



GABRIELA LÚCIA PINHEIRO

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E CARBONO SOLÚVEL
EM SOLOS E RESÍDUOS**

LAVRAS – MG

2012

GABRIELA LÚCIA PINHEIRO

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E CARBONO SOLÚVEL EM SOLOS E
RESÍDUOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração Carbono no sistema solo-planta.

Orientador

Dr. Carlos Alberto Silva

LAVRAS - MG

2012

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Pinheiro, Gabriela Lúcia.

Ácidos orgânicos e carbono solúvel em solos e resíduos /
Gabriela Lúcia Pinheiro. – Lavras : UFLA, 2012.

99 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.

Orientador: Carlos Alberto Silva.

Bibliografia.

1. Matéria orgânica. 2. Resíduos orgânicos. 3. Cromatografia
líquida. 4. Extratores. 5. Carbono orgânico solúvel em água. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.86

GABRIELA LÚCIA PINHEIRO

**ÁCIDOS ORGÂNICOS E CARBONO SOLÚVEL EM SOLOS E
RESÍDUOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 24 de maio de 2012.

Dr. Luciano Pasqualoto Canellas UENF

Dr. Antônio Eduardo Furtini Neto UFLA

Dr. José Maria Lima UFLA

Dra. Adelir Aparecida Saczk UFLA

Dr. Carlos Alberto Silva
Orientador

LAVRAS - MG

2012

A Deus, por todas as vitórias alcançadas em minha vida.

OFEREÇO.

À minha mãe, Lurdes, por ser a base de minha vida. Pelo amor sem limites.

Ao meu avô, Vicente (*in memoriam*), pelo carinho paterno e exemplo de honestidade.

Ao meu pai, José Maria (*in memoriam*), que certamente está feliz por mim.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus e a Virgem Maria, por me iluminar e guiar por todos os caminhos.

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Departamento de Ciência do Solo, por fornecer infraestrutura necessária para o desenvolvimento da pesquisa e pelas oportunidades em todas as etapas de minha formação profissional.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudos e à Fapemig (Processo PPM 00424/09) pelo financiamento do estudo.

Ao Professor Carlos Alberto Silva, que não foi apenas meu orientador, mas um amigo e exemplo de dedicação e seriedade com o qual conduz seus trabalhos, e por sua peculiar suavidade no trato com as pessoas. Muito obrigada pelo incentivo e confiança.

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo, em especial aos Professores Nilton Curi, Geraldo Oliveira, Antônio Eduardo Furtini Neto, Yuri Lopes, Alfredo Scheid, João José, Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela amizade e pelo aprendizado durante o curso.

À Professora Adelir Aparecida Saczk, pela atenção e gentileza de sempre.

Ao Professor Luciano Pasqualoto Canellas, pela atenção, objetividade e rapidez no esclarecimento de dúvidas em todos os momentos que o recorria.

Ao Professor José Maria Lima, pela confiança e apoio nas análises cromatográficas.

Ao Professor Antônio Eduardo Furtini Neto, por gentilmente ter aceito o convite para compor a banca examinadora e pela acolhida no DCS.

Aos amigos e colegas do Departamento de Ciência do Solo, pelas conversas e parceria.

À Carla Eloize Carducci, pelos momentos de descontração durante o estudo para o exame de qualificação.

Ao Fabrício Ávila, sempre bem humorado e disposto a ajudar quando solicitado.

Ao Alisson Lucrécio da Costa, pelo apoio nas análises cromatográficas.

Às alunas de iniciação científica Andrêssa Naves e Ana Paula Cardoso pela companhia e auxílio nas etapas experimentais.

À amiga-irmã Euzelina Inácio, pelo carinho e conselhos.

Aos amigos Cândido Novaes, Karine Dias, Geila Carvalho, Marcele Canata, Amanda Azarias, Ana Rosa, Daniele Reis, Bárbara, Raquel, Daniela Andrade e tantos outros, pela boa convivência e momentos de diversão.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, em especial a Hilton Naves, José Roberto (Pezão), Carlinhos, Eliane, Maria Alice, Emerson, Humberto, Cristina, Roberto Lelis e João Gualberto, pelo auxílio imprescindível nas atividades do cotidiano.

À Larissa Diórgenes e ao querido Alessandro Franco, pela ajuda nas atividades laboratoriais.

À minha família, por toda dedicação, apoio e carinho.

Ao meu namorado, Márcio Ronei, pelo amor, pelo carinho e pelas inúmeras vezes que compreendeu minha ausência.

À minha amiga Lorraine Oliveira, pelos momentos que ouviu meus anseios e que sempre me incentivou e torceu por mim.

Aos meus vizinhos, Juliana, Alexandre, Carina, Renatinha, Vitor, Fernanda, Douglas e Alessandra, pela amizade e boa convivência.

Agradeço a todos que colaboraram de forma direta ou indireta na execução deste trabalho.

“Não percas a tua fé entre as sombras do mundo; ainda que os teus pés estejam sangrando, segue para a frente, erguendo-a por luz celeste, acima de ti mesmo...”

Meimei

RESUMO GERAL

Uma diversidade de resíduos orgânicos de origem urbana, agrícola e agroindustrial é gerada diariamente, e muitos desses resíduos são empregados como corretivos ou fertilizantes de solo, já que possuem quantidades apreciáveis de nutrientes e de matéria orgânica. Este estudo teve como objetivos identificar e quantificar ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) em três amostras de solos (Latossolo Vermelho distroférico, Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico e Neossolo Quartzarênico) e em 16 materiais orgânicos (estercos de bovinos, suínos, galinha, codorna e cavalo, serragem, casca de pinus, fibra de coco, casca de café, turfa, carvão, substrato, lodo de esgoto 1, lodo de esgoto 2, composto de lixo e composto de dejetos de suíno). Além disso, foram determinados o pH, a condutividade eletrolítica (CE) e quantificados os teores de carbono total, carbono orgânico e carbono inorgânico extraíveis com água e com KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no solo incubado com doses crescentes de C-resíduos orgânicos. A identificação e quantificação dos AOBMM nos solos e em resíduos orgânicos foi realizada utilizando-se a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), baseando-se no tempo de retenção de cada ácido e no perfil dos espectros na faixa de absorção do UV. A maior diversidade de AOBMM foi encontrada no LVdf e no NQ. O ácido oxálico foi encontrado em todas as amostras de solo, em concentrações que variaram de 799 a $3504 \mu\text{mol kg}^{-1}$. Nos solos, foram encontrados os ácidos acético, cítrico, fórmico, malônico, oxálico, quínico e chiquímico e, em resíduos, além dos ácidos mencionados, foram identificados os ácidos D-málico, fumárico, maléico, succínico e tartárico. Os estercos de galinha e codorna e o lodo 1 foram os resíduos que apresentaram as maiores diversidades e teores totais de AOBMM; o ácido acético está presente em quantidades significativas nesses materiais, contribuindo com 36%, 72% e 42% do total de AOBMM quantificado, respectivamente. Verificou-se que os teores e tipos de AOBMM na serragem foram reduzidos. Dentre os resíduos utilizados, o esterco de galinha foi o que proporcionou maiores acréscimos nos valores de pH do solo. A exceção da serragem, a aplicação de concentrações crescentes de C-resíduo aumentou a CE dos solos. A amostra de solo tratada com esterco de galinha, na concentração de 20000 mg kg^{-1} C, apresentou CE de $8,8 \text{ dS m}^{-1}$, ou seja, aproximadamente 4,5 vezes maior que o valor considerado crítico para que o solo seja classificado como salino. Verificou-se que os resíduos que proporcionaram os maiores teores de carbono total (CTEA), carbono orgânico (COEA) e carbono inorgânico (CIEA) extraídos com água, foram os estercos de galinha, de codorna e a casca de café; na maior dose do material aplicada (20000 mg kg^{-1} de C-resíduo) no solo, foram obtidos, respectivamente, concentrações de 3700, 2468 e 1749 mg kg^{-1} de COEA. O

KH_2PO_4 possibilitou a extração de elevadas quantidades de carbono orgânico solúvel (COS) no solo tratado com doses crescentes de esterco de galinha e de codorna. Considerando o tratamento sem a adição de esterco de codorna ($0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ C}$), as quantidades de COS extraídas com água e com KH_2PO_4 foram, respectivamente, 295 mg kg^{-1} e 1345 mg kg^{-1} , evidenciando a capacidade de o solo adsorver C na fração mineral.

Palavras-chave: Matéria orgânica. Resíduos orgânicos. Cromatografia líquida. Carbono solúvel em água. Extratores.

GENERAL ABSTRACT

Diverse wastes from urban, agricultural and agro sectors are produced daily and many of these wastes has potential to be used for agriculture purposes, since they have appreciable nutrient and organic matter amounts. This study aimed to identify and quantify organic acids of low molecular weight in three soil samples (distroferic Red Latosol, dystrophic Red-Yellow Latosol and Quartzarenic Neosol) and in 16 organic residues (bovine, pig, chicken, quail and horse manures, sawdust, cocconut fiber, pine bark, husk coffee, biochar, organic substrate, sewage sludges 1 and 2, garbage compost, and pig slurry compost). Also, pH, and electric conductivity (EC) were analysed; to quantify the total carbon levels, organic carbon and inorganic carbon extracted with water and $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ in soil treated with increasing doses of C-organic residues were determined. Identification and quantification of AOBMM ins soils and in organic residues were carried out using the technique of high performance liquid chromatography (HPLC) based on the retention time of each acid and in their profile of the UV absorption spectra. The greatest diversity of organic acids was found in the Oxisoil and QN. Oxalic acid was detected in all soil samples, in concentrations ranging from 799 to $3504 \mu\text{mol L}^{-1}$. In soil, acetic, citric, formic, malonic, oxalic, shikimic and quinic acids were identified; in wastes, in addition to the acids already mentioned, it was identified D-malic, fumaric, maleic, succinic and tartaric acids. The quail and chicken manures and sludge wastes have presented the highest diversity and content of organic acids; acetic acid is present in significant quantities in these materials, contributing, respectively, with 36%, 72% and 42% of total organic acids quantified. It was found that the organic acids levels and types in sawdust were reduced. Among the wastes investigated, chicken manure promoted the greatest increase in soil pH, which implies in high potential of this waste in liming the soil. Application of increasing contents of C-organic residues increased the soil CE, with exception of sawdust. The soil treated with chicken manure at $20,000 \text{ mg kg}^{-1}$ of C presented EC of $8,8 \text{ dS m}^{-1}$, which is 4.5 times greater than the value considered critical to soils classified as saline. It was found that the residues that provide higher levels of total carbon, organic carbon and inorganic carbon extracted with water were the chicken and quail manures and coffee husk; for the highest dose of C-residue applied ($20,000 \text{ mg kg}^{-1}$) in the soil, it was obtained, respectively, concentrations of 3,700, 2,468 and $1,749 \text{ mg kg}^{-1}$ of COEA. The KH_2PO_4 allowed the extraction of large quantities of soluble organic carbon (SOC) in the soil treated with increasing doses of chicken and quail manures. Considering the treatment without chicken manure addition (0 mg kg^{-1}), the SOC extracted with water and KH_2PO_4 were, respectively, 295 mg

kg^{-1} and $1,345 \text{ mg kg}^{-1}$, evidencing the ability of the soil to adsorb C in the mineral fraction.

Keywords: Organic matter. Organic waste. Liquid chromatography. Carbon soluble in water. Extractants.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	13
INTRODUÇÃO GERAL	14
REFERÊNCIAS	22
SEGUNDA PARTE – ARTIGOS	30
ARTIGO 1 Ácidos orgânicos de baixa massa molar em solos e materiais orgânicos	31
INTRODUÇÃO	33
PARTE EXPERIMENTAL	36
RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
CONCLUSÕES	54
REFERÊNCIAS	55
ARTIGO 2 Carbono solúvel em solo sob efeito de doses de resíduos orgânicos	62
INTRODUÇÃO	67
MATERIAL E MÉTODOS	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
CONCLUSÕES	87
LITERATURA CITADA	88

PRIMEIRA PARTE

INTRODUÇÃO GERAL

A elevação do custo de fertilizantes comerciais e a necessidade de encontrar um destino apropriado para os resíduos orgânicos de origem urbana e industrial são atrativos para a ciclagem de nutrientes e de energia quando esses resíduos são utilizados nas lavouras (ACHARYA; DAMODAR-REDDY, 2000; SANTOS et al., 2011). Há uma tendência desses materiais, em virtude de conterem altos teores de matéria orgânica, serem cada vez mais utilizados para fins agrícolas. Isso demanda estudos visando a caracterização dessas matrizes e a definição de critérios técnicos para uso de doses corretas na adubação das culturas.

A expansão da produção agrícola no Brasil tem aumentado a produção de resíduos de culturas, de esterco, de maneira geral, e de outros resíduos nas agroindústrias. No sul de Minas Gerais, esse incremento na atividade econômica gera um grande volume de resíduos orgânicos, como esterco, casca de café e serragem (DIAS et al., 2009). Nos centros urbanos, também, são produzidos diversos resíduos, dentre eles, destaca-se o lodo de esgoto, que possui potencialidades para utilização na agricultura, por conter considerável percentual de matéria orgânica e de elementos essenciais para as plantas, podendo substituir, ainda que parcialmente, os fertilizantes minerais (NASCIMENTO et al., 2004).

No caso dos solos brasileiros, o uso de resíduos orgânicos contribui para elevar os teores de matéria orgânica dos solos e, conseqüentemente, melhorar as condições físicas, químicas e biológicas do solo (CERETTA et al., 2003; ROCHA; GONÇALVES; MOURA, 2004; SIMONETE, 2001). A acidez do solo, por exemplo, é um fator limitante à produção agrícola, sobretudo em solos altamente intemperizados (WAMBEKE, 1976), como os Latossolos que cobrem

extensas áreas no Brasil, e que são essenciais a produção de alimentos e para a qualidade ambiental (AZEVEDO; BONUMÁ, 2004). Nesse sentido, a adição de resíduos, principalmente em solos com deficiências nutricionais e presença de teores tóxicos de Al e Mn solúveis (AWAD; EDWARDS; MILHAN, 1976) pode ser útil no sentido de amenizar a acidez do solo, como observado por alguns pesquisadores no caso de utilização de cinza de madeira (CLAPHAM; ZIBILSKE, 1992; ETIEGNI; CAMPBELL; MAHLER, 1991; MEIWES, 1995) e esterco de aves (HUE, 1992; SIMS, 1986). Em algumas situações de campo, há relatos também de aumento do pH para níveis além dos considerados adequados para as culturas, em razão do uso continuado de esterco com pH acima de 7, como é o caso dos de galinha e de codorna. Alguns trabalhos também relatam que o uso de casca de café é um valioso fertilizante orgânico, particularmente para solos altamente intemperizados dos trópicos úmidos (TENAW; KELSA, 1998; ZAKE; BWAMIKI; NKWIINE, 2000). A casca de café, além de conter K, pode atuar na cobertura do solo e ser fonte de outros nutrientes para as plantas (HIGASHIKAWA; SILVA; BETTIOL, 2010).

Vários desses materiais adicionam C ao solo. No solo, o C pode ser perdido por volatilização, por erosão, arrastado junto com o sedimento ou pode ser perdido por lixiviação, ao se movimentar com a água que percola (KARLIK, 1995). Entretanto, as perdas de C por lixiviação são reduzidas, uma vez que o carbono orgânico solúvel em água (COSA) constitui uma pequena fração do teor total do C orgânico do solo (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2008).

O COSA encontra-se na forma de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos e estruturas passíveis de serem filtradas em membrana com poro de 0,4 a 0,6 μm (KALBITZ et al., 2000; ZSOLNAY, 1996). Esses materiais englobam proteínas, carboidratos, hidrocarbonetos e seus derivados, ácidos fúlvicos e compostos orgânicos mais simples (GONET; DEBSKA, 2006).

Outras definições operacionais têm sido propostas em função do procedimento de extração do COSA. Segundo Zsolnay (1996), o COSA localizado em macroporos no solo é obtido pela centrifugação de amostras indeformadas. Com a agitação de amostras deformadas de solo em água, obtém-se o COSA de macro e de microporos, sendo este definido como carbono orgânico extraível com água (COEA) e considerado uma medida potencial do COSA. A agitação do solo com água induz ao rompimento de agregados, a quebra de células microbianas e a dessorção de compostos da superfície de minerais (CHANTIGNY, 2003). O COSA foi definido por Tao e Lin (2000) como sendo todo o C solúvel, sorvido nas partículas do solo e sedimentos ou dissolvido em água intersticial.

Acredita-se, principalmente para solos altamente intemperizados, que a utilização de água como extrator subestime os teores de COSA, devido à forte adsorção de C pela fração mineral do solo. Este é, provavelmente, um dos principais mecanismos de remoção de compostos orgânicos solúveis da solução do solo (SHEN et al., 1996). O uso de solução tampão de fosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_3$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 2) é mais eficiente do que a água na extração de compostos orgânicos de baixa massa molar, pelo fato de formas adsorvidas não serem totalmente extraídas com água (TANI; HIGASHI; NAGATSUKA, 1993). Outros extratores, como HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, também são considerados como mais eficientes na extração de compostos orgânicos, em relação à água (BAZIRAMAKNGA; SIMARD; LEROUX, 1995; BOLAN et al., 1994).

Aumentos imediatos e significativos no conteúdo de COEA foram observados em solos adubados com restos vegetais (FRANCHINI et al., 2001; JENSEN et al., 1997), esterco (CHANTIGNY; ANGERS; ROCHETTE, 2002; GREGORICH et al., 1998; MARTIN-OLMEDO; REES, 1999) e resíduos industriais (CHANTIGNY; ANGERS; BEAUCHAMP, 2000; GIGLIOTTI et

al., 1997). Este aumento imediato é geralmente atribuído à presença de compostos orgânicos hidrossolúveis nos resíduos (CHANTIGNY; ANGERS; ROCHETTE, 2002; CHARDON et al., 1997; MARTIN-OLMEDO; REES, 1999). No entanto, dependendo das características químicas dos resíduos, bem como da quantidade e frequência de aplicação, este material solúvel é rapidamente decomposto no solo e o conteúdo de COEA pode retornar rapidamente ao nível original (FRANCHINI et al., 2001; JENSEN et al., 1997).

A utilização agrícola de resíduos orgânicos pode introduzir grandes quantidades de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) e afetar fortemente a mobilidade e a disponibilidade de nutrientes no solo (HUE, 1995). Os AOBMM constituem uma pequena fração do carbono orgânico dissolvido (COD) presente na solução do solo, na faixa de 1 a 6% (POHLMAN; MCCOLL, 1988). Nos solos e soluções do solo, os AOBMM compreendem principalmente os ácidos alifáticos mono, di e tricarbônicos, sendo que a composição pode variar largamente, em função, principalmente, do tipo de solo, vegetação e população microbiana (TANI; HIGASHI; NAGATSUKA, 1996). A maioria dos estudos englobando vários tipos de solo e coberturas vegetais indica concentrações inferiores a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ na solução do solo (BAZIRAMAKNGA; SIMARD; LEROUX, 1995; STROBEL, 2001; STROBEL; BERNHOFT; BORGGGAARD, 1999). Os ácidos monocarbônicos (fórmico, acético, propiônico, láctico e butírico) são frequentemente encontrados em concentrações mais elevadas (até 1 mmol L^{-1}) na solução do solo, relativamente aos di- e tricarbônicos, como malônico, oxálico, málico, succínico e cítrico (STROBEL, 2001; STROBEL; BERNHOFT; BORGGGAARD, 1999).

Os AOBMM desempenham papel importante no solo, uma vez que possuem radicais funcionais que os tornam capazes de formar complexos orgânicos com Al, Ca e Mg (PEARSON, 1966), diminuindo as atividades desses

cátions livres na solução do solo (HUE, 1995; KRZYSZOWSKA et al., 1996). Em solos tropicais, os AOBMM possuem um papel fundamental no crescimento de plantas, uma vez que aumentam a disponibilidade de formas insolúveis de nutrientes como o fósforo, afetam a adsorção de sulfato, por competirem pelos mesmos sítios de adsorção, e auxiliam na detoxificação de elementos potencialmente tóxicos (GERKE; BEISSNER; ROMER, 2000; HUE; CRADDOCK; ADAMS, 1986; JONES, 1998; JONES; DARRAH, 1994; MARSCHNER, 1995). Além disso, os AOBMM são utilizados como fonte de C pelos microrganismos do solo (KIRCHMANN; LUNDVALL, 1993) e, portanto, contribuem para os processos microbianos (por exemplo, mineralização), de grande importância para a ciclagem de nutrientes (BOWEN et al., 1991; HEES; JONES; GODBOLD, 2002; LYNCH; WHIPPS, 1990; MARSCHNER, 1995).

Além dos materiais orgânicos aplicados ao solo, os AOBMM são originados da decomposição da matéria orgânica nativa do solo e dos exsudatos radiculares (MARTINEZ; KLEINSCHMIDT; TABATAI, 1998). A existência dos AOBMM em solos aeróbios é transitória (FU, 1989) e, talvez, seja a principal causa de carência de estudos envolvendo AOBMM em solos do Brasil, além do fato de se apresentarem em baixas concentrações nos solos (MCBRIDE; MIKKELSEN; BARKER, 2000), o que pode dificultar a sua determinação. Em relação aos resíduos orgânicos, a maioria dos estudos voltados à determinação de AOBMM concentra-se em materiais de origem vegetal (PAVINATO; ROSOLEM, 2008), de modo que as informações sobre a concentração e tipo de ácidos orgânicos presentes em resíduos de outra natureza ainda são incipientes.

A dinâmica de liberação de COSA de resíduos orgânicos é outro fator que merece destaque. As informações pertinentes à dinâmica da decomposição dos resíduos são escassas, principalmente em relação àqueles de maior estabilidade química e de elevado grau de polimerização. Quando aplicados em

solos, esses resíduos, dependendo de sua composição química ou localização, podem ser mineralizados com maior ou menor velocidade, ou acarretar imobilização de nutrientes, o que pode afetar o crescimento e desenvolvimento das plantas (HAYNES, 1986; TANG et al., 1999; TIAN; KANG; BRUSSAARD, 1992), podendo também, para taxas elevadas de mineralização, ocasionar grande perda de nutrientes do sistema solo-planta, o que diminui a eficiência da adubação orgânica.

A composição química de resíduos vegetais pode variar consideravelmente, mostrando-se dependente da espécie, da idade da planta e das condições edáficas e climáticas (XU; TANG; CHEN, 2006). Durante o crescimento, as plantas sintetizam diferentes ácidos orgânicos, incluindo aqueles que são relativamente simples e outros que são mais complexos em estrutura (YAN; SCHUBERT, 2000). Amaral, Anghinoni e Deschamps (2004) verificaram, em resíduos de aveia preta, ervilhaca comum e nabo forrageiro, predomínio, respectivamente, dos ácidos aconítico, málico e cítrico, sendo a concentração total de ácidos superior no resíduo de nabo, em relação aos demais resíduos. A quantidade total de AOBMM encontrada por Xu, Tang e Chen (2006), em resíduos de grão de bico ($81,3 \text{ g kg}^{-1}$) e leguminosa perene (“lucerne”) ($77,7 \text{ g kg}^{-1}$), foi superior em relação a palha de trigo com alto ($46,0 \text{ g kg}^{-1}$) e baixo teor de N ($12,9 \text{ g kg}^{-1}$). O tipo de AOBMM detectado nos resíduos foi variável, sendo o ácido aconítico predominante no grão de bico e na palha de trigo com alto teor de N, o ácido cítrico, na leguminosa perene e o ácido málico, encontrado predominantemente na palha de trigo com baixo teor de N. Segundo os mesmos autores, embora o ácido acético tenha sido detectado em todas as amostras, ressalta-se que sua concentração foi relativamente baixa, variando de 1,2 a 4,7% do total de AOBMM. Elevadas quantidades de AOBMM

também foram encontrados em compostos produzidos a partir de resíduos de palha (BAZIRAMAKNGA; SIMARD, 1998).

Os esterco possuem composição variável, que é influenciada por vários fatores, como a espécie animal, a raça, a idade, e, principalmente, a qualidade e quantidade de alimentos fornecida aos animais, dado que, quanto mais rica a alimentação, mais ricas em nutrientes são os dejetos (TEDESCO et al., 2008). Os resíduos de origem urbana também possuem composição variada e, no caso do lodo de esgoto, fatores econômicos e sociais, bem como os procedimentos operacionais durante o tratamento do esgoto, estabelecem a composição química e física do material resultante (ABREU-JÚNIOR et al., 2000). O elevado grau de maturação dos resíduos orgânicos, segundo Melo, Silva e Dias (2008), promove decréscimo na concentração e diversidade de AOBMM. Assim, a matéria orgânica dissolvida em água, ao final da compostagem, contém menos moléculas biodisponíveis e mais macromoléculas relacionadas às substâncias húmicas (CHEFETZ et al., 1998; WERSHAW; LLAGUNO; LEENHEER, 1996). Ohno e Crannell (1996) relataram que a matéria orgânica extraível com água de resíduos vegetais possui massa molar variando de 710 a 850 g mol⁻¹, ao passo que, para esterco de animais, de 2000 a 2800 g mol⁻¹.

Para o uso eficiente de resíduos como fertilizantes na agricultura, é necessário conhecer melhor as diferentes frações orgânicas presentes nesses resíduos, a fim de se avaliar o potencial desses materiais em suprir nutrientes às plantas e de corrigir o pH do solo. Isso também auxilia na tomada de decisões relacionadas ao uso e à adoção de boas práticas de manejo dos resíduos no solo. Diante do exposto, neste estudo, objetivou-se: i) identificar e quantificar AOBMM em amostras de solos e em resíduos orgânicos de origens diversas; ii) quantificar o C orgânico e o inorgânico extraível em água e em KH₂PO₄ em solos adubados com doses crescentes de C-resíduos orgânicos. No sentido de

alcançar esses objetivos, foram realizados dois estudos, aqui descritos na forma de artigos.

REFERÊNCIAS

- ABREU-JÚNIOR, C. H. et al. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: VIDAL-TORRADO, P. et al. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: UFV, 2000. v. 1, p. 391-470.
- ACHARYA, C. L.; DAMODAR REDDY, D. Natural resource management for food security: seeking a grassroots approach. **Indian Fertilizer Science Annual**, New Delhi, v. 13, p. 80-88, 2000.
- AMARAL, A. S.; ANGHINONI, I.; DESCHAMPS, F. C. Resíduos de plantas de cobertura e mobilidade dos produtos da dissolução do calcário aplicado na superfície do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 115-123, jan./fev. 2004.
- AWAD, A. S.; EDWARDS, D. G.; MILHAN, P. J. Effect of pH on soluble soil aluminum and on growth and composition of Kikuyu grass. **Plant and Soil**, The Hague, v. 45, p. 531-542, 1976.
- AZEVEDO, A. C.; BONUMÁ, A. S. Partículas coloidais, dispersão e agregação em Latossolos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 2, p. 609-617, mar./abr. 2004.
- BAZIRAMAKNGA, R.; SIMARD, R. R. Low molecular weight aliphatic acid contents of composted manures. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 3, p. 557-561, 1998.
- BAZIRAMAKNGA, R.; SIMARD, R. R.; LEROUX, G. D. Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 27, n. 3, p. 349-356, Mar. 1995.
- BOLAN, N. S. et al. Influence of low molecular weight organic acids on the solubilization of phosphates. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 18, n. 4, p. 311-319, 1994.
- BOWEN, G. D. et al. **The rhizosphere plant roots: the hidden half**. New York: M. Dekker, 1991. 669 p.

CERETTA, C. A. et al. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 6, p. 729-735, jun. 2003.

CHANTIGNY, M. H. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: a review on the influence of land use and management practices. **Geoderma**, Amsterdam, v. 113, n. 3/4, p. 357-380, May 2003.

CHANTIGNY, M. H.; ANGERS, D. A.; BEAUCHAMP, C. J. Decomposition of de-inking paper sludge in agricultural soils as characterized by carbohydrate analysis. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 32, n. 11/12, p. 1561-1570, 2000.

CHANTIGNY, M. H.; ANGERS, D. A.; ROCHETTE, P. Fate of carbon and nitrogen from animal manure and crop residues in wet and cold soils. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 34, n. 4, p. 509-517, Apr. 2002.

CHARDON, W. J. et al. Organic phosphorus in solutions and leachates from soils treated with animal slurries. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 26, n. 2, p. 372-378, 1997.

CHEFETZ, B. et al. Characterization of dissolved organic matter extracted from composted municipal solid waste. **Soil Science Society American Journal**, Madison, v. 62, n. 2, p. 326-332, 1998.

CLAPHAM, W. M.; ZIBILSKE, L. M. Wood ash as a liming amendment. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, n. 11/12, p. 1209-1227, 1992.

DIAS, B. O. et al. Use of biochar as bulking agent for the composting of poultry manure: effect on organic matter degradation and humification. **Bioresource Technology**, Essex, v. 101, n. 4, p. 1239-1246, Sept. 2009.

ETIEGNI, L.; CAMPBELL, A. G.; MAHLER, R. L. Evaluation of ash disposal on agricultural land: I., potential as a soil additive and liming agent. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 22, n. 3/4, p. 243-256, 1991.

FRANCHINI, J. C. et al. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid oxisol. **Plant and Soil**, The Hague, v. 231, n. 1, p. 55-63, 2001.

FU, M. H. **Effect of pH and organic acids on nitrogen transformations and metal dissolution in soils**. 1989. 249 p. Thesis (Ph.D. in Environmental Sciences) - Iowa State University, Ames, 1989.

GERKE, J.; BEISSNER, L.; ROMER, W. The quantitative effect of chemical phosphate mobilization by carboxylate anions on P uptake by a single root: I., the basic concept and determination of soil parameters. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Tharandt, v. 163, n. 2, p. 207-212, 2000.

GIGLIOTTI, G. et al. Composition changes of dissolved organic matter in a soil amended with municipal waste compost. **Soil Science**, Baltimore, v. 162, n. 12, p. 919-926, Dec. 1997.

GONET, S. S.; DEBSKA, B. Dissolved organic carbon and dissolved nitrogen in soil under different fertilization treatments. **Soil and Environment**, Cambridge, v. 52, n. 2, p. 55-63, Apr. 2006.

GREGORICH, E. G. et al. Soluble organic carbon and carbon dioxide fluxes in maize fields receiving spring-applied manure. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 27, n. 1, p. 209-214, Jan. 1998.

HAYNES, R. J. **Mineral nitrogen in the soil-plant system**. Orlando: Academic, 1986. 483 p.

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

HIGASHIKAWA, F. S.; SILVA, C. A.; BETTIOL, W. Chemical and physical properties of organic residues. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 34, n. 5, p. 1743-1752, set./out. 2010.

HUE, N. V. Correcting soil acidity of a highly weathered Ultisol with chicken manure and sewage sludge. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 23, n. 3/4, p. 241-264, 1992.

_____. Sewage sludge. In: RECHIGL, J. E. (Ed.). **Soil amendments and environmental quality**. London: Lewis, 1995. p. 199-247.

HUE, N. V.; CRADDOCK, G. R.; ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 50, n. 1, p. 28-34, Mar. 1986.

JENSEN, L. S. et al. Temporal variation of C and N mineralization, microbial biomass and extractable organic pools in soil after oilseed rape straw incorporation in the field. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 29, n. 7, p. 1043-1055, July 1997.

JONES, D. L. Organic acids in the rhizosphere: a critical review. **Plant and Soil**, The Hague, v. 205, n. 1, p. 25-44, 1998.

JONES, D. L.; DARRAH, P. R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. **Plant and Soil**, The Hague, v. 166, n. 2, p. 247-257, 1994.

KALBITZ, K. et al. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: a review. **Soil Science**, Baltimore, v. 165, n. 4, p. 277-304, Apr. 2000.

KARLIK, B. Liming effect on dissolved organic matter leaching. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 85, n. 2, p. 949-954, 1995.

KIRCHMANN, H.; LUNDVALL, A. Relationship between N immobilization and volatile fatty acids in soils after application of pig and cattle slurry. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 15, n. 3, p. 161-164, 1993.

KRZYSZOWSKA, A. J. et al. Ion-chromatographic analysis of low molecular weight organic acids in spodosol forest floor solutions. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 60, n. 5, p. 1565-1571, 1996.

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

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

MARTIN-OLMEDO, P.; REES, R. M. Short-term N availability in response to dissolved organic carbon from poultry manure, alone or in combination with cellulose. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 29, n. 4, p. 386-393, 1999.

MARTINEZ, C. E.; KLEINSCHMIDT, A. W.; TABATAI, M. A. Sulfate adsorption by variable charge soils: effect of low-molecular-weight organic acids. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 26, n. 3, p. 157-163, June 1998.

MCBRIDE, R. G.; MIKKELSEN, R. L.; BARKER, K. R. The role of low molecular weight organic acids from decomposing rye in inhibiting root-knot nematode populations in soil. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 243-251, Nov. 2000.

MEIWES, K. J. Application of lime and wood ash to decrease acidification of forest soils. **Water Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 85, n. 1, p. 143-152, Mar. 1995.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 1, p. 101-110, jan./fev. 2008.

NASCIMENTO, C. W. A. et al. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 385-392, fev. 2004.

OHNO, T.; CRANNELL, B. S. Green and animal manure-derived dissolved organic matter effects on phosphorus sorption. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 25, n. 5, p. 1137-1143, Sept. 1996.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. C. et al. Formas e quantidades de carbono em lixiviados de Latossolos vermelhos sob influência de calcário e fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 1261-1271, jun. 2008.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo: decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 32, n. 3, p. 911-920, jun. 2008.

PEARSON, R. G. Acids and bases. **Science**, New York, v. 151, p. 172-177, 1966.

POHLMAN, A. A.; MCCOLL, J. G. Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 52, p. 265-271, 1988.

ROCHA, G. N.; GONÇALVES, J. L. M.; MOURA, I. M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 28, n. 4, p. 623-639, jul./ago. 2004.

SANTOS, C. H. et al. Fertilidade do solo e nutrição de tangerinas ‘Ponkan’ manejados com resíduos sólidos e adubação química. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 15, n. 1, p. 75-83, 2011.

SHEN, Y. et al. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus Sylvatica* L.) cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 28, n. 9, p. 1163-1169, May 1996.

SIMONETE, M. A. **Alterações nas propriedades químicas de um Argissolo adubado com lodo de esgoto e desenvolvimento e acúmulo de nutrientes em plantas de milho**. 2001. 89 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2001.

SIMS, J. T. Nitrogen transformations in poultry manure amended soil: temperature and moisture effects. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 15, n. 1, p. 59-63, 1986.

STROBEL, B. W. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution: a review. **Geoderma**, Amsterdam, v. 99, n. 3/4, p. 169-198, Feb. 2001.

STROBEL, B. W.; BERNHOFT, I.; BORGGAARD, O. K. Low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids in soil solutions under different vegetations determined by capillary zone electrophoresis. **Plant and Soil**, The Hague, v. 212, n. 2, p. 115-121, 1999.

TANG, C. et al. Effect of short-term legume residue decomposition on soil acidity. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 37, p. 561-573, May 1999.

TANI, M.; HIGASHI, T.; NAGATSUKA, S. Dynamics of low-molecular weight aliphatic carboxylic acids (LACAs) in forest soils: I., amount and composition of LACAs in different types of forest soils in Japan. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 39, n. 3, p. 485-495, 1993.

TANI, M.; HIGASHI, T.; NAGATSUKA, S. Dynamics of low-molecular weight aliphatic carboxylic acids LACAs in forest soils: II., seasonal changes of LACAs in an Andisol of Japan. **Soil Science and Plant Nutrition**, Tokyo, v. 42, n. 3, p. 175-186, 1996.

TAO, S.; LIN, B. Water soluble organic carbon and its measurement in soil and sediment. **Water Research**, New York, v. 34, n. 5, p. 1751-1755, Apr. 2000.

TEDESCO, M. J. et al. Resíduos orgânicos no solo e os impactos no ambiente. In: SANTOS, G. de A. et al. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metropole, 2008. p. 113-135.

TENAW, W.; KELSA, K. P. Residual effect of coffee husk/pulp on grain yield of maize. In: EASTERN AND SOUTHERN AFRICA MAIZE REGIONAL CONFERENCE, 6., 1998, Addis Ababa. **Proceedings...** Addis Ababa: ESAMR, 1998. p. 21-25.

TIAN, G.; KANG, B. T.; BRUSSAARD, L. Effects of chemical composition on N, Ca and Mg release during incubation of leaves from selected agroforestry and fallow species. **Biogeochemistry**, Dordrecht, v. 15, n. 2, p. 1-17, 1992.

WAMBEKE, A. van. Formation, distribution and consequences of acid soils in agricultural development. In: WRIGHT, M. J. (Ed.). **Plant adaptation to mineral stress in problem soils**. Ithaca: Cornell University, 1976. p. 15-24.

WERSHAW, R. L.; LLAGUNO, E. C.; LEENHEER, J. A. Mechanism of formation of humus coatings on mineral surfaces: composition of adsorbed organic acids from compost leachate on alumina by ¹³C NMR. **Colloids and Surfaces**, Amsterdam, v. 108, n. 2/3, p. 213-223, 1996.

XU, J. M.; TANG, C.; CHEN, Z. L. Chemical composition controls residue decomposition in soils differing in initial pH. **Soil Biology & Biochemistry**, Elmsford, v. 38, n. 3, p. 544-552, Mar. 2006.

YAN, F.; SCHUBERT, S. Soil pH changes after application of plant shoot materials of faba bean and wheat. **Plant and Soil**, The Hague, v. 220, n. 1/2, p. 279-287, 2000.

ZAKE, Y. K.; BWAMIKI, D. P.; NKWIINE, C. Soil management requirements for banana production on heavy soils around Lake Victoria in Uganda. **Acta Horticulturae**, The Hague, n. 540, p. 285-292, 2000.

ZSOLNAY, A. Dissolved humus in soil waters. In: PICCOLO, A. (Ed.). **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Amsterdam: Elsevier, 1996. p. 171-223.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS

ARTIGO 1 ÁCIDOS ORGÂNICOS DE BAIXA MASSA MOLAR EM SOLOS E MATERIAIS ORGÂNICOS

Normas da Revista Química Nova (versão aceita para publicação)

Gabriela Lúcia Pinheiro*, **Carlos Alberto Silva**, **José Maria de Lima**,
Alisson Lucrécio da Costa

Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, 37200-000
Lavras - MG, Brasil

Adelir Aparecida Saczk

Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000 Lavras -
MG, Brasil

*e-mail: gabiquimica8@yahoo.com.br

LOW MASS MOLECULAR ORGANIC ACIDS IN SOILS AND ORGANIC MATERIALS

Determination of organic acids in soils and organic materials are important due to the important role they play in improving the soil physical, chemical and microbiological conditions. This study identified and quantified low molecular weight organic acids (LWMOA) in soils (distroferic Red Latosol , dystrophic Red-Yellow Latosol e Quartzarenic Neosol) and organic materials (bovine, pig, chicken, quail and horse manures, sawdust, cocconut fiber, pine bark, husk coffee, biochar, organic substrate, sewage sludges 1 and 2, garbage compost, pig slurry compost). The following acids were identified: acetic, citric, D-malic, formic, fumaric, maleic, malonic, oxalic, quinic, shikimic, succinic and tartaric.

Keywords: manures, plant residues, liquid chromatography.

INTRODUÇÃO

Em lavouras, agroindústrias e em plantas municipais de tratamento de lixo e de esgoto são produzidos resíduos de diferentes composições químicas e graus de humificação. Em solos, os resíduos orgânicos liberam quantidades variáveis de carbono solúvel em água e parte desse carbono é constituída de AOBMM, que são produzidos durante a decomposição dos resíduos de plantas e animais, em função do ataque microbiano a esses compartimentos de carbono. Em solos mais férteis e com pH próximo da neutralidade, a decomposição da maioria dos resíduos orgânicos é aumentada; esses fatores exercem influência também sobre a atividade microbiana, alterando a produção de AOBMM.¹⁻³

No solo, são encontrados os ácidos oxálico, cítrico, fórmico, acético, málico, succínico, maléico, acotínico, fumárico, gálico, vanílico, benzóico, fumárico e chiquímico,^{4,5} em concentrações variáveis, que representam menos de 3% do carbono orgânico dissolvido (COD) na solução do solo,⁶ muito embora possam contribuir com até 5% do COD em espodossolos,^{1, 5} que são solos que se caracterizam pela migração de alumínio e/ou ferro, em presença de matéria orgânica, para o horizonte subsuperficial.⁷ Em resíduos, as proporções e tipos de AOBMM variam de um material para outro, sendo comum em resíduos vegetais a presença dos ácidos oxálico, tartárico, acotínico, málico, cítrico, acético, láctico, ascórbico e fórmico, havendo predominância, de acordo com o resíduo analisado, dos ácidos acotínico, cítrico e málico.^{8,9}

Os ácidos orgânicos provenientes de plantas têm sido o foco de muitas pesquisas.¹⁰ Entretanto, informações sobre a concentração e tipo de ácidos orgânicos em solos tropicais, principalmente em condições aeróbias, e em resíduos ainda são incipientes. A existência dos AOBMM em solos aeróbios é transitória¹¹ e, possivelmente, essa seja a principal causa de carência de estudos envolvendo AOBMM em solos do Brasil, além do fato de os AOBMM se apresentarem em baixas concentrações nos solos,¹² o que pode dificultar a sua determinação. Os ácidos orgânicos alifáticos de cadeia curta, por exemplo, são voláteis e possuem meia-vida em solo que variam de 1 a 12 horas; esses compostos são rapidamente mineralizados pela comunidade microbiana do solo.¹³⁻¹⁶

Os AOBMM são moléculas reativas que desempenham inúmeras funções no solo. A maioria das funções está associada aos ácidos di e tricarboxílicos, como málico, oxálico e cítrico,¹⁷ embora os ácidos monocarboxílicos (fórmico, acético, propiônico, láctico e butírico) sejam frequentemente encontrados em concentrações mais elevadas (até 1000 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na solução do solo.⁶ Devido à carga negativa associada aos grupos carboxílicos, os AOBMM podem ser sorvidos na fase sólida do solo.¹⁸ Além da adsorção, os AOBMM também podem ser ligar às superfícies de minerais de um modo quase irreversível (fixação), o que implica, em curto prazo, numa baixa biodegradação desses ácidos.^{19, 20} Em contraste, os ácidos orgânicos livres

ou trocáveis no solo podem ser rapidamente mineralizados,²⁰ de modo que há remoção contínua de ácidos orgânicos da solução, o que implica em nova liberação de ácidos da fase sólida para a líquida, para recompor as concentrações originais de ácidos orgânicos na solução.¹⁸

Em solo, os ácidos orgânicos associados às argilas, em ligações de alta e baixa energia, à matéria orgânica, em complexos argila-húmus, aos precipitados e os associados à biomassa microbiana constituem o fator quantidade (Q). O fator intensidade (I), que representa as concentrações de AOBMM na solução do solo, refere-se aos compartimentos de AOBMM ligados a complexos solúveis organo-metálicos, complexos organo-orgânicos solúveis e os ácidos livres na solução do solo. A relação entre os fatores Q e I determina, para efeito de caracterização, as quantidades de AOBMM extraídas dos solos. Desse modo, é esperado maior teor de ácidos no solo com maior teor de matéria orgânica, que atua como substrato para os microrganismos produzirem os AOBMM, e nos materiais orgânicos mais ricos em nutrientes e em compostos lábeis, já que a atividade microbiana é influenciada pela composição química do material orgânico.²

Este estudo teve como objetivo identificar e quantificar AOBMM em amostras de solos, esterco, resíduos vegetais, lodo de esgoto, turfa, carvão, substrato, compostos de dejetos e de lixo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais utilizados no estudo

Os solos utilizados no estudo foram o Latossolo Vermelho distroférico (LVdf, textura argilosa; 66% de argila), o Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico (LVAd, textura média, 18% de argila) e o Neossolo Quartzarênico (NQ, textura arenosa, 8% de argila), cujas amostras foram coletadas na camada de 0-20 cm. O LVdf encontra-se sob cobertura vegetal de floresta tropical subperenifolia; o LVAd também encontra-se sob vegetação natural e o NQ encontra-se sob vegetação de cerrado *stricto sensu*. Os solos distinguem-se uns dos outros principalmente em relação à textura e ao teor de carbono (Tabela 1). Além dos solos, foram utilizadas as seguintes amostras de materiais orgânicos: esterco de bovino, suíno, galinha, codorna e cavalo, serragem, casca de pinus, fibra de coco, casca de café, turfa, carvão, substrato, lodo de esgoto 1, lodo de esgoto 2, composto de lixo e composto de dejetos de suínos. Após a coleta dos solos e dos resíduos orgânicos, as amostras foram secas em estufa a 70 °C, moídas em moinho tipo Wiley, peneiradas (abertura de malha de 2 mm) e armazenadas em dessecador.

Tabela 1. Principais atributos químicos e físico-químicos das amostras de solos.

Solo	pH	CE	C	N	V	COEA	P (Mehlich-1)	K	CTC	Ca ²⁺	Mg ²
		dS m ⁻¹	----- % -----			-----mg kg ⁻¹ -----			---- mmol _c dm ⁻³ ---		
LVdf ⁽¹⁾	4,2	0,12	4,4	0,4	3	1978	2	59	158	2	2
LVAd ⁽²⁾	5,3	0,03	0,9	0,3	8	715	1	11	28	1	1
NQ ⁽³⁾	5,4	0,04	1,2	0,2	16	544	9	22	54	7	1

CE, condutividade eletrolítica; V, saturação por bases; COEA, carbono orgânico extraível com água; CTC, capacidade de troca de cátions; ⁽¹⁾Latossolo Vermelho distroférico; ⁽²⁾Latossolo Vermelho- Amarelo distrófico; ⁽³⁾Neossolo Quartzarênico.

Na fase de caracterização desses materiais, foram utilizadas as marchas analíticas descritas em Higashikawa *et al.*²¹ e em Tedesco *et al.*,²² com as seguintes modificações: o pH e condutividade eletrolítica foram determinados utilizando-se a relação resíduo:água de 1:5 (m/v). Para a extração dos teores de carbono orgânico extraível com água (COEA), foi utilizada a marcha analítica proposta por Scaglia & Adani,²³ com as seguintes modificações: na fase de extração, foram utilizadas 10 g de material, que foram misturadas a 100 mL de água ultrapura (purificada em sistema Milli Q) e agitadas a 125 rpm por 2 horas; em sequência, as amostras foram centrifugadas a 9000 rpm, durante 30 minutos e filtradas em membrana com diâmetro de poro de 0,45 µm. Os teores de COEA e de carbono total nos materiais foram determinados no analisador Elementar modelo Vario TOC Cube, utilizando-se, no caso dos resíduos, 3 a 5 mg de amostra. As marchas analíticas utilizadas para caracterizar o grau de fertilidade das amostras de solo (0-20 cm) foram as descritas em Silva *et al.*,²⁴ à exceção do teor de carbono, que também foi determinado em analisador Elementar modelo Vario TOC Cube, com utilização de cerca de 20 mg de amostra.

Os principais atributos químicos e físico-químicos dos materiais orgânicos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Principais atributos químicos e físico-químicos dos materiais orgânicos utilizados no estudo.

Amostra	C %	COEA mg kg ⁻¹	CTC mmol _c dm ⁻³	N %	C/N	pH em água	CE dS m ⁻¹
Esterco de galinha	22,7	31810	568	4,8	4,7	7,1	6,6
Esterco de suíno	26,3	13050	731	2,0	13,1	7,7	2,8
Esterco de cavalo	39,4	18370	532	0,6	65,6	7,9	1,8
Esterco de bovino	23,9	15910	889	1,8	13,2	8,9	6,0
Esterco de codorna	25,5	32110	487	2,4	10,6	7,1	7,4
Serragem	44,6	3580	627	0,3	131	4,4	1,5
Fibra de coco	45,4	9320	497	0,4	113	5,0	1,3
Casca de pinus	45,8	5902	495	0,4	101	4,2	0,2
Casca de café	42,0	NI	602	3,0	14,0	4,7	6,3
Carvão	80,7	736	702	0,7	115	8,0	0,2
Lodo 1	19,8	3228	432	2,2	9,0	3,4	3,3
Lodo 2	21,4	NI	164	2,1	10,3	5,4	NI
Substrato	38,0	292	614	0,2	180	4,7	3,7
Turfa	7,8	1356	254	1,2	6,5	5,1	0,1
Composto de lixo	18,4	NI	651	2,4	7,7	NI	NI
Composto de dejetos de suínos	29,8	4700	542	1,6	19,2	6,2	1,0

COEA, carbono orgânico extraível com água; CTC, capacidade de troca de cátions; C/N, relação C/N; CE, condutividade eletrolítica.

Extração de ácidos orgânicos

O protocolo analítico utilizado na extração de AOBMM dos solos e dos resíduos foi adaptado de van Hees *et al.*¹⁶ No processo de extração de ácidos orgânicos, realizado em triplicata, foi utilizada 1,0 g de solo, que foi misturada a 5 mL de solução KH_2PO_4 100 mmol L^{-1} (pH = 4,2); no caso dos resíduos orgânicos, foram pesadas 2,5 g, que foram misturadas a 12,5 mL de solução de KH_2PO_4 100 mmol L^{-1} (pH = 4,2); as amostras foram acondicionadas em tubos de centrifuga de 35 mL, agitadas a 150 rpm por 30 minutos e centrifugadas em 9000 rpm, durante 15 minutos. Após essa etapa, os extratos foram filtrados em membrana com diâmetro de poro de 0,45 μm e armazenados para análise cromatográfica.

Análise cromatográfica

A separação cromatográfica foi realizada pela técnica HPLC, em equipamento HP, modelo Agilent 1100, utilizando-se coluna cromatográfica Synergil Hydro-RP 80A (250 × 4,6 mmid; 4 μm). O tempo de corrida foi de 26 minutos, ao fluxo de 0,7 ml/min, em temperatura de 24 °C, sendo a identificação dos ácidos realizada em detector de arranjo diodo (DAD), em comprimento de onda de 220 nm. Para as amostras de solo, foram injetados 100 μL e, para as de resíduos, o volume de injeção variou de 50 a 100 μL . No caso das amostras de

ácidos orgânicos certificadas (padrões), o volume de injeção foi de 20 µL. Como solução eluente, foi utilizado o KH_2PO_4 20 mmol L⁻¹, pH 2,9, conforme marcha analítica indicada pelo fabricante da coluna, com vistas à identificação de ácidos orgânicos presentes nas amostras sob investigação.

Identificação e quantificação de ácidos orgânicos

Como padrões analíticos, foram utilizados amostras certificadas da marca SUPELCO, sendo analisados os ácidos acético, fórmico, malônico, oxálico, quínico, chiquímico, tartárico, D-málico, maleico, succínico, cítrico e fumárico.

A curva analítica foi obtida relacionando-se a concentração do ácido com sua respectiva área de absorção. Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método foram obtidos pela injeção de soluções analíticas de diferentes concentrações, preparadas por meio de diluições da solução padrão de trabalho. Assim, os LD e LQ para cada ácido orgânico foram estimados a partir da relação sinal/ruído, calculada pelo *software* do equipamento, considerando-se, no mínimo, 3 e 10 vezes a razão do sinal pela linha de base (ruído),²⁵ respectivamente (Tabela 3). A identificação dos ácidos orgânicos presentes nas amostras de solos e resíduos foi feita no cromatograma, com base no tempo de retenção de cada ácido e no perfil dos espectros de absorção no UV,

sendo a quantificação feita por padronização externa. Ressalta-se que as quantidades determinadas são as potencialmente extraíveis com a solução de KH_2PO_4 .

Tabela 3. Linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e tempo de retenção (t_R) dos ácidos orgânicos estudados.

Ácido orgânico	Linearidade ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Equação de regressão ⁽¹⁾	r	LD ⁽²⁾	LQ ⁽³⁾	t_R (min)
Ácido oxálico	10-2220	$y=0,098x - 0,373$	0,999	0,003	0,012	4,0
Ácido D-tartárico	7-1330	$y=0,426x + 1,286$	0,999	0,015	0,049	4,7
Ácido quínico	16-781	$y=1,335x + 0,939$	0,999	0,024	0,082	5,0
Ácido fórmico	57-3259	$y=0,343x + 4,453$	0,998	0,037	0,125	5,3
Ácido D-málico	37-1119	$y=0,919x + 2,922$	0,995	0,027	0,089	6,0
Ácido malônico	480-2884	$y=0,696x + 34,39$	0,994	0,004	0,014	6,3
Ácido chiquímico	6-862	$y=0,012x + 0,267$	0,999	0,0002	0,0008	7,3
Ácido acético	693-4156	$y=1,848x + 4,209$	0,999	0,211	0,705	9,5
Ácido maleico	9-1293	$y=0,006x - 0,285$	0,999	0,0003	0,001	10,6
Ácido fumárico	9-1292	$y=0,007x + 4,021$	0,983	0,0001	0,0004	12,4
Ácido cítrico	104-1302	$y=0,644x - 0,311$	0,999	0,037	0,119	12,7
Ácido succínico	42-1271	$y=1,117x - 1,133$	0,999	0,122	0,406	15,2

⁽¹⁾ y: concentração, $\mu\text{mol L}^{-1}$; x: área do pico. ⁽²⁾ Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$), que é calculado como $S/R = 3$. ⁽³⁾ Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$), que é calculado como $S/R = 10$.

Análise estatística

Por se tratar de um estudo de caracterização, as médias dos AOBMM determinadas nos materiais orgânicos foram apresentadas com seus respectivos desvios-padrão, sendo as análises realizadas em triplicata. As médias dos teores totais de AOBMM nos materiais foram submetidas à análise de variância e realizado o teste de Tukey, com o nível de significância de 5 %, sendo empregado, nessa etapa, o programa estatístico SISVAR.²⁶ Foram feitas análises de correlação de Pearson, bem como verificada a significância dos coeficientes de correlação, pela aplicação do teste t de Student.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores e os tipos de ácidos orgânicos identificados nas amostras de solo e nos resíduos orgânicos são apresentados na Tabela 4. Dentre os solos avaliados, observou-se maior diversidade de AOBMM no LVdf e no NQ. Foram encontrados, no LVdf, os ácidos cítrico, fórmico, malônico e oxálico e, no NQ, os ácidos acético, malônico, oxálico, quínico e chiquímico. A presença do ácido fórmico apenas no LVdf pode estar relacionado à elevada concentração de ácido oxálico nesse solo. Quantidades estequiométricas de ácido fórmico e CO₂ são produzidas durante a descarboxilação do ácido oxálico por bactérias que o

utilizam como uma fonte de C e, por meio de uma série de reações que envolvem a coenzima A, produzem o ácido fórmico.^{27, 28}

A concentração do ácido acético no LVAd e no NQ foi menor que o limite de quantificação desse ácido ($705 \mu\text{mol L}^{-1}$). Em solos bem aerados, como é o caso desses solos, são encontradas baixas concentrações de AOBMM, por período de tempo relativamente curto, pois são rapidamente degradados e utilizados por bactérias e fungos; ²⁹⁻³¹ no entanto, sob determinadas condições ambientais, como deficiência de oxigênio, estes ácidos podem ser acumulados até atingir concentrações tóxicas para o crescimento de plantas.¹⁰ Em arrozais inundados, por exemplo, as concentrações de ácido acético podem atingir $5000 \mu\text{mol L}^{-1}$ em pH 6,5, e as de ácido butírico, entre 100 e $10000 \mu\text{mol L}^{-1}$, ^{32, 33} dependendo da quantidade e da qualidade do resíduo orgânico incorporado.³⁴

Tabela 4. Teores ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) de ácidos orgânicos em amostras de solo e de materiais orgânicos.

Amostra	Acético	Cítrico	D-málico	Fórmico	Fumárico	Maleico	Malônico	Oxálico	Quínico	Chiquímico	Succínico	D-Tartárico
	----- $\mu\text{mol kg}^{-1}$ -----											
LVdf		□ LQ		1275 ± 171			2028 ± 37	3504 ± 123				
LVAAd	□ LQ							1152 ± 91				
NQ	□ LQ						1770 ± 19	799 ± 59	□ LQ	8,2 ± 0,18		
E. Galinha	18582 ± 1.046	2221 ± 739	1633 ± 372		276 ± 81			4860 ± 99		42 ± 5,6		23944 ± 2.428
E. Suino	4217 ± 204			2289 ± 102		9,3 ± 0,3		568 ± 25	□ LQ	19,3 ± 2,5		
E. Cavalo								906 ± 87		46,0 ± 0,7		
E. Bovino			650 ± 56		206 ± 1,3			1846 ± 103				
E. Codorna	37714 ± 6.790	2222 ± 71			195 ± 4,4		2570 ± 9,5	1789 ± 38		30,3 ± 2,4		8125 ± 888
Serragem								310 ± 1,0		58,5 ± 2,45		
F. coco			821 ± 107							46,0 ± 3,11		
C. pinus	□ LQ					66,3 ± 1,7		95 ± 8,5	926 ± 3,5	21,7 ± 2,1		
C. café		551 ± 89	6244 ± 48			101 ± 15	4319 ± 95					1433 ± 136
Carvão									1833 ± 347	9,7 ± 0,06		
Lodo 1	14745 ± 363		781 ± 67	12978 ± 625			5068 ± 464	1116 ± 137		13,6 ± 0,18		
Lodo 2	6382 ± 435			3618 ± 74				1325 ± 59				244 ± 12
Substrato	4905 ± 324						2537 ± 33	680 ± 58	□ LQ		2848 ± 238	
Turfa								2355 ± 438	□ LQ			
C. Lixo				10199 ± 2.116		120 ± 0,6		2961 ± 143		17,4 ± 0,1		454 ± 52
C.Dejeto	□ LQ			1332 ± 105	193 ± 2,6		2229 ± 9,5	1726 ± 84		43,5 ± 0,3	□ LQ	2370 ± 48

□ LQ = menor que o limite de quantificação

Na maioria dos estudos realizados com vários tipos de solos e coberturas vegetais são relatadas concentrações de AOBMM na solução do solo menores que $50 \mu\text{mol L}^{-1}$,^{6, 35, 36} podendo variar de 10 a $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ onde a disponibilidade de oxigênio é plena.³⁷ Os ácidos monocarboxílicos (fórmico, acético, propiônico, láctico, butírico e valérico) são frequentemente encontrados em concentrações mais elevadas (até $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$) na solução do solo do que di e tricarboxílicos, como malônico, oxálico, málico, succínico e cítrico.^{6, 36} Isso se deve a maior capacidade das moléculas orgânicas com maior número de grupos funcionais, como o OH e o COOH, em serem mais efetivas na competição pelos sítios de adsorção que as de menor número.¹⁰ A utilização de KH_2PO_4 na extração dos ácidos orgânicos de amostras de solos, possivelmente, contribuiu para a falta dessa tendência, uma vez que formas adsorvidas de AOBMM também são extraídas; considerando o LVdf, os ácidos orgânicos extraídos em maiores quantidades foram: oxálico > malônico > fórmico > cítrico.

A presença do ácido chiquímico no NQ foi verificada em baixa concentração ($8,2 \mu\text{mol kg}^{-1}$). O ácido oxálico foi encontrado nas três amostras de solo, em concentrações que variaram de 799 a $3504 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Tabela 4). Esses valores estão de acordo com os encontrados por Gonzalez *et al.*,³⁸ em que concentrações médias de ácido oxálico nos solos não rizosférico, rizosférico e ectomicorrízosférico foram de $600 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $1111 \mu\text{mol kg}^{-1}$ e $1730 \mu\text{mol kg}^{-1}$,

respectivamente. O ácido oxálico é produzido em sistemas naturais por um grande número de plantas e microrganismos, incluindo fungos e bactérias.²⁷ Dentre os diversos ácidos orgânicos produzidos em quantidades significativas e encontrados na solução de solos florestais, os mais comumente identificados são o oxálico, o cítrico e o acético.¹ Segundo Tani & Higashi,³⁹ a presença dos ácidos cítrico e oxálico em solos é importante, pelo fato de participarem da complexação de metais e da liberação de prótons, com efeito inclusive na formação e diferenciação de horizontes.

Os AOBMM fazem parte do ciclo do carbono e são fontes de energia para os microrganismos.⁴⁰ Devido às propriedades ácida e quelante, esses ácidos são importantes no aumento da disponibilidade de formas insolúveis de nutrientes, como o fósforo,⁴¹ e, dessa forma, auxiliam na aquisição de nutrientes e no crescimento de plantas. Segundo Christ & David,⁴² condições de clima quente e úmido favorecem a síntese de ácidos orgânicos no solo e, portanto, exercem efeito direto sobre a atividade microbiana. Além disso, em solos ácidos e quimicamente pobres, a produção de exsudatos radiculares mais ricos em AOBMM de cadeia alifática pelas plantas é favorecida.⁴³ Tani & Higashi³⁹ identificaram, por meio da técnica HPLC, em perfis de solos no Japão, os ácidos fórmico, acético, propiônico, butírico, láctico, oxálico, fumárico, succínico, málico e cítrico, o que, embora se tratem de solos em condições de clima

temperado, está em acordo com os dados apresentados neste estudo em que os solos foram amostrados em área de mata nativa de clima tropical.

Os teores e tipos de ácidos orgânicos variaram entre os resíduos orgânicos, havendo resíduos, como a serragem, em que os teores e a diversidade de ácidos orgânicos foram reduzidos (Tabela 4). Por outro lado, os esterco de galinha e de codorna possuem elevados teores e grande diversidade de ácidos orgânicos. Os ácidos cítrico e oxálico, por exemplo, encontrados em ambos os resíduos, formam complexos mais estáveis com os metais do que outros AOBMM, tais como o fórmico e o láctico¹. Dentre os resíduos avaliados, acredita-se que os esterco de galinha e de codorna, quando adicionados em solo, possam introduzir, inicialmente, maiores quantidades de AOBMM e afetar fortemente a mobilidade e a disponibilidade de nutrientes para as plantas.

Embora o procedimento de secagem das amostras de resíduos orgânicos seja idêntico ao realizado para as amostras de solo, verifica-se que as concentrações dos AOBMM de cadeia curta, com menores valores de temperatura de ebulição, como o acético e o fórmico, foram maiores nos materiais orgânicos do que em solos. O ácido acético foi encontrado na maioria desses materiais (esterco de galinha, suíno, codorna, composto de dejetos, lodo de esgoto 1 e 2, casca de pinus e substrato); o ácido fórmico foi encontrado no esterco de suíno, compostos de dejetos e de lixo e nos lodos 1 e 2. A atividade

microbiana nesses materiais parece ser bastante elevada, de tal modo que, após a etapa de secagem, há síntese constante desses ácidos a partir da degradação de outros. Bolan *et al.*⁴⁴ identificaram, por meio da técnica HPLC, uma pequena variedade e baixos teores de ácidos orgânicos em solo e em serrapilheira, enquanto que em composto de aviário foi observada a presença dos ácidos acético, cítrico, fumárico, láctico, málico, oxálico, tartárico/fórmico, ressaltando a sobreposição de pico para os dois últimos ácidos. Os teores de ácidos orgânicos encontrados na amostra de composto de aviário variaram de 2980 a 72389 $\mu\text{mol kg}^{-1}$,⁴⁴ que são aproximadamente 1,9 a 21,8 vezes maiores que os obtidos em amostras de esterco de galinha e codorna no presente estudo. Vários fatores podem contribuir para as diferenças encontradas, como a espécie, idade e tipo de alimentação/ração que é fornecida às aves, grau de compostagem do material, bem como questões relacionadas ao preparo de amostras e o método analítico utilizado. Baziramakenga *et al.*⁴⁵ verificaram maiores concentrações dos ácidos acético e fórmico em esterco fresco, em relação aos esterco compostados e que maiores quantidades de AOBMM são extraídas quando se emprega uma solução saturada de Ca(OH)_2 em relação à água.

Além dos esterco de galinha e de codorna, outros resíduos orgânicos apresentaram grande diversidade de ácidos orgânicos, tais como o composto de dejetos de suínos, lodo de esgoto 1 e esterco de suíno. O ácido tartárico está

presente em maiores quantidades no composto de dejetos de suínos. No lodo de esgoto e esterco de suínos, há predomínio do ácido acético. Em amostras de lodo de esgoto e esterco de galinha e codorna, Melo *et al.*⁴⁶ também identificaram uma grande diversidade de ácidos orgânicos, dos quais os ácidos oxálico, cítrico, málico e fórmico também foram encontrados neste estudo. O ácido oxálico foi identificado em todas as amostras avaliadas (exceto fibra de coco, casca de café e carvão), em concentrações variando de 95-4860 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Em esterco compostado, Baziramakenga *et al.*⁴⁵ também verificaram predominância do ácido, em concentrações de 600 a 26600 $\mu\text{mol kg}^{-1}$.

As quantidades totais de AOBMM potencialmente extraíveis com o KH_2PO_4 são apresentadas na Figura 1. Dentre os solos avaliados, o LVdf apresentou maior quantidade de AOBMM (6955 $\mu\text{mol kg}^{-1}$). Em ordem decrescente, os teores totais de AOBMM foram: LVdf > NQ \geq LVAd, o que reflete a mesma ordem de teores totais de C presentes nesses solos (Tabela 1). No Japão, Tani & Higashi³⁹ encontraram teores totais de AOBMM variando de 176 a 412 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. No presente estudo, a faixa de concentração obtida foi de 2320 a 6955 $\mu\text{mol kg}^{-1}$. Essas diferenças são atribuídas às características dos solos nos dois estudos, além de profundidade de amostragem, metodologia de extração dos ácidos orgânicos, clima e vegetação, que, condicionam os teores de ácidos orgânicos em solos.³⁹ Os teores totais de AOBMM nas amostras de solos

utilizadas neste estudo são mencionados com ressalva, uma vez que Jones et al.¹⁸ verificaram recuperação incompleta de AOBMM extraídos com solução de KH_2PO_4 (500 mmol L^{-1}) a partir de horizontes subsuperficiais de solos minerais.

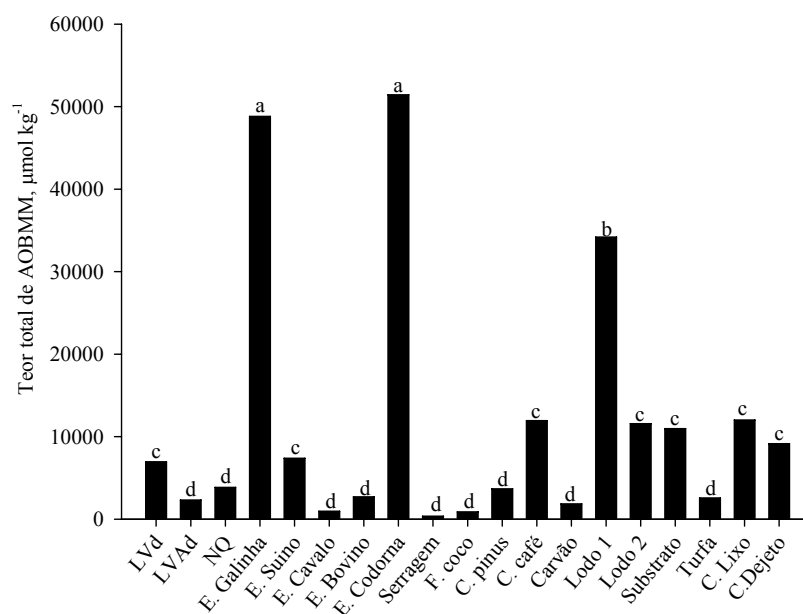


Figura 1. Teor total ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) de ácidos orgânicos de baixa massa molar (AOBMM) em amostras de solo e de resíduos orgânicos.

Somadas as quantidades de ácidos presentes nos resíduos, foi verificado maior teor de AOBMM nos esterco de codorna e galinha e no lodo 1; os esterco de cavalo e bovino, serragem, fibra de coco, casca de pinus, carvão e

turfa foram os materiais com menores teores totais de ácidos orgânicos (Figura 1). A presença dos maiores teores de AOBMM nos esterco de galinha e de codorna se deve, entre outros fatores, pelo fato de se tratarem de esterco frescos, não compostados e ricos em nutrientes, materiais lábeis e COEA (Tabela 2) e, portanto, de fácil decomposição pelos microrganismos. De modo geral, materiais orgânicos de fácil decomposição produzem maiores quantidades e diversidade de ácidos do que materiais mais resistentes.⁴⁷

Os coeficientes de correlação de Pearson entre o teor total de AOBMM extraível com KH_2PO_4 e o teor de COEA e de nitrogênio das amostras (solos e resíduos) estudadas são, respectivamente, 0,69 e 0,73. A análise estatística revelou que existe correlação forte e significativa ($P \leq 0,01$) entre as variáveis estudadas. Valores positivos dos coeficientes de correlação mostraram que o teor total de AOBMM aumenta com o acréscimo dos teores de COEA e de N. Tais resultados estão de acordo com os dados obtidos por van Hees *et al.*,⁵ que verificaram, para alguns perfis de solo, correlações positivas entre os teores totais de AOBMM com o COEA do solo. Xu *et al.*⁹ também verificaram que os teores totais de AOBMM se mostram dependentes do teor de N presente nos materiais vegetais incubados. Nesse mesmo estudo, a diversidade de AOBMM variou de um material vegetal para outro, sendo observados, em maiores

concentrações, os ácidos oxálico, tartárico, acotínico, málico, cítrico, e, em concentrações muito baixas, os ácidos acético, lático, ascórbico e fórmico.

CONCLUSÕES

Em solos, foram encontrados os ácidos acético, cítrico, fórmico, malônico, oxálico, quínico e chiquímico e, em resíduos, além dos ácidos mencionados, foram identificados os ácidos D-málico, fumárico, maléico, succínico e tartárico.

O LVdf com textura argilosa e maior teor de COEA apresentou alta diversidade e maior quantidade de AOBMM que os demais solos.

As quantidades de AOBMM, potencialmente extraíveis, variam de 339 (serragem) a 51437 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (esterco de codorna) e, nos solos, de 2320 (LVAd) a 6955 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ (LVdf).

A concentração total de AOBMM é maior nos esterco que possuem elevado teor de COEA, como os de codorna e de galinha, do que nos solos e demais resíduos.

AGRADECIMENTOS

À FAPEMIG (processo CAG - PPM-00424-09), pelo custeio das ações de pesquisa deste estudo. À CAPES, pelo fornecimento de bolsa PNPd à primeira

autora e ao CNPq, pela concessão de bolsa de produtividade em pesquisa aos autores do estudo. Às alunas de iniciação científica, Laís Botelho de Lima e Andrêssa de P. Naves, pela ajuda na condução do estudo.

REFERÊNCIAS

1. Fox, T. R.; Comerford, N. B.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1990**, *54*, 1144.
2. Bohnen, H.; Silva, L. S.; Macedo, V. R. M.; Marcolin, E.; *R. Bras. Ci. Solo.* **2005**, *29*, 480.
3. van Hees, P. A. W.; Jones, D. L.; Nyberg, L.; Holmstrom, S. J. M.; Godbold, D. L.; Lundstrom, U. S.; *Soil Biol. Biochem.* **2005**, *37*, 531.
4. van Hees, P. A. W.; Anderson, A. M.; Lundstrom, U. S.; *Chemosphere.* **1996**, *33*, 1966.
5. van Hees, P. A. W.; Lundstrom, U. S.; Giesler, R.; *Geoderma.* **2000**, *94*, 200.
6. Strobel, B.W.; *Geoderma.* **2001**, *99*, 198.

7. EMBRAPA. *Sistema brasileiro de classificação de solos*, 2nd ed., Rio de Janeiro: Brasil, 2006.
8. Singh, C. P.; Amberger, A.; *Bioresour. Technol.* **1998**, 63, 16.
9. Xu, J. M.; Tang, C.; Chen, Z. L.; *Soil Biol. Biochem.* **2006**, 38, 552.
10. Pavinato, P. S.; Rosolem, C. A.; *Rev. Bras.Ciênc. Solo.* **2008**, 32, 920.
11. Fu, M. H.; *Ph.D. Dissertation*, Iowa State University, United States, 1989.
12. McBride, R. G.; Mikkelsen, R. L.; Barker, K. R.; *Appl. Soil Ecol.* **2000**, 15, 151.
13. Miyazawa, M.; Pavan, M. A.; Calegari, A.; *Rev. Bras.Ciênc. Solo.* **1993**, 17, 416.
14. Jones, D. L., Darrah, P. R.; *Plant Soil.* **1994**, 166, 257.
15. Jones, D. L., Prabowo, A. M., Kochian, L.V.; *Plant Soil.* **1996**, 182, 247.

16. van Hees, P. A. W.; Jones, D. L.; Godbold, D. L.; *Soil Biol. Biochem.* **2002**, *34*, 1272.

17. Fox, T. R. Em *Carbon Forms and Functions in Forest Soils*; McFee, W. W.; Kelly, J. M., eds.; SSSA: Madison, 1995.

18. Jones, D. L., Dennis, P. G., Owen, A. G., van Hees, P. A. W.; *Plant Soil.* **2003**, *248*, 41.

19. Boudot, J. P.; *Geoderma.* **1992**, *52*, 39.

20. Jones, D. L.; Edwards, A. C.; *Soil Biol. Biochem.* **1998**, *30*, 1902.

21. Higashikawa, F. S. ; Silva, C. A. ; Bettiol, W.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **2010**, *34*, 1752.

22. Tedesco, M. J.; Gianello, C.; Bissani, C. A.; Bohnen, H.; Volkweis, S. J.; *Análise de solo, plantas e outros materiais*, 2th ed., Porto Alegre: UFRGS, 1995.

23. Scaglia, B.; Adani, F.; *J. Environ. Sci.* **2009**, *21*, 646.

24. Silva da, F. C.; Abreu, M. F.; Pérez, D. V.; Eira, P. A.; Abreu, C. A.; van Raij, B.; Gianello, C.; Coelho, A. M.; Quaggio, J. A.; Tedesco, M. J.; Silva, C. A.; Cantarella, H.; Barreto, W. O. Em *Análises Químicas para avaliação da fertilidade do solo*; Silva da, F. C., ed.; Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes: Brasília, 1999, cap. 3.
25. Snyder, L. R.; Kirkland, J. J.; Glajch, J. L.; *Practical HPLC method development*, 2th ed., Wiley: New York, 1997.
26. Ferreira, D. F. *SISVAR- Versão 4.6*; Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2003.
27. Hodgkinson, A. Em *Oxalic acid metabolism in higher plants*; Hodgkinson, A., eds.; Academic Press: London, 1977.
28. Allison, M. J.; Cook, H. M.; *Science*. **1981**, 212, 676.
29. Schwartz, S. M., Varner, J. E., Martin, W. P.; *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **1954**, 18, 177.

30. Hollis, J. P.; Rodriguez-Kabana, R.; *Phytopathology*. **1966**, *56*, 1019.
31. Lynch, J. M. Em *Advances in Soil Organic Matter Research: The Impact on Agriculture and the Environment*; Wilson, W. S., ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1991.
32. Stevenson, F. I. Em *Organic Acids in Soil*; McLaren, A. D.; Peterson, G. H., eds.; Soil Biochemistry: New York, 1967.
33. Lynch, J. M. *Soil Biol. Biochem.* **1978**, *10*, 135.
34. Camargo, F. A. de O.; Santos, G. de A.; Rossiello, R. O. P.; *Pesq. Agropec. Bras.* **1993**, *28*, 1018.
35. Baziramakenga, R., Simard, R. R., Leroux, G. D.; *Soil Biol. Biochem.* **1995**, *27*, 356.
36. Strobel, B. W., Bernhoft, I., Borggaard, O. K.; *Plant Soil*. **1999**, *212*, 121.
37. Jones, D. L.; *Plant Soil*. **1998**, *205*, 44.

38. Gonzalez, J. A. Z.; Costa, M. D.; Silva, I. R.; Neves, J. C. L.; Barros, N. F.; Borges, A. C.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo*. **2009**, *33*, 554.
39. Tani, M.; Higashi, T.; *Eur. J. Soil Sci.* **1999**, *50*, 226.
40. Martinez, C. E.; Kleinschmidt, A. W.; Tabatabai, M. A.; *Biol Fertil Soils*. **1998**, *26*, 163.
41. Kpombrekou-A, K.; Tabatabai, M. A.; *Soil Sci.* **1994**, *158*, 453.
42. Christ, M. J.; David, M. B.; *Soil Biol. Biochem.* **1996**, *28*, 1199.
43. Marschner, H.; *Mineral Nutrition of Higher Plants*. 2th ed., Academic Press: London, 1995.
44. Bolan, N. S.; Naidu, R.; Mahimairaja, S.; Baskaran, S.; *Biol Fertil Soils*. **1994**, *18*, 319.
45. Baziramakenga, R.; Simard, R. R.; Leroux, G. D.; *J. Environ. Qual.* **1998**, *27*, 561.

46. Melo, L. C. A.; Silva, C. A.; Dias, B. O.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo.* **2008**, 32, 110.

47. Harper, S. H. T., Lynch, J. M.; *J. Sci. Food Agriculture.* **1981**, 32, 1062

**ARTIGO 2 CARBONO SOLÚVEL EM SOLO SOB EFEITO DE
DOSES DE RESÍDUOS ORGÂNICOS⁽¹⁾**

Normas da Revista Brasileira de Ciência do Solo (versão preliminar)

Gabriela Lúcia Pinheiro ⁽¹⁾, Carlos Alberto Silva ⁽²⁾ & José Maria de Lima⁽²⁾

⁽¹⁾ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 37, CEP 37200-000 Lavras (MG). E-mail: gabiquimica8@yahoo.com.br

⁽²⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras - UFLA. E-mails: csilva@dcs.ufla.br; jmlima@dcs.ufla.br.

CARBONO SOLÚVEL EM SOLO SOB EFEITO DE DOSES DE RESÍDUOS ORGÂNICOS

RESUMO

A adição de resíduos orgânicos pode aumentar o carbono orgânico solúvel (COS), alterar o pH e a condutividade elétrica (CE) do solo, mas a magnitude dessas variações depende do resíduo e de sua dose aplicada. Objetivou-se avaliar o efeito de doses de C pela adição de resíduos orgânicos (C-resíduo orgânico) sobre o pH, a CE, o C total (CTEA), C orgânico (COEA) e C inorgânico (CIEA) extraíveis com água em solo tratado com esterco (galinha, suíno e codorna), serragem, casca de café e lodo de esgoto. Os teores de C total (CT), C orgânico (CO) e C inorgânico (CI) extraíveis com solução de KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ também foram quantificados em solo sob efeito de doses crescentes de esterco de galinha e de codorna. O solo utilizado foi o Latossolo Vermelho distroférico (LVdf) e as doses de C-resíduo orgânico constituíram-se de 0, 2000, 5000, 10000 e 20000 mg kg^{-1} . A adição de resíduos orgânicos ao solo promoveu aumento do pH, exceto no caso do lodo de esgoto, que acidificou o solo. Os esterco de galinha e de codorna apresentaram potencial de correção da acidez do solo, que é dependente da dose de esterco aplicada; independentemente da dose utilizada, a serragem pouco altera o pH do solo. A CE do solo tratado com esterco de suíno, casca de café e serragem, em todas as doses avaliadas, manteve-se abaixo de $2,0 \text{ dS m}^{-1}$, valor típico de solos não salinizados, contudo a aplicação de

esterco de galinha e de codorna e lodo de esgoto propiciaram em solos CE que excedeu 2 dS m^{-1} . Os maiores teores de CTEA, COEA e CIEA foram obtidos nos tratamentos com esterco de galinha, de codorna e com casca de café. As quantidades de COS extraídas com KH_2PO_4 foram maiores que as extraídas com água, evidenciando a capacidade de o solo adsorver C na fração mineral.

Palavras-chave: Carbono orgânico solúvel. Esterco. Condutividade eletrolítica. Acidez do solo. Resíduos vegetais. Adsorção de carbono.

CARBON SOLUBLE IN SOILS UNDER THE EFFECT OF DOSES OF ORGANIC FERTILIZERS

ABSTRACT

The addition of organic residues can increase the soluble organic carbon (SOC) contents, change the pH and electrolytic conductivity (EC) of the soil, but the magnitude of these variations depends on the residue and its applied dose. This study was conducted to evaluate the effect of doses of organic residues-C on pH, EC, total carbon (TCEA), organic carbon (OCEA) and inorganic carbon (ICEA) extractable with water, in soil treated with manures (chicken, pig and quail), sawdust, coffee husk and sewage sludge. The total carbon levels (TC-KH₂PO₄), organic carbon (OC-KH₂PO₄) and inorganic carbon (IC-KH₂PO₄) extractable with KH₂PO₄ 0.1 mol L⁻¹ were also quantified in the soil under the effect of increasing chicken and quail manure doses. The soil used was the Oxisol and the organic residue-C doses applied consisted of 0, 2,000, 5,000, 10,000 and 20,000 mg kg⁻¹. The organic residues addition promoted increase in soil pH, except in the case of sewage sludge, which acidified the soil. The chicken and quail manures were considered the residues with the greatest potential of soil acidity correction; regardless of the dose used, the sawdust slightly changes the pH of the soil. The EC of the soil treated with pig manure, coffee husk and sawdust, at all doses evaluated, remained below the critical value of 2.0 dS m⁻¹, used to distinguish non-saline of saline soils. The highest levels of TCEA, OCEA and ICEA were

verified in the treatments with chicken and quail manures, and coffee husk. The amounts of SOC extracted with KH_2PO_4 were larger than those extracted with water, evidencing the ability of the soil to adsorb C in the mineral fraction.

Keywords: Soluble Organic Carbon. Manures. Electrolytic conductivity. Soil Acidity. Crop residues. Carbon adsorption.

INTRODUÇÃO

Vários são os resíduos orgânicos que possuem potencial de uso na agricultura, tais como, esterco, resíduos industriais de processamento de alimentos, lodo de esgotos, vinhaça, efluentes, casca de café, entre outros. Esses resíduos possuem pH, CE, teores de C e de nutrientes muito variáveis, de modo que alguns atuam como fontes de N, outros, como fontes de K, uns são mais ricos em P, outros atuam, conforme a dose aplicada, como condicionadores de solo, aumentando a CTC, melhorando a estrutura e, com isso, a capacidade de o solo reter água (Montemurro et al., 2004; Montemurro & Maiorana, 2008; Melo et al., 2008; Higashikawa et al., 2010). Além das melhorias das propriedades dos solos, tem sido observado aumento do pH do solo pela aplicação de material orgânico (Franchini et al., 1999a; Zheljzkov & Warman, 2004; Mkhabela & Warman, 2005; Zhang et al., 2006) e da CE, pela adição de composto de lixo (Abreu Junior et al., 2000; Oliveira, 2000), lodo de curtume (Aquino Neto & Camargo, 2000) e lodo de esgoto (Fia et al., 2005; Teixeira et al., 2005). Os esterco de galinha e de codorna, conforme a dose e a frequência em que forem adicionados ao solo, podem contribuir para salinização deste, em razão de seus elevados valores de CE (Melo et al., 2008). A aplicação de resíduos ao solo, portanto, deve ser realizada de modo judicioso, pois, em alguns casos, pode representar potencial poluente para o ambiente, pelas alterações no pH, aumento da CE e da salinidade, etc., o que pode comprometer a qualidade do solo e da

água (Wright et al., 2005), principalmente quando o uso desses materiais é feito em altas e continuadas doses.

O uso agrícola de resíduos orgânicos pode, também, aumentar as concentrações de COS e influenciar a mobilidade de nutrientes e metais em solos (Chantigny et al., 2002; Wright et al., 2005). Tendo em vista que o aumento do COS está associado ao incremento no teor de carbono orgânico total (Ciotta et al., 2004), espera-se que sistemas que recebam maiores quantidades de material orgânico no solo, também, possuam maiores teores de COS (Inácio, 2009). A concentração de COS também é influenciada pela composição química dos resíduos orgânicos adicionados no solo (Cerný et al., 2003; Xu et al., 2006); materiais orgânicos com baixo grau de decomposição (Asmar et al., 1994) e, ou, com elevados teores de compostos orgânicos hidrossolúveis promovem aumentos imediatos nos teores de COS (Chantigny et al., 2002).

O COS, embora represente uma pequena fração do carbono orgânico total (Metting, 1993), é a fração mais móvel e reativa do carbono orgânico (Marschner & Kalbitz, 2003), e está envolvido em diversos processos que ocorrem nos solos (Chantigny, 2003). Os produtos intermediários de degradação de resíduos orgânicos, tais como, proteínas, carboidratos, hidrocarbonetos e seus derivados, além de frações de substâncias húmicas de baixa massa molar e outros inúmeros compostos orgânicos mais simples, constituem o COS (Gonet & Debska, 2006). Muitas vezes, o COS é definido como o material solúvel que passa em membrana de poro de 0,45 μm (Solinger et al., 2001), entretanto, outras

definições operacionais têm sido propostas em função do procedimento de extração. No presente estudo, o termo carbono orgânico extraível com água (COEA) refere-se a uma fração do COS, uma vez que esse inclui a totalidade das formas de carbono orgânico que são solúveis em água, independentemente se são ou não extraídas.

Diversos procedimentos utilizados para extração do COS são descritos na literatura, os quais diferem quanto ao extrator empregado (Madhun et al., 1986; Kennedy et al., 1996), tempo de extração (Madhun et al., 1986; Zsolnay & Steindl, 1991;) e razão solo:solução extratora (Negrin et al., 1996; Gigliotti et al., 1997). Gonet & Debska (2006) verificaram que as quantidades de COS extraídas nos solos depende das propriedades dos extratores e que o tampão borato extrai maiores quantidades em relação ao CaCl_2 $0,004 \text{ mol L}^{-1}$. Bolan et al., (1994) e Baziramaknga et al., (1995) verificaram que soluções extratoras como HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram consideradas como mais eficientes na extração de compostos orgânicos em relação à água.

Tendo em vista a elevada adsorção de compostos orgânicos pela fração mineral dos solos, como o utilizado nesse estudo, e que o fosfato tem preferência pelos sítios de fixação ocupados por radicais orgânicos (Shen et al., 1996), acredita-se que a utilização de água como extrator possa subestimar os teores de COS em solos e que o KH_2PO_4 seja mais eficiente no processo de extração. Além disso, espera-se que o pH, a CE e os teores de carbono extraídos com água e com KH_2PO_4 , de maneira geral, sejam maiores em solos incubados com as maiores doses de

resíduos orgânicos ricos em nutrientes e com baixo grau de decomposição. Assim, objetivou-se: 1) avaliar o pH, a CE, o CTEA, o COEA e o CIEA em amostra de solo tratada com concentrações crescentes de C-resíduos orgânicos; 2) quantificar o carbono extraível com água e com KH_2PO_4 em amostra de solo incubada com doses de esterco de galinha e de codorna.

MATERIAL E MÉTODOS

O material de solo (0-5 cm) utilizado no estudo foi a amostra de um Latossolo Vermelho distroférico (LVdf, 66% de argila). Após a coleta, a amostra de solo foi seca ao ar (TFSA), macerada, peneirada (abertura de malha de 2 mm) e armazenada em local seco. Antes do início da incubação com os resíduos orgânicos, foi adicionado ao solo 200 mg kg^{-1} P e uma mistura (4:1) de CaCO_3 e MgCO_3 , visando elevar a saturação por bases a 60%. Durante 15 dias, o solo foi mantido sob condições de umidade próximo à capacidade de campo e de temperatura ambiente (20 °C). Após essa etapa, o material de solo foi seco em estufa com circulação forçada de ar e temperatura de 70 °C e realizada a análise de fertilidade. Os principais atributos da amostra de solo, após a aplicação de fósforo e correção da acidez, são apresentados no Quadro 1.

Quadro1. Atributos químicos de amostra de Latossolo Vermelho distroférico utilizada no estudo de incubação.

Atributo	Valor
pH em água (1:2,5)	6,3
P (Mehlich-1) (mg dm ⁻³)	18,6
K ⁺ (mg dm ⁻³)	299
Ca ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	5,7
Mg ²⁺ (cmol _c dm ⁻³)	1,6
T (cmol _c dm ⁻³)	13,1
V (%)	61,5
C (%)	4,1

T, capacidade de troca de cátions a pH 7,0; V, porcentagem de saturação por bases.

Os resíduos orgânicos utilizados neste estudo foram os esterco de galinha, suíno e codorna, além da serragem, casca de café e lodo de esgoto. No Quadro 2 são apresentadas as principais características químicas e físico-químicas dos materiais orgânicos utilizados no estudo. Os teores de macro e micronutrientes de alguns resíduos são apresentados em Higashikawa et al. (2010).

Quadro 2. Principais características químicas e físico-químicas dos materiais orgânicos utilizados no estudo.

Resíduo orgânico	C %	COEA mg kg ⁻¹	N %	C/N	pH em água	CE dS m ⁻¹
Esterco de galinha	22,7	31810	4,8	4,7	7,1	6,6
Esterco de codorna	25,5	32110	2,4	10,6	7,1	7,4
Esterco de suíno	26,3	13050	2,0	13,1	7,7	2,8
Serragem	44,6	3580	0,3	131	4,4	1,5
Casca de café	42,0	NI	3,0	14,0	4,7	6,3
Lodo 1	19,8	3228	2,2	9,0	3,4	3,3

COEA, carbono orgânico extraível com água; C/N, relação C/N; CE, condutividade eletrolítica. Dados extraídos de Pinheiro et al. (2012).

Em tubos com capacidade de 60 mL e próprios para centrifugação, foram acondicionados 20 g de amostra de solo, que foram misturadas a quantidades variáveis dos resíduos orgânicos, a fim de se adicionar ao solo 0, 2000, 5000, 10000 e 20000 mg kg⁻¹ de C. Sob determinadas condições de manejo, como no caso do cultivo de hortaliças, o solo pode receber repetidas aplicações de resíduos ao decorrer do ano, sendo esse um dos fatores determinantes na definição das concentrações de C-resíduo orgânico utilizadas nesse estudo. O delineamento experimental utilizado foi o inteiramente casualizado (DIC), arranjado em um esquema fatorial (6 x 5) x 3, sendo seis resíduos combinados com cinco doses de C-resíduo orgânico, com três repetições para cada tratamento, totalizando 90 unidades experimentais.

O período de incubação foi de 30 dias e, durante esse período, a umidade foi ajustada visando atingir, em solo, teor de água próximo de

70% da capacidade de campo. O volume inicial de água necessário para umedecimento da amostra de solo incubada com diferentes doses de C-resíduo orgânico foi de aproximadamente 8 mL. A cada 5 dias, pesava-se os frascos contendo a combinação de solo com doses de C-resíduo orgânicos e, quando necessário, adicionava-se água deionizada para que o peso ideal estabelecido no início do experimento fosse mantido.

Após o período de incubação, foram extraídas formas de COS, de acordo com a metodologia proposta por Scaglia & Adani (2009), com modificações. Foram adicionados aproximadamente 7,5 mL de água deionizada em cada frasco contendo a combinação de solo e doses de C-resíduo orgânico, que foram homogeneizados sob agitação manual e, depois, mecânica (125 rpm por 40 min); em sequência, as amostras foram centrifugadas a 9000 rpm, durante 15 minutos e realizada a leitura de pH e de CE. Após essas etapas, as amostras foram novamente centrifugadas a 9000 rpm, durante 15 minutos e filtradas em membrana com diâmetro de poro de 0,45 μm . Os teores de CTEA, de COEA e CIEA extraídos com água foram determinados em analisador automático do tipo TOC, marca Elementar, modelo Vario Cube, em módulo líquido.

Para a extração do C orgânico com KH_2PO_4 , utilizaram-se os tratamentos com esterco de codorna e galinha. Assim, após a extração com água, realizou-se a extração com KH_2PO_4 0,1 mol L^{-1} adicionando-se aproximadamente 5 mL de solução extratora no frasco contendo a combinação de solo e doses de C-resíduo orgânico. Após essa etapa, as amostras foram agitadas (125 rpm por 40 min), centrifugadas (9000 rpm,

durante 15 minutos) e filtradas em membrana com diâmetro de poro de 0,45 μm . Foram quantificados os teores de CT-KH₂PO₄, de CO-KH₂PO₄, e de CI-KH₂PO₄ em analisador automático do tipo TOC, o qual foi mencionado anteriormente.

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e de regressão, com o nível de significância de 5 % de probabilidade, sendo empregado, nessa etapa, o programa estatístico SISVAR (Ferreira, 2003). Também foram feitas análises de correlação linear entre os teores de CTEA do solo, a razão C/N e o teor de N dos resíduos, bem como entre os valores de pH do solo, sendo a escolha do modelo matemático baseada na significância e módulo dos coeficientes de correlação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

pH e Condutividade eletrolítica

A adição de concentrações crescentes de C-resíduo aumentou o pH das amostras de solo tratadas com os resíduos orgânicos, com exceção da utilização do lodo de esgoto, que acidifica o solo. (Figura 1A). A adição de 20000 mg kg⁻¹ de C-lodo de esgoto diminuiu em uma unidade o pH do solo, em relação ao tratamento sem aplicação do lodo (0 mg kg⁻¹ de C-resíduo). A acidificação do solo se explica por tratar-se de lodo não calado, cujo valor de pH é baixo (3,4). Efeitos semelhantes foram

constatados por outros pesquisadores (Epstein et al., 1976; Nascimento et al., 2004; Singh & Agrawal, 2010), embora Oliveira et al. (2002) tenham verificado que aplicações de lodo de esgoto em doses equivalentes a 33, 66 e 99 t ha⁻¹ (base seca) promoveram aumentos imediatos no pH do solo, em razão da alcalinidade do material utilizado.

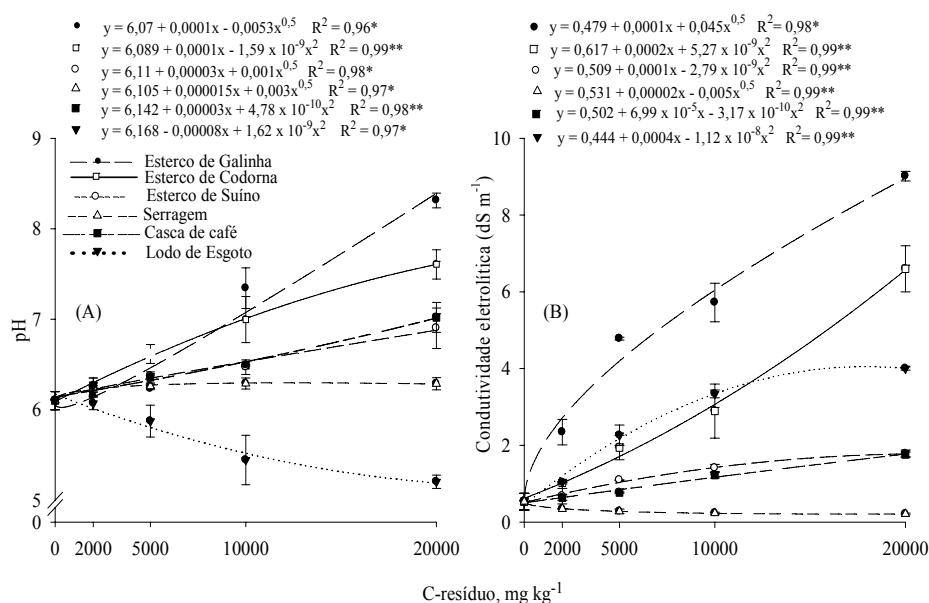


Figura 1. pH e condutividade eletrolítica do solo em resposta ao aumento de concentrações de C-resíduos orgânicos.

Dentre os resíduos utilizados, os esterco de galinha e de codorna foram os que proporcionaram os maiores acréscimos nos valores de pH do solo (Figura 1A). Na maior dose dos esterco de galinha e de codorna adicionada, as amostras de solo apresentaram valores de pH em água de,

respectivamente, 7,3 e 7,4, ou seja, acima da faixa ideal de pH (5,5 a 6,5) recomendada para a maioria das culturas (Duarte, 2010). Cabe, todavia, a ressalva de que, segundo Ernani & Gianello (1983), a elevação do pH acontece imediatamente após a adição do resíduo e que, com o tempo, tende a voltar ao seu valor inicial.

A quantidade de esterco de galinha adicionada visando atingir doses de C-resíduo equivalentes as de esterco de codorna foi maior, pois o esterco de galinha possui menor teor de C (Quadro 2). Assim, a adição de 11350 mg kg^{-1} de C-resíduo equivale a 100 t ha^{-1} de esterco de galinha e a 89 t ha^{-1} de esterco de codorna, se se considerar a camada de solo de 0-20 cm. A adição dessas quantidades de resíduos ao solo eleva o pH do solo de 6,0 para, respectivamente, 6,6 e 7,0. Isso evidencia que o poder de calagem do esterco de codorna é maior que o do esterco de galinha, já que a adição de quantidades inferiores deste resíduo resulta em maior valor de pH do solo. Tanto o esterco de galinha quanto o de codorna possuem valores semelhantes de pH (Quadro 2), de modo que cabe a ressalva que, além da dose aplicada, outros constituintes desses estercos, que não a concentração de hidrogênio, podem regular os acréscimos de pH em solo notados neste estudo.

De fato, as alterações do pH do solo, pela adição de resíduos orgânicos, pode estar relacionada, entre outros fatores, com os teores de cátions presentes nos materiais e, conseqüentemente, com ânions orgânicos solúveis (Marschner & Noble, 2000; Miyazawa et al., 2000). Entretanto, não foi verificada correlação significativa (dados não

apresentados) entre a soma dos cátions (Ca + Mg + K) dos resíduos e os valores de pH do solo tratados com doses desses materiais.

A aplicação de concentrações crescentes de C-resíduo aumentou a CE da amostra de solo tratada com esterco de galinha e de codorna (Figura 1B). Diferentemente dos demais resíduos, a serragem não proporcionou incrementos na CE. Com base no modelo raiz quadrada de regressão ajustado ($y = 0,531 + 0,00002x - 0,005x^{0,5}$ $R^2 = 0,99^{**}$), foi obtido uma CE de $0,2 \text{ dS cm}^{-1}$ com a aplicação de 16997 mg kg^{-1} de C-resíduo de serragem. No tratamento sem a adição deste material (0 mg kg^{-1}) a CE obtida foi de $0,5 \text{ dS cm}^{-1}$. A aplicação de lodo de esgoto até a dose de 9000 mg kg^{-1} C aumentou a CE da amostra de solo. A partir dessa concentração, incrementos na condutividade não foram proporcionais à quantidade de resíduo adicionada. O uso agrícola do lodo de esgoto pode aumentar a CE dos solos (Logan et al., 1997) e, dependendo das condições de clima, tipo de solo, taxa e frequência de aplicações, pode provocar efeitos sazonais de salinização, prejudicando, assim, o crescimento e o desenvolvimento das plantas (Bevacqua & Mellano, 1994).

Aumento em CE do tipo quadrático foi obtido com a aplicação de doses de casca de café e esterco de suíno. A CE máxima alcançada com a aplicação do esterco de suíno foi de $1,4 \text{ dS m}^{-1}$, na concentração de 17921 mg kg^{-1} de C-resíduo. Valor semelhante de CE foi atingido adicionando-se apenas 400 mg kg^{-1} de C-esterco de galinha. Este resultado decorre da adição de maiores quantidades de esterco de galinha, já que este possui

menor teor de C, além do maior valor de CE deste resíduo em relação ao esterco de suíno (Quadro 2).

Embora a CE do solo tratado com esterco de suíno, casca de café e serragem, em todas as doses avaliadas, tenha se mantido abaixo de 2,0 dS m⁻¹ (condição para que o solo seja classificado como não salino), cabe a ressalva que, na determinação desse atributo, a relação solo:água foi de 1:0,8, ou seja, em condição mais diluída que o valor de referência em extrato de saturação citado por Jones Junior (1983). Valores acima de 2,0 dS m⁻¹ foram obtidos adicionando-se esterco de galinha, lodo de esgoto e esterco de codorna, a partir das respectivas doses de C-resíduo orgânico de 1143, 4500 e 6000 mg kg⁻¹. Em condições de campo, entretanto, acredita-se que os valores de CE possam ser menores que os encontrados na condição avaliada nesse estudo, já que a absorção de íons pelas plantas, por exemplo, contribui para diminuir a CE do solo (Caovilla et al., 2005); além disso, em sistemas abertos de cultivo, a lixiviação de íons minimiza possíveis efeitos associados à salinização.

Carbono extraível com água e fosfato

Com exceção do lodo de esgoto, aumentos nos teores de C extraíveis com água foram observados em razão da adição de concentrações crescentes de C-resíduos orgânicos (Figura 2A, B, C). O COEA constituiu-se a maior fração do carbono total (aproximadamente 94%), portanto, mais ênfase será dada à discussão desses dados,

entretanto, em estudos que envolvem a dinâmica de C no solo e em que são avaliados de forma mais completa seu comportamento no sistema, é importante o conhecimento dos teores de carbono inorgânico (Wang & Alva, 1999). Os resíduos que proporcionaram os maiores teores de CTEA, COEA e CIEA foram os esterco de galinha e de codorna e a casca de café; na maior dose desses resíduos adicionadas, foram obtidos, respectivamente, concentrações de 3700, 2468 e 1749 mg kg⁻¹ de COEA no solo. As condições de pH mais elevado observadas principalmente na amostra de solo tratada com esterco de galinha e de codorna (Figura 1A), entre outros fatores, podem explicar os maiores teores de COEA obtidos, tendo em vista que a correção da acidez favorece a mineralização de resíduos em solo. Embora a relação C/N seja um índice utilizado para prever a taxa de decomposição de materiais orgânicos (quanto maior a relação C/N do substrato, menor a taxa de decomposição) (Melillo et al., 1982), de acordo com Taylor et al. (1991), o teor de lignina, a concentração de nutrientes (principalmente o N) e fenóis, bem como o teor de COS dos resíduos são considerados condicionantes primários da velocidade da decomposição. No presente estudo, verificou-se correlação positiva e significativa, ao nível de 1% de probabilidade, entre o pH do solo e os teores de CTEA do solo e entre os teores de N do resíduo e os teores de CTEA do solo, mas não foi observada correlação entre a razão C/N dos resíduos com o teor de CTEA do solo (Quadro 3).

Quadro 3. Matriz de correlação linear para CTEA (carbono total extraível com água), pH do solo, teor de N e razão C/N dos resíduos.

Variáveis	CTEA do solo
pH do solo	0,86*
N	0,81*
C/N resíduos	0,38
CTEA	0,92*

CTEA, carbono total extraível com água.*Significativo ao nível de 1% de probabilidade.

Os maiores teores de COEA obtidos nos tratamentos com a casca de café, não refletem a razão C/N desse resíduo. O lodo de esgoto, por exemplo, possui menor razão C/N e não proporcionou maior teor de COEA no solo. A casca de café, ao ser adicionada ao solo, aumentou o pH (Figura 1A), e isso pode ter elevado a taxa de mineralização da matéria orgânica, inibindo, assim, o efeito da composição química do resíduo sobre o processo de mineralização (Khalil et al., 2005). Além da razão C/N, as formas de C solúveis no resíduo também são atributos preditores das suas taxas de decomposição (Trinsoutrot et al., 2000). Aumentos significativos no COS do solo após a adição de esterco e compostos foram verificados por Chantigny et al., (2002), sendo a alteração atribuída à presença de moléculas solúveis nos resíduos.

Uma questão importante relativa à utilização agrícola dos esterco de galinha e codorna é o fato de esses materiais apresentarem teores relativamente maiores de N e, portanto, baixa relação C/N que os outros resíduos, o que indica que esses resíduos poderiam constituir-se em fonte imediata de N para as plantas. A aplicação de resíduos no solo, com

elevados teores de N e baixa estabilidade química, deve ser feita com cuidado, observando-se as doses aplicadas, o tipo de solo e a forma de aplicação, para evitar a lixiviação de amônio e nitrato.

Verificou-se correlação positiva e significativa entre o teor de CTEA do resíduo e o teor de CTEA do solo (Quadro 3). O carbono orgânico dos resíduos é constituído por duas frações de diferentes graus de biodegradabilidade e sua decomposição biológica depende da taxa de degradação de uma ampla variedade de compostos de C presentes na amostra (carboidratos, aminoácidos, ácidos graxos, lignina, etc), bem como do seu conteúdo de nutriente (Bernal et al., 1998). Os esterco de galinha e de codorna, por possuírem maiores teores de CTEA (Quadro 2), são rapidamente mineralizados pelos microrganismos e, portanto, liberam quantidades maiores de COS no solo.

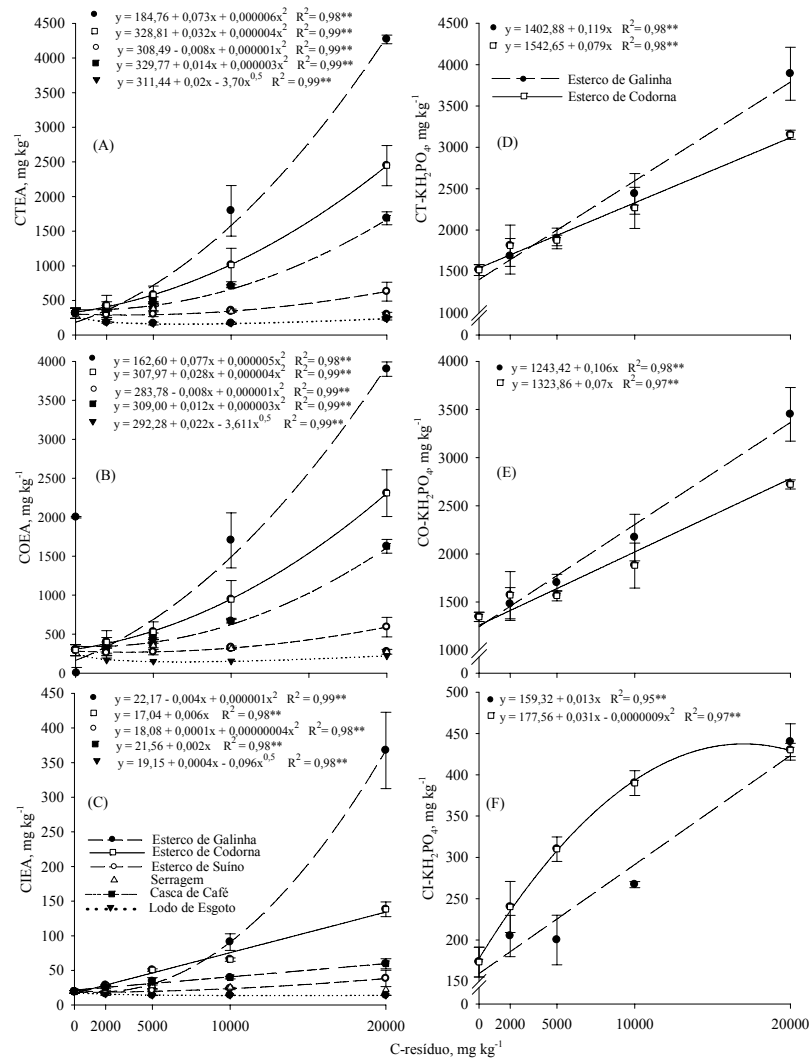


Figura 2. Teores de carbono total (CTEA), carbono orgânico (COEA) e carbono inorgânico extraídos com água (CIEA) e de carbono total (CT-KH₂PO₄), carbono orgânico (CO-KH₂PO₄) e carbono inorgânico (CI-KH₂PO₄) extraídos com KH₂PO₄ em resposta ao aumento de concentrações de C-resíduo.

Com base na equação de regressão ($y = 311,4 + 0,02x - 3,70x^{0,5}$), foram observados decréscimos nos teores de CTEA até a concentração de 8550 mg kg⁻¹ de C (lodo de esgoto) e, a partir desta concentração, aumentos nos teores foram observados, porém não superiores à dose de 311 mg kg⁻¹ (valor referente ao tratamento sem aplicação de C-resíduo) (Figura 2A). O pH do solo tratado com lodo de esgoto diminuiu em função das doses de C-resíduo (Figura 1A), e isso pode explicar os decréscimos em carbono obtidos (Figura 2A, B, C). Segundo Michalzik & Matzner (1999), a liberação de carbono orgânico dissolvido de materiais orgânicos aumenta com a temperatura, com o aumento do pH e decresce com o aumento da relação C/N do resíduo.

Em relação à serragem, não foi obtido um modelo que explicasse o comportamento inicial de acréscimo seguido de decréscimos (a partir de 2000 mg kg⁻¹), para as concentrações de C avaliadas neste estudo. Aumentos significativos nos teores de CTEA, COEA e CIEA de aproximadamente 23,6%, 21,7% e 52,6%, respectivamente, foram obtidos para a concentração de 2000 mg kg⁻¹ de C-resíduo, em comparação à menor concentração (0 mg kg⁻¹ C-resíduo). A relação C/N da serragem é elevada (Quadro 2) e isso dificulta a liberação de carbono nas formas mais lábeis que contribuem para aumentar os teores de COS. Acredita-se que, mesmo após 30 dias de incubação, não se verifiquem aumentos nos teores de CTEA com a aplicação de doses crescentes de resíduos, uma vez que Silva et al. (informação pessoal) verificaram que, para resíduos orgânicos mais lábeis, em 7 dias de incubação, são produzidos cerca de

70% de COS, e que um tempo de incubação superior a 330 dias não foram alterados os teores de COS em lixiviados de amostras de solos incubadas com resíduos orgânicos resistente à decomposição, incluindo a serragem.

A aplicação de esterco de codorna e casca de café, em doses crescentes de C-resíduo, aumentou linearmente os teores de CISA (Figura 2C). Aumento do tipo quadrático foi observado nos tratamentos com doses de esterco de suíno e de galinha, com valores máximos de 38 mg kg⁻¹ e 367 mg kg⁻¹ de CISA, respectivamente. Os materiais, em ordem crescente, que proporcionaram os maiores acréscimos nos valores de CISA, foram: esterco de galinha>esterco de codorna>casca de café>esterco de suíno>serragem. As características e composição química dos resíduos estão relacionadas ao processo de produção dos mesmos, idade dos animais, tipo de alimentação, grau de compostagem, entre outros (Abad et al. 2002; Abreu Junior et al. 2005; Silva, 2008). O tipo de alimentação fornecido aos animais reflete a qualidade do esterco, assim, muitos avicultores utilizam calcário em rações, o que explica os maiores valores de CISA encontrados no solo tratado com doses de esterco de codorna e galinha.

O KH₂PO₄ possibilitou a extração de elevadas quantidades de carbono no solo tratado com esterco de galinha e de codorna. Acréscimos lineares (no intervalo estudado) nos teores de CT-KH₂PO₄, CO-KH₂PO₄ e CI-KH₂PO₄, com o aumento das concentrações de C-resíduo, foram obtidos (Figura 2D, E, F), exceto para o CI- KH₂PO₄, em

que foi observado aumento do tipo quadrático em função da aplicação de concentrações crescentes de C-esterco de codorna (Figura 2F). As quantidades de carbono extraídas com KH_2PO_4 foram maiores, em relação à água, para todas as concentrações de C-resíduo de galinha e de codorna aplicadas; os teores médios de CT- KH_2PO_4 foram 1,6 e 2,2 vezes maiores, respectivamente, em relação ao CTEA nos tratamentos com esterco de galinha e de codorna. Segundo Zsolnay (1996) moléculas bastante solúveis em água como a glicose e aminoácidos, podem distribuir-se entre formas dessorvidas e sorvidas. Tendo em vista o equilíbrio de adsorção e dessorção do COS no solo, mesmo após a extração com água, é possível encontrar uma porção do carbono retida no solo (Tao & Lin, 1999), como observado no presente estudo. A quantidade de COS remanescente na fase sólida do solo depende das propriedades do solo e do próprio COS (Tao & Lin, 1999). O solo pode adsorver ácidos orgânicos com grande energia (Haynes, 1984; Andrade et al., 2003) e os latossolos, principalmente o utilizado neste estudo (Latosolo Vermelho distroférico), que é um solo oxidico, possuem maior capacidade de adsorver ânions, quando comparado com solos menos intemperizados (Novais & Smyth, 1999).

Em estudo que se objetivou avaliar a influência do extrator nas quantidades de COS extraídas em amostras de solos minerais sob florestas, Renenert et al. (2007) verificaram que as quantidades médias extraídas de COS foram maiores com a utilização do K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, seguido por água e, depois, por CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As quantidades de

COS extraídas com água e K_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ atingiram valores máximos de 164 mg kg^{-1} e 126 mg kg^{-1} , respectivamente. Considerando-se o tratamento sem adição de esterco de galinha ($0 \text{ mg kg}^{-1}\text{C}$), as quantidades de COS extraídas com água e KH_2PO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram de, respectivamente, 295 mg kg^{-1} e 1345 mg kg^{-1} , ou seja, maiores que as obtidas no estudo de Renenert et al. (2007), tendo como base, principalmente a fração extraída com KH_2PO_4 .

A padronização de um método para extração do COS é importante no sentido de se comparar resultados obtidos de diferentes estudos. Além da concentração e tipo de extrator, acredita-se que, inclusive, para uma mesma amostra de solo, outros fatores, como tempo de extração, umidade da amostra, relação solo:solução extratora, tipo de armazenamento da amostra e método utilizado para quantificar os teores de carbono nos extratos (Zsolnay & Gorlitz, 1994) influenciem os resultados obtidos. Embora não exista um procedimento universal de extração do COS em solos (Chatigny, 2003), os extratores mais utilizados são água, CaCl_2 , e K_2SO_4 (Renenert et al., 2007). O uso de fosfato de potássio neste estudo se justifica pela mineralogia do solo investigado, a qual possui propriedades que sinalizam para forte adsorção de ânions nas superfícies de seus constituintes.

CONCLUSÕES

1. A adição de doses de C-resíduo orgânico aumenta o pH do solo, exceto o lodo de esgoto, que acidifica o solo, com redução de uma unidade no pH, em razão da adição de 20000 mg kg^{-1} de C-resíduo orgânico. Os esterco e a casca de café promovem aumentos no pH do solo, e a aplicação de, respectivamente, $176,3$ e $156,8 \text{ t ha}^{-1}$ de esterco de galinha e de codorna, considerando a camada de solo de 0-20 cm, eleva o pH do solo para valores acima do recomendado para a maioria das culturas.

2. A CE no solo aumenta em função dos acréscimos nas doses de esterco (galinha, codorna e suíno), casca de café e lodo. Valores acima do nível crítico de CE ($2,0 \text{ dS m}^{-1}$) são obtidos adicionando-se esterco de galinha, lodo de esgoto e esterco de codorna, a partir das respectivas doses de C-resíduo orgânico de 1143 , 4500 e 6000 mg kg^{-1} .

3. Com exceção do lodo de esgoto, a adição dos resíduos orgânicos no solo promove acréscimos nos teores de carbono extraível com água, principalmente quando são adicionadas as maiores doses de esterco ricos em nutrientes e menos decompostos, como os de galinha e de codorna.

4. As quantidades de carbono solúvel extraídas pelo fosfato de potássio são $1,6$ e $2,2$ vezes maiores, respectivamente nos tratamentos com esterco de galinha e de codorna, que as extraídas com água, evidenciando que uma parte do COS encontra-se adsorvida na fração mineral do solo estudado.

AGRADECIMENTOS

À Fapemig, pelo financiamento de ações de pesquisa deste estudo, por meio do fomento-processo CAG APQ-5362-3. 08/07; e à CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado/Pós-Doutorado à primeira autora deste estudo. Ao CNPq, pela concessão de bolsas de produtividade em pesquisa.

LITERATURA CITADA

ABAD, M.; NOGUERA, P.; PUCHADES, R.; MAQUIEIRA, A. & NOGUERA, V. Physico-chemical and chemical properties of some coconut coir dusts for use as a peat substitute for containerized ornamental plants. *Bioresour. Technol.*, 82:241-245, 2002.

ABREU JUNIOR, C.H.; BOARETTO, A.E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J.C. Uso agrícola de resíduos orgânicos potencialmente poluentes: Propriedades químicas do solo e produção vegetal. In: TORRADO, P.V.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P. & CARDOSO, E.J., eds. *Tópicos em ciência do solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4. p.391-470.

ABREU JUNIOR, C. H.; MURAOKA, T.; LAVORANTE, A. F.;
ALVAREZ, V. F. C. Condutividade elétrica, reação do solo e acidez
potencial em solos adubados com composto lixo. R. Bras. Ci.
Solo, 24:645-657, 2000.

ASMAR, F.; EILAND, F.; NIELSEN, N. E. Effect of extracellular-
enzyme activities on solubilization rate of soil organic nitrogen. Biol.
Fertil. Soils, 17:32-38, 1994.

AQUINO NETO, V.; CAMARGO, O. A. Crescimento e acúmulo de
cromo em alface cultivada em dois Latossolos tratados com CrCl_3 e
resíduos de curtume. R. Bras. Ci. Solo, 24:225-235, 2000.

BAZIRAMAKENGA, R., SIMARD, R.R., LEROUX, G.D.
Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography.
Soil Biol. Biochem., 27:349 -356, 1995.

BERNAL, M. P.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A.; PAREDES, C.;
ROIG, A. Carbon mineralization from organic wastes at different
composting stages during their incubation with soil. Agr. Ecosyst.
Environ., 69:175-189, 1998.

BEVACQUA, R.F. & MELLANO, V.J. Cumulative effects of sludge compost on crop yields and soil properties. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25:395-406, 1994.

BOLAN, N.S.; NAIDU, R.; MAHIMAIRAJA, S.; BASKARAN, S. Influence of low-molecular-weight organic acids on the solubilization of phosphates. *Biol. Fertil. Soils*, 18:311-319, 1994.

CAOVILLA, F. A.; SAMPAIO, S. C.; PEREIRA, J. A.; VILAS BOAS, M. A.; GOMES, B. M.; FIGUEIRÊDO, A. D. Lixiviação de nutrientes provenientes de águas residuárias em colunas de solo cultivado com soja. *R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental*, 9:283-287, 2005.

CERNÝ, J.; BALÍK, J.; PAVLÍKOVÁ, D.; ZÍTKOVÁ, M.; SÝKORA, K. The influence of organic and mineral nitrogen fertilizers on microbial biomass nitrogen and extractable organic nitrogen in long-term experiments with maize. *Plant Soil Environ.*, 49:560-564, 2003.

CHANTIGNY, M. H. Dissolved and water-extractable organic matter in soils: A review on the influence of land use and management practices. *Geoderma*, 113:357-380, 2003.

CHANTIGNY, M. H.; ANGERS, D. A.; ROCHETTE, P. Fate of carbon and nitrogen from animal manure and crop residues in wet and cold soils. *Soil Biol. Biochem.*, 34:509-517, 2002.

CIOTTA, M. N.; BAYER, C.; ERNANI, P. R.; FONTOURA, S. M. V.; WOBETO, C.; ALBUQUERQUE, J. A. Manejo da calagem e os componentes da acidez de Latossolo Bruno em plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:317- 326, 2004.

DUARTE, F. V. Influência da Aplicação de Gás Carbônico na Redução de Precipitação de Carbonatos em Sistema de Irrigação Localizada. Belo Horizonte, UFMG, 2010. 108p. (Tese de Doutorado).

ERNANI, P.R., GIANELLO C. Diminuição do alumínio trocável do solo pela incorporação de esterco de bovinos e camas de aviário. *R. Bras. Ci. Solo*,7:161-165, 1983.

EPSTEIN, E.; TAYLOR, J.M.; CHANEY, R.L. Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. *J. Environ. Qual.*, 5:422-426, 1976.

FERREIRA, D.F. SISVAR software: Versão 4.6. Lavras, DEX/ UFLA, 2003.

FIA, R.; MATOS, A. T.; AGUIRRE, C. I. Características químicas de solo adubado com doses crescentes de lodo de esgoto caleado. In: Engenharia na Agricultura, Viçosa, MG, v.13, n.4, p. 287-299, Out./Dez., 2005.

FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após a aplicação de resíduos vegetais. R. Bras. Ci. Solo, 23:533-542, 1999.

GIGLIOTTI, G., GIUSQUIANI, P. L., BUSINELLI, D., MACCHIONI, A. Composition changes of dissolved organic matter in a soil amended with municipal waste compost,.Soil Sci., 162: 919-926. 1997.

GONET, S. S.; DEBSKA, B. Dissolved organic carbon and dissolved nitrogen in soil under different fertilization treatments. , Soil and Environment, 52:55-63, 2006.

HIGASHIKAWA, F. S. ; SILVA, C. A. ; BETTIOL, W. . Chemical and physical properties of organic residues. R. Bras. Ci. Solo, 34:1743-1752, 2010.

INÁCIO, E.S.B. Distribuição vertical de carbono orgânico em Latossolo sob diferentes usos. Lavras, UFLA, 2009. 86p. (Tese de Doutorado).

JONES JUNIOR, J. B. A guide for the hydroponic and soilless culture grower. Portland, Timber Press, 1983. 124p.

KENNEDY, J.; BILLETT, M. F.; DUTHIE, D.; FRASER, A. R.; HARRISON, A. F. Organic matter retention in an upland humic podzol; the effects of pH and solute type. *Euro. J. Soil Sci*, 47:615-625, 1996.

LOGAN, T.J.; LINDSAY, B.J.; GOINS, L.E.; RYAN, J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. *J. Environ. Qual.*, 26:534-550, 1997.

MADHUN, Y. A.; YOUNG, J. L.; FREED, V. H. Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. *J. Environ. Qual.*, 15:64-68, 1986.

MARSCHNER, B.; KALBITZ, K. Controls of bioavailability and biodegradability of dissolved organic matters in soils. *Geoderma*, 13:211-235, 2003.

MARSCHNER, B.; NOBLE, A. D. Chemical and biological processes leading to the neutralization of acidity in soil incubated with litter materials. *Soil Biol. Biochem.*, 32:805-813, 2000.

MELILLO, J. M.; ABER, J. D.; MURATORE, F. J. Nitrogen and lignin control of hardwood leaf litter decomposition dynamics. *Ecology*, 63:621-626, 1982.

MELO, L.C.A.; SILVA, C.A.; DIAS, B.O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. *R. Bras. Ci. Solo*, 32:101-110, 2008.

METTING, F. B. Structure and physiological ecology of soil microbial communities. In: METTING, F. B., ed. *Soil Microbial Ecology- Application in Agricultural and Environmental Management*. New York: Marcel Dekker, 1993. p. 3-24.

MICHALZIK, B.; MATZNER, E. Dynamics of dissolved organic nitrogen and carbon in a Central European Norway spruce ecosystem. *Euro. J. Soil Sci.*, 50: 579-590, 1999.

MKHABELA, M. S.; WARMAN, P. R. The influence of municipal solid waste compost on yield, soil phosphorus availability and uptake by two vegetable crops grown in a Pugwash sandy loam soil in Nova Scotia. *Agr. Ecosyst. Environ.*, 106:57-67, 2005.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; FRANCHINI, J. C. Neutralização da acidez do perfil do solo por resíduos vegetais. Potafos: Informações agronômicas, n. 92, p.1-8, Dez. 2000 (Encarte técnico).

MONTEMURRO, F.; CONVERTINI, G.; FERRI, D. Mill wastewater and olive pomace compost as amendments for rye-grass. *Agronomie*, 24:481- 486, 2004.

MONTEMURRO, F.; MAIORANA, M. Organic Fertilization as Resource for a Sustainable Agriculture. In: ELSWORTH, L. R. et al., eds. *Fertilizers: Properties, Applications and Effects*. Nova Science Publishers, New York, 2008. p.123-146.

NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:385-392, 2004.

NEGRIN, M. A., ESPINO-MESA, M., HERNANDEZ-MORENO, J. M. Effect of water:soil ratio on phosphate release: P, aluminium and fulvic acid associations in water extracts from Andisols and Andic soils. *Euro. J. Soil Sci.*, 47:385-393, 1996.

OLIVEIRA, F. C. Disposição de lodo de esgoto e composto de lixo urbano num Latossolo Vermelho-Amarelo cultivado com cana-de-açúcar. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, 2000. 247 p. (Tese de Doutorado).

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E.; MARCIANO, C. R.; ROSSETTO, R. Efeitos de aplicações sucessivas de lodo de esgoto em um Latossolo amarelo distrófico cultivado com cana-de-açúcar: carbono orgânico, condutividade elétrica, pH E CTC. R. Bras. Ci. Solo, 26:505-519, 2002.

PINHEIRO, G. L.; SILVA, C. A.; LIMA, J. M.; SACZK, A. A.; COSTA, A. L. Ácidos orgânicos de baixa massa molar em solos e materiais orgânicos. R. Quim. Nova. Aceito para publicação.

RENNERT, T.; GOCKEL, K. F.; MANSFELDT, T. Extraction of water-soluble organic matter from mineral horizons of forest Soils. Plant Nutr. Soil Sci., 170:514-521, 2007.

SCAGLIA, B; ADANI, F. Biodegradability of soil water soluble organic carbon extracted from seven different soils. J. Environ. Sci., 21: 641-646, 2009.

SHEN, Y.; STROM, L.; JONSSON, J.A.; TYLER, G. Low-molecular organic acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus Sylvatica* L.) cambisols determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. *Soil Biol. Biochem.*, 28:1163-1169, 1996.

SILVA, C.A. Uso de resíduos orgânicos na agricultura. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P. & CAMARGO, R.A.O. eds. *Fundamentos da matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais*. 2.ed. Porto Alegre, Metrópole, 2008. p.113-136.

SINGH, R. P.; AGRAWAL, M. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73: 632 – 641, 2010.

SOLINGER, S.; KALBITZ, K.; MATZNER, E. Controls on the dynamics of dissolved organic carbon and nitrogen in a Central European deciduous Forest. *Biogeochem.*, 55:327-349, 2001.

TAYLOR, B.R.; PRESCOTT, C. E.; PARSONS, W. J. F.; PARKINSON, D. Substrate control of litter decomposition in four Rock Mountain coniferous forests. *Can. J. Bot.*, 69:2242-2250, 1991.

TEIXEIRA, S. T.; MELO, W. J.; SILVA, E. T. Aplicação de lodo da estação de tratamento de água em solo degradado. *Pesq. Agropec. Bras.*, 40:91-94, 2005.

TRINSOUTROT, I.; RECOUS, S.; BENTZ, B.; LINÈRES, M.; CHÈNEBY, D. & NICOLARDOT, B. Biochemical quality of crop residues and carbon and nitrogen mineralization kinetics under nonlimiting nitrogen conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64:918-926, 2000.

XU, J. M.; TANG, C.; CHEN, Z. L. Chemical composition controls residue decomposition in soils differing in initial pH. *Soil Biol. Biochem.*, 38:544-552, 2006.

ZHANG, M.; HEANEY, D.; HENRIQUEZ, B.; SOLBERG, E.; BITTNER, E. A four-year study on influence of biosolids/MSW cocompost application in less productive soils in Alberta: nutrient dynamics. *Compost Sci. Util.*, 14:68-80, 2006.

ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Source-separated municipal solid waste compost application to Swiss chard and basil. *J. Environ. Qual.*, 33:542-552, 2004.

ZSOLNAY, A. Dissolved humus in soil waters. In: PICCOLO, A., ed. Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Elsevier , Amsterdam, 1996. p. 171-223.

ZSOLNAY, A.; GORLITZ, H. Water-extractable organic-matter in arable soils: Effects of drought and long-term fertilization. Soil Biol. Biochem., 26:1257-1261, 1994.

ZSOLNAY, A.; STEINDL, H. Geovariability and biodegradability of water-extractable organic material in an agricultural soil. Soil Biol. Biochem., 23:1077-1082, 1991.

WANG, F. L.; ALVA, A. K. Transport of soluble organic and inorganic carbon in sandy soils under nitrogen fertilization. Can. J. Bot., 79:303 - 310, 1999.

WRIGHT, A. L.; PROVIN, T. L.; HONS, F. M.; ZUBERER, D. A.; WHITE, R. H. Dissolved Organic Carbon in Soil from Compost-amended Bermudagrass Turf. Hortscience, 40:830-835, 2005.