

UFRRJ
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO

TESE

Evolução da Matéria Orgânica, Metais Pesados e
Fósforo em Solo Argiloso Tratado com Dejeito
Líquido de Suínos

João Antônio Montibeller Furtado e Silva

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
CIÊNCIA DO SOLO**

**EVOLUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA, METAIS PESADOS E
FÓSFORO EM SOLO ARGILOSO TRATADO COM DEJETO LÍQUIDO
DE SUÍNOS**

JOÃO ANTÔNIO MONTIBELLER FURTADO E SILVA

Sob a Orientação do Professor

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho

e Co-orientação do Professor

Andrés Calderín García

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Área de Concentração em Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
janeiro de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico
Ficha catalográfica elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F586e

Furtado e Silva, João Antônio Montibeller, 1987-
Evolução da Matéria Orgânica, Metais Pesados e Fósforo em Solo Argiloso Tratado com Dejeito Líquido de Suínos / João Antônio Montibeller Furtado e Silva. Seropédica, 2019.
95 f.: il.

Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho.

Coorientador: Andrés Calderín García.

Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, 2019.

1. Matéria orgânica do solo. 2. Substâncias húmicas. 3. Metais pesados no solo. 4. Fósforo no solo. 5. Utilização de resíduos orgânicos na agricultura. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956, orient. II. García, Andrés Calderín, 1981-, coorient. III. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo. IV. Título.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

JOÃO ANTÔNIO MONTIBELLER FURTADO E SILVA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de Concentração em Ciência do Solo.

TESE APROVADA EM 24/01/2019.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Ademir Fontana. Dr. Embrapa

Arcângelo Loss. Dr. UFSC

Erica Souto Abreu Lima. Dra. UFRRJ

Everaldo Zonta. Dr. UFRRJ

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), e à Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), por terem disponibilizado suas infraestruturas e recursos para o desenvolvimento do doutorado.

A todos meus familiares, em especial meus pais Mery-Ann Furtado e Edson Silva, minhas irmãs Juliana e Janaina, meus avós Arno Silva (*in memoriam*), Siena Montibeller, Eleutério Furtado (*in memoriam*) e Olindamir Furtado (*in memoriam*), pela enorme contribuição em minhas conquistas, pelos valores ensinados e por todo amor e confiança.

Ao professor e amigo Dr. Paul Richard Momsem Miller (Rick), protagonista de diversos eventos inesquecíveis, pelos incontáveis ensinamentos e profecias que me tornaram um agrônomo entusiasta da profissão. Aos alunos e ex-alunos do projeto de compostagem da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela parceria profissional e pessoal.

Aos funcionários e pesquisadores da Estação Experimental de Campos Novos da EPAGRI, em especial aos pesquisadores Dra. Carla Maria Pandolfo e Dr. Milton da Veiga, por todo apoio e contribuição no desenvolvimento do projeto.

Aos colegas e lentes do Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, da UFRRJ, em especial aos professores Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho, Dr. Andrés Calderín García e Dra. Erica Souto Abreu Lima por toda confiança e paciência na orientação dos trabalhos, e pela contribuição significativa em meu crescimento intelectual, profissional e pessoal.

À agrônoma Dra. Adriana França, ao agrônomo Dr. Jair Guedes, aos membros da secretaria, Marquinho, Michele e Vagner e a todos os funcionários do Departamento de Solos do Instituto de Agronomia da UFRRJ, pela atenção, companheirismo e excelência em seus trabalhos.

Aos Mestres Suassuna, Habibis, Elias e Igor pela disciplina, respeito e destreza ensinados na capoeira.

À CAPES, FAPERJ e PPGA-CS pelo apoio financeiro e institucional, que juntos me possibilitaram o estudo e desenvolvimento dos meus trabalhos.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS!

*“E se o mundo não corresponde
em todos os aspectos aos nossos
desejos, é culpa da ciência ou
dos que querem impor seus
desejos ao mundo?”*

(Carl Sagan)

RESUMO GERAL

FURTADO e SILVA, João Antônio Montibeller. **Evolução da matéria orgânica, metais pesados e fósforo em solo argiloso tratado com dejetos líquidos de suínos.** 2019. 95f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Departamento de Solos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

O dejetos líquidos é o principal resíduo gerado na criação de suínos e sua aplicação influencia as características da matéria orgânica do solo e a dinâmica de metais pesados e fósforo. Também, como resposta a sua aplicação no solo, reduz custos com fertilizantes. Contudo, além das funções associadas ao aumento de produtividade, tem sido relatadas interferências das características estruturais do dejetos na mobilidade e biodisponibilidade de metais pesados no solo, pela formação de complexos solúveis. Entretanto, muitos questionamentos ainda necessitam de respostas. Assim, a presente tese teve objetivo de avaliar alterações, ao longo do tempo, na estrutura das substâncias húmicas do solo, provocadas por aplicações sistemáticas de dejetos líquidos de suínos. Também, o entendimento dos mecanismos de incorporação de estruturas orgânicas às substâncias húmicas e a interação com metais pesados e fósforo. Para isso, foi avaliado um solo muito argiloso, submetido, durante seis anos (2009 – 2015), a aplicações de doses de dejetos líquidos de suínos, sob cultivo de milho (*Zea mays*) no verão, simulando silagem, e com o consórcio de aveia preta (*Avena strigosa Schreb.*) e azevém (*Lolium multiflorum Lam.*), para cobertura, no inverno. Foram coletadas amostras de solo, na camada de 0 – 20 cm de profundidade, em 2011, 2014 e 2015, das quais a matéria orgânica foi fracionada quimicamente em ácidos fúlvicos e húmicos e huminas. As duas primeiras frações foram quantificadas e caracterizadas por técnicas espectroscópicas (CP MAS ¹³C-RMN, FTIR e UV-vis), composição elementar (C, H, N, O e S), relações atômicas (C/N, H/C, O/C), teores de metais pesados (Cu, Zn, Pb e Ni) e fósforo. Também foram avaliados os teores pseudototais de metais pesados em seis camadas do solo (0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20; 20-40, e 40-80 cm) e, na camada superficial (0-20 cm), teores biodisponíveis (Cu, Zn, Pb e Ni) e formas de fósforo (P- total, P-Melich e P-remanescente). O acúmulo de metais pesados e fósforo nos tecidos vegetais também foram quantificados. Outros materiais também foram amostrados e analisados, como a ração oferecida aos suínos geradores do dejetos utilizado no experimento e o próprio dejetos aplicado nesse período. Todos metais avaliados foram encontrados na ração e no dejetos, evidenciando a origem desses elementos no dejetos. O dejetos apresentou estruturas orgânicas, predominantemente, alifáticas e funcionalizadas, com elevada capacidade de formação de complexos solúveis com os metais pesados. Ao serem adicionadas ao solo, essas estruturas alifáticas foram incorporadas, inicialmente, aos ácidos fúlvicos e, posteriormente, evoluíram para ácidos húmicos. Essas estruturas apresentam relação com o aumento da mobilidade e biodisponibilidade dos metais e do fósforo no solo por diferentes mecanismos. Ao longo do tempo de aplicação do dejetos, as substâncias húmicas do solo, sobretudo os ácidos fúlvicos, passaram a apresentar estruturas semelhantes às do dejetos, com baixa aromaticidade e abundância de grupamentos funcionais oxigenados. A medida que as estruturas orgânicas, mais alifáticas, foram incorporadas aos ácidos fúlvicos e húmicos, houve um aumento da incorporação de metais às estruturas das frações. Entretanto, o fósforo apresentou uma dinâmica diferente, não sendo incorporado aos ácidos fúlvicos nem húmicos, mesmo com aumento dos teores totais. Este elemento se manteve em formas lábeis, devido, sobretudo, à redução da fixação no solo.

Palavras chave: Matéria orgânica do solo. Ácidos fúlvicos e húmicos. Metais tóxicos.

GENERAL ABSTRACT

FURTADO e SILVA, João Antônio Montibeller. **Organic Matter, heavy metals and phosphorous evolution in a clayey soil amended with pig slurry**. 2019. 95p. Thesis (Doctor Degree in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ

Pig slurry is the main residue generated in pig farming, and its application on soil play a role on soil organic matter characteristics and heavy metals and phosphorous dynamics. Besides, as response of its application on soil, reduces costs with fertilizers. Although, beyond the functions related to the increase of yields, has been reported the role of pig slurry structural characteristics in soil heavy metals mobility and bioavailability by the formation of soluble complexes. However, many questions still are unanswered. Thus, the present thesis aims to evaluate the alterations in soil humic substances structure induced by pig slurry systematic application over time. As well as understanding the mechanism of organic structures incorporation to soil humic substances, and its interactions with heavy metals and phosphorus. To reach these goals, was evaluated, over six years (2009 – 2015), a clay soil systematically amended with pig slurry doses, under cultivation of corn (*Zea mays*), simulating silage, on the summer time, and black oat (*Avena strigosa Schreb.*) and Italian rye grass (*Lolium multiflorum Lam.*) consortium, as cover crop, on winter time. Soil samples from the 0 – 20 cm layer were collected by the years 2011, 2014 and 2015, of which organic matter was chemically fractionated in fulvic acids, humic acids and humin. Fulvic and humic fractions were quantified and characterized by their spectroscopic characteristics (CP MAS ^{13}C -RMN, FTIR e UV-vis), elementary composition (C, H, N, O e S) atomic relations (C/N, H/C, O/C), heavy metals (Cu, Zn, Pb e Ni) and phosphorus levels. Were also evaluated the heavy metals pseudototal levels in six soil layers (0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20; 20-40, e 40-80 cm), and bioavailable heavy metals and phosphorus (P- total, P-Melich e P-remaining) levels in superficial soil layer (0-20 cm). The heavy metals and phosphorus accumulation in plants tissues were quantified. And other materials as the ration given to the pigs generators of the slurry and the pig slurry used in the experiment itself was samples and analyzed for their heavy metals levels. All evaluated heavy metals were found in the ration and the slurry, evidencing the origin of these elements in the system. The pig slurry has shown mainly aliphatic and functionalized organic structures, with high capacity of formation of soluble complexes with heavy metals. When these aliphatic structures are added to the soil, they are initially incorporated to the fulvic acids, then subsequently evolve to humic acids. These structures presented relation with heavy metals and phosphorus mobility and bioavailability in soil by different mechanisms. Over application time, the soil humic substances, mainly the fulvic acids, acquires pig slurry structural characteristics, such as low aromaticity and functional oxygenated group abundance. There was an increase in the incorporation of heavy metals to the humic substances as long as were incorporated more aliphatic organic structures to fulvic and humic acids. However, the phosphorus presented a different dynamic, was not incorporated to fulvic and humic acids, even with the increase of its total levels. This element was kept in labile forms, mainly due to the reduction of soil fixation.

Key Words: Soil organic matter. Fulvic and humic acids. Toxic metals.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Modelos de ligação de metais com ligante carboxilato. A) Ligação não coordenada; B) Complexo unidentado; C) Quelato bidentado; D) Ponte coordenada bidentada. Fonte: BOGUTA & SOKOLOWSKA, 2016..... 11
- Figura 2.** Complexos de esfera interna de unidades de fosfato na superfície de Hematita. Linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio. Adaptado da Fonte: Elzinga & Sparks, 2007. 13
- Figura 3.** Espectros FTIR dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos...26
- Figura 4.** Espectro ^{13}C CP MAS RMN dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos. 27
- Figura 5.** Distribuição relativa (%) dos tipos de carbono no ^{13}C -CP/MAS-NMR (integral do sinal da região, ppm) espectro de ácidos húmicos obtidos de dejetto líquido de suínos. CAIq-H,R (0-45), CAIq-O,N (45-60), CAIq-O (60-90), CAIq-di-O (90-110), CAr-H,R (110-142), CAr-O,N (142-160), CCOO-H,R (160-185), CC=O (185-230)..... 27
- Figura 6.** Teores de Carbono Orgânico Total (COT), C húmus (Humina + Ácidos Húmicos (AH) + Ácidos Fúlvicos (AF)) e C não húmico (COT - C húmus) na camada de 0-20 cm de profundidade de solo com histórico de aplicação de dejetto líquido de suínos, em três doses de aplicação. Letras diferentes entre as colunas das doses significam diferença significativas entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$ 29
- Figura 7.** Teores de Carbono nas frações Humina (A), Ácidos Húmicos (AH) e Ácidos Fúlvicos (AF), e relação AH / AF (B), na camada de 0-20 cm de profundidade de solo com histórico de aplicação de dejetto líquido de suínos, em três doses de aplicação. Letras diferentes entre as colunas das doses significam diferença significativas entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$ 30
- Figura 8.** Espectros de CP MAS ^{13}C NMR de ácidos fúlvicos (A) e de ácidos húmicos (B) de solo submetido a doses de dejetto líquido de suínos. Linha preta = D0, linha azul = D50 e linha verde = D100. 31
- Figura 9.** Quantidade de estruturas segundo tipos de C em cada espectro de CP MAS ^{13}C NMR de ácidos fúlvicos (A) e ácidos húmicos (B) de solo submetido a doses de dejetto líquido de suínos. 32
- Figura 10.** Teores pseudototais de Cu (A), Zn (B), Ni (C) e Pb (D) em seis camadas de solo após três aplicações de doses de dejetto líquido de suínos (DLS). Letras diferentes na mesma profundidade significam diferenças significativas entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$ 34
- Figura 11.** Teores biodisponíveis de metais pesados (MP) no solo em função da dose (0, 50 e $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aplicação $^{-1}$) de dejetto líquido de suínos. Letras diferentes no mesmo MP significam diferença significativas entre as medias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$ 35
- Figura 12.** Matéria seca (A) produzida pelo consórcio de Aveia + Azevém fertilizado com doses de dejetto líquido de suínos, e acúmulo total de metais pesados (MP) em seus tecidos vegetais (B). Letras diferentes no mesmo MP significam diferença significativas entre as medias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$ 36
- Figura 13.** Análise de componentes principais entre o conteúdo das estruturas de carbono nos ácidos fúlvicos (AF) e húmicos (AH), obtidos a partir de solo com histórico de três aplicações de dejetto líquido de suínos, teores de metais pesados pseudototais e

biodisponíveis no solo, nas estruturas de AF e AH e acumulado em plantas do consórcio de aveia preta + azevém.....	38
Figura 14. Precipitação mensal (mm) (eixo principal) e Média mensal da temperatura máxima diária do ar (°C) (eixo secundário) do período de janeiro de 2010 a junho de 2015 no município de Campos Novos (SC). Fonte: EPAGRI – CIRAM.	47
Figura 15. Diagrama de Van Krevelen para ácidos húmicos e fúlvicos obtidos a partir de amostras de terra com histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos.	50
Figura 16. Espectros de ¹³ C CP MAS-NMR dos ácidos fúlvicos (A) e ácidos húmicos (B) obtidos de solo com histórico de aplicação de doses (0 = linha preta; 50 = linha azul; 100 linha verde) (m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde 2009. Amostras coletadas em 2011, 2014 e 2015.....	51
Figura 17. Evolução dos tipos de carbono (estruturas) de acordo com o tempo de aplicação de dejetos líquidos de suínos.	52
Figura 18. Análise de componentes principais a partir dos espectros de ¹³ C CP MAS-NMR de ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) extraídos de solo com diferentes tempos de aplicação de dejetos líquidos de suínos.	53
Figura 19. Análise de componentes principais a partir dos espectros de FTIR de ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) extraídos de solo com diferentes tempos de aplicação de dejetos líquidos de suínos.	54
Figura 20. Análise de componentes principais a partir de espectros de ¹³ C CP MAS-NMR de ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) de acordo com os tipos de carbono.	54
Figura 21. Mecanismo de evolução temporal das estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de um solo argiloso tratado sistematicamente com DLS, por curto e longo prazo.	56
Figura 22. Teores pseudototais e biodisponíveis de metais pesados na camada de 0 -20 cm de profundidade de um Solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas nos anos 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p<0,05.	63
Figura 23. Teores de metais pesados nas estruturas dos ácidos fúlvicos e húmicos obtidos a partir de amostras de Solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas nos anos 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p<0,05.	65
Figura 24. Massa seca dos tecidos vegetais de plantas de milho cultivadas em solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas no ponto de grão leitoso no ano 2015.	66
Figura 25. Exportação de metais pesados nos tecidos vegetais de plantas de milho cultivadas em solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas no ano 2015. Letras diferentes no mesmo tecido vegetal indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p<0,05.	67
Figura 26. Análise de agrupamento com base nos teores biodisponíveis de metais pesados no solo.....	67
Figura 27. Médias padronizadas dos teores biodisponíveis de metais pesados no solo e das estruturas dos ácidos fúlvicos e húmicos.....	69

Figura 28. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Cu no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.....	70
Figura 29. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Zn no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.....	71
Figura 30. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Ni no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.....	71
Figura 31. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Pb no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.....	72
Figura 32. Mecanismo de interação ente metais pesados e estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de um solo argiloso tratado sistematicamente com DLS.	73
Figura 33. Teores de fósforo total (P_{Total}) de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1}$ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$	80
Figura 34. Relação C/P total de Solo argiloso submetido a aplicações sistemática de dejetos líquidos de suínos desde 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015.	81
Figura 35. Teores de fósforo extraídos por Melich (P_{Melich}) de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1}$ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$	81
Figura 36. Teores de P_{Fixado} , calculados a partir do $P_{Remanescente}$, de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1}$ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$	82
Figura 37. Teores de fósforo nos (A) ácidos fúlvicos (P_{AF}) e (B) ácidos húmicos (P_{AH}) obtidos de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1}$ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$	83
Figura 38. Relação C/P nos ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) de Solo argiloso submetido a aplicações sistemática de dejetos líquidos de suínos desde 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015.	83
Figura 39. Acúmulo de fósforo em diferentes partes de plantas de milho (<i>Zea Mays</i>) cultivado em Solo argiloso com histórico de seis anos de aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1}$ aplicação ⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Letras diferentes no mesmo grupo de colunas indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$	84
Figura 40. Análise de componentes principais entre as estruturas de carbono e os teores de fósforo no solo (P_{Total} , P_{Melich} e $P_{Remanescente}$), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.....	85

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Teores de metais pesados materiais de referência. Valores certificados e observados.	22
Tabela 2. Teores totais (mg kg^{-1}) de metais pesados encontrados na ração oferecida a suínos em fase de terminação. Média de seis amostras.	25
Tabela 3. Teores totais e na fração solúvel de metais pesados e C orgânico encontrados no dejetto líquido de suínos em fase de terminação, manejado em esterqueira. Médias de seis amostras.	25
Tabela 4. Composição elementar, relações atômicas e espectroscopia UV-vis dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.	26
Tabela 5. Composição elementar e relações atômicas dos ácidos fúlvicos obtidos de solo submetido a três aplicações de doses de dejetto líquido de suínos.	30
Tabela 6. Composição elementar e relações atômicas dos ácidos húmicos obtidos de solo submetido a três aplicações de doses de dejetto líquido de suínos.	31
Tabela 7. Teores de metais pesados presentes na estrutura dos ácidos fúlvicos obtidos a partir de amostras de solo após três aplicações de doses de dejetto líquido de suínos.	35
Tabela 8. Teores de metais pesados presentes na estrutura dos ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de solo após três aplicações de doses de dejetto líquido de suínos.	36
Tabela 9. Correlação de Pearson entre o total de metais pesados acumulados pelas plantas e os teores biodisponíveis no solo.	37
Tabela 10. Carbono Orgânico Total (COT), C húmus (Humina + Ácidos Húmicos + Ácidos Fúlvicos) e C não húmico (COT – C húmus) no solo após dois (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação de três doses ($0, 50$ e $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aplicação ⁻¹) de Dejetto Líquido de Suínos (DLS).	46
Tabela 11. Carbono nas frações Humina, Ácidos Húmicos (AH) e Ácidos Fúlvicos (AF) e relação AH/AF no solo após quatro (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação de três doses ($0, 50$ e $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aplicação ⁻¹) de Dejetto Líquido de Suínos (DLS).	48
Tabela 12. Composição elementar de ácidos fúlvicos obtidos a partir de amostras de solo com histórico de dois (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação sistemática de doses de dejetto líquido de suínos.	49
Tabela 13. Composição elementar de ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de solo com histórico de dois (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação sistemática de doses de dejetto líquido de suínos.	49
Tabela 14. Valores máximos, médios e mínimos dos grupos formados com base nos teores biodisponíveis de metais pesados no solo.	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Solos de Regiões Suinícolas de Santa Catarina	3
2.2 Nitossolos Vermelhos	3
2.3 Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo.....	3
2.3.1 Mineralização.....	4
2.3.2 Interações com minerais do solo	4
2.3.3 Humificação	5
2.3.4 Estrutura das substâncias húmicas	6
2.3.5 Substâncias húmicas x frações húmicas.....	7
2.3.6 Fracionamento químico das substâncias húmicas.....	8
2.3.7 Avaliação da humificação	9
2.4 Dinâmica de Metais Pesados no Solo	9
2.4.1 Biodisponibilidade de metais pesados	10
2.4.2 Interação entre metais pesados e substâncias húmicas	11
2.5 Dinâmica de Fósforo em Solos Intemperizados	12
2.5.1 Fixação de fósforo em solos intemperizados	12
2.3.2 Interação entre fósforo e substâncias húmicas.....	13
2.6 Principais Transformações no Solo Após a Aplicação de Dejeto Líquido de Suínos ...	13
2.6.1 Processos físicos e químicos	14
2.6.2 Processos biológicos	15
3. CAPÍTULO I APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS EM SOLO ARGILOSO: ALTERAÇÕES DE CURTO PRAZO NA ESTRUTURA DA MATÉRIA ORGÂNICA E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS	16
3.1 RESUMO.....	17
3.2 ABSTRACT.....	18
3.3 INTRODUÇÃO	19
3.4 MATERIAL E MÉTODOS	20
3.4.1 Área experimental	20
3.4.2 Experimento de campo.....	20
3.4.3 Amostragem e preparo das amostras da ração, DLS, solo e planta	20
3.4.4 Análises de metais pesados	21
3.4.5 Caracterização de substâncias húmicas obtidas a partir de amostras de solo	22
3.4.6 Caracterização químico-física e espectroscópica das substâncias húmicas	23
3.4.7 Análises de C-orgânico	24
3.4.8 Caraterização de ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de DLS.....	24
3.4.9 Análise estatística.....	24
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
3.5.1 Metais pesados na ração e no DLS	25
3.5.2 Caraterísticas químicas e estruturais dos ácidos húmicos obtidos a partir das amostras de DLS	25

3.5.3 Efeitos da aplicação de DLS na estrutura da matéria orgânica do solo	28
3.5.4 Efeitos da aplicação de DLS nos teores de MPs	32
3.6 CONCLUSÕES	40
4. CAPÍTULO II ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DAS SUBTÂNCIAS HÚMICAS DE SOLO ARGILOSO PROVOCADAS PELA APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS POR LONGO PRAZO	41
4.1 RESUMO	42
4.2 ABSTRACT	43
4.3 INTRODUÇÃO	44
4.4 MATERIAL E MÉTODOS	45
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.5.1 Carbono orgânico total e conteúdo de carbono nas frações húmicas.....	46
4.5.2 Composição elementar das frações húmicas.....	48
4.5.3 Conteúdo estrutural das substâncias húmicas	50
4.6 CONCLUSÕES	57
5. CAPÍTULO III ALTERAÇÕES PROMOVIDAS PELA APLICAÇÃO DE LONGO PRAZO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS: TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO, NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ACUMULAÇÃO EM PLANTAS DE MILHO	58
5.1 RESUMO	59
5.2 ABSTRACT	60
5.3 INTRODUÇÃO	61
5.4 MATERIAL E MÉTODOS	62
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.6 CONCLUSÕES	74
6. CAPÍTULO IV ALTERAÇÕES PROMOVIDAS PELA APLICAÇÃO DE LONGO PRAZO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS: TEORES DISPONÍVEIS E FIXADOS DE FÓSFORO NO SOLO, NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ACUMULAÇÃO EM PLANTAS DE MILHO	75
6.1 RESUMO	76
6.2 ABSTRACT	77
6.3 INTRODUÇÃO	78
6.4 MATERIAL E MÉTODOS	79
6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	80
6.6 CONCLUSÕES	86
7. CONCLUSÕES GERAIS.....	87
8. CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1. INTRODUÇÃO GERAL

A utilização de dejetos provenientes da criação de animais constitui uma prática comum na agricultura (LÓPEZ-ALONSO et al., 2012; FURTADO E SILVA, 2015; MARTÍN-MATA et al, 2016), em especial nas regiões produtoras de suínos. O dejetos líquido de suínos (DLS) apresenta consideráveis concentrações de macro e micronutrientes e compostos orgânicos, quando comparados com outros adubos orgânicos. Tais compostos, quando aplicados aos solos, melhoram sua fertilidade aumentando, a longo prazo, CTC, pH e disponibilidade de nutrientes (CERETTA et al., 2010; VEIGA et al., 2012a), aumentam a estabilidade da matéria orgânica do solo (MOS), melhoram as propriedades físicas do solo (YAGÜE et al., 2012; YANARDAG et al., 2017). Aumentam também a produção de biomassa e o rendimento das culturas, além de regular a dinâmica de metais pesados (MPs), fósforo e outros nutrientes (VEIGA et al., 2012a; FURTADO E SILVA et al., 2017).

Em regiões de intensa suinocultura, o DLS é sistematicamente aplicado ao solo, e desempenha importante papel na estrutura química da MOS, em suas propriedades e funções (CYLE et al., 2016; PELTRE et al., 2016). O DLS apresenta estruturas alifáticas e extremamente funcionalizadas, que conferem elevado potencial para formação de complexos estáveis e solúveis com MPs (FURTADO E SILVA et al., 2017). Diferentemente, dos resíduos orgânicos em que predominam estruturas aromáticas condensadas, os quais tendem a imobilizar esses elementos, ocluindo-os em estruturas insolúveis de baixa mobilidade (IKEYA et al, 2015).

De acordo com suas estruturas, propriedades e funções, a MOS promove mudanças em atributos do solo, como pH, CTC, PCZ, entre outros, influenciando, indiretamente, as dinâmicas de MP e P (DICK et al., 2009). Os principais mecanismos pelos quais a MOS exerce uma influência mais direta na dinâmica dos MPs são a formação de complexos de esfera externa e interna (troca de ligantes), que influenciam a atividade iônica, forma química, mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade desses elementos (SPOSITO, 2008).

A MOS pode também influenciar de forma direta e indireta a fixação do P, seja através do bloqueio dos sítios, carregados positivamente, de adsorção específica nas hidroxilas funcionais dos minerais secundários da fração argila do solo (óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de Fe e Al), além da complexação de metais polivalentes, como Al^{+3} e Fe^{+3} , que podem atuar como pontes catiônicas entre os grupamentos funcionais da MOS e também reduzir a formação de compostos insolúveis com os fosfatos (DICK et al., 2009).

Ao longo do tempo, as estruturas orgânicas oriundas do DLS podem interagir com a MOS e participar de processos de formação do húmus, a fração mais reativa da MOS, que controla o estoque de C no solo, a dinâmica de íons metálicos, moléculas orgânicas, minerais do solo, biota e água. O húmus é formado por substâncias húmicas (SH) e não-húmicas. As não-húmicas, também conhecidas como biomoléculas, apresentam estrutura química definida (carboidratos, lipídios, proteínas, etc). Já as húmicas apresentam composição estrutural e elementar bastante variada, e apesar de haver alguns modelos estruturais aceitos pela comunidade científica, como os modelos da macromolécula, (pseudo) micela e supramolécula (PICCOLO, 2002), ainda não há consenso sobre o assunto (LEHMANN & KLEBER, 2015).

O processo de formação do húmus, conhecido por humificação, é complexo e ainda pouco desvendado pela ciência. Entretanto, ao se avaliar as características e propriedades das substâncias húmicas, pode-se fazer inferências sobre suas funções e seus processos de formação. Teoricamente, à medida que a MOS é humificada se torna mais polimerizada, com maior conteúdo de C e menor de O e, portanto, menos acessível à biota e mais estável no solo. Para se estudar as substâncias húmicas, elas podem ser extraídas do solo de acordo com a

solubilidade dos compostos que as constituem. Estruturas insolúveis tanto em meio ácido como em meio básico são denominadas Huminas, já as estruturas solúveis em ácido e em base são denominadas Ácidos Fúlvicos (AF) e as estruturas insolúveis em meio ácido ($\text{pH} \leq 2$) são denominadas Ácidos Húmicos (AH) (STEVENSON, 1996).

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as alterações causadas pela aplicação sistemática de DLS na evolução das estruturas dos AF e AH e a influência dessas estruturas na dinâmica de MPs e fósforo. Para que esses objetivos fossem alcançados, foram elaborados quatro capítulos, que abordam: (I) Aplicação de dejetos líquidos de suínos em solo argiloso: alterações de curto prazo na estrutura da matéria orgânica e biodisponibilidade de metais pesados; (II) Alterações estruturais das substâncias húmicas de solo argiloso provocadas pela aplicação de dejetos líquidos de suínos por longo prazo; (III) Alterações provocadas pela aplicação de longo prazo de dejetos líquidos de suínos: Teores de metais pesados no solo, nas substâncias húmicas e acumulação em plantas de milho e; (IV) Alterações provocadas pela aplicação de longo prazo de dejetos líquidos de suínos: Teores de fósforo no solo, nas substâncias húmicas e acumulação em plantas de milho.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Solos de Regiões Suinícolas de Santa Catarina

A suinocultura catarinense foi impulsionada nos anos 1960-70 com o sistema de integração com a agroindústria desenvolvendo-se, sobretudo, no extremo oeste do estado, da região dos municípios de Joaçaba e Campos Novos, passando por Concórdia, Seara, Xanxerê, Chapecó, entre outros, até a fronteira com a Argentina, entre Dionísio Cerqueira e Itapiranga. Nessas regiões, destaca-se, entre outras, a ordem de solo dos Nitossolos Vermelhos, onde foi conduzido o presente estudo.

2.2 Nitossolos Vermelhos

O Nitossolo vermelho é um solo mineral que apresenta elevados teores de argila de baixa atividade, tanto no horizonte A como no B. É derivado de rochas básicas e ultrabásicas, e não apresenta policromia no perfil do solo. Podem apresentar caráter distrófico, quando a saturação de bases é baixa (< 50 %) (SANTOS et al., 2018). Sua principal ocorrência é na região de derramamento basáltico do sul, também conhecido como “*Trapp do Paraná*”, que se estende do Rio Grande do Sul a São Paulo, podendo ser observado em relevos acidentados.

Quando apresenta baixa saturação por bases, esta característica acentua a atividade do alumínio, que pode ser abundante neste solo. A hidrólise do íon Al^{+3} libera H^+ , que acentua a acidificação do solo. O horizonte superficial deste solo pode apresentar elevados teores de matéria orgânica (A proeminente ou A chenezêmico, dependendo da saturação por bases), onde predomina a fração humina (FONTANA, 2009), uma matéria orgânica muito estável, eventualmente protegida pela fração argila. Esta matéria orgânica pode neutralizar os efeitos do Al^{+3} através da formação de complexos estáveis, assim, o alumínio pode passar a atuar como ponte catiônica entre as SH e o P (BORGGAARD et al, 2005).

Os Nitossolos Vermelhos, geralmente, apresentam teores mais elevados de MP, em função do seu material de origem, que podem ter sua mobilidade acentuada pela acidificação promovida pela elevada atividade do Al^{+3} associada à baixa saturação por bases. Entretanto, o poder tampão proporcionado pela matéria orgânica atua na especiação dos MP, tornando-os menos solúveis. Já a humina, abundante nesse solo, pode atuar na formação de complexos estáveis e insolúveis (DICK, et al, 2009).

2.3 Dinâmica da Matéria Orgânica do Solo

O material orgânico de origem biológica, vivo ou morto, menor que 2 mm, encontrado no solo, é considerado matéria orgânica do solo (MOS). A fração viva abrange a biomassa de diversos organismos vivos que fazem do solo seu habitat. Os principais representantes desta fração são os fungos e as bactérias, e são essenciais à decomposição de resíduos e formação de húmus. Já, a fração morta da MOS é originada pela decomposição dos resíduos orgânicos. O material em estádios iniciais de decomposição chama-se fração leve e; o material mais decomposto, que não apresenta vestígios morfológicos do resíduo é chamado de húmus (SWIFT, 1996).

Ao ser adicionada ao solo, a matéria orgânica é decomposta e se reorganiza formando novos compostos. Os primeiros compostos a serem degradados são os mais simples, como carboidratos, o que ocorre rapidamente. Já os compostos mais complexos, como ligninas, levam mais tempo para serem degradados (MARTÍN-MATA et al., 2016). A degradação da matéria orgânica adicionada ao solo libera biomoléculas, que podem ser utilizadas pelos organismos vivos, ou interagir tanto com a fase mineral, como com a matéria orgânica

preexistente no solo (VAN DER WAL & BOER, 2016). A mineralização, a interação com minerais do solo e a humificação são processos que governam o destino das biomoléculas no solo. Além das características físicas, químicas e biológicas do solo e da própria matéria orgânica adicionada, a intensidade desses processos depende de condições ambientais, climáticas e ecológicas (GIUDICE & LINDO, 2016; YANARDAG et al., 2017).

2.3.1 Mineralização

A mineralização da matéria orgânica consiste na conversão dos elementos que se encontram em formas orgânicas para formas inorgânicas, sendo a principal forma de perda de material orgânico do solo. Organismos heterotróficos digerem polímeros da MOS e utilizam os respectivos monômeros em seu metabolismo para a obtenção de energia e matéria. Assim, os fatores que controlam a atividade biológica são determinantes na intensidade da mineralização.

Parte dos elementos utilizados pela biota são convertidos às formas inorgânicas, através da mineralização, e outra parte é fixada na biomassa (imobilização). O elemento mineralizado pode ser perdido ou aproveitado pelas plantas, enquanto que o elemento fixado, posteriormente, poderá ser utilizado por outros organismos ou incorporado aos compartimentos mais estáveis da MOS. O equilíbrio entre a imobilização e mineralização desempenha seu papel na disponibilidade de nutrientes para as plantas, e depende da relação C/N (razão entre massas) da MOS (MARTÍN-MATA et al., 2016).

A relação C/N da matéria orgânica estável do solo é de 10 a 12 (DICK et al., 2009), ou seja, nesta faixa as taxas de mineralização e imobilização estão equilibradas. Assim, a relação C/N dos resíduos adicionados ao solo determinará qual processo deve prevalecer até que se atinja o equilíbrio. Resíduos com relação C/N maior do que 30 tendem a provocar imobilização de N nos solos, enquanto para materiais com relação menor do que 20 ocorrerá o predomínio da mineralização aumentando o teor de N disponível para as plantas (TROFIMOV et al., 2012).

As principais fontes de matéria orgânica em solos agrícolas são a biomassa de plantas cultivadas (adubação verde, restos culturais) e resíduos da agropecuária (dejetos e esterco animais), e apresentam variadas relações C/N. Resíduos de leguminosas apresentam relação C/N menor que de gramíneas (aproximadamente 15 e 50, respectivamente), e tendem, portanto, a sofrer mais intensamente o processo de mineralização (DICK et al., 2009). A relação C/N de resíduos orgânicos depende da origem e do manejo dos resíduos. Enquanto esterco de bovinos, geralmente, apresentam relação C/N cerca de 20, o lodo de esgoto pode apresentar relação C/N inferior a 8 (PELTRE et al., 2016). Já o dejetos suíno pode variar de, aproximadamente 20 (MARTÍN-MATA et al., 2016) quando manejado em compostagem, a 10, quando manejado em esterqueira (FURTADO E SILVA, 2015).

Além das características do resíduo, o clima (temperatura e precipitação) desempenha um papel importante na atividade biológica e, portanto, na intensidade da mineralização. Em regiões de clima temperado, as temperaturas mais frias mantêm o metabolismo biológico menos ativo, e em condições de frio extremo a biota se mantém praticamente inativa. Assim, mesmo resíduos com baixa relação C/N, sob clima frios, podem apresentar taxas de mineralização muito pequenas. Enquanto que sob climas tropicais as taxas de mineralização tendem a ser mais elevadas (KURGANOVA et al., 2012).

2.3.2 Interações com minerais do solo

A presença de grupamentos funcionais na superfície das moléculas orgânicas, sobretudo carboxilatos e fenolatos, favorece a interação com grupamentos funcionais da

superfície de minerais secundários, formando associações organominerais. As interações entre a MOS e a fração mineral do solo podem envolver a formação de ligações coordenadas, quando podem reduzir as taxas de mineralização por promoverem a proteção físico-química de compostos orgânicos relativamente lábeis, mesmo em regiões de clima tropical, com elevada atividade biológica (DICK et al., 2009). Dependendo da estabilidade da ligação organomineral, compostos orgânicos podem permanecer por longos períodos protegidos do ataque microbiano e de reações químicas que promoveriam suas transformações (BOLAN et al., 2011).

As associações organominerais mais fortes ocorrem com a fração argila, devido, sobretudo, à superfície específica. Isso explica as menores taxas de mineralização e maiores conteúdos de C orgânico em solos mais argilosos (AVNERI-KATZ et al., 2016). Além da textura, a composição da fração argila também regula a interação com a MOS. Óxidos de Fe e Al amorfos tendem a formar interações organominerais mais estáveis que argilominerais 1:1 (GALINDO & DEL NERO, 2014; CHASSÉ et al., 2015, CHOROVER et al., 2001). Como o pH dos solos mais intemperizados, geralmente, é inferior ao ponto de carga zero (PCZ) desses óxidos (entre 7 a 9), ocorre o predomínio de grupos $-OH_2^+$, o que facilita a troca de ligantes e a interação organomineral (DICK et al., 2009). Entretanto, em solos pouco intemperizados, as pontes de cátions são mais importantes. Cátions como Ca^{2+} e Mg^{2+} podem neutralizar, simultaneamente, as cargas negativas dos grupamentos funcionais da MOS e da cavidade siloxane de minerais 2:1, como a vermiculita (DICK et al., 2009; BOLAN et al., 2011).

A interação com os minerais do solo promove a proteção da MOS do ataque microbiano, reduzindo, conseqüentemente, sua mineralização e aumentando sua estabilidade e tempo de permanência no solo (AVNERI-KATZ et al., 2016). A proteção química e física é decorrentes de processos interligados que atuam simultaneamente no solo, podendo atenuar os efeitos do clima e da atividade biológica na dinâmica da MOS. A proteção química (ou coloidal) é decorrente da relativa elevada demanda energética para o rompimento das ligações coordenadas que ocorrem entre a MOS e os minerais (CHASSÉ et al., 2015). Enquanto que a proteção física da MOS está relacionada com a barreira física promovida pelos agregados, que reduzem a difusão de oxigênio e o acesso dos microrganismos aos compostos orgânicos.

2.3.3 Humificação

A humificação consiste, basicamente, no processo de formação substâncias húmicas, que são encontradas no solo, água e sedimentos. Entretanto, apesar do longo período de estudos, esse debate ainda é muito controverso. Há autores que questionam até mesmo a existência das substâncias húmicas e do processo de humificação, sugerindo que moléculas orgânicas interagiriam aleatoriamente com minerais do solo sem formar uma estrutura específica (LEHMANN & KLEBER, 2015). Entretanto, isso não explica propriedades observadas na MOS, como massa molecular, densidade de carga, bioatividade, entre outras, o que seriam propriedades atribuídas à uma molécula com estrutura discreta (STEVENSON, 1996; PICCOLO, 2002; CANELLAS & SANTOS, 2005; GARCÍA et al., 2019).

O conceito de substância húmica pode variar de acordo com o entendimento de sua estrutura. De acordo com os modelos mais aceitos, as substâncias húmicas podem ser: (A) Macromoléculas compostas de biopolímeros liberados pela atividade biológica, com grupamentos ionizáveis ao longo de cadeias de conformação variável, mesmo que não sejam produtos da síntese celular, e que não se possa identificar um monômero precursor, (B) Micelas (Pseudo), formadas por agregados de moléculas anfífilas (parte hidrofóbica no lado interior e hidrofílica no exterior), resultante de associações fracas de moléculas não polares, longas cadeias alifáticas de hidrocarbonetos, ésteres e outros composto ou; (C) Supramoléculas de pequenas moléculas orgânicas que interagem através forças fracas (forças

de Van der Waals, pontes de hidrogênio, entre outras), mais semelhante à uma associação molecular pseudo micelar do que um polímero propriamente dito (PICCOLO, 2002). O ponto em comum entre essas teorias é que as substâncias húmicas apresentam composição e forma variadas, não se atribuindo uma única fórmula química que represente universalmente as substâncias húmicas presentes em diferentes ambientes.

Outra questão com muitas nuances não esclarecidas nos estudos das substâncias húmicas é o próprio processo de sua formação, a humificação. Algumas teorias baseadas na síntese e/ou resíntese dos produtos da mineralização podem ocorrer simultaneamente, no que seriam diferentes vias de formação do húmus. A teoria mais antiga é a Teoria da Lignina, ou Ligno-Proteica, baseada na redução da lignina à quinona, e sua reação com aminoácidos, formando o núcleo da molécula húmica. Já a Teoria dos Polifenóis considera a possibilidade de formação através de outros compostos aromáticos além da lignina, como taninos por exemplo. Outra teoria de formação das substâncias húmicas é a teoria Amino-açúcar, na qual a polimerização de açúcares redutores e compostos amino, oriundos de subprodutos do metabolismo microbiano, formariam as substâncias húmicas (STEVENSON, 1996).

Sabe-se, de uma forma geral, que as transformações na matéria orgânica e a formação das substâncias húmicas dependem de diversos fatores que interagem entre si. Além do efeito isolado de cada fator, existem os efeitos das interações entre esses fatores na humificação, que, ao final, responde à um conjunto de mecanismos interdependentes entre esses fatores, em uma complexa rede de interações. Alguns desses fatores podem ser controlados diretamente pela atividade antrópica, como manejo de solo e adição de resíduos orgânicos, e outros não, como clima e gênese do solo. Entretanto, como muitos mecanismos específicos de formação e interação das substâncias húmicas ainda não foram elucidados completamente, as respostas da humificação à influência de alguns fatores podem não ser tão claras.

A atividade biológica do solo desempenha papel relevante na humificação. Influencia diretamente promovendo a despolimerização de compostos orgânicos, sintetize de substâncias que posteriormente, provavelmente, são agregadas às substâncias húmicas, e indiretamente através de sua influência nos atributos físicos e químicos do solo. Desta forma, qualquer influência na atividade biológica, como práticas de manejo, clima, entre outros, deve afetar na intensidade da humificação da MOS. O clima (temperatura e umidade) pode controlar a humificação atuando no controle da atividade biológica, e de forma mais direta, na influência na termodinâmica das reações químicas. Sabe-se que em climas tropicais a humificação é mais intensa que em temperados (CANELLAS & SANTOS, 2005). A humificação pode ser intensificada em processos de compostagem termofílica (PROVENZANO et al., 2014; MARTÍN-MATA et al., 2016), onde há intensificação da atividade biológica concomitante ao aumento da temperatura. A fonte de material orgânico apresenta relação com o clima e a atividade biológica, e também na quantidade e qualidade da MOS, sendo de grande relevância ao processo de humificação. A estrutura química e composição elementar de resíduos adicionados sistematicamente ao solo apresentam estreita relação com as estruturas, propriedades e funções das substâncias húmicas do solo (PELTRE et al., 2016).

2.3.4 Estrutura das substâncias húmicas

De fato, a própria identidade estrutural das SH passa por expressivas críticas no meio científico. Publicações recentes discutem a dinâmica do C no solo sem se referir ao termo “Substâncias Húmicas” (KANE, 2015; CLARA et al., 2017). Outros trabalhos já são mais enfáticos ao negar a existência das SH (SCHMIDT et al., 2011; LEHMANN & KLEBER, 2015). As principais críticas contemporâneas a esse respeito são resumidas no quadro 1. Entretanto, as propriedades observadas na MOS, como massa molecular, densidade de carga, bioatividade, entre outras, corroboram com a existência de molécula com estrutura polimérica

(STEVENSON, 1996; PICCOLO, 2002; CANELLAS & SANTOS, 2005; GARCÍA et al., 2016II).

A estrutura das SH responde à atividade biológica, clima, fonte de material orgânicos e atributos do solo. A atividade biológica promove a despolimerização e síntese de compostos orgânicos, além influenciar em atributos solo. O clima (temperatura e umidade) controla a atividade biológica, e influencia a termodinâmica das reações químicas inerentes às SH, que podem ser intensificadas através da compostagem termofílica dos resíduos orgânicos, onde há intensificação da atividade biológica concomitante ao aumento da temperatura (PROVENZANO et al., 2014; MARTÍN-MATA et al., 2016).

As características físico-químicas dos resíduos adicionados sistematicamente ao solo apresentam relação com a estrutura das SH do solo. Em regiões de intensa atividade pecuária, a estrutura química dos dejetos gerados na produção animal desempenha importante papel na matéria orgânica do solo, devido à frequência que são aplicados (CYLE et al., 2016; PELTRE et al., 2016).

O comportamento das SH no solo, sua capacidade de interação com os demais componentes do solo (minerais, íons metálicos, moléculas orgânicas, nutrientes, etc.) dependem de sua estrutura química (grupos funcionais, cadeias de C, composição elementar, etc.). Em geral, estruturas alifáticas associadas à ácidos orgânicos, conferem ao resíduo elevado potencial de formação de complexos estáveis e solúveis com íons metálicos e moléculas orgânicas. Enquanto que as estruturas aromáticas condensadas tendem a imobilizar esses elementos, ocluindo-os em sua estrutura (IKEYA et al., 2015).

A composição elementar da MOS também desempenha papel de destaque em suas propriedades e funções. Os elementos mais abundantes são: C, H, O e N, em menores quantidades S e P. As relações atômicas, como C/N, H/C, O/C são ferramentas úteis na avaliação da MOS, pois permitem fazer inferências sobre as propriedades da MOS, suas possíveis transformações e funções (DICK et al., 2009).

Quadro 1. Críticas recentes à identidade das substâncias húmicas

Outra Visão Sobre Matéria Orgânica do Solo

A formação de uma estrutura polimérica, como as SH, pode não explicar a persistência do C por longos períodos no solo, pois a transformação de compostos com estruturas mais complexas, como a lignina, pode ser mais rápida que de alguns compostos com estruturas mais lábeis, como açúcares, que poderiam permanecer no solo por décadas. Isso seria explicado pela interação com minerais do solo, que evita a mineralização e transformação da matéria orgânica. Assim, os atributos do solo seriam mais importantes na estabilização do C no solo, do que a própria estrutura das moléculas orgânicas (KANE, 2015; CLARA et al., 2017). Podendo haver, inclusive, predomínio de compostos com estruturas moleculares menores e mais simples no solo, ao invés de moléculas grandes e complexas como as SH (LEHMANN & KLEBER, 2015). Outra crítica recorrente é a questão do C pirogênico, que poderia ser extraído e considerado como SH, enquanto, na verdade, a combustão incompleta de compostos orgânicos seria um processo diferente da humificação (SCHMIDT et al., 2011).

2.3.5 Substâncias húmicas x frações húmicas

Compostos orgânicos de composição química, arranjo estrutural e propriedades variadas compõe as substâncias húmicas. São estruturas que interagem intimamente com os componentes do ambiente onde se encontram, e devem ser extraídas em laboratório para que possam ser estudadas. Entretanto, devido à variabilidade estrutural das substâncias húmicas,

não há um extrator capaz de segregar, sozinho, todas substâncias húmicas dos outros componentes do ambiente. Para se extrair o máximo de substâncias húmicas das amostras são utilizados diferentes extratores, dando origem às frações húmicas, que são produtos de procedimentos laboratoriais e não, necessariamente, estão separadas em ambientes naturais. Extrações com ácidos e bases fortes separam as substâncias húmicas em três frações húmicas: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas (item 4) (STEVENSON, 1996).

A fração humina consiste no resíduo do processo de fracionamento, possivelmente, por estar fortemente associada aos minerais do solo, sobretudo às argilas. Os ácidos fúlvicos são reconhecidos pela predominância de estruturas alifáticas, baixos teores de C e elevados de O. Enquanto os ácidos húmicos, geralmente, apresentam estruturas mais complexas (ANJOS et al, 2008). Entretanto, essa é uma premissa teórica, que generaliza as características de cada fração húmica. Mas nem sempre essas frações apresentam essa distinção tão clara de suas características. Ao analisar as características estruturais de ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de DLS, Furtado e Silva (2015) observou estruturas e comportamento muito semelhantes com o que se postula sobre os ácidos fúlvicos.

O isolamento das frações húmicas é importante para se compreender as propriedades e funções das substâncias húmicas como um todo, facilita a compreensão de processos e mecanismos envolvidos na dinâmica da MOS. Entretanto, uma determinada fração pode apresentar estrutura química e comportamento muito semelhante à outra, e a variação estrutural dentro de cada fração não permite se generalizar das características e comportamentos das frações, sob pena de se gerar confusões na interpretação de fenômenos. As substâncias húmicas devem ser avaliadas multidisciplinarmente, pois diferentes pontos de vista se complementam e ajudam a formar o complexo quebra-cabeça dessas substâncias.

2.3.6 Fracionamento químico das substâncias húmicas

Existem diferentes formas de se fracionar quimicamente as substâncias húmicas, cada qual com suas virtudes e com seus pontos fracos. O método preconizado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) envolve mudanças de pH com ácidos e bases fortes, em atmosfera enriquecida com N₂, seguido de purificação. Primeiramente, eleva-se o pH até ~12 com NaOH para solubilizar ácidos húmicos e fúlvicos, após se acidifica esse extrato com HCl até se atingir pH entre 1,5 e 2,0, precipitando-se os ácidos húmicos, que são ressuspensos em solução de ácido clorídrico + ácido fluorídrico (SWIFT, 1996). Esse forte ataque químico é motivo de críticas por alguns pesquisadores, que acreditam que o método representa apenas uma condição laboratorial, e não dos ambientes onde as substâncias húmicas se encontram. Entretanto, esse método, além de apresentar satisfatória repetibilidade, leva em consideração fenômenos como a oxidação, autocondensação da estrutura e dissolução do CO₂ e os reduz com o uso da atmosfera controlada. Outra virtude desse método é a purificação dos ácidos húmicos, através da membrana de diálise, e dos ácidos fúlvicos, por meio de resinas a pH ~7, que segregam, eficientemente, as substâncias não húmicas e outras impurezas, como minerais e íons metálicos. Recentemente, observou-se que esse método extrai estruturas semelhantes às extraídas com água, mas com maior eficiência (GARCÍA et al., 2016).

Alguns autores propõem algumas alterações ao método da IHSS no intuito de facilitar a operacionalização da extração, como Benites et al, (2003), que propuseram a extração sem o uso da atmosfera de N₂ nem a purificação das substâncias extraídas. São alterações que, de fato, reduzem significativamente o custo e o tempo das análises e podem viabilizar a avaliações com elevado número de amostras. O método é bem aceito por apresentar um indicativo da quantidade de ácidos húmicos, fúlvicos e huminas, e suas relações são bastante utilizadas na avaliação do estado de humificação da MOS. Entretanto, as quantidades de C

contabilizadas podem ser questionadas. A ausência de controle da atmosfera e de purificação dos extratos, pode levar a erros qualitativos e quantitativos. Alguns deles são relatados, inclusive, pelos próprios autores, como a possibilidade de contabilizar C pertencente à substâncias não húmicas, fenômeno mais acentuado em solos arenosos, onde a interação com minerais é menos intensa. Outra fonte de erro é a dissolução de CO₂ atmosférico na solução, que ocorre durante a agitação da amostra com solução de NaOH.

2.3.7 Avaliação da humificação

A avaliação das substâncias húmicas pode ser feita com base em diferentes parâmetros, alguns refletem fenômenos de longo prazo, como a gênese do solo, enquanto outros podem ser sensíveis à alterações de curto prazo, como manejo. A escolha da forma de avaliação das substâncias húmicas depende do objetivo do trabalho e da disponibilidade de recursos. Em geral, envolve a interpretação de informações quantitativas, qualitativas e relativas obtidas a partir de técnicas que se complementam, como de quantificação de ácidos fúlvicos, húmicos e humina, espectroscopia (infravermelho, ultravioleta), composição elementar, ressonância magnética, entre outros (Anjos et al, 2008; PROVENZANO et al., 2014; TRAVERSA et al, 2014; IKEYA et al., 2015; FURTADO E SILVA, 2015).

A distribuição quantitativa do C entre as frações ácidos húmicos, fúlvicos e huminas é indicadora do estado de humificação da MOS. As relações entre os conteúdos das frações podem refletir o comportamento do carbono no solo. A relação entre a soma do conteúdo de C nos ácidos húmicos e fúlvicos (extrato alcalino) e o conteúdo de C na humina indica o potencial de iluviação da MOS. Enquanto que a relação ente a fração ácidos húmicos e fúlvicos (AH/AF) reflete a mobilidade do C no solo, sendo que valores menores que um (1) indicam o predomínio de ácidos fúlvicos e, portanto, correspondem à uma MOS mais móvel e com maior potencial de perda de C (ANJOS et al, 2008).

A composição elementar é importante para a avaliação das substâncias húmicas, pois o conteúdo de cada elemento e, principalmente, as relações ente eles refletem seu arranjo estrutural, reatividade e labilidade. Quando associadas à informações obtidas à partir da espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), obtém-se informações relevantes sobre a humificação. O potencial para mineralização pode ser acessado através da relação C/N. Já a tendência à saturação de ligações no carbono pelos hidrogênio (relação H/C) pode ser um indicativo do arranjo das cadeias de C (alifáticas ou aromáticas), assim como a relação entre a absorvância de luz incidente entre 465 nm e 665 nm (relação E4/E6) no UV-vis, que é inversamente proporcional ao grau de condensação das estruturas (DICK et al., 2009; TRAVERSA et al, 2014).

Outras técnicas, como a de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN), são muito utilizadas por serem úteis para avaliação sobre os tipos de carbono e seu arranjo estrutural. Informações que se complementam e, juntas, permitem a identificação de grupamentos funcionais e as cadeias de C presentes na amostra (PROVENZANO et al., 2014; IKEYA et al., 2015; SILVA, 2015). A estatística aplicada ao conjunto de dados obtidos a partir das técnicas de caracterização química (quimiometria) fornece informações sólidas que permitem inferências sobre a humificação e dinâmica da MOS (CANELLAS & SANTOS, 2005).

2.4 Dinâmica de Metais Pesados no Solo

Os MPs podem ser imobilizados no solo através de reações de adsorção, precipitação e complexação, e são mobilizados principalmente por dessorção, troca de ligantes, dissolução e

absorção pelas plantas. O destino dos MPs depende das propriedades do solo e fatores ambientais (BOLAN et al., 2014).

O equilíbrio dinâmico entre os MPs na solução e na fase sólida depende das propriedades do solo e da composição da solução do solo. A influência da natureza dos ligantes, nos processos de sorção, é determinante na concentração dos MPs na solução do solo. A adsorção específica de ânions tende a aumentar a carga negativa sobre as partículas do solo, aumentando, assim, a adsorção de metais (AMARAL SOBRINHO et al., 2009).

Valores de pH maiores que 6 reduzem a atividade dos MPs livres no solo, devido ao aumento da carga dependente do pH na superfície em óxidos de Fe, Al e Mn; à quelação pela matéria orgânica; ou precipitação na forma de carbonatos, co-precipitação de óxidos metálicos, e aumento da CTC (BOLAN et al., 2011).

Com a elevação do pH, grupos funcionais da matéria orgânica (carboxílicos, fenólicos, álcool e carbonil) se dissociam, aumentando a afinidade dos ligantes para os MPs. A complexação pela matéria orgânica varia em função de diversos fatores, em interações controladas pelo pH da solução do solo, força iônica, a especiação dos MPs, presença de algum cátion dominante, e/ou de ligantes orgânicos e inorgânicos (BOLAN et al., 2014).

A precipitação é o processo predominante em solos com o pH mais elevado e na presença de ânions, tais como, CO_3^{2-} , OH^- e HPO_4^{2-} , e onde a concentração de MPs é, relativamente, alta. A precipitação de fosfatos / carbonatos metálicos é considerada um dos mecanismos de imobilização de MPs no solo. O P reduz a lixiviação de Cd, Pb e Zn, por reduzir a concentração de MPs na solução do solo pela precipitação de fosfatos metálicos (MCGOWEN et al., 2001). A calagem também favorece a retenção de MPs no solo pela formação de carbonatos metálicos (BOLAN et al., 2001).

A co-precipitação de metais, especialmente na presença de óxidos férricos de baixa cristalinidade, gera mudanças significativas nas propriedades químicas da superfície do substrato, podendo ser mais eficiente que a adsorção na remoção de MPs da solução do solo (LU et al., 2011; VIOLANTE et al., 2007).

2.4.1 Biodisponibilidade de metais pesados

Os MPs biodisponíveis são aqueles que potencialmente podem vir a ser absorvidos pelos seres vivos e entrar na teia trófica. A fração biodisponível é resultante da interação entre os constituintes do solo, do resíduo aplicado, atividade radicular e microbiana. Irá variar em função da presença no solo de constituintes orgânicos, como os compostos orgânicos de baixo peso molecular, de alta solubilidade, e os de maior recalcitrância, como os ácidos húmicos e humina; e inorgânicos como óxidos de Fe e Al, silicatos, fosfatos e carbonatos (BERTON, 2000). Para entrar na raiz da planta, o MP deve entrar em contato com a raiz (acessibilidade física), em uma forma particular (acessibilidade química), para ser transportado através da membrana (BOLAN et al., 2014).

A absorção de MPs pelas plantas ocorre a partir da solução do solo. Logo, os teores totais e pseudototais não são bons indicativos da disponibilidade para as plantas (fitodisponibilidade). A estimativa do teor fitodisponível pode ser relacionada com sua solubilidade em água. Na avaliação da transferência dos MPs para a rede trófica, é comum a correlação das quantidades acumuladas nas diferentes partes das plantas com os teores extraídos por: ácidos minerais (Ex. $1 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$); soluções salinas (Ex. $0,01 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$); soluções tampão (Ex. $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4 \text{OAc}$); e os agentes quelantes (Ex. EDTA, DTPA), que são considerados adequados na predição de biodisponibilidade (BOLAN et al., 2014).

Em procedimentos de fracionamento geoquímico, as primeiras frações são consideradas as mais acessíveis às plantas, já que o poder de solubilização aumenta a cada

fração. Contudo, a distribuição dos metais pode ser considerada uma estimativa, devido à subjetividade de suas etapas (BOLAN et al., 2014).

2.4.2 Interação entre metais pesados e substâncias húmicas

Os grupamentos funcionais aniônicos ou polares das SH interagem com os MP através de diferentes ligações (Figura 1). O mecanismo de interação entre as SH e os MP é governado por características químicas dos MP, seus teores no solo, o pH do solo e a estrutura das SH. Geralmente, cátions monovalentes formam complexos de esfera externa, enquanto cátions bivalentes tendem a formar tanto complexos de esfera interna como externa (SPOSITO, 2008). Quanto menores os teores de MP no solo mais intensa a interação, devido à abundância de sítios livres e insaturados na SH, e mesmo com elevados teores de MP, nem todos grupamentos são ocupados devido ao efeito estérico. A quantidade de MPs complexados e a estabilidade desses complexos pode variar de acordo com o grau de aromaticidade, humificação e peso molecular das SH (BOGUTA & SOKOLOWSKA, 2016).

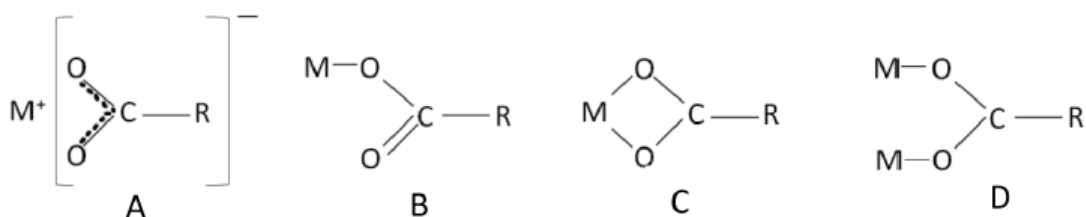


Figura 1. Modelos de ligação de metais com ligante carboxilato. A) Ligação não coordenada; B) Complexo unidentado; C) Quelato bidentado; D) Ponte coordenada bidentada. Fonte: BOGUTA & SOKOLOWSKA, 2016.

Nas condições de pH relativamente baixo, característicos de solos com elevado grau de intemperismo (Latosolos e Nitossolos), as SH mais humificadas apresentam tendência de formar pontes coordenadas bidentadas (Figura 1D), independente da concentração do MP. Já em SH menos humificadas, a presença de baixos teores de MP no solo favorece a formação de pontes coordenadas bidentadas, enquanto que elevados teores de MP favorecem os quelatos bidentados (Figura 1C). Em solos com menor grau de desenvolvimento pedológico, com pH mais elevado, como em alguns Cambissolos (DORTZBACH et al., 2016), baixos teores de MP no solo favorecem complexos unidentados (Figura 1B), enquanto elevados teores favorecem pontes coordenadas bidentadas. Complexos estáveis formados em condições de pH elevado podem estar conectados ao elevado grau de dissociação de grupamentos funcionais, assim como maior expressão da estrutura, que minimizam os efeitos estéricos (BOGUTA & SOKOLOWSKA, 2016).

O compartilhamento de elétrons pode formar de complexos muito estáveis, e está relacionado à interação do MP, principalmente, com estruturas húmicas com baixo grau de humificação e abundância de estruturas oxigenadas e grupamentos carboxílicos (BOGUTA & SOKOLOWSKA, 2016). Essa interação pode, inclusive, “blindar” os MP, evitando que participem de reações de precipitação e adsorção com minerais do solo. Os complexos podem ser solúveis ou insolúveis, de acordo com a solubilidade da SH. A formação de complexos insolúveis tende a imobilizar os MP, enquanto os solúveis podem aumentar sua biodisponibilidade, facilitando a absorção pelas plantas, inclusive, de elementos tóxicos que, geralmente, não seriam absorvidos, influenciando profundamente a dinâmica de ciclagem desses elementos (FURTADO E SILVA, 2015).

2.5 Dinâmica de Fósforo em Solos Intemperizados

O fósforo é um dos macronutrientes mais limitante para a fertilidade de solos intemperizados, comuns em regiões tropicais e subtropicais. Devido, sobretudo, às características químicas desses solos, onde são favorecidas reações que promovem a fixação do P, e reduzem sua mobilidade e biodisponibilidade. Em solos com pH entre 4 e 6, as formas inorgânicas de P predominantes são os fosfatos mono e dihidrogenados e os ortofosfatos. O P também pode ser encontrado em formas orgânicas, quando o elemento é constituinte de moléculas orgânicas, como ácidos nucleicos, fosfolipídios, entre outras.

A dinâmica de P é governada pela atividade do íon H^+ na solução do solo. Em solos com elevado grau de intemperismo, onde as cargas são dependentes de pH, ou seja, podem ser positivas ou negativas de acordo com a variação do pH do solo. O que regula esse processo é a protonação ou deprotonação dos grupamentos funcionais da superfície externa dos argilominerais e nos óxidos, hidróxidos e oxihidroxidos de Fe, Al e Mn. Em condições ácidas, os grupamentos apresentam-se protonados, atraindo mais fortemente os ânions fosfatos. Com a elevação do pH ocorre a dissociação do íon H^+ , capaz de reduzir a fixação e aumentar a mobilidade e biodisponibilidade do P (SPOSITO, 2008).

2.5.1 Fixação de fósforo em solos intemperizados

Muitos dos solos intemperizados são reconhecidos pela presença de caulinita e de óxidos, hidróxidos e oxihidroxidos de Fe, Al e Mn na fração argila, com grande relevância na química desse solo. O ponto de carga zero (PCZ) desses óxidos varia, geralmente, de 7 a 9 (Dick et al., 2009). Devido ao elevado grau de intemperismo dos minerais secundários, o pH desse solo é baixo e o PCZ dos óxidos é elevado, promovendo a predominância de cargas positivas (ΔpH positivo) na fração mineral desse solo. Retendo, assim, fortemente os ânions fosfatos na superfície da fração mineral.

Os fosfatos podem formar complexos de esfera interna com um ou mais sítios de adsorção dos óxidos (Figura 2), abundantes em determinados solos intemperizados. São ligações estáveis que podem apresentar, simultaneamente, compartilhamento de elétrons e pontes de hidrogênio, variando de acordo com a coordenação da superfície. Podem formar interações binucleares monodentadas, mononucleares monodentadas, e complexos monodentados sem a presença de pontes de hidrogênio (ELZINGA & SPARKS, 2007).

Em solos intemperizados, é comum se observar elevada a atividade iônica do Al^{+3} , que desempenha importante papel na fixação do P. O Al^{+3} é capaz promover a precipitação de fosfatos solúveis, de tal forma que o P é removido da solução do solo. Outra consequência da atividade do Al^{+3} é a acentuação da acidificação do solo, que intensifica a adsorção do P na superfície dos minerais secundários. Essa acidificação ocorre com a liberação de H^+ na hidrólise do íon Al^{+3} . A condição de baixa saturação por bases, como em solos distróficos, acentua a atividade do alumínio. Com o P fixado dessa forma, a principal forma de perda desse nutriente ocorre com a erosão, quando é carregado junto com partículas argila dos sedimentos (CERETTA et al., 2010).

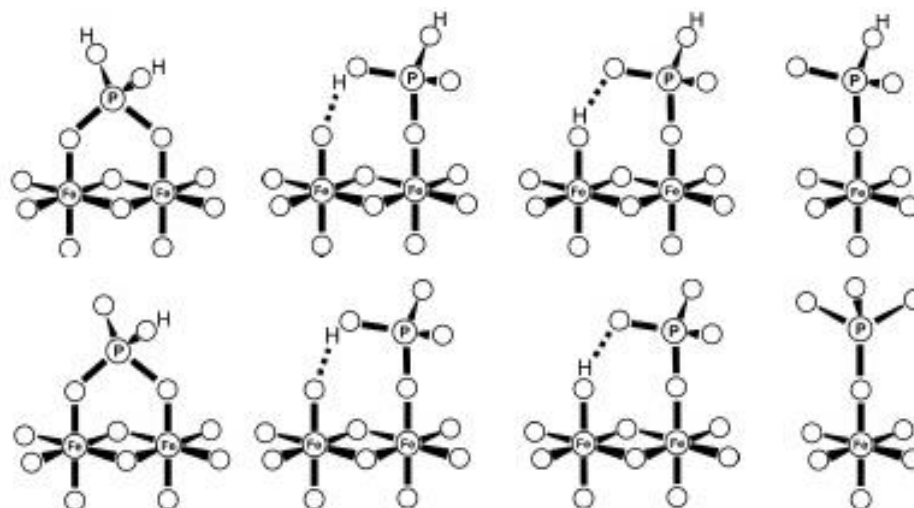


Figura 2. Complexos de esfera interna de unidades de fosfato na superfície de Hematita. Linhas tracejadas representam ligações de hidrogênio. Adaptado da Fonte: Elzinga & Sparks, 2007.

2.3.2 Interação entre fósforo e substâncias húmicas

A estrutura e as propriedades das SH determinam a resposta da dinâmica do P à essa interação. A influência direta das SH na dinâmica do P no solo ocorre devido à abundância grupamentos funcionais, observada principalmente nos ácidos fúlvicos, que podem bloquear os sítios de adsorção específica dos minerais do solo, carregados positivamente, além de favorecerem a complexação de metais polivalentes, que podem atuar como pontes catiônicas entre SH e fosfatos. As SH também podem influenciar indiretamente a dinâmica do P e de MP, através das mudanças que promovem em atributos do solo, como CTC, PCZ, entre outros (DICK et al., 2009).

A adição de SH ao solo pode reduzir a taxa de adsorção e enfraquecer a afinidade do fosfato com os complexos com a superfície do mineral. Ademais, os complexos fosfato – SH – mineral são menos sensíveis à variações do pH que os complexos fosfato – mineral do solo (HUI et al, 2015). Quando a adição de SH no solo ocorre, posteriormente, à adição de fosfato, o P primeiramente é adsorvido aos grupamentos de superfície dos minerais, e posteriormente desorvido pelas SH, entretanto esse efeito pode ser pouco evidente, pois a força da adsorção é maior que a de desorção. Contudo, quando a adição da SH é simultânea à adição do P, como ocorre com a aplicação de resíduos orgânicos ricos em P, como o DLS (VEIGA et al, 2012), as SH podem competir pelos sítios de adsorção, acentuando os efeitos das SH na disponibilização do P, através da redução a adsorção pelos sítios da superfície mineral (BORGGAARD et al, 2005).

2.6 Principais Transformações no Solo Após a Aplicação de Dejeto Líquido de Suínos

O dejetos produzido pelos suínos é, em geral, removido das baias de criação e conduzido para o local de tratamento com uso de água, principalmente pela facilidade operacional. Dando origem ao DLS, composto de fezes, urina e água, com características que variam com o manejo, idade dos animais, alimentação e quantidade de água utilizada (MALLMANN, 2013). Em regiões produtoras de suínos, o DLS é um fertilizante muito utilizado, devido sua alta oferta e reconhecido potencial agrônômico (LÓPEZ-ALONSO et al., 2012; VEIGA et al., 2012). Entretanto, além de apresentar nutrientes em quantidades

desproporcionais em relação à capacidade de extração das plantas (CQFS - RS/SC, 2004), pode apresentar estrutura química, pouco condensada e com abundância de grupamentos carboxílicos, com potencial para formação de complexos solúveis com elementos traço, que aumentam a mobilidade e biodisponibilidade desses elementos (FURTADO E SILVA, 2015).

Embora existam diversas tecnologias para o tratamento do DLS, como biodigestão, separação sólido-líquida, compostagem, entre outras, o tratamento em lagoas de estabilização (esterqueiras) ainda é o mais utilizado em regiões de produção intensiva, sobretudo pela operacionalidade e baixo custo de manutenção. O tratamento promove o aumento da condensação aromática na estrutura, estabilização da matéria orgânica e redução da carga poluidora do DLS (MARCATO et al., 2008; PROVENZANO et al., 2014; MARTÍN-MATA et al., 2016). O DLS pode ser aplicado no solo em diferentes taxas na fertilização de culturas anuais e perenes. As características do DLS, do solo, clima e manejo controlam processos físico-químicos e biológicos que ocorrem no solo, de forma interligada, e afetam tanto a biosfera, como a hidrosfera e atmosfera.

2.6.1 Processos físicos e químicos

Sucessivas aplicações de DLS no solo podem influenciar os processos envolvidos na transformação da matéria orgânica e, conseqüentemente, nos atributos físicos e químicos do solo. Os efeitos da aplicação de DLS nem sempre são claros. Muitos trabalhos apresentam resultados divergentes quanto à avaliação de atributos físicos e químicos de solos com histórico de aplicação de DLS, porque os parâmetros que refletem esses atributos respondem de forma variada de acordo com características do DLS, solo, clima, além das quantidades e o tempo de aplicação (CERETTA et al., 2010; LÓPEZ-ALONSO et al., 2012; VEIGA et al., 2012; FURTADO E SILVA, 2015).

Na dinâmica do C em solos fertilizados frequentemente com DLS ainda há processos não muito bem esclarecidos, como, por exemplo, o mecanismo de incorporação de estruturas químicas do DLS às substâncias húmicas do solo. Em alguns trabalhos são relatados o aumento no teor de C orgânico em função da aplicação de DLS, inclusive em camadas subsuperficiais (LOURENZI et al., 2011), enquanto que em outros trabalhos não há alteração (VEIGA et al., 2012).

A influência da aplicação de DLS sobre os valores de pH também não é unânime, já que é um fenômeno que depende da composição do dejetos e com o poder tampão dos solos. Enquanto alguns autores observam uma significativa redução no pH (VEIGA et al., 2012), outros não observaram influência (SCHERER et al., 2012), ou até mesmo a elevação desses valores (LOURENZI et al., 2011). A acidificação que se observa pode ser relacionada à nitrificação do NH_4^+ , sobretudo quando se trata de dejetos suínos tratados em lagoas anaeróbicas, onde o N se encontra, predominantemente, na forma amoniacal (MARCATO et al., 2008; BOLADO-RODRÍGUEZ et al., 2010; VEIGA et al., 2012).

Esse fenômeno influencia diretamente a dinâmica de nutrientes e elementos tóxicos, principalmente os ligados fracamente aos sítios de troca. Os principais efeitos da acidificação são na elevação dos teores trocáveis de Al^{+3} e aumento da solubilidade de metais pesados, redução da soma e saturação por bases e mobilização Ca, Mg e K, que podem ser acumulados em camadas subsuperficiais, onde a acidificação é menos acentuada (VEIGA et al., 2012).

O P acumula-se no solo, principalmente, em formas inorgânicas (GATIBONI et al., 2008; CERETTA et al., 2010). Entretanto, como o P tende a ser adsorvido de forma específica, o maior acúmulo ocorre em camadas superficiais (DORTZBACH et al., 2014), ou, quando os sítios de adsorção estão saturados, o P pode se acumular imediatamente a baixo da camada superficial (aproximadamente 10 cm de profundidade) (VEIGA et al., 2012).

Elementos traço também são adicionados ao solo com a aplicação de DLS, tanto micronutrientes quanto elementos tóxicos, pois estão presentes na alimentação dos animais e eliminados pelas fezes (FURTADO E SILVA, 2015). Os mais abundantes são Cu, Zn, Fe e Mn (VEIGA et al, 2012), mas também são relatados Pb, Ni (FURTADO E SILVA, 2015), Cd, Hg, entre outros (TELLA et al, 2013). Os elementos tóxicos são adicionados involuntariamente à ração, na forma de impurezas dos ingredientes. Os elementos traço tendem a ser acumulados nas camadas superficiais, pois apresentam elevada eletronegatividade e formam complexos de esfera interna com minerais do solo.

Entretanto, como a estrutura química dos ácidos húmicos do DLS pode apresentar abundância de cadeias alifáticas associadas à presença de carboxilas, pode haver formação de complexos organometálicos solúveis, que aumentam a mobilidade e biodisponibilidade desses elementos (FURTADO E SILVA, 2015). Apesar de o DLS apresentar baixos teores de C, a interação da matéria orgânica do DLS com os minerais do solo (item 2.2) faz com que sua aplicação no solo possa apresentar efeitos no aumento da estabilidade de macroagregados do solo, o que pode estar relacionado às características das estruturas orgânicas adicionadas pelo DLS (FURTADO E SILVA, 2015; YAGÜE et al., 2012).

Por outro lado, pode haver a formação de uma camada mais resistente na superfície do solo, camada de “efeito *mulching*”, que pode aumentar a resistência a penetração e retardar a emergência de plântulas, tanto com a aplicação superficial como com incorporação do DLS (YAGÜE et al., 2012). Esses dois fenômenos, geralmente, são observados até poucos dias após a aplicação do DLS, conforme a matéria orgânica sofre transformações, ocorre a dispersão pela alta densidade de cargas, e esses efeitos podem perder expressão.

2.6.2 Processos biológicos

Mesmo após a mineralização proporcionada durante os sistemas de tratamento do DLS, quando é aplicado ao solo ainda apresenta compostos de C lábeis. Pode, inclusive, apresentar ácidos húmicos com características fulváticas (baixa condensação aromática, abundância de grupos oxigenados) (FURTADO E SILVA et al., 2017). O DLS promove a atividade biológica no solo, pois os microrganismos obtêm energia de compostos orgânicos. Processo que ocorre através da respiração aeróbia, quando a glicólise libera moléculas de CO_2 , perdidas no ciclo de Krebs e, H^+ que são recebidos pelo oxigênio na cadeia respiratória; ou na ausência de oxigênio, quando o ácido pirúvico é utilizado como aceptor de elétrons, liberando CH_4 .

Apesar de poder haver formação quimiogênica de gases do efeito estufa (GEE) em solos fertilizados com DLS, a principal via de formação desses gases é biogênica. Além do CO_2 e CH_4 , outros gases também podem ser gerados, como N_2O , que é produzido a partir da desnitrificação, processos governados por bactérias (RODHE et al, 2012; MARIS et al, 2016).

A emissão desses gases ocorre mais acentuadamente pouco tempo após a aplicação no solo, e diminui à medida que a matéria orgânica do DLS é transformada e fica menos acessível aos microrganismos. Os processos biológicos e consequente emissão de GEE estão relacionados às condições que facilitaram a mineralização e desnitrificação (MARIS et al, 2016), como a disponibilidade de oxigênio, temperatura do solo, qualidade da matéria orgânica.

As emissões de CH_4 no campo, geralmente, não são muito intensas, pois sua formação ocorre predominantemente no processo de tratamento anaeróbico do DLS em esterqueiras e biodigestores. Quando é aplicado superficialmente no solo, o DLS é submetido à condições aeróbicas, reduzindo a formação de CH_4 . Entretanto, as emissões de N_2O podem ser mais representativas, devido à abundância de NH_4^+ , geralmente observada em DLS aplicado ao solo, que desencadeia os processos de nitrificação e desnitrificação (RODHE et al, 2012).

3. CAPÍTULO I

APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS EM SOLO ARGILOSO: ALTERAÇÕES DE CURTO PRAZO NA ESTRUTURA DA MATÉRIA ORGÂNICA E BIODISPONIBILIDADE DE METAIS PESADOS

3.1 RESUMO

Aplicações sistemáticas de dejetos líquidos de suínos (DLS) podem elevar os teores de metais pesados (MPs) no solo e influenciar as estruturas das substâncias húmicas (SH) do solo. A interação dos MPs com a matéria orgânica e, conseqüentemente, sua dinâmica no solo, são diretamente influenciadas pela estrutura dos ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF), que podem responder, entre outros fatores, às características do DLS aplicado. Com o objetivo de estudar os efeitos da aplicação de DLS na dinâmica de MPs e na estrutura das SH do solo. Foram avaliados os teores de MPs (Cu, Zn, Ni e Pb) no solo e na estrutura química das SH de um solo argiloso após três aplicações superficiais de DLS, no período de um ano e meio (curto prazo). Os AH obtidos a partir de amostras de DLS foram caracterizados quanto à composição elementar, ressonância magnética nuclear do ^{13}C e espectroscopia de infravermelho, a fim de se avaliar o seu potencial de interação com MPs. Os AH e AF obtidos a partir das amostras de solo foram caracterizados conforme os AH do DLS e também quanto à quantidade de carbono em cada fração, a fim de se avaliar possíveis alterações na estrutura dos AH e AF do solo em decorrência da aplicação de DLS. Foram determinados os teores totais de MPs em amostras de ração suína, DLS oriundo de esterqueiras, e em tecido do consórcio de plantas de aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.) e azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) adubadas com DLS. Para avaliação da dinâmica dos MPs no solo, foram determinados seus teores pseudototais em seis camadas do solo (0–2,5; 2,5–5; 5–10; 10–20; 20–40, e 40–80 cm). Na camada de maior exploração das raízes do consórcio estudado (0–20 cm) foram avaliados os teores de MPs biodisponíveis. Os metais Cu, Zn, Ni e Pb, entre outros, foram encontrados na ração, indicando a origem desses MPs no DLS. A caracterização dos AH do DLS, com 55% de cadeias alifáticas, 14% alifáticas oxigenadas e 15% de carboxilas, demonstra a sua alta capacidade de interação com MPs através da formação de complexos solúveis. Na matéria orgânica do solo, houve incorporação de estruturas, predominantemente, alifáticas, sobretudo nos AF, mas também nos AH. Todos os metais avaliados apresentaram acúmulo nas seis camadas do solo em função da dose de DLS aplicada, inclusive em formas biodisponíveis na camada arável (0–20 cm). O acúmulo total dos MPs nas plantas apresentou correlação positiva com os teores biodisponíveis do solo, indicando que os MPs se encontravam em formas lábeis, com capacidade para serem transferidos para corpos hídricos e entrar na cadeia trófica.

Palavras chave: Estruturas de carbono. Frações húmicas. Labilidade de metais pesados.

3.2 ABSTRACT

Systematic pig slurry (PS) application can increase soil heavy metals (HM) levels and play a role on soil humic substances (HS) chemical characteristics. The HM interaction with organic matter and, hence, its dynamics in soil, are directly influenced by fulvic (FA) and humic (HA) acids structure, which can respond, among other factors, to systematically applied PS characteristics. Aiming to study the effects of PS appliance on HM dynamics and soil HS structure, in this chapter was evaluated the HM (Cu, Zn, Ni and Pb) levels in soil and HS chemical structure of a clay soil after three PS applications, over one and half year (short term). The HS obtained from PS samples were characterized by its elementary composition, ¹³C nuclear magnetic resonance and infrared spectroscopy, aiming to evaluate its potential for interaction with HM. The FA and HA obtained from soil samples were characterized as PS HA and, also, as the amount of carbon in each fraction, in order to evaluate possible changes in soil FA and HA structure due to PS application. The HM total levels were determined in samples of pig ration, PS from commercial pig farming, and tissue of black oat (*Avena strigosa* Schreb.) and Italian rye grass (*Lolium multiflorum* Lam.) consortium amended with PS. For soil HM dynamics evaluation, its pseudototal levels were determined in six soil layers (0–2,5; 2,5–5; 5–10; 10–20; 20–40, e 40–80 cm). In the layer of higher exploration by the studied consortium roots (0-20 cm) was evaluated the HM bioavailable levels. The metals Cu, Zn, Ni and Pb, among others, were found in ration, indicating the origin of these HM in the PS. The PS HA characterization, with 55 % of aliphatic chains, 14 % oxygenated aliphatic and 15 % carboxyl, demonstrates its high capability of interaction with HM by the soluble complexes' formation. In the soil organic matter, there were the incorporation of aliphatic structures, mainly to FA, yet also to HA. All evaluated HM have accumulated in the six soil layers due to PS doses application, including bioavailable forms in the arable layer (0-20 cm). The total accumulation of HM in plants was positive correlated with soil bioavailable levels, indicating the HM were found in labile forms, with capacity to be transferred to water bodies and enter in the trophic chain.

Key words: Carbon structures. Humic fractions. Heavy metals lability.

3.3 INTRODUÇÃO

Os dejetos líquidos de suínos (DLS) tem demonstrado elevado potencial agrônômico como condicionador de solo devido à sua capacidade para aumentar os teores de carbono, e de macro e micronutrientes (LÓPEZ-ALONSO et al., 2012; VEIGA et al., 2012a). No entanto, a ração dos suínos pode conter metais pesados (MPs) que são adicionados na forma de promotores de crescimento (Zn, Cu, Fe e Mn) (MORAL et al., 2008); e, involuntariamente, como impurezas nos ingredientes utilizados na ração (Pb, Ni, Cr e outros (FURTADO E SILVA, 2015). Parte desses MPs é transferida ao DLS como consequência da baixa assimilação destes elementos pelos suínos (LÓPEZ-ALONSO et al., 2012; WANG et al., 2013). Como consequência, a aplicação sistemática de DLS no solo pode elevar os teores de MPs, tanto na camada superficial (TIECHER et al., 2013), quanto nas mais profundas (VEIGA et al., 2012a).

Estudos demonstram que os MPs adsorvidos nos colóides minerais do solo podem ser mobilizados através de reações de dessorção, causadas pela complexação por ácidos orgânicos solúveis (ligantes orgânicos) e agentes quelantes (BOLAN et al., 2014), aumentando o risco de contaminação ambiental (BOLAN et al., 2014; SHAHID et al., 2012). Estes MPs podem ser acumulados no solo, inclusive, em formas de maior mobilidade e, potencialmente, biodisponíveis para algumas espécies vegetais (SIMIONI et al., 2002; GIROTTO et al., 2010; VEIGA et al., 2012a e b).

O tratamento do DLS em esterqueiras é uma das alternativas para seu uso como fertilizante e condicionador do solo, pois, favorece o aumento no grau de condensação das substâncias húmicas do resíduo e aumenta a concentração de nutrientes (PROVENZANO et al., 2014). As substâncias húmicas, sobretudo os ácidos húmicos (AH), influenciam na dinâmica dos MP no solo mediante a formação de complexos organo-metálicos muito estáveis (SPOSITO, 2008) com os grupamentos funcionais ionizáveis abundantes na sua estrutura (carboxilas-COOH, hidroxilas - OH, etc.). Assim, os AH podem modificar o pH do solo, complexar os MPs, influenciando também na capacidade de troca catiônica, ponto de carga zero, e nas características físicas do solo (estrutura) (CANELLAS & SANTOS, 2005; YAGÜE et al., 2012). SHAHID et al., 2012). Entretanto, os ácidos fúlvicos (AF) aumentam a mobilidade e biodisponibilidade dos MPs nos solos por apresentarem estruturas mais alifáticas, oxigenadas e ricas em carboxilas que podem formar complexos solúveis que favorecem a absorção desses elementos pelas plantas e são armazenados nos tecidos vegetais como compostos inativos de baixa fitotoxicidade (BOLAN et al., 2014; SHAHID et al., 2012). Desta forma, os MPs acumulados na parte aérea podem ser ciclados ou exportados do solo de acordo com o manejo da fitomassa (produção de silagem, feno e adubação verde). Este cenário é complexo, pois a assimilação dos MP pelas plantas responde a diversos fatores como: biodisponibilidade; características químicas e estruturais das frações humificadas do DLS, características do solo; da fisiologia e dos mecanismos de absorção próprios da planta cultivada, entre outros (NOGUEIRA et al., 2008).

Diante do apresentado, o objetivo deste trabalho foi estudar os efeitos da aplicação de DLS nas alterações na estrutura química das substâncias húmicas da matéria orgânica do solo e na dinâmica dos MP (Cu, Zn, Ni e Pb) em um Nitossolo Distrófico com cobertura do solo pelas culturas de inverno (consórcio Azevém + Aveia Preta) e remoção da massa verde de Milho, simulando silagem.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Área experimental

O experimento de campo foi conduzido em um campo experimental da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI), localizado no município de Campos Novos, Estado de Santa Catarina, região sul do Brasil (27°23'02" S, 51°13'29" O, 934m de altitude) instalado no plantio de inverno em 2009. O clima da região é Cfb na classificação de Köppen (PANDOLFO et al, 2002). O solo da área foi classificado como um Nitossolo Vermelho distrófico. Apresenta saturação por bases baixa ($V < 50\%$), matéria orgânica de 39 g kg^{-1} e $\text{pH} = 5,2$, e teor de argila de 600 g kg^{-1} na camada de 0-20 cm.

3.4.2 Experimento de campo

A área experimental foi dividida em parcelas de 5 x 5 m, em delineamento experimental de blocos ao acaso com quatro repetições, onde foram aplicadas, superficialmente, doses de DLS provenientes de esterqueiras de uma granja comercial de suínos em fase de terminação.

Foi cultivado milho (*Zea mays*) no verão e o consórcio de aveia preta (*Avena strigosa* Schreb.) + azevém (*Lolium multiflorum* Lam.) no inverno. O manejo da fitomassa aérea das culturas foi de cobertura pelas culturas no inverno e remoção da massa verde das culturas de verão, simulando silagem.

Nas parcelas, além da testemunha (D0), foram aplicadas na superfície do solo duas doses de DLS, a saber: a) 50 (D50); e b) 100 (D100) $\text{m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ aplicação}^{-1}$. Para cada dose, foram realizadas três aplicações de DLS que precederam o cultivo de duas lavouras de verão e uma de inverno.

3.4.3 Amostragem e preparo das amostras da ração, DLS, solo e planta

Ao final do terceiro ciclo, foram amostrados os seguintes materiais: (a) ração oferecida aos suínos em fase de terminação, para determinação dos teores de MPs; (b) DLS manejado em esterqueiras, para caracterização da matéria orgânica e determinação de teores de MPs; (c) amostra de terra retirada de seis camadas do solo (0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20; 20-40, e 40-80 cm), para determinação dos teores pseudototais de MPs; (d) amostras de terra da camada de solo de maior exploração das raízes das plantas cultivadas (0-20 cm), para caracterização dos AH e AF e determinação de teores biodisponíveis de MPs, e (e) plantas do cultivo de inverno, para quantificação dos teores de MPs em seus tecidos.

Três amostras de ração foram coletadas na mesma unidade produtora de suínos de terminação fornecedora de DLS para o experimento. As amostras foram secas até peso constante, submetidas à moagem e peneiradas com peneira de 1 mm. Posteriormente, foram analisadas em triplicata.

Foram coletadas duas amostras de DLS de 500 ml por aplicação, totalizando seis amostras. As amostras foram mantidas congeladas até que todas fossem coletadas. A fim de se obter uma amostra composta representativa de DLS e volume suficiente para os procedimentos analíticos, as seis amostras foram misturadas, em volumes iguais, e homogeneizadas. Uma alíquota de dois litros foi reservada para a extração dos AH. Outra de 400 ml foi utilizada para análises dos metais na fração solúvel e no sedimento (fração sólida). Para tal, foi submetida à centrifugação a 4.000 rpm por 60 minutos e posterior filtração lenta e a seguir passada em "milipore" de diâmetro de $0,45 \mu\text{m}$ para separação das partículas em suspensão do DLS. Para determinação dos teores totais de metais no DLS, um volume de 600

ml do resíduo foi seco em estufa, a temperatura de ± 40 °C e moído em almofariz de ágata. As análises dos MPs no DLS foram realizadas com seis repetições analíticas. As concentrações foram calculadas em função do teor de matéria seca do DLS.

Após três aplicações de cada dose de DLS e por ocasião da semeadura do consórcio de aveia preta, foram coletadas amostras de solo nas camadas de 0-2,5; 2,5-5; 5-10; 10-20; 20-40 e 40-80 cm para avaliação dos teores pseudototais de MPs, e de 0-20 cm para os teores biodisponíveis de MPs e obtenção e caracterização de SH. Utilizou-se, sequencialmente, pá reta e trado tipo “holandês”. As amostras de terra foram secas ao ar, peneiradas com peneira de malha de 2 mm (nº10 ABNT) e homogeneizadas, obtendo-se a terra fina seca ao ar e, posteriormente, passadas em almofariz de ágata.

Em 2011, amostras das plantas do consórcio de aveia preta foram retiradas durante o enchimento dos grãos da aveia. A área útil de amostragem das plantas foi de 0,25m² (0,5 x 0,5m). A parte aérea foi cortada rente à superfície do solo, e as raízes foram coletadas na camada de 0 – 20 cm de profundidade do solo e, posteriormente, separadas da terra e lavadas com água destilada e deionizada. Ambas as partes das plantas foram secas em estufa de circulação forçada de ar à ± 60 °C até peso constante e moídas em moinho de facas.

3.4.4 Análises de metais pesados

Foram avaliados os teores totais de Cu, Zn, Fe, Mn, Cr, Co, Cd, Ni e Pb nas amostras de ração e DLS. Na fração líquida e no sedimento do DLS, assim como nas amostras de solo e nos AH e AF obtidos a partir de amostras de solo, foram analisados os metais Cu, Zn, Ni e Pb. Os MPs Cr, Co e Cd não foram avaliados nestas amostras, pois seus teores totais na ração e no DLS foram próximos ao limite de detecção (Item 3.1 – Tabelas 3 e 4). Como o material de origem do solo trata-se do Basalto, e os teores naturais de Fe e Mn, geralmente, são elevados, esses metais também não foram avaliados nessas amostras.

As análises dos teores de MPs foram realizadas a partir da digestão em sistema fechado, pelos métodos EPA 3052 (US-EPA, 1996), para as amostras de ração, DLS, tecidos vegetais, e EPA 3051A (US-EPA, 2007) para as amostras de terra, utilizando Digestor MARS Xpress®.

Os teores biodisponíveis de MPs no solo foram determinados, analogamente, à fração solúvel em ácido pelo método do BCR, proposto por Ure (1993). Extraíndo-se, com ácido acético (CH_3COOH 0,11 mol L⁻¹), os MPs associados às frações químicas hidrossolúvel, trocável e ligada a carbonatos. Para a determinação de MPs na fração solúvel e sedimento (fração sólida) das amostras de DLS, uma alíquota de 20 mL de cada amostra foi filtrada e analisada.

A determinação dos MPs foi realizada por espectrofotometria de absorção atômica (EAA), em equipamento modelo Varian 55B com capacidade sequencial rápida e correção com lâmpada de deuterium.

Para validação das análises foram utilizados os seguintes materiais de referência certificado: NIST – 2782 (Industrial Sludge), NIST – 1573a (Tomato Leaves) e NIST – 2709a (San Joaquin Soil) (Tabela 1).

Tabela 1. Teores de metais pesados materiais de referência. Valores certificados e observados.

Metal		Materiais de referência		
		NIST – 2782	NIST – 1573a	NIST – 2709a
Cu	Teor certificado	2594 ± 52	4,7 ± 0,14	33,90 ± 0,5
	Teor observado	2554 ± 38	4,3 ± 0,2	33,80 ± 1,0
Zn	Teor certificado	1254 ± 196	30,9 ± 0,7	103,00 ± 4,0
	Teor observado	1167 ± 221	31,5 ± 0,3	97 ± 5,5
Fe	Teor certificado	26,9 ± 0,7*	368 ± 7	3,36 ± 0,07*
	Teor observado	25,8 ± 0,4*	361 ± 9	3,28 ± 0,11*
Mn	Teor certificado	–	246 ± 8	529 ± 18
	Teor observado	–	262 ± 5	532 ± 7
Ni	Teor certificado	154,1 ± 3,1	1,59 ± 0,07	85,0 ± 2
	Teor observado	153,7 ± 4,0	1,58 ± 0,10	81,5 ± 2
Pb	Teor certificado	574 ± 11	6,3 ± 0,3	17,3 ± 0,1
	Teor observado	581 ± 4,75	6,5 ± 0,2	17,0 ± 0,1
Cr	Teor certificado	109 ± 6,0	1,99 ± 0,06	130 ± 9
	Teor observado	112 ± 8,3	2,08 ± 0,03	127 ± 2
Co	Teor certificado	66,3 ± 4,8	0,57 ± 0,02	12,8 ± 0,2
	Teor observado	67,1 ± 3,9	0,53 ± 0,05	12,5 ± 0,8
Cd	Teor certificado	4,17 ± 0,09	1,52 ± 0,04	0,371 ± 0,002
	Teor observado	4,15 ± 0,12	1,55 ± 0,07	0,368 ± 0,07

NIST – 2782 (Industrial Sludge), NIST – 1573a (Tomato Leaves), NIST – 2709a (San Joaquin Soil). *(%).

3.4.5 Caracterização de substâncias húmicas obtidas a partir de amostras de solo

As amostras de terra (0-20 cm) foram submetidas à extração de SH recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (*International Humic Substances Society – IHSS*) (SWIFT, 1996) para sua caracterização espectroscópica.

Inicialmente, procedeu-se o pré-tratamento das amostras com HCl diluído, seguido da tríplex lavagem com água destilada, a fim de se remover Ca^{2+} e outros cátions polivalentes, aumentando a eficiência de extração da solução alcalina (NaOH 1 mol L^{-1}), utilizada para separar a fração humina das frações AH e AF. O extrato alcalino (AH+AF) foi separado da fração precipitada (humina) através de filtração lenta. Em seguida, o extrato alcalino foi acidificado com HCl (0,6 M) para separar os AH dos AF. Tal acidificação promove a precipitação dos AH, enquanto que os AF permanecem no solúveis no sobrenadante. Os AH foram submetidos à redissolução em solução de ácido clorídrico com ácido fluorídrico, em função da capacidade do ácido fluorídrico de dissolver os minerais argilosos silicatados, formando um complexo gasoso com o Si e, também, complexar os cátions polivalentes solúveis (ex. AlF_6^{3-} , FeF_5^{2-}) que são liberados pela dissolução do silicato. Após a redissolução, a solução ácida foi removida com água mili-q, e os AH foram purificados com membrana de troca iônica (Amberlite® IR 120 H^+ form strongly acidic, Fluka analytical Cod.06428), seguida de diálise com membrana SPECTRA/POR® 7 dialysis tubing, 1 kD, posteriormente, foram congelados em freezer a -80 °C (SANYO MDF U71V) e, então liofilizados (LioTop L1200), e guardados em dessecador.

A fração AF, dispersa na solução, foi purificada com auxílio da resina Supelite™ DAX-8, cod.21567-U (substituto comercial da resina tradicional XAD-8). Os AF retidos na coluna são retirados passando uma dissolução de NaOH (0,1 mol L^{-1}) e, posteriormente, lavada com abundante água até recuperação dos AF. O volume dos AF depois de purificados nessa etapa deve ser reduzido até, aproximadamente 10%. Posteriormente, foram eliminados os cátions dos AF mediante interação em coluna preenchida com uma resina fortemente ácida

(Amberlite IR120 hydrogen form, Fluka analytical Cod.06428), congelados em freezer a -80° C (SANYO MDF U71V) e posteriormente liofilizados (LioTop L1200) e guardado em dessecador.

3.4.6 Caracterização químico-física e espectroscópica das substâncias húmicas

A espectroscopia CP MAS ^{13}C -RMN foi realizada nas condições experimentais já pré-estabelecidas previamente no laboratório de Química Biológica do Solo (LQBS), do Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), em que os parâmetros experimentais respondem à uniformidade espectral já considerada como ótima. Assim, os espectros foram obtidos em um aparelho Bruker AVANCE II RMN a 500 MHz, equipado com probe de 4 mm Narrow MAS e operando em sequência de ressonância de ^{13}C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos materiais humificados foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO_2) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de mais de 2050 data points para igual número de scans a um tempo de aquisição de aproximadamente 34 ms e com recycle delay de 5 s. O tempo de contato para a sequência em rampa de ^1H ramp foi de 2 ms. A coleta e elaboração espectral foi realizada utilizando o Software Bruker Topspin 2.1. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um zero filling igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (line broadening) de 70 Hz.

O tratamento espectral foi realizado utilizando o Software ACD/Lab NMR-Processor (Academic edition 12.01). Os espectros foram carregados diretamente desde o software e a linha base corrigida mediante opção “*baseline*”. Quando necessário o ruído foi corrigido através de “*smoothing*”. A identificação e assinalação dos picos foi feita mediante opção “*peak by peak*” e a quantificação dos picos mediante opção “*integration*”. Oito regiões de deslocamentos químicos foram consideradas nos espectros a saber: C-alquil ($\text{C}_{\text{Alk-H,R}}$): 0-46 ppm; C-metoxil e N-alquil ($\text{C}_{\text{Alk-O,N}}$): 46-59 ppm; O-alquil-C ($\text{C}_{\text{Alk-O}}$): 59-91 ppm; C-carboidratos (C-anoméricos; C alquil-*di*-O): 91-110 ppm; C-aromático ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$): 110-142 ppm; C-O, N-aromático ($\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$): 142-156 ppm; C-carboxilos ($\text{C}_{\text{COO-H,R}}$): 156-186 ppm e C-carbonil ($\text{C}_{\text{C=O}}$): 186-230 ppm (Song et al. 2008). Os índices de aromaticidade e alifaticidade foram calculadas de acordo com Song *et al.* (2008); aromaticidade = $[(\text{C}_{\text{Ar-H,R}} + \text{C}_{\text{Ar-O,N}}) / (\text{área total})] \times 100$ e alifaticidade = $(100 - \text{aromaticidade})$.

Os espectros FTIR foram obtidos nas mesmas condições experimentais. Desta forma, os espectros na região do infravermelho foram obtidos na faixa de $4.000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, em espectrômetro de infravermelho da marca NICOLET (FT-IR), modelo 6700, com transformada de Fourier (FTIR), utilizando pastilhas de KBr (5 mg de AH liofilizado + 200 mg de KBr).

A composição elementar foi realizada utilizando um analisador elementar Perkin Elmer 2400 CHN. As análises foram realizadas utilizando-se $1,1 \pm 0,1$ mg de amostras pesadas em micro balança acoplada ao aparelho. O padrão de referência utilizado foi a acetanilide (C: 71,09%; H: 6,71%; N: 10,36%). O grau de oxidação interna (Wi) foi calculado a partir da composição elementar segundo a seguinte equação: $W = \{(2 \times \% \text{QO}) - \% \text{QH}\} / \% \text{QC}$, em que: QO, QH e QC são as quantidades dos elementos oxigênio, hidrogênio e carbono, respectivamente (ORLOV et al. 1975).

A análise das SH mediante espectroscopia Ultravioleta visível (UV-vis) e a obtenção dos espectros, foram realizados conforme procedimentos descritos em Canellas & Santos (2005). Os espectros de UV-vis foram obtidos numa faixa espectral de 200 a 800 nm. Para determinação da relação coeficiente E_4/E_6 , foi dividido o valor de absorbância em 465 nm pelo obtido em 665 nm.

3.4.7 Análises de C-orgânico

Foram realizadas análises de C orgânico nas amostras de DLS e nas SH obtidas a partir de amostras de terra. Nas amostras de DLS, foram determinados os teores de C orgânico total e nas frações solúvel e no sedimento (fração sólida), por titulação, após oxirredução por via úmida (DONAGEMMA et al., 2011). Para determinação dos teores de C orgânico nas SH do solo, as amostras foram submetidas ao fracionamento químico descrito por Benites et al. (2003), onde as SH são obtidas a partir amostras de um grama de terra, através da alcalinização com NaOH e acidificação com HCl. Após a obtenção das SH, cada fração é submetida à titulação após oxirredução por via úmida.

3.4.8 Caracterização de ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de DLS

Os AH foram isolados e purificados a partir do DLS de acordo com a extração de substâncias húmicas recomendada pela Sociedade Internacional de Sustâncias Húmicas, como descrito no item 2.6. Em seguida, a fração AH foi liofilizada e guardada em dessecador. As análises espectroscópicas foram realizadas conforme descrito no item 2.6.

3.4.9 Análise estatística

Os dados dos teores de MPs no solo foram submetidos à análise de variância e, quando verificada significância pelo teste F, foram submetidos ao teste Tukey, com nível de significância de 5% de probabilidade de erro. Com os dados de MPs nas plantas, foi determinada a correlação de Pearson entre as concentrações de MPs nos tecidos vegetais e as concentrações biodisponíveis no solo. As análises foram realizadas com auxílio do software RStudio Versão 1.1.463 (2018).

Para verificação de relações entre as variáveis, foi realizada a análise de componentes principais entre os tipos de carbono, teores de MPs no solo (biodisponíveis e pseudototais), acumulado nas plantas do consórcio de aveia preta + azevém e a quantidade relativa de estruturas presentes em cada região do espectro, tanto para os AF quanto para os AH. A análise de componentes principais foi realizada com auxílio do software RStudio Versão 1.1.463 (2018).

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.5.1 Metais pesados na ração e no DLS

Todos os MPs investigados foram detectados nas amostras de ração (Tabela 2). Além dos micronutrientes, adicionados deliberadamente, as impurezas dos ingredientes acarretaram uma adição involuntária de metais pesados, dos quais se destaca o Pb. Este metal é considerado a segunda substância de maior risco à saúde humana (ATSDR, 2015), e nesse estudo, encontramos teores superiores aos encontrados por outros autores (WANG et al., 2013; LÓPEZ-ALONSO et al., 2012; MORAL et al., 2008; PARDO et al., 2011; TELLA et al., 2013).

Tabela 2. Teores totais (mg kg^{-1}) de metais pesados encontrados na ração oferecida a suínos em fase de terminação. Média de seis amostras.

Metal	Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cr	Co	Cd
Total	23,9	92,02	153,15	30,98	0,23	10,75	0,34	0,08	0,05

No DLS, apenas a concentração de Cr permaneceu inferior ao limite de detecção. Todos os demais MPs foram encontrados nas frações solúvel e sedimento (Tabelas 3). A presença de MPs no DLS é decorrente de sua presença na ração, e da baixa assimilação desses elementos pelo metabolismo do animal, que pode ser inferior a 5%, dependendo da composição da ração, digestibilidade dos ingredientes, metabolismo dos animais, entre outros fatores (MIRANDA, 2009).

Tabela 3. Teores totais e na fração solúvel de metais pesados e C orgânico encontrados no dejetos líquido de suínos em fase de terminação, manejado em esterqueira. Médias de seis amostras.

Elemento	Cg kg^{-1}	mg kg^{-1}								
		Cu	Zn	Fe	Mn	Ni	Pb	Cr	Co	Cd
Total (matéria seca)	10	71,08	345,67	83,02	81,71	1,13	4,35	ND	0,28	0,16
Solúvel (% do total)	30	18	11	--	--	42	28	--	--	--

ND = Não Detectável pelos métodos analíticos empregados; -- = Teores não avaliados.

Quanto à solubilidade dos MPS no DLS, destacam-se o Ni e Pb, que apresentam os maiores percentuais na fração solúvel (42 e 28% do total, respectivamente). A presença de MPs na fração solúvel do DLS, possivelmente, está associada à alta percentagem de carbono solúvel no DLS (30 % do C total) (Tabela 3) e às características dos AH do DLS (item 3.2). Os MPs encontrados na fração solúvel do DLS podem estar ligados aos grupamentos funcionais das SHs formando complexos mais solúveis com alta estabilidade, que podem determinar uma maior biodisponibilidade e mobilidade desses MPs no solo (SHAHID et al., 2012; MORAL et al., 2008; BOLAN et al., 2014).

3.5.2 Características químicas e estruturais dos ácidos húmicos obtidos a partir das amostras de DLS

Os resultados obtidos a partir da análise de composição elementar e espectrofotometria UV-vis são mostrados na Tabela 4. A relação H/C mostra uma tendência à saturação de ligações no carbono pelos hidrogênios, ou seja, predomínio de cadeias alifáticas. A relação C/N destes AH é baixa, indicando o potencial de mineralização destas substâncias quando em

interação com microrganismos. A relação O/C indica uma elevada oxigenação destas estruturas, indicando características do tipo *fulváticas* na fração mais humificada no DLS. A elevada relação E₄/E₆ também ratifica a baixa condensação aromática nestes AH (Tabela 4).

Tabela 4. Composição elementar, relações atômicas e espectroscopia UV-vis dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.

C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	H/C	C/N	O/C	E ₄ /E ₆
33,1	6,02	3,76	57,12	2,18	10,27	1,29	9,01

O espectro obtido dos AH presentes no DLS mediante espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é mostrado na Figura 3. As bandas de absorção em ~3298 cm⁻¹ indicam a presença de vibrações de estiramentos (ν) –OH e/ou –NH (álcoois, ácidos carboxílicos e amidas). As bandas em ~2900 cm⁻¹ e 2800 cm⁻¹ pertencem a ν simétricos e assimétricos, –CH e –CH₃ alifático, respectivamente. Bandas visíveis entre 1617 cm⁻¹ e 1690 cm⁻¹ pertencem a ν C = C aromático, ν C = O de amida I, ν simétrico –COO⁻. Bandas complexas em 1300 cm⁻¹ e 1380 cm⁻¹ correspondem a deformações δ –OH, –CH₂ e –CH₃ e ν –CO de fenóis. As bandas em ~1030 cm⁻¹ e ~1090 cm⁻¹ se correspondem com ν –OH de álcoois alifáticos e polissacarídeos.

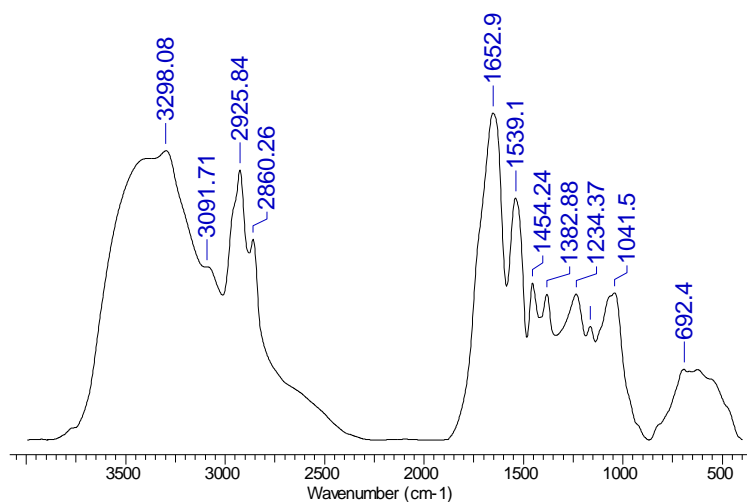


Figura 3. Espectros FTIR dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.

No espectro ¹³C CP MAS RMN dos ácidos húmicos presentes no DLS, os picos presentes entre ~24 ppm e ~33 ppm, se corresponde a carbonos CH₃ (*CH₃-R, R=alquil) e CH₂ (R-*CH₂-R', RR'=alquil), respetivamente (Figura 4). Os picos que se registram em ~54-55 ppm pertencem a carbonos CH₃ (*CH₃-O-R, R=alquil). Os picos em ~72-74 ppm pertencem a carbonos CH₂ (R-*CH₂OH, R=monossacarídeo) e os picos em ~102 ppm correspondem a carbonos anoméricos de unidades de monossacarídeo. Os picos em ~129 ppm pertencem a carbonos de anéis aromáticos (fenil-R, R=H). Picos em ~172-175 ppm são atribuídos a COO (RO-*CO-R', R=H e R'=arilo) e em ~206-209 ppm a C=O (R-*CO-R', RR'=alquil) (Figura 4).

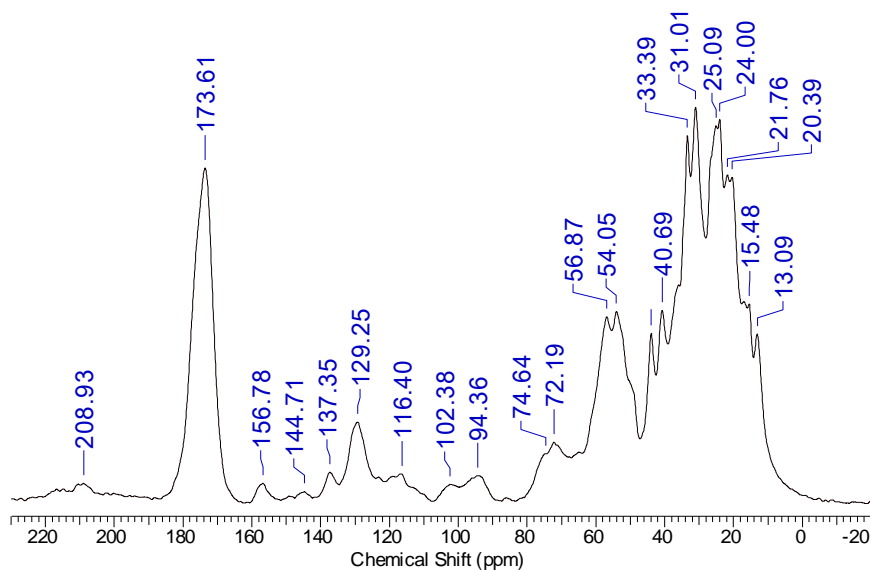


Figura 4. Espectro ^{13}C CP MAS RMN dos ácidos húmicos obtidos a partir do dejetto líquido de suínos.

A distribuição relativa dos tipos de carbono no espectro ^{13}C -CP/MAS-NMR (Figura 5) reafirma o predomínio estrutural nos AH do DLS correspondente com cadeias alifáticas ($\text{C}_{\text{Alq-H,R}}$; 55%) e alifáticas oxigenadas ($\text{C}_{\text{Alq-O,N}}$; 14%) e carboxilas ($\text{C}_{\text{COO-H,R}}$; 15%).

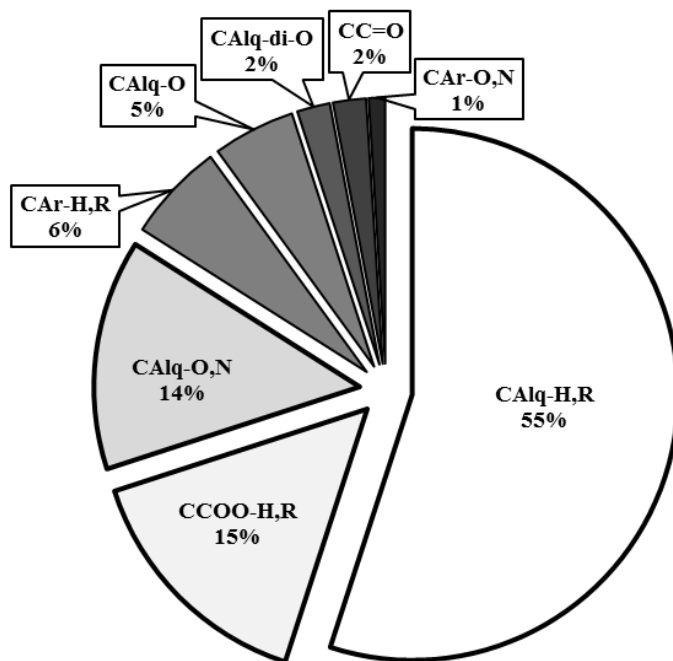


Figura 5. Distribuição relativa (%) dos tipos de carbono no ^{13}C -CP/MAS-NMR (integral do sinal da região, ppm) espectro de ácidos húmicos obtidos de dejetto líquido de suínos. CAlq-H,R (0-45), CAlq-O,N (45-60), CAlq-O (60-90), CAlq-di-O (90-110), CAr-H,R (110-142), CAr-O,N (142-160), CCOO-H,R (160-185), CC=O (185-230).

As quantidades relativas de elementos presentes nos AH extraídos do DLS são semelhantes às encontradas, geralmente, nas frações de ácidos fúlvicos, isto é, baixa

quantidade de carbono e elevada concentração de oxigênio (STEVENSON, 1996; PICCOLO, 2002), assim, os AH presentes neste DLS podem ser considerados como pouco evoluídos em termos de humificação, se tomamos o alto grau de aromaticidade como parâmetro de evolução húmica no sentido de AF para AH (DICK et al., 2009).

As características estruturais evidenciadas nos espectros FTIR reafirmam o encontrado mediante a composição elementar. As bandas que são predominantes no espectro dos AH se correspondem com estruturas fundamentalmente alifáticas de baixa condensação aromática (2925 cm^{-1} e 2860.26 m^{-1}) e altamente oxigenadas, representadas pela banda de absorção correspondente a estruturas hidroxílicas (3298 cm^{-1}) e carboxílicas (1652 cm^{-1}).

A presença de carbono do tipo alifático e a elevada funcionalização destes carbonos são as estruturas predominantes nos AH do DLS aplicados ao solo. A presença de grupamentos carboxilas (-COOH) e hidroxilas (-OH) indica um elevado potencial de interação desses AH com MPs, tanto pela possibilidade de formação de ligações químicas e/ou formação de complexos solúveis, quanto pela atração eletrostática. Esta capacidade estrutural dos AH, maior labilidade e funcionalização pode propiciar o aumento na biodisponibilidade e de mobilidade no solo dos MPs adicionados pelo DLS por “blindarem” os MPs das reações de precipitação ou adsorção (HALIM et al., 2003). Podem, inclusive, dessorver os MPs da fração sólida para a solução do solo, uma vez que a constante de estabilidade da ligação entre MPs e grupamentos funcionais dos AH, geralmente, é superior a ligação entre MPs e os grupamentos hidroxílicos da superfície mineral, ocorrendo troca de ligantes (SHAHID et al., 2012; BOLAN et al., 2014).

3.5.3 Efeitos da aplicação de DLS na estrutura da matéria orgânica do solo

Embora haja uma tendência de aumento do conteúdo de carbono orgânico total (COT) (Figura 6), após três aplicações de doses de DLS, não se verificaram mudanças significativas ($p < 0.05$) na camada de 0-20 cm de profundidade do solo quando comparado com o tratamento controle. Considerando-se que o carbono adicionado pelo DLS seja incorporado às SH do solo e estabilizado pelos processos de humificação, o incremento de COT pode se tornar significativo ao longo do tempo de aplicação do DLS. Entretanto, se o carbono não for incorporado às SH do solo, as perdas por oxidação e lixiviação e por mineralização em maior extensão poderão dificultar esse aumento do COT. O efeito do tempo de aplicação de DLS nas estruturas húmicas do solo será abordado com mais detalhes no Capítulo II.

O C das substâncias húmicas (soma dos conteúdos de carbono na forma de humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) apresentou uma pequena redução, embora não significativa ($p < 0,05$), em resposta à aplicação de DLS. Essa tendência se deve ao aumento significativo do C não húmico (55,5 e 58,7%) com a aplicação das doses de DLS (D50 e D100). Considerando que parte do alimento consumido pelos suínos não é assimilada, e é eliminada pelas fezes e urina (MIRANDA, 2009), e que a aplicação de DLS foi realizada por um curto período (três aplicações), pode-se presumir que esse C não húmico do solo herdou, fundamentalmente, as estruturas pouco transformadas do DLS, que apresentam características semelhantes às dos ingredientes da dieta dos suínos (lipídios, carboidratos, aminoácidos, proteínas, etc) e contribuíram para o aumento do C não húmico. Essas são estruturas oxigenadas e de cadeias pouco complexas, que, à medida que são adicionadas ao solo pelas aplicações de DLS ao longo do tempo, poderão provocar alterações relevantes na estrutura das substâncias húmicas do solo. Outra questão importante é que a aplicação sistemática de DLS fornece ao solo quantidades substâncias não húmicas em uma proporção superior ao processo de humificação. Essas mudanças causam impactos na dinâmica de MP e fósforo, que serão abordados nos Capítulos III e IV, respectivamente.

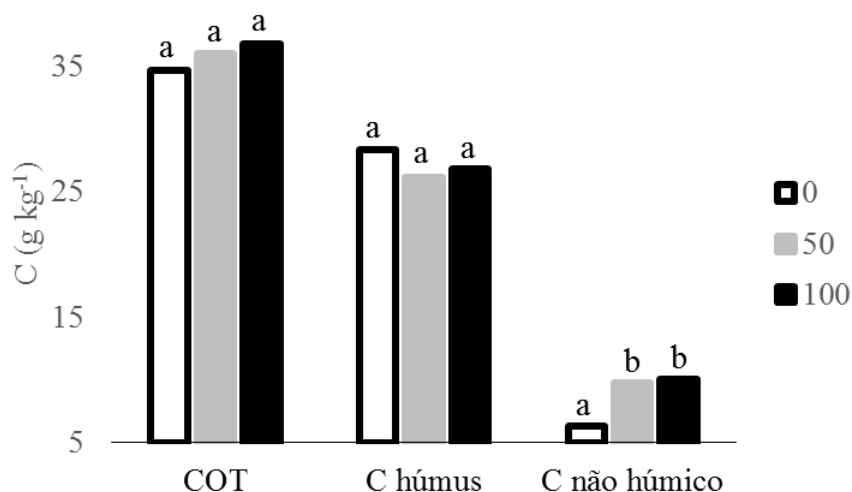


Figura 6. Teores de Carbono Orgânico Total (COT), C húmus (Humina + Ácidos Húmicos (AH) + Ácidos Fúlvicos (AF)) e C não húmico (COT - C húmus) na camada de 0-20 cm de profundidade de solo com histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos, em três doses de aplicação. Letras diferentes entre as colunas das doses significam diferença significativa entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$.

A tendência à diminuição do conteúdo de substâncias húmicas no solo foi evidenciada pela queda no conteúdo de humina (Figura 7 A). Essa pequena diminuição é clara quando há aplicação de ambas as doses de DLS (D50 e D100), embora não seja significativa ($p < 0,05$). Assim como o COT, a humina, também apresenta, naturalmente, teores mais elevados que as demais frações (AH e AF), e é, portanto, menos sensível à incorporação de baixas quantidades de carbono, como as encontradas em apenas três aplicações de DLS.

Por outro lado, os conteúdos de AF e AH apresentam aumentos significativos ($p < 0,05$) nesse curto período onde foram realizadas três aplicações do DLS (Figura 7 B). O AF aumentou 27,3 e 13,6% nas doses D50 e D100, respectivamente, em relação ao tratamento controle (D0). Contudo, o aumento de 19,6% de AH foi significativo apenas na maior dose (D100). Como consequência, a relação AH/AF reduziu em um terço na D50, passando de 1,5 para 1,0, e na D100 aumentou para 1,6. Estes resultados podem constituir uma evidência de um processo de humificação ocorrendo em menor extensão do que os processos de lixiviação e ou mineralização devido à elevada quantidade de material lábil que é depositado no solo.

As características observadas no DLS (item 3.5.2) são relevantes para se compreender tais variações nos conteúdos de AH e AF. O DLS apresenta características semelhantes às encontradas, em geral, nos AF, com baixa complexidade, alta alifaticidade e elevada oxigenação e funcionalidade. Devido suas características fulváticas, as estruturas oriundas do DLS podem ser incorporadas, inicialmente, a fração AF no solo. Razão pela qual se observa aumento dessa fração no solo, em ambas as doses de DLS (D50 e D100). Entretanto, o incremento no conteúdo dos AH foi observado apenas na D100, sendo que, possivelmente, dependeu de uma fase inicial de transformação das estruturas dos AF. Na maior dose os processos foram mais intensos, já que foi aplicado o dobro de DLS no solo. As estruturas adicionadas ao solo, com a primeira e segunda aplicação da maior dose (D100), possivelmente, sofreram alterações que permitiram os AF evoluírem e integrarem os AH. Enquanto na D50, as quantidades de estruturas adicionadas nas duas primeiras aplicações e, efetivamente, transformadas e evoluídas de AF para AH, não foram suficientes para que se pudessem observar alterações significativas nos AH.

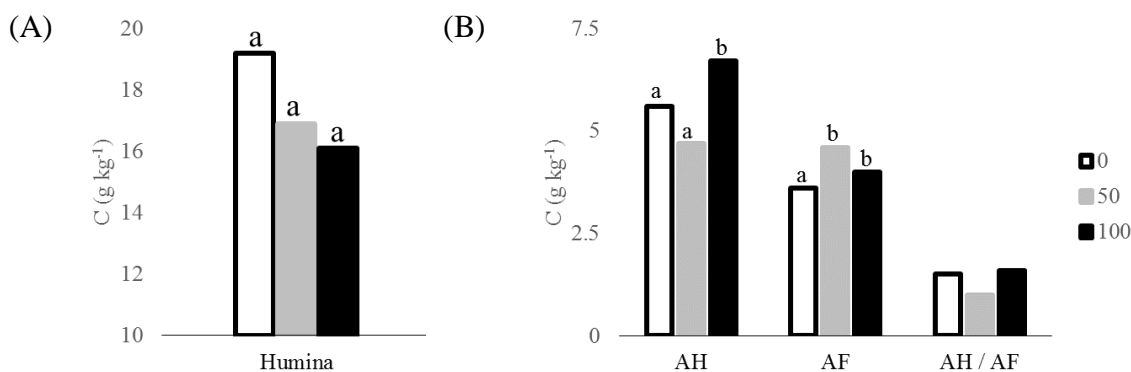


Figura 7. Teores de Carbono nas frações Humina (A), Ácidos Húmicos (AH) e Ácidos Fúlvicos (AF), e relação AH / AF (B), na camada de 0-20 cm de profundidade de solo com histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos, em três doses de aplicação. Letras diferentes entre as colunas das doses significam diferença significativa entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$.

As alterações nos conteúdos de AH e AF, e conseqüentemente na relação AH/AF, refletem na mobilidade das SH. Na D50, o C das SH passa a ficar mais móvel, refletindo características estruturais encontradas no DLS. As SH do solo tendem a reduzir sua mobilidade, quando parte das estruturas dos AF evoluem e passam a integrar os AH. Dessa forma, os AH passam a ter mais representatividade no conteúdo das SH e a relação AH/AF atinge valores próximos ao do tratamento controle (D0). Assim, esses resultados indicam que, após a terceira aplicação de doses elevadas (D100) de DLS, a formação de AH através da evolução de AF se equilibra com a incorporação de estruturas do DLS aos AF. Esse efeito não ocorreu nas menores doses (D50), onde a quantidade de AF que evoluiu para AH não acompanhou a incorporação de novas estruturas aos AF.

Apesar de ter sido pouco alterada pelas três aplicações de DLS, a composição elementar dos AF (Tabela 5) reflete a incorporação das estruturas do DLS. Simultaneamente ao aumento no conteúdo de AF (Figura 7), observa-se uma tendência de incremento do teor de C e H. Estes resultados demonstram que as estruturas adicionadas aos AFs são, fundamentalmente alifáticas ($C_{Alq-H,R}$). Cabe ressaltar que o DLS tem 55% do seu conteúdo estrutural na forma de carbono do tipo $CA_{lq-H,R}$ (Figura 5). Entretanto, o curto prazo de aplicação do DLS não foi suficiente para provocar alterações importantes nos demais elementos.

Tabela 5. Composição elementar e relações atômicas dos ácidos fúlvicos obtidos de solo submetido a três aplicações de doses de dejetos líquidos de suínos.

Dose ($m^3 ha^{-1}$ aplicação ⁻¹)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C/N	H/C	O/C
0	29,52	6,71	3,55	0,28	59,95	10,75	2,73	1,59
50	31,91	6,82	3,96	0,08	57,24	10,07	2,57	1,35
100	35,09	7,71	3,12	0,17	53,92	14,06	2,64	1,15

A composição elementar dos AH (Tabela 6) acompanhou à evolução estrutural da SH, contudo com menor intensidade que os AFs. Verificou-se apenas na maior dose (D100) pequeno aumento do teor de carbono, embora não significativo ($p < 0,05$). Esses resultados corroboram com os discutidos, anteriormente, onde as estruturas do DLS, inicialmente, são incorporadas ao AF (Figura 7 e Tabela 5), e, posteriormente, passam a integrar os AH após a evolução de determinadas estruturas.

Tabela 6. Composição elementar e relações atômicas dos ácidos húmicos obtidos de solo submetido a três aplicações de doses de dejetos líquidos de suínos.

Dose ($\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ aplicação $^{-1}$)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C/N	H/C	O/C
0	46,56	5,30	3,96	0,50	43,69	14,72	1,37	0,70
50	46,39	5,22	4,03	0,44	43,92	14,38	1,35	0,71
100	48,02	5,33	4,13	0,45	42,08	14,55	1,33	0,66

Em termos qualitativos-estruturais, as aplicações de curto prazo de DLS ao solo não ocasionaram modificações nas estruturas nos AH e AF (Figura 8). Os AH e os AF apresentam predomínio de estruturas alifáticas ($\text{C}_{\text{alq-H,R}}$; $\text{C}_{\text{alq-O,N}}$; $\text{C}_{\text{alq-O}}$; $\text{C}_{\text{alq-di-O}}$) de diferente natureza química entre 0-110 ppm, sendo que este tipo de carbono tem origem na incorporação de ácidos graxos e fragmentos de polissacarídeos (KELLER et al., 2006). Ambas as frações também possuem estruturas aromáticas ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$) entre 110-160 ppm, originadas a partir dos fragmentos de lignina que servem de base para a estruturação molecular das SH (KELLER et al., 2006). Tanto os AH como os AF possuem uma elevada presença de carboxilas ($\text{C}_{\text{COO-H,R}}$) entre 156-186 ppm e carbonilas ($\text{C}_{\text{C=O}}$) entre 186-230 ppm (KELLER et al., 2006).

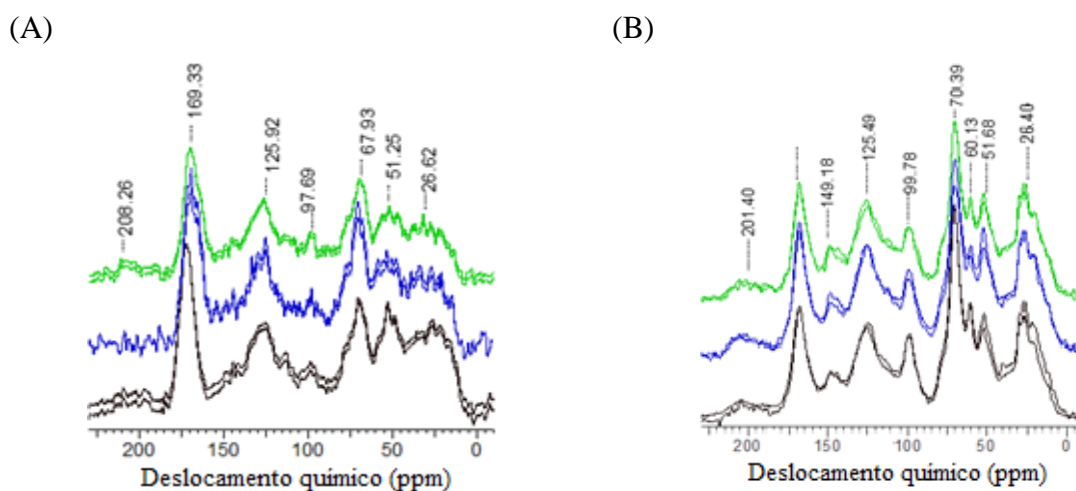


Figura 8. Espectros de CP MAS ^{13}C NMR de ácidos fúlvicos (A) e de ácidos húmicos (B) de solo submetido a doses de dejetos líquidos de suínos. Linha preta = D0, linha azul = D50 e linha verde = D100.

Entretanto, ao se quantificar cada tipo de C (Figura 9), a partir da integração da área de cada região dos espectros de CP MAS ^{13}C NMR, observou-se que a aplicação de DLS proporciona importantes alterações que ratificam as informações obtidas através dos conteúdos de carbono das substâncias húmicas e da composição elementar e suas relações atômicas (Figura 7). A aplicação de DLS no solo aumentou a quantidade de estruturas alifáticas oxigenadas ($\text{C}_{\text{alq-O,N}}$; $\text{C}_{\text{alq-O}}$; $\text{C}_{\text{alq-di-O}}$; $\text{C}_{\text{COO-H,R}}$; $\text{C}_{\text{C=O}}$) nos AFs (Figura 9 A), presumindo-se que as estruturas incorporadas às SH do solo herdaram as características dos AHs do DLS (alifáticas e muito oxigenadas) (item 3.5.2).

A quantidade de estruturas que se origina a partir de fragmentos de lignina ($\text{C}_{\text{Ar-H,R}}$ e $\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$) também aumenta nos AF com a aplicação de DLS. Este incremento pode ser explicado pelo aumento na biomassa do consórcio de aveia preta + azevém (Figura 12) utilizado como cobertura do solo. A aplicação de DLS promoveu, então, a incorporação aos AF de estruturas do próprio DLS, como também de estruturas oriundas das plantas cultivadas, nas quais produziram uma quantidade maior de biomassa em resposta à aplicação do DLS.

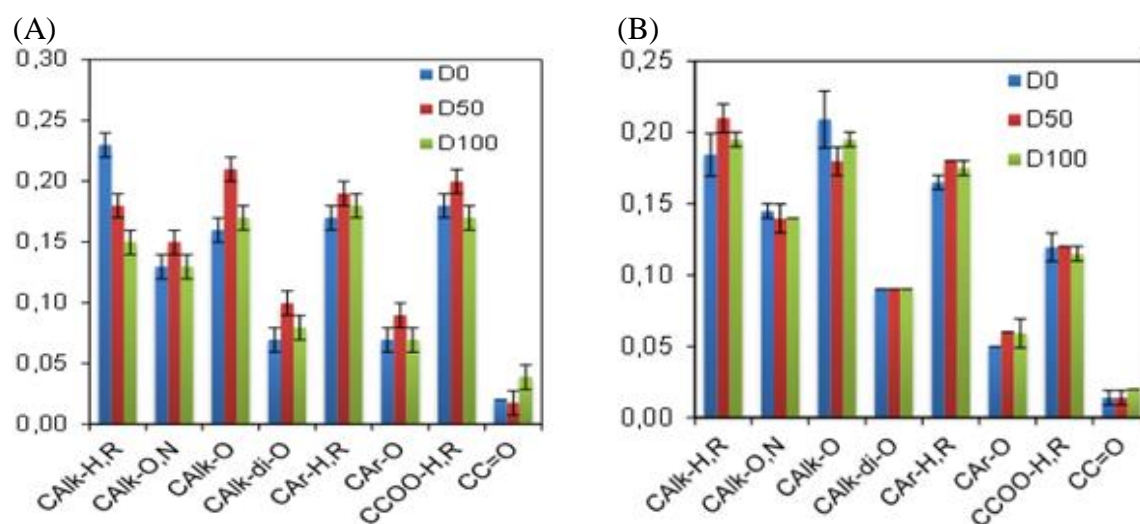


Figura 9. Quantidade de estruturas segundo tipos de C em cada espectro de CP MAS ^{13}C NMR de ácidos fúlvicos (A) e ácidos húmicos (B) de solo submetido a doses de dejetos líquido de suínos.

A única estrutura que apresentou redução nos AF, em função das aplicações de DLS, foi a alifática não substituída ($C_{\text{alq-H,R}}$) (Figura 9 A), contudo, essa estrutura apresentou aumento relevante nos AH (Figura 9 B). Esses resultados ratificam a hipótese apresentada, anteriormente, baseada nos conteúdos de C nas frações húmicas, de que as estruturas dos AF podem estar evoluindo e passando a integrar os AH. O comportamento dessa estrutura, de redução nos AF e aumento nos AH pode confirmar essa evolução. Nesse contexto, as estruturas $C_{\text{alq-O,N}}$; $C_{\text{alq-O}}$; $C_{\text{Alq-di-O}}$, possivelmente oriundas do DLS, são incorporadas aos AF do solo e, posteriormente, produto de transformações químico-físicas e biológicas, as estruturas menos funcionalizadas são mais preservadas ($C_{\text{Alq-H,R}}$) e então evoluem para a incorporação ao AH.

A quantidade de estruturas $C_{\text{Ar-H,R}}$ e $C_{\text{Ar-O,N}}$ também aumentou, levemente, nos AH. Esses possíveis fragmentos de lignina são mais recalcitrantes que as demais estruturas e podem ser preservadas no processo de evolução de AF para AH. Outra via de incorporação pode ser originada a partir da fitomassa das plantas cultivadas, e desempenham papel fundamental nos processos de humificação, podem se incorporar diretamente aos AH, após a decomposição dos tecidos vegetais.

3.5.4 Efeitos da aplicação de DLS nos teores de MPs

A aplicação superficial de DLS causou aumento nos teores pseudototais de todos MPs analisados no solo (Figura 10), inclusive Ni e Pb. Sobretudo, na camada mais superficial (0-2,5 cm). Entretanto, também se observa elevação nos teores de MPs até a camada mais profunda amostrada (40-80 cm), com exceção do Cu (Figura 10 A), cuja influência do DLS foi observada até a camada de 20-40 cm. A elevação dos teores de MPs nas camadas mais profundas indica a mobilização desses elementos no solo. Esses resultados são semelhantes aos observados em outros estudos com aplicação sistemática de DLS em Nitossolo Vermelho (VEIGA et al., 2012a) e em Argissolo Vermelho (GIROTTO et al., 2010).

A mobilidade de MPs no solo é influenciada pela presença de ligantes orgânicos na solução do solo, sobretudo, quando estes apresentam abundância de estruturas alifáticas e carboxiladas (DICK et al., 2009). Essas características foram observadas no DLS (item 3.5.2)

e nas SH do solo (item 3.5.3), após três aplicações de DLS. Tanto no DLS, como nas SH do solo, principalmente nos AF, podemos ressaltar a presença de estruturas alifáticas e oxigenadas ($C_{\text{alq-O,N}}$; $C_{\text{alq-O}}$; $C_{\text{Alq-di-O}}$ $C_{\text{COO-H,R}}$ $C_{\text{C=O}}$), com destaque aos grupamentos carboxílicos, que são capazes de formar complexos muito estáveis com MPs. A baixa complexidade da estrutura de carbono também é outra característica que influencia na mobilização dos MPs para camadas subsuperficiais, pois as cadeias alifáticas apresentam maior superfície específica e maior presença de átomos de hidrogênio, ligando-se facilmente a moléculas de água (DICK et al, 2009).

As alterações na relação AH/AF causadas pela aplicação de DLS podem indicar a capacidade das SH influenciarem na mobilização dos MPs. Foi observado no item 3.5.3 que, a curto prazo, a aplicação de DLS pode reduzir a relação AH/AF, aumentando a mobilidade do carbono das SH. Entretanto, apesar das SH desempenharem um importante papel na mobilização dos MPs, não são as únicas estruturas da MOS que atuam nessa dinâmica. Conforme observado, o C não húmico, de fácil biodegradação, aumenta significativamente no solo com a aplicação de DLS (Figura 6). A sua biodegradação, proveniente da atividade microbiana, aportará à solução do solo ácidos orgânicos solúveis, produtos da atividade microbiana. Esses ligantes são capazes de interagir com MPs e mantê-los na solução do solo, impedindo de participarem de reações de adsorção e precipitação. Estas reações fixariam esses metais na fase sólida do solo e reduziriam sua mobilidade.

As aplicações de DLS também aumentaram os teores biodisponíveis de todos MPs na camada superficial do solo (0-20 cm) (Figura 11). O MP que mais se destaca é o Pb, que apresentou a maior elevação dentre os MPs avaliados. No DLS, 28% do conteúdo total de Pb foi encontrado na fração solúvel do DLS (Tabela 3), possivelmente associado à matéria orgânica, já que apresenta alta afinidade por grupamentos funcionais carboxílicos, abundantes no DLS. A interação através de complexos solúveis estáveis faz com que a biodisponibilidade do Pb no solo seja governada por características da matéria orgânica, como grau de condensação aromática e oxigenação, funcionalidade, relações atômicas, entre outras (SHAHID et al., 2012).

As características estruturais do DLS (item 3.5.2) e das SH do solo submetido a três aplicações de DLS (item 3.5.3) podem ter relação direta com a biodisponibilidade e mobilização dos MPs no solo conforme discutido anteriormente. De forma clara, verificou-se que a capacidade de formar complexos organometálicos solúveis de elevada estabilidade influencia a dinâmica dos MPs no solo, tanto mantendo os MPs adicionados pelo DLS na solução do solo, como também, desorvendo os MPs da fase sólida mineral para a solução (PARDO et al., 2011; BOLAN et al., 2014).

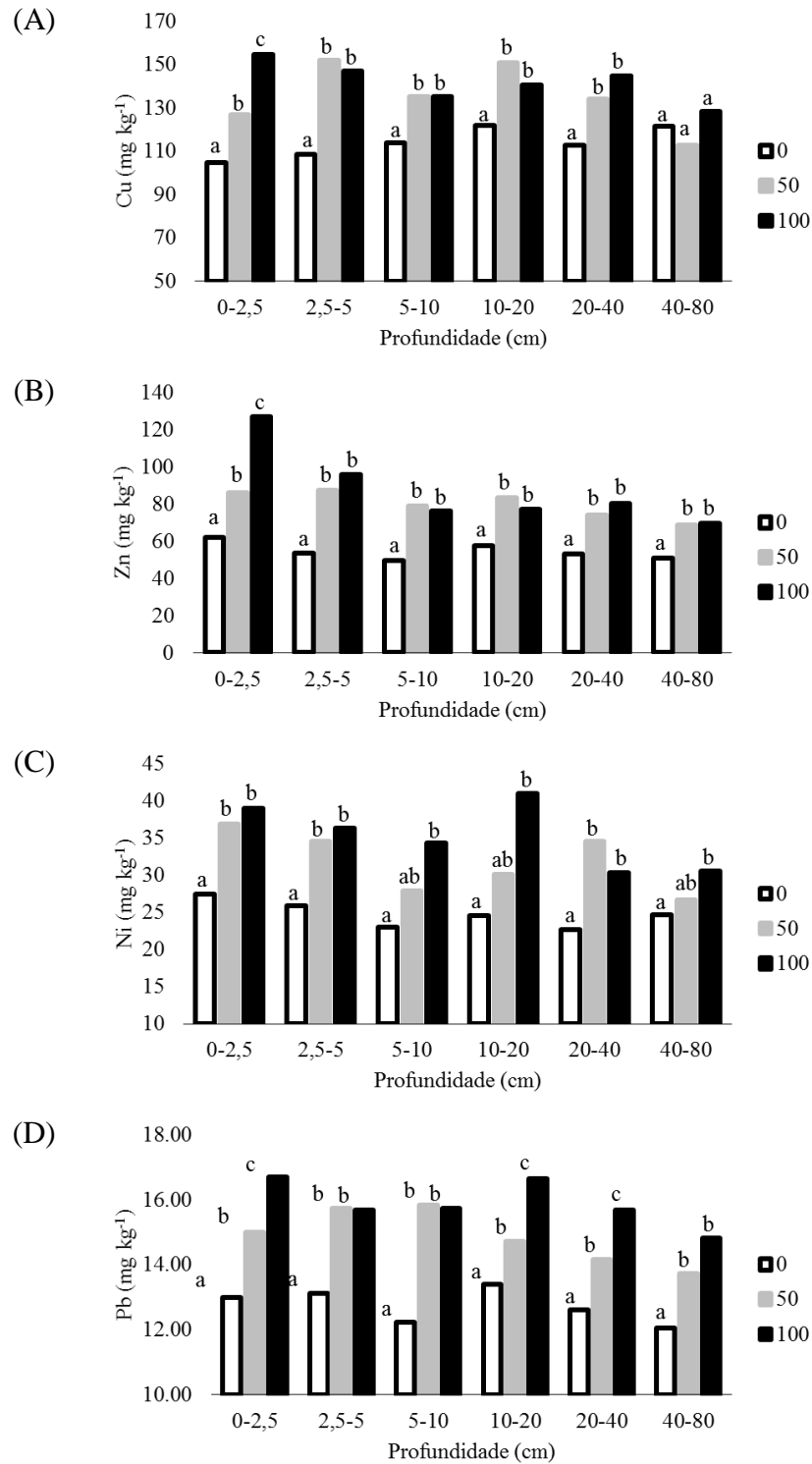


Figura 10. Teores pseudototais de Cu (A), Zn (B), Ni (C) e Pb (D) em seis camadas de solo após três aplicações de doses de dejetos líquidos de suínos (DLS). Letras diferentes na mesma profundidade significam diferenças significativas entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$.

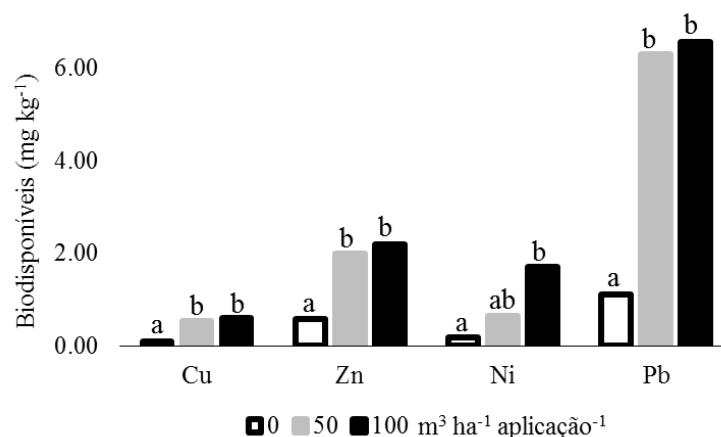


Figura 11. Teores biodisponíveis de metais pesados (MP) no solo em função da dose (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Letras diferentes no mesmo MP significam diferença significativa entre as médias, de acordo com teste de Tukey, p<0,05.

A presença de MPs na estrutura dos AF (Tabela 7) demonstra a importância dessas estruturas na dinâmica dos MPs. O conteúdo de Pb nos AF aumentou 50% na dose máxima (D100) em relação à testemunha (D0). Os AF apresentam estruturas, fundamentalmente, alifáticas e dinâmicas (Figura 9), e a forte interação entre o Pb e essa SH explica a maior biodisponibilidade de Pb no solo, em relação aos demais MPs (Figura 11), e mobilidade para camadas subsuperficiais (até 40-80 cm de profundidade) (Figura 10 D). As concentrações de Cu e Zn na estrutura dos AF apresentaram redução com as três aplicações de DLS. Esses resultados podem justificar a baixa biodisponibilidade desses elementos (Figura 11) e também a menor mobilização para camadas subsuperficiais observadas do Cu (Figura 10 A).

Tabela 7. Teores de metais pesados presentes na estrutura dos ácidos fúlvicos obtidos a partir de amostras de solo após três aplicações de doses de dejetos líquidos de suínos.

Dose (m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹)	Cu		Zn		Ni		Pb	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
0	25,25	---	5,93	---	ND	---	5,00	---
50	26,25	3,9	4,33	-26,9	1,25	---	5,00	0,0
100	22,50	-10,8	2,11	-64,4	ND	---	7,50	50,0

ND = Não Detectável pelos métodos analíticos empregados. Colunas percentuais (%) representam a diferença em relação à testemunha (Dose 0).

O aumento dos teores de Cu nos AH ocorreu apenas na dose máxima (D100), assim como o conteúdo de AH (Figura 7), teores de C nessa fração húmica (Tabela 6) e estruturas C_{Alq-H,R} (Figura 9). Esses resultados indicam que o Cu, possivelmente, participou da evolução dos AF para AH. Por outro lado, o Pb não apresentou participação expressiva na estrutura dos AH (Tabela 8). O predomínio desse elemento ocorreu nos AF, o que conferiu alta mobilidade e biodisponibilidade. Possivelmente o Pb não participou da evolução de AF para AH, por apresentar teores baixos no DLS e no solo foi mobilizado, absorvido e acumulado nas plantas antes de passarem a integrar os AH.

Tabela 8. Teores de metais pesados presentes na estrutura dos ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de solo após três aplicações de doses de dejetos líquidos de suínos.

Dose (m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹)	Cu		Zn		Ni		Pb	
	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%	mg kg ⁻¹	%
0	843,13	---	19,56	---	5,13	---	1,25	---
50	810,63	-3,8	16,73	-14,5	3,50	-31,8	ND	---
100	912,75	8,2	18,20	-6,9	2,63	-48,7	ND	---

ND = Não Detectável pelos métodos analíticos empregados. Colunas percentuais (%) representam a diferença em relação à testemunha (Dose 0).

As plantas cultivadas no inverno (aveia preta + azevém) responderam às aplicações de DLS, em termos de aumento de produção de biomassa (Figura 12 A) e acúmulo total de Cu (Figura 12 B), Zn (Figura 12 C) e Pb (Figura 12 D) em seus tecidos vegetais. A exceção foi do Ni, cujos teores nas plantas permanecem abaixo do limite de detecção do método analítico empregado. O aumento da produção de matéria seca e do acúmulo de MPs nos tecidos das plantas de cobertura podem indicar que a absorção de MPs na forma de complexos orgânicos solúveis reduziu os efeitos fitotóxicos desses metais. Segundo Dick et al., (2009) os MPs, inclusive o Pb, podem ter sua toxicidade reduzida quando interagem com as SH através da formação de complexos solúveis, reduzindo a sua atividade iônica. Esses elementos estarão associados às estruturas com cadeias alifáticas e com abundância de grupamentos carboxílicos, como as encontradas no DLS e nos AF e AH do solo, que aumentam com a aplicação de DLS, e apresentam a tendência de formação de complexos solúveis com MPs.

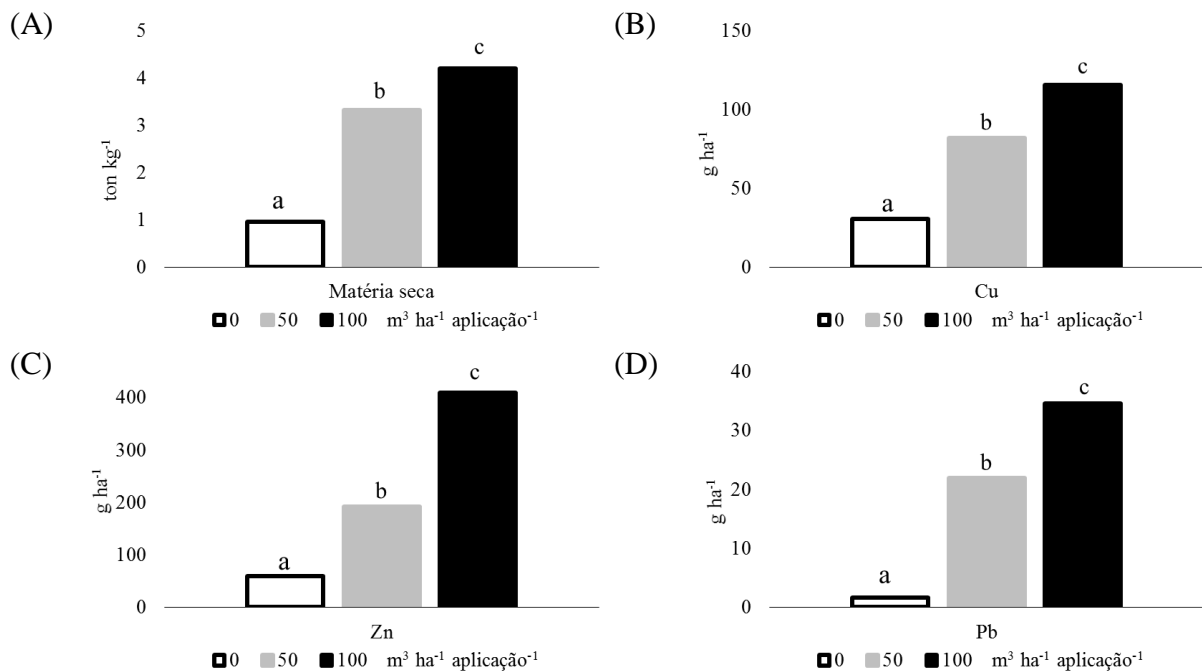


Figura 12. Matéria seca (A) produzida pelo consórcio de Aveia + Azevém fertilizado com doses de dejetos líquidos de suínos, e acúmulo total de metais pesados (MP) em seus tecidos vegetais (B). Letras diferentes no mesmo MP significam diferenças significativas entre as médias, de acordo com teste de Tukey, $p < 0,05$.

A associação de MPs com os AH do DLS e SH do solo, através da formação de complexos estáveis, pode aumentar sua biodisponibilidade para as plantas e sua translocação para a parte aérea, inclusive de elementos que, geralmente, são muito adsorvidos no solo,

como o Pb e o Cu por exemplo (SHAHID et al, 2012). Assim, as plantas podem não acionar seus mecanismos de defesa e os complexos podem circular por diferentes tecidos vegetais. Diferentes autores (BOLAN et al., 2014; VEIGA et al., 2012b) também observaram acúmulo de Cu e Zn na parte aérea de milho e do consórcio de aveia preta + ervilhaca comum, sendo que, na ocasião, o consórcio avaliado apresentou maiores teores de Zn na parte aérea quando adubado com DLS, do que quando adubado com outros resíduos orgânicos, como cama de aviário ou dejetos líquidos de bovinos.

A absorção e translocação para a parte aérea tem importante implicação na dinâmica dos MPs, sendo que o manejo da parte aérea da cultura determinará o destino final dos MPs. Caso as plantas sejam utilizadas como adubação verde, os MPs presentes em sua biomassa devem retornar ao solo com a decomposição de seus tecidos, que ocorre em diferentes taxas. As raízes e a parte aérea sofrem distintos processos de decomposição, devido às diferenças morfológicas entre os tecidos, e aos ambientes onde são decompostos, afetando a estabilidade, biodisponibilidade e taxa de retorno dos MPs ao solo (FRESCHET et al, 2013). Enquanto no caso da alimentação animal, os MPs podem entrar na cadeia trófica, podendo afetar a qualidade do alimento produzido, e conseqüentemente, a saúde humana.

Estes resultados podem ser ratificados pela estreita correlação entre os teores biodisponíveis no solo e o acumulado nos tecidos vegetais (Tabela 9). O extrator utilizado para quantificar os teores biodisponíveis de MPs foi eficiente ao extrair a fração de MPs acessíveis às plantas. Apenas o Ni não apresentou correlação, pois não foi detectado nos tecidos vegetais.

Tabela 9. Correlação de Pearson entre o total de metais pesados acumulados pelas plantas e os teores biodisponíveis no solo.

	Cu	Zn	Ni	Pb
	0,95*	0,88*	--	0,98*

* $P < 0,05$.

A análise de componentes principais (Figura 13) evidencia uma estreita relação entre os teores biodisponíveis de Cu no solo e o total de Cu acumulado nos tecidos da aveia preta e azevém com as estruturas oxigenadas presentes nos AFs: $C_{Alq-O,N}$; $C_{Ar-O,N}$; $C_{Alq-di-O}$; C_{Alq-O} e $C_{C=O}$ (Figura 13 A). Essas estruturas oxigenadas, possivelmente, formam complexos com os MPs que favorecem a absorção e translocação desses metais para a parte aérea das plantas de cobertura, conforme discutido anteriormente. Tais estruturas também se relacionam com o teor de Cu nos AF. Entretanto, o carbono carboxílico ($C_{COO-H,R}$), mesmo com elevada capacidade de complexação de MPs, não apresentou relação com a biodisponibilidade do Cu. Assim como o conteúdo de $C_{Alq-H,R}$ dos AF, que também não apresentou relação com a biodisponibilidade do Cu no solo, nem com acúmulo desse elemento nas plantas, apesar de ser uma estrutura capaz de conferir solubilidade aos complexos SH-MPs. Por outro lado, o $C_{Alq-H,R}$ influenciou a presença de Cu nos AH (Figura 13 B). O comportamento dessa estrutura foi destacado na análise de espectro de CP MAS ^{13}C NMR (Figura 9), onde foi identificada sua participação na evolução estrutural de AF para AH. Dessa forma, o Cu pode chegar ao solo associado ao DLS, sobretudo, às estruturas alifáticas oxigenadas ($C_{Alq-O,N}$), que correspondem à 14% do conteúdo das SH do DLS (Figura 6), podendo ser incorporadas aos AF em um curto prazo de aplicação de DLS (Figura 5). Nesse período, o $C_{Alq-H,R}$ se destacou na evolução de AF para AH, o que não ocorre com as estruturas oxigenadas (Figura 9). Dessa forma, as estruturas $C_{Alq-O,N}$ podem se transformar em $C_{Alq-H,R}$, e passar a integrar os AH. Nesse processo de perda do O e N, o Cu se mantém associado a essa estrutura e também passa a integrar os AH, explicando a estreita relação do $C_{Alq-H,R}$ com o conteúdo de Cu nos AH (Figura 13 B).

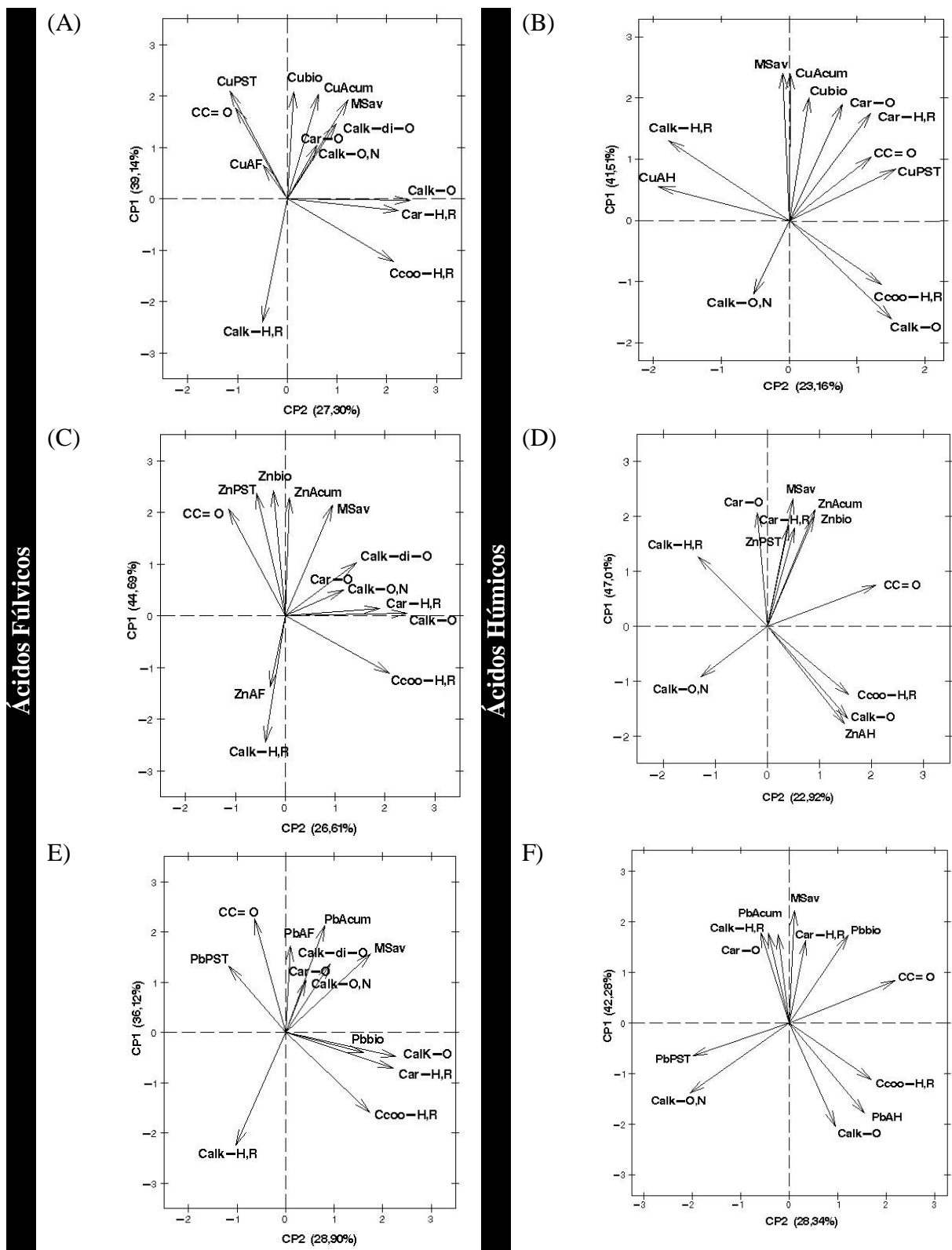


Figura 13. Análise de componentes principais entre o conteúdo das estruturas de carbono nos ácidos fúlvicos (AF) e húmicos (AH), obtidos a partir de solo com histórico de três aplicações de dejetos líquidos de suínos, teores de metais pesados pseudototais e biodisponíveis no solo, nas estruturas de AF e AH e acumulado em plantas do consórcio de aveia preta + azevém.

O Cu também pode ser aportado ao solo pela decomposição da fitomassa das culturas utilizadas como cobertura (aveia preta + azevém), que acumulam elevadas quantidades desse elemento (Figura 12 B). O Cu acumulado pelas plantas pode corresponder ao associado aos fragmentos de lignina ($C_{Ar-O,N}$). Essa estrutura apresenta relação com o Cu em ambas as SH (Figura 13 A e B) e pode ser incorporada diretamente tanto aos AF como aos AH (Figura 9) e conferem recalcitrância e baixa mobilidade a MOS. Essas interações do Cu com as SH refletem diretamente na, baixa mobilidade (Figura 10 A) e biodisponibilidade (Figura 11) desse elemento, quando comparado aos demais MPs.

Diferentemente do Cu, o conteúdo de Zn nos AF apresentou estreita relação com o $C_{Alq-H,R}$ (Figura 13 C), indicando que, enquanto o Cu oriundo do DLS chega ao solo associado ao $C_{Alq-O,N}$, o Zn chega associado ao $C_{Alq-H,R}$ (55% do conteúdo de SH do DLS – Figura 6). Provavelmente, ligado aos grupamentos $C_{COO-H,R}$ (15% do conteúdo de SH do DLS), que também apresenta relação com o Zn nos AF, e são capazes de formar complexos muito estáveis. Essa diferença entre Cu e Zn faz com que esses elementos passem por mecanismos distintos de interação com as SH. Na evolução estrutural dos AF a AH, enquanto o Cu evolui com estruturas não oxigenadas ($C_{Alq-H,R}$), o Zn evolui com as oxigenadas $C_{Alq-O,N}$, C_{Alq-O} e, inclusive, $C_{COO-H,R}$ (Figura 13 D). A interação do Zn com o grupamento $C_{COO-H,R}$ ocorre através da formação de um complexo extremamente estável, justificando a relação que apresentam nos AF e, mais estreitamente, nos AH.

Assim como o Cu, a biodisponibilidade e acúmulo de Zn nas plantas de cobertura foram influenciados por estruturas alifáticas oxigenadas ($C_{Alq-di-O}$; $C_{Alq-O,N}$; C_{Alq-O}), provavelmente, oriundas do DLS que favoreceram a absorção e translocação para a parte aérea. A biodisponibilidade de Zn também apresentou relação estreita com fragmentos de lignina ($C_{Ar-O,N}$), indicando uma possível contribuição da decomposição dos tecidos das plantas de cobertura. Entretanto, o Zn que é aportado dessa forma é pouco, ou não é, incorporado às SH do solo, de maneira que o $C_{Ar-O,N}$ não apresenta relação com o conteúdo de Zn tanto nos AF (Figura 13 C), quanto nos AH (Figura 13 D). O Zn incorporado às SH do solo seria, principalmente, o do DLS, onde esse elemento é abundante ($345,67 \text{ mg kg}^{-1}$) e, mesmo que apresente baixo percentual na fração solúvel do DLS (11%), em termos quantitativos, é o MP que mais se aporta pelo DLS, inclusive na fração solúvel (Tabela 3), conferindo elevada mobilidade ao Zn no solo (Figura 10 B).

A relação estreita entre o Pb e os AFs e o acúmulo na fitomassa de aveia preta + azevém com as estruturas oxigenadas, alifáticas ($C_{Alq-O,N}$; $C_{Alq-di-O}$) e aromáticas ($C_{Ar-O,N}$), e grupamentos $C_{C=O}$, ratificam a importância dessas estruturas na absorção e translocação desse metal para a parte aérea das plantas de cobertura, conforme também observado para o Cu e o Zn. A relação do Pb com estruturas do AH, sobretudo $C_{COO-H,R}$, aumentaram a biodisponibilidade desse MP no solo e, conseqüentemente, seu acúmulo nas plantas (Figura 13 E). Esse é um MP que apresenta, naturalmente, elevada afinidade pela MOS. Seu comportamento reflete claramente à influência dessas interações. Apesar de não apresentar elevados teores no DLS, quase um terço (28%) se encontra na fração solúvel (Tabela 3). No solo, é o MP com maior biodisponibilidade (Figura 11), superando, inclusive, Cu e Zn, cujos teores pseudototais (Figura 10) e aporte, tanto pelo DLS (Tabela 3) como pela fitomassa (Figura 12), são muito mais elevados do que para o Pb. Por outro lado, a interação do Pb com estruturas dos AH não provocou aumento na biodisponibilidade nem no acúmulo nas plantas (Figura 13 E), demonstrando que a mobilidade e biodisponibilidade desse metal está associado, principalmente as estruturas oxigenadas presentes nos AFs.

3.6 CONCLUSÕES

- A ração oferecida aos suínos contém metais tóxicos. Parte deles são excretados pelos animais e se concentram no DLS.
- As estruturas orgânicas presentes no DLS apresentam predomínio de carbonos alifáticos, estas estruturas são constituídas, principalmente, por grupamentos carboxílicos e hidroxílicos em seus AH, conferindo a esse resíduo uma elevada capacidade de formação de complexos solúveis com os MPs.
- A aplicação sistemática de DLS no solo eleva os teores de MPs e de carbono na forma de estruturas oxigenadas nos AF que, posteriormente, passam a integrar os AH.
- A interação entre os MPs e a matéria orgânica através da formação de complexos organometálicos solúveis, protege os MPs de reações de fixação no solo (adsorção e precipitação) e contribuem para o aumento de sua mobilidade e biodisponibilidade, explicando o aumento de teores de MPs nos tecidos vegetais e em camadas mais profundas do solo.
- A relação muito estreita do Pb com os AFs determina sua alta mobilidade e biodisponibilidade, entretanto a alta relação do Cu com os AHs influencia na sua baixa mobilidade e biodisponibilidade
- A formação de complexos também contribui para a redução da fitotoxicidade dos MPs, através da redução da atividade iônica, e resultam no aumento da produção de matéria seca, mesmo com o aumento dos teores nos tecidos vegetais.
- O acúmulo de MPs, inclusive, nas camadas profundas e em formas biodisponíveis, aumenta o risco de contaminação de corpos hídricos e incorporação nas redes tróficas.
- A absorção pelas plantas, e sua translocação para a parte aérea, também desempenha um papel na dinâmica dos MPs, pois podem funcionar como importante dreno desses MPs no solo, dependendo do manejo que se dá à fitomassa.

4. CAPÍTULO II

ALTERAÇÕES ESTRUTURAIS DAS SUBTÂNCIAS HÚMICAS DE SOLO ARGILOSO PROVOCADAS PELA APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS POR LONGO PRAZO

4.1 RESUMO

Os efeitos da aplicação sistemática de dejetos líquidos de suínos na matéria orgânica do solo tem sido abundantemente relatada na literatura, sobretudo em termos de quantidade de carbono, o que reflete em certas contradições. A principal informação neste capítulo está no avanço em relação a avaliação da matéria orgânica a nível estrutural. Foram avaliadas as estruturas dos ácidos fúlvicos e húmicos de um solo argiloso submetido a aplicações sistemáticas de doses de dejetos líquidos de suínos por longo prazo (2009 – 2015), mediante ^{13}C -CP/MAS, FTIR, composição elementar e quimiometria dos dados. Utilizou-se para avaliação o mesmo experimento descrito no Capítulo I. Entretanto, as substâncias húmicas foram obtidas e avaliadas a partir de amostras de solo coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015 em todos os tratamentos. Foi observada a incorporação, inicialmente nos ácidos fúlvicos, e posteriormente nos ácidos húmicos do solo, de estruturas com características às do dejetos líquidos de suínos, apresentadas no capítulo I. A quantidade de carbono incorporada à matéria orgânica do solo são mais perceptíveis aos níveis dos ácidos fúlvicos e húmicos, cujos aumentos nos teores de carbono são percebidos mais rapidamente e acentuadamente, quando comparadas ao carbono orgânico total e húmico, sendo o reflexo da baixa quantidade de matéria seca do dejetos. Ao longo do tempo, as aplicações de dejetos incorporaram estruturas alifáticas e funcionalizadas, com importante participação de grupamentos oxigenados, tornando os AF e AH mais dinâmicos, solúveis e capazes de realizar ligações fortes e estáveis com os metais do solo. Diante desses resultados, é proposto o mecanismo de evolução temporal das estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de solo submetido à aplicações sistemáticas de DLS.

Palavras Chave: Espectroscopia. Carbono do solo. Mecanismo de evolução estrutural.

4.2 ABSTRACT

The effects of PS systematic application on soil organic matter has been reported abundantly at the literature, especially in terms of the amount of carbon, reflecting in certain contradictions. The main information in this chapter is the progress in the evaluation of organic matter structural level. By ^{13}C -CP / MAS, FTIR, elemental composition of SHs and data chemometrics, was accessed the structures of FA and HA obtained from a clay soil subjected to long term (2009-2015) of systematic application of PS doses. The same experiment described in chapter I was used for evaluation. However, the humic substances were obtained and evaluated from soil samples collected in the years 2011, 2014 and 2015 in all treatments. It was observed the incorporation to soil humic substances, initially in the FA, and later in the HA, of structures with characteristics to those of PS, presented in chapter I. As the dry matter of the manure is very low, the amount of carbon incorporated into the organic matter of the soil is more perceptible to the levels of FA and HA, whose increases in carbon contents are perceived more rapidly and sharply when compared to the total organic carbon and humin. Over time, the PS applications incorporated aliphatic and functionalized structures, with important participation of oxygenated groups, making AF and AH more dynamic, soluble and capable of making strong and stable bonds with soil HM. At the end of this chapter is proposed the mechanism of temporal evolution of FA and HA structures extracted from soil submitted to the systematic PS application.

Key Words: Spectroscopy. Soil carbon. Structural evolution mechanism.

4.3 INTRODUÇÃO

Os efeitos em longo prazo da aplicação do DLS sobre a dinâmica da MOS tem sido pouco relatados, e ainda são controversos (FURTADO E SILVA et al., 2017). A aplicação de DLS no solo pode tanto aumentar quanto diminuir o conteúdo de MOS, o que parece estar relacionado com o tipo e manejo do solo e as características estruturais das substâncias húmicas do resíduo (HERNÁNDEZ et al., 2007; YAGUE et al., 2012; KAKEEM et al., 2015). Estes efeitos são também observados nas frações húmicas da MOS, onde aplicação de DLS modifica a composição e estrutura dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF) através do aumento de C, S, grupamentos carboxilílicos ($C_{COO-H,R}$) e estruturas alifáticas (PLAZA et al., 2002, 2003), sobretudo, devido à abundância dessas estruturas no DLS (FURTADO E SILVA et al., 2017).

A dinâmica de MPs após aplicação desse resíduo no solo, apresentada no Capítulo I, demonstra a importância das características estruturais do AH do DLS no aumento da mobilidade e biodisponibilidade dos MPs no solo. Entretanto, representa apenas os efeitos de curto prazo, não demonstrando a evolução estrutural das SH do solo sob influência de aplicações de longo prazo. Para compreendermos essa evolução, são necessárias pesquisas que avaliem as mudanças na MOS, ao longo do tempo, quando da aplicação sistemática de DLS.

A avaliação do experimento de campo descrito no Capítulo I, por mais quatro anos de aplicação de DLS permite a elucidação das alterações, ao longo do tempo, das características estruturais das SH do solo que receberam aplicações de DLS. Para tal, foram estudadas as mudanças estruturais nos AH e AF da MOS mediante ^{13}C -CP/MAS, FTIR, composição elementar e tratamento estatístico quimiométrico dos dados espectrais.

4.4 MATERIAL E MÉTODOS

O experimento de campo realizado em Campos Novos, que teve início em 2009, foi avaliado, inicialmente, em 2011 e forneceu importantes informações apresentadas no Capítulo I. Após essa primeira avaliação, o experimento continuou sendo conduzido como descrito no Capítulo I. Com duas aplicações de DLS por ano nas doses 0, 50, 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹, e com cultivo de milho no verão (simulando produção de silagem) e consórcio de aveia + azevém no inverno (simulando cultura de cobertura). Para a avaliação desse capítulo, foram utilizados os dados da amostragem de curto prazo (2011), e também foram coletadas amostras de solo, da camada 0-20 cm de profundidade, nos anos de 2014 e 2015, seguindo os procedimentos descritos no Capítulo I, assim como o preparo das amostras, obtenção e caracterização das SH.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1 Carbono orgânico total e conteúdo de carbono nas frações húmicas

Como verificado no Capítulo I, a aplicação de DLS de curto prazo (2011), provocou, principalmente, o aumento do C não húmico (Tabela 10), entretanto, já se observava uma tendência de elevação do COT. Após mais seis aplicações de DLS (2014), confirmou-se a tendência de aumento do COT, que foi significativo ($p < 0,05$), em ambas as doses de DLS. Esses resultados indicam que o aporte de matéria orgânica, seja pelas culturas de inverno de cobertura e pelo DLS, foi maior que suas perdas, e que as estruturas de carbono adicionadas foram incorporadas às SH do solo, causando um aumento significativo ($p < 0,05$) do C húmus em ambas as doses de aplicação (D50 e D100) nesse ano. Quanto ao C não húmico, só houve aumento na maior dose (D100), indicando que o aporte de matéria orgânica pode ter sido maior que a incorporação das estruturas às SH. Diferentemente do ocorrido na dose D50, onde, possivelmente, a incorporação de estruturas às SH se equilibrou ao aporte de matéria orgânica.

Entretanto, no último ano de avaliação (2015), com um total de 13 aplicações das doses de DLS, o COT sofreu uma redução quando comparado com o ano de 2014, ficando, inclusive, inferior ao verificado em 2011. Quando avaliamos os efeitos das doses de DLS, para o ano de 2015, verificou-se aumento do C não húmico apenas para a maior dose. (D100), enquanto na D50, houve uma tendência de redução. Contudo, a tendência de aumento do C húmus se manteve, apesar de não significativo, houve incremento de 20,4 % e 14,9 % em D50 e D100.

Tabela 10. Carbono Orgânico Total (COT), C húmus (Humina + Ácidos Húmicos + Ácidos Fúlvicos) e C não húmico (COT – C húmus) no solo após dois (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação de três doses (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹) de Dejeito Líquido de Suínos (DLS).

Ano	DLS m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹	COT		C húmus		C não húmico	
		g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%
2011	0	34,7a	---	28,4a	---	6,3a	---
	50	36,0a	3,7	26,2a	-7,7	9,8b	55,5
	100	36,8a	6,0	26,8a	-5,6	10b	58,7
2014	0	36,9a	---	28,7a	---	8,2a	---
	50	42,8b	16,1	36,8b	28,2	6a	-26,8
	100	41,9b	13,6	37,6b	31,0	10,9b	32,9
2015	0	32,5a	---	20,1a	---	12,4b	---
	50	31,4a	-3,3	24,2a	20,4	7,2a	-41,9
	100	35,8b	10,1	23,1a	14,9	12,7b	2,4

Letras diferentes na mesma coluna e no mesmo ano representam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$. Colunas percentuais (%) representam a diferença em relação à testemunha (D0) do mesmo ano.

A redução do COT observado no último ano de avaliação (2015) e aumento do C não húmico pode ter ocorrido pela metabolização desses compostos pela biota do solo impedindo sua incorporação às SH do solo. São estruturas pouco transformadas do DLS, que mantém características na ração dos suínos (FURTADO E SILVA et al., 2017) e, portanto fundamentais ao desenvolvimento da macro e micro fauna, pois contemplam moléculas energéticas e estruturantes. A atividade biológica dos organismos do solo é altamente dependente das condições climáticas. Condições de temperaturas amenas e baixos índices pluviométricos, em geral, reduzem a atividade biológica.

Já sob condições contrastantes, a tendência é de aumento e, portanto, maior metabolização do C não húmico (FIGUEIREDO et al., 2008). Variações importantes da temperatura e precipitação ocorreram durante a execução do experimento (Figura 14) e podem ter influência nos resultados obtidos. Os picos das médias mensais de temperatura máxima diária do ar que precederam a coleta de amostras de 2011 foram de 26,79 °C e 26,76 °C nos verões de 2009/2010 e 2010/2011, respectivamente. Enquanto os que precederam as de 2014 e 2015 foram, sensivelmente, maiores. No verão 2011/2012, a média chegou a 28,40 °C; de 2012/2013 foi 27,68 °C; de 2013/2014 foi 27,46 °C e de 2014/2015 foi 26,78 °C. Apesar de o último verão ter apresentado temperaturas semelhantes aos que precederam a coleta de 2011, os anos de 2013 e 2014 apresentaram características pluviométricas análogas às do fenômeno climático *El Niño*, que no sul do Brasil tendem a ser maiores devido ao aquecimento das águas do Oceano Pacífico, na região do Peru (PANDOLFO et al., 2002).

Nesses anos, foram registradas as maiores precipitações do período (375,90 mm e 413,30 mm, respectivamente). A maior severidade do fenômeno no ano de 2014 pode, portanto, ter influenciado na redução do conteúdo de C não húmico no tratamento D50 (Tabela 10). Como o aporte desse tipo de carbono é maior no D100, neste tratamento o C não húmico não chegou a diminuir, entretanto, apresentou o menor acréscimo. Os maiores índices pluviométricos também contribuem para a lixiviação desses compostos de C não húmicos, que são solúveis, diminuindo seus teores na camada de 0-20 cm de profundidade.

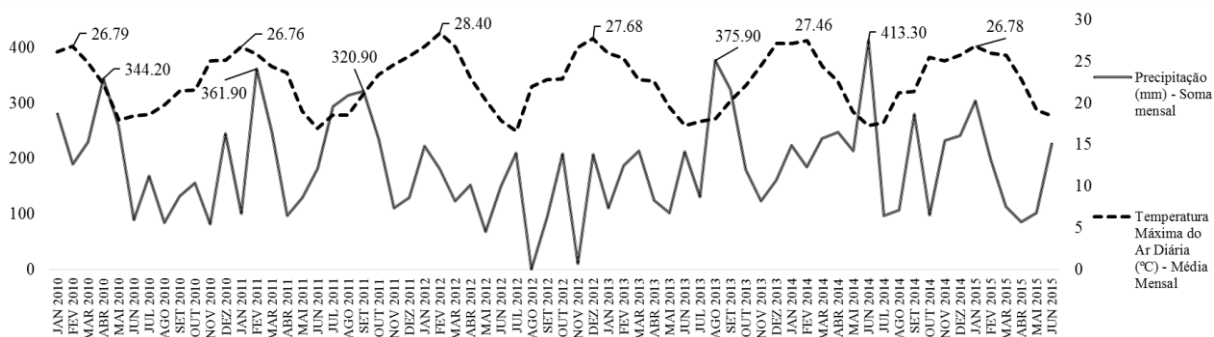


Figura 14. Precipitação mensal (mm) (eixo principal) e Média mensal da temperatura máxima diária do ar (°C) (eixo secundário) do período de janeiro de 2010 a junho de 2015 no município de Campos Novos (SC). Fonte: EPAGRI – CIRAM.

O aumento no conteúdo de AF em D50 e D100, e dos AH na D100, no primeiro ano de avaliação (2011), evidenciou a incorporação das estruturas do DLS nos AF e sua evolução para AH, como discutido no Capítulo I. Após mais três anos de aplicação de DLS (2014), o conteúdo da fração húmica também apresentou aumento significativo ($p < 0,05$) em ambas as doses (24,2 % e 28,3 %) (Tabela 11), sugerindo que, provavelmente, a matéria orgânica adicionada ao solo, nos anos iniciais de aplicação de DLS, passou a interagir com os minerais do solo, apresentando uma estabilização estrutural. Nesse mesmo ano, o conteúdo de AH também aumentou na D50, confirmando a evolução de AF para AH, ocorrendo mais rapidamente na D100 devido à maior quantidade de DLS aplicada.

Nesse momento do experimento, as estruturas do DLS, recentemente, aplicadas são incorporadas aos AF, e as estruturas adicionadas nas aplicações anteriores evoluem e passam a integrar os AH. Outro fator importante para o incremento de AH é o cultivo de culturas de cobertura. Até 2014, foram cultivados cinco ciclos do consórcio de aveia + azevém, constituindo-se uma importante fonte de estruturas orgânicas, tanto para AF, quanto para AH, pois já no curto prazo de aplicação de DLS foi observada a incorporação de fragmentos de lignina tanto nos AF e como nos AH (Capítulo I).

Como consequência do aumento do conteúdo de AH em 2014, a relação AH/AF também aumentou, reduzindo, teoricamente, a mobilidade da MOS.

Tabela 11. Carbono nas frações Humina, Ácidos Húmicos (AH) e Ácidos Fúlvicos (AF) e relação AH/AF no solo após quatro (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação de três doses (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹) de Dejetos Líquidos de Suínos (DLS).

Ano	DLS		Humina		AH		AF		AH/AF	
	m ³ ha ⁻¹	aplicação ⁻¹	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%		%
2011	0		19,2a	---	5,60a	---	3,6a	---	1,55	---
	50		16,9a	-11,9	4,70a	16,0	4,6b	27,3	1,02	-34,1
	100		16,1a	-16,4	6,70b	19,6	4,0b	13,6	1,67	7,7
2014	0		19,4a	---	5,25a	---	4,1a	---	1,28	---
	50		24,1b	24,2	7,90b	50,4	4,8a	16,8	1,64	28,1
	100		24,9b	28,3	8,20b	56,1	4,5a	9,6	1,82	42,1
2015	0		15,3a	---	2,20a	---	2,6a	---	0,84	---
	50		16,9a	10,4	4,35b	97,7	3,0a	16,8	1,45	72,6
	100		14,7a	3,5	4,50b	104	3,9a	16,8	1,15	36,9

Letras diferentes na mesma coluna e no mesmo ano representam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p<0,05. Colunas percentuais (%) representam a diferença em relação à testemunha (D0) do mesmo ano.

No último ano de avaliação (2015), verificou-se aumento nos teores de AH nas doses D50 e D100 quando comparadas ao controle (D0), para ambas as formas de incorporação de estruturas nos AH (oriundas da fitomassa e da evolução de AF para AH), demonstrando um efeito acumulativo com tempo de aplicação de DLS. Como consequência desse efeito, tanto na D50, como na D100, os conteúdos de AH dobraram em relação à testemunha (D0), influenciando diretamente na relação AH/AF que chegou a subir 72,6 % e 36,9 % nas D50 e D100, respectivamente. Os AF mantiveram a tendência de aumento em seus conteúdos com as aplicações de DLS. Entretanto, esse aumento não foi significativo (p<0,05), eventualmente, devido à perda de conteúdo de AF no processo de evolução para AH, que nesse ano foi intensificado pelo efeito do clima.

4.5.2 Composição elementar das frações húmicas

Com o tempo de aplicação de DLS, as alterações na composição elementar dos AF (Tabela 12) não foram muito pronunciadas. A tendência de aumento da importância relativa do C, observada a curto prazo (2011) e discutida no Capítulo I, não se mantém após cinco e seis anos de aplicação do DLS, porém com menor intensidade, pois parte do C dos AF é transferida para os AH. Outro fator que contribui para isso é o aumento da participação relativa do oxigênio a partir de 2014 e que se acentua em 2015. O aumento da presença do oxigênio se dá, fundamentalmente, pela incorporação das estruturas do DLS, onde a importância relativa desse elemento é consideravelmente alta (57,12 %) (Tabela 4). Como consequência desses dois efeitos (perda de C dos AF para os AH e aumento relativo de O), a relação O/C sobe, paulatinamente, com o passar dos anos. No curto prazo essa relação diminui, pois a perda do C para os AH não é muito intensa. Entretanto, em 2014 a relação O/C aumenta somente na D50, diferente da D100, onde ocorre um aporte maior de C. Contudo em 2015, o aumento da relação O/C é evidente em ambas as doses. Nesse ano, a incorporação de oxigênio foi mais acentuada na D100 em relação aos anos anteriores.

Esses resultados demonstram, de forma clara, que a aplicação no solo de DLS, com suas estruturas muito oxidadas, influencia na composição elementar dos AF ao longo do tempo.

Tabela 12. Composição elementar de ácidos fúlvicos obtidos a partir de amostras de solo com histórico de dois (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação sistemática de doses de dejetos líquidos de suínos.

Ano	Dose (m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C/N	H/C	O/C
2011	0	29,52	6,71	3,55	0,28	59,95	10,75	2,73	1,59
2011	50	31,91	6,82	3,96	0,08	57,24	10,07	2,57	1,35
2011	100	35,09	7,71	3,12	0,17	53,92	14,06	2,64	1,15
2014	0	31,61	7,87	3,05	0,14	57,33	12,94	3,05	1,40
2014	50	29,63	6,45	3,72	0,22	59,98	9,95	2,59	1,53
2014	100	33,95	7,27	3,09	0,11	55,59	13,74	2,57	1,24
2015	0	31,88	7,59	3,50	0,19	56,84	11,51	2,87	1,34
2015	50	26,49	6,48	3,91	0,03	63,10	8,48	2,94	1,79
2015	100	31,09	6,37	3,41	0,15	58,98	11,50	2,46	1,52

As diferenças entre a composição elementar dos AF (Tabela 12) e dos AH (Tabela 13) são relevantes. São diferenças que interferem na dinâmica das SH e, conseqüentemente, dos MPs (Capítulo III) e do fósforo (Capítulo IV). Em relação aos AF, os AH apresentam maiores teores de C e S, e menores teores de H e O, influenciando todas as relações elementares. A relação C/N é maior nos AH, fazendo com que esta SH seja menos acessível ao ataque microbiano. Contudo as relações H/C e O/H são, consideravelmente, maiores nos AF, indicando que sua estrutura é mais alifática e oxigenada, apresentando, portanto, maior potencial de formação de complexos solúveis com MPs.

Tabela 13. Composição elementar de ácidos húmicos obtidos a partir de amostras de solo com histórico de dois (2011), cinco (2014) e seis (2015) anos de aplicação sistemática de doses de dejetos líquidos de suínos.

Ano	Dose (m ³ ha ⁻¹ aplicação ⁻¹)	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	C/N	H/C	O/C
2011	0	46,56	5,30	3,96	0,50	43,69	14,72	1,37	0,70
2011	50	46,39	5,22	4,03	0,44	43,92	14,38	1,35	0,71
2011	100	48,02	5,33	4,13	0,45	42,08	14,55	1,33	0,66
2014	0	44,62	5,24	3,79	0,40	45,94	14,74	1,41	0,78
2014	50	47,27	5,08	3,67	0,41	43,58	16,21	1,29	0,69
2014	100	48,26	5,48	4,21	0,50	41,56	14,33	1,36	0,65
2015	0	48,03	5,28	3,94	0,39	42,37	15,27	1,32	0,66
2015	50	47,64	5,14	4,00	0,41	42,81	14,89	1,30	0,67
2015	100	47,16	5,15	3,95	0,43	43,32	14,94	1,31	0,69

A composição elementar dos AH (Tabela 13) não passou por alterações em decorrência da aplicação do DLS. Estes resultados confirmam que a incorporação de novas estruturas do DLS ocorreu, principalmente, nos AF. A quantidade de AF encontrada no solo (Tabela 11) e a sua variação na composição elementar observada nos anos de 2011, 2014 e 2015 (Tabela 12), podem indicar que esta é a fração mais dinâmica das SH, e a que mais interagiu com as estruturas do DLS e também a que mais sofreu alterações pela aplicação de

DLS. Essa interação promoveu intensas transformações, através da incorporação do carbono com estruturas mais alifáticas e oxigenadas, típicas do DLS (Figura 5).

O diagrama de Van Krevelen (Figura 15), elaborado a partir das relações H/C e O/C, corrobora essas observações, demonstrando que ao longo do período de aplicação de DLS houve um aumento da hidrogenação, alifaticidade, oxigenação e carboxilação das substâncias húmicas do solo. Na Figura 15, verifica-se que os AF são as frações que se encontraram mais dispersas, caracterizando uma transformação mais intensa, em comparação com os AH que se encontram mais agrupados.

O resultados que mostra o diagrama reafirma que os AF formados nos solos apresentam características estruturais mais lábeis (maior grau de alifaticidade, oxidação, carboxilação) quando comparados com os AH. No entanto, ambas as frações húmicas possuem uma relativa proximidade no diagrama, indicando uma dinâmica de formação e transformação estrutural ainda em desenvolvimento.

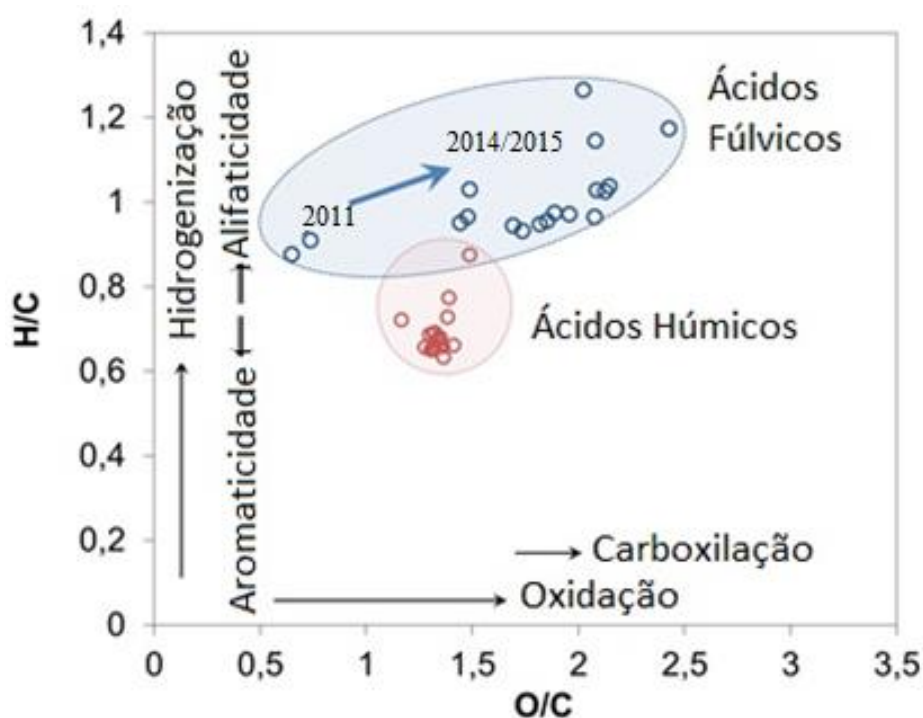


Figura 15. Diagrama de Van Krevelen para ácidos húmicos e fúlvicos obtidos a partir de amostras de terra com histórico de aplicação de dejetos líquidos de suínos.

4.5.3 Conteúdo estrutural das substâncias húmicas

As aplicações de DLS no solo não ocasionam modificações qualitativas estruturais relevantes nos AH e AF (Figura 16). Assim como no curto prazo (Capítulo I - Figura 8), os AF e os AH também apresentam predomínio de estruturas alifáticas ($C_{alq-H,R}$; $C_{alq-O,N}$; C_{alq-O} ; $C_{alq-di-O}$), com predomínio de estruturas com maior grau de funcionalização (oxigenação) nos AF, provavelmente oriundas do DLS. Ambas as frações também possuem fragmentos de lignina ($C_{Ar-H,R}$ e $C_{Ar-O,N}$). A presença dessas estruturas pode se dar pela decomposição da fitomassa das culturas de cobertura (aveia + azevém) (Capítulo I), que possuem elevados teores de lignina (FRESCHET et al., 2013). Tanto os AH como os AF possuem uma elevada presença de carboxilas ($C_{COO-H,R}$) entre 156-186 ppm e carbonilas ($C_{C=O}$) entre 186-230 ppm (KELLER et al., 2016), estrutura com elevada capacidade de complexação de MPs.

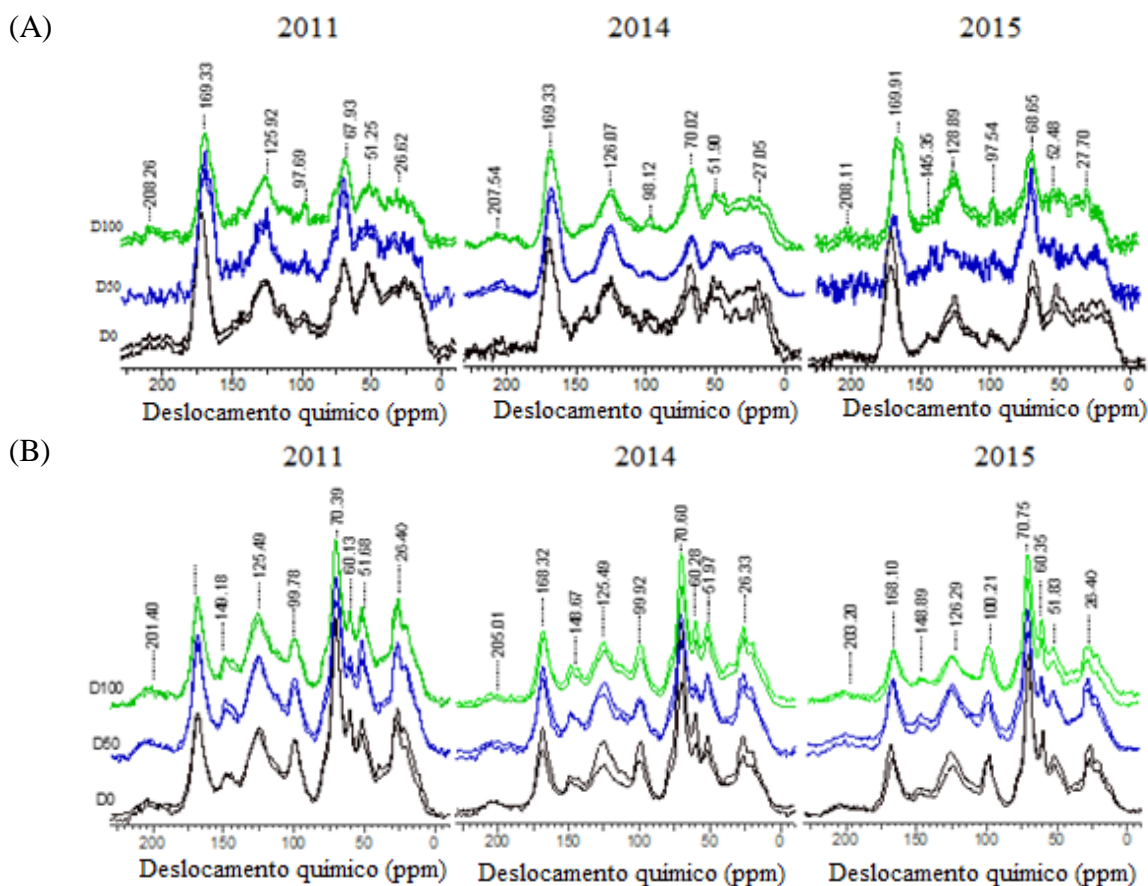


Figura 16. Espectros de ^{13}C CP MAS-NMR dos ácidos fúlvicos (A) e ácidos húmicos (B) obtidos de solo com histórico de aplicação de doses (0 = linha preta; 50 = linha azul; 100 linha verde) ($\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ aplicação $^{-1}$) de dejetos líquidos de suínos desde 2009. Amostras coletadas em 2011, 2014 e 2015.

A aplicação de DLS influenciou na evolução das estruturas de carbono das SHs ao longo do tempo. Essas alterações ocorreram, principalmente nos AF, mas também nos AH (Figura 17). Assim como observado com a aplicação de DLS de curto prazo (2011), as estruturas alifáticas ($\text{C}_{\text{Alq-H,R}}$) continuaram reduzindo nos AF ao longo do tempo. Estes resultados confirmam o comportamento descrito no Capítulo I. Entretanto, o $\text{C}_{\text{Alq-O,N}}$, que inicialmente havia aumentado nos AF com a aplicação do DLS, com o passar do tempo começou a apresentar redução, sugerindo uma transformação ao longo do tempo. Entretanto, a aplicação das doses de DLS causaram um aumento das estruturas alifáticas oxigenadas $\text{C}_{\text{Alq-O}}$ e $\text{C}_{\text{Alq-di-O}}$ de polissacarídeos, demonstrando que essas estruturas continuam sendo incorporadas aos AF. O incremento na estrutura aromática oxigenada ($\text{C}_{\text{Ar-O,N}}$) também continuou com o tempo, em decorrência da incorporação da biomassa das plantas de cobertura. As carboxilas ($\text{C}_{\text{COO-H,R}}$) e as carbonilas ($\text{C}_{\text{C=O}}$) que são estruturas características do DLS aumentaram nos AF com o tempo de aplicação.

Esses resultados demonstram, de forma clara, que para os AF, durante o período de aplicação de DLS (12 aplicações), houve aumento, principalmente de estruturas mais alifáticas e oxigenadas, caracterizando a influência das características do DLS nos AF das SHs da MOS.

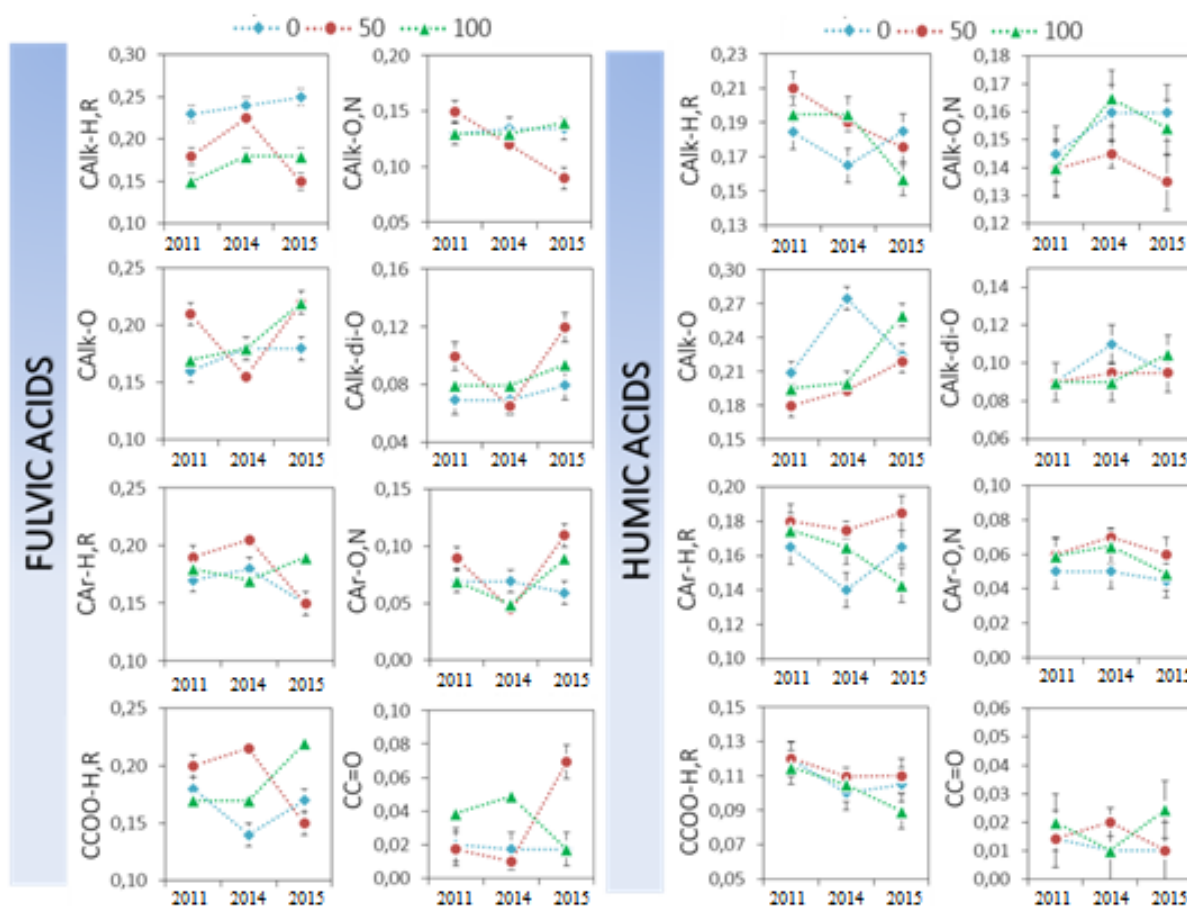


Figura 17. Evolução dos tipos de carbono (estruturas) de acordo com o tempo de aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Contudo, a estrutura $C_{Alq-H,R}$, que inicialmente (2011) havia aumentado nos AH, em decorrência sobretudo, da transformação dos AF em AH, apresentou redução em 2014, chegando a ser inferior a D0 em 2015. Isso significa que, com o decorrer do tempo, os AH passam a serem formados por estruturas mais aromáticas do que alifáticas, um processo característico da humificação (Canellas & Santos, 2005). A dinâmica desta transformação ficou evidente pelo aumento substancial do carbono aromático ($C_{Ar-H,R}$) nos AH. O carbono alifático oxigenado (C_{Alq-O}) só aumentou nos AH no último ano de avaliação (2015), no mesmo ano em que o aumento dessa estrutura nos AF foi mais intensa.

Outra estrutura que acompanhou a evolução de AF para AH foi o $C_{Ar-H,R}$, pois, na D50 houve uma diminuição relevante dessa estrutura nos AF, em 2015, mesmo ano em que aumentou nos AH.

Diferentemente ao observado para os AF, para os AH houve redução das estruturas mais alifáticas e aumento nas mais aromáticas, reafirmando o discutido no parágrafo anterior e evidenciando tanto a incorporação de estruturas oriundas do DLS nos AF, como a transformação de estruturas alifáticas em aromáticas nos AH, refletindo em uma maior condensação desta SH.

As análises de componentes principais do ^{13}C NMR CP/MAS confirmam as mudanças estruturais em cada ano de aplicação a partir do ano 2011 e até o ano 2015 nos AH e AF (Figura 18). A aplicação das doses D50 e D100 ocasionaram mudanças na estrutura dos AF nos anos 2011 (78% da variância total explicada) e 2014 (74% da variância total explicada)

ficando dispostas em quadrantes opostos, caracterizando as mudanças estruturais no AF na D50 e D100 em relação a D0 (Figura 18 A).

De forma análoga, as aplicações de DLS nas doses de D50 e D100 também provocaram mudanças na estrutura do AH em 2011 (79% da variância total explicada) e 2014 (95% da variância total explicada) em comparação com a dose zero, no entanto, as mudanças na estrutura dos AH no ano 2015 (93% da variância total explicada) foram mais intensas no solo onde o DLS foi aplicado na maior dose (Figura 18 B).

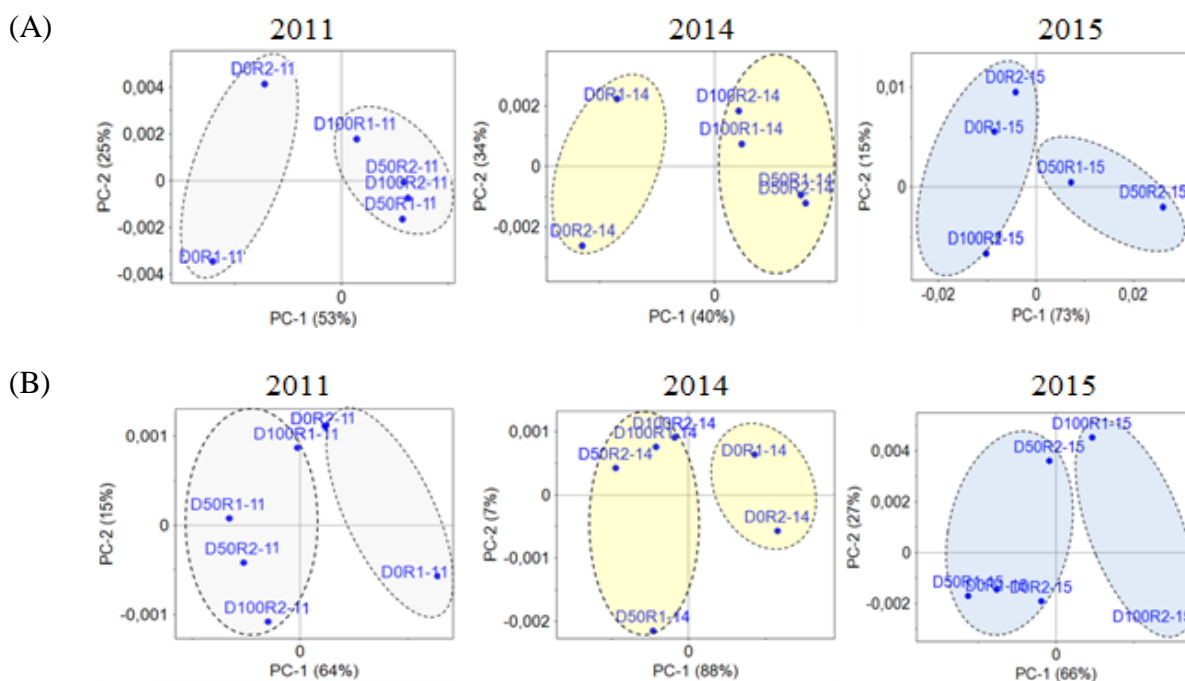


Figura 18. Análise de componentes principais a partir dos espectros de ^{13}C CP MAS-NMR de ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) extraídos de solo com diferentes tempos de aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Os resultados da espectroscopia de FTIR também corroboram com as alterações causadas pelas aplicações de DLS sobre as mudanças estruturais nos AF (Figura 19 A). As amostras submetidas à aplicação de $100\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ aplicação $^{-1}$ (D100) se diferenciam do controle (D0) a curto prazo (2011). Enquanto as submetidas à aplicação de $50\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$ aplicação $^{-1}$ (D50) se diferenciaram do D0 apenas no último ano de avaliação (2015), quando se assemelharam à D100. Esses resultados corroboram com a informação de que na D100 as alterações são mais intensas e, portanto, mais rápidas, devido à maior quantidade de DLS aplicada ao longo de todo o experimento ($1200\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$) em relação ao D50 ($600\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}$).

Entretanto, nos AH (Figura 19 B) as amostras da D50 já se assemelharam às da D100, em 2014, demonstrando que as alterações nos AH são menos intensas e mais rápidas em relação aos AF, sobretudo, devido à transformação (Figura 17) e evolução de estruturas dos AF para integrarem os AH. Essa menor intensidade e rapidez se confirma no ano de 2015, quando a D100, novamente, se diferencia da D50. Possivelmente, as transformações na D50 foram suficientes para se aproximar de D100, mas não para manter essa semelhança com o passar do tempo.

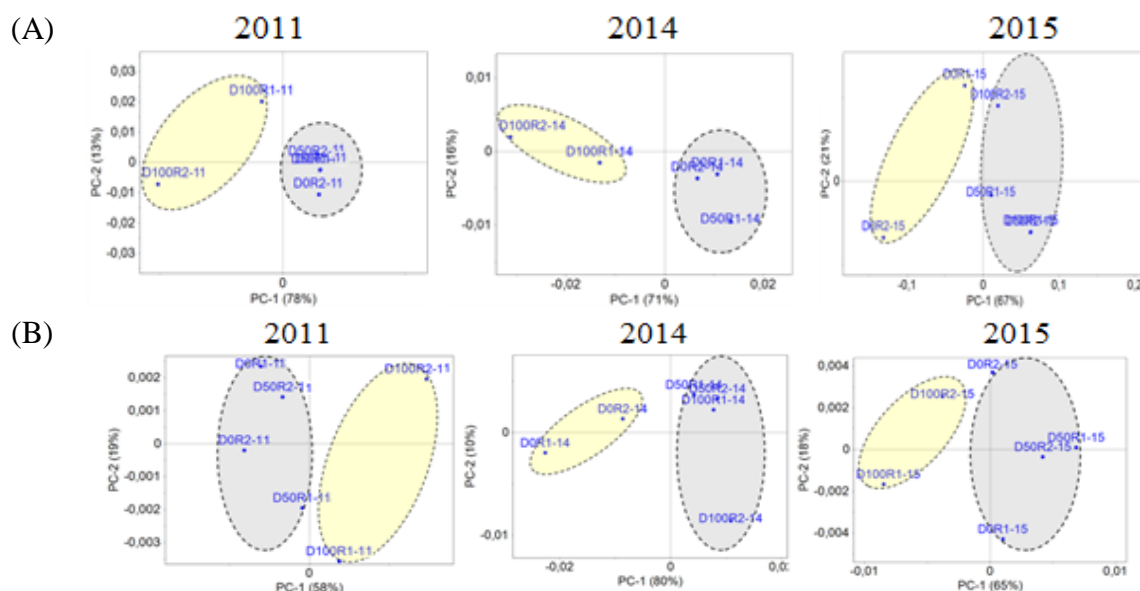


Figura 19. Análise de componentes principais a partir dos espectros de FTIR de ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) extraídos de solo com diferentes tempos de aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Podemos confirmar que a aplicação de DLS ao solo afeta as estruturas das SH através de mudanças ocasionadas nas quantidades das diferentes estruturas de carbono presentes nos AH e AF. Apesar de não haver mudanças qualitativas, elas ocorrem nas quantidades dessas estruturas das frações húmicas, o que se pode verificar na quimiometria dos tipos de carbono (Figura 20).

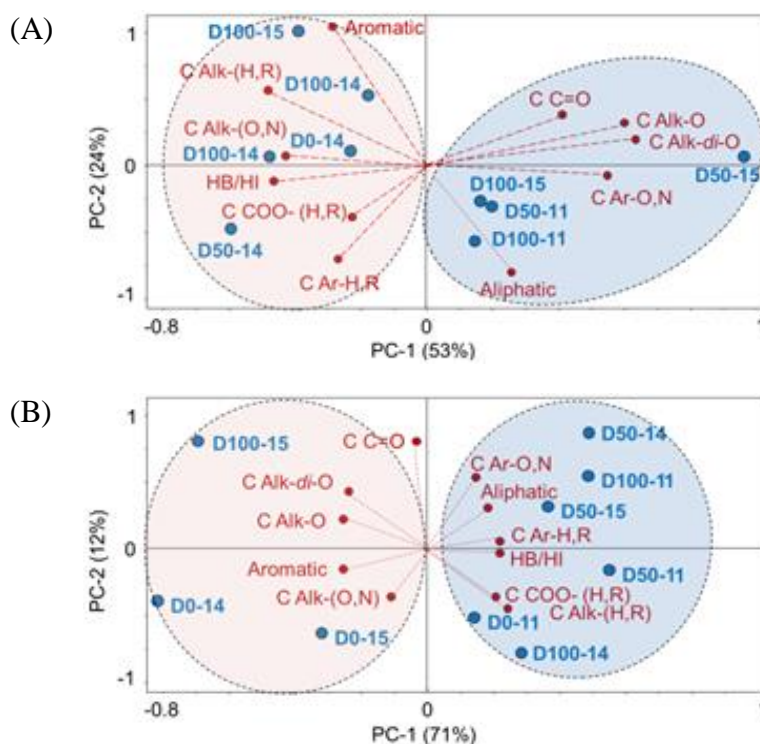


Figura 20. Análise de componentes principais a partir de espectros de ^{13}C CP MAS-NMR de ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) de acordo com os tipos de carbono.

Na análise de PCA relacionando as doses de DLS com as estruturas de carbono das substâncias húmicas do solo e época de aplicação, verifica-se para os AH que a PC1 explica 71% da variação. Um grupo está relacionado com as doses e época de aplicação. As doses D50 e D100 nos anos de aplicação de 2011 e 2014 apresentaram uma maior alifaticidade. Entretanto, verifica-se uma maior aromaticidade, na maior dose e no ano de 2015. Contudo, para os AF a CP1 explica 53% da variação e uma maior alifaticidade foi observada para a D50 e D100 em 2011 e maior aromaticidade para D100 em 2015, ratificando os resultados apresentados anteriormente.

Os resultados obtidos nos dois primeiros capítulos viabilizaram a proposição do mecanismo de evolução das estruturas de carbono das SH em solo tratado, por longo prazo, com DLS (Figura 21).

Estruturas alifáticas oxigenadas ($C_{\text{alq-O,N}}$; $C_{\text{alq-O}}$; $C_{\text{Alq-di-O}}$; $C_{\text{COO-H,R}}$ e $C_{\text{C=O}}$) e não oxigenadas ($C_{\text{Alq-H,R}}$), oriundas e abundantes do DLS, inicialmente, são incorporadas aos AF. Essa estruturas são rapidamente transformadas pelos microrganismo e descompostas por reações químicas e enzimáticas. O que traz como consequência o predomínio posterior de estruturas alifáticas menos funcionalizadas (não oxigenadas - $C_{\text{alq-H,R}}$), onde evoluem para a formação dos AH, sofrendo ocasionalmente condensação aromática e, portanto, predomínio de $C_{\text{Ar-H,R}}$.

Aplicação de DLS também aumenta a produção de matéria seca das plantas de cobertura cultivadas no inverno, aumentando o aporte de fragmentos de lignina ($C_{\text{Ar-H,R}}$ e $C_{\text{Ar-O,N}}$) às SH do solo, oriundos da decomposição da fitomassa, que são incorporadas tanto aos AF como aos AH.

Em seu conjunto, estes resultados demonstram que a dinâmica da MOS é um processo complexo e multifatorial, onde os processos de transformação estrutural ocorrem ininterruptamente, com incorporações de fragmentos estruturais, reações químicas e enzimáticas, rearranjos estruturais regendo este processo. Estes resultados mostram que o processo de formação de SH, a humificação, não é um processo estático. Nos últimos anos, a humificação tem sido criticada a partir de um entendimento equivocado do processo, um modelo de “incorporação continuada” – “*continuum model*” tem sido proposto para contrapor o entendimento da existência das SH, este trabalho demonstra que o anunciado modelo continuado já está implícito e faz parte da compreensão do processo de humificação como teoria que explica a formação e transformação das SH. As particularidades observadas em cada estudo devido ao elevado grau de complexidade do fenômeno não constitui uma justificativa para evitar um estudo aprofundado das SH e seu papel no ambiente solo. Este trabalho de tese constitui, até onde nossa busca da literatura alcançou, provavelmente o primeiro relato que mostre com clareza as transformações no solo pela ação do DLS a longo prazo.

A Figura 21 mostra um esquema que representa resumidamente um mecanismo para o entendimento dos processos que nesta tese foram estudados.

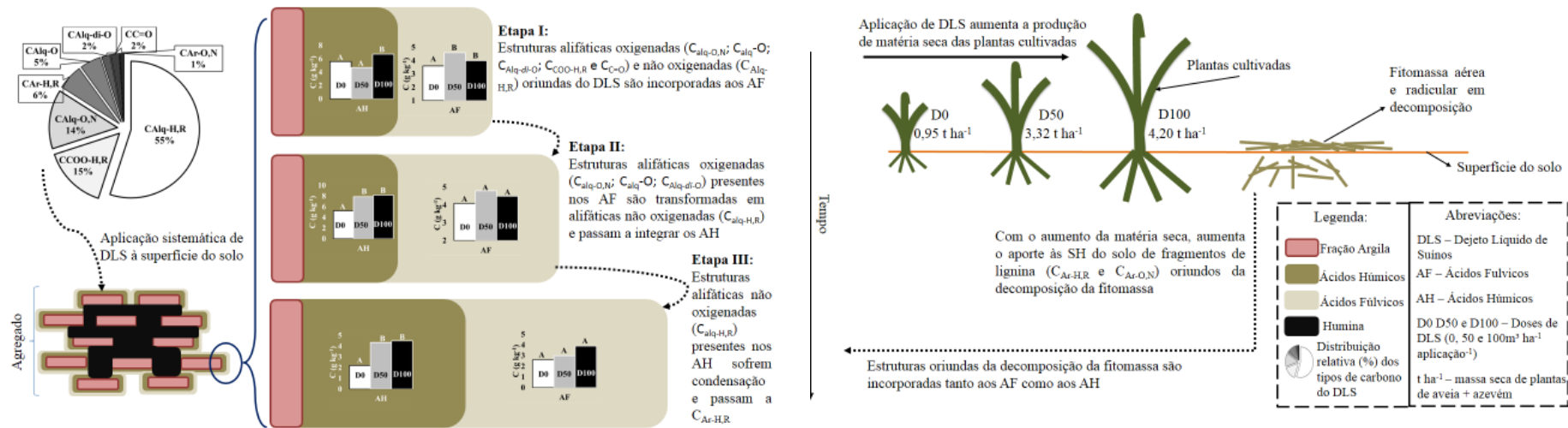


Figura 21. Mecanismo de evolução temporal das estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de um solo argiloso tratado sistematicamente com DLS, por curto e longo prazo.

4.6 CONCLUSÕES

- Ao longo do tempo, as aplicações de DLS promovem alterações no conteúdo estrutural dos AF e AH;
- As estruturas do DLS são incorporadas, inicialmente, aos AF que, em seguida, passam a integrar os AH. Essas estruturas incorporadas são, essencialmente, alifáticas oxigenadas e funcionalizadas, que tornam as SH mais dinâmicas e móveis, sobretudo os AF;
- Produto da transformação de estruturas mais lábeis nos AF, as estruturas alifáticas ($C_{Alq-H,R}$) se preservam e passam a integrar os AH, onde, com o tempo de aplicação, ocorre aumento das estruturas aromáticas ($C_{Ar-H,R}$) que podem sofrer condensação e portanto aumentar a recalcitrância.;
- Devido ao aumento na produção de biomassa das culturas de cobertura pela aplicação de DLS, há um aporte de estruturas oriundas da decomposição da fitomassa das culturas de inverno. Essas estruturas são basicamente aromáticas, e podem ser incorporadas tanto aos AF quanto aos AH;
- A intensidade e velocidade dessas transformações é influenciada pela dose de DLS aplicada.
- As informações expostas nos capítulos I e II permitiram a descrição do mecanismo de evolução temporal das estruturas dos AF e AH de solo argiloso tratado com DLS sistematicamente, após curto e longo prazo.

5. CAPÍTULO III

ALTERAÇÕES PROMOVIDAS PELA APLICAÇÃO DE LONGO PRAZO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS: TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO, NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ACUMULAÇÃO EM PLANTAS DE MILHO

5.1 RESUMO

O DLS é um resíduo que, em geral, apresenta na sua composição MPs, tanto micronutrientes, como metais tóxicos. Quando aplicado sistematicamente ao solo, além de aumentar os teores de MPs, o DLS influencia na estrutura das cadeias de carbono das SH da MOS, favorecendo, ao longo do tempo, a predominância de estruturas alifáticas, oxigenadas e funcionalizadas nos AF e AH (Capítulo II) que aumentam a biodisponibilidade dos MPs. A interação entre os MPs e as SH da MOS é fundamental na dinâmica desses elementos no solo. Sendo que, a evolução dessa interação poderá determinar a mobilização ou imobilização desses elementos, aumentando ou reduzindo os riscos associados a contaminação das águas subsuperficiais e introdução na cadeia trófica. Neste capítulo, os teores de MPs nas estruturas dos AF e AH, ao longo dos anos de aplicação de DLS, foram relacionados aos tipos de carbono observados no Capítulo II. Para tal, foram quantificados os teores de MPs nos AF e AH obtidos de amostras de solo coletadas nos anos 2011, 2014 e 2015. Os dados de quantificação das estruturas de carbono, avaliadas no capítulo II, foram submetidos à análise de agrupamento, com o objetivo de analisar a variação dos dados e relacionar a presença de cada estrutura aos teores de MPs nas SH, no solo e em diferentes tecidos de plantas de milho. Ao longo do tempo, os AF e AH herdaram as estruturas mais alifáticas e oxigenadas do DLS aplicado, aumentando os teores de MPs nessas frações. A mobilidade, biodisponibilidade e translocação para plantas de milho dos MPs, sobretudo o Pb, apresentam relação estreita com as cadeias de carbono mais oxigenadas nos AF.

Palavras chave: Ácidos fúlvicos e húmicos. Matéria orgânica do solo. Elementos tóxicos.

5.2 ABSTRACT

PS is a residue that, in general, has in its composition MPs, both micronutrients and toxic metals. When applied systematically to the soil. When applied systematically to the soil, besides to increasing MP contents, PS influences the soil HS carbon chains structure, favoring, over time, the predominance of aliphatic, oxygenated and functionalized structures in FA and AH (Chapter II) which increase HM bioavailability. The interaction between HM and soil HS is fundamental in these elements dynamics in the soil. Thus, the evolution of this interaction may determine the mobilization or immobilization of these elements in the soil, increasing or reducing the risks associated with contamination of subsurface waters and introduction into the food chain. In this chapter, the levels of MPs in the structures of FA and AH over the years of PS application were related to the types of carbon observed in Chapter II. To this end, the levels of HM in FA and HA obtained from soil samples collected in the years 2011, 2014 and 2015 were quantified. The data of carbon structure quantification, evaluated in chapter II, were submitted to cluster analysis, aiming to analyze the variation of the data and to relate the presence of each structure to the contents of HM in HS, soil and different tissues of maize plants. Over time, the FA and AH inherit the more aliphatic and oxygenated structures from the applied PS, increasing the HM levels in these fractions. The mobility, bioavailability and translocation to maize plants of HM, especially Pb, showed a close relationship with the more oxygenated carbon chains in FA.

Key words: Fulvic and humic acids. Soil organic matter. Toxic elements.

5.3 INTRODUÇÃO

Os MPs interagem com as SH da MOS através de seus grupamentos funcionais que realizam diferentes tipos de ligações, inclusive com compartilhamento de elétrons, como os complexos de esfera interna que são muito estáveis (SPOSITO, 2008; CANELLAS & SANTOS, 2005). Essas ligações apresentam elevadas constantes de estabilidade, podendo, inclusive, realizar o deslocamento dos MPs adsorvidos nos grupamentos funcionais hidroxílicos dos minerais secundários presentes na fração argila de solos intemperizados (óxidos, oxiidróxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e caulinita) para a solução do solo através da complexação por ligantes orgânicos (DICK, et al, 2009). Assim, as interações químicas entre os MPs e os grupamentos funcionais das SH da MOS apresentam influência direta na dinâmica dos MPs. A formação de complexos organometálicos solúveis reduz a atividade iônica dos MPs na solução do solo e bloqueiam reações importantes, como precipitação e adsorção à fração mineral do solo aumentando a mobilidade e biodisponibilidade desses elementos (BOLAN et al., 2014). Em solos tratados com resíduos orgânicos, o comportamento dos MPs é alterado pelas estruturas das cadeias de carbono presentes nas SH do resíduo. As SH também influenciam, indiretamente, a dinâmica de MPs através das alterações que podem promover nos atributos químicos do solo, como pH, CTC, PCZ, por exemplo (CANELLAS & SANTOS, 2005).

No primeiro e segundo capítulos, verificou-se que o DLS contém quantidades de diferentes MPs, e que sua estrutura mais alifática e rica em grupamentos funcionais carboxílicos permite a formação de complexos solúveis estáveis com esses elementos. Quando aplicado, sistematicamente ao solo, o DLS aumenta a quantidade e a mobilidade/biodisponibilidade dos MPs. Também foi observado que, ao longo do tempo, as estruturas dos AF e AH do solo herdaram algumas características do DLS, como: baixa aromaticidade, alta alifaticidade e abundância de grupamentos funcionais oxigenados. Nesse contexto, o estudo da evolução temporal da interação dos MPs com as SH desempenha papel importante no entendimento da dinâmica dos MPs em solos tratados com DLS.

As mudanças nas estruturas encontradas nos AF e AH da MOS, com a aplicação de DLS, discutidas no capítulo II, podem, estar relacionadas aos teores de MPs biodisponíveis no solo, e a acumulação nos tecidos vegetais de plantas de milho.

Com o objetivo de entender os efeitos de aplicação de DLS de longo prazo na interação da MOS com os MPs, neste capítulo são avaliados os teores de MPs no solo, nas estruturas dos AF e AH e a acumulação nos tecidos vegetais de plantas de milho.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

Para as avaliações deste capítulo, amostras de solo coletadas nos anos de: 2011; 2014, e 2015 foram utilizadas para determinação dos teores pseudototais e biodisponíveis de MPs. A extração e quantificação dos MPs ocorreu conforme descrito no Capítulo I. Os AF e AH extraídos a partir dessas amostras de solo, cujas estruturas foram avaliadas no Capítulo II, foram submetidos à digestão em sistema fechado, com reagentes ultrapuros, pelo método EPA 3052 (US-EPA, 1996), utilizando Digestor MARS Xpress®. A determinação dos teores de MPs foi feita em equipamento de absorção atômica (descrito no Capítulo I). Plantas de milho colhidas em 2015 foram separadas em: raiz, parte aérea (colmo + folhas), espiga, grão e palha (que cobre os grãos). Em cada parte, foram determinados os teores de MPs pelos mesmos métodos utilizados na análise das plantas de aveia e azevém (Capítulo I).

Com auxílio do software RStudio Versão 1.1.463 (2018), os dados dos teores de MPs no solo (pseudototais e biodisponíveis), MPs nos AF e AH, e MPs nos tecidos vegetais foram submetidos à análise de variância e, quando verificada significância pelo teste F, foram submetidos ao teste Tukey, com nível de significância de 5% de probabilidade de erro.

Foi realizado um agrupamento a partir dos teores biodisponíveis de MPs no solo pelo método estatístico. Com o resultado da análise de agrupamento, as médias dos teores biodisponíveis de MPs e dos conteúdos de estruturas nos AF e AH foram padronizadas. Com os dados explorados nesse capítulo, foi realizada a análise de componentes principais com auxílio do software RStudio Versão 1.1.463 (2018).

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As aplicações de DLS, de uma maneira geral, elevam os teores pseudototais de MPs no solo em relação ao controle (D0). Exceção o Ni, cujos teores não sofreram influência significativa ($p < 0,05$) das aplicações sucessivas de DLS, apenas uma tendência de aumento até 2014 (Figura 22). Os teores de Ni no DLS (Capítulo I - Tabela 3) são muito baixos ($1,13 \text{ mg}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), de tal forma que o DLS promove um pequeno aporte desse elemento, insuficiente para ser detectado, sobretudo em um solo com natural abundância de MPs, como o Nitossolo.

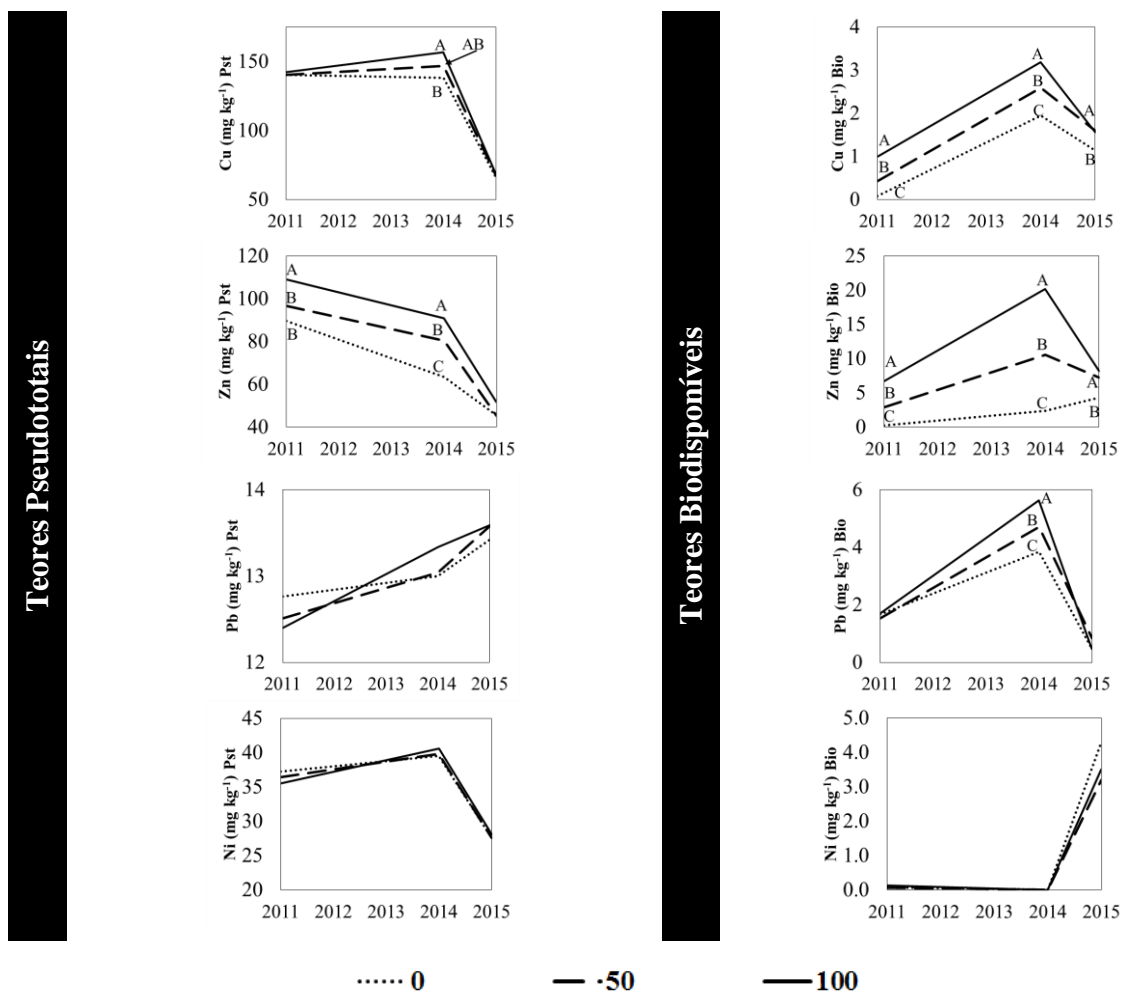


Figura 22. Teores pseudototais e biodisponíveis de metais pesados na camada de 0 -20 cm de profundidade de um Solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses ($0, 50$ e $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aplicação $^{-1}$) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas nos anos 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$.

Para o Pb, houve uma tendência de aumento dos teores pseudototais até 2015, apesar de não significativo ($p < 0,05$). Entretanto, os incrementos nos teores pseudototais de Cu foram percebidos até 2014, entre a maior dose (D100) e a testemunha (D0) e posterior redução em 2015. Já o Zn, MP mais abundante no DLS (Capítulo I - Tabela 3), apresentou uma resposta mais acentuada às aplicações do DLS, com diferenças observadas entre todas as doses avaliadas, entretanto os teores foram sendo reduzidos até 2015.

As respostas às aplicações de DLS nos teores pseudototais foram pouco acentuadas, pois o material de origem do solo em questão é o basalto, que apresenta elevados teores naturais de MPs no solo (SPOSITO 2008; SHAHID et al., 2012). De tal forma que, a quantidade de MPs adicionada ao solo pelo DLS se encontra em uma escala inferior e, portanto, pouco representativa em relação aos teores naturais. Contudo, os MPs naturais desse solo estão associados, sobretudo, aos óxidos de Fe e Al e minerais silicatados (caulinita), apresentando, geralmente, baixa mobilidade e biodisponibilidade. Diferentemente, dos MPs oriundos do DLS, que estão associados a moléculas orgânicas de baixa complexidade, com alto grau de alifaticidade e elevada funcionalidade e oxigenação (Capítulo I) conferindo alta mobilidade/biodisponibilidade a esses metais (FURTADO E SILVA et al., 2017). Dessa forma, as respostas aos teores biodisponíveis, pelas aplicações de DLS, foram mais expressivas que as observadas para os pseudototais. Os teores de Cu, Zn e Pb apresentam incrementos significativos, em relação ao controle, em todos anos avaliados, com aumentos até 2014 e uma leve diminuição em 2015. Ressalta-se o aumento dos teores biodisponíveis de Pb, sobretudo em 2014. A exportação de nutrientes e MPS pelas culturas, sobretudo, de verão (milho - silagem), pode explicar o decréscimo dos teores biodisponíveis de MPs (Figuras 23 e 24) e a elevada precipitação ocorrida nesse ano (Capítulo II - Figura 14).

A maior biodisponibilidade dos MPs no solo, após sucessivas aplicações de DLS, pode ser decorrente da interação desses elementos com a matéria orgânica. Os MPs adicionados ao solo pela aplicação de DLS interagem com a matéria orgânica desde a geração do DLS nas granjas de produção dos suínos (FURTADO E SILVA et al., 2017). Após a aplicação do DLS no solo, tanto a matéria orgânica do DLS, quanto os MPs nele contidos passam a interagir intimamente com os componentes do solo (MOS, minerais, biota e solução do solo), incorporando-se, em parte, aos AH e AF, como se observa na Figura 23.

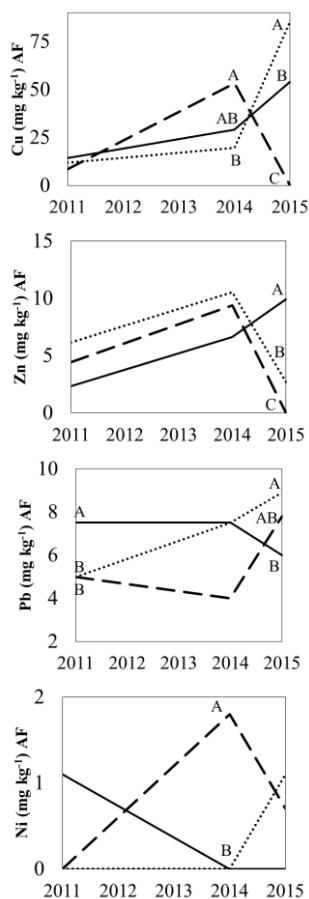
Durante os processos de purificação dos AH e AF, os MPs ligados fracamente às SH são removidos nas diferentes etapas de extração, sendo que os MPs observados nos AH e AF (Figura 23) pertencem à estrutura e participam da evolução dessas SH.

Observa-se que, ao longo do tempo de aplicação de DLS, que as concentrações de Cu, Zn e Pb nos AH aumentam, em relação ao controle, indicando que esses elementos participam da evolução estrutural dessas SH. Caso contrário, a incorporação de estruturas orgânicas às SH do solo (Capítulo II), sem a participação dos MPs, acarretaria na diminuição de suas concentrações.

A concentração de Cu e Zn no AF na D50 apresentou aumento em 2014 e redução em 2015. Este comportamento é semelhante ao observado para esses dois elementos na fração biodisponível, caracterizando a influência dos AF na biodisponibilidade desses metais (Figura 20).

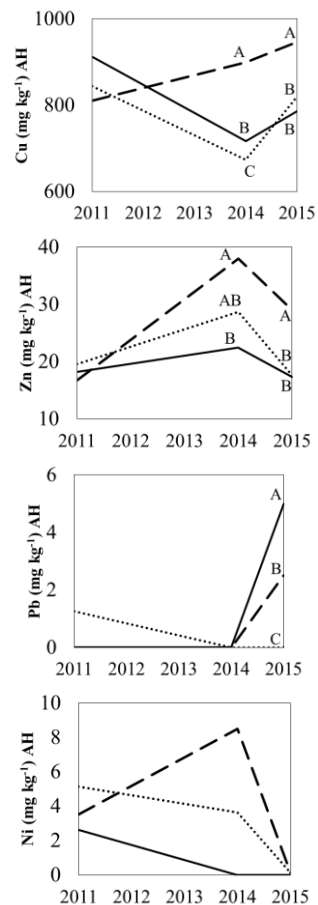
O Cu e Pb, no último ano de avaliação (2015), apresentam reduções em seus teores nas estruturas dos AF, sendo, que nesse mesmo ano, seus teores aumentam nas estruturas dos AH, comportamento semelhante ao observado para as estruturas orgânicas das SH (Capítulo II), demonstrando a participação desses MPs na evolução estrutural das SH. Tal fenômeno não é muito evidente para o Zn, possivelmente por sua elevada concentração no DLS, que promove uma importante incorporação anual desse elemento aos AF (Capítulo I). Outra razão para essa redução pode estar associada à absorção desses metais pelas culturas de inverno e verão, pois os teores biodisponíveis desses metais estão associados aos AF.

MP em Ácidos Fúlvicos



..... 0

MP em Ácidos Húmicos



--- 50

— 100

Figura 23. Teores de metais pesados nas estruturas dos ácidos fúlvicos e húmicos obtidos a partir de amostras de Solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas nos anos 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p<0,05.

O DLS pode ser considerado como uma alternativa adequada para o suprimento de nutrientes para as plantas de lavoura. Tendo em vista o aumento da produção de biomassa com as doses de DLS, tanto do consórcio de aveia + azevém (Capítulo I), quanto de plantas de milho (Figura 24), devido aos seus efeitos no incremento de nutrientes biodisponíveis ao solo. Esses resultados também foram abundantemente relatados em vários trabalhos (DORTZBACH et al., 2016, FURTADO E SILVA et al., 2017; LÓPEZ-ALONSO et al., 2012 LOURENZI et al., 2011), e justificam sua utilização como fertilizante e condicionador do solo.

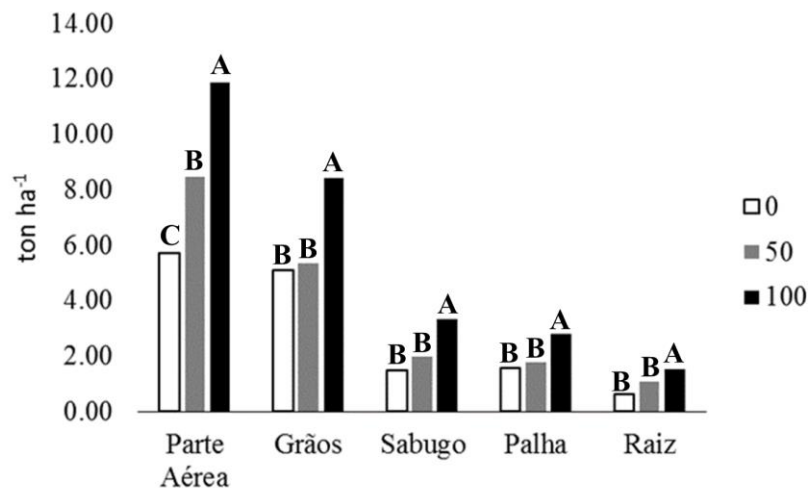


Figura 24. Massa seca dos tecidos vegetais de plantas de milho cultivadas em solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas no ponto de grão leitoso no ano 2015.

Por outro lado, o aumento na produção de biomassa das plantas de milho, decorrente dos efeitos positivos do DLS, promoveu uma maior remoção de MPs do solo (Figura 25). Apesar da maior absorção e translocação de elementos potencialmente tóxicos, como Cu, Zn e Ni, e de elementos tóxicos, como Pb, efeitos fitotóxicos não foram observados. Possivelmente, esses MPs, ao serem absorvidos, estavam complexados por estruturas orgânicas e, portanto, com baixa atividade iônica. Ressalta-se que as menores concentrações verificadas desses metais nos AF após a colheita do milho (2015) corrobora com esses resultados. Observa-se também que a aplicação de DLS promoveu uma maior translocação dos MPs. Foram encontradas expressivas quantidades acumuladas nos grãos, para onde são mobilizados os nutrientes da planta ao final de seu ciclo. Essas evidências indicam a possibilidade das plantas de milho não terem acionado seus mecanismos de defesa, que poderiam imobilizar esses elementos nas raízes (FRESCHE et al, 2013).

O agrupamento dos dados, com base nas informações de biodisponibilidade dos MPs no solo (Figura 25), viabilizou a identificação de relações entre essa biodisponibilidade e a presença de estruturas de carbono nos AF e AH. Como resultado da análise de agrupamento, foram obtidos três grupos. Basicamente, cada grupo foi constituído de amostras de um determinado ano de aplicação, o que demonstra a importância do tempo e da quantidade acumulada de DLS na biodisponibilidade de MPs. A exceção foram as amostras da testemunha (D0) do ano de 2014, que se assemelharam às amostras de 2011. O que é compreensível pelo fato dessas amostras não terem sofrido influência das aplicações de DLS.

A análise descritiva dos parâmetros utilizados para formação dos grupos (Tabela 14) permitiu a avaliação de suas características quanto à biodisponibilidade dos MPs (Figura 26). O grupo 1, que, de um modo geral, representa as amostras submetidas a curto prazo de aplicação, apresenta os menores teores biodisponíveis de Cu e Zn que os demais grupos. O que é, facilmente, explicado pelo menor aporte desses elementos devido ao menor tempo de aplicação do DLS. O grupo 3 é formado pelas amostras coletadas em 2014, e apresentou os maiores teores de Cu, Zn e Pb. Até essa época, houve um total de 11 aplicações de DLS, e foi observado efeitos acumulativos dessas aplicações. Entretanto, no grupo 2, que representa as amostras com maior quantidade de DLS aplicada, apresentou uma visível diminuição desses MPs, possivelmente, em decorrência do maior índice pluviométrico registrado em 2014 (Figura 14, Capítulo II), que pode ter aumentado o carreamento desses MPs para camadas

subsúperfciaes (profundidade > 20 cm), fenômeno potencializado pela formação de complexos solúveis com estruturas da MOS, conforme discutido anteriormente.

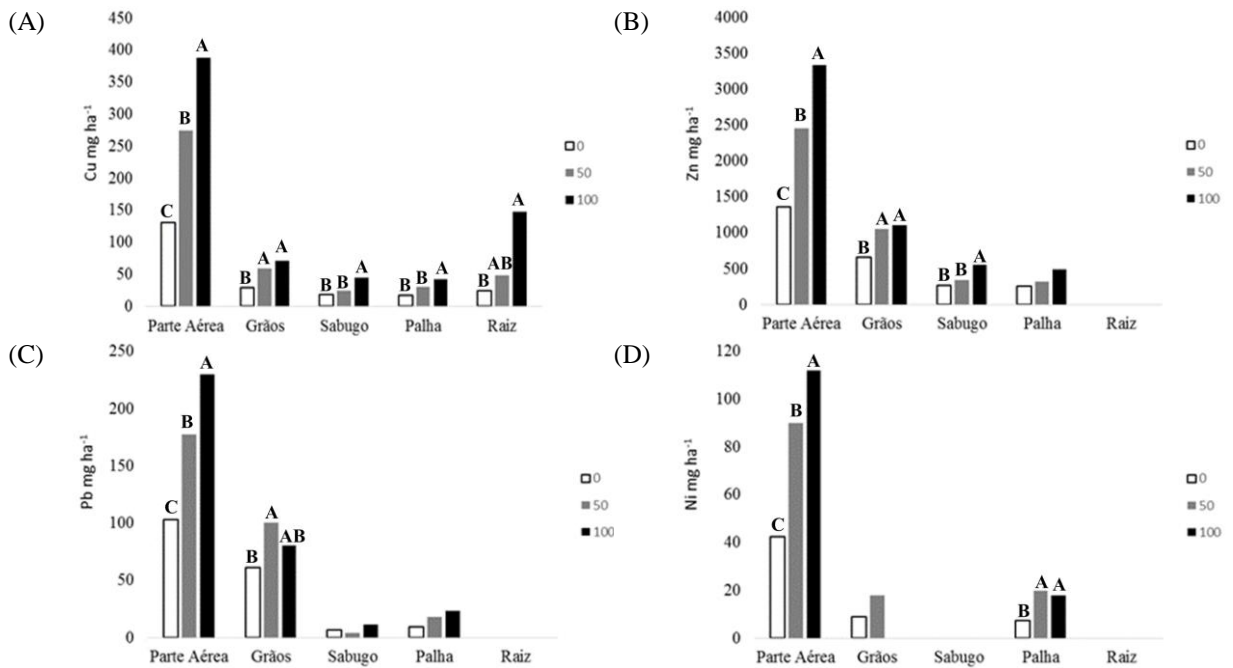


Figura 25. Exportação de metais pesados nos tecidos vegetais de plantas de milho cultivadas em solo argiloso fertilizado sistematicamente, desde o ano 2009, com doses (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Amostras coletadas no ano 2015. Letras diferentes no mesmo tecido vegetal indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p < 0,05.

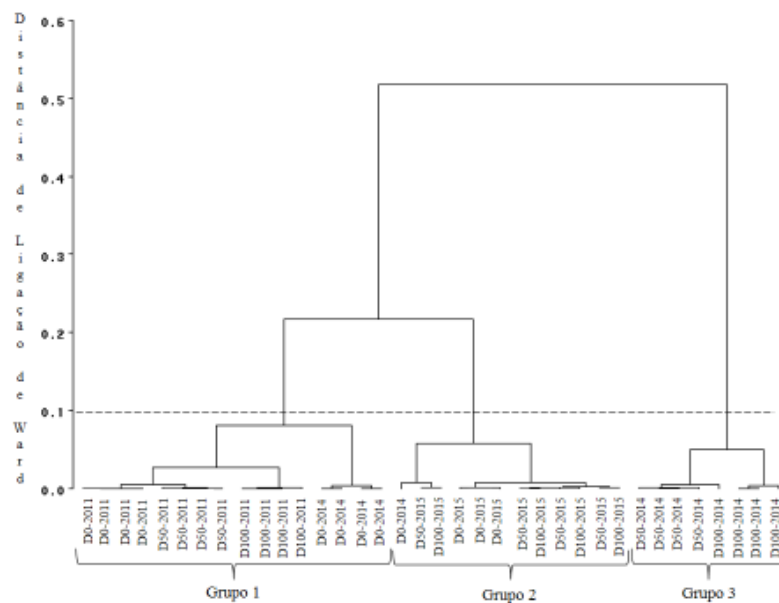


Figura 26. Análise de agrupamento com base nos teores biodisponíveis de metais pesados no solo.

A análise descritiva dos parâmetros utilizados para formação dos grupos (Tabela 14) permitiu a avaliação de suas características quanto à biodisponibilidade dos MPs. O grupo 1, que, de um modo geral, representa as amostras submetidas a curto prazo de aplicação, apresenta os menores teores biodisponíveis de Cu e Zn que os demais grupos. O que é, facilmente, explicado pelo menor aporte desses elementos devido ao menor tempo de aplicação do DLS. O grupo 3 é formado pelas amostras coletadas em 2014, e apresentou os maiores teores de Cu, Zn e Pb. Até essa época, houve um total de 11 aplicações de DLS, e foi observado efeitos acumulativos dessas aplicações. Entretanto, no grupo 2, que representa as amostras com maior quantidade de DLS aplicada, apresentou uma visível diminuição desses MPs, possivelmente, em decorrência do maior índice pluviométrico registrado em 2014 (Figura 14, capítulo 2), que pode ter aumentado o carreamento desses MPs para camadas subsuperficiais (profundidade > 20 cm), fenômeno potencializado pela formação de complexos solúveis com estruturas da MOS, conforme discutido anteriormente.

Tabela 14. Valores máximos, médios e mínimos dos grupos formados com base nos teores biodisponíveis de metais pesados no solo.

Metais pesados	Grupo 1			Grupo 2			Grupo 3		
	Máximo	Médio	Mínimo	Máximo	Médio	Mínimo	Máximo	Médio	Mínimo
Cu	1,98	0,86	0,07	1,69	1,44	0,93	3,48	2,89	2,40
Zn	8,01	3,05	0,10	10,09	6,55	3,24	25,06	15,37	9,87
Pb	4,63	2,18	1,29	1,31	0,58	0,06	5,80	5,17	4,30
Ni	0,15	0,06	ND	1,19	0,61	0,39	ND	ND	ND

ND = não detectado.

A maior biodisponibilidade de Cu, Zn e Pb observada no grupo 3, possivelmente, está relacionada às estruturas presentes nos AF e AH, oriundas tanto do DLS (nos AF), da evolução dos AF para os AH e da decomposição da fitomassa das plantas cultivadas (em ambas as SH) (Figura 27). Nos AF, as estruturas que mais se destacaram foram as alifáticas ($C_{Alq-H,R}$) e os grupamentos carboxílicos ($C_{COO-H,R}$), e da fitomassa, as aromáticas não oxigenadas ($C_{Ar-H,R}$). Nos AH houve a participação de mais estruturas na biodisponibilidade desses MPs. As estruturas oriundas da evolução dos AF que se destacaram foram alifáticas ($C_{Alq-H,R}$), alifáticas oxigenadas ($C_{Alq-O,N}$) e grupamentos carboxílicos ($C_{COO-H,R}$), e oriundas da fitomassa foram ambos os fragmentos de lignina ($C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O}).

Entretanto para o grupo 1 (menor quantidade biodisponível), relativas as amostras de 2011, as estruturas de carbono nos AF e AH que mais influenciaram na biodisponibilidade dos MPs, foram as alifáticas e oxigenadas, indicando que essas estruturas são as que conferem maior biodisponibilidade. São estruturas abundantes no DLS (Capítulo I – Tabela 3), que mesmo após transformadas, continuam influenciando a dinâmica dos MPs, pois os complexos formados apresentam elevada constante de estabilidade.

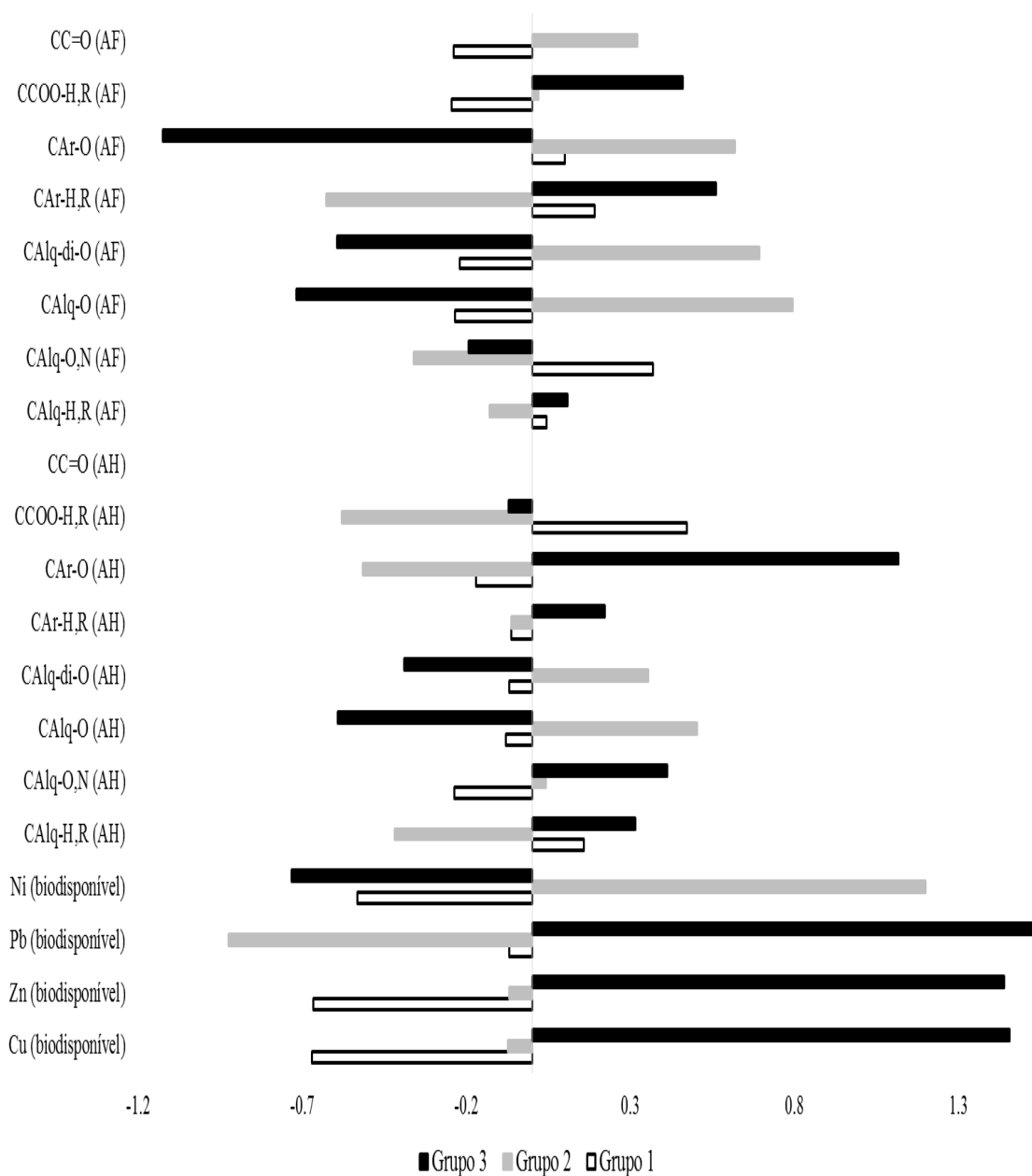


Figura 27. Médias padronizadas dos teores biodisponíveis de metais pesados no solo e das estruturas dos ácidos fúlvicos e húmicos.

A análise de componentes principais demonstra que o acúmulo de Cu nos tecidos vegetais está mais relacionado com os tipos de estruturas, sobretudo, às alifáticas oxigenadas ($C_{Alq-di-O}$, C_{Alq-O}), do que com seus teores nos AF (Figura 28 A). Cada estrutura possui suas propriedades e funções e no AF existe um conjunto de estruturas onde algumas podem predominar. Verifica-se, assim, que a biodisponibilidade e acúmulo em tecidos vegetais do Cu está mais relacionado às propriedades e funções das estruturas de carbono e não do conjunto de estruturas presentes nos AF.

Foi verificado que as estruturas $C_{Alq-H,R}$ presentes no AF evoluem e passam a integrar os AH (Capítulo II – Figura 21), assim como o Cu associado aos AF, tende a passar para os AH, acumulando-se nessa fração húmica (Figura 21). A semelhança desses comportamentos é explicado pela estreita relação entre Cu-AH e o Cu acumulado na parte aérea e na palha de

milho (Figura 28 B), demonstrado que, possivelmente, o Cu está ligado, sobretudo, às estruturas aromáticas ($C_{Ar-H,R}$ e C_{Ar-O}) dos AH, o que explica a baixa biodisponibilidade e, acúmulo nos tecidos vegetais em relação a quantidade aportada pela aplicação sistemática de DLS (Figura 23 A e Capítulo I – Figura 12 B).

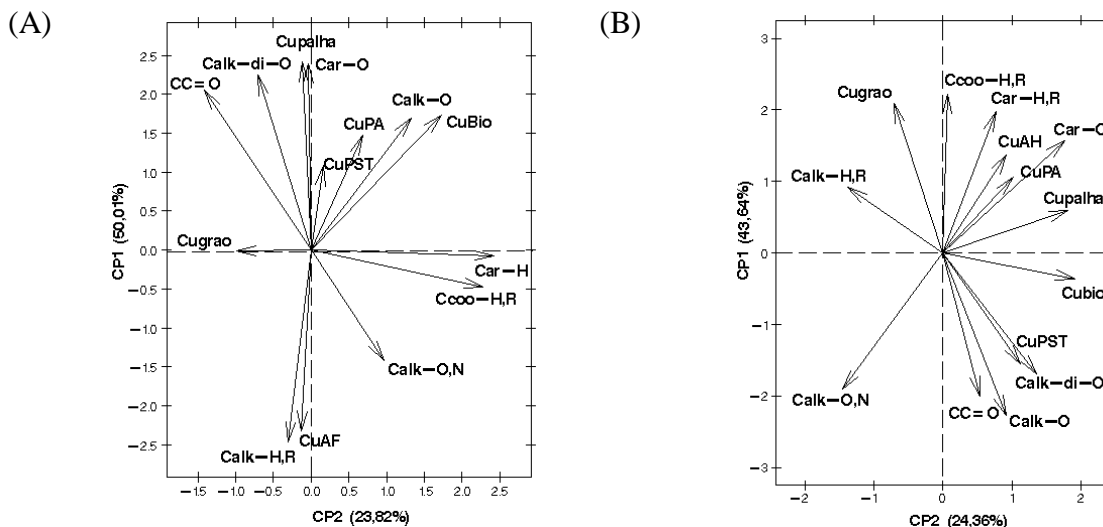


Figura 28. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Cu no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.

O Zn apresentou comportamento semelhante ao Cu, cuja mobilização para os tecidos vegetais do milho estava mais relacionada com estruturas oxigenadas do que com o conteúdo desse metal nos AF (Figura 29 A). As estruturas de carbono nos AF: $C_{Alq-di-O}$; C_{Alq-O} ; C_{Ar-O} , e $C_{C=O}$ foram as mais relacionadas com a biodisponibilidade e acúmulo de Zn nos grãos, parte aérea e na palha de milho. O acúmulo de Zn nos grãos de milho, que representa a maior mobilização nas plantas, visto que é o último órgão a se desenvolver, para onde os nutrientes são translocados e armazenados no final do ciclo.

O conteúdo de Zn nos AH apresenta elevada relação com grupamentos carboxílicos ($C_{COO-H,R}$), capazes de formar complexos estáveis, assim como com estruturas aromáticas ($C_{Ar-H,R}$ e $C_{Ar-O,N}$), típicas dos AH, e que não tiveram relação com a biodisponibilidade desse elemento no solo (Figura 29 A). Este atributo está mais relacionado às estruturas oxigenadas ($C_{Alq-O,N}$; $C_{C=O}$; $C_{Alq-O,N}$; $C_{Alq-di-O}$) do que com o conteúdo de Zn no conjunto de estruturas que compõe os AH. Demonstrando que a interação do MP com as estruturas oxigenadas é mais determinante para a biodisponibilidade no solo do que o conteúdo na fração húmica a qual está associado.

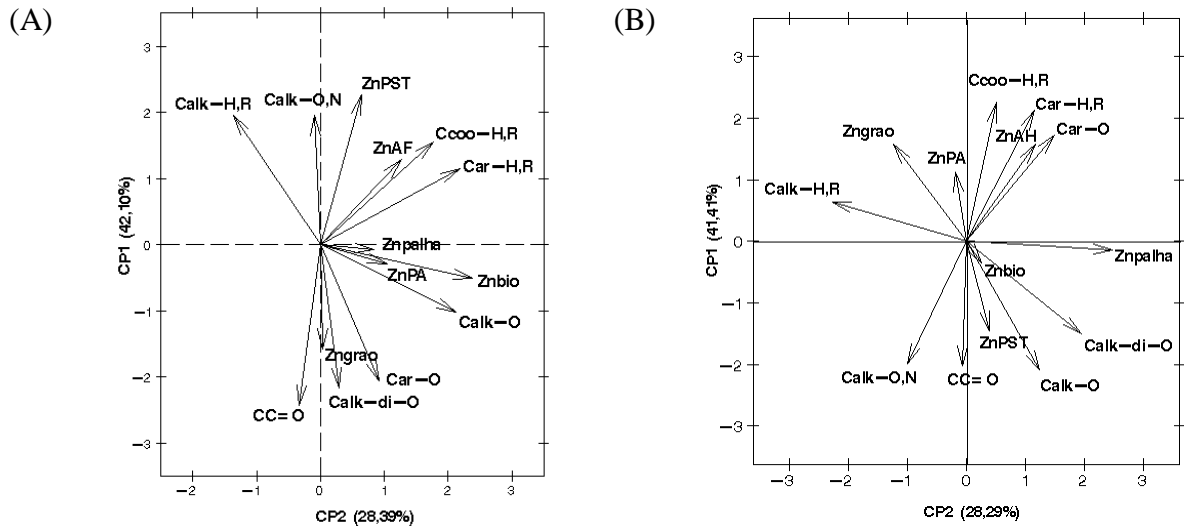


Figura 29. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Zn no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.

Diferentemente do comportamento observado de Cu e Zn, o Ni acumulado na parte aérea do milho apresentou relação estreita com seu conteúdo no AF (Figura 30 A). Novamente, as estruturas oxigenadas ($C_{Alq-di-O}$; $C_{C=O}$; C_{Alq-O} e C_{Ar-O}) presentes nos AF apresentaram alta relação com a quantidade acumulada de Ni nos grãos de milho, na palha e com a biodisponibilidade no solo.

Por outro lado, no AH, as estruturas oxigenadas ($C_{Alq-di-O}$; C_{Alq-O} ; $C_{Alq-O,N}$ e $C_{C=O}$ não influenciaram a biodisponibilidade e acúmulo nos tecidos vegetais desse MP, assim como seu conteúdo nos AH (Figura 30 B). A influência das estruturas dos AH no comportamento mais móvel do Ni se dá, sobretudo, pelo $C_{Alq-H,R}$, mas também $C_{Ar-O,N}$; C_{Ar-HR} e $C_{COO-H,R}$.

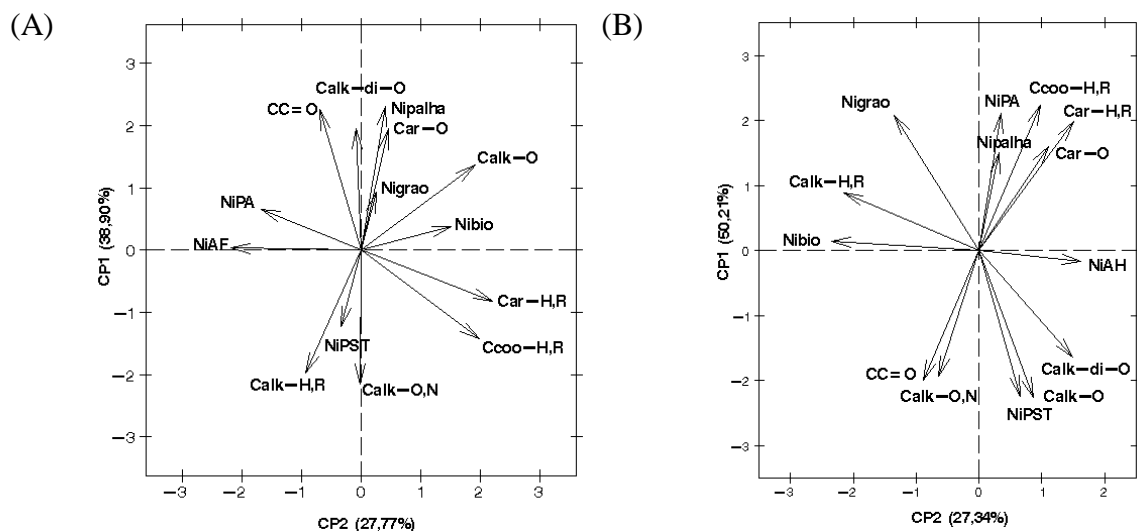


Figura 30. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Ni no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.

Conforme discutido anteriormente, o Pb se acumula, predominantemente, nos AF (Figura 21), e sua dinâmica é determinada, sobretudo pelas estruturas oxigenadas ($C_{C=O}$; C_{Alq-

di-O; $C_{AF-O,N}$; C_{Alq-O}) (Figura 31 A). A relação com essas estruturas explicam a elevada biodisponibilidade desse elemento no solo (Figura 20). Essa relação se reflete em uma resposta acentuada do acúmulo de Pb em plantas de milho, sobretudo na parte aérea e grãos (Figura 23 C), e do consórcio de inverno (Capítulo I – Figura 12 D). Outro reflexo importante dessa interação é a mobilização desse elemento para camadas mais profundas do solo (40-80 cm de profundidade) (Capítulo I – Figura 10 D)

Esse elemento já interage com a parte mais solúvel da matéria orgânica desde a sua origem do DLS (28 % do total do Pb presente no DLS) (Capítulo I – Tabela 3). Assim, o conteúdo desse MP nos AF está relacionado com as estruturas mais abundantes do DLS ($C_{Alq-H,R}$ – 55 % das estruturas do DLS; $C_{COO-H,R}$ – 15 % e $C_{Alq-O,N}$ – 14 %). A interação com $C_{COO-H,R}$ pode ser responsável por uma interação muito estável, que inicia na geração do DLS até após seis anos de aplicações no solo. Entretanto, apesar da interação estável com essas estruturas, o Pb não acompanha a incorporação do $C_{Alq-H,R}$ dos AF aos AH. Afinal, essa estrutura, quando nos AH, não apresenta relação com o conteúdo de Pb nessa fração húmica (Figura 31 B). Inclusive, o Pb nos AH não apresentou relação com o acúmulo nos tecidos do milho, demonstrando que a dinâmica desse metal é mais influenciada pelos AF do que pelos AH.

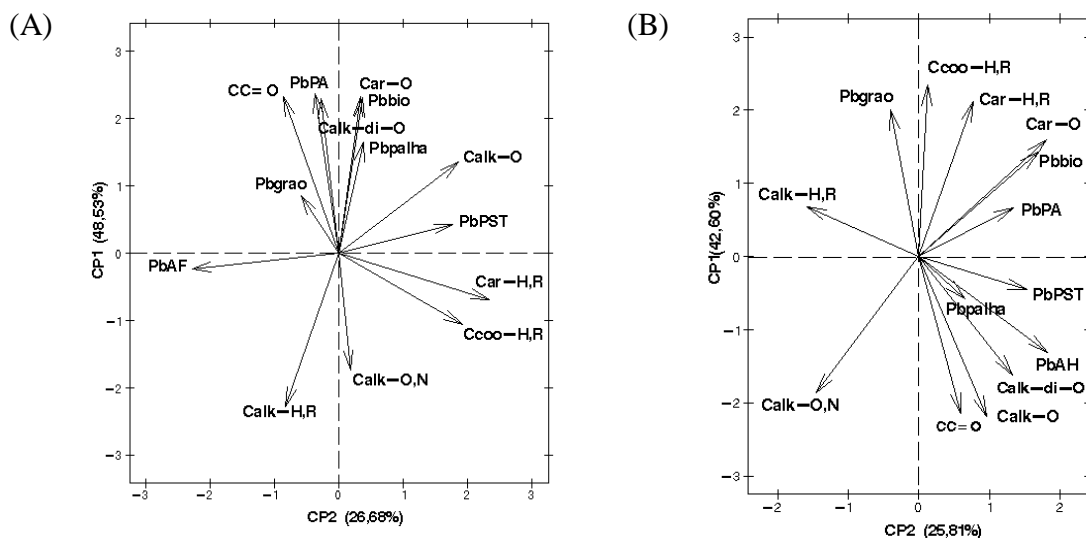


Figura 31. Análise de componentes principais entre as estruturas dos ácidos fúlvicos (A), húmicos (B) e os teores de Pb no solo (pseudototais e biodisponíveis), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.

Diante do exposto, é possível propor um mecanismo de interação entre os MPs e as SH sob influência de aplicações de DLS (Figura 32), onde são expostos os comportamentos do Cu e Pb, dois MPs com comportamento opostos.

Ambos os MPs chegam ao solo associados à estruturas do DLS, que são, sobretudo, alifáticas e alifáticas oxigenadas. Sendo que o aporte de Cu é quantitativamente maior, apesar de o Pb apresentar, em termos relativos, maior solubilidade. Após a aplicação contínua de DLS ao longo do tempo, o Pb tende a permanecer associado às estruturas alifáticas oxigenadas nos AF. Enquanto o Cu se mantém associado às estruturas alifáticas não oxigenadas, que passam a integrar os AH no processo de evolução discutido nos capítulos anteriores. Essa interação tem reflexo direto na mobilidade e biodisponibilidade desses MPs no solo. De tal forma que o Pb é mobilizado para camadas mais profundas, e absorvido e transportado pelas plantas com maior intensidade, quando comparado ao Cu.

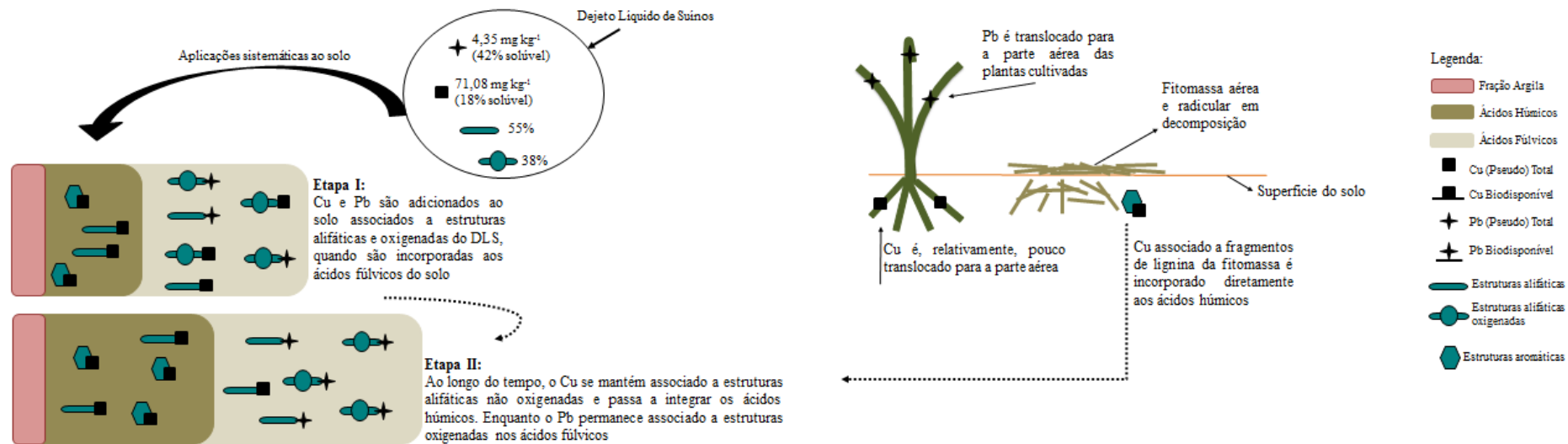


Figura 32. Mecanismo de interação ente metais pesados e estruturas dos ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de um solo argiloso tratado sistematicamente com DLS.

5.6 CONCLUSÕES

- A associação dos MPs com estruturas alifáticas altamente funcionalizadas (ex. oxigenadas), sobretudo nos AF, aumentam sua mobilidade no solo. Tornando, assim, a lixiviação dos MPs mais vulnerável a eventos climáticos extremos, como precipitações intensas e acima da média e aumentando os riscos associados à contaminação de águas subsuperficiais;
- A absorção e translocação de MPs associados às com estruturas alifáticas e altamente funcionalizadas (ex. oxigenadas) das SH, reduz seus efeitos fitotóxicos;
- No processo de evolução estrutural das SH, o Cu associado às estruturas ($C_{Alq-H,R}$) dos AF, também passam a integrar os AH, onde tende a se acumular. Processo que diminui sua mobilidade e biodisponibilidade no solo e acumulação em plantas de milho;
- O Pb encontra-se, predominantemente, associado as estruturas de cadeia de carbono oxigenadas dos AF, conferindo elevada mobilidade, biodisponibilidade e translocação para os grãos de plantas de milho; aumentando o risco de introduzi-lo na cadeia alimentar.
- MPs associados a estruturas oxigenadas tendem a ser transportados e acumulados nos grãos de plantas de milho, aumentando o risco de incorporação desses elementos na cadeia trófica.
- As informações apresentadas permitiram a descrição do mecanismo de interação entre MPs e SH em solo argiloso tratado sistematicamente com DLS.

6. CAPÍTULO IV

ALTERAÇÕES PROMOVIDAS PELA APLICAÇÃO DE LONGO PRAZO DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS: TEORES DISPONÍVEIS E FIXADOS DE FÓSFORO NO SOLO, NAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E ACUMULAÇÃO EM PLANTAS DE MILHO.

6.1 RESUMO

Aplicações sistemáticas de DLS podem elevar os teores de fósforo (P) no solo. A dinâmica desse elemento depende, entre outros fatores, da interação com a matéria orgânica, com a fração argila e de óxidos de Fe e Al e a absorção pelas plantas. Objetivo desse capítulo foi estudar os efeitos do tempo de aplicação de DLS, nos teores de P no solo, na estrutura das SH e a translocação para plantas de milho. Foram avaliados os teores de P_{Total} , P_{Mehlich} e $P_{\text{Remanescente}}$ no solo, além dos teores de P nos AF (PAF) e AH (PAH) e em tecidos vegetais. Essas avaliações foram realizadas a partir das amostras de solo coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015, e nos tecidos vegetais das plantas de milho colhidas em 2015. As aplicações de DLS promovem o aumento do P_{Total} , P_{Mehlich} , como consequência da redução da capacidade de fixação do fósforo, evidenciado pelo aumento do $P_{\text{Remanescente}}$. Este padrão pode ser atribuído ao bloqueio dos sítios com carga positiva de adsorção do P localizados na superfície dos minerais secundários, pelas SH, assim como à possível redução da atividade do alumínio, reduzindo a precipitação com o P. Com a incorporação das estruturas orgânicas aos AF e AH, os teores de P aumentam apenas nos AF. À medida que o P é adicionado ao solo junto com o DLS, parte desse elemento é absorvido pelas plantas e a parte que permanece no solo associado aos compartimentos mais lábeis da MOS, como AF e a biomoléculas não incorporadas às SH. As respostas dos teores de P nas plantas de milho à aplicação sistemática de DLS não ficou muito evidente. As plantas absorvem e translocam o P para parte aérea de plantas de milho.

Palavras chave: Macro nutriente. Fixação de P. Labilidade do P.

6.2 ABSTRACT

Systematic applications of PS can raise the levels of phosphorus (P) in the soil. The dynamics of this element depends, among other factors, on the interaction with organic matter, clay fraction, and Fe and Al oxides and absorption by plants. This chapter aims to study the effects of time of PS application, P content in soil, SH structure and translocation to maize plants. The values of P_{Total} , P_{Mehlich} and $P_{\text{Remaining}}$ in the soil were evaluated, as well as the levels of P in FA (P_{FA}) and HA (P_{HA}) and in plant tissues. These evaluations were carried out from the soil samples collected in the years 2011, 2014 and 2015, and in the plant tissues of maize plants harvested in 2015. The applications of PS promoted the increase of P_{Total} , P_{Mehlich} and the reduction of the fixation capacity of the phosphorus, evidenced by the increase in $P_{\text{Remaining}}$. This behavior can be attributed to the blockage of the positive adsorption sites of P on the surface of the secondary minerals by HS, as well as the possible reduction of aluminum activity, reducing the precipitation with P. With the incorporation of the organic structures to the FA and HA, the levels of P increased only in the AF. As P is added to the soil along with the DLS, the plants absorb some of this element and the part remaining in the soil is associated with the more labile MOS compartments, such as AF and biomolecules not incorporated into SH. The responses of P levels in maize plants to the systematic application of DLS was not very evident. The plants absorbed and translocated the P to shoot of maize plants, regardless of the dose of DLS applied.

Key Words: Macro Nutrients. P Fixation. P Lability.

6.3 INTRODUÇÃO

A aplicação sistemática de DLS aumenta as formas lábeis de fósforo no solo (CERETA et al., 2010), que podem, inclusive, ser mobilizados até camadas mais profundas (40 cm) (DE CONTI et al., 2015). O DLS aporta grandes quantidades desse elemento ao solo (CASSOL et al., 2012), sobretudo, em formas orgânicas (CERETA et al., 2010). As características das estruturas oriundas do DLS que são incorporadas às SH do solo são, fundamentalmente, alifáticas e funcionalizadas (Capítulos I e II), capazes de reduzir a fixação do P no solo, aumentando sua labilidade (mobilidade e biodisponibilidade). Essa redução é causada, possivelmente, por duas ações: pela complexação do alumínio, diminuindo sua atividade iônica (Al^{3+}) e, conseqüentemente, sua precipitação com fosfatos (ZHOU et al., 2015), como também pela ocupação dos sítios (OH) carregados positivamente na superfície dos minerais secundários presentes na fração argila de solos intemperizados (BORGGAARD et al., 2004). Também favorecem a complexação de outros metais polivalentes, que podem atuar como pontes catiônicas entre SH e fosfatos, influenciando diretamente a dinâmica do P no solo (DICK et al., 2009). As SH podem, ainda, promover mudanças nos atributos químicos do solo, como aumento da CTC, redução do PCZ, entre outros, e assim influenciar indiretamente a dinâmica do P (DE CONTI et al., 2015).

Nos capítulos anteriores, muitas informações foram apresentadas acerca da interação, ao longo do tempo, entre SH e MPs. Entretanto, a interação com o fósforo também é extremamente relevante, pois se trata do nutriente de difícil manejo em solos intemperizados, como os de regiões suinícolas de Santa Catarina. Características intrínsecas desses solos, como alto PCZ, baixo pH, teores elevados de Al^{3+} , entre outras, favorecem a fixação do P no solo através, sobretudo, de reações de adsorção específica e precipitação, dificultando o aproveitamento desse nutriente pelas plantas cultivadas. Portanto, esse capítulo tem o objetivo de avaliar os efeitos do tempo de aplicação de DLS na dinâmica do P em solo intemperizado.

6.4 MATERIAL E MÉTODOS

Foram determinados os teores de fósforo no solo (P_{Total} , P_{Melich} e $P_{\text{Remanescente}}$), nas estruturas dos AF (P_{AF}) e AH (P_{AH}) nas amostras de solo coletadas na camada de 0-20 cm do experimento descrito no Capítulo I, coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Também foram quantificados os teores de fósforo nos tecidos vegetais de plantas de milho (*Zea mays*).

Os teores totais de fósforo (P_{Total}) foram quantificados a partir dos extratos obtidos pela digestão ácida das amostras de terra. Os extratos da digestão receberam solução quelante para formação de um complexo azul com o P presente no extrato. A intensidade da coloração foi medida por espectrofotometria, a qual está relacionada à quantidade de P presente no extrato. Foram realizadas leituras de amostras de soluções padrão de P, a fim de se calibrar a leitura do equipamento. As leituras dos padrões foram submetidas à análise de regressão e a partir da equação obtida calculou-se a concentração de fósforo (mg L^{-1}) das amostras.

Os teores de $P_{\text{Remanescente}}$ foram determinados de acordo com método proposto por (ALVAREZ et al., 2000), que consiste na adição de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 60 mg L^{-1} de fósforo, em uma massa de cinco grama (5 g) de amostra de solo preparada. Após agitação, a solução foi centrifugada e filtrada, e no sobrenadante foi adicionada solução quelante, para formação de um complexo amarelo. A intensidade da cor foi medida por espectrofotometria. Foram realizadas leituras de amostras de soluções padrão de concentração conhecida, a fim de se calibrar a leitura do equipamento. As leituras dos padrões foram submetidas à análise de regressão e a equação obtida foi utilizada para calcular o teor de fósforo (mg L^{-1}) na solução. O teor de fósforo na solução é inversamente proporcional ao teor de fósforo fixado no solo.

Para avaliar a fração de fósforo mais lábil (biodisponível), as amostras de solo também foram submetidas à extração de Mehlich (P_{Melich}). A interação do P com as SH foi avaliada por seus teores nas estruturas dos AF (P_{AF}) e AH (P_{AH}), através da determinação nos extratos da digestão dessas SH, conforme descrito no Capítulo I. Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando verificada significância pelo teste F, foram submetidos ao teste Tukey, com nível de significância de 5% de probabilidade de erro.

6.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A dinâmica de fósforo no solo foi influenciada pelas aplicações sistemáticas de DLS. O aporte desse elemento, devido aos elevados teores no DLS. Pandolfo & Veiga (2014) avaliaram os teores de fósforo no DLS gerado na mesma granja que o utilizado nesse trabalho, obtendo valores em torno de $3,3 \text{ kg m}^{-3}$ de DLS. Sendo que esse valor pode chegar a $4 \text{ kg de P} \cdot \text{m}^{-3}$ de DLS (CERETTA et al., 2010). Conseqüentemente, provoca aumentos acentuados nos teores totais (P_{Total}) (Figura 33). Em todos anos avaliados, as amostras submetidas a ambas as doses de DLS (D50 e D100) apresentam P_{Total} superiores aos da testemunha (D0), indicando que a aplicação de DLS é uma importante fonte de P para o solo. Contudo, no ano de 2015, houve redução de P na camada de 0-20 cm de profundidade, observada por uma leve diminuição do P_{Total} em D0 e D50. Este resultado pode estar relacionado com a precipitação pluviométrica observada em 2014 (Capítulo II – Figura 14). No tratamento D100, essa redução não foi tão evidente, eventualmente, por ser um tratamento que recebeu o dobro do aporte de P pelo DLS, em relação ao D50, compensando possíveis perdas.

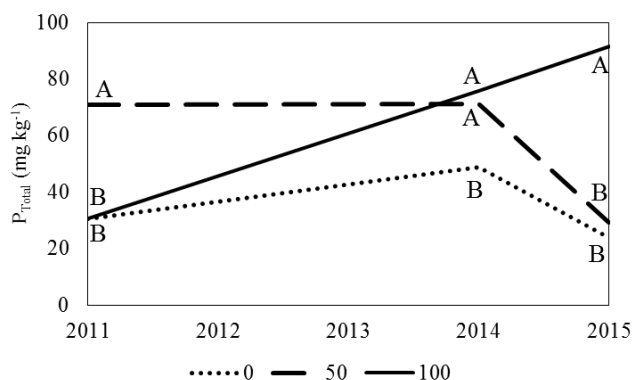


Figura 33. Teores de fósforo total (P_{Total}) de solo com aplicação de doses (0, 50 e $100 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$.

A relação entre o COT e o P_{Total} (C/P_{Total}) (Figura 34) apresenta uma tendência de redução, com as aplicações de DLS, ao longo dos anos. Em ambas as avaliações, a relação C/P das amostras submetidas às aplicações de DLS permaneceu inferior à testemunha. Em D100, esse comportamento foi acentuado (Figura 34), provavelmente, pela importante influência da aplicação do DLS no P_{Total} , demonstrando um alto potencial de mineralização e consequente aumento do fósforo lábil (Figura 35). Entretanto, de acordo com a dose de DLS aplicada, o comportamento da relação C/P é diferente. Enquanto em D100 o aporte de P foi superior às perdas no solo, em D50 foi inferior. Refletindo em uma tendência de aumento da C/P , intensificada após as chuvas de 2014. O que indica que o P pode ser perdido com mais intensidade que o COT. Sugerindo uma baixa relação do P com estruturas de carbono mais estáveis no solo, com maior representatividade quantitativa (Capítulo II – Tabelas 11 e 12).

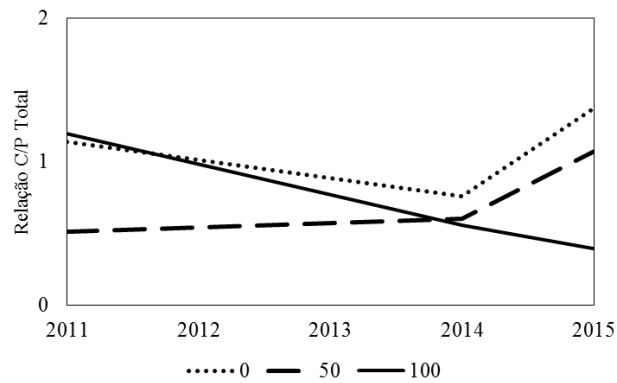


Figura 34. Relação C/P total de Solo argiloso submetido a aplicações sistemática de dejetos líquido de suínos desde 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015.

Possivelmente, uma parte importante do fósforo total se encontrava na solução do solo, razão pela qual o P_{Total} foi reduzido em função da pluviosidade ocorrida em 2014. Nesse sentido, os valores de $P_{Mehlich}$ são estratégicos na avaliação da dinâmica de P, pois representam um compartimento, relativamente, lábil do conteúdo de fósforo. Esses resultados (Figura 35) indicam que o P adicionado pelo DLS pode estar “protegido” e não participando das reações de fixação na fase sólida do solo com também a redução da relação C/P (Figura 34) pode estar aumentando a quantidade de P lábil, conforme discutido anteriormente. O efeito das doses aplicadas é evidenciado pela clara diferença entre as linhas. Na D100, os teores de $P_{Mehlich}$ atingiram um patamar cerca de 200 % acima dos valores observados na testemunha (D0).

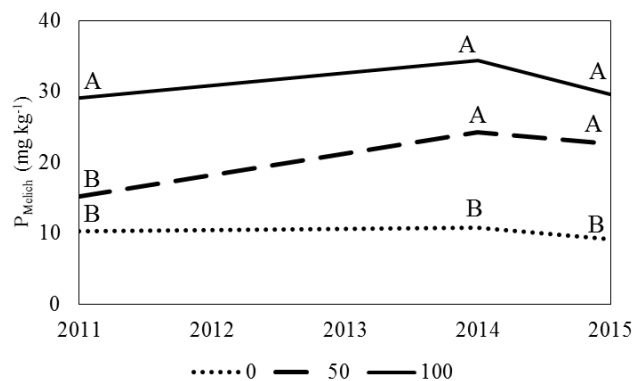


Figura 35. Teores de fósforo extraídos por Melich ($P_{Mehlich}$) de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1} aplicação^{-1}$) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$.

No ano de 2015, assim como o P_{Total} , o $P_{Mehlich}$ também apresentou uma leve diminuição, sendo mais acentuada na D100. Contudo, nessa mesma dose, o P_{Total} apresentou aumento no último ano (2015). Possivelmente, a forma química de fósforo removida foi a mais lábil, indicando que a perda ocorreu, sobretudo, por fitoextração e talvez lixiviação. A remoção do fósforo não lábil ocorre, sobretudo com o carreamento de minerais no processo de erosão (GATIBONI et al., 2008). Como o tratamento D100 foi o que promoveu as maiores

produções de matéria seca de milho silagem (Capítulo III – Figura 22), que é exportada do solo, é compreensível que apresente maior perda de P por essa forma.

O aumento dos teores de P_{Melich} pode ter ocorrido pelo aporte do fósforo presente nas moléculas orgânicas abundantes no DLS, como fosfolipídios, fosfoproteínas, ácidos nucleicos, entre outras. Essas moléculas são mineralizadas rapidamente, aumentando o fósforo móvel / disponível, que podem ser absorvidos pelas plantas e exportados do solo, ou lixiviados para camadas mais profundas (PANDOLFO & VEIGA, 2014), reduzindo sua participação nas reações de fixação e explicando o aumento da C/P em D50 (Figura 34). O P_{Fixado} , é inversamente proporcional ao $P_{\text{Remanescente}}$, e demonstra a redução da fixação de P no solo em decorrência da aplicação do DLS (Figura 36) ratificando os resultados discutidos anteriormente.

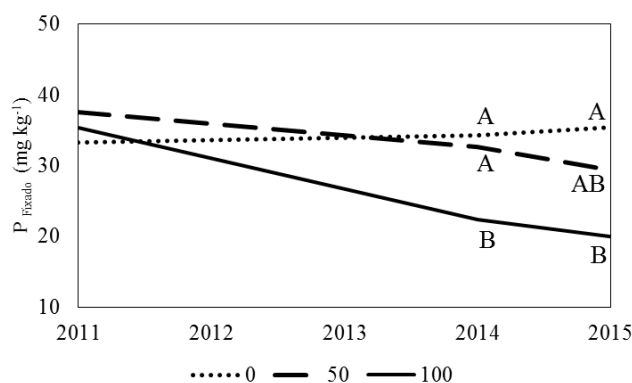


Figura 36. Teores de P_{Fixado} , calculados a partir do $P_{\text{Remanescente}}$, de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$.

Essa redução da capacidade do solo de fixar o P, mais acentuada na D100, pode ocorrer por diferentes fatores. Com o aumento de estruturas funcionalizadas nas SH do solo (Capítulo II -Figura 15), é plausível que os grupamentos funcionais dessas SH se liguem aos sítios carregados positivamente dos minerais do solo, dificultando que o P seja complexado a esses minerais. Outra característica importante das SH desse solo é sua capacidade de complexar MPs (Capítulo I). Com a complexação do alumínio, sua atividade iônica (Al^{3+}) (Mancin, 2010) e, conseqüentemente, a precipitação do HPO_4^{-2} com o Al^{3+} é reduzida. Dessa forma, influenciando, na fixação do fósforo. Ademais, outros efeitos provocados pelo aumento de carga negativa e conseqüente redução do PCZ pelas SH, também exercem influência indireta.

Diferentemente dos cátions metálicos divalentes, que são incorporados às SH, os fosfatos apresentam baixa participação na evolução estrutural das SH. Os teores de fósforo nos AF (Figura 35 A), diminuí significativamente ($p < 0,05$) com as aplicações de DLS. Em ambas as doses (D50 e D100), os teores de fósforo foram inferiores aos observados no tratamento controle (D0). Essa redução, possivelmente, é resultado do aumento do conteúdo dos AF (Capítulo II – Tabela 11), que ocorre pela incorporação de estruturas sem a presença do fósforo. Conforme verificado anteriormente, o aumento da carboxilação e oxidação das substâncias húmicas com o tempo de aplicação de DLS (Capítulo II – Figura 15) é capaz de provocar o aumento de cargas aniônicas nos AF, causando uma repulsão do fósforo (H_2PO_4^-), dificultando à incorporação à estrutura dos AF e, posteriormente, integrando os AH.

Essa repulsão desempenha um papel importante na dinâmica do P, sobrepondo-se aos efeitos da formação de pontes catiônicas, que poderiam favorecer a incorporação do P às SH.

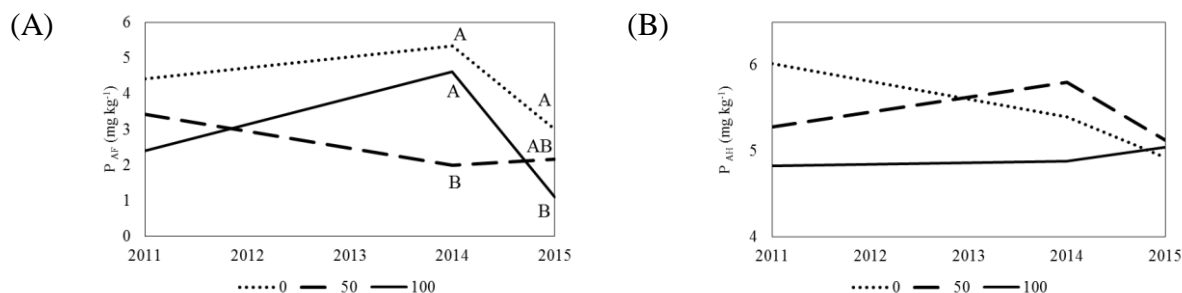


Figura 37. Teores de fósforo nos (A) ácidos fúlvicos (P_{AF}) e (B) ácidos húmicos (P_{AH}) obtidos de solo com aplicação de doses (0, 50 e 100 $m^3 ha^{-1}$ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos desde o ano de 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015. Letras diferentes no mesmo ano indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, $p < 0,05$.

As respostas dos teores de P nas estruturas dos AH (Figura 37 B) às aplicações de DLS não foram tão claras quanto às dos AF. Os AH representam uma fração húmica menos dinâmica, onde as estruturas oriundas do DLS não são incorporadas diretamente (Capítulo II). O fato de os teores de P não diminuírem nos AH, como verificado para os AF, sugere que uma quantidade pequena de fósforo pode ter sido incorporado à essa fração. Como os conteúdos de carbono nos AH também aumentam com as aplicações de DLS (Capítulo II – Tabela 11), o fósforo incorporado aos AH é suficiente para não deixar os teores diminuírem. Contudo, é pouco para provocar uma elevação significativa, apesar de haver uma tendência de leve aumento em D100. A interação do P com as SH reflete na relação C/P dos AF e AH (Figura 36), influenciando diretamente a dinâmica desse nutriente no solo.

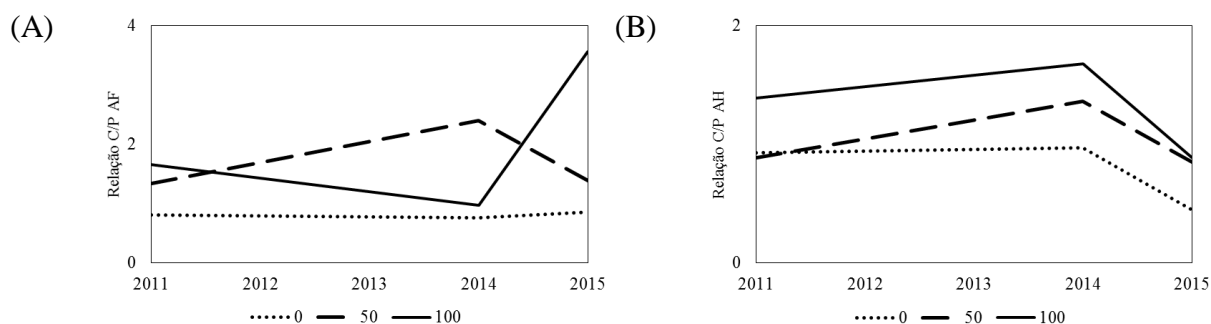


Figura 38. Relação C/P nos ácidos fúlvicos (A) e húmicos (B) de Solo argiloso submetido a aplicações sistemáticas de dejetos líquidos de suínos desde 2009. Amostras coletadas nos anos de 2011, 2014 e 2015.

Nos AF, a C/P aumenta com a aplicação de DLS (Figura 38 A), mantendo em ambas as doses relação superior à testemunha. Sendo que, após as chuvas de 2014, na D100 houve um relevante aumento na C/P, evidenciando que a perda de fósforo pela absorção das plantas, e/ou por lixiviação, ocorre, em parte, pela repulsão causada pelas cargas das estruturas dos AF. Em D50 houve uma leve redução no último ano, possivelmente, pela menor produção de matéria seca de milho em relação à da D100 (Capítulo III – Figura 22). Nos AH (Figura 38 B), a C/P também se manteve superior onde houve aplicação de DLS. Entretanto, diferentemente dos AF, nos AH não houve resposta diferenciada no último ano. Pois esse é

um compartimento mais estável da MOS e, portanto, menos suscetível aos fenômenos climáticos. Nessa fração húmica, ocorreu, inclusive, uma leve tendência de redução de 2014 para 2015. Eventualmente, por ser menor a perda nessa fração e por existir a possibilidade de uma pequena incorporação aos AH de P.

Essa pequena quantidade de fósforo no AH pode ser oriunda da decomposição da fitomassa das plantas cultivadas, já que foi observada a incorporação de fragmentos de lignina diretamente aos AH (Capítulo II – Figura 17). Nos AF, essa incorporação não é percebida. Pois, além dos fragmentos de lignina, oriundos da fitomassa, são incorporadas estruturas do DLS. O aporte de fósforo ao solo, além do oriundo do DLS, ocorre pela decomposição dos tecidos vegetais, pois o aumento da disponibilidade e redução da fixação refletiram no acúmulo de P nas plantas (Figura 39).

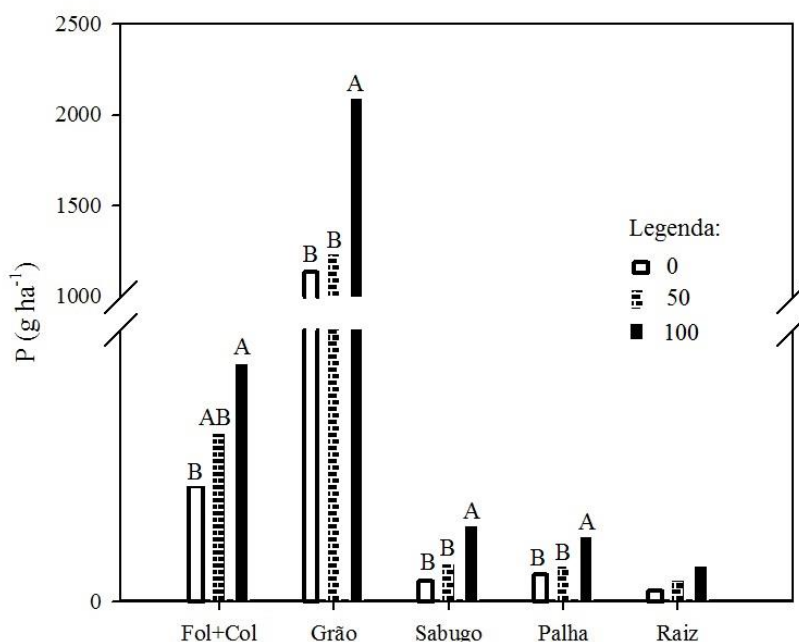


Figura 39. Acúmulo de fósforo em diferentes partes de plantas de milho (*Zea Mays*) cultivado em Solo argiloso com histórico de seis anos de aplicação de doses (0, 50 e 100 m³ ha⁻¹ aplicação⁻¹) de dejetos líquidos de suínos. Letras diferentes no mesmo grupo de colunas indicam diferenças significativas entre as médias, de acordo com o teste de Tukey, p<0,05.

Conforme discutido anteriormente, o fósforo adicionado pelo DLS é mais prontamente disponível no solo, sendo absorvido pelas plantas e acumulando-se nos tecidos vegetais. Com a decomposição dessa fitomassa, o fósforo absorvido pelas plantas retorna ao solo (ciclado). Entretanto, nesta ocasião, o fósforo está associado aos fragmentos de lignina, que são incorporados diretamente aos AH. Portanto, quando comparado ao P oriundo do DLS, o P oriundo das plantas é menos lábil e menos suscetível aos efeitos do clima. Contudo, esse aporte é relativamente pequeno, pois a fitomassa capaz de ciclar o fósforo, de fato, é do cultivo de inverno. Uma vez que a fitomassa do cultivo de verão é removido da área produtiva, para simular silagem, e o fósforo de sua fitomassa é, praticamente, todo exportado.

A análise de componentes principais (Figura 40) é esclarecedora quanto à interação do fósforo com as estruturas de carbono. Na CP 1, que explica 51,23 % da variação dos dados, verifica-se que o fósforo presente no grão e na palha, assim como o P_{melich} e P_{remanescente}

apresentam estreitas relações com as cadeias de carbono oxidadas como: $C_{C=O}$; C_{Alq-O} ; $C_{Alq-O-N}$ e $C_{Alq-di-o}$. Essas cadeias de carbono apresentam grupamentos funcionais que geram cargas negativas, bloqueando cargas positivas (OH) de hidróxidos de Fe e Al. Dessa forma, reduz a fixação do fósforo e aumenta o P remanescente e, conseqüentemente, sua mobilidade / biodisponibilidade. Na Figura 40, o conteúdo de PAF não apresenta relação com as estruturas oxigenadas, abundantes no DLS. O que ratifica os resultados referentes à não incorporação do P aos AF (Figura 38), onde ocorre a incorporação de estruturas oriundas do DLS (Capítulo II – Figura 17).

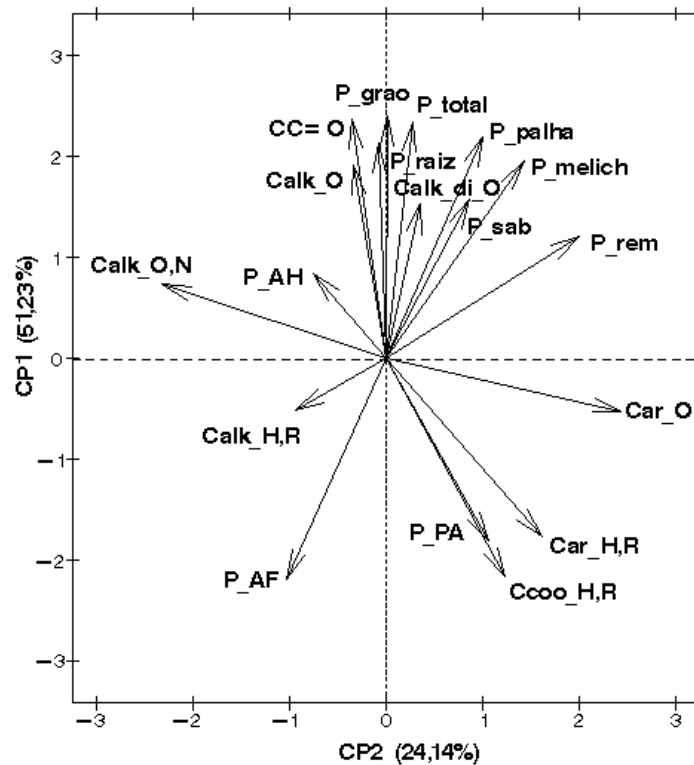


Figura 40. Análise de componentes principais entre as estruturas de carbono e os teores de fósforo no solo (P_{Total} , P_{Melich} e $P_{Remanescente}$), na estrutura das substâncias húmicas e em plantas de milho.

6.6 CONCLUSÕES

- O fósforo adicionado pelo DLS é mais biodisponível no solo, devido as cargas negativas das SH, que bloqueia os sítios carregados positivamente dos minerais secundários do solo, reduzindo a adsorção específica.
- A redução da precipitação ocorre pela redução da atividade do Al^{3+} pela complexação por ácidos orgânicos solúveis;
- O ânion fosfato não participa da evolução estrutural das SH, como os cátions metálicos, que permanecem associados a estruturas que passam dos AF para os AH;

7. CONCLUSÕES GERAIS

- O dejetto líquido de suínos apresenta consideráveis teores de metais pesados oriundos da alimentação dos animais. Suas estruturas de carbono são compostas, fundamentalmente, por cadeias alifáticas e com abundância de grupamentos funcionais, sobretudo, oxigenados. Conferindo ao dejetto elevada capacidade de formação de complexos estáveis e solúveis com metais pesados;
- A aplicação de dejetto líquido de suínos exerce influência direta na estrutura da matéria orgânica do solo, quando as estruturas oriundas do dejetto são incorporadas primeiramente aos ácidos fúlvicos e, posteriormente, transformadas em estruturas integrantes dos ácidos húmicos. E, indiretamente, por aumentar a produção de matéria seca das plantas cultivadas e, conseqüentemente, o aporte de fragmentos de lignina com cadeias aromáticas, que além de se incorporarem aos ácidos fúlvicos, também podem ser incorporadas diretamente aos ácidos húmicos.
- As estruturas oriundas do dejetto, conferem solubilidade e mobilidade à matéria orgânica do solo. Tornando-a mais suscetível a eventos climáticos extremos, como temperaturas e índices pluviométricos elevados, que além de aumentarem a perda de carbono por lixiviação, podem potencializar a atividade biológica, e conseqüentemente, a metabolização de substâncias não húmicas.
- Os metais pesados apresentam dinâmicas distintas na interação com as substâncias húmicas e nos mecanismos de evolução temporal. O Cu se mantém associado às estruturas dos ácidos fúlvicos que, com o tempo, passam a integrar os ácidos húmicos, onde se acumula e apresenta baixa biodisponibilidade. Enquanto o Pb permanece associado às estruturas oxigenadas e alifáticas dos ácidos fúlvicos, com elevada mobilidade e biodisponibilidade.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O DLS possui potencial para uso como fertilizante e condicionador do solo. Seus efeitos na nutrição das plantas provocam consideráveis aumentos na matéria seca produzida pelas culturas. Entretanto, deve ser utilizado com cautela. Pois, além de consideráveis teores de metais pesados, o DLS possui uma matéria orgânica com abundância de estruturas alifáticas e oxigenadas. Essas características conferem ao DLS elevada capacidade de formação de complexos solúveis com metais pesados. Quando aplicado sistematicamente ao solo, imprime suas características nas SH do solo, sobretudo aos AF. Influenciando profundamente as dinâmicas de MPs e fósforo.

As estruturas adicionadas pelo DLS ao solo são extremamente dinâmicas e vulneráveis aos eventos climáticos extremos de temperatura e precipitação. Sabendo que essas estruturas são incorporadas primeiramente aos AF, e, apenas posteriormente, passam por transformações integram os AH, a rotação das áreas tratadas com o DLS é estratégica. Dessa forma, a MOS não permanece constantemente com características do DLS, reduzindo os períodos de maior vulnerabilidade.

O aumento da biodisponibilidade dos MPs no solo e sua translocação aos órgão vegetais de interesse alimentar, levantam a problemática da inserção de elementos tóxicos, como Pb, na cadeia alimentar. A presença desses elementos no alimento pode ser mascarada pela ausência se sintomas visíveis de fitotoxicidade nas plantas. Entretanto, as quantidades de elementos tóxicos inseridas na cadeia alimentar são pouco preocupantes do ponto de vista do risco à saúde humana. Os MPs mais aportados pelo DLS, como Cu e Zn, interagem com a matéria orgânica mais complexa e permanecem com baixa biodisponibilidade. Enquanto os MPs, como Ni e Pb, que interagem predominantemente estruturas dinâmica e solúveis são pouco aportados em termos absolutos.

O manejo dado ao DLS, antes de ser aplicado no solo, é fundamental para suas características estruturais e, conseqüentemente, sua evolução e interações no solo. O tratamento do DLS pode se dar com o uso de diferentes tecnologias, como compostagem, biodigestores, esterqueiras, entre outras, cada qual estabelecendo diferentes características ao DLS. A compostagem termofílica é eficiente para aumentar a complexação das estruturas. Entretanto, o elevado teor de umidade do DLS é um entrave para a utilização dessa tecnologia. Uma alternativa é a separação sólido – líquido do DLS, que é realizada, em geral, através da floculação da fase sólida com sulfato de alumínio ou taninos, viabilizando o tratamento adequado da fase líquida e da fase sólida do DLS separadamente. Nessas condições, é possível propor o estudo da comparação das diferentes tecnologias disponíveis (e combinação de tecnologias), a fim de se avaliar o impacto dos manejos de DLS na formação de suas estruturas húmicas. Podendo, como consequência, levar à concepção de fertilizantes organo-minerais com diferentes propriedades, atendendo ao diferentes anseios da agricultura. Tornando, assim, o aproveitamento do DLS ainda mais racional e reduzindo riscos de poluição.

O monitoramento das áreas onde é aplicado DLS é fundamental para a prevenção da poluição. Atualmente, a legislação ambiental catarinense exige a quantificação de Cu, Zn e P na camada de 0 – 10 cm de profundidade do solo, no início das aplicações e a cada quatro anos. Essa avaliação poderia ser aprimorada com a inclusão de metais tóxicos, como Pb, inclusive na camada de 10 – 20 cm de profundidade. O que poderia prevenir problemas ambientais decorrentes das dinâmicas apresentadas nessa tese, sem grandes onerações ao sistema de acompanhamento da qualidade ambiental.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANJOS, L. H. C.; PEREIRA, M. G.; FONTANA, A. Matéria orgânica e pedogênese. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L. S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2ª ed. Porto Alegre, 2008. p. 65-85.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. **Priority list of hazardous substances**. OMS, 2011.

AVNERI-KATZ, S.; YOUNG, R. B.; MCKENNA, A. M.; CHEN, H.; CORILO, Y. E.; POLUBESOVA, T.; BORCH, T.; CHEFETZ, B. Adsorptive fraction of dissolved organic matter (DOM) by mineral soil: Macroscale approach and molecular insight. **Organic Geochemistry**, 103, p. 113-124, 2016.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. D. A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. **Comunicado Técnico**. Embrapa Solos, 2003.

BOGUTA, P.; SOKOLOWSKA, Z. Interactions of Zn (II) ions with humic acids isolated from various type of soils. Effect of pH, Zn concentrations and humic acids chemical properties. **Plos ONE**, 11(4), 2016.

BOLADO-RODRÍGUEZ, S.; GARCÍA-SINOVAS, D.; ÁLVAREZ-BENEDÍ, J. Application of pig slurry to soils. Effect of air stripping treatment on nitrogen and TOC leaching. **Journal of Environmental Management**, 91, p. 2594-2598, 2010.

BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; KIRKHAM, M. B.; SCHECKEL, K. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? **Journal of Hazardous Materials**, 266, p. 141-166, 2014.

BOLAN, N. S., ADRIANO, D. C., KUNHIKRISHNAN, A., JAMES, T., MCDOWELL, R., SENESI, N. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. **Advances in Agronomy**, 110, p. 1-75, 2011.

BORGGGAARD, O. K.; RABEN-LANGE, B.; GIMSING, A. L.; STROBEL, B. W. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. **Geoderma**, 127, p. 270-279, 2005.

CANELLAS, P. L.; SANTOS, G. A. **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes, 309 p. 2005.

CERETTA, C. A.; LORENSINI, F.; BRUNETTO, G.; GIROTTO, E.; GATIBONI, L. C.; LOURENZI, C. R.; TIECHER, T. L.; DE CONTI, L.; TRENTIN, G.; MIOTTO, A. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 45, p. 593-602, 2010.

CHASSÉ, A. W., OHNO, T., HIGGINS, S. R., AMIRBAHMAN, A., YILDIRIM, N., PARR, T. B. Chemical force spectroscopy evidence supporting the layer-by-layer model of organic

matter binding to iron (oxy) hydroxide mineral surfaces. **Environmental Science & Technology**, 49, p. 9733-9741, 2015.

CHOROVER, J., AMISTADI, M. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 65, p. 95-109, 2001.

CLARA, L.; FATMA, R.; VIRIDIANA, A.; LIESL, W. Soil Organic Carbon: the hidden potential. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Rome, Italy, 2017.

CQFS-RS/SC – Comissão de Química e Fertilidade do Solo/Santa Catarina. **Manual de adubação e decalagem para os estados do RS e SC**. 10ª. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul. 394 p., 2004.

CYLE, K. T.; HILL, N.; YOUNG, K.; JENKINS, T.; HANCOCK, D.; SCHROEDER, P. A. Substrate quality influences organic matter accumulation in the soil silt and clay fraction. **Soil Biology & Biochemistry** 103, p. 138-148, 2016.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo 1-67. In: MELO, V. F.; ALLEONI, L. R. F. **Química e Mineralogia do Solo, Parte II**. Viçosa: SBCS, 2009. 685p.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. DE; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. Manual de métodos de análise de solos. **Documentos**, 132 (2ª ed.) Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 230p., 2011.

DORTZBACH, D.; PEREIRA, M. G.; VIANNA, L. F. N.; GONZÁLEZ, A. P. Horizontes diagnósticos superficiais de Cambissolos e uso de $\delta^{13}\text{C}$ como atributo complementar na classificação de solos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 51, p. 1339-1348, 2016.

DORTZBACH, D.; ARAUJO, I. S.; PANDOLFO, C. M., VEIGA, M. Change in the chemical attributes of soils fertilized with pig slurry in maize culture and pasture at different applications periods. **Revista Agropecuária Catarinense**. 26, p. 62-67, 2014.

ELZINGA, E. J.; SPARKS, D. L. Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. **Journal of Colloid and Interface Science**, 308, p. 53-70, 2007.

FISCHER, T. Humic supramolecular structures have polar surfaces and unpolar cores in native soil. **Chemosphere** (Accepted manuscript), 2017.

FONTANA, A. **Fracionamento da matéria orgânica e caracterização dos ácidos húmicos e sua utilização no sistema brasileiro de classificação de solo**. 81 f. 2009. (Doutorado em Agronomia) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2009.

FRESCHET, G. T.; CORNWELL, W. K.; WARDLE, D. A.; ELUMEEVA, T. G.; LIU, W.; JACKSON, B. G.; ONIPCHENKO, V. G.; SOUDZILOVSKAIA, N. A.; TAO, J.; CORNELISSEN, J. H. C. Linking litter decomposition of above- and below-ground organs to plant-soil feedbacks worldwide. **Journal of Ecology**, 101, p. 943-952, 2013.

FURTADO E SILVA, J. A. M. **Metais pesados em Nitossolo Vermelho distrófico fertilizado com dejetos líquidos de suínos, sob manejos de fitomassa, em Campos Novos – SC.** 39 f. 2015. (Dissertação de Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Agronomia-Ciência do Solo, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Seropédica, 2015.

FURTADO E SILVA, J. A. M., AMARAL SOBRINHO, N. M. B., GARCÍA, A. C., PANDOLFO C. M., VEIGA M. Mitigation of Heavy Metal Contamination in Soil via Successive Pig Slurry Application. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, 26.(7), p. 1-16, 2017.

GALINDO, C., DEL NERO, M. Molecular level description of the sorptive fractionation of a fulvic acid on aluminum oxide using electrospray ionization Fourier transform mass spectrometry. **Environmental Science & Technology**, 48, p. 7401-7408, 2014.

GARCÍA, A. C., SANTOS, L. A., IZQUIERDO, F. G., RUMJANEK, V. M., CASTRO, R. N., DOS SANTOS, F. S., DE SOUZA, L. G. A., BERBARA, R. L. L. Potentialities of vermicompost humic acids to alleviate water stress in rice plants (*Oryza sativa* L.). **Journal of Geochemical Exploration**, 136, p. 48-54, 2014.

GARCÍA, A. C.; OLAETXEA, M.; SANTOS, L. A.; MORA, V.; BAIGORRI, R.; FUENTES, M.; ZAMARREÑO, A.M.; BERBARA, R. L. L.; GARCÍA-MINA, J. M. Involvement of Hormone- and ROS-Signaling Pathways in the Beneficial Action of Humic Substances on Plants Growing under Normal and Stressing Conditions. **BioMed Research International**, 13p. 2016c.

GARCÍA, A. C.; SANTOS, L. A.; SOUZA, L. G. A.; TAVARES, O. C. H.; ZONTA, E.; GOMES, E. T. M.; GARCÍA-MINA, J. M.; BERBARA, R. L. L. Vermicompost humic acids modulate the accumulation and metabolism of ROS in rice plants. **Journal of Plant Physiology** 192, p. 56-63, 2016b.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; SANTOS ALMEIDA, V.; CANELLAS, L. P.; GARCÍA-MINA, J. M.; LOURO BERBARA, R. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. **Journal of Soils and Sediments** (Print) 1, p. 1-11, 2016.

GARCÍA, A. C.; TAVARES, O. C. H.; BALMORI, D. M.; SANTOS ALMEIDA, V.; CANELLAS, L. P.; GARCÍA-MINA, J. M.; LOURO BERBARA, R. L. Structure-function relationship of vermicompost humic fractions for use in agriculture. **Journal of Soils and Sediments** (Print) 1, 1-11, 2016a.

GATIBONI, L. C.; BRUNETTO, G.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; CERETTA, C. A.; BASSO, C. J. Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejetos líquidos de suínos em pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32, p. 1753-1761, 2008.

GIROTTI, E.; CERETTA, C. A.; BRUNETTO, G.; SANTOS, D. R. DOS; SILVA, L. S. DA; LOURENZI, C. R.; LORENSINI, F.; VIEIRA, R. C. B.; SCHMATZ, R. Copper and zinc forms and accumulation in soil after successive pig slurry applications. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 955-965, 2010.

GIUDICE, R. D.; LINDO, Z. Short-term leaching dynamics of three peatland species reveals how shifts in plant communities may affect decomposition processes. **Geoderma**, 285, p. 110-116, 2016.

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soil induced by exogenous humic substances. **Chemosphere**, 52. P. 265-275. 2003.

HUI, W.; JUN, Z.; QING-LING, F.; JUN-WEI, X.; CAN, H.; HONG-QING, H.; VIOLANTE, A. Adsorption of phosphate onto ferrihydrite and ferrihydrite-humic acid complexes. **Pedosphere**, 25, p. 405-414, 2015.

IKEYA, K.; SLEIGHTER, R. L.; HATCHER, P. G.; WATANABE, A. Characterization of the chemical composition of soil humic acids using Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, 153, p. 169-182, 2015.

KANE, D. **Carbon Sequestration Potential on Agricultural Lands: A Review of Current Science and Available Practices**. National Sustainable Agriculture Coalition & Breakthrough Strategies and Solutions, LLC, 2015.

KURGANOVA, I. N., GERENYU, V. O. L.; LANCHO, J. F. G.; OEHM, C. T. Evaluation of the rates of soil organic matter mineralization in forest ecosystems of temperate continental, mediterranean, and tropical monsoon climates. **Eurasian Soil Science**, 45, p. 68-79, 2012.

LEHMANN, J.; KLEBER, M. The contentious nature of soil organic matter. **Nature Perspective Research**, p. 528, 2015.

LÓPEZ-ALONSO, M.; GARCÍA-VAQUERO, M.; BENEDITO, J. L.; CASTILLO, C; MIRANDA, M. Trace mineral status and toxic accumulation in extensive and intensive pigs in NW Spain. **Livestock Science**, 146, p. 47-53, 2012.

LOURENZI, C. R.; CERETTA, C. A.; SILVA, L. S.; TRENTIN, G.; GIROTTO, E.; LORENSINI, F.; TIECHER, T.L.; BRUNETTO, G. Soil chemical properties related to acidity under successive pig slurry applications. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 35, p. 1827-1836, 2011.

MALLMANN, F. J. K. **Modelização de metais pesados no perfil de solos agrícolas contaminados pelo uso de dejetos líquidos de suínos**. 2013. (Tese de Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo – Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2013.

MANCIN, C. R. **Matéria orgânica e formas de alumínio em um Latossolo Vermelho distroférico sob sistema de plantio direto consolidado**. 2010. (Tese de Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Agronomia – Produção Vegetal, Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados, 2010.

MARCATO, C. E.; MOHTAR, R.; REVEL, J. C.; POUÉCH, P.; HAFIDI, M.; GUIRESSE, M. Impact of anaerobic digestion on organic matter quality in pig slurry. **International Biodeterioration & Biodegradation**, 63, p. 260-266, 2008.

MARIS, S. C.; TEIRA-ESMATGES, M. R.; BOSH-SERRA, A. D.; MORENO-GARCÍA, B.; CATALÀ M. M. Effect of fertilising with pig slurry and chicken manure on GHG emissions from mediterranean paddies. **Science of the Total Environment**, 569-570, p. 306-320, 2016.

MARTÍN-MATA, J.; LAHOZ-RAMOS, C.; BUSTAMANTE, M. A.; MARHUENDA-EGEA, F. C.; MORAL, R.; SANTOS, A.; SÁEZ, J. A.; BERNAL, M. P. Thermal and spectroscopic analysis of organic matter degradation and humification during composting of pig slurry in different scenarios. **Environ Sci Pollut Res**, 23, p. 17357-17369, 2016.

MIRANDA, A. P. **Suínos em diferentes fases de crescimento alimentados com milho ou sorgo: desempenho, digestibilidade e efeitos na biodigestão anaeróbia**. 2009. (Tese de Doutorado) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista. Jaboticabal, 2009.

MORAL, R.; PEREZ-MURCHIA, M. D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PAREDES, C.; RUFETE, B. Salinity, organic content, micronutrients and heavy metals in pig slurries from South-eastern Spain. **Waste Management**, 28, p. 367-371, 2008.

NOGUEIRA, T. A. R. **Zinco, Cádmio e Chumbo em Plantas de Milho e em Latossolo Tratado com Lodo de Esgoto por Nove Anos Consecutivos**. 103 f. 2008. (Dissertação de Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. 2008.

PANDOLFO, C. M.; BRAGA, H. J.; SILVA JÚNIOR, V. P. DA; MASSIGNAM, A. M.; PEREIRA, E. S.; THOMÉ, V. M. R.; VALCI, F. V. A. **Atlas climatológico do Estado de Santa Catarina**. Florianópolis: Epagri, 2002. 13p.

PARDO, T.; CLEMENTE, R.; BERNAL, M. P. Effects of compost, pig slurry and lime on trace element solubility and toxicity in two soils differently affected by mining activities. **Chemosphere**, 84, p. 642-650, 2011.

PELTRE, C.; GREGORICH, E. G.; BRUUN, S.; JENSEN, L. S.; MAGID, J. Repeated application of organic waste affects soil organic matter composition: Evidence from thermal analysis, FTIR-PAS, amino sugars and lignin biomarkers. **Soil Biology & Biochemistry**, 104, p. 117-127, 2016.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Adv. Agron.**, 75, p. 57-134, 2002.

PROVENZANO, M. R.; MALERBA, A. D.; PEZZOLLA, D.; GIGLIOTTI, G. Chemical and spectroscopic characterization of organic matter during the anaerobic digestion and successive composting of pig slurry. **Waste Management**, 34, p. 653-660, 2014.

RODHE, L. K. K.; ABUBAKER, J.; ASCUE, J.; PELL, M.; NORDBERG, A. Greenhouse gas emissions from pig slurry during storage and after field application in northern European conditions. **Biosystems Engineering**, 113, p. 379-394, 2012.

SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**, 5ª ed. (Revisada e Ampliada) Brasília: Embrapa, 353 p, 2018.

SCHERER, E. E.; SPAGNOLLO, E.; MATTIAS, J. L. Efeito do uso prolongado de esterco líquido de suínos e adubo nitrogenado sobre componentes da acidez do solo. **Agropecuária Catarinense**, 25, p. 68-73, 2012.

SCHMIDT, M. W. I.; TORN, M. S.; ABIVEN, S.; DITTMAR, T.; GUGGENBERGER, G.; JANSSENS, I.A.; KLEBER, M.; KÖGEL-KNABER, I.; LEHMANN, J.; MANNING, D.A.C.; NANNIPIERI, P.; RASSE, D.P.; WEINER, S.; TRUMBORE, S. E. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Perspective Nature**, 478, p. 49-56, 2011.

SHAHID, M.; PINELLI, E.; DUMAT, C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation; role of synthetic and natural organic ligands. **Journal of Hazardous Materials**, 219-220, p. 1-12, 2012.

SIMIONI, J.; COMIM, J. J.; SEGANFREDO, M. A.; INGANG, R. Riscos de contaminação do solo, águas subsuperficiais e fitotoxicidade às culturas por cobre e zinco aplicados via dejetos de suínos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 12. 2002. São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2002.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**, Second edition, New York: Oxford University Press, 342p, 2008.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. Genesis, composition, reactions. John Wiley & Sons, Inc., 2ª edição, 496p, 1996.

SWIFT, R. S. Organic matter characterization (chap 35). 1018-1020. In: D. L. SPARKS Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. **Book Series: 5**. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI. 1996.

TAVARES, O.C.H.; SANTOS, L. A.; FERREIRA, L. M.; SPERANDIO, M. V. L.; ROCHA, J. G.; GARCÍA, A. C.; DOBBS, L. B.; BERBARA, R. L. L.; SOUZA, S. R.; FERNANDES, M. S. Humic acid differentially improves nitrate kinetics under low- and high-affinity systems and alters the expression of plasma membrane H⁺-ATPases and nitrate transporters in rice. **Annals of Applied Biology**, 170, p. 89-103, 2016.

TELLA, M.; DOELSCH, E.; LETOURMY, P.; CHATAING, S.; CUOQ, F.; BRAVIN, M. N.; SAINT MACARY, H. Investigation of potentially toxic heavy metals in different organic wastes used to fertilize market garden crops. **Waste Management**, 33, p. 184-192, 2013.

TIECHER, T. L.; CERETTA, C. A.; COMIN, J.J.; GIROTTO, E.; MIOTTO, A.; MORAES, M. P.; BENEDET, L.; FERREIRA, P. A. A.; LORENZI, C. R.; COUTO, R. R.; BRUNETTO, G. Forms and accumulation of copper and zinc in a sandy Typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37, p. 812-824, 2013.

TRAVERSA, A.; D'ORAZIO, V.; MEZZAPESA, G.N.; BONIFACIO, E.; FARRAG, K.; SENESI, N.; BRUNETTI, G. Chemical and spectroscopic characteristics of humic acids and dissolved organic matter along two Alfisol profiles. **Chemosphere**, 111, p. 184-194, 2014.

TROFIMOV, S. Y.; LAZAREV, A. S.; FOKIN, A. D. Mineralization of organic-matter labile fragments in the húmus-accumulative horizon of Soddy-Podzolic soil. **Eurasian Soil Science**, 45, p. 1110-1119, 2012.

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

US-EPA, United States Environmental Protection Agency. Method 3052 – **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 1996.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency. Method 3051A – **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soil and oil**. Revision 1. US Environmental Protection Agency, Washington, DC, 2007.

VAN DER WAL, A.; BOER, W. Dinner in the dark: Illuminating drivers of soil organic matter decomposition. **Soil Biology & Biochemistry**, 105, p. 45-48, 2016.

VEIGA, M.; PANDOLFO, C. M.; JUNIOR, A. A. B.; SPAGNOLLO, E. Chemical attributes of a Hapludox soil after nine years of pig slurry application. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 12, p. 1766-1773, 2012.

VEIGA, M.; PANDOLFO, C. M.; JUNIOR, A. A. B. Zinc and copper in the soil and in the crop biomass after nine years of the use of nutrient sources associated to soil management systems in a Hapludox. **Revista Agropecuária Catarinense**, v. 25, n. 2, jul. 2012b.

WANG, H.; DONG, Y.; YANG, Y.; TOOR, G. S.; ZHANG, X. Changes in heavy metal contents in animal feeds and manures in an intensive animal production region of China. **Journal of Environmental Sciences**, 25, p. 2435-2442, 2013.

YAGÜE, M. R.; BOSCH-SERRA, À. D.; ANTÚNEZ, M.; BOIXADERA, J. Pig slurry and mineral fertilization strategies' effects on soil quality: Macroaggregate stability and organic matter fractions. **Science of Total Environment**, 438, p. 218-224, 2012.

YANARDAG, I. H.; ZORNOZA, R.; BASTIDA, F.; BÜYÜKKILIÇ-YANARDAG, A.; GARCÍA, C.; FAZ, A.; MERMUT, A. R. Native soil organic matter conditions the response of microbial communities to organic inputs with different stability. **Geoderma**, 295, p. 1-9, 2017.