacidade de complexação de Cu (Mol de $\text{Cu}^{2+}$ /g COS) em resíduos vegetais durante o período de incubação. Médias da $a\text{Cu}^{2+}$ dos resíduos considerando tipos e camadas de solo. $\text{Cu}_{\text{adicionado}} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}$ .....	47
<b>Figura 12</b> – Avaliação da atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ na solução do solo LV-LD sob diferentes sistemas de manejos (PD e PC) e temperaturas (25, 50, 60 e 70°C).....	50
<b>Figura 13</b> – Capacidade de complexação da solução solo sob diferentes sistemas de manejo (PD e PC) na temperatura de extração do COS de 70°C .....	51

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Conteúdo de ácidos orgânicos alifáticos de baixo peso molecular na parte aérea de resíduos vegetais, determinados por cromatografia líquida de alta eficiência .....	17
<b>Tabela 2</b> – Composição química total e solúvel dos resíduos vegetais a 4 % (m/m) .....	33
<b>Tabela 3</b> – Atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ na solução do solo LV-LD, em duas camadas de solo (0-10 e 40-50 cm), após períodos crescentes de incubação (0, 7, 14 e 28 dias) com resíduos vegetais e adição de quantidades crescentes de $\text{Cu}^2$ .....	41
<b>Tabela 4</b> – Atividade de íons $\text{Cu}^{2+}$ na solução do solo LV-MA, em duas camadas de solo (0-10 e 40-50 cm), após períodos crescentes de incubação (0, 7, 14 e 28 dias) com resíduos vegetais e adição de quantidades crescentes de $\text{Cu}^2$ .....	42
<b>Tabela 5</b> – Características químicas e físicas dos solos .....	44
<b>Tabela 6</b> – Concentrações de carbono solúvel em sistemas de manejo do solo extraído em diferentes temperaturas .....	49

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	14
2.1 SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO .....	14
2.2 ÁCIDOS ORGÂNICOS LIBERADOS DE RESÍDUOS VEGETAIS NA SOLUÇÃO DO SOLO .....	16
2.3 REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO NA SOLUÇÃO DO SOLO .....	19
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
3.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ÍON $\text{Cu}^{2+}$ EM SOLUÇÕES AQUOSAS .....	26
3.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO COM $\text{Cu}^{2+}$ DE EXTRATOS AQUOSOS DE SOLOS INCUBADOS COM RESÍDUOS VEGETAIS .....	27
3.2.1 Resíduos Vegetais .....	27
3.2.2 Solos .....	28
3.2.3 Incubação dos Solos com os Resíduos Vegetais.....	28
3.3. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO EM DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO .....	29
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
4.1. DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS .....	31
4.2. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ COM EXTRATOS AQUOSOS DE RESÍDUOS VEGETAIS .....	33
4.3. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ NA SOLUÇÃO DE SOLOS INCUBADOS COM RESÍDUOS VEGETAIS .....	35
4.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO COM ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ EM SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO EM LONDRINA.....	48
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	52
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	53

## 1 INTRODUÇÃO

O solo é o corpo natural da superfície terrestre, constituído de materiais minerais e orgânicos resultantes das interações dos fatores de formação (clima, organismos vivos, material de origem e relevo) através do tempo, e em parte modificado pela ação humana. Em condições naturais o solo encontra-se estável, apresentando cobertura vegetal nativa e equilíbrio entre as taxas de adição e perda de carbono. O uso do solo para fins agrícolas rompe este equilíbrio, elevando as perdas de nutrientes e de carbono orgânico principalmente por erosão (SANCHEZ, 1976; GONÇALVES & CERETTA, 1999; BECK *et al.*, 2000).

Na busca por sistemas de manejo que diminuam a perda de solo e favoreçam o aproveitamento da água, o sistema de PD pode ser considerado como uma das técnicas mais eficiente de conservação do solo, sendo que a manutenção da matéria orgânica dificulta a ação microbiana, em virtude do menor contato com o solo, resultando em uma decomposição mais lenta, afetando diretamente a fertilidade do solo (ROTH & VIEIRA, 1983; WUTKE, 1993).

Por sua vez, no sistema de plantio convencional (PC), (preparo do solo com aração e gradagem), há a incorporação dos resíduos vegetais, reduzindo a proteção do solo. O solo descoberto estimula a atividade microbiológica acelerando assim a mineralização da matéria orgânica, sendo este um fator indesejável (SALINAS *et al.*, 1997).

A decomposição e a mineralização dos resíduos vegetais variam de uma cultura para outra ocorrendo em velocidades diferentes, portanto, variando também a disponibilização de nutrientes à cultura subsequente (TRINSOUTROT *et al.*, 2000; AITA & GIACOMINI, 2003). Os principais fatores que afetam a taxa de mineralização dos compostos orgânicos são as condições edafoclimáticas (temperatura, umidade, pH, teores de O<sub>2</sub> e de nutrientes no solo) e a qualidade do substrato (fração solúvel, nutrientes, lignina, polifenóis) (PAUL & CLARK, 1996). Estes compostos orgânicos possuem grupos funcionais, principalmente carboxílicos e fenólicos, que participam em várias reações químicas no solo, tais como: complexação organometálica (UREN & REISENAUER, 1988; SCHNITZER, 1991; FRANCHINI *et al.*, 1999, 2001, 2003), redução da toxicidade do Al (HUE *et al.*, 1986; JONES & DARRAH, 1994; JONES, 1998; MARSCHNER, 1995; GERKE *et al.*, 2000)

e adsorção de íons (BOLAN *et al.*, 1994). Geralmente, após a mineralização da matéria orgânica adicionada ao solo, tem-se observado uma diminuição na solubilidade dos metais, indicando a tendência em formar complexos organometálicos (BRAMS & ANTHONY, 1988; BELL *et al.*, 1991).

A formação de complexos organometálicos e sua estabilidade são determinadas por vários fatores, como: pH, concentração do metal e do ligante, tipo de ligante, força iônica da solução e constante de estabilidade (BRYAN *et al.*, 2002; JOAQUIM *et al.*, 2002). Muitos estudos têm sido realizados sobre a capacidade de metais dissolvidos na solução do solo em formar complexos orgânicos (BERGGREN, 1992; BRAHY *et al.*, 2000; KASCHL *et al.*, 2002). A determinação da capacidade de complexação da matéria orgânica em amostras ambientais, usando eletrodos seletivos tem sido realizada por diversos pesquisadores (BUFFLE *et al.*, 1977; BRESNAHAN *et al.*, 1978; AVDEEF & STUDING, 1983; CAO *et al.*, 2004).

O uso de eletrodo seletivo para íons cobre como técnica analítica em estudos de complexação orgânica, na solução do solo, permite estimar a capacidade de complexação dos compostos orgânicos através da quantificação da alteração de atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ( $a_{\text{Cu}^{2+}}$ ) adicionados, uma vez que este metal apresenta as maiores constantes de estabilidade entre os metais presentes na solução do solo, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  (MARTELL & SMITH, 1995). Dessa maneira, para o presente estudo foi utilizado eletrodo seletivo de íons cobre para determinar a capacidade de complexação do carbono orgânico solúvel da solução do solo em condições controladas de laboratório (incubação de solo com diferentes tipos de resíduos) e em experimento de longa duração comparando sistemas de plantio direto e convencional. Portanto, os objetivos podem ser divididos em geral e específicos:

## **Geral**

Diferenciar os sistemas de plantio direto e convencional quanto à capacidade de complexação da solução do solo com íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

## **Específicos**

Avaliar e definir as condições analíticas (pH e concentração do tampão) para a determinação da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em soluções aquosas;

Avaliar a atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em extratos aquosos de resíduos vegetais e na solução de solos incubados com resíduos vegetais e sua relação com a composição química total e solúvel dos diferentes materiais;

Relacionar a capacidade de complexação da solução do solo com o carbono orgânico solúvel (COS);

Avaliar o efeito do tempo de incubação sobre a concentração de K, Ca e Mg na solução do solo e sua relação com a mobilidade desses nutrientes;

Comparar a capacidade de complexação da solução do solo sob sistema de PD e PC.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 SISTEMAS DE MANEJOS DO SOLO

Entre os fatores que interferem no desenvolvimento e produtividade agrícola, destaca-se o manejo que é definido como o conjunto de operações necessárias para a exploração agrícola do solo, sendo que o preparo do solo é fundamental para a produtividade e desenvolvimento da cultura.

Sistemas agrícolas que adotam menor revolvimento de solo e alta taxa de adição de material orgânico podem favorecer a estabilidade estrutural dos solos cultivados, bem como promover a recuperação de solos degradados (ROSS *et al.*, 1994). O uso do sistema de plantio direto e rotação de culturas protegem o solo contra a desagregação pelo impacto da chuva, propicia menor variação térmica e maior disponibilidade de água.

No sistema de plantio direto, diferente do que ocorre no sistema de plantio convencional, a manutenção de resíduos vegetais na superfície do solo dificulta a ação microbiana. O menor contato entre os resíduos vegetais com o solo resulta em uma decomposição mais lenta, proporcionando aumentos da concentração de diferentes ácidos orgânicos na camada superficial, os quais são capazes de formar complexos organometálicos (UREN *et al.*, 1988; SCHNITZER, 1991; FRANCHINI *et al.*, 1999, 2001, 2003). Ainda, alguns parâmetros do solo como a concentração de carbono orgânico, pH, Ca, Mg e K, ao longo do tempo, apresentam-se maiores para o sistema de PD em comparação com o convencional (BAYER *et al.*, 2000; AMADO *et al.*, 2001; SÁ *et al.*, 2001).

O conceito clássico de adubação verde, segundo CHAVES & GUERREIRO (1989), pode ser enunciado como: “*A prática de incorporar ao solo massa vegetal não decomposta com a finalidade de preservar e/ou restaurar a produtividade dos solos agrícolas*”. Mas, também pode conceituar a adubação verde como a utilização de plantas em rotação, sucessão ou consorciação com as culturas, visando a proteção superficial com a manutenção de resíduos vegetais incorporados ou não ao solo (CALEGARI *et al.*, 1993).

Assim, a utilização de adubação verde tem a finalidade de proteção

superficial do solo (cobertura vegetal), formação de palhada e reciclagem de nutrientes com a mobilização de elementos lixiviados ou pouco solúveis presentes nas camadas mais profundas do solo (ALCÂNTARA *et al.*, 2000; LIMA, 2001). A disponibilização de nutrientes pode ser rápida e intensa ou lenta e gradual (PAULETTI, 1999; ROSOLEM *et al.*, 2003), dependendo da interação entre a espécie utilizada, manejo da fitomassa (época de semeadura e de corte), umidade (regime de chuvas), aeração, temperatura, atividade macro e microbiológica do solo, composição química da palha e tempo de permanência dos resíduos sobre o solo (OLIVEIRA *et al.*, 1999, 2002; ALCÂNTARA *et al.*, 2000; PRIMAVESI *et al.*, 2002).

A eficiência de determinada adubação verde no controle das erosões e na adição de material orgânico está relacionada diretamente com as características das espécies a serem utilizadas, como: rapidez de decomposição dos resíduos vegetais, agressividade do sistema radicular, capacidade de agregação das partículas do solo, quantidade e qualidade dos resíduos produzidos. A decomposição de resíduos vegetais ocorre por oxidação enzimática e despolimerização de componentes dos tecidos, resultando na formação de compostos orgânicos de baixo peso molecular, que são as formas predominantes no período inicial, e sua reação no solo é caracterizada pela rapidez, concentrando-se nas duas primeiras semanas após a aplicação dos resíduos (AOYAMA, 1996; WERSHAW *et al.*, 1996). Muitos destes compostos orgânicos de baixo peso molecular são açúcares, aminoácidos e ânions orgânicos tais como malato, citrato, oxalato associados principalmente com os cátions Ca, K e Mg (KIRBY, 1968; HEES *et al.*, 2002).

As plantas usadas como adubo verde, principalmente as gramíneas, por possuírem sistema radicular profundo e ramificado, podem retirar nutrientes de camadas mais profundas, liberando-os gradualmente durante o processo de decomposição para as camadas superficiais, contribuindo para manter o equilíbrio dos nutrientes no solo e aumentar a sua fertilidade (TRINSOUTROT *et al.*, 2000). Porém, em comparação, as leguminosas incorporam ao solo maiores quantidades de nitrogênio, devido a sua maior capacidade de fixar nitrogênio através da associação simbiótica entre suas raízes e bactérias (rizóbios), e também são ricas em nutrientes usados pelas plantas, mas, são resíduos vegetais de fácil decomposição (HUNGRIA *et al.*, 2000).

A matéria orgânica do solo pode ser dividida em dois grandes

grupos: as biomoléculas orgânicas (ácidos orgânicos de baixo peso molecular) que são liberadas pela decomposição microbiana ou excretada pelas raízes e as substâncias húmicas. As frações lábeis e humificadas são afetadas pelo sistema de manejo e pela composição mineralógica dos solos. No sistema de plantio direto, a liberação de compostos orgânicos solúveis é de forma gradual, podendo resultar em complexação dos cátions, antes que os compostos sejam oxidados pela biota do solo (LIERMANN *et al.*, 2000).

## 2.2 ÁCIDOS ORGÂNICOS LIBERADOS DE RESÍDUOS VEGETAIS NA SOLUÇÃO DO SOLO

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (aromáticos e alifáticos) que compõem a solução do solo são derivados, principalmente, de raízes de plantas, de resíduos vegetais em decomposição, e da atividade microbiana e atmosférica do solo (CURL & TRUELOVE, 1986; KÜSEL & DRAKE, 1998; RYAN *et al.*, 2001; SUOMINEN *et al.*, 2003). Também são fonte de carbono e de energia para os microrganismos, sendo de grande importância para o ciclo de nutrientes no solo (LYNCH & WHIPPS, 1990; BOWEN & ROVIRA, 1991; MARSCHNER, 1995; HEES *et al.*, 2002).

Esses ácidos estão presentes na maioria dos solos cultivados, sendo produtos secundários do metabolismo de compostos de alto peso molecular, como carboidratos, lipídeos e peptídeos. As raízes liberam muitos ácidos orgânicos (cítrico, málico, oxálico, butírico, acético, láctico entre outros), e a concentração desses compostos depende de vários fatores, como por exemplo, a espécie da planta ou então as chamadas condições edafoclimáticas às quais são submetidas (temperatura, aeração, condições de oxidação-redução, entre outras) (JONES, 1998).

No trabalho realizado por SILVA *et al.* (2002), foram coletadas amostras da rizosfera de cafeeiro para avaliar a concentração de ácidos orgânicos exsudados pelas raízes. Encontraram a presença de ácidos cítrico, oxálico, acético, butírico e propiônico. Esses ácidos orgânicos têm sido identificados na rizosfera de muitas plantas, como alfafa, nabo, tremoço, soja e feijão.

Em geral, os ácidos orgânicos estão presentes nos vacúolos das células das raízes na faixa de 5 a 50 mM (RYAN *et al.*, 2001), sendo a composição e

concentração afetada pela espécie, tempo e o manejo da planta (ROVIRA, 1969; GRAYSTON *et al.*, 1997). Estudos mostram que são encontradas na solução de diferentes solos concentrações de ácidos orgânicos em torno de 50  $\mu\text{M}$  (BAZIRAMAKENGA *et al.*, 1995; STROBEL *et al.*, 1999, 2001).

Os resíduos vegetais diferenciam-se quanto ao conteúdo de ácidos orgânicos. Na pesquisa de AMARAL *et al.* (2004), observou-se o predomínio de ácido aconítico no resíduo de aveia preta; já na ervilhaca comum o ácido málico; e no nabo forrageiro os ácidos cítrico e málico (Tabela 1).

**Tabela 1** – Conteúdo de ácidos orgânicos alifáticos de baixo peso molecular na parte aérea de resíduos vegetais, determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (AMARAL *et al.*, 2004).

Espécie	Oxálico	Cítrico	Tartárico	Málico	Aconítico <sup>(1)</sup>	Fumárico	Total
mg g <sup>-1</sup> de matéria seca							
Aveia	0,90	3,61	0,00	0,00	9,74	0,20	14,45
Ervilhaca	0,43	5,51	0,00	8,53	0,25	0,23	14,95
Nabo	0,00	35,20	0,64	34,94	0,15	0,25	71,18

<sup>(1)</sup>Transaconítico.

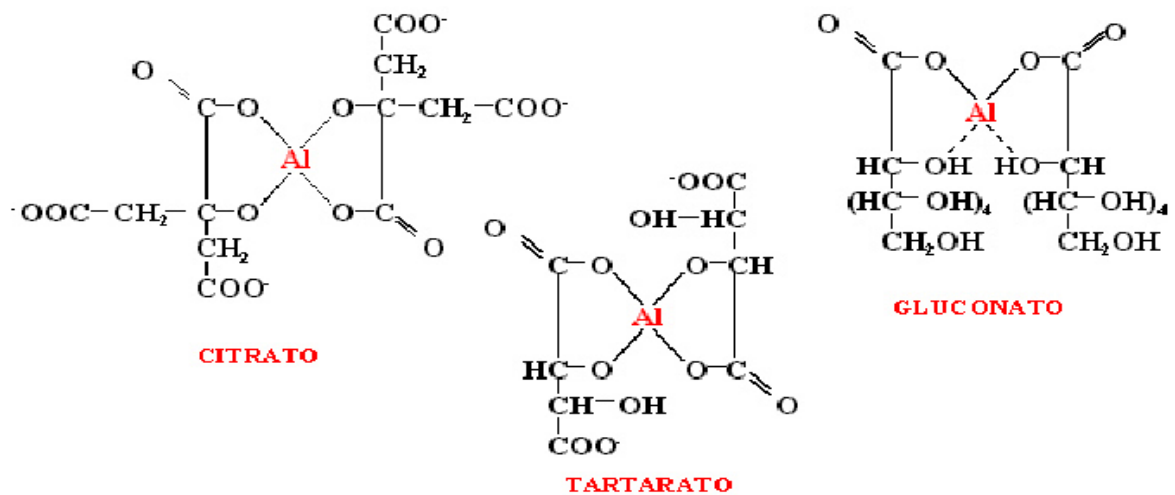
Em um estudo realizado por BOHNEN *et al.* (2005), relacionado a ácidos orgânicos na solução de um gleissolo sob diferentes sistemas de manejo com arroz irrigado, foi observado que a concentração de ácidos orgânicos foram maiores no sistema de plantio direto, em comparação ao sistema convencional. Esse resultado está relacionado ao fato de que no sistema de plantio direto a palha permanece acumulada na superfície, enquanto que no plantio convencional com o revolvimento da palha com o solo, favorece a oxidação de parte do carbono em condições aeróbicas e/ou diluindo os ácidos formados em condições anaeróbicas. As concentrações dos ácidos sempre foram maiores na camada de 5 cm, em relação a camada de 2,5 cm, provavelmente devido às condições de menor disponibilidade de oxigênio nesta profundidade, e também, ao fato de que a esta profundidade encontra-se maior quantidade de raízes, compostas por materiais orgânicos de mais fácil decomposição pelos microorganismos do solo. Dependendo das concentrações de ácidos orgânicos na solução do solo, estes podem afetar o crescimento das plantas (CAMARGO *et al.*, 1993; AGOSTINETTO *et al.*, 2001).

Na pesquisa de SLATTERY & MORRISON (1995), avaliando solos da Austrália, foram observadas maiores concentrações de ácidos cítrico, tartárico, succínico, acético e fórmico, além de quantidades-traço de ácidos fumárico, aconítico, gálico, protocatéico, ftálico e p-benzóico. Conforme SOUZA (2001), ácidos orgânicos voláteis de cadeia simples como o acético, o propiônico e o butírico estão presentes em solos do Rio Grande do Sul sob condições anaeróbias.

MIYAZAWA (1990), realizou um estudo dos 15 principais solos do Estado do Paraná, em que encontrou ácidos succínico, aconítico, iso-butílico e butílico na solução de quatro amostras analisadas, não sendo detectada a presença de compostos orgânicos nas demais soluções. Para o solo de Londrina bem como para os demais solos, não foi possível detectar os ácidos orgânicos. A elevada umidade e o calor favorecem a atividade microbiana do solo, acelerando a degradação da matéria orgânica incorporada ao solo, favorecendo a lixiviação dos compostos orgânicos hidrossolúveis pela água da chuva.

Cabe frisar que o tempo de decomposição e mineralização dos resíduos vegetais são diferentes entre as culturas (AITA & GIACOMINI, 2003). No solo ocorre rápida decomposição inicial de material lábil, sendo mais lento o de materiais mais resistentes. Isso ocorre principalmente devido ao mecanismo de adsorção e queda da taxa de biomassa no solo. As condições que mais favorecem a decomposição da maioria dos resíduos vegetais presentes no solo são: temperatura entre 30 e 35 °C, solos com alta fertilidade e pH próximo da neutralidade (NEUE *et al.*, 1997).

Durante a decomposição dos resíduos vegetais, ocorre liberação de compostos orgânicos hidrossolúveis que, em última análise, são ácidos orgânicos de baixo peso molecular (FRANCHINI *et al.*, 2001). Esses compostos possuem radicais funcionais que os tornam capazes de formar complexos orgânicos com alumínio, cálcio e magnésio (PEARSON, 1966). A figura 1 mostra estruturas moleculares de complexos organometálicos.



**Figura 1** – Complexos de Al com ácidos orgânicos (PEARSON, 1966).

### 2.3 REAÇÃO DE COMPLEXAÇÃO NA SOLUÇÃO DO SOLO

A solução do solo representa o local predominante de ocorrência das reações químicas no solo e o meio natural de crescimento das plantas (WOLT, 1994). É da solução do solo que as plantas retiram os nutrientes necessários ao seu crescimento e desenvolvimento. A solução do solo apresenta uma dinâmica ampla (Figura 2), e os elementos que se encontram dissolvidos são afetados pela cinética de várias reações, como o equilíbrio entre ácido e base, complexação iônica, precipitação e dissolução de sólidos, oxidação, redução e troca iônica (CAMARGO *et al.*, 2001).



**Figura 2** – O equilíbrio que ocorre nos solos (Fonte: LINDSAY, 1979).

A solução do solo normalmente contém de 100 a 200 complexos solúveis (SPOSITO, 1989), sendo que a maioria envolve cátions metálicos e ligantes orgânicos. A natureza e a força iônica da solução do solo alteram a atividade de íons. Os íons metálicos podem ser encontrados na solução do solo na forma livre, em vários complexos solúveis com ligantes orgânicos e inorgânicos ou adsorvidos em material coloidal orgânico ou inorgânico. Partículas coloidais incluem óxidos de ferro e manganês, argilominerais e matéria orgânica. Os “íons metálicos livres” como o  $Al^{3+}$ , são as formas mais tóxicas às plantas em relação às formas de complexos solúveis (McBRIDE, 1995).

Para a formação de complexos é necessário um átomo central (cátion metálico com um orbital eletrônico vazio) apresentando orbitais vazios na camada de valência com poder de atração suficiente para deslocar os pares eletrônicos dos ligantes. Os elementos do bloco d da tabela periódica possuem a tendência de formarem complexos, pois formam íons pequenos de carga elevada, com orbitais vazios de baixa energia capazes de receberem pares isolados de elétrons doados por ligantes. Por sua vez, os ligantes precisam apresentar um ou

mais pares eletrônicos livres na camada de valência.

Com relação à estabilidade da ligação do complexo, BRADL (2004) propôs duas categorias de complexos, baseado nos conceitos da química de coordenação que seriam os complexos de esfera interna e de esfera externa. O complexo de esfera interna envolve ligações covalentes entre o íon metálico e um ligante, exibindo constantes de estabilidade com valores mais elevados que as constantes do complexo de esfera externa que envolve ligações de caráter iônico.

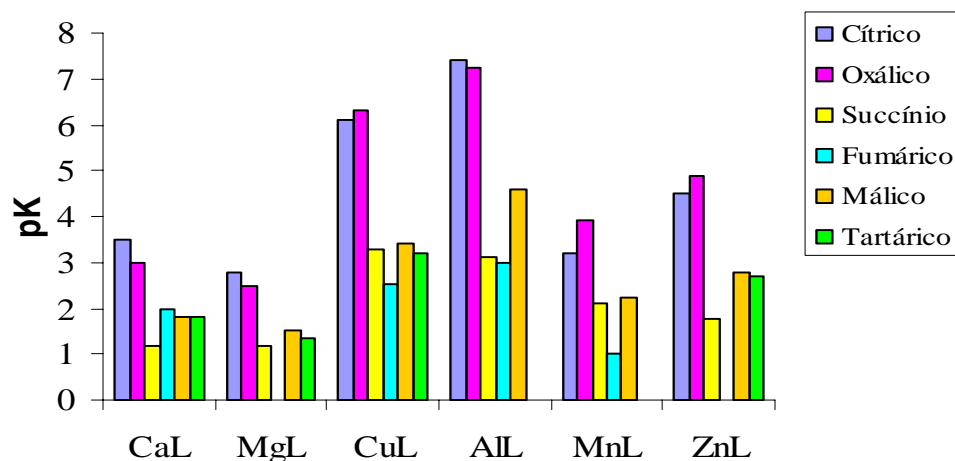
Quando o íon metálico coordena diretamente os grupamentos funcionais por meio de ligações covalentes, forma um complexo de esfera interna. No entanto, se uma ou mais moléculas de água estão interpostas entre o cátion e o ligante, o complexo formado é de esfera externa. Pode-se prever a formação e a estabilidade de um complexo na solução do solo pela aplicação dos princípios de Lewis que se trata da teoria de ácidos e bases, duros e moles.

Um ácido de Lewis é considerado duro quando tem um raio pequeno e/ou carga elevada, baixa polaridade, alta eletronegatividade e quando os elétrons mais externos apresentam uma relativa dificuldade de serem excitados para níveis de energia mais elevados. Um ácido de Lewis mole apresenta o inverso destas características, raio grande e/ou carga baixa, alta polaridade, baixa eletronegatividade e apresentam elétrons externos relativamente fáceis de serem excitados a níveis mais elevados de energia. Uma base dura de Lewis possui uma elevada eletronegatividade, baixa polaridade, é difícil de oxidar e não apresenta orbitais eletrônicos vazios de baixa energia. Uma base mole de Lewis apresenta baixa eletronegatividade, alta polaridade e tendência em oxidar. Com base nestes princípios, em condições comparáveis de força dos ácidos e bases a regra para a formação de complexos, é que os ácidos duros ligam-se às bases duras formando complexos de esfera externa; e os ácidos moles preferem as bases moles formando complexos de esfera interna. Após a formação do complexo metal-ligante, outros ligantes podem competir para desestabilizá-lo e formar novos complexos com o cátion metálico.

A formação de complexos organometálicos e sua estabilidade são determinadas por vários fatores, como: pH, concentração do metal e do ligante, tipo de ligante, força iônica da solução e constante de estabilidade (FILEP, 1999; JOAQUIM et al., 2002). A constante de estabilidade aumenta, principalmente devido à dissociação de grupos funcionais como carboxílico, fenólico e amino, que são

dependentes do pH. Com a mudança do pH na solução, pode ocorrer protonação ou desprotonação destes sítios de ligação. Para o grupo carboxílico, o pK está na faixa de pH entre 3 e 5, enquanto para o fenólico encontra-se na faixa entre 9 e 10 (FILEP, 1999). Devido à desprotonação desses grupos há um aumento no conteúdo de cargas negativas, atraindo cátions, diminuindo a competição de prótons  $H^+$  com o metal, aumentando assim a estabilidade do complexo (STEVENSON *et al.*, 1993; BRYAN *et al.*, 2002).

Na figura 3 encontram-se constantes de estabilidade de complexos formados entre metais e ácidos orgânicos. Pode ser verificado que os complexos formados entre Al e Cu com ácidos cítrico e oxálico possuem constantes de estabilidade elevadas, evidenciando a maior capacidade destes cátions em formar complexos em relação aos demais cátions como Ca, Mg, Mn e Zn (MARTELL & SMITH, 1995).



**Figura 3** – Constantes de estabilidade de complexos organometálicos (MARTELL & SMITH, 1995).

O Cu também forma complexos estáveis com a matéria orgânica dissolvida, sendo a matéria orgânica o principal fator que controla a mobilidade dos metais na solução do solo (QUALLS & HAINES, 1991). A adição de material orgânico ao solo tem causado diminuição na concentração de metais, que pode ser explicada pelo aumento do pH do solo e pela complexação orgânica. Em um trabalho realizado por SALET (1998) correlacionando os teores de matéria orgânica com os de Al trocável, foi observada uma diminuição do teor de Al com o aumento

da matéria orgânica do solo.

Com relação ao pH do meio, WENG et al. (2002) realizou um estudo em que foi medida a complexação dos metais Cu, Cd, Zn, Ni e Pb com a matéria orgânica dissolvida na solução do solo na faixa de pH entre 3,7 e 6,1. Em geral, os resultados mostraram que Cu e Pb tiveram uma maior capacidade de complexação comparado aos outros metais, o que ficou evidenciado que com o aumento do pH a estabilidade dos complexos formados aumentou. Outros autores observaram que a capacidade de complexação (mobilidade) de Cu, Pb, Al, Fe e outros metais aumentaram conforme aumento da matéria orgânica dissolvida (BERGGREN, 1992; TEMMINGHOFF *et al.*, 1997; BRAHY *et al.*, 2000; KASCHL *et al.*, 2002).

O fato das moléculas orgânicas possuírem baixo peso molecular as torna sujeitas à ação de forças eletrostáticas, troca de ligantes e a formação de pontes de hidrogênio, o que favorece o aumento do pH por disponibilizar para o solo cátions básicos trocáveis. De acordo com FOSTER (1991), o decréscimo de uma unidade de pH aumenta a solubilidade dos metais no solo em dez vezes, levando a um aumento na concentração de metal em solução do solo passível de lixiviação no perfil do solo.

Segundo BRADL (2004), o cobre é o metal mais extensivamente complexado pelo material húmico, em comparação com outros metais afetando sua disponibilidade na solução do solo. A seguinte série de preferência de sorção para metais bivalentes com ácidos húmicos é indicada como segue: Cu > Pb > Fe > Ni = Co = Zn > Mn = Ca. As formas adsorvidas do Cu<sup>2+</sup> controlam a concentração desse metal na solução do solo, sendo que a maior parte do cobre solúvel está na forma de complexos com a matéria orgânica dissolvida.

Dessa forma, a determinação de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na solução do solo é de extrema importância, já que esses podem atuar de forma direta, favorecendo a solubilidade e mobilidade de cátions no solo. A presença destes compostos na solução tem sido observada em solos sob condições de clima temperado (BISSANI, 2000). No entanto, em condições tropicais estes compostos tem sido observados apenas em extratos de tecido vegetal. Alguns trabalhos mostram a presença de ácidos orgânicos apenas no extrato de tecido vegetal e não no solo (FRANCHINI *et al.*, 1999; 2001).

As dificuldades com a determinação destes compostos na solução do solo estão relacionadas principalmente com a baixa concentração destes

compostos na solução em função da rápida decomposição microbiológica e sua sorção na fase sólida. Os métodos de separação mais usados são cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e a cromatografia gasosa com ionização de chama. Para a identificação das substâncias orgânicas, no caso para a CLAE, é realizada pela comparação dos tempos de retenção e das áreas dos picos da amostra, com os tempos de retenção de padrões (PARELLADA *et al.*, 1998). Outro aspecto limitante é o fato das técnicas cromatográficas requererem operadores bem treinados, as análises realizadas serem lentas, de custo elevado, e em alguns casos necessitarem de etapas de extração ou pré-concentração que aumentam o risco de perda da amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

Por sua vez, o uso de eletrodo seletivo para íons cobre não separa e nem identifica ácidos orgânicos. Esta técnica analítica, além de ser mais acessível como método de rotina para laboratórios, permite estimar a capacidade de complexação dos compostos orgânicos através da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adicionados. O uso dessa técnica como indicador da capacidade de complexação da solução do solo se justifica por dois aspectos principais. O primeiro aspecto está relacionado ao fato do íon  $\text{Cu}^{2+}$  apresentar capacidade para formar complexos mais estáveis com compostos orgânicos do que o observado para outros cátions como: Ca, Mg, K, Mn e Zn, exceto, em alguns casos, em relação ao Al (Figura 3). O segundo está ligado à estimativa da capacidade de complexação da solução do solo. Para isso seria necessário como a cromatografia líquida de alta eficiência, no caso de ânions orgânicos, limitando este tipo de estudo a poucos laboratórios.

Esta técnica destaca-se também pelo menor custo, pela utilização de instrumento mais simples e por não necessitar de solventes orgânicos. Os métodos potenciométricos são: i) potenciometria direta, que determina a concentração do íon ativo medindo a f.e.m (força eletromotriz); ii) titulação potenciométrica, que mede a f.e.m no curso da titulação. Os eletrodos são aplicados a dois tipos de sistemas: oxidação–redução e membrana. Neste estudo foi utilizado o sistema de membrana, que se baseia em reações de troca iônica e difusão de íons nas interfaces de diferentes tipos de membranas e é geralmente chamado de *Eletrodo Seletivo de Íon (ESI)*, sendo utilizado para análises de íons inorgânicos.

Existem muitas técnicas para a determinação da concentração do metal livre ou de ligantes como: voltametria, espectroscopia de ressonância, cromatografia de troca iônica, ultrafiltração, entre outras (SENESI, 1990; EPHRAIM,

1992; ROZAN & BENOIT, 1999; CARBALLEIRA *et al.*, 2000). No entanto, o método de ESI por ser um método potenciométrico, além das características já mencionadas acima, é uma técnica bastante sensível, fácil de manusear, sendo que as curvas analíticas dos eletrodos de membrana de cobre apresentam linearidade na faixa de  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> de cobre em comparação com o método da voltametria de redissolução anódica que está na faixa de  $1,0 \times 10^{-7}$  a  $1,0 \times 10^{-8}$  mol. L<sup>-1</sup> de cobre (SKOOG *et al.*, 2002). A técnica de eletrodo seletivo de íons Cu<sup>2+</sup> tem sido utilizada por diversos pesquisadores para estimar a capacidade de complexação da matéria orgânica em amostras ambientais (BRESNAHAN *et al.*, 1978; AVDEEF & STUDING, 1983; BUFFLE *et al.*, 1977; CAO *et al.*, 2004).

Portanto, a escolha do eletrodo seletivo de íons Cu<sup>2+</sup> como técnica analítica se justifica por estar relacionada com as características do método potenciométrico e das especificidades do íon cobre, que são interessantes para este tipo de análise. O cobre, um ácido de Lewis de carácter intermediário, nem duro, nem mole é bastante versátil, sendo capaz de formar complexos tanto de esfera interna quanto de esfera externa. O poder de atração entre o ligante e o metal depende do raio e da carga do metal. O cobre por apresentar uma densidade de carga elevada, raio pequeno e carga alta, forma complexos estáveis com os ligantes orgânicos presentes na solução do solo, promovendo modificações positivas. O estudo da capacidade de complexação do carbono orgânico solúvel na solução do solo está relacionado com a importância da mesma nas reações que ocorrem no solo, na disponibilidade de nutrientes para a planta, além de ser o meio natural de crescimento das plantas.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE DO ÍON $\text{Cu}^{2+}$ EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Foram avaliados os efeitos do pH e da concentração do tampão acetato de amônio no sinal analítico do ESI-Cu (ORION-9429) em solução aquosa. A variação do sinal analítico foi avaliada em pH de 3,75; 4,00; 4,25; 4,50 e 5,00. As concentrações do tampão utilizadas foram 0,05; 0,10; 0,20 e 0,50 mol L<sup>-1</sup>.

A força iônica observada na solução do solo na camada superficial no sistema de plantio direto está na faixa de 0,005 a 0,01 mol L<sup>-1</sup> (SALET, 1994). Por ser um fator importante que influencia a atividade de íons em solução, a força iônica para esse estudo foi fixada em 0,01 mol L<sup>-1</sup> usando nitrato de potássio ( $\text{KNO}_3$ ).

Para realização das titulações potenciométricas foram utilizadas soluções de nitrato de cobre nas concentrações de  $1,0 \times 10^{-6}$ ;  $1,0 \times 10^{-5}$ ;  $1,0 \times 10^{-4}$ ;  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, obtidas através de diluições sucessivas de uma solução estoque de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0,1 mol L<sup>-1</sup>. A concentração molar de Cu da solução estoque, foi determinada por espectrometria de absorção atômica (EAA-Varian modelo SpectrAA 800).

O procedimento utilizado para as titulações potenciométricas foi realizado da seguinte maneira: foram adicionados 12 mL de água deionizada, 4 mL de tampão acetato e 2 mL de  $\text{KNO}_3$  0,1 mol L<sup>-1</sup> em béquer de polietileno de 100 mL. Para realização da primeira leitura do potencial a solução foi mantida sob agitação durante 40 minutos após a adição de 2 mL de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, para obtenção da concentração final de  $1,0 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. A seguir foram determinados os potenciais com a adição seqüencial da solução de cobre para a obtenção das seguintes concentrações:  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>;  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> de cobre. Neste caso, entre as adições sucessivas, o tempo de equilíbrio sob agitação foi reduzido para 5 minutos. Foi feito o ajuste do tempo de leitura, sendo verificado que não houve diferença no potencial após o equilíbrio atingido entre  $\text{Cu}^{2+}$  e os

ligantes.

As determinações foram realizadas em triplicata. A concentração final de Cu nas diferentes soluções foi corrigida de acordo com a variação de volume provocada pela adição seqüencial das soluções de cobre, para realizar os cálculos necessários.

### **3.2 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO COM $\text{Cu}^{2+}$ DE EXTRATOS AQUOSOS DE SOLOS INCUBADOS COM RESÍDUOS VEGETAIS**

#### **3.2.1 Resíduos Vegetais**

Foram avaliados, em uma primeira fase, resíduos vegetais de culturas comerciais [soja (*Glycine max*), milho (*Zea mays*) e centeio (*Secale cereale*)] e de plantas de cobertura e adubação verde [aveia preta (*Avena strigosa*), nabo forrageiro (*Raphanus sativus*), tremoço azul (*Lupinus angustifolium*), crotalária (*Crotalaria juncea*), mucuna cinza (*Stizolobim cinereum*) e guandu (*Cajanus cajan*)].

As amostras foram coletadas nos campos experimentais da Embrapa Soja, Londrina-PR, secas a 65°C, durante 48 h, moídas e passadas em peneira de 1 mm e armazenadas. Os resíduos de aveia, nabo, tremoço, crotalária, mucuna cinza e guandu, foram coletados no estágio de pleno florescimento, enquanto os resíduos de soja, milho e centeio, foram coletados após a colheita dos grãos. A composição química total de metais dos resíduos vegetais foi determinada por espectrofotometria de emissão atômica por plasma de argônio induzido (ICP-AES marca Perkin Elmer modelo Optima 3300 DV), após combustão via seca, e pode ser observada na tabela 2.

Os extratos aquosos foram obtidos após pesagem de 1g do resíduo vegetal, adição de 25 mL de água deionizada, agitação por 1 hora a 175 rpm, centrifugação por 20 minutos a 5000 rpm e filtragem em membrana de nitrocelulose (0,5 µm) à vácuo. Nos extratos foram determinadas as concentrações de metais em solução por ICP-AES e a quantidade de COS por colorimetria, segundo BARTLETT & ROSS (1988) (Tabela 2).

Para a avaliação da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  com extratos aquosos de resíduos vegetais foi utilizada uma alíquota de 10 mL do extrato vegetal, adicionada a 4 mL de tampão acetato de amônio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , com pH 5, mais 2 mL de nitrato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para manutenção da força iônica e 2 mL da solução de cobre. O volume foi completado para 20 mL com água deionizada. As leituras foram realizadas em triplicata, utilizando os mesmos procedimentos de agitação e adição seqüencial de soluções de cobre descritos em 3.1.

### **3.2.2 Solos**

Para experimentos de incubação em laboratório foram utilizadas amostras de solo coletadas em duas localidades na região norte do Paraná: Londrina (latitude  $23^{\circ}22'S$  e longitude  $51^{\circ}10'W$ ), pertencente à classe Latossolo Vermelho distroférico, eutrófico (LVdfe), e Mauá da Serra (latitude  $23^{\circ}54'S$  e longitude  $51^{\circ}13'W$ ), pertencente à classe Latossolo Vermelho distrófico (LVd) segundo Embrapa (1999). Para o presente estudo a identificação dos solos foi estabelecida para Londrina (LV-LD) e Mauá da Serra (LV-MA).

As amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-10 e 40-50 cm de profundidade em áreas manejadas no sistema de plantio direto por 16 e 10 anos, para Londrina e Mauá da Serra, respectivamente. As amostras foram secas a  $30^{\circ}\text{C}$  durante 48 h e passadas por peneiras de diâmetro 2 mm. Os solos foram selecionados em função de suas características químicas e texturais contrastantes conforme se observa na tabela 5 (Embrapa, 1997). As coletas de amostras na camada superficial (0-10 cm) e subsuperficial (40-50 cm) tiveram como objetivo estabelecer as variações de carbono e nutrientes no mesmo tipo de solo.

### **3.2.3 Incubação dos Solos com os Resíduos Vegetais**

Para o estudo de incubação, foram transferidos para tubos de centrífuga 25 g de solo e quantidades de resíduos equivalentes a 4% com base em

massa ( $40 \text{ g Kg}^{-1}$  de solo ou toneladas  $\text{ha}^{-1}$ , considerando uma camada de solo de 10 cm). Foram escolhidos para incubação os resíduos de milho, aveia, soja, nabo e tremoço, considerando os resultados de capacidade de complexação obtidos com vários resíduos vegetais. As amostras foram incubadas por 0, 7, 14 e 28 dias ( $t_0$ ,  $t_7$ ,  $t_{14}$  e  $t_{28}$ , respectivamente). A umidade foi mantida a 75% do volume de poros, através de adição de água em quantidade determinada pela massa do solo (FORSYTHE, 1975). As amostras foram incubadas com cinco repetições.

Após cada período de incubação os extratos foram obtidos na relação de 1:1 (solo: água), com agitação de 1 hora a 175 rpm, centrifugação a 5000 rpm por cinco minutos e filtragem em papel qualitativo. Nos extratos avaliou-se a capacidade de complexação com íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Foram utilizadas alíquotas de 10 mL dos extratos, às quais foram adicionadas as mesmas quantidades de tampão acetato de amônio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5; cloreto de potássio 0,1 M; nitrato de cobre e água deionizada utilizadas na avaliação dos extratos aquosos dos resíduos vegetais, segundo os procedimentos já descritos na seção 3.1. Foram determinadas também a concentração de metais em solução, por ICP-EAS e a quantidade de COS por colorimetria.

### **3.3 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO EM DIFERENTES SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO**

Neste estudo foram avaliadas amostras de solo coletadas em experimento de manejo do solo conduzido desde 1989 (16 anos), na fazenda experimental da Embrapa Soja em Londrina. Foram avaliados os sistemas de plantio direto e convencional, com a rotação tremoço-milho-aveia-soja-trigo-soja-trigo-soja. As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-10 cm, secas a  $30^\circ\text{C}$  durante 48 h e passadas por peneiras de diâmetro 2 mm. Foram analisadas as características químicas e físicas dos solos (Tabela).

A obtenção de extrato das amostras de solo seguiu o seguinte procedimento:

1. Pesou-se 25 g de solo para cada 25 mL de água deionizada;
2. Manteve-se sob agitação por 1 hora a 175 rpm;

3. Levou-se a banho-maria por 1 hora nas temperaturas de 50, 60 e 70°C;

4. Realizou-se a centrifugação a 5000 rpm por cinco minutos e em seguida o sobrenadante foi filtrado (0,5µm) para a realização das análises de pH, COS e atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

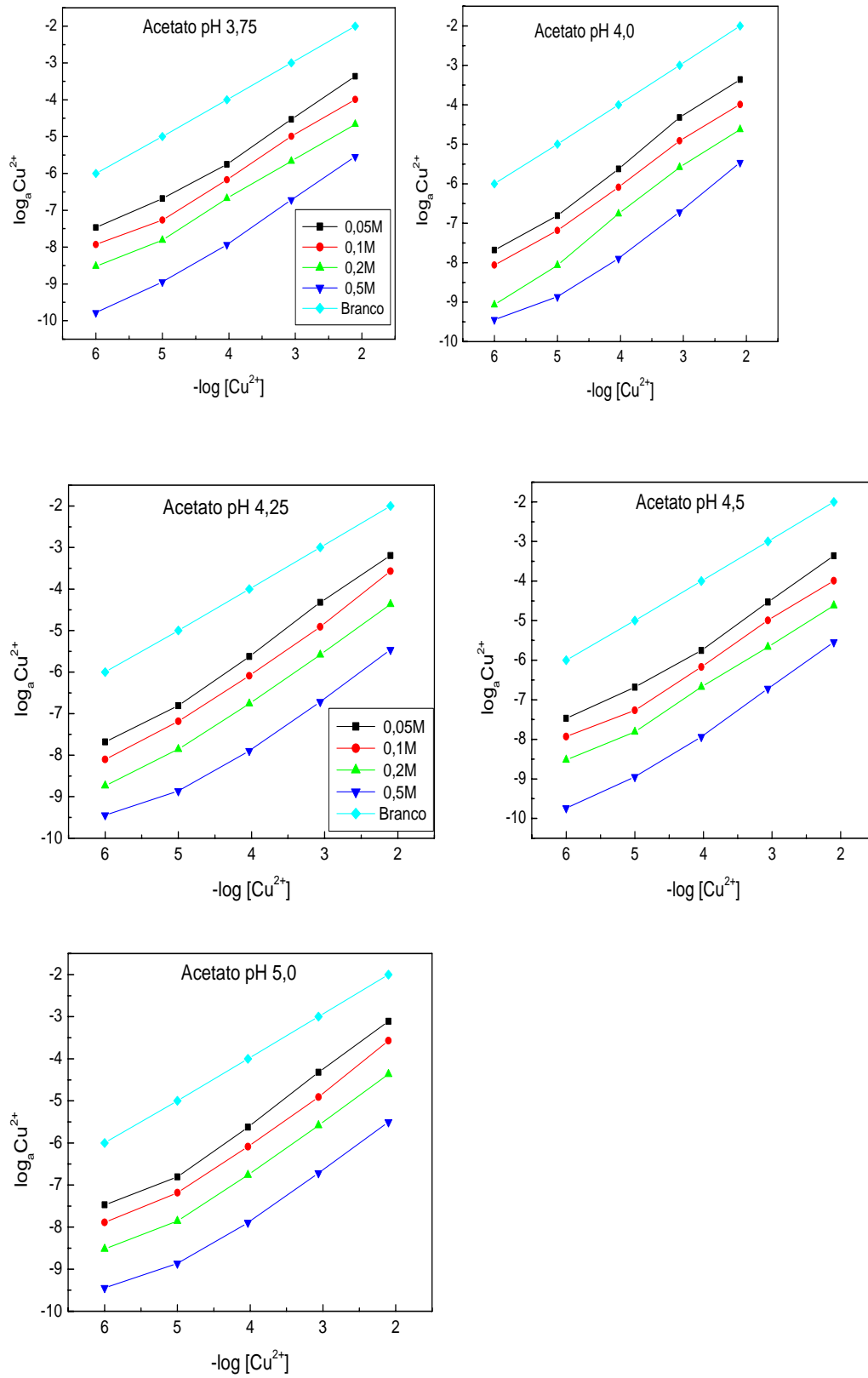
Os procedimentos 1, 2 e 4 também ocorreram com amostras mantidas sob temperatura ambiente.

A capacidade de complexação dos extratos aquosos de solo foi estimada utilizando-se o ESI-Cu. Foram utilizadas alíquotas de 10 mL dos extratos, as quais foram adicionadas às mesmas quantidades de tampão acetato de amônio  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pH 5; cloreto de potássio 0,1 M; nitrato de cobre e água deionizada, segundo os procedimentos já descritos em 3.1.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS

Os efeitos da variação da concentração do tampão acetato e do pH das soluções na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , são apresentados na figura 4. Pode ser verificado que não ocorreram diferenças na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  ao variar o pH da solução, provavelmente devido ao tamponamento das soluções. Em relação ao tampão acetato, observa-se que a atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  diminuiu proporcionalmente com o aumento da concentração, sendo a maior influência nessa diminuição da concentração de 0,5, seguida de 0,2; 0,1 e 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Este comportamento pode ser atribuído ao íon acetato que estaria formando complexos com íons  $\text{Cu}^{2+}$  diminuindo assim a atividade do metal.



**Figura 4** – Influência da concentração do tampão e do pH na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ .

Apesar de não ocorrer interferência na atividade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  em função do pH, foi selecionado para este estudo o pH 5,0 por ser o valor mais próximo daqueles observados para o pH da solução do solo que se situa entre 4,2 e 6,0. No caso do tampão acetato a concentração de 0,1M demonstrou ser mais eficiente na manutenção do pH desejado em relação à concentração de 0,05 M. Valores mais altos que 5,0 para o pH não foram avaliados.

#### 4.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ COM EXTRATOS AQUOSOS DE RESÍDUOS VEGETAIS

A composição química total e solúvel dos resíduos vegetais a 4% (m/m) é apresentada na tabela 2. A concentração total de carbono nos resíduos variou de 400  $\text{g kg}^{-1}$  no centeio a 452  $\text{g kg}^{-1}$  no nabo, com a seguinte ordem decrescente dos demais resíduos entre esses extremos: crotalária, aveia, mucuna, soja, guandu, tremoço e milho. A concentração de carbono solúvel, por sua vez, apresentou uma variação maior entre os resíduos, com os maiores valores sendo observados nos resíduos de tremoço (126,9  $\text{g L}^{-1}$ ) e os menores no de soja (51,1  $\text{g L}^{-1}$ ). Nota-se que os resíduos das culturas comerciais (milho e soja) apresentaram menores concentrações de carbono solúvel em relação às culturas de cobertura e adubação verde.

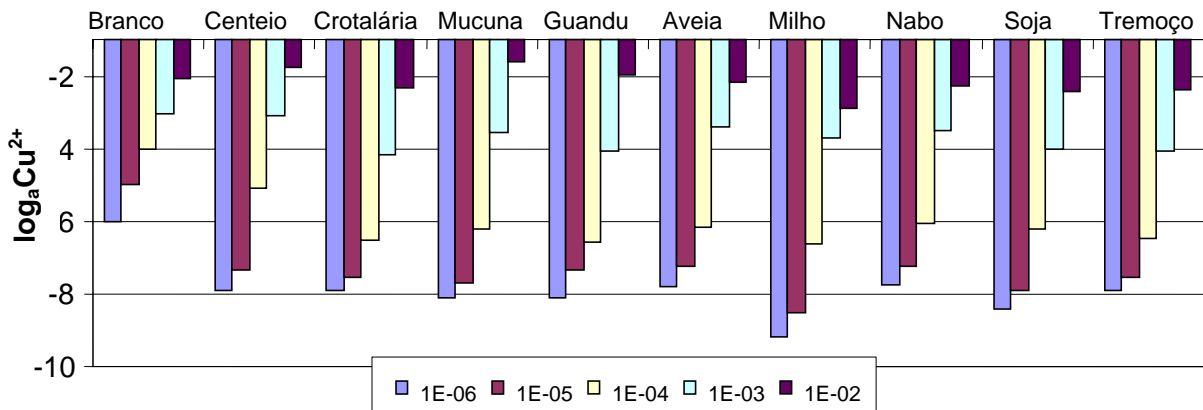
**Tabela 2** – Composição química total e solúvel dos resíduos vegetais a 4 % (m/m).

Resíduo vegetal	Total				Solúvel				Solubilidade			
	Ca	Mg	K	C	Ca	Mg	K	C	Ca	Mg	K	C
	$\text{Mmol}_e \text{ kg}^{-1}$			$\text{g kg}^{-1}$	$\text{mmol}_e \text{ L}^{-1}$			$\text{g L}^{-1}$	%			
Aveia	8,9	5,2	35,0	420	4,9	3,9	33,8	102,3	54	75	96	24
Centeio	16,9	6,3	29,1	400	2,6	1,3	13,3	90,0	15	20	46	22
Crotalária	6,4	3,2	21,8	425	0,9	3,0	21,0	79,0	14	94	96	18
Guandu	17,6	9,5	18,5	410	11,1	1,6	11,5	93,0	63	16	62	23
Milho	4,2	8,0	12,7	402	0,8	2,1	8,7	66,4	18	26	68	17
Mucuna	14,3	5,8	29,1	418	1,1	1,3	17,9	105,0	7	22	62	25
Nabo	29,5	9,5	44,4	452	14,4	6,7	38,9	112,4	49	71	88	25
Soja	12,0	13,5	20,8	412	1,8	5,8	12,8	51,1	15	43	61	12
Tremoço	10,1	6,6	27,3	406	2,3	3,2	25,1	126,9	22	48	92	31

Com relação à concentração total de cátions, observa-se que o K foi o cátion predominante nos resíduos avaliados, sendo seguido do Ca e Mg. Entre os resíduos avaliados, o nabo foi o que apresentou a maior concentração de cátions, enquanto os resíduos de soja e milho, apresentaram as menores concentrações. As concentrações de cátions solúveis seguiram a tendência observada para as concentrações totais, e com a solubilidade diminuindo na seguinte ordem: K > Mg > Ca. Os resultados observados em relação à solubilidade de cátions e carbono estão de acordo com os dados encontrados por FRANCHINI *et al.* (1999).

A variação da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adicionado nos extratos dos resíduos vegetais é apresentada na figura 5. Todos os extratos dos resíduos vegetais diminuíram a atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Este comportamento está relacionado com a quantidade de carbono orgânico solúvel nos extratos vegetais, como pode ser observado na tabela 2. O carbono orgânico solúvel é constituído principalmente de compostos de baixo peso molecular, tais como ácidos carboxílicos de cadeia alifática e aromática, aminoácidos, carboidratos e fenólicos que apresentam radicais funcionais do tipo carboxílico e/ou fenólico que os tornam capazes de formar complexos organometálicos (FRANCHINI *et al.*, 2001; 2003). Neste contexto, a diminuição da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  observada nos extratos vegetais pode ser atribuída a formação de complexos entre os compostos orgânicos solúveis dos resíduos vegetais e os íons  $\text{Cu}^{2+}$  adicionados. Deste modo, a diminuição de atividade dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser utilizada como estimativa da capacidade de complexação dos extratos vegetais.

Os extratos vegetais de milho e soja foram os que apresentaram as maiores capacidades de diminuição da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  entre os extratos avaliados. Em nível inferior de diminuição de atividade estiveram os demais extratos, com pequenas diferenças entre eles. Obteve-se uma melhor definição da diferença na capacidade de complexação de um extrato vegetal para outro quando a concentração da solução de cobre esteve na faixa de  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, com a seguinte ordem decrescente entre os extratos: milho > soja > guandu > tremoço > crotalária > mucuna > centeio > aveia > nabo (Figura 5).



**Figura 5** – Alterações na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em extratos de resíduos vegetais, após a adição de quantidades crescentes de  $\text{Cu}^{2+}$ .

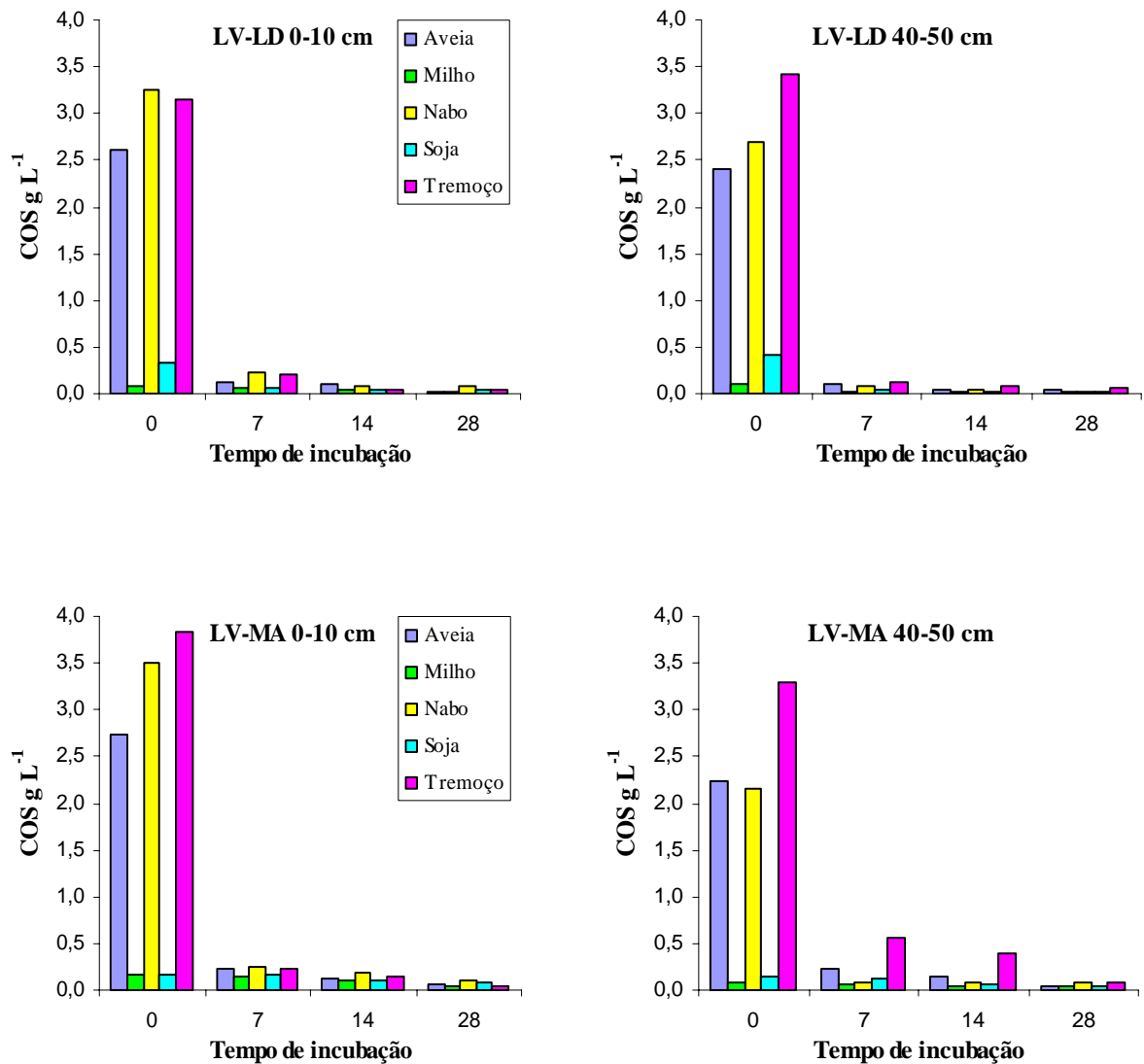
O extrato vegetal de milho, apesar de apresentar a maior capacidade de complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , continha as menores quantidades de carbono orgânico solúvel. Este comportamento é um indicativo de que a quantidade de carbono, apenas, é insuficiente para indicar a capacidade de complexação dos extratos. Como os resíduos vegetais diferem-se quanto à natureza e tipos de ligantes, provavelmente os compostos orgânicos solúveis presentes no extrato de milho, eram diferentes dos demais extratos apresentando uma capacidade de complexação relativamente maior. A capacidade de complexação do COS na solução do solo com íons  $\text{Cu}^{2+}$  pode ser estimada através de procedimentos de incubação em diferentes períodos do extrato do resíduo vegetal com o solo, e de cálculos relacionando cobre livre com cobre adicionado (HOU et al., 2005).

#### 4.3 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ NA SOLUÇÃO DE SOLOS INCUBADOS COM RESÍDUOS VEGETAIS

Com base na capacidade de complexação dos extratos de resíduos vegetais, na diversidade de espécies e tipo de uso das culturas, foram selecionados para este estudo os seguintes resíduos: milho, soja, tremoço, aveia e nabo. Sendo duas gramíneas, a aveia e milho; duas leguminosas, soja e tremoço e uma brassica, o nabo. Quanto ao tipo de exploração, foram selecionados dois resíduos de culturas

comerciais de verão (soja e milho) e três de plantas de cobertura e adubação verde de inverno (aveia, tremoço e nabo).

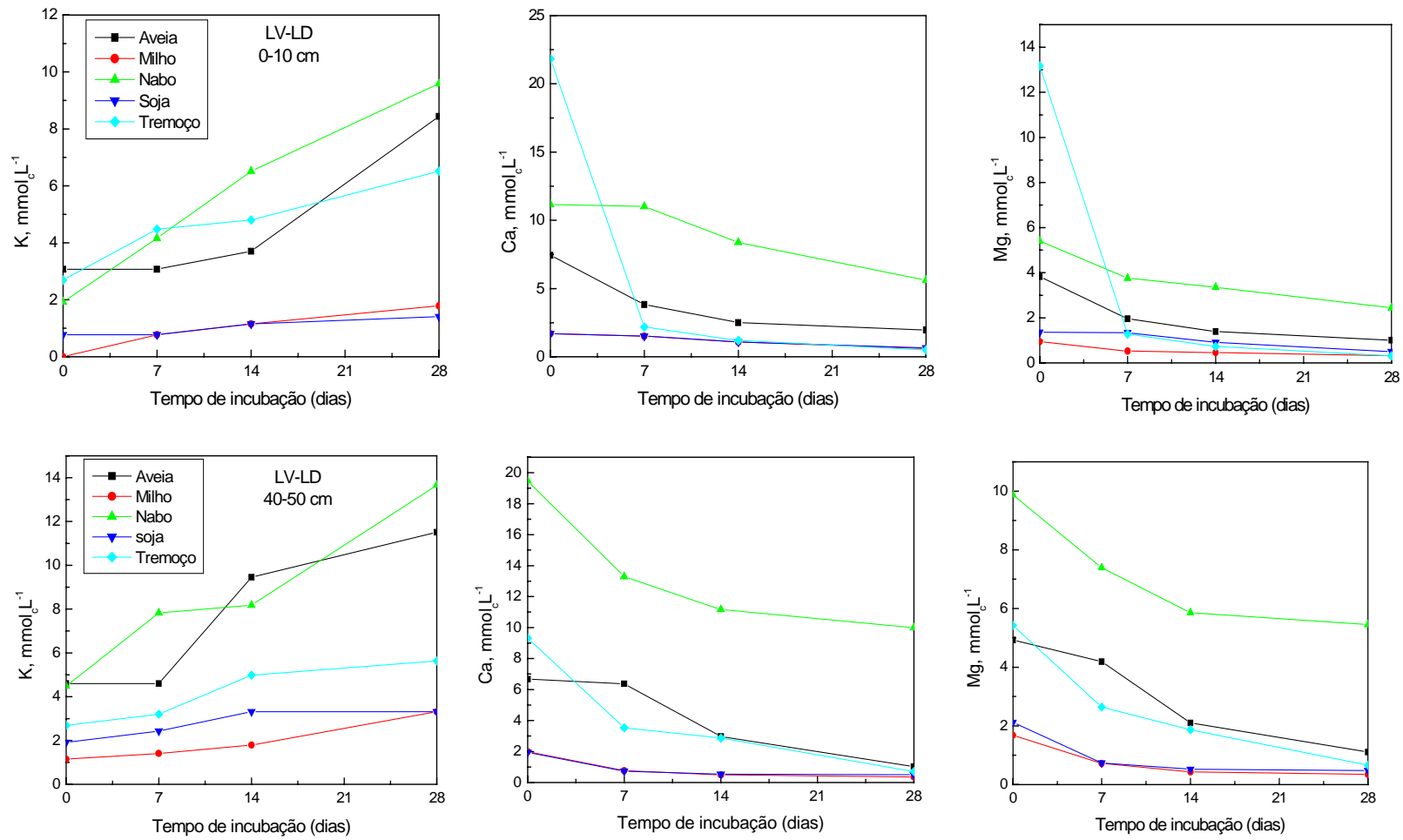
Antes da apresentação dos resultados, deve-se considerar que nos solos do Paraná os teores de Cu extraído por Melich 1 (HCl 0,05 M + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05M), variam de  $1,57 \times 10^{-5}$  a  $1,10 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup> (BORKERT *et al.*, 2006). Nos solos estudados os teores de Cu-Melich 1 estiveram em torno de  $2,7 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup> para o solo de Londrina (LV-LD) e  $3,0 \times 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup> para o solo de Mauá (LV-MA). Mas em solução aquosa, após extração das soluções dos solos incubados com os resíduos, o teor médio de Cu solúvel nas amostras foi  $1,69 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Considerando as concentrações de carbono solúvel elevada nas soluções (Figura 6), provavelmente o cobre presente não estava na forma livre, não influenciando, portanto a avaliação da atividade do Cu<sup>2+</sup> adicionado aos extratos, no experimento. O estudo da capacidade de complexação foi conduzido com adições de Cu<sup>2+</sup> na faixa de  $1,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.



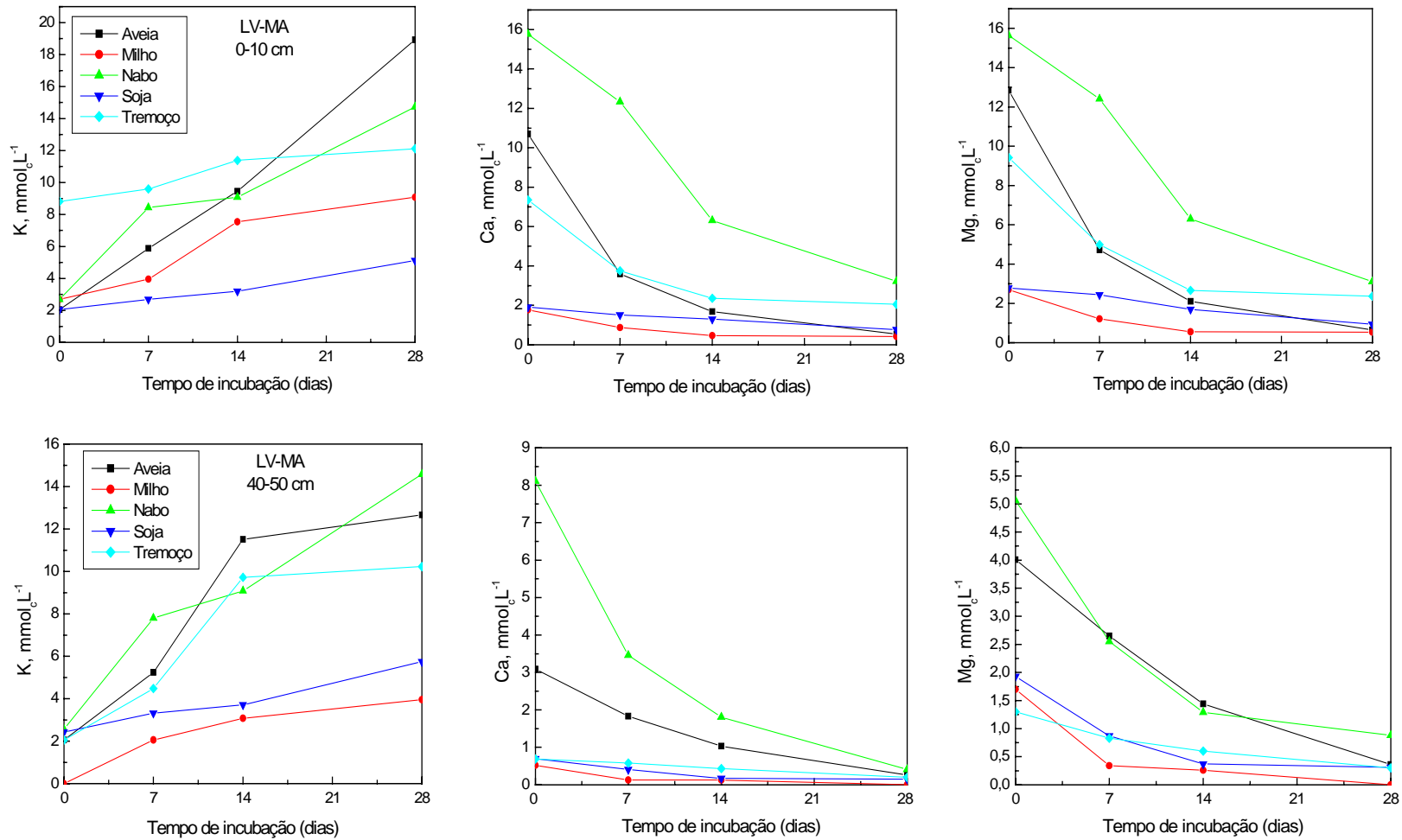
**Figura 6** – Efeito do tempo de incubação dos resíduos vegetais na concentração do COS com os solos LV-LD e LV-MA, em camadas diferentes 0-10 e 40-50 cm, respectivamente.

A variação das concentrações dos metais K, Ca e Mg nas soluções dos solos durante a incubação com resíduos vegetais é apresentada nas figuras 7 e 8. Independente do tipo e camada dos solos considerados, os cátions divalentes predominaram na solução em relação ao K, na avaliação inicial ( $t_0$ ). Nas avaliações posteriores (7, 14 e 28 dias), a proporção entre os cátions divalentes e K foi sendo alterada, com a diminuição progressiva das concentrações de Ca e Mg e aumento das de K.

Este comportamento dos cátions na solução dos solos foi mais evidenciado para os resíduos de plantas de cobertura e adubação verde, e menos acentuado para os resíduos de milho e soja, em concordância com as concentrações solúveis de cátions e carbono (Tabela 2). Em alguns casos, como para os resíduos de trevo e aveia, ficou evidenciado que houve extração de Ca e Mg do complexo de troca, já que os teores em solução superaram aqueles observados nos extratos dos resíduos (Tabela 2). O predomínio de Ca e Mg em solução na avaliação inicial e a diminuição de suas concentrações com o tempo de incubação esteve relacionado com a variação na concentração de COS (Figura 6), evidenciando a ocorrência de reações de complexação entre os compostos orgânicos solúveis e os cátions divalentes. Com a decomposição do COS durante a incubação, o K passou a ser o cátion predominante na solução, uma vez que o complexo de troca, na ausência de ligantes orgânicos, apresenta maior afinidade por Ca e Mg (LOYOLA & PAVAN, 1989). Estes resultados são comuns em estudos envolvendo a incubação de solos ácidos com resíduos vegetais (BESSHO & BELL, 1992; FRANCHINI *et al.*, 1999; ZIGLIO *et al.*, 1999).



**Figura 7** – Avaliação das concentrações solúveis de K, Ca e Mg durante a incubação dos resíduos vegetais com o solo LV-LD (0-10 e 40-50 cm).



**Figura 8** – Avaliação das concentrações solúveis de K, Ca e Mg durante a incubação dos resíduos vegetais com o solo LV-MA (0-10 e 40-50 cm)

A atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução do solo sem adição de resíduo vegetal foi avaliada. Nesta condição, a solução do solo LV-LD apresentou atividade de  $\text{Cu}^{2+}$  na faixa de -6,04 a -5,96; -5,04 a -4,35; e -4,04 a -3,66; para as camadas de 0-10 e 40-50 cm e para as adições de  $\text{Cu}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-6}$ ;  $1,0 \times 10^{-5}$  e  $1,0 \times 10^{-4}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente. No caso do solo LV-MA os valores variaram de -6,22 a -5,62; -4,58 a -4,85; e -3,73 a -4,00; para as mesmas camadas de solos e adições da solução de cobre citadas anteriormente, respectivamente. Estes resultados indicam que apenas no solo LV-LD na camada de 0-10 cm, em todas adições e no solo LV-MA na camada de 0-10 cm, na adição de  $1,0 \times 10^{-6}$  houve pequenas diminuições da atividade do  $\text{Cu}^{2+}$  adicionado, evidenciando a baixa capacidade natural destes solos para complexação com íons  $\text{Cu}^{2+}$ . Por outro lado, a atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução dos solos (Tabelas 3 e 4 para LV-LD e LV-MA, respectivamente), diminuiu com maior intensidade quando estes foram incubados com os resíduos vegetais, quando comparados os resultados de atividade de  $\text{Cu}^{2+}$  sem adição de resíduo. De forma geral, a capacidade de complexação diminuiu com o passar do tempo, devido à degradação da matéria orgânica.

**Tabela 3** – Atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução do solo LV-LD, em duas camadas de solo (0-10 e 40-50 cm), após períodos crescentes de incubação (0, 7, 14 e 28 dias) com resíduos vegetais e adição de quantidades crescentes de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Resíduos	[Cu] <sub>ad</sub>	LV-LD (0-10 cm)				LV-LD (40-50 cm)			
		t <sub>0</sub>	t <sub>7</sub>	t <sub>14</sub>	t <sub>28</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>7</sub>	t <sub>14</sub>	t <sub>28</sub>
		aCu <sup>2+</sup>				aCu <sup>2+</sup>			
Aveia	1E-06	-7,78	-6,46	-6,35	-6,24	-6,90	-6,68	-6,28	-6,57
	1E-05	-6,89	-5,86	-5,68	-5,27	-6,23	-5,93	-5,68	-5,42
	1E-04	-5,21	-4,8	-4,73	-4,29	-5,21	-4,95	-4,80	-4,32
Milho	1E-06	-6,75	-6,42	-6,31	-6,17	-6,50	-6,46	-6,35	-6,06
	1E-05	-6,08	-5,82	-5,64	-5,12	-5,97	-5,79	-5,71	-5,42
	1E-04	-4,99	-4,73	-4,62	-4,21	-5,17	-4,80	-4,69	-4,32
Nabo	1E-06	-6,97	-6,83	-6,50	-6,20	-7,08	-6,97	-6,72	-6,68
	1E-05	-6,52	-6,01	-5,82	-5,31	-6,41	-5,93	-5,75	-5,68
	1E-04	-5,24	-4,95	-4,84	-4,29	-5,32	-4,87	-4,76	-4,54
Soja	1E-06	-6,79	-6,72	-6,31	-6,09	-6,68	-6,61	-6,28	-6,09
	1E-05	-6,34	-5,68	-5,60	-5,12	-5,71	-5,68	-5,60	-5,46
	1E-04	-5,06	-4,69	-4,65	-4,25	-4,95	-4,84	-4,73	-4,32
Tremoço	1E-06	-7,38	-6,86	-6,64	-6,20	-7,67	-7,38	-7,19	-6,64
	1E-05	-6,74	-5,93	-5,60	-5,16	-7,04	-6,19	-5,75	-5,60
	1E-04	-5,65	-4,76	-4,69	-4,25	-5,21	-4,91	-4,76	-4,40

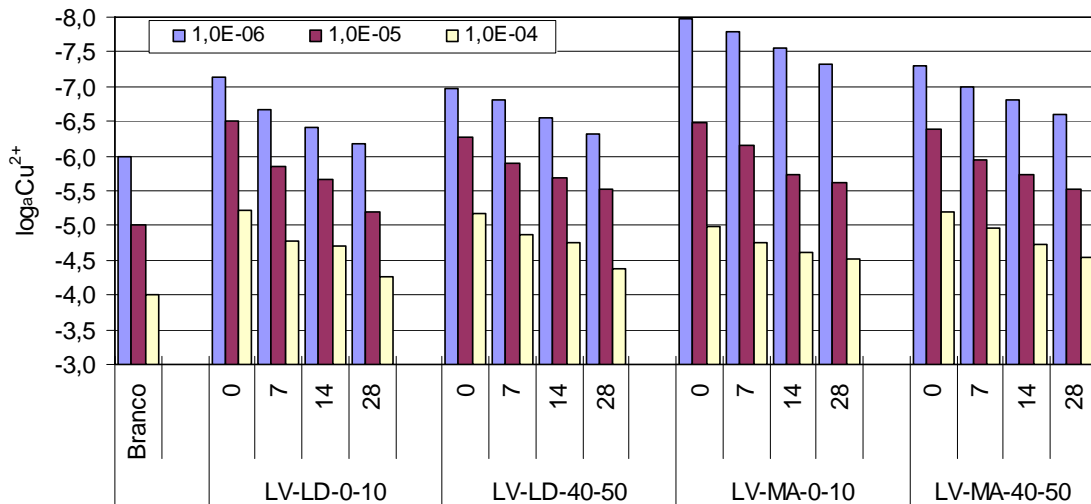
**Tabela 4**– Atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução do solo LV-MA, em duas camadas de solo (0-10 e 40-50 cm), após períodos crescentes de incubação (0, 7, 14 e 28 dias) com resíduos vegetais e adição de quantidades crescentes de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Resíduos	[Cu] <sub>ad</sub>	LV-MA (0-10 cm)				LV-MA (40-50 cm)			
		t <sub>0</sub>	t <sub>7</sub>	t <sub>14</sub>	t <sub>28</sub>	t <sub>0</sub>	t <sub>7</sub>	t <sub>14</sub>	t <sub>28</sub>
		aCu <sup>2+</sup>				aCu <sup>2+</sup>			
Aveia	1E-06	-7,89	-7,75	-7,64	-6,79	-7,78	-6,79	-6,64	-6,57
	1E-05	-6,15	-6,12	-5,75	-5,42	-6,70	-5,57	-5,27	-5,27
	1E-04	-4,73	-4,62	-4,58	-4,43	-4,95	-4,58	-4,40	-4,29
Milho	1E-06	-8,15	-8,04	-7,34	-7,23	-6,68	-6,50	-6,39	-6,35
	1E-05	-6,23	-5,75	-5,71	-5,68	-5,68	-5,27	-5,27	-5,09
	1E-04	-4,84	-4,69	-4,54	-4,51	-4,95	-4,65	-4,54	-4,29
Nabo	1E-06	-7,86	-7,71	-7,56	-7,56	-7,05	-6,90	-6,83	-6,75
	1E-05	-6,82	-6,34	-5,60	-5,38	-6,23	-5,90	-5,82	-5,79
	1E-04	-4,95	-4,87	-4,58	-4,51	-5,06	-4,95	-4,80	-4,80
Soja	1E-06	-7,86	-7,78	-7,71	-7,56	-7,30	-7,19	-6,97	-6,53
	1E-05	-6,63	-6,15	-5,57	-5,57	-6,63	-6,48	-5,90	-5,86
	1E-04	-5,32	-4,76	-4,62	-4,51	-5,79	-5,57	-5,06	-4,76
Tremoço	1E-06	-8,08	-7,67	-7,56	-7,49	-7,71	-7,60	-7,27	-6,75
	1E-05	-6,59	-6,45	-6,08	-6,04	-6,74	-6,52	-6,41	-5,60
	1E-04	-5,10	-4,76	-4,73	-4,69	-5,28	-5,06	-4,87	-4,58

Também pode ser observado que a atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução dos solos incubados com resíduos vegetais, no período de 28 dias, variou de acordo com a profundidade. O comportamento da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , em função do tipo e da camada dos solos avaliados, pode ser melhor observado na figura 9. No solo LV-MA a atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi menor para a camada de 0-10 cm em relação a de 40-50 cm, enquanto no solo LV-LD, ocorreu o inverso, porém com menor amplitude nas diferenças entre camadas. Entre os solos, tanto para a camada superficial quanto para a subsuperficial foi observada uma maior influência na diminuição da atividade no solo LV-MA em relação ao LV-LD.

Este comportamento da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  esteve relacionado com algumas características dos solos, notadamente o teor de carbono orgânico total (COT), a capacidade de troca de cátions (CTC) e a textura (Tabela 5) e seus reflexos sobre a concentração de COS. As concentrações COT foram maiores para

o solo LV-MA (33,7 g kg<sup>-1</sup> e 18,1 g kg<sup>-1</sup>; 0-10 e 40-50 cm, respectivamente) em relação ao LV-LD (23,2 g kg<sup>-1</sup> e 11,2 g kg<sup>-1</sup>; 0-10 e 40-50 cm, respectivamente).



**Figura 9** – Atividade de íons Cu<sup>2+</sup> na solução dos solos LV-LD e LV-MA, em duas camadas (0-10 e 40-50 cm), após períodos de incubação (0, 7, 14 e 28 dias) com resíduos vegetais e adição de quantidades crescentes de Cu<sup>2+</sup>. Médias dos valores da aCu<sup>2+</sup> com os resíduos.

No caso da textura dos solos, observa-se que ambos apresentaram valores elevados para o teor de argila, sendo maiores para o solo LV-LD do que para o LV-MA. De acordo com a classificação da textura (PRADO, 1996), um solo é considerado de textura muito argilosa quando o teor de argila é superior a 600 g kg<sup>-1</sup> e de textura argilosa quando o teor de argila está entre 350 e 600 g kg<sup>-1</sup>. O solo LV-LD é de textura muito argilosa, com teor de argila de 809 e 829 g kg<sup>-1</sup> nas camadas de 0-10 e 40-50 cm, respectivamente, e o LV-MA, no qual o teor de argila situou-se entre 511 e 608 g kg<sup>-1</sup> (0-10 e 40-50 cm, respectivamente), é classificado como solo de textura argilosa.

Por outro lado, a CTC foi mais elevada para o LV-LD, 118,9 e 78,6 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para as camadas de 0-10 e 40-50 cm, respectivamente, quando comparado ao LV-MA, 114,0 e 65,4 mmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para as camadas de 0-10 e 40-50 cm, respectivamente (Tabela 5), indicando maior contribuição da argila para a CTC em LV-LD.

**Tabela 5** – Características químicas e físicas dos solos.

Solo	Camada	P	C	pH	Al	H+Al	K	Ca	Mg	SB	CTC	V	Argila	Silte	Areia
		cm	mg kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	CaCl <sub>2</sub>	mmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>						%	g kg <sup>-1</sup>		
LV-LD (PC)	0-10	19,2	20,0	5,3	0,0	38,8	6,3	43,1	16,4	65,8	104,6	62,7	815	140	45
	40-50	38,5	23,2	5,4	0,1	40,8	8,9	48,2	21,1	78,1	118,9	65,0	809	144	47
LV-LD (PD)	0-10	7,1	11,2	5,1	0,2	37,9	1,1	30,5	9,2	40,8	78,6	51,7	829	124	47
	40-50	12,8	33,7	5,7	0,0	34,9	4,5	43,7	30,9	79,1	114,0	69,4	511	118	371
LV-MA (PD)	0-10	0,7	18,1	4,2	4,4	54,4	1,0	5,0	4,9	11,0	65,4	16,8	608	890	304
	40-50														

Com relação à concentração de COS, pode ser observada uma variação durante o período de incubação dos solos com os resíduos vegetais (Figura 6), diminuindo com o decorrer do tempo, o que era esperado devido ao processo de decomposição microbiana. As concentrações de COS, particularmente no  $t_0$ , foram relacionadas com as de COS nos diferentes resíduos vegetais avaliados (tabela 2), apresentando a seguinte ordem decrescente: tremoço > nabo > aveia > milho > soja. Os teores de COS nos resíduos, no  $t_0$ , considerando a aplicação de 40 gramas de resíduo por kg de solo (4%) foram de 5,08; 4,50; 4,09; 2,66 e 2,04 g L<sup>-1</sup>, para tremoço, nabo, aveia, milho e soja, respectivamente. As concentrações de COS no  $t_0$  diminuíram em relação à concentração de COS dos resíduos vegetais sem incubação. Esta diminuição, provavelmente está relacionada ao processo de adsorção de ânions orgânicos por colóides do solo, principalmente óxidos de Fe e Al.

Assim considerada, a adsorção de COS no  $t_0$ , calculada através da diferença entre  $COS_{\text{resíduo}}$  e  $COS_{\text{incubação}}$ , variou entre os resíduos, tipos e camadas dos solos avaliados. No caso do solo LV-LD, foram observadas taxas de adsorção de 38, 28, 36, 97 e 83%, na camada de 0-10 cm e de 33, 40, 41, 96 e 80%, na camada de 40-50 cm, para tremoço, nabo, aveia, milho e soja, respectivamente. Da mesma forma para o solo LV-MA, foram observadas as seguintes taxas: 25, 22, 33, 94, 92%, na camada de 0-10 cm e de 35, 52, 45, 97 e 93%, na camada de 40-50 cm, para tremoço, nabo, aveia, milho e soja, respectivamente.

Quando comparadas as camadas no mesmo tipo de solo, observa-se que a adsorção de COS foi maior na camada subsuperficial do que na superficial.

Entre os tipos de solos, a adsorção na camada superficial foi maior para o solo LV-LD em relação ao LV-MA, enquanto na camada subsuperficial foi observado o comportamento inverso. Em parte, este comportamento do COS esteve relacionado com as concentrações de COT, CTC e argila nos diferentes tipos e camadas dos solos, uma vez que a adsorção diminuiu com o aumento da concentração de COT, indicando menor disponibilidade de sítios de adsorção, enquanto aumentou com o teor de argila. A CTC apresentou o mesmo comportamento observado para o COT, indicando que o aumento de cargas negativas contribuiu para a diminuição nos processos de adsorção de COS, quando consideradas as camadas dentro do mesmo solo.

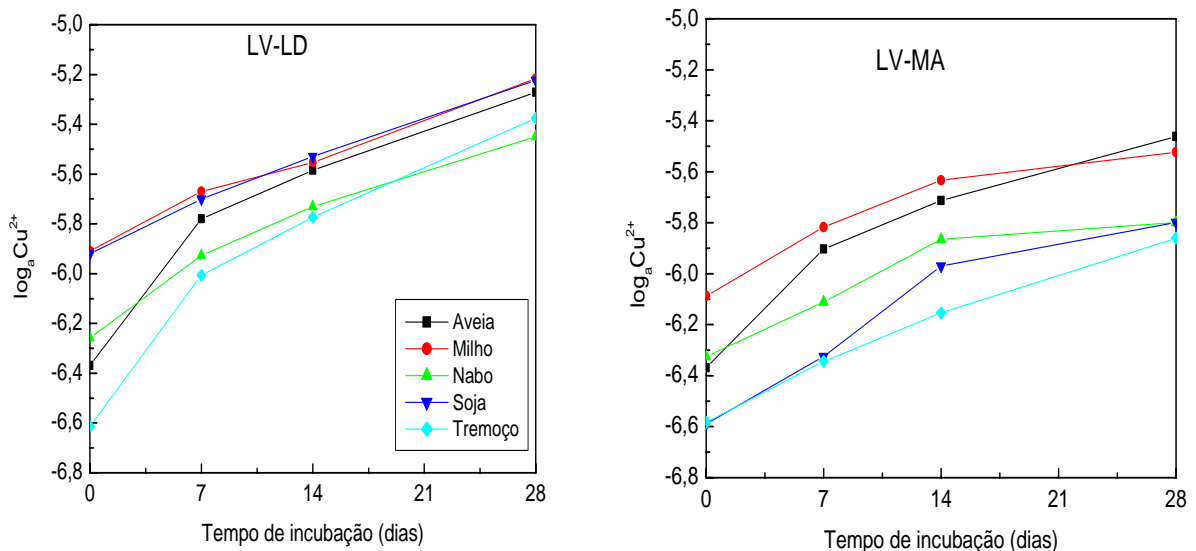
De forma geral, a concentração de COS nos diferentes períodos de incubação foi diretamente relacionada com as alterações nas atividades de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , evidenciando sua importância nas reações de formação de complexos com metais. É interessante ressaltar que a adsorção de COS reduz as reações de complexação na solução do solo, porém representa um processo importante de proteção do material orgânico solúvel, proporcionando maior estabilidade à matéria orgânica, resultando em aumento do teor no solo em longo prazo. Além disso, essa proteção física da matéria orgânica permite a liberação lenta dos nutrientes para a solução do solo, contribuindo para a manutenção de níveis constantes de nutrientes na solução (McCLAIN *et al.*, 1997).

Em relação aos resíduos vegetais, observa-se que independente do tipo e da camada de solo, a incubação com resíduos de plantas de cobertura e adubação verde (tremoço, nabo e aveia) proporcionou maiores diminuições na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  do que a incubação com resíduos de culturas comerciais (milho e soja) (Tabelas 3 e 4). Estes resultados estiveram relacionados com a composição química total e solúvel dos resíduos vegetais. Deste modo, quanto maior a concentração de cátions (K, Ca e Mg) e COS nos resíduos vegetais, maior a capacidade de complexação.

As alterações na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , durante o período de incubação, em função do tipo de resíduo, podem ser melhores visualizadas na figura 10, onde são apresentadas as médias das atividades de  $\text{Cu}^{2+}$  com os resíduos vegetais, considerando as médias das camadas de solos, e do cobre adicionado ( $\text{Cu}_{\text{adicionado}}$ ). Os resultados permitem observar a seguinte ordem decrescente de eficiência dos resíduos na diminuição da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$ , para o solo LV-LD

no  $t_0$ : tremoço > aveia > nabo > soja > milho. Para o solo LV-MA pode ser verificada a seguinte ordem decrescente: tremoço > soja > aveia > nabo > milho.

A partir de 7 dias e até 28 dias de incubação, para o solo LV-LD, as posições relativas foram alteradas para os resíduos de aveia e soja, sendo observada então a seguinte ordem: tremoço > nabo > soja > aveia > milho. Para o solo LV-MA pode ser observada a seguinte ordem: tremoço > soja > nabo > aveia > milho. Este comportamento indica que o resíduo de aveia apresenta grande potencial para formação de complexos com metais, porém, com a decomposição durante a incubação, essa capacidade é diminuída em intensidade maior do que a observada para nabo e tremoço no LV-LD e para nabo, soja e tremoço no LV-MA.

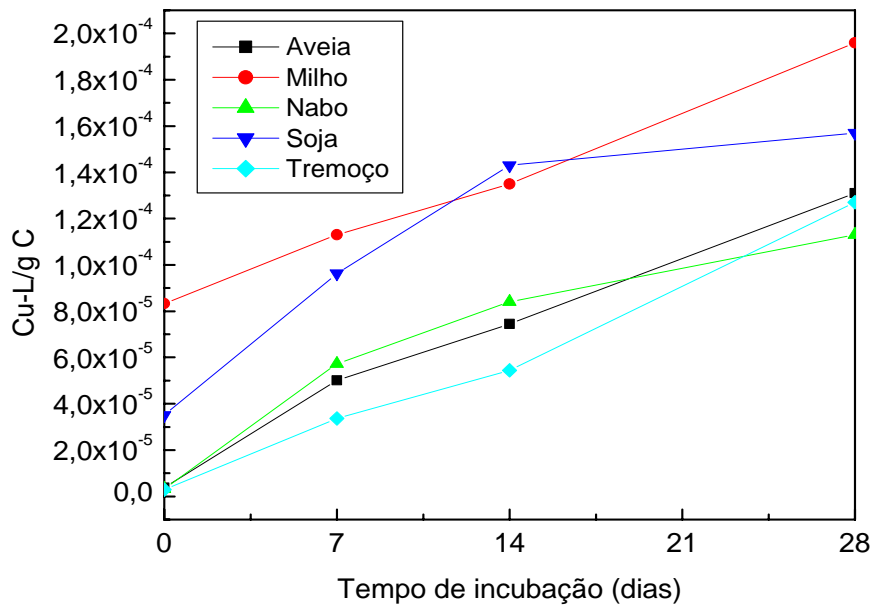


**Figura 10** – Atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução do solo após incubação com resíduos vegetais. Médias dos valores da  $a\text{Cu}^{2+}$  com o LV-LD e LD-MA, respectivamente, em profundidades diferentes.  $\text{Cu}_{\text{adicionado}} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Na tentativa de estimar a capacidade de complexação do COS na solução dos solos com  $\text{Cu}^{2+}$ , nos diferentes períodos de incubação, seguindo os procedimentos propostos por HOU et al. (2005), foram estabelecidas as concentrações médias de COS considerando as médias da variação na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  dos tipos e camadas de solos diferentes. A seguir, subtraiu-se os valores da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  dos valores de Cu adicionado para estimativa dos valores

de Cu em complexos orgânicos (Cu-L). O COS apresentou valores de Cu-L de 97, 96, 95, 94 e 90% do Cu adicionado, no  $t_0$  e de 76, 57, 76, 69, 57% do Cu adicionado, após 28 dias, para tremoço, aveia, nabo, soja e milho, respectivamente.

A partir dos dados de Cu-L em  $\text{mol L}^{-1}$  e de COS em  $\text{g L}^{-1}$  foi possível estimar a capacidade de complexação do COS em mol de  $\text{Cu}^{2+}/\text{g C}$  para os diferentes resíduos e tempos de incubação, conforme apresentado na figura 11. Os resultados mostram que independente do resíduo, o COS tem sua capacidade de complexação com o Cu aumentada com a decomposição. Em relação aos resíduos observa-se que o COS dos resíduos de milho e soja apresentaram capacidade relativa de complexação maior do que o COS de resíduos de plantas de cobertura e adubação verde. No entanto, é importante ressaltar que os efeitos quantitativos do COS predominaram sobre os efeitos qualitativos, nas condições experimentais avaliadas.



**Figura 11** – Estimativa da capacidade de complexação de Cu (Mol de  $\text{Cu}^{2+}/\text{g COS}$ ) em resíduos vegetais durante o período de incubação. Médias da a  $\text{Cu}^{2+}$  dos resíduos considerando tipos e camadas de solo.  $\text{Cu}_{\text{adicionado}} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.4 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE COMPLEXAÇÃO DA SOLUÇÃO DO SOLO COM ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ EM SISTEMAS DE MANEJO DO SOLO EM LONDRINA

Para avaliar o efeito do manejo na capacidade de complexação da solução do solo, foram coletadas amostras da camada de 0-10 cm em sistemas de plantio direto (PD) e plantio convencional (PC) conduzidos há 16 anos no município de Londrina. A análise química dos solos reflete claramente os efeitos dos sistemas de manejo sobre os teores de carbono orgânico, pH, nutrientes e CTC. Deste modo, são observados maiores teores de carbono e nutrientes (K, Ca, Mg e P) e maior CTC no sistema de plantio direto em relação ao sistema de plantio convencional. Esse tipo de resultado é comumente relatado quando são comparados os dois sistemas e tem sido atribuído ao não revolvimento do solo no plantio direto (BAYER *et al.*, 2000; SÁ *et al.*, 2001; CIOTA *et al.*, 2002; SISTI *et al.*, 2004; TESTA *et al.*, 1992; FRANCHINI *et al.* 2006).

O mínimo contato dos resíduos vegetais com o solo, devido ao não revolvimento do solo, reduz a taxa de decomposição dos resíduos e da própria matéria orgânica do solo, promovendo o aumento do carbono orgânico em longo prazo, o que conseqüentemente, aumenta a CTC e os teores de cátions básicos e fósforo, resultando em um ambiente químico mais favorável ao estabelecimento e desenvolvimento das culturas. Também tem sido observada a melhoria das condições químicas na camada subsuperficial decorrente do aumento da matéria orgânica na superfície do solo. As principais alterações observadas são o aumento no pH e nas concentrações de cátions básicos e a diminuição da acidez trocável ( $\text{Al}^{3+}$ ) e potencial (H+Al) (CAIRES *et al.*, 2005).

O maior acúmulo de carbono no PD, também aumenta o COS na solução do solo, resultando em maior complexação de metais, como Al, Ca e Mg, alterando sua mobilidade no perfil do solo. Ainda no caso do Al, a complexação diminui sua atividade em solução, reduzindo seu efeito fitotóxico, permitindo maior proliferação de raízes no subsolo, o que aumenta o reservatório de água disponível para as culturas (SALET, 1994; 1998).

No entanto, o COS na solução do solo, como observado para os solos sem incubação no item anterior, devido às pequenas concentrações observadas não permite avaliar diferenças entre tipos de solos ou até de sistemas

de manejo dentro de um mesmo tipo de solo, quanto ao seu efeito na química da solução do solo. De acordo com GHANI et al. (2000), o carbono solúvel dos solos, extraível à temperatura ambiente, pode ser proveniente de calagem recente, de resíduos de excreto animal e de resíduos de plantas. Outros componentes lábeis do carbono no solo, no entanto, podem ser extraídos em temperaturas mais elevadas (80°C).

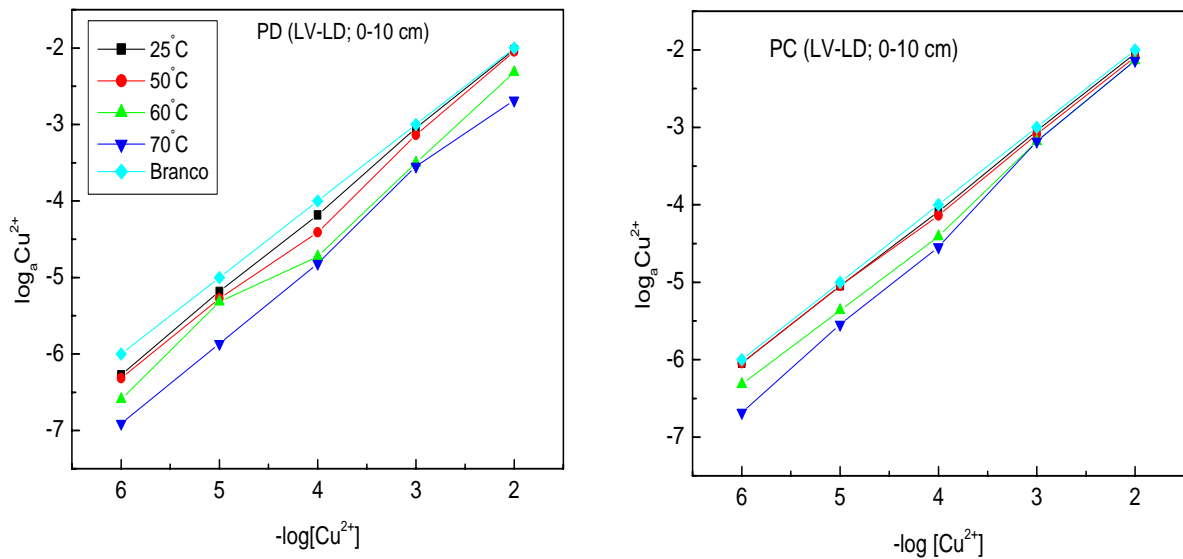
No presente estudo o carbono solúvel na solução do solo foi extraído em temperaturas crescentes entre a temperatura ambiente (25°C) e 70°C. Os resultados indicam maior teor de carbono solúvel no PD em relação ao PC, sendo as diferenças aumentadas com o acréscimo na temperatura (Tabela 6).

**Tabela 6** – Concentrações de carbono solúvel em sistemas de manejo do solo extraído em diferentes temperaturas.

Sistemas	Temperaturas °C			
	25	50	60	70
	COS g L <sup>-1</sup>			
PC	4,7	9,4	58,4	80,2
PD	11,1	18,8	108,8	174,2

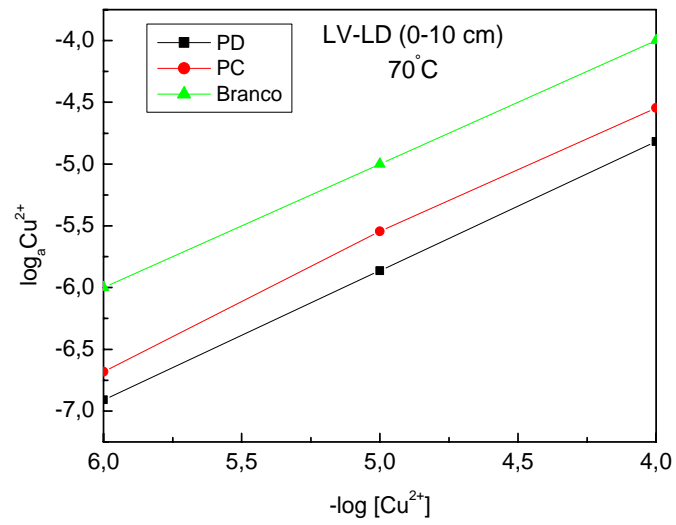
Nos extratos de solos obtidos nas diferentes temperaturas foram realizados os estudos de complexação de Cu<sup>2+</sup> (Figura 12). Os resultados indicam que a atividade de íons Cu<sup>2+</sup> diminuiu proporcionalmente ao aumento da temperatura de extração, sendo este efeito intenso para o solo sob PD, em concordância com os teores de carbono solúvel observados nos extratos. De maneira geral, as soluções dos solos obtidas, tanto para o sistema de PD quanto para o PC, diminuíram a atividade de íons Cu<sup>2+</sup>.

No entanto, para o PC observa-se este efeito apenas para as temperaturas de 60 e 70°C, estando de acordo com a quantidade de COS extraído nas diferentes temperaturas. Para as temperaturas de 25 e 50°C as quantidades de COS extraído não foram suficientes para complexar com os íons Cu<sup>2+</sup>. Por sua vez, o sistema de PD por apresentar uma quantidade maior de COS para todas as temperaturas, o teor de carbono solúvel extraído foi suficiente para diminuir a atividade de íons Cu<sup>2+</sup>.



**Figura 12** – Avaliação da atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na solução do solo LV-LD sob diferentes sistemas de manejos (PD e PC) e temperaturas (25, 50, 60 e  $70^\circ\text{C}$ ).

Para comparação dos sistemas de manejo foram então selecionados os dados de atividade de  $\text{Cu}^{2+}$  nos extratos obtidos a  $70^\circ\text{C}$  e na faixa de concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  adicionado entre  $1,0 \times 10^{-6}$  e  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 13). Os extratos obtidos no sistema PD apresentaram maior diminuição na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  do que o sistema PC, indicando maior capacidade de complexação de metais na solução do solo no PD.



**Figura 13** – Capacidade de complexação da solução do solo sob diferentes sistemas de manejo (PD e PC) na temperatura de extração do COS de 70°C.

## 5 CONCLUSÕES

A capacidade de complexação da solução com íons  $\text{Cu}^{2+}$ , independente do tipo e da profundidade do solo, foi muito baixa na ausência de resíduos vegetais.

A atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  adicionado foi diminuída nos extratos dos resíduos vegetais apresentando a seguinte ordem decrescente: milho > soja > guandu > tremoço > crotalária > mucuna > centeio > aveia > nabo. A intensidade dos efeitos foi relacionada com a composição química total e solúvel dos resíduos vegetais.

A capacidade de complexação de  $\text{Cu}^{2+}$  foi diretamente relacionada com o teor de COS nos extratos, diminuindo com o tempo de incubação.

A incubação do solo com resíduos de plantas de cobertura e adubação verde (tremoço, nabo e aveia), proporcionou maior capacidade de complexação de íons  $\text{Cu}^{2+}$  do que a incubação com resíduos de culturas comerciais (milho e soja).

As características dos solos avaliados influenciaram na capacidade de complexação da solução, sendo esta aumentada com o aumento do COT e de COS e diminuída com o aumento do teor de argila.

O sistema de PD apresentou maior diminuição na atividade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em relação ao PC, indicando maior capacidade de complexação de metais na solução do solo. Este efeito foi relacionado com concentração de COS nos extratos obtidos nos sistemas.

O aumento da temperatura de extração da solução do solo aumentou a quantidade de COS, intensificando a diferença na capacidade de complexação nos sistemas de manejo do solo.

O uso do eletrodo seletivo de íons  $\text{Cu}^{2+}$  para o estudo de reações de complexação organometálica auxilia no entendimento das reações nas fases sólida e líquida do solo, bem como na escolha dos sistemas de manejo do solo e de rotação de culturas, com reflexos na conservação do solo, na melhoria da fertilidade, da produtividade e na sustentabilidade dos sistemas agrícolas.

## REFERÊNCIAS

- AGOSTINETTO, D.; FLECK, N. G.; BALBINOT, A. A.; RIZZARDI, M. A.; COSTA, E. L. N.; GUMA, J. M. C. Ácidos orgânicos que se formam durante a decomposição da palha no solo afetam os processos de germinação e de crescimento inicial das plântulas da cultivar de arroz IRGA-417. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ARROZ IRRIGADO, 2., 2001. **Anais...** Porto Alegre: Instituto Rio Grandense do Arroz, p.2001. p. 894.
- AITA, C.; GIACOMINI, S. J. Decomposição e liberação de nitrogênio de resíduos culturais de plantas de cobertura de solo solteiras e consorciadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 601-612, 2003.
- ALCÂNTARA, F. A.; FURTINI NETO, A. E.; DE PAULA, M. B.; MESQUITA, H. A.; MUNIZ, J. A. Adubação verde na recuperação da fertilidade de um Latossolo Vermelho-Escuro degradado. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, Brasília, v. 35, p. 277-288, 2000.
- AMADO, T. J. C.; BAYER, C.; ELTZ, F. L. F.; BRUM, A. C. R. Potencial de culturas de cobertura em acumular carbono e nitrogênio no solo no plantio direto e a melhoria da qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 25, p. 189-197, 2001.
- AMARAL, A. S.; ANCHINONI, I.; DESCHAMPS, F. C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 28, p. 115-123, 2004.
- AOYAMA, M. Fractionation of water-soluble organic substances formed during plant residue decomposition and high performance size exclusion chromatography of the fractions. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokio, v. 42, n. 1, p. 21-30, 1996.
- AVDEEF, A. Z.; STUDING, H. H. Calibration of copper ion selective electrode response to pCu 19. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 298-304, 1983.
- BARTLETT, R. J.; ROSS, D. N. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. **Soil Science Society America Journal**, v. 52, p. 1191-1192, 1988.
- BAZIRAMAKENGA, R.; SIMARD, R. R.; LEROUX, G. D. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 27, n. 3, p. 349-356, Mar. 1995.

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 and Tillage Research**, v. 53, n. 2, p. 95-104, 2000.

BECK, F. L.; BOHNEN, H.; CABEDA, M. S. V.; CAMARGO, F. A. O.; KAMPF, N.; MEURER, E. J. **Projeto pedagógico – ensino de graduação**. Porto Alegre: UFRGS, 2000. 26 p. (UFRGS. Boletim Técnico, 6).

BELL, P. F.; JAMES, B. R.; CHANEY, R. L. Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.20, p. 481-486, 1991.

BESSHO, T.; BELL, C. Soil and solution phase changes and mung bean response during amelioration of aluminum toxicity with organic matter. **Plant and Soil**, v.140, p.183-192, 1992.

BERGGREN, D. Speciation and mobilization of aluminum and cadmium in podzols and Cambisols of S. Sweden. **Water, Air and Soil Pollution Focus**, v.62, p.125–156, 1992.

BISSANI, C. A. **Effects of root-derived organic acids on metal speciation in soil solution and bioavailability**. 2000. 146 f. Tese (Doutorado) - University of Wisconsin, Madison.

BOHNEN, H.; SILVA, L. S. ; MARCOLIN, E.; MACEDO, V. R. M . Ácidos orgânicos na solução de um gleissolo sob diferentes sistemas de cultivo de arroz irrigado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 475-480, 2005.

BOLAN, N. S.; NAIDU, R.; MAHIMAIRAJA, S.; BASKARAN, S. Influence of low molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. **Biology and Fertility of Soils**, New York, v. 18, p. 311-319, 1994.

BORKERT, C. M.; KLEPKER, D.; OLIVEIRA, A. F.; SFREDO, J. G.; CASTRO, C. Estimativa do teor crítico de cobre em solos do Paraná. In: Congresso Brasileiro de Soja, 4., 2006, Londrina. **Resumos...** Londrina: Embrapa Soja, 2006 (no prelo).

BOWEN, G. D.; ROVIRA, A. D. In: WAISEL, Y.; ESHEL, A.; KAFKAFI, U. (Ed.). **The rhizosphere plant roots: the hidden half**. New York: Marcel Dekker, 1991, p. 641-669.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p. 1-18, set. 2004.

BRAHY, V.; TITEUX, H.; DELVAUX, B. Incipient podzolization and weathering caused by complexation in a forest Cambisol on loess as revealed by a soil solution study. **European Journal Soil Science**, v. 51, n. 3, p. 475-484, set. 2000.

BRAMS, E.; ANTHONY, W. Residual cadmium in a soil profile and accumulation in heat grain. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 109, p. 3-8, 1988.

BRESNAHAN, W. T.; GRANT, C. L.; WEBER, J. H. Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. **Analytical Chemistry**, v. 50, p. 1675-1679, 1978.

BRYAN, S. E.; TIPPING, E.; TAYLOR, J. H. Comparison of measured and modelled copper binding by natural organic matter in freshwaters. **Comparative Biochemistry and Physiology. Part C: Toxicology and Pharmacology**, v. 133, n. 1/2, p. 37-49, set. 2002.

BUFFLE, J.; GRETER, F. L.; HAERDL, W. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in nature waters lead and copper ion-selective electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 49, p. 216-222, 1977.

CAIRES, E. F.; ALLEONI, L. R. F.; CAMBRI, M. A.; BARTH, G. Surface application of lime for crop grain production under a no-till system. **Agronomy Journal**, Madison, v. 97, p. 791-798, 2005.

CALEGARI, A.; MONDARDO, A.; BULISANI, E. A.; WILDNER, L. P. do; COSTA, M. B. B.; ALCÂNTARA, P. B.; MIYASAKA, S.; AMADO, J. T. Aspectos gerais da adubação verde. In: COSTA, M.B.B. (Coord.). **Adubação verde no sul do Brasil**. 2. ed. Rio de Janeiro: ASA-PTA, 1993, 346 p.

CAMARGO, F. O. C.; SANTOS, G. A.; ROSSIELO, R. O. Efeito dos ácidos acético e butírico sobre o crescimento de plântulas de arroz. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, Brasília, v. 28, p. 1011-1018, 1993.

CAMARGO, F. O. C.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da, RAIJ, B. van.; ABREU, C. A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, cap. 5. 2001. p.89-124.

CAO, J.; LAM, K. C.; DAWSON, R. W.; LIU, W. X.; TAO, S. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of  $\text{Cu}^{2+}$  by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. **Chemosphere**, v. 54, p. 507-514, 2004.

CARBALLEIRA, J. L.; ANTELO, J. M.; ARCE, F. Analysis of the  $\text{Cu}^{2+}$  soil fulvic acid complexation by anodic stripping voltammetry using an electrostatic model. **Environmental Science and Technology**, v. 34, n. 23, p. 4969-4973, 2000.

CHAVES, J. C. D.; GUERREIRO, E. Culturas intercalares em lavouras cafeeiras. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília**, Brasília, DF, v. 24, n. 2, p.177-190, 1989.

CIOTTA, M. N.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; FONTOURA, S. M. V; ALBUQUERQUE, J. A.; WOBETO, C. Acidificação de um Latossolo sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 4, p. 1055-1064, 2002.

CURL, E. A.; TRUELOVE, B. **The rhizosphere**. Berlin: Springer, 1986. 288 p.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed.rev.atual. Rio de Janeiro, 1997. p. 123-124. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 1999. 412 p.

EPHRAIM, J. Heterogeneity as a concept in the interpretation of metal ion binding by humic substances: the binding of zinc by an aquatic fulvic acid. **Analytical Chemistry**, v. 267, p. 39-45, 1992.

FILEP, G. **Soil Chemistry: processes and constituents**, Budapeste: Akadémiai Kiadó, 1999, 330 p.

FORSYTHE, W. **Manual de laboratório: física de suelos**. San José: IICA, 1975. p. 17-25. (IICA. Libros y Materiales Educativos, 25).

FOSTER, R. C. Polysaccharides in soil fabrics. **Soil Science**, Baltimore, v. 214, p. 665-667, 1991.

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

FRANCHINI, J. C.; GONZALEZ-VILA, F. J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Rapid transformations of plant water soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. **Plant and Soil**, Hague-Netherlands, v. 231, p. 55-63, 2001.

FRANCHINI, J. C.; HOFFMAN-CAMPO, C. B.; TORRES, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A. Organic composition of green manure during growth and its effects on cation mobilization in an acid Oxisol. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 34, p. 2045-2058, 2003.

FRANCHINI, J. C.; CRISPINO, C. C.; SOUZA, R. A.; TORRES, E.; HUNGRIA, M. Microbiological parameters as indicators of soil quality under various soil management and crop rotation systems in southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, 2006 (no prelo).

GERKE, J.; BEISSNER, L.; ROMER, W. The quantitative effect of chemical phosphate mobilization by carboxylate anions on uptake by a single root. I. The basic concept and determination of soil parameters. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 163, p.207-212, 2000.

GHANI, D. M.; SARATHCHANDRA, U.; PERROTT, K.; SINGLETON, P. Assessment of extractable hot-water carbon as an indicator of soil quality on soils under long-term pastoral, cropping, market gardening and native vegetation. In: AUSTRALIAN AND NEW ZEALAND JOINT SOILS CONFERENCE, 2., Lincoln, 2000. **Soil 2000: New Horizons for a new Century - poster papers**. Lincoln: New Zealand Society of Soil Science. v. 3. p. 119-120.

GONÇALVES, C. N.; CERETTA, C. A. Plantas de cobertura de solo antecedendo o milho e seu efeito sobre o carbono orgânico, sob plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, p. 307-313, 1999.

GRAYSTON, S. J.; VAUGHAN, D.; JONES, D. Rhizosphere carbon flow in trees, in comparison with annual plants: the importance of root exudation and its impact on microbial activity and nutrient availability. **Applied Soil Ecology**, v. 5, n. 1, p. 29-56, jan.1997.

HEES, P. A. W. van; JONES, D. L.; GODBOLD, D. L. Biodegradation of low molecular weight organic acids in coniferous forest podzolic soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, n. 9, p. 1261-1272, set. 2002.

HOU, H.; TAKAMATSU, T.; KOSHIKAWA, M. K.; HOSOMI, M. Copper complexing capacity of throughfall and its environmental effect. **Water, Air and Soil Pollution Focus**, v. 162, p. 229-245, 2005.

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

HUNGRIA, M.; CAMPO, R. J.; MENDES, I. C. Fixação biológica do nitrogênio na cultura da soja. In: WORKSHOP NITROGÊNIO NA SUSTENTABILIDADE DE SISTEMAS INTENSIVOS DE PRODUÇÃO AGROPECUÁRIA, 2000, Dourados. **Anais...** Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste/Embrapa Agrobiologia, 2000. p.51-75. (Embrapa Agropecuária Oeste. Documentos; Embrapa Agrobiologia. Documentos, 128).

JOAQUIM, C. G.; SILVA, E.; OLIVEIRA, C. J. S. Metal íon complexation properties of fulvic acids extracted from composted sewage sludge as compared to a soil fulvic acid. **Water Research**, v. 36, n.13, p. 3404-3409, jul. 2002.

JONES, D. L.; DARRAH, P. R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. **Plant and Soil**, v. 166, p. 247-257, 1994.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. **Plant and Soil**, v. 205, p. 25-44, 1998.

KASCHL, A.; ROMHELD, V.; CHEN, Y. Cadmium binding by fractions of dissolved organic matter and humic substances from municipal solid waste compost. **Journal Environmental Quality**, v. 31, p. 1885-1892, 2002.

KIRBY, E. A. Influence of ammonium and nitrate nutrition on the cation-anion balance and nitrogen and carbohydrate metabolism of white mustard plants grown in dilute nutrient solution. **Soil Science**, Baltimore, v. 105, p. 133-141, 1968.

KÜSEL, K.; DRAKE, H. L. Microbial turnover of low molecular weight organic acids during leaf litter decomposition. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 31, n. 1, p. 107-118, jan.1998.

LIERMANN, L. J.; KALINOWSKI, B. E.; BRANTLEY, S. L.; Ferry, J. G. Role of bacterial siderophores in dissolution of hornblende. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, n. 4, p. 587–602, fev. 2000.

LIMA, E. V. do. **Alterações dos atributos químicos do solo e resposta da soja à cobertura vegetal e à calagem superficial na implantação do sistema de semeadura direta**. 2001. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: J. Wiley, 1979. 450 p.

LOYOLA JUNIOR, E.; PAVAN, M. A. Seletividade de troca de cátions em solos ácidos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 13, p. 131-138, 1989.

LYNCH, J. M.; WHIPPS, J. M. Substrate flow in the rhizosphere. **Plant and Soil**, v. 129, p. 1-10, 1990.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition in higher plants**. London: Academic Press, 1995. 889 p.

MARTELL, A. E.; SMITH, R. M. Critical stability constants. **NIST Standard Reference Database 46**, Version 2.0, NIST, Gaithersburg, USA, 1995.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective. **Journal of Environmental Quality**, v. 24, p. 5-18, 1995.

McCLAIN, M. E.; RICHEY, J. E.; BRANDES, J. A.; PIMENTEL, T. P. Dissolved organic matter and terrestrial-lotic linkages in the central Amazon basin of Brazil. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 11, p. 295-311, 1997.

MIYAZAWA, M. **Determinação potenciométrica indireta de Al tóxico em solução do solo com eletrodo seletivo de fluoreto**. 1990. 262 f. Tese (Doutorado) - USP, São Carlos.

NEUE, H. U.; GAUT, J. L.; WANG, Z. P. Carbon in tropical wetlands. **Geoderma**, v. 79, n. 1/4, p. 163-185, Set. 1997.

OLIVEIRA, M. W.; TRIVELIN, P. C. O.; PENATTI, C. P.; PICCOLO, M. C. Decomposição de nutrientes da palhada de cana-de-açúcar em campo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 34, p. 2359-2362, 1999.

OLIVEIRA, T. K.; CARVALHO, G. J.; MORAES, R. N. S. Plantas de cobertura e seus efeitos sobre o feijoeiro em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 37, p. 1079-1087, 2002.

PARELLADA, J.; NARVÁEZ, A.; LÓPEZ, M. A.; DOMÍNGUEZ, E.; FERNANDES, J. J.; PAVLOV, V.; KATAKIS, I. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 362, 1998.

PAUL, E. A.; CLARK, F. E. Dynamics of residue decomposition and soil organic matter turnover. In: PAUL, E. A.; CLARK, F. E. Soil microbiology and biochemistry. 2, ed. San Diego: Academic Press, 1996. p. 158-179.

PAULETTI, V. A importância da palhada e da atividade biológica na fertilidade do solo. In: CURSO SOBRE ASPECTOS BÁSICOS DE FERTILIDADE E MICROBIOLOGIA DO SOLO EM PLANTIO DIRETO, 3, 1999, Cruz Alta. **Palestras...** Passo Fundo: Aldeia Norte, 1999. p. 56-66.

PEARSON, R. G. Acids and Bases. **Science**, v. 151, p. 72-177, 1966.

PRADO, H. **Manual de classificação de solos do Brasil**. 3.ed., Jaboticabal: FUNEP, 1996, 196 p.

PRIMAVESI, O.; PRIMAVESI, A. C.; ARMELIN, M. J. A. Qualidade mineral e degradabilidade potencial de adubos verdes conduzidos sobre Latossolos, na região tropical de São Carlos, SP, Brasil. **Revista de Agricultura**, v. 77, p. 89-102, 2002.

QUALLS, R. G.; HAINES, B. L. Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, p. 1112–1123, 1991.

ROSOLEM, C. A.; CALONEGO, J. C.; FOLONI, J. S. S. Lixiviação de potássio da palhada de espécies de cobertura de solo de acordo com a quantidade de chuva aplicada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 355-362, 2003.

ROSS, S. M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: ROSS, S. M. (Ed.) **Toxic metals in soil – plant systems**, New York: J. Wiley, 1994. p. 63-152.

ROTH, C.; VIEIRA, M. J. Infiltração de água no solo. **Plantio Direto**, Ponta Grossa, v. 1, n. 3, p. 4, 1983.

ROVIRA, A. D. Plant root exudates. **Botanical Review**, v. 35, p. 35-57, 1969.

ROZAN, T. F.; BENOIT, G. Intercomparison of DPASV and ISE for the measurement of Cu complexation characteristics of NOM in freshwater. **Environmental Science Technology**, v. 33, p. 1766-1770, 1999.

RYAN, P. R.; DELHAIZE, E.; JONES, D. L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, v. 52, p. 527-560, 2001.

SÁ, J. C. M.; CERRI, C. C.; DICK, A.; LAL, R.; VENSKE-FILHO, S. P.; PICCOLO, M. C.; FEIGL, B. E. Organic matter dynamics and carbon sequestration rates for a tillage chronosequence in a Brazilian Oxisol. **Soil Science Society America Journal**, v. 65, p. 1486-1499, 2001.

SALET, R. L. **Dinâmica de íons na solução de um solo submetido ao sistema de plantio direto**. 1994. 110 f.. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 1994.

SALET, R. L. **Toxidez de alumínio no sistema de plantio direto**. Porto Alegre, 1998. 109 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SALINAS, J. R.; HONS, F. M.; MATOCHA, J. E. Long-term effects of tillage and fertilization on soil organic matter dynamics. **Soil Science Society of America Journal**, v. 61, p. 152-159, 1997.

SANCHEZ, P. A. Soil organic matter. In: SANCHEZ, P.A. **Properties and management of soils in the tropics**. New York: J. Willey, p. 162-183, 1976.

SCHNITZER, M. Soil organic matter — the next 75 years. **Soil Science**, v. 151, p. 41-58, 1991.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Part II. The fluorescence spectroscopy approach. **Analytical Chemistry**, v. 232, p. 77-106, 1990.

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

SISTI, C. P. J.; dos Santos, H. P.; KOHHANN, R.; URQIAGA, S.; BODDEY, R. M. Change in carbon and nitrogen stocks in soil under 13 years of conventional or zero tillage in southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 76, n. 1, p. 39-58, março, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.; NIEMAN, J.; TINOTHY, A. **Princípios de análise instrumental**. Tradutora: Ignez Caracelli et al., 5.ed., Bookman, 2002.

SLATTERY, W. J.; MORRISON, G. R. Relationship between soil solution aluminium and low molecular weight organic acids in a conservation cropping system. In: DATE, et al. (eds.). **Plant soil interactions at low pH**. Dordrecht: Kluwer, 1995. p. 589-593.

SOUZA, R. O. **Oxirredução em solos alagados afetada por resíduos vegetais**. 2001. 164 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: University Press, 1989. 277p.

STEVENSON, F. J., FITCH, A., BRAR, M. S. Stability constants of Cu(II) humate complexes: comparison of select models. **Soil Science**, v. 155, p. 77-91, 1993.

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

STROBEL, B. W.; HANSEN, H. C. B.; BORGGGAARD, O. K.; ANDERSEN, M. K.; RAULAND-RASMUSSEN, K. Cadmium and copper release kinetics in relation to afforestation of cultivated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 1233-1242, 2001.

SUOMINEN, K.; KITUNEN, V.; SMOLANDER, A. Characteristics of dissolved organic matter and phenolic compounds in forest soils under silver birch (*Betula pendula*). Norway spruce (*Picea abies*) and Scots pine (*Pinus sylvestris*). **European Journal of Soil Science**, v. 54, p. 287-293, 2003.

TEMMINGHOFF, E. J. M.; VAN DER ZEE, S. E. A. T. M.; DE HAAN F. A. M. Copper mobility in a copper-contaminated Sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 1109-1115, 1997.

TESTA, V. M.; TEIXEIRA, L. A. J.; MIELNICZUK, J. Características químicas de um Podzólico Vermelho-Escuro afetadas por sistemas de culturas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, n. 1, p. 107-114, jan./abr. 1992.

TRINSOUTROT, I.; RECOUS, S.; BENTZ, B.; LINERES, M.; CHENEY, D. Nicolardot, B. Biochemical quality of crop residues and carbon and nitrogen mineralization kinetics under nonlimiting nitrogen condition. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 918-926, 2000.

UREN, N. C.; REISENAUER, H. M. In: TINKER, P. B.; LAUCHLI, A. (Eds). The role of root exudates in nutrient acquisition. *Advances in Plant Nutrition*. Praeger, New York, p. 79-114, 1988.

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

WENG, L.; TEMMINGHOFF, E. J. M.; STEPHEN, L; TIPPING, E; VAN RIEMSDIJK, W. H. Complexation with dissolved organic matter and solubility control of heavy metals in a sandy soil. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 22, p. 4804-4810, 2002.

WERSHAW, R. L.; KENNEDY, J. A.; NOYES, T. I. Use of  $^{13}\text{C}$  NMR and FTIR for elucidation of degradation pathways during natural litter decomposition and composting: Early stage leaf degradation. **Soil Science**, v. 161, p. 667-679, 1996.

WOLT, J. D. **Soil solution chemistry**. New York, J. Wiley, 1994. 345p.

WUTKE, E. B. **Adubação verde**: manejo da fitomassa e espécies utilizadas no Estado de São Paulo. In: WUTKE, E. B.; BULISANI, E. A.; MASCARENHAS, H.A.A. (Ed.) *Curso sobre adubação verde no Instituto Agronômico*. Campinas: Instituto Agronômico, p.17-29, 1993. (IAC. Documentos, 35).