

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
UFRJ

INFLUÊNCIA DO USO DO LODO DE ESGOTO NA DISTRIBUIÇÃO DAS
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO

Michelle Rodrigues Ayres de Almeida

Rio de Janeiro
2007



UFRJ

**INFLUÊNCIA DO USO DO LODO DE ESGOTO NA DISTRIBUIÇÃO DAS
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO**

MICHELLE RODRIGUES AYRES DE ALMEIDA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências, área de Química Analítica

Orientadores:
Daniel Vidal Pérez
Sarai de Alcántara

Rio de Janeiro
2007

Almeida, Michelle Rodrigues Ayres de

Influência do uso do lodo de esgoto na distribuição das substâncias húmicas do solo/ Michelle Rodrigues Ayres de Almeida. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2007.

clxi, 161 f.: il.

Orientadores: Daniel Vidal Pèrez / Sarai de Alcântara.

Dissertação – UFRJ/ IQ/ Programa de Pós-graduação em Química Analítica, 2007.

Referências Bibliográficas: f. 182- 187

1. Substâncias húmicas. 2. Metais. 3. Lodo de Esgoto. 4. Extração. 5. Fracionamento. I. Pérez, Daniel Vidal; Alcântara, Sarai de. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química Analítica. III. Título.

INFLUÊNCIA DO USO DO LODO DE ESGOTO NA DISTRIBUIÇÃO DAS
SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO

MICHELLE RODRIGUES AYRES DE ALMEIDA

Orientadores: Daniel Vidal Pérez
Sarai de Alcantara

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química Analítica, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Sarai de Alcântara, Instituto de Química – UFRJ

Daniel Vidal Pérez, EMBRAPA – SOLOS

Josino Costa Moreira, ENSP/Fiocruz - MB

Júlio Carlos Afonso, Instituto de Química – UFRJ - MB

Maria Angélica Wasserman, IRD - MB

Jarí Nóbrega Cardoso, Instituto de Química – UFRJ

Elena Movropoulos, CBPS

Rio de Janeiro, 19 de Janeiro de 2007.

A Deus dedico meu trabalho e minha vida.
A meus pais, José e Nisida, que me deram
a graça da vida e estiveram sempre ao
meu lado, em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

À UFRJ (Universidade Federal do Rio de Janeiro), através do curso de pós-graduação em Química Analítica, com seus professores.

À EMBRAPA – SOLOS pela oportunidade de realização deste trabalho em seus laboratórios.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida para realizar meus estudos de Mestrado em Química Analítica.

Ao coordenador do curso de pós-graduação em Química Analítica/UFRJ, prof^o Jarí Nóbrega Cardoso, pelo auxílio prestado nos momentos necessários.

Ao meu orientador, Daniel Vidal Pérez, pelo apoio e confiança no meu trabalho, assim como pela paciência em seus ensinamentos sobre ciência do solo.

À minha orientadora, prof^a Sarai de Alcantara, por me incentivar a realizar o curso, pelo apoio e amizade infindáveis, e por estar sempre presente durante toda a minha caminhada desde a graduação. Nunca esquecerei suas palavras e seu carinho por mim.

A Mauro Conceição, pesquisador da EMBRAPA-SOLOS, pelas sugestões e atenção que me foram dadas na parte experimental de meu trabalho.

Fico eternamente grata pela maneira solidária com que os funcionários da EMBRAPA-SOLOS me facilitaram o processo inicial de adaptação quando cheguei, e durante o tempo restante até hoje.

Em particular à minha amiga Luciana Rios, agradeço sua amizade e apoio, dentro e fora da EMBRAPA-SOLOS.

A Júlio Kornetz, pelas palavras de amizade, sempre muito bem colocadas e inteligentes, as quais quase sempre me trouxeram otimismo.

Ao amigo Wesley Rodrigues, pela agradável e alegre convivência desde a graduação até o presente momento, pela sua sincera amizade e apoio incondicional, até mesmo diante situações adversas.

A Fernando Soares, pela presença em minha vida, quem me incentiva a crescer e me superar a todos os dias. A quem devo a formatação e revisão deste trabalho.

A todos que de alguma forma participaram da realização deste trabalho.

RESUMO

ALMEIDA, Michelle R. A. **Influência do uso do lodo de esgoto na distribuição das substâncias húmicas do solo**. Rio de Janeiro, 2007. Orientadores: Daniel Vidal Pérez e Sarai de Alcantara. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

O solo é um sistema tri-fásico constituído de uma fração sólida, líquida e gasosa. Ele é constituído de, aproximadamente, 50% de material sólido, dividido em fração mineral geralmente dominante e associada à fração orgânica. As substâncias húmicas são compostos orgânicos estáveis, que representam a maior e mais importante fração da matéria orgânica, sendo o produto da decomposição da matéria orgânica de organismos vivos. Consistem de: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. Influenciam as propriedades físico-químicas do solo, contribuindo para a fertilidade do solo, afetando, por exemplo, a biodisponibilidade de metais e de moléculas orgânicas pequenas.

Essas substâncias são encontradas em lodo de esgoto proveniente de estações de tratamento de esgoto, o qual pode ser empregado como fertilizante, com certas restrições.

Este trabalho pretende avaliar a distribuição das substâncias húmicas em solo adubado com lodo de esgoto de duas origens (industrial e doméstico), através de dois métodos extrativos de matéria orgânica: Kononova e uma modificação brasileira do protocolo da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Além da quantificação de carbono, foi realizada, também, a determinação de Fe, Mn, Cu, Zn, Cr e Ni nas frações húmicas obtidas, as quais foram comparadas com a especiação realizada por extração seqüencial dos metais.

Os resultados obtidos indicaram que a extração de Kononova foi o método que melhor evidenciou a influência dos dois diferentes tipos de lodo na distribuição diferencial das substâncias húmicas no solo estudado. Além disso, apesar do fato da quantificação de metais nas frações húmicas extraídas extrapolarem os valores esperados da contribuição da matéria orgânica do solo, obtidos pela extração sequencial, observaram-se significativas correlações entre a concentração de metais ligadas às cargas superficiais do solo, obtidas na extração sequencial, e a concentração dos metais extraídos junto à fração fúlvica do solo, o que está de acordo com dados de literatura.

Palavras-chave: Substâncias húmicas; Metais; Lodo de Esgoto; Extração; Fracionamento

ABSTRACT

ALMEIDA, Michelle R. A. **The influence of sewage sludge on soil humic substances distribution.** Rio de Janeiro, 2007. Orientadores: Daniel Vidal Pérez e Sarai de Alcantara. Dissertação (Mestrado em Ciências em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Soil can be defined as a three-phase system consisting of solids, liquids, and gases. In most soil, the solid phase occupies 50% of the soil volume. And it consists of minerals particles onto which organic particles are adsorbed.

Organic matter in soil undergoes an intense process of decomposition due to soil organism's activities. Thus, it originates a large branch of organic chemical constituents. Among them, the humic substances are by far the most important constituents because of its colloidal activity. It is generally accepted that humic substances could be divided in three groups: fulvic acids; humic acids; and humin. Their balance in soil affected its fertility and physical-chemical properties, being responsible, for example, by the bioavailability of metals and other organic molecules.

Sewage sludge is basically an organic residue that could be used as a soil amendment for agriculture purposes with some restrictions.

Thus, the aim of the present work was to evaluate the impact of the use of two different kinds of sewage sludge (domestic x industrial) on soil humic fractionation. In order to achieve this goal, two methods of soil humic extraction were tested: the Kononova protocol and a Brazilian modification of the International Humic Substance Society (IHSS) protocol. Besides organic carbon quantification, the concentration of Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, and Ni was determined in each extracted fraction.

The present results indicated that the Kononova protocol was more accurate in the distinction of the samples according to the different kind of sewage sludge applied to the soil.

Higher values of metal were obtained in each soil humic fraction when compared to the organic matter contribution obtained by sequential extraction. However, a significant correlation was observed, independent of the humic extraction protocol, between metal concentration in the fulvic fraction and in the exchanges sites of the soil, obtained by sequential extraction. This finding is in accordance with data in literature.

Key words: Humic substances; Metals; sewage sludge; Extraction; Fragmentation

SUMÁRIO

Introdução

1.1. Solos	21
1.1.1. Classificação Brasileira de Solos.....	22
1.1.2. Gênese do solo.....	35
1.1.3. Classificação dos Latossolos.....	38
1.1.4. Constituintes ativos do solo.....	38
1.1.5. Propriedades químicas do solo.....	41
1.2. Processos de humificação.....	42
1.3. Substâncias húmicas.....	52
1.3.1. Propriedades das substâncias húmicas.....	59
1.3.2. Formação de agregados estáveis com a matéria orgânica.....	66
1.3.3. Aplicação das substâncias húmicas no meio ambiente.....	68
1.4. Metais e sua importância.....	70
1.4.1. Metais e absorção pelas plantas.....	77
1.4.2. Substâncias húmicas x micronutrientes.....	78
1.4.3. Reação entre os metais e a matéria orgânica do solo.....	80
1.5. Método de extração da matéria orgânica do solo.....	86
1.6. Lodo de esgoto ou Biossólido.....	88
1.6.1. Comportamento das substâncias húmicas do lodo de esgoto no solo.....	92
1.6.2. Impacto do uso de biossólidos.....	94
1.6.3. Tratamento de esgoto e geração do lodo de esgoto.....	100

1.6.4. Justificativa do uso do lodo de esgoto na agricultura.....	102
1.7. Extração seqüencial.....	105
1.8. Espectrometria de emissão atômica por plasma.....	108
Capítulo 2 – Objetivo.....	116
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	117
3.1. Descrição do solo.....	117
3.2. Extração seqüencial.....	120
3.3. Método Kononova.....	121
3.4 Método da sociedade internacional das substâncias húmicas (IHSS) adaptado pela EMBRAPA.....	127
3.5. Dosagem do teor de carbono nas frações húmicas obtidas no Kononova.....	135
3.6. Dosagem de metais nas frações húmicas.....	138
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	141
4.1. Kononova.....	141
4.1.1. Carbono (g/Kg) nas frações orgânicas do solo extraídas pelo Kononova..	141
4.1.2. Análise do lodo de esgoto pelo Kononova.....	143
4.1.3. Avaliação Lodo × Dose no solo.....	146
4.1.4. Análise da matéria orgânica pelo Kononova.....	149
4.2. Comunicado Técnico nº16.....	154
4.2.1. Carbono (g/Kg) nas frações orgânicas do solo extraídas pelo Comunicado Técnico nº16.....	154
4.2.2. Análise do lodo de esgoto pelo Comunicado Técnico nº16.....	156
4.2.3. Avaliação lodo X dose no solo.....	159
4.2.4. Análise na matéria orgânica pelo Comunicado Técnico nº16.....	162

4.3. Relação Kononova X Comunicado Técnico nº16.....	163
4.4. Metais.....	165
4.4.1. Kononova.....	165
4.4.2. Comunicado Técnico nº16.....	174
Capítulo 5 – Conclusão.....	180
Referências Bibliograficas.....	182
Apêndice.....	188
1. Memória de cálculo do Kononova – matéria orgânica.....	188
1.1. Ácido fúlvico livre (AFL).....	188
1.2.Ácido húmico (AH)/ Ácido húmico + Ácido fúlvico (AH + AF).....	189
1.3. Humina (HU).....	191
1.4. Carbono oxidável.....	192
2. Memória de cálculo do Kononova – metais.....	194
2.1. Ácido fúlvico livre (AFL).....	194
2.2. Ácido húmico (digerido) (AH).....	194
2.3. Humina (digerida) (HU).....	195
3. Memória de cálculo do Comunicado Técnico nº16 – matéria orgânica.....	196
3.1. Ácido Fúlvico (AF)/ Ácido húmico (AH).....	196
3.2. Humina (HU).....	198
4. Memória de cálculo do Comunicado Técnico nº16 – metais.....	199
4.1. Ácido húmico (AH)/ Ácido fúlvico (AF).....	199
4.2. Humina (digerida) (HU).....	200

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Transformações da rocha ao solo.....	21
Figura 2 - Tecido do solo.....	22
Figura 3 - Exemplo de um perfil de solo.....	25
Figura 4 - Mapa de solos do Brasil. Adaptado de EMBRAPA (1981) por Embrapa Solos.....	34
Figura 5 - Constituintes do solo.....	39
Figura 6 - Ciclo da matéria orgânica.....	43
Figura 7 - Hipótese de degradação de biopolímeros.....	45
Figura 8 - Processo de humificação por condensação.....	45
Figura 9 - Ácido Fúlvico.....	55
Figura 10 - Ácido Húmico.....	56
Figura 11 - Esquema da classificação dos compostos orgânicos segundo sua solubilidade e seu peso molecular.....	57
Figura 12 - Carga das substâncias húmicas.....	59
Figura 13 - Esquema do processo de formação do solo.....	67
Figura 14 - Compostos orgânicos adsorvidos à fração mineral do solo.....	67
Figura 15 - Diagrama esquemático das reações envolvendo matéria orgânica.....	80
Figura 16 - Tipos de complexos formados entre metais e substâncias húmicas.....	82
Figura 17 - Complexos metálicos com substâncias húmicas, dependentes do pH.....	84
Figura 18 - Lodo gerado após processo de tratamento.....	101

Figura 19 - Elementos passíveis de serem detectados pelo ICP-OES.....	109
Figura 20 - Componentes do ICP – OES.....	110
Figura 21 - Configuração do plasma – vista radial.....	110
Figura 22 - Sistema de introdução de amostras.....	110
Figura 23 - Nebulizador pneumático concêntrico.....	111
Figura 24 - Nebulizador Ultrassônico.....	111
Figura 25 - Câmara de mistura ciclônica.....	112
Figura 26 - Zonas do ICP.....	112
Figura 27 - Mapa regional de São Paulo.....	118
Figura 28 - Área experimental da EMBRAPA CNPMA.....	118
Figura 29 - Experimento Biossólido x milho em área da EMBRAPA.....	119
Figura 30 - Esquema de extração seqüencial adotado.....	120
Figura 31 - Centrífuga de alta rotação (IEC B – 22 M); Tubos de centrífuga com as frações sobrenadante ácido (A) e ácido húmico (B) como precipitado.....	123
Figura 32 - Diagrama de extração ácida.....	124
Figura 33 - Diagrama de extração alcalina.....	125
Figura 34 - Diagrama de extração alcalina: obtenção das frações ac. Húmico e ac. Fúlvico.....	126
Figura 35 -Tubos de centrífuga de 50ml com solo e solução NaOH 0,1M/L em repouso após agitação manual.....	127
Figura 36 -Tubos de centrífuga com destaque do precipitado (solo + humina) após centrifugação a 5000rpm.....	128
Figura 37 -Transferência quantitativa do extrato alcalino do tubo de centrífuga para os copos plásticos.....	129

Figura 38 - Acidificação do extrato alcalino a pH 1,0 pela adição de solução de H ₂ SO ₄ 20%.....	129
Figura 39 - Filtragem a vácuo do extrato acidificado para separação das frações ácido húmico e fúlvico.....	131
Figura 40 - Balões volumétricos de 50ml com as frações ácido fúlvico (FAF) e ácido húmico (FAH).....	131
Figura 41 - Gráfico da concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto.....	143
Figura 42 - Gráfico da distribuição percentual das frações orgânicas dos lodos de esgoto.....	144
Figura 43 - Distribuição percentual da matéria orgânica.....	145
Figura 44 - Análise em g/Kg de fração orgânica.....	147
Figura 45 - Análise em distribuição percentual de fração orgânica.....	148
Figura 46 - Gráfico da concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto.....	156
Figura 47 - Gráfico da distribuição percentual das frações orgânicas dos lodos de esgoto.....	157
Figura 48 - Distribuição percentual da matéria orgânica.....	158
Figura 49 - Análise em g/Kg da fração orgânica.....	160
Figura 50 - Análise em distribuição percentual de fração orgânica.....	161
Figura 51 - Correlação gráfica entre os dois métodos de extração da matéria orgânica.....	164
Figura 52 - Correlação gráfica entre o metal Mn e a fase 1 da extração seqüencial...171	
Figura 53 - Correlação gráfica entre o metal Fe e a fase 1 da extração seqüencial...171	

Figura 54 - Correlação gráfica entre o metal Zn e a fase 1 da extração seqüencial...172

Figura 55 - Correlação gráfica entre o metal Cu e a fase 1 da extração seqüencial...172

Figura 56 - Correlação gráfica entre o metal Cr e a fase 1 da extração seqüencial...172

Figura 57 - Correlação gráfica entre o metal Ni e a fase 1 da extração seqüencial....173

Figura 58 - Correlação gráfica entre o metal Zn e a fase 1 da extração seqüencial....178

Figura 59 - Correlação gráfica entre o metal Cu e a fase 1 da extração seqüencial....178

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correspondência Aproximada entre SIBCS(1999), FAO(Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1998) e Soil Taxonomy (1999) para Classes de Solos em Alto Nível Categórico.....	23
Tabela 2 - Horizontes ou camadas do solo.....	26
Tabela 3 - Extensão e distribuição dos solos no Brasil.....	33
Tabela 4 - Nomes das classes de solos e seus significados.....	35
Tabela 5 - Média da composição elementar das substâncias húmicas no solo.....	46
Tabela 6 - Composição elementar de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos oriundos de solos de regiões temperadas e tropicais.....	47
Tabela 7 - Razão atômica para maioria dos elementos em ácido fúlvico e ácido húmico.....	48
Tabela 8 - Conteúdo de OH e COOH em matéria húmica do solo e contribuição para acidez total.....	62
Tabela 9 - Média de composição orgânica em substâncias húmicas do solo.....	62
Tabela 10 - Propriedades do húmus que influenciam nas propriedades do solo.....	65
Tabela 11 - Compostos bioquímicos que formam complexos com cátions micronutrientes.....	83
Tabela 12 - Classe de Lodo – agentes patogênicos.....	98
Tabela 13 -Teor máximo de metais tóxicos em lodo de esgoto.....	99

Tabela 14 - Fases geoquímicas da extração seqüencial.....	107
Tabela 15 - Comprimento de onda recomendado e limite de detecção em ICP.....	115
Tabela 16 - Carbono (g/Kg) nas frações orgânicas do solo adubado com lodo de esgoto.....	142
Tabela 17 - Concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto..	143
Tabela 18 - Distribuição percentual das frações orgânicas dos lodos de esgoto.....	144
Tabela 19 - Análise em g/Kg de fração orgânica.....	146
Tabela 20 - Análise em distribuição percentual de fração orgânica.....	148
Tabela 21 - Significância da análise em g/Kg de fração orgânica.....	149
Tabela 22 - Significância da análise em distribuição percentual de fração orgânica.....	149
Tabela 23 - Carbono (g/Kg) nas frações orgânicas do solo adubado com lodo de esgoto.....	155
Tabela 24 - Concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto..	156
Tabela 25 - Distribuição percentual das frações orgânicas dos lodos de esgoto.....	158
Tabela 26 - Análise em g/Kg da fração orgânica.....	160
Tabela 27 - Análise em distribuição percentual de fração orgânica.....	161
Tabela 28 - Distribuição do metal Mn nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.....	168
Tabela 29 - Distribuição do metal Fe nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.....	168
Tabela 30 - Distribuição do metal Zn nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.....	169
Tabela 31 - Distribuição do metal Cu nas frações orgânicas do solo e nas	

fases da extração seqüencial.....	169
Tabela 32 - Distribuição do metal Cr nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	170
Tabela 33 - Distribuição do metal Ni nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	170
Tabela 34 - Distribuição do metal Mn nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	175
Tabela 35 - Distribuição do metal Fe nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	175
Tabela 36 - Distribuição do metal Zn nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	176
Tabela 37 - Distribuição do metal Cu nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	176
Tabela 38 - Distribuição do metal Cr nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	177
Tabela 39 - Distribuição do metal Ni nas frações orgânicas do solo e nas	
fases da extração seqüencial.....	177

INTRODUÇÃO

1.1 SOLOS

O solo é o resultado das transformações químicas, físicas e mineralógicas sofridas pelas rochas na superfície da Terra, na interface da litosfera, atmosfera, hidrosfera e biosfera (figura 1). O estudo dos aspectos estruturais e morfológicos do solo caracteriza o perfil do solo, que se distribui em diferentes horizontes. Desde a superfície até seu interior, tem-se: perfil orgânico; mineral com presença de matéria orgânica; de máxima eluviação de argilominerais; óxidos-hidróxidos de Fe, Al e etc; mineral; de transição do horizonte anterior para o próximo horizonte e mineral relativamente pouco afetado pelo intemperismo. (Tomoyuki, et. al. 2001)

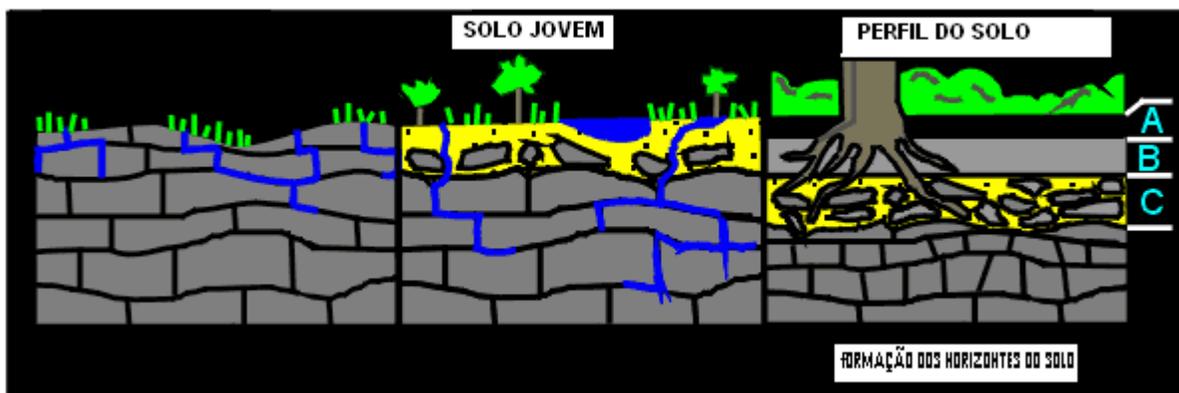


Figura 1 : Transformações da rocha ao solo (Nascimento, 1995)

De acordo com Manahan (2001), o solo é uma mistura variável de minerais, matéria-orgânica, e água, capaz de suportar o crescimento das plantas na superfície da terra. O produto final é resultado da ação do intemperismo através de processos físicos, químicos e biológicos nas rochas, que produz grande quantidade de argila mineral. A porção orgânica do solo consiste em biomassa das plantas que se encontra em vários estágios de decomposição. Podem ser encontrados ainda, grandes quantidades de

fungos, bactéria e outros organismos, além de espaços contendo ar que podem causar perda de textura, como mostra a figura 2. (Manahan, 2001)

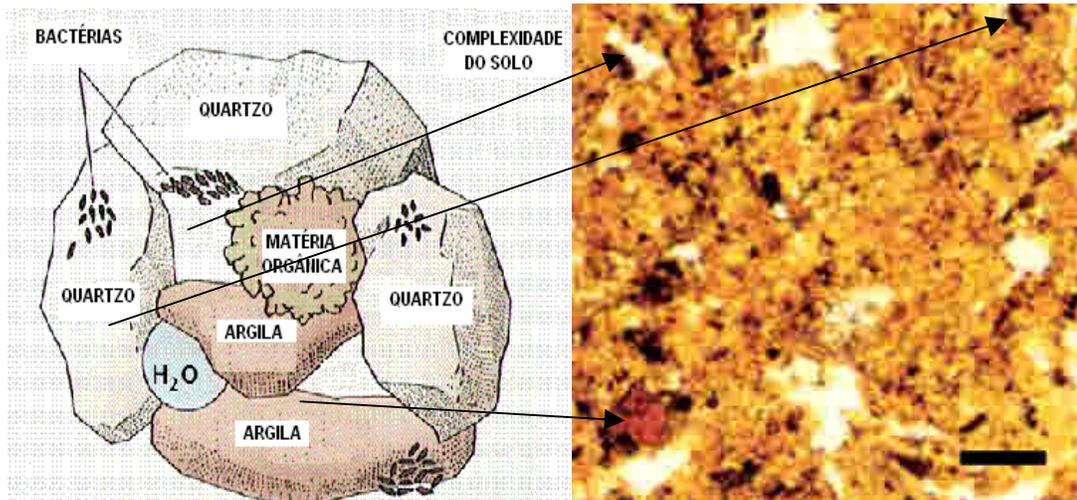


Figura 2: Tecido do solo. (Manahan, 2001)

Os solos podem ser classificados em função do clima ou em função da velocidade do fluxo das soluções em seu interior (topossequência). (Tomoyuki, et. al. 2001)

1.1.1 Classificação Brasileira de Solos

O sistema de classificação que vem sendo usado no Brasil é, sob certa forma, uma mistura de nomes antigos com conceituações novas. Alguns nomes do sistema americano de 1938 são usados, mas definidos de uma forma mais precisa. Neste aspecto, as conceituações da *Taxonomia do solo* são muito usadas, mas não estritamente. (Resende, M., et. al., 1995)

Os conceitos centrais do antigo sistema americano formam a base da atual classificação brasileira transmutada, cuja esquematização atual descende de modificações de critérios, alteração de conceitos, criação de classes novas, desmembramento de algumas classes originais e formalização de reconhecimento de subclasses de natureza transicional ou intermediárias. Isso ocorreu devido à necessidade de adequação aos solos que foram sendo identificados no Brasil. As modificações são mostradas na tabela 1. (Embrapa Solos, 1999)

Tabela 1:Correspondência Aproximada entre SIBCS(1999), FAO(Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1998) e Soil Taxonomy (1999) para Classes de Solos em Alto Nível Categórico.(www.cnps.embrapa.br/sibcs/index.html)

SiBCS	FAO-WRB	SOIL TAXONOMY
Neossolos	-----	Entisols
(N. Quartzarênicos)	Arenosols	(Quartzipsamments)
(N. Regolíticos)	Regosols	(Psamments)
(N. Litólicos)	Leptosols	(Lithic....Orthents) (Lithic...Psamments))
(N. flúvicos)	Fluvisols	(Fluvents)
Vertissolos	Vertisols	Vertisols
Cambissolos	Cambisols	Inceptisols
Chernossolos	Chernozems Kastanozems Phaeozems -----	----- Molisols (apenas os Ta) -----
Luvisolos	Luvisols	Alfisols, Aridisols (Argids)
Alissolos	Alisols Lixisols	Ultisols Oxisols (Kandic)
Argissolos	Acrisols Lixisols	Ultisols
Latossolos	Ferralsols	Oxisols
Espodossolos	Podzols	Spodosols
Planossolos	Planosols	Alfisols
(P. Nátricos)	Solonetz	Natr (ust-ud) alf
(P. Hidromórficos)	Planosols	Albaquults, Albaqualfs,
(P. Háplicos)	Planosols	Albaquults, Albaqualfs, Plinthaqu(alf-ept-ox-ult)
Plintossolos	Plinthosols	Subgrupos Plinthic (várias classes de Oxisols. Ultisols. Alfisols. Entisols.

		Inceptisols)
Gleissolos	Gleysols	Entisols (Aqu-alf-and-ent-ept-)
(G. Sálícos)	Solonchaks	Aridisols, Entisols (Aqu-sulfa-hydrasalic)
Organossolos	Histosols	Histosols
Nitossolos	Nitisols	Ultisols, Oxisols, Alfisols
Não Identificados no Brasil	Cryosols Anthrosols Andosols Umbrisols Gypsisols Durisols Calcisols Albeluvisols	Gelisols ----- Andisols ----- Vários subgrupos de Aridisols Vários Grandes Grupos <i>Dura</i> de Alfisols, Andisols, Aridisols, Inceptisols, etc.. Vários subgrupos de Vertisols, Molisols, Inceptisols, Alfisols, etc Algumas classes <i>Alb_ Gloss</i>

A classificação usada no Brasil é profundamente relacionada com a ocorrência do solo na paisagem. Objetiva, principalmente, servir ao levantamento de solos. Isto torna muito estreita a correspondência entre conceitos de cada classe e a ocorrência dos solos na paisagem. (Resende, M., et. al., 1995)

Dentre as características usadas para classificação dos solos brasileiros, existem as camadas (horizontes) que são extremamente importantes, não só sob o ponto de vista de sistematização dos nossos conhecimentos, mas também de fundamental interesse prático. (Resende, M., et. al., 1995)

Essas camadas de composições diferentes, chamadas horizontes, são geradas devido à ação do intemperismo sobre as rochas e à decomposição sobre a matéria orgânica. O conjunto de horizontes é determinado perfil do solo. (Rezende, 2006)

Segundo a EMBRAPA/SNLCS (1988) citado por Santos & Camargo (1999), durante a gênese do solo, a camada de material de origem intemperizado, inicialmente fina, se

espessa gradualmente e se diferencia em sucessivas camadas ou horizontes, com distintas propriedades morfológicas expressas pela cor, textura, estrutura e intensidade de atividade biológica, formando o perfil do solo.

Os horizontes existentes podem ser definidos como na tabela 2, e visualizados na figura 3.

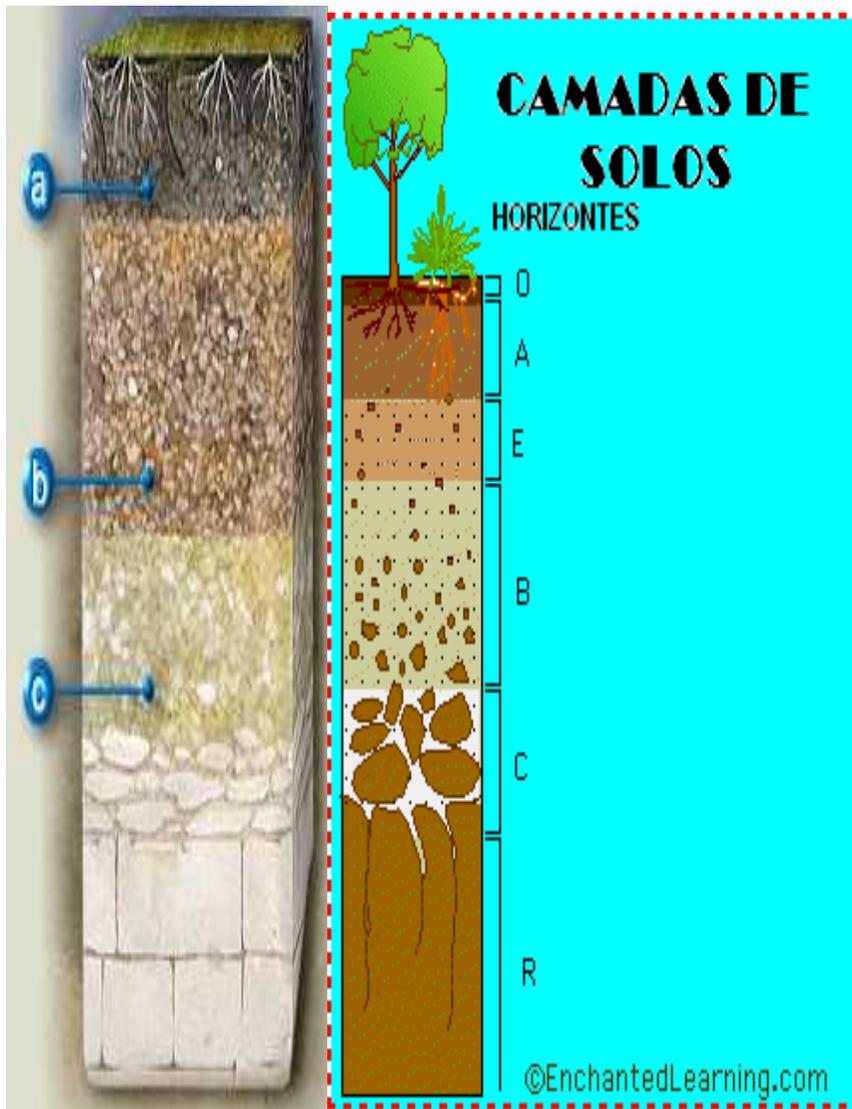


Figura 3: Exemplo de um perfil de solo. (Rezende, 2006)

Tabela 2: Horizontes ou camadas do solo. (Embrapa Solos, 1999)

HORIZONTE	CRITÉRIO
O	Horizonte ou camada superficial de cobertura, de constituição orgânica, sobreposto a alguns solos minerais, podendo estar ocasionalmente saturado com água.
H	Horizonte ou camada de constituição orgânica, superficial ou não, composto de resíduos orgânicos acumulados ou em acumulação sob condições de prolongada estagnação de água, salvo se artificialmente drenado.
A	Horizonte mineral, superficial ou em seqüência a horizonte ou camada O ou H, de concentração de matéria orgânica decomposta e perda ou decomposição principalmente de compostos minerais (Fe, Al e argila)
E	Horizonte mineral cuja característica principal é a perda de argilas silicatadas, óxidos de ferro e alumínio ou matéria orgânica, individualmente ou em conjunto, com resultante concentração residual de areia e silte constituídos de quartzo ou outros minerais resistentes e/ou resultante descoramento.
B	Horizonte subsuperficial de acumulação de argila, Fe, Al, Si, húmus, CaCO ₃ , CaSO ₄ , ou de perda de CaCO ₃ , ou de acumulação de sesquióxidos; ou com bom desenvolvimento estrutural.
C	Horizonte ou camada mineral de material inconsolidado sob o solo, relativamente pouco afetado por processos pedogênicos, a partir do qual o solo pode ou não ter se formado, sem ou com pouca expressão de propriedades identificadoras de qualquer outro horizonte principal.
F	Horizonte ou camada de material consolidada, à superfície, sob A, E, B, ou C, rico em ferro e/ou alumínio e pobre em matéria orgânica, proveniente do endurecimento irreversível da plintita, ou originado de formas de concentração possivelmente não derivadas da plintita, inclusive promovidas por translocação lateral de Fe e/ou Al
R	Substrato rochoso contínuo ou praticamente contínuo

As principais classes de solos existentes no Brasil, segundo Embrapa Solos em 1999, são:

Latossolos: são solos resultantes de enérgicas transformações no material originário ou oriundos de sedimentos pré-intemperizados onde predominam, na fração argila, minerais nos últimos estágios de intemperismo (caulinitas e óxidos de ferro e alumínio),

sendo a fração areia dominada por minerais altamente resistentes ao intemperismo. São de textura variável, de média a muito argilosa, geralmente muito profundos, porosos, macios e permeáveis, apresentando pequena diferença no teor de argila em profundidade e, comumente, são de baixa fertilidade natural. Em geral, a macroestrutura é fraca ou moderada, no entanto, o típico horizonte latossólico apresenta forte microestruturação (pseudoareia), característica comum nos Latossolos Vermelhos Férricos, solos de elevado teor de óxidos de ferro. São típicos das regiões equatoriais e tropicais, distribuídos, sobretudo, em amplas e antigas superfícies de erosão, sedimentos e terraços fluviais antigos, normalmente em relevo suavemente ondulado e plano. Os Latossolos são os solos mais representativos do Brasil, ocupando 38,7% da área total do país e distribuem-se em praticamente todo território nacional. Existem variados tipos de Latossolos, que se diferenciam, dentre vários outros atributos, pela sua cor, fertilidade natural, teor de óxidos de ferro e textura.

Argissolos: os Argissolos formam uma classe bastante heterogênea que, em geral, tem em comum um aumento substancial no teor de argila em profundidade. São bem estruturados, apresentam profundidade variável e cores predominantemente avermelhadas ou amareladas, textura variando de arenosa a argilosa nos horizontes superficiais e de média a muito argilosa nos subsuperficiais; sua fertilidade é variada e a mineralogia, predominantemente caulinítica. Os argissolos ocupam aproximadamente 20,0% da superfície do país; em termos de extensão geográfica só perdem para os Latossolos e, semelhante a estes, distribuem-se em praticamente todas as regiões brasileiras, desde o Rio Grande do Sul até o Amapá e do Acre até Pernambuco. Habitualmente, ocupam terrenos de relevos mais dissecados quando comparados aos latossolos.

Alissolos: compreendem solos de baixa fertilidade natural e elevados teores de alumínio extraível (Al^{3+}); em alguns solos desta classe ocorre um significativo aumento do conteúdo de argila em profundidade; em outros este aumento é menos pronunciado. Em geral, são bem estruturados e distribuem-se na região subtropical do Brasil, especialmente nos Estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, mas as maiores extensões deles é na Amazônia Ocidental, sob condições tropicais e equatoriais, predominantemente.

Cambissolos: devido à heterogeneidade do material de origem, das formas de relevo e condições climáticas em que são formados, as características destes solos variam muito de um local para outro. No entanto, uma característica comum é o incipiente estágio de evolução do horizonte subsuperficial, apresentando, em geral, fragmentos de rochas permeando a massa do solo e/ou minerais primários facilmente alteráveis (reserva de nutrientes), além de pequeno ou nulo incremento de argila entre os horizontes superficiais e subsuperficiais. Ocorrem em praticamente todo o território brasileiro. São particularmente importantes na parte oriental dos planaltos do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná, onde os Cambissolos existentes têm alto teor de matéria orgânica e elevados conteúdos de alumínio extraível. Outras ocorrências significativas são aquelas relacionadas com a Serra do Mar, estendendo-se desde o nordeste do Rio Grande do Sul até o Espírito Santo, serra da Mantiqueira e regiões interioranas de Minas Gerais (Oliveira et al., 1992). Cambissolos de elevada fertilidade natural são comuns na região nordestina e no Estado do Acre.

Chernossolos: compreendem solos que apresentam atividade da fração argila bastante elevada no horizonte subsuperficial, sendo o superficial do tipo A chernozêmico (espesso, escuro, bem estruturado, rico em matéria orgânica e com alta

saturação por bases). São normalmente escuros, pouco coloridos, moderadamente ácidos a fortemente alcalinos, portanto, de elevada fertilidade natural e com presença de minerais de esmectita e/ou vermiculita na fração argila. Distribuem-se predominantemente em duas grandes áreas situadas ao sul (Rio Grande do Sul) e leste do Brasil (Bahia).

Espodossolos: são predominantemente arenosos, com acúmulo de matéria orgânica e compostos de alumínio em profundidade, podendo ou não conter compostos de ferro. São muito pobres e muito ácidos, sendo peculiares os teores de alumínio extraível relativamente elevados em relação aos outros íons básicos presentes no solo. Distribuem-se esparsamente nas baixadas litorâneas ao longo da costa leste do país, especialmente na Bahia, em Sergipe, Alagoas e Rio de Janeiro, nas baixadas arenosas do Rio Grande do Sul e em áreas interioranas da Amazônia Ocidental, onde são expressivos.

Gleissolos: ocupam, geralmente, as partes depressionais da paisagem e, como tal, estão permanente ou periodicamente encharcados, salvo se artificialmente drenados. Comumente, desenvolvem-se em sedimentos recentes nas proximidades dos cursos d'água e em materiais colúvio-aluviais sujeitos a condições de hidromorfismo, como as várzeas e baixadas. Assim, situam-se indiscriminadamente em todas as áreas úmidas do território brasileiro, onde o lençol freático fica elevado durante a maior parte do ano. Como ocorrências expressivas, no entanto, podem se citar aquelas relacionadas às várzeas da planície amazônica, em Goiás e Tocantins ao longo do Rio Araguaia, em São Paulo e Rio de Janeiro às margens do rio Paraíba, no Rio Grande do Sul às margens das lagoas dos Patos, Mirim e Mangueira (Oliveira et al., 1991).

Luvissolos: compreendem solos com elevada fertilidade natural, dotados de argilas com alta capacidade de retenção de íons trocáveis (argila de atividade alta) e saturação por bases também alta (elevada capacidade de retenção de nutrientes) nos horizontes subsuperficiais, imediatamente abaixo de horizontes do tipo A fraco ou moderado (baixos teores de matéria orgânica, pouco espessos e baixa a média capacidade de retenção de nutrientes). Áreas expressivas são encontradas no nordeste brasileiro, onde se distribuem principalmente na zona semi-árida.

Neossolos: pouco evoluídos, apresentam pequena expressão dos processos responsáveis pela sua formação, que não conduziram, portanto, a modificações expressivas do material originário. Diferenciam-se em grande parte pelo seu material de origem e paisagem, como depósitos sedimentares (planícies fluviais, sedimentos arenosos marinhos ou não) e regiões de relevo acidentado. Existem quatro grandes tipos de Neossolos, que apresentam, genericamente, as seguintes características:

Neossolos Litólicos – solos rasos, com espessura inferior a 50 cm, possuindo, em geral, uma estreita camada de material terroso sobre a rocha; **Neossolos Regolíticos** – solos mais profundos com espessura superior a 50 cm e presença de minerais alteráveis ou fragmentos de rocha; **Neossolos Quartzarênicos** – solos mais profundos, com espessura superior a 50cm, de textura essencialmente arenosa por todo o solo e, praticamente, ausência de minerais primários alteráveis (sem reserva de nutrientes); **Neossolos Flúvicos** – solos provenientes de sedimentos aluviais. Normalmente, possuem um horizonte escurecido à superfície sobre camadas estratificadas. Os Neossolos Litólicos, em geral, estão associados a muitos afloramentos de rocha. No mapa de solos estão apresentados como forma alongada, refletindo as cristas e partes mais instáveis da paisagem (Resende, et al., 1988). Não há distribuição regionalizada,

ocorrendo por todo o território brasileiro. Os Neossolos Regolíticos também são comuns no Brasil como um todo. No entanto, extensas áreas ocorrem na região semi-árida nordestina. As maiores ocorrências de Neossolos Quartzarênicos estão nos Estados de São Paulo, Mato Grosso do Sul, Mato Grosso, oeste e norte da Bahia, sul do Pará, sul e norte do Maranhão, no Piauí e Pernambuco, em relevo predominantemente plano. Os Neossolos Flúvicos raramente ocupam apreciáveis áreas contínuas, pois são restritos às margens dos cursos d'água, lagoas e planícies costeiras onde, geralmente, ocupam as pequenas porções das várzeas (Oliveira et al., 1992).

Nitossolos: são solos de textura argilosa ou mais fina que apresentam pouco ou nenhum incremento de argila em profundidade. São normalmente profundos, bem drenados, estruturados e de coloração variando de vermelho a brunada. Em geral, são moderadamente ácidos, com saturação por bases de baixa a alta, argila de atividade baixa e as vezes contendo elevados conteúdos de alumínio extraível. As maiores áreas contíguas estão nos Estados sulinos. No entanto, no Estado de São Paulo, extensas áreas são encontradas nos planaltos basálticos que se estendem até o Rio Grande do Sul.

Planossolos: são mal drenados, com horizonte superficial de textura mais leve, em geral arenosa, que contrasta abruptamente com o horizonte subsuperficial imediatamente subjacente, adensado e extremamente endurecido quando seco, geralmente de acentuada concentração de argila, bem estruturado e de permeabilidade muito lenta, apresentando visíveis sinais de hidromorfismo. Esses solos ocorrem predominantemente em áreas de relevo plano ou suave ondulado, muito utilizados com arroz irrigado no Rio Grande do Sul e com pastagem na região nordeste do país (Resende, et al., 1988).

Plintossolos: apresentam uma diversificação morfológica e analítica muito grande, no entanto, a característica mais importante desses solos é a presença de manchas ou mosqueados avermelhados (plintita), geralmente compondo um emaranhado de cores bem contrastante com a matriz do solo, podendo ou não conter nódulos ou concreções (petroplintita), os quais são constituídos por uma mistura de argila, pobre em carbono orgânico e rica em ferro, ou ferro e alumínio, com quartzo e outros materiais. Frequentemente são ácidos e com baixa reserva de nutrientes. Encontram-se em relevo plano e suave ondulado, em áreas deprimidas, planícies aluvionais e terços inferiores de encosta, situações que impliquem no escoamento lento da água do solo. As maiores extensões se encontram na região Amazônica (alto Amazonas do território brasileiro), Amapá, Ilha de Marajó, baixada Maranhense, norte do Piauí, sudeste de Tocantins e nordeste de Goiás, Pantanal Mato-Grossense e baixadas da região da Ilha do Bananal (Oliveira et al., 1992). Plintossolos com predominância de nódulos ou concreções (Plintossolos Pétricos) são comuns nas rupturas de chapadas em todo o Planalto Central Brasileiro e em muitas rupturas de declive na Amazônia (Resende, et al., 1988).

Vertissolos: são solos de coloração acinzentada ou preta, sem diferença significativa no teor de argila entre a parte superficial e a subsuperficial do solo. No entanto, a característica mais importante é a pronunciada mudança de volume com a variação do teor de umidade devido ao elevado teor de argilas expansivas (argila de atividade alta), tendo como feição morfológica característica e facilmente identificável, a presença de fendas de retração largas e profundas que se abrem desde a superfície do solo nos períodos secos. São de elevada fertilidade química, mas apresentam problemas de natureza física. Ocorrem, predominantemente, na zona seca do Nordeste, no Pantanal

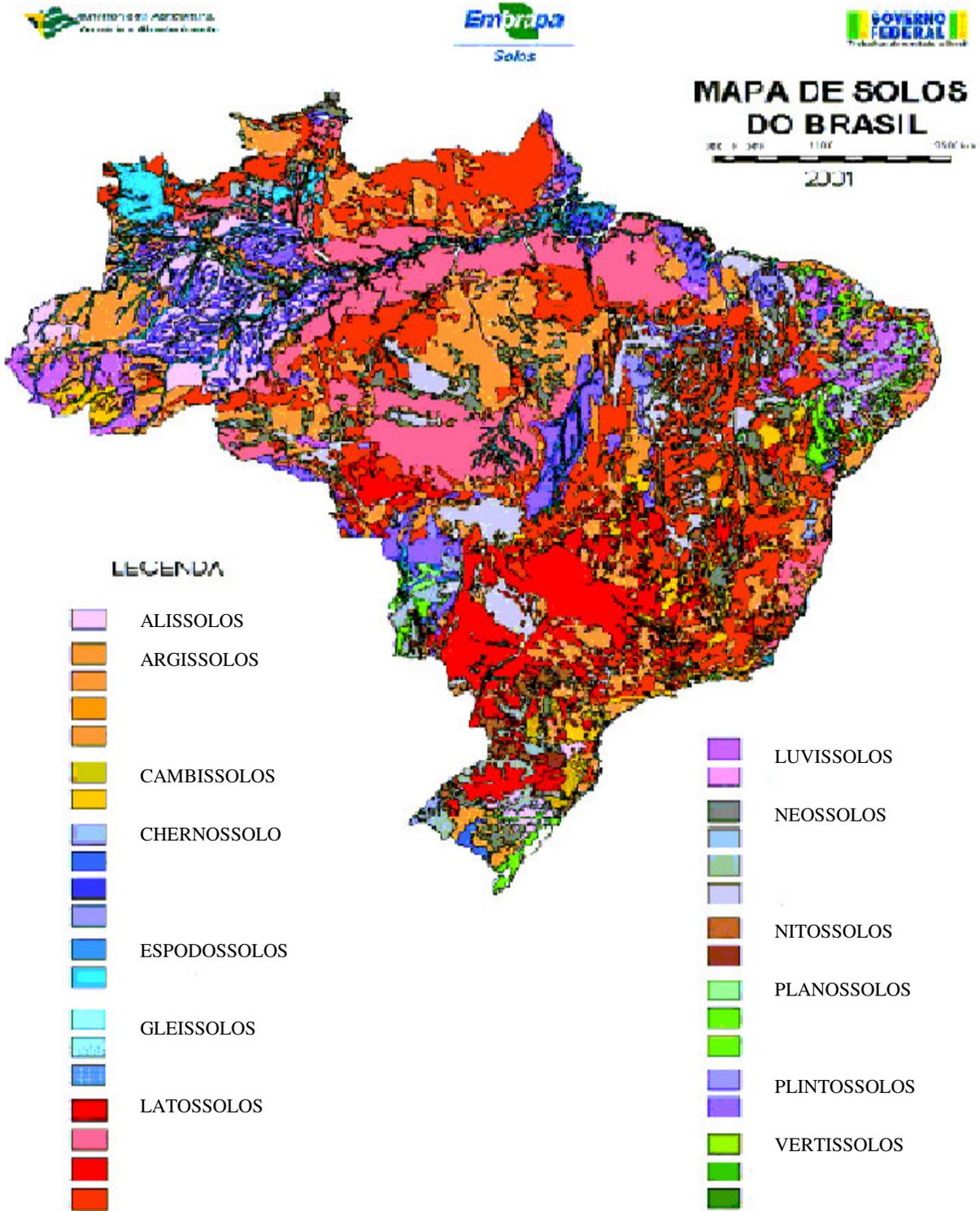


Figura 4: Mapa de solos do Brasil. Adaptado de EMBRAPA (1981) por Embrapa Solos. (Embrapa Solos, 2002)

Os nomes das classes de solos são formados pela associação de um elemento formativo com a terminação “ssolos”, de acordo com a tabela 4.

Tabela 4: Nomes das classes de solos e seus significados. (Embrapa solos, 1999)

CLASSE	PREFIXO	CONOTAÇÃO
NEOSSOLO	NEO	Novo. Pouco Desenvolvido. Sem B
VERTISSOLO	VERT	Horizonte vèrtico
CAMBISSOLO	CAMBI	Horizonte B incipiente
CHERNOSSOLO	CHERNO	Preto, rico em base
LUVISSOLO	LUVI	Acumulação de argila Ta
ALISSOLO	ALI	Alumínico
ARGISSOLO	ARGI	Acumulação de argila (Bt)
NITOSSOLO	NITO	Nítido. B nítico
LATOSSOLO	LATO	Velho. B latossolico
ESPODOSSOLO	ESPODO	B espódico
PLANOSSOLO	PLANO	Plânico. Horizonte B plânico
PLINTOSSOLO	PLINTO	Plintita. Horizonte plíntico
GLEISSOLO	GLEI	Horizonte glei. Sem B
ORGANOSSOLO	ORGANO	Orgânico. Horizonte H ou O

1.1.2. Gênese do solo – Latolização

Há uma tendência de se expressar o desenvolvimento do solo em termos de quatro processos:

- **Transformação:** ruptura da rede cristalina dos minerais primários; gênese dos minerais da argila; decomposição da matéria orgânica.
- **Remoção:** lixiviação de elementos para o lençol freático; erosão.
- **Translocação:** eluviação de matéria orgânica, argila silicatada e óxidos do horizonte A para o B; movimentação de material dentro do perfil em outras direções.

- **Adição:** incorporação de matéria orgânica ao solo; sedimentação ligeira.

A **latolização** é uma classe de processos que consiste basicamente na **remoção** de sílica e de bases do perfil, após transformação (intemperismo) dos minerais constituintes. Praticamente não há translocação de material para o horizonte B (variam de fortemente a bem drenados) como no caso da **podolização** (classe de processo que consiste essencialmente na **translocação** de material do horizonte A, acumulando no horizonte B, o que geralmente acontece quando o material de origem é pobre em argila e a drenagem é deficiente). (Resende, M., et. al., 1995)

Os solos formados por esta classe de processos são aqueles com horizonte B Latossólico. São os mais desenvolvidos (velhos) da crosta terrestre, ocupando, portanto, as partes há muito tempo expostas da paisagem. Em geral ocupam as superfícies mais elevadas (planaltos) em relação à paisagem circundante. Normalmente, são constituídos por quantidades variáveis de óxidos de ferro e de alumínio, minerais de argila 1:1, quartzo e outros minerais mais resistentes ao intemperismo, podendo haver a predominância de quaisquer desses. Compreende solos constituídos por material mineral, com horizonte B Latossólico imediatamente abaixo de qualquer um dos tipos de horizonte diagnóstico superficial, exceto H hístico. (Embrapa Solos, 1999)

Os solos variam, consideravelmente, quanto ao teor de matéria orgânica, observando-se extremos nos latossolos, onde são freqüentes, no horizonte **B**, teores na faixa de 0,2 a 0,5% de carbono orgânico (CO), intensamente humificado. O contrário é encontrado nos solos orgânicos, cujo teor mínimo de CO é de 8% na ausência da fração argila. (Resende, 2006)

O limite superior do horizonte B latossólico, em alguns casos, é difícil de ser identificado no campo, por apresentar muito pouco contraste de transição com o horizonte que o precede, verificando-se nitidez de contraste quase que somente de cor e de estrutura entre a parte superior do horizonte A e o horizonte B latossólico.

Portanto conclui-se que os Latossolos são solos profundos (sendo a espessura raramente inferior a um metro), com pouca diferenciação entre horizontes (A, B, C), bastante intemperizados; apresentam, portanto, argilas de baixíssima atividade, pouca retenção de bases e virtual ausência de minerais primários facilmente intemperizáveis. (Resende, M., et. al., 1995).

São em geral, solos fortemente ácidos, com baixa saturação por bases, distróficos ou álicos. São típicos das regiões equatoriais e tropicais, ocorrendo também em zonas subtropicais, distribuídos, sobretudo, por amplas e antigas superfícies de erosão, sedimentos ou terraços fluviais antigos, e normalmente em relevo plano e suave ondulado, embora possam ocorrer em áreas mais acidentadas. (Embrapa Solos, 1999)

Como a sílica e outros elementos vão sendo lixiviados, há um enriquecimento relativo de oxidróxidos de ferro e hidróxido de alumínio. Estes, como agentes agregantes e, em particular a gibsita, evitando que a caolinita se ajuste face a face, ao final do processo desenvolvem a macroporosidade, dando à massa do solo aspecto maciço poroso (esponjoso), formada de estrutura granular muito pequena; resistência à erosão; maciez (quando seco) e alta friabilidade (úmido); facilitando o trabalho do solo, mesmo depois das chuvas (Resende, M., et. al., 1995).

1.1.3. Classificação de Latossolos

Os principais critérios usados para classificar os Latossolos são: os teores de Fe_2O_3 associados às rochas de origem; a coloração, à forma de ferro (goetita ou hematita); o comportamento associado à relação teores de gibbsita/caulinita.

- *Latossolo Amarelo*: baixos teores de Fe_2O_3 , cor amarelada, tipicamente caolinítico e goetítico, e quase sempre álico (alta saturação por Al^{3+}).
- *Latossolo Vermelho-amarelado*: classe bastante ampla no que se refere à coloração e mesmo a teores de Fe_2O_3 . São geralmente álicos ou distróficos (baixa saturação por bases), mas podem ser eutróficos (alta saturação por bases) em extensões consideráveis nas regiões mais secas.
- *Latossolo Vermelho-escuro*: os mesmos comentários feitos no solo anterior. Predominam em regiões diferentes do anterior. (Resende, M., et. al., 1995).

1.1.4. Constituintes ativos do solo

Quando em boas condições para crescimento de plantas é constituído, em seu horizonte superficial, por aproximadamente 50% de material sólido, 25% de água e 25% de ar (figura 5). A fase sólida contém uma fração inorgânica (mineral), geralmente dominante, apresentando associação a uma fração orgânica, formando assim o plasma argilo-húmico, sendo responsável pela definição das características físico-químicas do solo. (Tomoyuki, et. al. 2001)

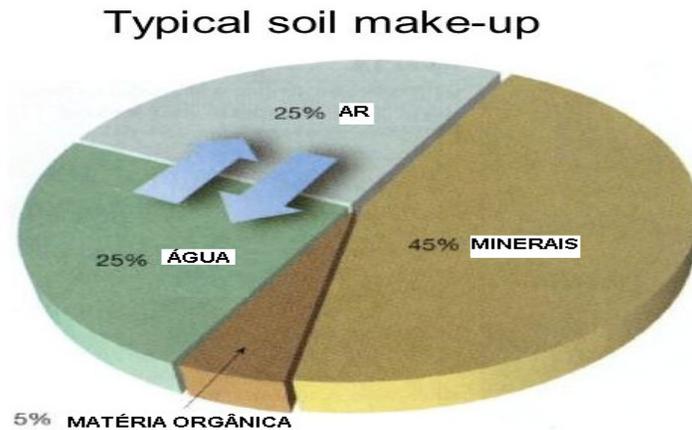


Figura 5:Constituintes do solo. (Nascimento, 1995)

Os componentes orgânicos do solo incluem: biomoléculas de composição química e função biológica conhecidas, sendo restos de constituintes de plantas e animais produzidos por atividade microbiana; uma variedade de intermediários e produtos parcialmente degradados, originados durante o processo de decomposição, possuindo variadas estabilidades químicas e biológicas; compostos orgânicos quimicamente e fisicamente estabilizados, caracterizados por seu longo tempo de meia vida, onde as substâncias húmicas representam a maior e mais significativa porção. (Piccolo, 1996)

Segundo Steverson (1994) o termo matéria orgânica do solo se refere a todo o conteúdo orgânico do solo, tal como: matéria orgânica que se deposita na superfície do solo, que contém resíduos das plantações; resíduos de plantas em vários estágios de decomposição, sendo fonte de nutrientes para as plantas; biomassa microbiana que vive no solo, contendo um alto número de bactérias, fungos, algas, além de protozoários, sendo agentes de decomposição que liberam nutrientes a partir dos resíduos de plantas, e, fonte lábil de nutrientes; compostos orgânicos solúveis que participam da nutrição das plantas, e, aliviam a toxicidade de íons metálicos; enzimas

do solo, que são em grande número, devido à complexidade e variabilidade de substratos que servem como fonte de energia para microorganismos; matéria orgânica estável (húmus). (Steverson, 1994)

Segundo Tan (2003), matéria orgânica do solo é derivada da biomassa do solo, e consiste de ambos: matéria orgânica viva e morta. A matéria orgânica morta é formada por decomposição química e biológica de resíduos orgânicos, e pode se distinguir em vários graus de decomposição, formando dois grupos principais:

- Primeiro grupo, onde a morfologia do material das plantas ainda é visto, contendo em sua maioria material não decomposto, que influencia nas propriedades físicas do solo. Pode ser subdividido em fração fibrosa (a última a ser decomposta) e fração semi-decomposta. Este último é substrato para formação da fração decomposta. Este grupo recobre a superfície do solo, sendo importante no ciclo de nutrientes.
- Segundo grupo, também denominado húmus, é a parte mais decomposta da matéria orgânica morta do solo, de coloração escura, que contém a matéria orgânica não-humificada e a humificada. A matéria orgânica não-humificada compreende todas as substâncias liberadas pela decomposição de resíduos de plantas e outros organismos, incluindo carboidratos, aminoácidos, lipídeos, ácidos nucléicos, ligninas e outros. Esta parte do húmus contém quase todos os compostos bioquímicos sintetizados por plantas e outros organismos do solo. Estas substâncias estão sujeitas a posterior degradação e são o principal recurso para síntese e formação da matéria orgânica humificada (através da humificação). Já a matéria orgânica humificada compreende as substâncias

húmicas, uma mistura de substâncias amorfas e polidispersas, de coloração amarela para o preto, hidrofílicas, ácidas e de alto peso molecular. (Tan, 2003)

A matéria orgânica humificada do solo é constituída de 60 a 90% de substâncias húmicas e de 10 a 40% de substâncias inertes, denominadas huminas. O emprego de substâncias húmicas no solo tem favorecido com eficiência, a recuperação do seu carbono orgânico. As plantas, por sua vez, tratadas com tais substâncias são mais resistentes às pragas e tem maior rendimento em carboidratos. (Clasen, et. al. 1998)

As substâncias não-húmicas compreendem a matéria orgânica do solo, em sua maioria, composta de polissacarídeos e peptídeos ou outras substâncias derivadas de proteínas. (Hayes, et. al., 1989)

1.1.5. Propriedades químicas do solo

Uma das propriedades químicas do solo mais importantes é a troca iônica, sendo responsável pela nutrição das plantas. Os materiais coloidais do solo (minerais e orgânicos) apresentam cargas elétricas positivas e negativas, podendo adsorver tanto cátions como ânions, fazendo do solo um receptor de resíduos. De um modo geral a carga efetiva dos colóides é negativa, sendo que cargas positivas, têm sua ocorrência devida, principalmente, à presença de oxihidróxidos de Fe e Al em condições de pH ácido. Por isso o solo tem a **capacidade de troca de cátions (CTC)**, que define a habilidade do solo em reter e adsorver cátions. Entretanto, a matéria orgânica tem uma importante função na determinação da CTC, uma vez que aumentando a quantidade de matéria orgânica, aumenta a CTC. A ligação de cátions tem conseqüências que influenciam na agregação, adsorção, solubilidade, estrutura do solo, translocação da matéria orgânica e transporte de água.

O pH é uma outra propriedade química essencial, pois é ele que define o comportamento dos elementos químicos no solo, aumentando a ligação de cátions quanto maior seu valor, e, também, o comportamento dos seres vivos. No caso dos elementos químicos o pH determina sob que forma estes estarão nas soluções que percolam o solo. Em função do pH do solo pode-se prever a existência dos elementos químicos sob uma forma catiônica (ou aniônica), sob forma de hidróxido ou ainda sob forma de sais, conhecendo-se a mobilidade dos elementos em um determinado solo.(Tipping, 2002)

As condições de oxi-redução têm um papel importante para controlar o comportamento dos elementos. Quando o oxigênio começa a faltar outros elementos ou moléculas de potencial de oxi-redução mais baixo tornam-se fontes de energia e receptores de elétrons, predominando no solo as formas redutoras.(Marques, et. al., 2001)

1.2. PROCESSO DE HUMIFICAÇÃO

A humificação gera condições ecológicas necessárias à sobrevivência de algumas espécies e associações de organismos. É realizada graças à diversidade e riqueza das formas de vida com sua intensa atividade biológica, gerando decomposição da matéria orgânica e acúmulo de grandes reservas de húmus de alta qualidade, contribuindo para a fertilidade. A fertilidade do solo (humificação) pode ser medida por vários índices biológicos como: atividade enzimática (principalmente), quantidade de riboflavina, quantidade de matéria orgânica e atividade microbiológica.

Humificação é uma parte do processo de formação de húmus (como mostra a figura 6) através do uso da matéria orgânica não-humificada, sendo um fenômeno específico do solo, que inclui humificação propriamente dita, acumulação e distribuição de matéria orgânica no solo, diferenciação e localização de substâncias húmicas no solo e

formação de compostos organo-minerais. Forma a fração humificada do solo, ou mesmo, as substâncias húmicas. (Tan, 2003)

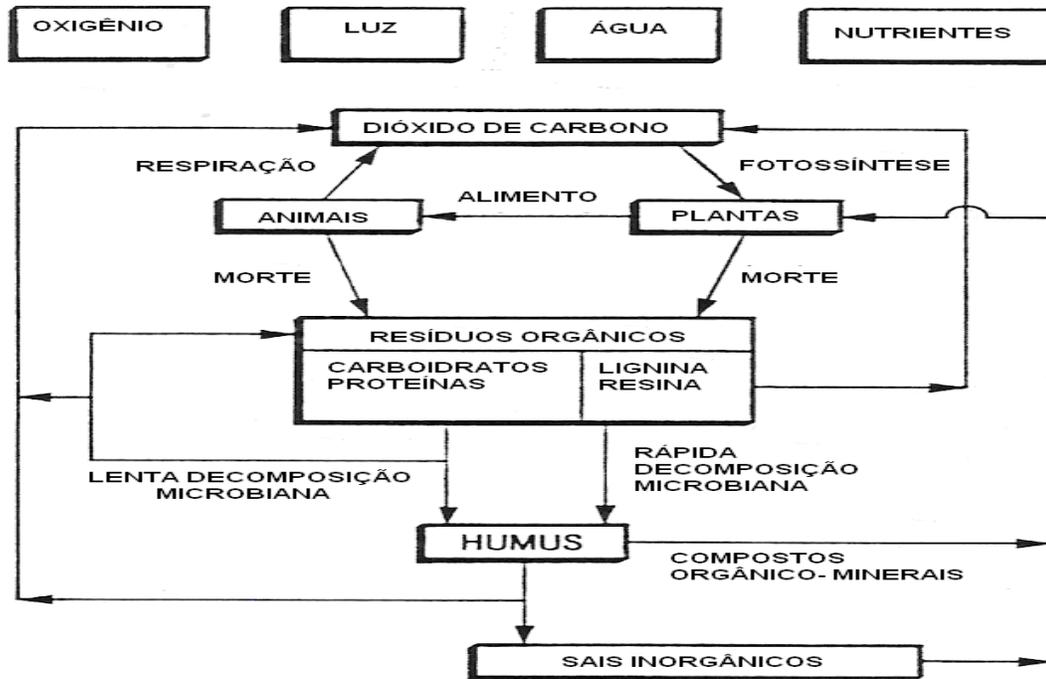


Figura 6: ciclo da matéria orgânica. (Handreck, 1938)

Há duas hipóteses para humificação: condensação e oxidação, ou mesmo, condensação abiótica e degradação de polímeros.

Na hipótese de condensação (figura 7), biopolímeros completamente desintegrados à simples produtos, H_2O , CO_2 e outros, e monômeros, condensam-se e polimerizam-se à substâncias húmicas. Para a hipótese de degradação de biopolímeros (figura 7), considera a formação de substâncias húmicas quando há estágio incompleto de decomposição de moléculas de elevado peso molecular, tal como a lignina.

No atual momento, a hipótese de degradação de biopolímeros é a mais popular (figura 8). A hipótese é baseada em: neoformação de substâncias húmicas (incluindo oxidação); sua subsequente humificação e conservação (onde as moléculas

gradualmente adquirem características mais típicas de substâncias húmicas, tais como, redução da cadeia alifática e aumento da benzoicidade); gradual e lenta destruição de substâncias húmicas. (Orlov, 1995)

Nesta hipótese, o principal substrato para formação de substâncias húmicas, a lignina, enquanto degradada, forma um intermediário cátion-radical, o qual poderá reagir com outros nucleófilos, tal como, OH de carboidratos, para formação das substâncias húmicas. (Burdon, 2001)

Para Kononova (1972) os estágios de humificação são os seguintes:

1. O processo de humificação de plantas é acompanhado por mineralização de componentes como, CO₂, H₂O, NH₃ e outros produtos.
2. Todos os componentes de plantas poderiam ser recursos de unidades estruturais na formação de: produtos de desintegração (compostos fenólicos de ligninas, taninos, e outros similares compostos); produtos de metabolismo (compostos fenólicos – metabólitos formados por consumo de carboidratos por microorganismos); produtos de desintegração e resíntese (aminoácidos e peptídeos durante a decomposição de proteínas e produtos metabólicos de microorganismos).
3. Um importante estágio no processo de formação de substâncias húmicas é a condensação de unidades estruturais, o qual ocorre por oxidação de fenóis pelas enzimas do tipo fenoloxidasas, através de semi-quinonas para quinonas e interação mais tarde de aminoácidos e peptídeos.
4. O estágio final do processo é a policondensação (polimerização), sendo um processo químico.

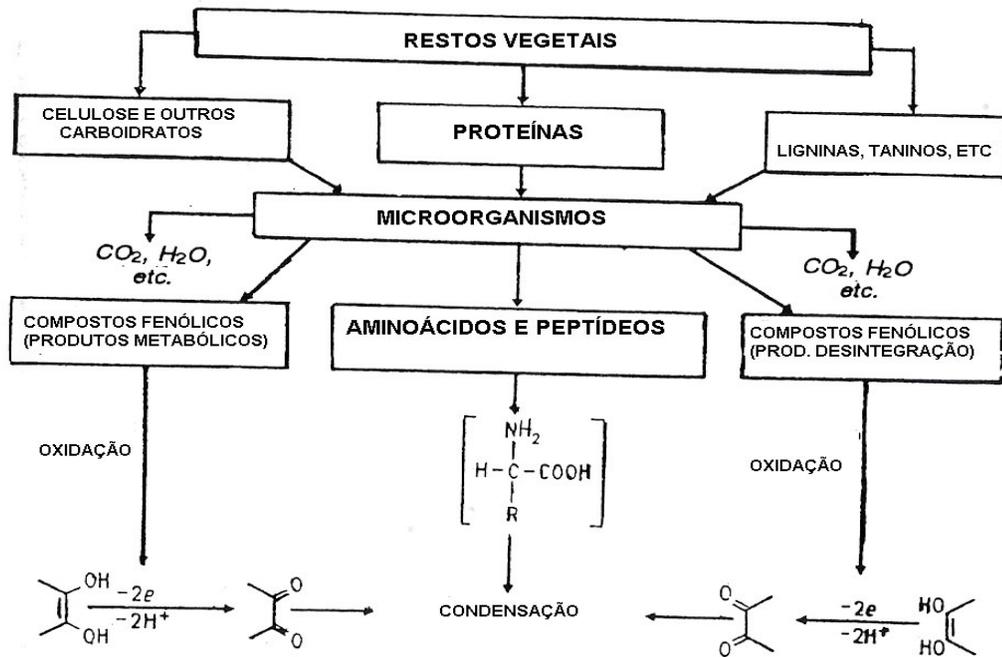


Figura 7: Processo de humificação por condensação. (Orlov, 1995)

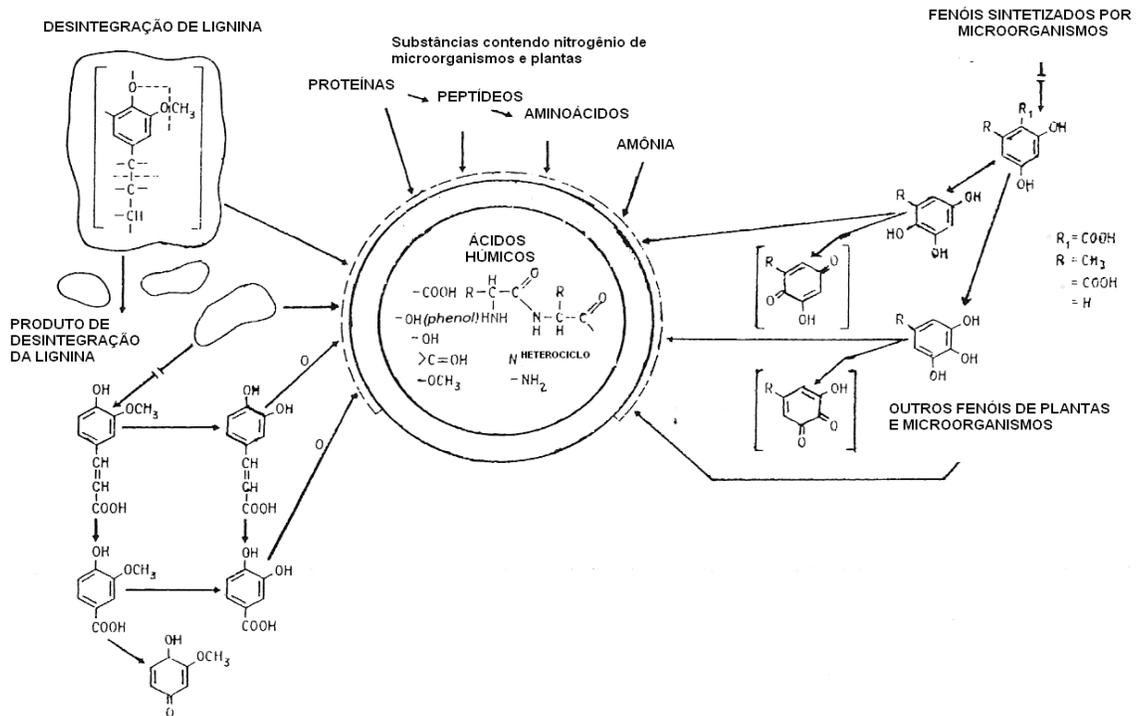


Figura 8: Hipótese de degradação de biopolímeros. (Orlov, 1995)

Húmus é um produto da decomposição da matéria orgânica proveniente de organismos vivos. O conteúdo de carbono presente nas substâncias húmicas é estimado ser 6×10^{11} ton., com poder calorífico de 5,000 cal/g, concluindo que a energia reservada nas substâncias húmicas aproxima-se de 3×10^8 kcal. (Orlov, 1995).

A formação do húmus ocorre na superfície do solo. É o único ou maior componente do solo que supre nutrientes para as plantas. Possuem carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, onde o carbono orgânico geralmente predomina em 40-60% do peso. (tabela 5) (Piccolo, 1996)

Tabela 5: Média da composição elementar das substâncias húmicas no solo. (Malcom, et. al. 1990)

Elemento	Ácido húmico(%)	Ácido fúlvico(%)
Carbono	53,8 – 58,7	40,7 – 50,6
Hidrogênio	3,2 – 6,2	3,8 – 7,0
Oxigênio	32,8 – 38,3	39,7 – 49,8
Nitrogênio	0,8 – 4,3	0,9 – 3,3
Enxofre	0,1 – 1,5	0,1 – 3,6

Certos cientistas acreditam que a composição elementar das substâncias húmicas não pode ser utilizada para explicar a estrutura molecular das mesmas. Somente pode ser usada para estudo das estruturas moleculares, ou mesmo para distinguir as substâncias húmicas entre si. A tabela 6, mostra a diferença em composição elementar, entre as substâncias húmicas. (Tan, 2003)

Tabela 6: Composição elementar de ácidos húmicos e ácidos fúlvicos oriundos de solos de regiões temperadas e tropicais. (Tan, 2003)

	C	H	O	N	w
	% Atômico				
Solos de Regiões tropicais					
HA - Alfissolos	35,9	42,8	19,2	2,1	0,053
HA - Andossolos	43,4	34,8	19,4	2,4	0,258
HA - Oxissolos	39,4	38,1	20,6	1,9	0,223
FA - Andossolos	36	38	24,6	1,4	0,428
Solos de Regiões Temperadas					
HA - Alfissolos	38,9	41,1	17,3	2,7	0,041
HA - Aridissolos	40,3	36,4	20,2	3,1	0,33
HA - Histossolos	40,1	41	16,9	2	-0,08
HA - Inceptissolos	34,5	43,5	19,7	2,4	0,09
HA - Molissolos	39,6	38	20,1	2,3	0,23
HA - Espodossolos	36,8	40,7	20,4	2,1	0,174
HA - Ultissolos	34,5	42,7	20,5	2,3	0,151
FA - Inceptissolos	32,9	42,8	22,8	1,5	0,222
FA - Molissolos	32,1	37,1	30,1	0,7	0,785
FA - Espodossolos	38	36	24,8	1,2	0,453
FA - Ultissolos	30,9	37,4	30,8	0,9	0,871

A razão atômica pode ser utilizada para identificar o tipo de substância húmica (tabela 7). De acordo com Orlov (1985), a razão H/C entre 0,9 à 1,35 indica que, para cada carbono há aproximadamente um átomo de H, e se a razão for maior que 1,35, indica a presença de substâncias não-húmicas. A razão atômica O/C pode distinguir as substâncias húmicas, onde para ácido húmico está na faixa de 0,421 à 0,657, e para o ácido fúlvico, entre 0,653 e 0,997. Para Steelink (1985), o parâmetro O/C é o melhor para se diferenciar as substâncias húmicas, onde o ácido fúlvico apresenta maior razão que o ácido húmico. A razão N/C também pode ser usada para diferenciação, quando ácido húmico apresenta-se na faixa de 0,048 à 0,077, e o ácido fúlvico, entre 0,022 e 0,046 (o oposto encontrado para a razão O/C).

Tabela 7: Razão atômica para maioria dos elementos em ácido fúlvico e ácido húmico. (Tan, 2003)

	H/C	O/H	O/C	N/C
Solos de Regiões tropicais				
HA - Alfissolos	1,192	0,449	0,539	0,058
HA - Andossolos	0,802	0,559	0,447	0,055
HA - Oxissolos	0,967	0,54	0,523	0,048
FA - Andossolos	1,055	0,647	0,683	0,039
Solos de Regiões Temperadas				
HA - Alfissolos	1,121	0,392	0,439	0,071
HA - Aridissolos	0,903	0,055	0,501	0,077
HA - Histossolos	1,022	0,412	0,421	0,05
HA - Inceptissolos	1,352	0,417	0,564	0,069
HA - Molissolos	0,96	0,529	0,508	0,058
HA - Espodossolos	1,105	0,501	0,554	0,057
HA - Ultissolos	1,237	0,48	0,594	0,067
FA - Inceptissolos	1,301	0,533	0,683	0,046
FA - Molissolos	1,155	0,811	0,938	0,022
FA - Espodossolos	0,947	0,689	0,653	0,032
FA - Ultissolos	1,21	0,824	0,997	0,029

Os dados acima permitem concluir que: além de haver aproximadamente um átomo de carbono para cada um de hidrogênio, em geral o carbono é o componente majoritário em relação ao oxigênio; de acordo com a razão O/H, há um átomo de oxigênio para aproximadamente dois de hidrogênio (composição similar à molécula de água); a elevada relação entre O/C para o ácido fúlvico permite concluir que sua estrutura se assemelha mais à um polissacarídeo que a do ácido húmico (onde a razão O/C chega aproximadamente 1). Do ponto de vista de condensação para formação de substâncias húmicas, a formação de ácido fúlvico deve envolver a incorporação de mais polissacarídeos e carboidratos que qualquer outra substância; a relação N/C indica que há 0,05 – 0,06 átomos de nitrogênio para um de carbono. Isto revela que há um nitrogênio para cada 16 à 20 átomos de carbono em ácido húmico, enquanto que para

ácido fúlvico, há pelo menos um nitrogênio para cada 50 átomos de carbono. (Tan, 2003)

Há duas rotas que propõem a formação de substâncias húmicas: aquela que envolve unicamente processos biológicos (humificação); e aquela que envolve processos biológicos seguidos de reações químicas (abióticas). Reações químicas abióticas, não podem sozinhas ser o único processo que envolve a formação de substâncias húmicas. A mais comum reação abiótica é a reação de Maillard, reação entre aminoácidos e monossacarídeos chamados melanoidinas; esses contêm heterociclos aromáticos tais como, furano, piridinas e outros. Todavia há várias objeções contra a existência de reações deste tipo para a formação de substâncias húmicas, visto que a concentração de monossacarídeos disponíveis no ambiente é baixa, e são reações que ocorrem apenas em elevados valores de pH. Ou seja, este não seria o principal mecanismo para formação de substâncias húmicas. (Burdon, 2001)

Entretanto, substâncias húmicas são o mais abundante material orgânico no meio ambiente, sendo uma mistura complexa de resíduos orgânicos biologicamente transformados. Derivam principalmente da lignina, sendo esta sua legítima precursora, o que sugere a contribuição vegetativa dominante para a matéria orgânica terrestre ou aquática, mas não única, visto que a contribuição animal também é relevante. (Hatcher, et. al., 2001).

Ponomavera (1956) disse: “Poderia ser um exagero dizer que os tipos de solos formados são quase sinônimos dos tipos de húmus formados, ou mais precisamente, a conversão.” Ou seja, quase todas as propriedades do solo no seu conteúdo é devido à composição da matéria orgânica.

Os minerais também participam do processo de humificação uma vez que funcionam como catalisadores das reações em cadeia, além de promotores das funções hormonais em organismos. Um exemplo disso é a bentonita, que aumenta o número de substâncias húmicas formadas (Orlov, 1995)

Do ponto de vista econômico, a presença e composição do húmus é um indicativo de fertilidade. O equilíbrio do húmus no solo pode ser mudado em larga escala devido ao devastamento de áreas florestais e ao cultivo prolongado. Quando o conteúdo de húmus do solo for drasticamente reduzido, há necessidade de aplicação artificial de alguma fonte de húmus. (Piccolo, 1996) O cultivo prolongado gera aumento do conteúdo de ácidos húmicos com relação aos ácidos fúlvicos. (Orlov, 1995)

Quando o solo florestal passa a ser utilizado na agricultura, há uma progressiva redução nas frações húmicas. E, essa redução da matéria orgânica com o progressivo cultivo, é atribuída à oxidação microbiana de matéria orgânica parcialmente decomposta, ou complexos húmicos que anteriormente eram protegidos em agregados do solo, e se tornaram vulneráveis com a prática da agricultura. Isto torna o grau de hidrofobicidade menor de algumas frações húmicas, um importante aspecto para a preservação e estabilidade da matéria orgânica no solo, ao mesmo tempo que aumenta a formação de produtos de oxidação. O cultivo reduz as substâncias húmicas na seguinte ordem: ácido húmico >humina >ácido fúlvico, mas não na mesma proporção em cada um dos três. (Piccolo, et. al. 2005)

O grau de humificação do solo pode ser facilmente calculado através da proporção de carbono orgânico, e às vezes, pela presença de nitrogênio orgânico nas frações argilosas.

A distribuição do húmus no solo depende, primariamente, das condições climáticas. Alguns autores defendem a idéia de que a decomposição do húmus diminui com o aumento da distância do equador. Secundariamente, os parâmetros locais como, topografia, rotação de cultivo, desgaste de solo, aplicação de resíduos de origem natural ou industrial e o tempo, pode vir a afetar. (Piccolo, 1996)

Existem certas condições que podem alterar as taxas de humificação, como aquelas que interferem na atividade da microflora do solo: temperatura, conteúdo da mistura, pH, potencial redox, conteúdo de alumínio móvel, presença de estimulantes ou inibidores e toxinas. Ou até mesmo condições que geram estabilidade para os compostos transformados, tais como, estrutura das substâncias, composição mineralógica do solo, conteúdo de carbonato de cálcio e sesquióxido, podem alterar a ocorrência da humificação. (Orlov, 1995)

Em solos com baixa drenagem, a decomposição anaeróbica prevalece, como em pântanos. Na falta de oxigênio, a decomposição é muito lenta, contribuindo para a acumulação de grande quantidade de matéria orgânica, em contraste para solos minerais, onde o conteúdo de matéria orgânica constitui uma pequena fração, graças a um processo de humificação intenso.

O crescimento de plantas nestes solos proporciona um restrito suprimento de nutrientes apenas via deposição atmosférica, com alguma contribuição do substrato, permitindo que estes solos sejam usados para o estudo da acumulação de metais pesados em consequência da atividade humana. (Gondar, et. al.,2005)

O clima é o fator mais importante, pois determina o tipo de espécies de plantas no local, a quantidade de resíduos de plantas produzidos e a intensidade da atividade microbiana no solo. A topografia afeta o conteúdo de matéria orgânica devido à

influência na retenção ou deslizamento das águas das chuvas. O cultivo contínuo tende a declinar os níveis de matéria orgânica, uma vez que aumenta a atividade microbiana e expõe a matéria orgânica inacessível ao ataque microbiano. Devido à isso é comum a adição freqüente de resíduos orgânicos sintéticos sobre o solo. O fator tempo contribui para o alcance do equilíbrio de matéria orgânica no solo. As substâncias húmicas são protegidas pelos minerais que interagem com as mesmas. (Steverson, 1994)

O grau de humificação do solo é importante no que diz respeito ao transporte e complexação/redução de espécies metálicas. (Rosa, et. al.,2005)

Uma vez formadas, as substâncias húmicas resistem à degradação, devido à grande heterogeneidade química e física e deficiência de enzimas degradativas suficientes. Mecanismos de proteção química e física também operam em conjunto. Além do mais, a proteção é aumentada quando adsorvidos, agregados ou complexados à metais, especialmente à Al^{3+} .(Tipping, 2005.)

1.3. SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Segundo Piccolo (1996), as substâncias húmicas constituem uma mistura heterogênea e altamente complexa de compostos orgânicos macromoleculares (polímeros) e amorfos de natureza alifática e aromática, o que dificulta a caracterização de estruturas-modelo. A probabilidade de se encontrar duas moléculas idênticas é muito pequena (Piccolo, 1996).

Para Hayes (2001), são substâncias orgânicas quimicamente complexas, amorfas, escuras, hidrofílicas, ácidas, parcialmente aromáticas, com peso molecular de 100 para mais de 1 milhão, que compreendem entre 65 a 80% da matéria orgânica do solo. São o resultado da decomposição de resíduos de plantas e animais, sendo resistentes à

biotransformação em outros componentes (ou seja, moléculas estáveis refratárias). (Hayes, et. al., 2001)

De acordo com Malcolm (1990), o termo substâncias húmicas se refere à uma mistura heterogênea de matéria orgânica natural, que surge da decomposição de resíduos de plantas e animais do meio ambiente, sendo de cor amarelo para o preto, de alto peso molecular e refratária. (Malcolm, et. al, 1990)

Para Orlov (1974), humus (contendo substâncias húmicas) é o produto da matéria viva, tão bem como seu recurso. (Orlov, 1974). As moléculas de substâncias húmicas podem ser consideradas uma combinação de partes ou as próprias biomoléculas transformadas e seus fragmentos. (Orlov, 1995)

Canellas (2001) diz serem as substâncias húmicas, o produto da intensa transformação dos resíduos orgânicos pela biomassa e polimerização dos compostos orgânicos (principalmente através de reações de condensação, demetilação e oxidação) até macromoléculas resistentes a degradação biológica. (Canellas, et. al, 2001)

Segundo Gondar (2004), substâncias húmicas são os mais importantes componentes da matéria orgânica do solo, sendo macromoléculas negativamente carregadas, que contém principalmente ácidos carboxílicos e grupos funcionais fenólicos. Influenciam as propriedades do solo, incluindo capacidade trocadora de cátions, capacidade tamponante, reações ácido-base e complexação de metal. (Gondar, et. al., 2004)

Alvarez-Puebla (2004) define substâncias húmicas como o mais importante recurso de carbono orgânico no meio ambiente terrestre e aquático, que contribui para o crescimento das plantas, e são responsáveis pela estrutura e propriedades físico-químicas do solo, estando envolvidas na maioria dos fenômenos de superfície que ocorrem no solo. (Alvarez-Puebla, et. al., 2004)

Para Senesi N. e Miano T. M. (1994), substâncias húmicas são aquelas formadas por uma profunda alteração da matéria orgânica no meio ambiente. (Senesi, et. al., 1994)

Esses polímeros podem conter um núcleo policíclico ligado à polissacarídeos, proteínas, fenóis, peptídeos. (Senesi, N.; Miano, T.M.). No entanto, são consideradas moléculas orgânicas ácidas formadas pela decomposição das plantas, animais e microorganismos. (Tipping, 2002.)

São ricos em grupos funcionais reativos (tais como éster, éter, grupos carboxila, hidroxila, amino e outros grupos hidrofílicos) e são formados pelo processo de ressíntese e polimerização (humificação) durante a transformação química e microbiana da matéria orgânica “fresca” do solo. Contribuem substancialmente para o aumento da fertilidade do solo, além de outras funções específicas e típicas de matéria orgânica humificada, tais como: lenta liberação de nutrientes contendo N, S e P; elevada capacidade de troca de cátions; capacidade tamponante; extensa interação com micronutrientes e metais tóxicos, além de moléculas orgânicas xenobióticas como os pesticidas. Ou seja, biodisponibilidade/fitotoxicidade, mobilização/transporte e imobilização/acumulação no solo, são altamente influenciados pelas substâncias húmicas. (Piccolo, 1996.)

São encontradas não apenas no solo mas também, em sedimentos marinhos e águas naturais. (Orlov, 1995.). É inevitável que as substâncias húmicas também sejam encontradas em água, além de existirem em todos os solos. A quantidade e composição das substâncias húmicas em qualquer água irá depender da cobertura de água do solo e especialmente da composição mineral do solo, cátions trocáveis e valores de pH do solo. (Hayes, et. al., 2001)

Consistem em três importantes componentes: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina. (Piccolo, 1996.)

Ácidos húmicos: (figura 9) de acordo com Aiken et al. (1985), consistem da fração que precipita em soluções aquosas quando o pH cai abaixo de 2,0. Cientistas do solo, por sua vez, consideram ácidos húmicos sendo a fração da matéria orgânica do solo que precipita em pH 1,0, proveniente de extratos alcalinos aquosos do solo. Os ácidos húmicos representam a fração reativa mais estável da matéria orgânica humificada. (Canellas, et. al., 2001)

Ácidos fúlvicos: (figura 10) são ditos por cientistas do solo, como sendo a fração de substâncias húmicas que se mantém solúvel em todas as condições de pH do solo, constituindo portanto, a fração móvel e dissolvida da matéria orgânica. São aproximadamente esféricos, com 75% do volume da partícula ocupado por água. (Tipping, 2002.)

Humina: é a fração de substâncias húmicas que não é solúvel em água em qualquer valor de pH. Constituída de moléculas apolares e hidrofóbicas que apresenta forte associação com a matéria inorgânica (Hayes, et al., 1989). Humina é a mais antiga das três frações. (Rice, 2001)

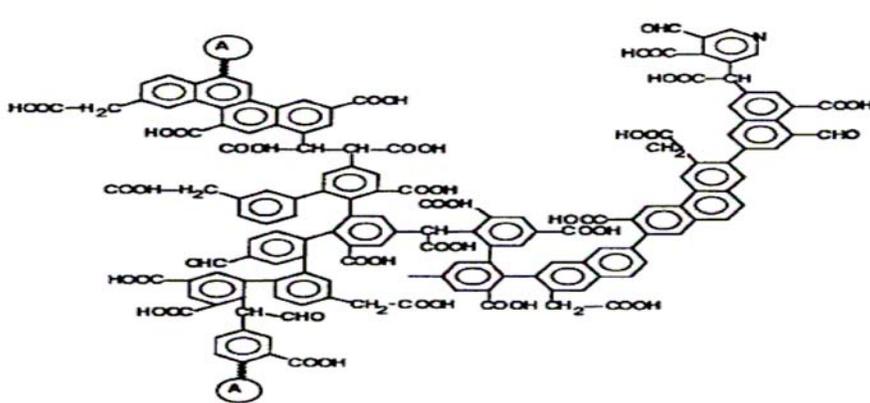


Figura 9: ácido húmico. (Tan, 2003)

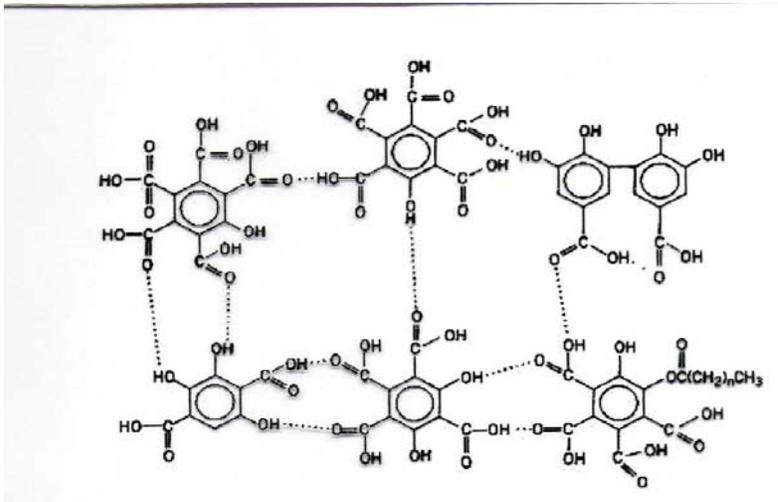


Figura 10: ácido fúlvico. (Tan, 2003)

De acordo com Duchaufor (1982), citado por Benites et al. (2003), os ácidos fúlvicos são os compostos húmicos de maior solubilidade por apresentarem maior polaridade e menor tamanho molecular. Estes compostos são os principais responsáveis por mecanismos de transporte de cátions dentro do solo (CTC), por meio de complexos organo-metálicos, o que caracteriza o processo de **queluviação**. Os ácidos húmicos são os compostos húmicos que apresentam pouca solubilidade nas condições de acidez normalmente encontradas em solos. Estes compostos são responsáveis pela maior parte da complexação de origem orgânica em camadas superficiais do solo. A humina consiste em um aglomerado de materiais húmicos e não húmicos (ibid.). Apesar de apresentar baixa reatividade, são responsáveis por mecanismos de agregação de partículas e na maioria dos solos tropicais representa a maior parte do carbono humificado do solo. A figura 11 mostra a classificação dos compostos orgânicos (Benites, 2003):

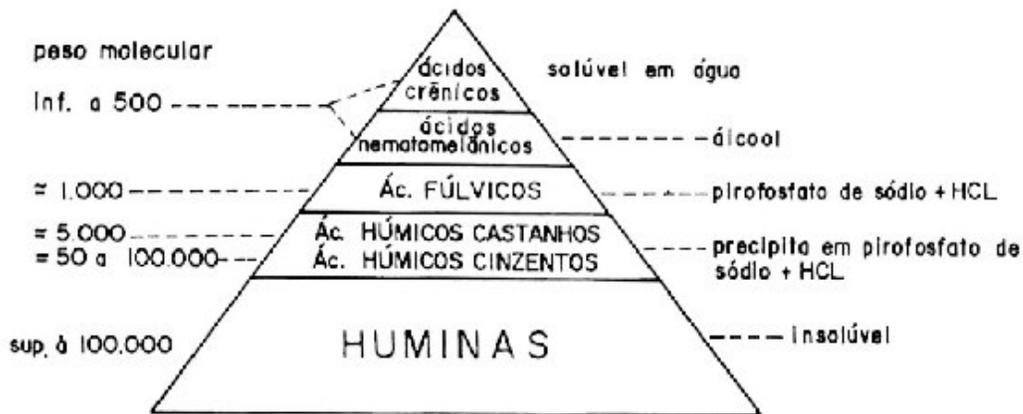


Figura 11: Esquema da classificação dos compostos orgânicos segundo sua solubilidade e seu peso molecular. (Duchafour, 1997 e Jacquin, 1980)

A solubilidade dessas frações é intimamente relacionada à massa molecular, complexidade da estrutura, polaridade da molécula e composição química. Todavia, esta aumenta com o percentual de oxigênio, e diminui com o percentual de carbono.

Ácidos fúlvicos por serem os mais solúveis, simples e polares, possuem uma área superficial aparente maior, apresentando maior número de interações de adsorção. Há, também, um menor número de microporosidades na molécula. (Alvarez-Puebla, et. al., 2005)

Devido à riqueza estrutural das substâncias húmicas, é difícil caracterizar a estrutura de cada molécula, devido a sua grande diversidade. Portanto, criou-se o que se denomina pseudoestruturas, que permitem observar as propriedades e comportamento de misturas complexas, como as substâncias húmicas. Estas não são estruturas moleculares, nem muito menos uma média de modelos estruturais mas, sim, estruturas hipotéticas que contêm grupos elementares, estruturais e funcionais que consistem em algumas ou todas as propriedades observadas na mistura. Muitas ou algumas

pseudoestruturas diferentes podem ser utilizadas para representar mesma ou diferente propriedade das substâncias húmicas. (Mac Carthy, P., 2001)

A aparente área superficial de diferentes amostras húmicas aumenta quando sua complexidade molecular diminui (ácido fúlvico > ácido húmico). Isto é provavelmente devido ao aumento da agregação intramolecular quando macromoléculas aumentam a massa molecular, enquanto que a polaridade diminui com o aumento da complexidade estrutural. Um exemplo é a humina, que possui área superficial aparente menor. (Alvarez-Puebla, et. al., 2005)

Também podem ser distinguidos por sua dispersividade e seu peso molecular, proporção de grupos alifáticos e aromáticos, e estrutura de compostos biomoleculares em cada um. (Piccolo, et. al., 2005)

A carga predominante nas substâncias húmicas e que ocorre na maioria dos valores de pH é a negativa, devido à dissociação dos grupos carboxílicos, o que não significa dizer que não há cargas positivas na estrutura (figura 12 acima). São moléculas flexíveis, polieletrólitos lineares com cargas negativas em determinados pontos, sendo que estas cargas podem se repelir umas as outras e causar a expansão da molécula. Devido à isso, a energia eletrostática será minimizada, e a forma da molécula pode ser alterada. Na verdade, as cargas negativas das macromoléculas são balanceadas por um igual número de cátions positivamente carregados, e estes tendem a prevenir a expansão completa da molécula. Então, a mesma molécula pode ter diferentes valores de tamanho molecular, dependendo da força iônica do sistema. Isto indica, que a dimensão da molécula é fortemente influenciada por interações intramoleculares na mesma. Entretanto, as interações intermoleculares entre moléculas distintas, podem contribuir para seu comportamento neste sistema, repelindo umas às outras, quando

macromoléculas polieletrólitos se aproximam. Esta repulsão é influenciada por: magnitude das cargas, tamanho de macromoléculas, força iônica da solução e identidade dos íons opostos. Porém, pode ser evitada pela adição de eletrólitos ao sistema, que tendem a anular as cargas dos polieletrólitos, facilitando sua aproximação uns dos outros. (Hayes, et al., 1989)

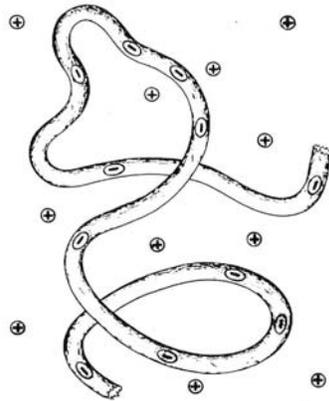


Figura 12: carga de substâncias húmicas. (Hayes, et al., 1989)

1.3.1. Propriedades das substâncias húmicas

As propriedades das substâncias húmicas no meio ambiente envolvem suas características estruturais e composição, os quais são controlados por processos de humificação da matéria orgânica, dependente do tipo de solo, vegetação e condições climáticas. (Rosa, et. al.,2005)

As principais características dos compostos húmicos são: qualidade e quantidade de grupos funcionais, tamanho das moléculas e aromaticidade. O comportamento químico e biológico é principalmente afetado por esses fatores. Os principais grupos funcionais são: carboxila, hidroxila fenólica, carbonila e metoxi. Portanto, devido à presença de prótons, estes podem ser trocados por cátions, promovendo a ligação das substâncias

húmicas aos metais tóxicos, poluentes orgânicos e isótopos radioativos, sendo absorventes.

As substâncias húmicas contêm um alto peso molecular, e supõe-se que tendem a formar estruturas micelares que contribuem para tal. A formação de micelas poderia requerer a característica anfifílica das substâncias húmicas, ou seja, seu conteúdo de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Em concentrações baixas, moléculas anfifílicas existem somente como unidades, porém em altas concentrações, maiores que a CMC (concentração micelar crítica), formarão micelas. Com isso, numa micela, os grupos hidrofóbicos se orientam para o interior da micela, enquanto os grupos funcionais hidrofílicos, para fora da micela. Isto não quer dizer que não haja grupos funcionais hidrofílicos no interior da micela, que podem interagir através de pontes de hidrogênio e interações dipolo-dipolo com o solvente água. (Hayes, et. al., 2001)

O peso molecular das substâncias húmicas varia entre 100 para mais de 1 milhão. Isto significa dizer que essas macromoléculas são polidispersas, ou seja, exibem uma faixa de peso molecular, onde não se pode dizer ao certo o valor, e sim, obtém-se uma média de valor. E, quanto maior for a faixa de peso molecular exibida, maior será o grau de polidispersividade. Extratos de substâncias húmicas, dependendo do meio de origem, possuem diferentes graus de polidispersividade. (Hayes, et al., 1989)

Ácidos húmicos apresentam em média peso molecular variando em torno de 2000Da para material aquático, e maior que 10⁶Da para material derivado do solo. Os ácidos fúlvicos têm peso molecular em média de 600 à 900Da. (Mac Carthy, P., 2001)

As substâncias húmicas possuem, em seu conteúdo, formas de nitrogênio encontradas em aminoácidos, tal como, alanina, ácido aminovaleriânico, prolina, lisina, ácidos aspártico e glutâmico, tirosina e histidina. Logo, 11,25% do nitrogênio em ácidos

húmicos é representado por aminas, 28,75% por monoaminoácidos, 4,37% por diaminoácidos e 55,63% constituem resíduos não-hidrolisáveis. Entretanto, aquela que possui a maior reserva de nitrogênio, é a humina, o composto mais estável de nitrogênio. (Orlov, 1995.). A maioria do nitrogênio do solo é derivada de proteínas que após humificação, foram incorporadas como amida e amino nas substâncias húmicas. (Hatcher, et. al., 2001). Proteínas e peptídeos contribuem muito pouco para formação das substâncias húmicas. (Burdon, 2001)

Carboidratos são considerados fragmentos estruturais das substâncias húmicas, os que mais contribuem para sua formação, tais como, lignina, celulose, glicose, galactose, manose, xilose, arabinose, ribose, ramnose, fucose, frutose, manitol, inositol e ácido glicurônico. São 20-40% de hexoses, 4-9% de pentoses, 5-20% de ácidos urônicos. Os últimos são principalmente encontrados em ácidos fúlvicos.

O conteúdo de oxigênio corresponde a 30-35% em substâncias húmicas. Entre os grupamentos oxigenados, os mais importantes são: carboxila, álcool, fenóis, metoxi e amidas. A capacidade de desprotonação é dependente de valores distintos de pH. Ácidos fúlvicos são mais ricos em grupos carboxila e fenóis que os ácidos húmicos. Logo, o conteúdo de oxigênio em ácidos húmicos é 52-74%, sendo que em ácidos fúlvicos é > 86%. (tabela 8)

Finalmente podemos dizer que a distribuição de carbono em ácidos húmicos é: 22,5-28,8% de carbono alifático, 20,9-22,2% de carboidratos, 36,5-44,7% de aromáticos e 19,0-25,7% de grupos carbonila. Em ácidos fúlvicos são: 11,7-27% de alifáticos, 16,3-55,5% de carboidratos, 7,5-27,1% de aromáticos e 17,0-30,9% de grupos carbonila. É observado um elevado grau de aromaticidade de ácidos húmicos comparado com os ácidos fúlvicos, e a saturação dos ácidos fúlvicos com grupos carbonila. Devido à isso,

o material que se move no perfil do solo, é mais provavelmente composto de ácidos fúlvicos. (tabela 9) (Orlov, 1995.)

Tabela 8: Conteúdo de OH e COOH em matéria húmica do solo e contribuição para acidez total. (Tan, 2003)

	COOH	OH fenólica	Total de acidez
	Meq/g	Meq/g	Meq/g
Matéria húmica do solo			
HÁ – Alfissolos	3,9	2,8	6,8
HÁ – Inceptissolos	2,4	3,6	6,0
HÁ – Espodossolos	5,4	3,5	8,9
HÁ – Ultissolos	3,7	4,4	8,1
FA – Espodossolos	8,5	3,8	12,3
FA – Ultissolos	8,5	1,5	10,0

Tabela 9: Média de composição orgânica em substâncias húmicas do solo. (Tan, 2003)

	C alifático	C aromático	C carboxílico	Aromaticidade	Alifaticidade
	%	%	%	%	%
Solos					
A. Húmicos	37,3	51,6	11,1	58,0	42,0
A. Fúlvicos	61,6	20,7	17,7	25,2	74,8

As substâncias húmicas são **refratárias**, ou seja, são substratos resistentes à decomposição por microorganismos, isto é, a degradação microbiana de substâncias húmicas é considerada menor que aquela para biopolímeros. (Mac Carthy, P., 2001)

A formação de complexos com os íons, devido à presença de grupos fenólicos e carboxílicos em suas estruturas, é uma característica que altera a reatividade e a disponibilidade dos metais como nutrientes para as plantas, assim como os processos físicos, químicos e biológicos no solo. (Senesi e Miano, 1994). Em particular as substâncias húmicas alteram as condições de fixação de fósforo no solo e se ligam ao

nitrogênio da amônia e da uréia, reduzindo a fixação de nitrogênio pelas plantas. Entretanto podem reduzir os efeitos adversos causados por altas doses de fertilizantes minerais. (Orlov, 1995.)

A ligação das substâncias aos íons, provoca a neutralização de suas cargas, reduzindo a repulsão intramolecular. Então, a macromolécula reduz seu volume, expelindo água e forçando a interagir através de pontes de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Isto influencia no tamanho e na forma molecular(Tipping, 2005.)

A fertilidade do solo devido a essas substâncias pode ser afetada pelos seguintes mecanismos: suprimento mineral de micronutrientes para as raízes; melhoria da estrutura do solo; aumento da população microbiana; aumento da capacidade trocadora de cátions; capacidade tamponante do pH; suprir as raízes de compostos bioquímicos tal como acetamida. (Piccolo, 2005.)

As substâncias húmicas apresentam também potencial redox, podendo funcionar como agentes redutores ou oxidantes. Interagem com muitos metais alterando seu estado de valência, tal como manganês, ferro, mercúrio, vanádio, cromo e molibdênio. (Senesi, et. al.,1994.)

As substâncias húmicas influenciam o solo e a água do meio ambiente, interferindo nos seguintes mecanismos:

- Formação e manutenção da boa estrutura do solo, conferindo maior estabilidade aos agregados do mesmo, graças à sua ação cimentante, um importante aspecto para controle da erosão do solo pela água e pelo vento;
- Formação de cor, sendo escura e variando de castanho a preto;

- Melhoria da entrada de água e retenção pelo solo, uma vez que as partículas coloidais são fortemente higrófilas em função da carga negativa e alta superfície específica;
- Retenção de nutrientes por processos trocadores de cátions;
- Baixa liberação de nitrogênio, enxofre, fósforo, e outros elementos, a partir da transformação e mineralização de substratos;
- Ligação a moléculas orgânicas pequenas;
- Redução de íons metálicos, funcionando como mediador de reações redox em microorganismos e em reações abiótica;
- Transporte de metais dentro das plantas, e possível efeito estimulatório no crescimento das mesmas;
- Imobilização de algumas substâncias químicas adicionadas ao solo que influenciam no crescimento das plantas;
- Envolvimento na capacidade tamponante do solo;
- Aumento da temperatura do solo, devido ao aumento da absorção da radiação solar. (Hayes, et al., 1989)

A capacidade de substância húmicas de se ligarem a contaminantes orgânicos introduzidos no solo, é conferida pela sua ligação à humina. Herbicidas, inseticidas, fungicidas e outros se ligam rapidamente e irreversivelmente à humina, formando o que se denomina resíduos ligados. Há evidências que a contenção seja feita via ligações covalentes e interações não-covalentes. (Rice, 2001).

Suas propriedades físicas se resumem em: são de cor amarela para preta (devido à absorção na região do visível), não possuem odor, não fundem com o aquecimento,

mas são decompostos quando expostos ao ar, N₂ ou vácuo na presença de aquecimento (ácidos húmicos > 60-70°C; ácidos fúlvicos > 40°C). Densidade se apresenta em torno de 1,6 g/cm³ para os ácidos húmicos e 1,4 g/cm³ para os ácidos fúlvicos, podendo ser reduzida (redução do volume) com o processo de humificação, graças ao aumento da complexidade e remoção de elementos minerais.

A absorção óptica das substâncias húmicas é influenciada por interações com cátions. Quando o pH aumenta e os prótons dissociam, a absorção é aumentada. A ligação com certos metais, principalmente o ferro, intensifica a coloração. No solo, a característica de absorção de luz contribui para o aquecimento. São consideradas também, fluorescentes, possibilitando sua identificação. A fluorescência também tende a aumentar com o pH. (Tipping, 2002.)

Contribuem para algumas propriedades físicas do solo (tabela 10), sobre as quais apresenta efeito mais pronunciado, como a formação da cor do solo, o aquecimento do solo, seu volume, consistência, densidade da fase sólida e outras, influenciadas pela composição do húmus. (Orlov, 1974)

Tabela 10: Propriedades do húmus que influenciam nas propriedades do solo. (Stevenson, 1994)

<i>Propriedades</i>	<i>Efeitos no solo</i>
Cor	Pode facilitar o aquecimento.
Retenção de água	Ajuda a prevenir o ressecamento; aumenta as propriedades de retenção do solo.
Combinação com minerais	Permite troca de gases; estabiliza estruturas; aumenta permeabilidade.
Quelação	Aumenta disponibilidade de nutrientes para vegetais superiores.
Solubilidade em água	Matéria orgânica é insolúvel em água devido associação à argila.
Ação tamponante	Ajuda a manter reação uniforme no solo.
Capacidade de troca de cátions	Aumenta a CTC do solo, pois é causada pela matéria orgânica.
Mineralização	Recurso de nutriente para crescimento de planta.
Combinação com xenobióticos	Modifica taxa de aplicação de pesticidas por efetivo controle (afeta biodegradação e persistência de pesticidas).

1.3.2. Formação de agregados estáveis com a matéria orgânica

A argila mineral do solo pode ser dividida em quatro categorias: montmorillonito, ilito, caolinito, e vermiculito. São distinguidas pela capacidade trocadora de cátion (graças às cargas negativas existentes em sua superfície interna e externa), diretamente relacionada ao tamanho da área superficial. Com isso, temos como ordem crescente de capacidade trocadora de cátion: caolinito < ilito < montmorillonito < vermiculito.

A interação de substâncias orgânicas com a argila do solo causa conseqüências nas propriedades físicas, químicas e biológicas do solo. Além disso, pesticidas e outros podem ser adsorvidos por argila e serem inativados. A figura 13 mostra o processo de formação da argila e do húmus, e sua posterior interação.

Isto ocorre devido à formação de agregados estáveis que influencia o crescimento das plantas (reduzindo o rendimento) atuando da seguinte maneira: deficiência de aeração; impedimento de penetração e retenção de água; impedimento mecânico das raízes;

O mecanismo de adsorção de substâncias húmicas à argila mineral envolve: adsorção física ou forças de Van der Waals, atrações eletrostáticas ou adsorção química, pontes de hidrogênio e coordenação de complexos, como mostra a figura 14. As substâncias húmicas atacam a superfície ou penetram os espaços intercamadas da argila, através de cátions polivalentes, formando o complexo argila-mineral-humus. Ânions polivalentes são capazes de manter a neutralidade de ambas as cargas de superfície da argila e de grupos funcionais ácidos das substâncias húmicas. Os principais cátions polivalentes são: Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , que formam fortes complexos de coordenação. (Stevenson, 1994)

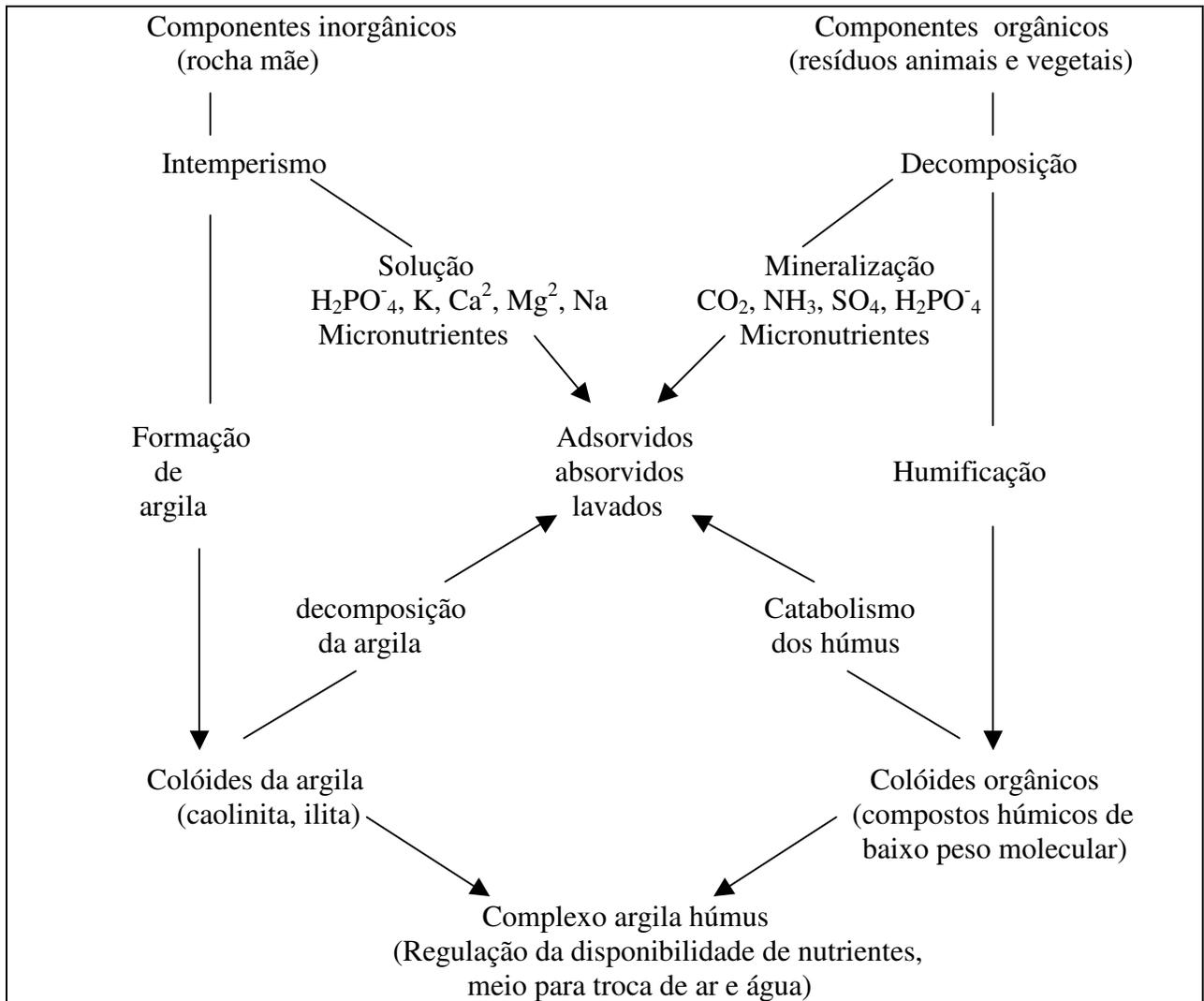


Figura 13: Esquema do processo de formação do solo. (Adaptado de Rezende, 2003)

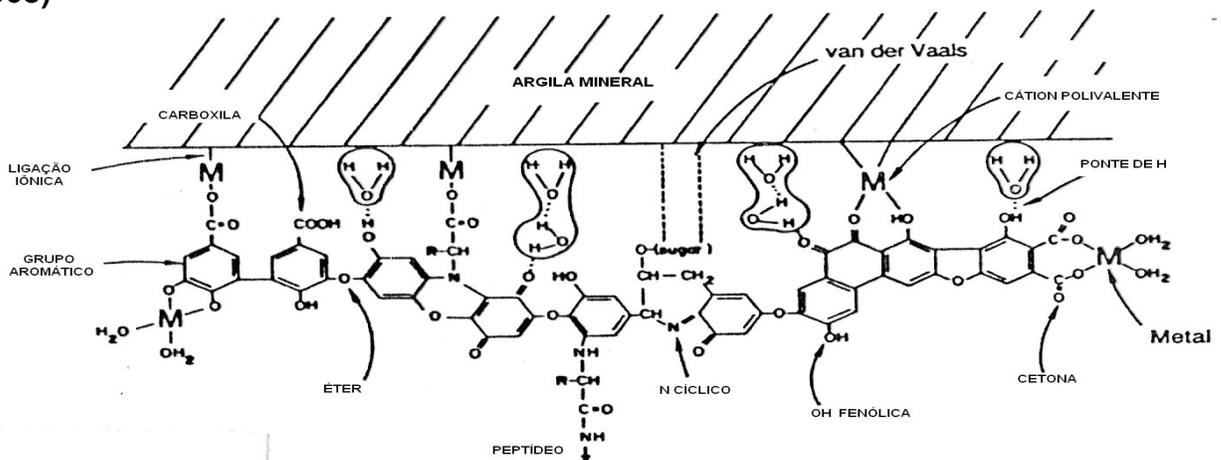


Figura 14: Compostos orgânicos adsorvidos à fração mineral do solo. (Malcolm, et. al., 1990)

1.3.3. Aplicação das substâncias húmicas no meio ambiente

No Brasil, a produção de fertilizantes organominerais iniciou principalmente após a sua inclusão na legislação, em 1982. Os materiais mais usados são resíduos de animais, lodo de esgoto, deposições geológicas de origem orgânica, como turfa e linhito oxidado (carvão de baixo poder calorífico). (Clasen, et. al., 1998)

A aplicação das substâncias húmicas no controle da poluição no meio ambiente apresenta um grande potencial. Podem ser usadas para purificar diferentes líquidos e gases contaminantes, devido à sua capacidade de se ligar à metais tóxicos e à ânions (através de complexos inorgânicos catiônicos). A vantagem é ser um material natural, barato e reciclável. (Senesi, et. al., 1994)

Além disso, a matéria orgânica proveniente do esgoto, permite solucionar problemas relacionados a disposição final de grandes quantidades do mesmo, previamente tratado (lodo de esgoto), e produzidos pelas atividades humanas, assim como restaurar a fertilidade de solos onde houve um processo de erosão. É uma alternativa economicamente satisfatória e pode ser ambientalmente segura.

Entretanto deve haver um tratamento adequado de esgotos orgânicos, minimizando o número de efeitos adversos e aumentando os efeitos benéficos da sua aplicação sobre as propriedades do solo. A adição de matéria orgânica fresca e imatura sobre o solo pode causar: rápida decomposição com redução da concentração de oxigênio e do potencial redox, aumentando a mobilidade das formas reduzidas de alguns metais; imobilização de N por matéria orgânica com alta relação C/N, e conseqüente deficiência de N no solo; fitotoxicidade; redução da condutividade da água e taxa de infiltração; aumento da condutividade elétrica na fase líquida do solo (contendo sais solúveis);

inibição da germinação de raízes; depressão da elongação de raízes; modificação da microflora do solo.

O principal requisito para a matéria orgânica ser aplicada no solo é estabilidade ou maturidade após o adequado tratamento. Alguns procedimentos foram desenvolvidos por certos autores, para análise da matéria orgânica ideal para o solo: aparência física, como odor, cor, temperatura e presença de materiais inertes; análises químicas baseadas na solubilidade, capacidade trocadora de cátion, razão C/N, razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$, pH, substâncias biodegradáveis, conteúdo de NO_3^- e NO_2^- , análise de fibras, entre outros; testes microbiológicos e enzimáticos; fitotoxicidade de plantas; índice de humificação; análise físico-química e química das substâncias húmicas, incluindo composição. (Piccolo, 1996.)

As substâncias húmicas também podem causar fenômenos adversos como a poluição de águas, devido à migração e contaminação do meio ambiente. Ácidos fúlvicos podem conter alcanos, ácidos graxos e alquilftalatos que podem ser tóxicos, devido à sua solubilidade em água e peso molecular menor, sendo lixiviados nas rochas expostas ao intemperismo. (Orlov,1974.). Adicionado à isso a temperatura serve para aumentar o teor de ácidos fúlvicos, uma vez que sua autocondensação à huminas é impossibilitada, devido aos grupos funcionais OH e COOH, além de seu peso molecular menor.(Clasen, et. al., 1998)

A aplicação de substâncias húmicas no solo, interfere na mobilidade e biodisponibilidade dos metais. Como por exemplo, causa o aumento da retenção de Cd e Pb imediatamente após a aplicação, mas, uma gradual sorção foi observada após 450 dias. (Iskandar, 2001)

1.4. METAIS E SUA IMPORTÂNCIA

Ferro

Ao lado do alumínio, é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre. Uma pequena parte ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre. Quase todas as rochas e solos contêm pelo menos traço de ferro.

A maior parte do ferro na crosta terrestre está presente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidado na superfície a Fe^{+3} , forma insolúvel em água.

A quantidade de ferro num solo sem interferência antropogênica depende da proximidade deste com rochas naturais e do grau de intemperismo ao longo do tempo.

Ferro é um elemento essencial para toda biota. Estudos demonstraram que o ferro e outros metais são necessários para o ótimo crescimento de plantas e animais. Entretanto, para que o ferro possa ser absorvido pelas plantas, a forma insolúvel do ferro presente no solo $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ deve ser solubilizada. Um dos mecanismos envolve a liberação de íons hidrogênio pela raiz, diminuindo o pH em torno da raiz e favorecendo a solubilização do elemento.

Para os humanos, a necessidade de ferro é de 10-20mg suprida por uma dieta balanceada. A ingestão média total de ferro por meio dos alimentos é de 15mg/dia. A maior parte do ferro é existente no organismo na hemoglobina (70%); uma pequena fração (5%) encontra-se na mioglobina e enzimas que contêm ferro, como citocromo peroxidase, catalase, xantina oxidase, entre outras; 20% estão depositados no fígado e o restante se encontra na ferritina. É o elemento chave na manutenção da homeostase celular. Sua deficiência no organismo humano leva à anemia hipocrômica microcítica, à alteração do metabolismo muscular e à disfunção no sistema imunológico. A ingestão

de excesso de ferro (0,5g) produz manifestações de vômitos sanguinolentos e ulcerações do trato gastrointestinal uma a seis horas após a ingestão. Seguem-se sinais de choque e acidose metabólica, dano hepático e alteração na coagulação nos dias subseqüentes, culminando com falência renal e cirrose hepática.

Manganês

O manganês pode formar uma variedade de complexos particularmente no estado +2. Os estados +1 e +3 estão presentes nos complexos hexacianos, podendo ainda formar vários compostos organometálicos. Concentrações consideradas naturais de manganês no solo variam de 40 a 900mg/kg, com média estimada de 330mg/kg.

O estado de oxidação do Mn em solos e sedimentos pode ser alterado pela atividade microbiana. Os microorganismos também podem aumentar a motilidade deste metal. Há um equilíbrio dinâmico entre as formas do Mn. A forma divalente é transformada, através de oxidação biológica, na forma trivalente que, posteriormente, é reduzida a Mn^{2+} em solos muito ácidos. A oxidação bacteriana é considerada baixa, por outro lado, em solos alcalinos, e a forma divalente praticamente desaparece. A velocidade de conversão nas diferentes formas sofre influência sazonal, provavelmente por depender da ação microbiológica, pois o potencial de oxidação e redução está diretamente relacionado com a atividade dos microorganismos que podem alterar o pH.

Atua em vários processos fisiológicos, vegetais e animais. Nos vegetais, participa daqueles relacionados à respiração, sendo essencial para a enzima oxidante lactase, e sua deficiência pode afetar a agricultura em escala mundial. As plantas absorvem o manganês no estado bivalente, presente em maior concentração em solo com pH reduzido e aerado.

É, também, um elemento essencial para a fisiologia animal, em processo de formação dos ossos, função reprodutiva e metabolismo de carboidratos e lipídios. A introdução total de 20mg/dia parece ser segura. Os locais onde ocorre maiores concentrações dos metais são os de maior atividade metabólica, como o fígado e o pâncreas, e os relacionados a eliminação, como os rins, o intestino delgado e grosso (distribuição relacionada a quantidade de mitocôndrias do tecido ou órgão). Entretanto a síndrome tóxica tem como alvos principais os pulmões e o sistema nervoso central.

Cobre

É em metal marrom avermelhado, apresentando quatro estados de oxidação: metálico, íon cuproso, íon cúprico e íon trivalente. A forma trivalente do cobre é um forte oxidante ocorrendo em poucos compostos. Quanto às formas de ocorrência, podem ser íons metálicos livres, complexos inorgânicos, complexos orgânicos, colóides, grandes polímeros, fase sólida ou solução sólida. A maior parte no solo está na forma mineral ou firmemente ligada à matrizes orgânicas.

O cobre é amplamente distribuído na natureza no estado elementar, como sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Na crosta terrestre ocorre em muitos minérios, na forma de óxidos ou sulfetos.

A maior parte do cobre depositado no solo oriundo da atmosfera, de sua aplicação agrícola, está fortemente adsorvida aos primeiros centímetros do solo. Sua movimentação é determinada pelas suas interações físico-químicas com os componentes do solo. Em geral, liga-se à matéria orgânica, aos carbonatos, à argila ou ao ferro hidratado e aos óxidos de manganês. A força iônica e o pH do solo afetam a sua carga superficial influenciando na interação iônica.

Quando a quantidade de matéria orgânica é baixa, a concentração de minerais ou de ferro, manganês, e óxidos de alumínio torna-se importante na adsorção de cobre. Como o cobre se liga mais fortemente ao solo que a outros cátions divalentes, sua distribuição é menos influenciada pelo pH de que outros metais. Em geral, o cobre se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas de que o zinco, o cádmio e o chumbo. Devido à variedade de condições que influenciam a sua disponibilidade, o total de cobre no solo não indica acuradamente a deficiência ou o excesso desse metal na vegetação.

Para as plantas, o cobre é requerido em pequenas quantidades para o crescimento normal da planta, 5 a 20mg/kg – menos que 4mg/kg é considerado deficiente e mais que 20mg/kg, tóxico.

No homem, o cobre recém absorvido vai para o fígado, de onde é distribuído para o sangue (liga-se à albumina, ceruloplasmina e a outros aminoácidos) e para os outros tecidos, onde se apresenta em maior concentração na bile, fígado, cérebro, coração e rins. As concentrações de cobre requeridas por um adulto variam de 1 a 3mg/dia. A síndrome tóxica apresenta sintomas como: vômitos, diarreia, melena, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, neurotoxicidade, aumento da pressão sanguínea e frequência respiratória.

Zinco

É um dos elementos mais comuns encontrados na Terra. Grande parte do zinco presente no solo encontra-se ligado a este e não se dissolve em água. Entretanto, dependendo das características do solo, parte do metal pode alcançar águas subterrâneas. Ocorre no ambiente principalmente no estado de oxidação +2. Pode ser

combinado com outros elementos, como cloro, oxigênio e enxofre, para formar compostos de zinco, sendo o mais comum o sulfeto de zinco.

A mobilidade relativa de zinco no solo é determinada pelos mesmos fatores que afetam seu transporte em sistemas aquáticos (solubilidade do composto, pH, salinidade, etc.).

Em um estudo sobre o efeito do pH na solubilidade do zinco, foi demonstrado que, quando o pH é menor que 7,0, há uma relação inversa entre o pH e a quantidade de zinco em solução, e, em pH ácido, o zinco fica mais disponível para absorção das plantas. Como as cargas negativas na superfície do solo aumentam com o aumento de pH, sítios adicionais de adsorção de zinco são ativados e a quantidade de zinco em solução diminui. Alguns estudos demonstram que a mobilidade do zinco nos solos aumenta em pH mais baixo sob condições oxidantes.

A ingestão média de zinco pelo homem é da ordem de 0,14 a 0,21mg/kg/dia. A concentração de zinco aumenta no sangue e nos ossos rapidamente após a exposição, podendo permanecer nos ossos por muitos dias. O músculo e os ossos armazenam cerca de 90% do total de zinco no organismo. A síndrome tóxica acarreta em complicações hematológicas, respiratórias, gastrointestinais e imunológicas.

Cromo

Os estados de oxidação mais comuns do cromo são: +2, +3, +6. São mais estáveis as formas tri e hexavalentes, além da forma elementar, aparecendo na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos.

No solo está presente principalmente na forma de óxido insolúvel $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de baixa mobilidade no solo. O padrão de migração vertical do cromo no solo indica que, após um período inicial de mobilidade, o cromo forma complexos insolúveis, dificilmente lixiviados. O mesmo se dá horizontalmente, o cromo é pouco lixiviado por formar

complexos com a matéria orgânica. Enchentes e subsequente decomposição anaeróbica de detritos de plantas podem elevar a mobilização do cromo III no solo devido à formação de complexos solúveis. Esta complexação é favorecida quando o pH do solo é baixo. A matéria orgânica do solo pode converter o cromo VI a cromo III. O cromo irreversivelmente adsorvido ao solo, não estará disponível a plantas e animais sob nenhuma circunstância.

O cromo está presente em todas as plantas, mas não há evidências científicas de que seja essencial às mesmas. Diversos fatores afetam a disponibilidade do cromo para as plantas, incluindo o pH do solo, interação com outros minerais ou compostos orgânicos complexados e concentrações de oxigênio e gás carbônico. Estudos indicam que o Cr VI é mais tóxico que o cromo III.

A ingestão diária recomendada para humanos é de 200µg/g. Uma vez absorvido pelo organismo, se liga principalmente a transferrinas e penetra rapidamente nos eritrócitos. Concentrando-se principalmente no fígado, rim, baço e pulmão. O papel do Cr III está relacionado à insulina, sendo um co-fator na ação da mesma, e tem um papel nas atividades periféricas deste hormônio através da formação de um complexo ternário com os receptores da insulina, facilitando a ligação da mesma a estes locais. Logo, a carência compromete o metabolismo da glicose, enquanto o excesso pode provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins.

Níquel

Os principais compostos inorgânicos de níquel (+2 e +4) podem ser divididos em: a) solúveis, como os sulfatos, os cloretos e os nitratos; b) insolúveis, entre eles os hidróxidos, os óxidos, os sulfetos e, ainda, o subsulfeto de níquel.

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes, vindo depois do ferro, do oxigênio, do magnésio e do silício. Ocorre naturalmente em vários tipos de rochas e pode entrar para o meio ambiente através dos mecanismos de degradação da mesma. O níquel residual no solo é preferencialmente adsorvido pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na argila.

A solubilidade na água e, então, a biodisponibilidade para as plantas, é afetada pelo pH do solo; o decréscimo do pH geralmente mobiliza o metal, e faz aumentar as concentrações do metal no lençol freático, elevando eventualmente o potencial de toxicidade para microorganismos, plantas e animais.

As plantas terrestres agregam o níquel a partir primeiramente do solo, através das raízes. As concentrações do metal, na maioria dos vegetais naturais, está na faixa de 0,05 a 5mg/kg. Quando as concentrações de níquel excedem 50mg/kg são usualmente tóxicas para as plantas.

A ingestão de níquel é em média de 170µg/dia, e que aproximadamente 5% serão absorvidos (8,5 µg/dia). No homem, o níquel absorvido não se concentra marcadamente em nenhum órgão, embora as concentrações mais altas estejam no esqueleto, no fígado, no rim e na glândula pituitária. O pulmão é o órgão de acúmulo para as exposições em longo prazo. Os principais efeitos nocivos da exposição ocupacional ao níquel são: alergia, rinite e sinusite; câncer das cavidades nasais, do pulmão e de outros órgãos.

1.4.1. Metais e absorção pelas plantas

A concentração dos minerais nas plantas depende de quatro fatores básicos inter-relacionados: fatores genéticos (gênero, espécie, variedade), tipo de solo, clima e estágio de maturidade da planta.

O principal mecanismo de absorção de metais pelas plantas é através da solubilização pelos exudatos de raízes. Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como acético, oxálico, fumárico e succínico, geralmente presentes nos exudatos das raízes, são os mais eficientes na solubilização dos metais presentes no solo. Outrossim, as raízes de gramíneas podem liberar os chamados “fitossideróforos”, que se complexam fortemente com o ferro e outros metais como cobre, cádmio e zinco.

A preferência das plantas em absorver cátions livres em solução dá-se pelo fato de as células das raízes possuírem um potencial negativo ao longo da membrana celular que favorece a absorção de espécies catiônicas. Por outro lado, cátions complexados têm suas cargas positivas reduzidas, neutralizadas ou mesmo podem apresentar carga negativa. Os complexos formados apresentam um tamanho maior e as ligações formadas tendem a impedir os cátions de participar de outras reações, como as suas ligações em sítios reativos da superfície das membranas.

Os metais podem estar na forma solúvel, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com matéria orgânica. O tipo de solo tem um papel importante na distribuição de elementos metálicos. Solos com elevado teor de argila tendem a reduzir a mobilidade e disponibilidade dos metais para os vegetais. Entretanto, a presença de substâncias húmicas no solo leva à maior disponibilidade biológica por aumentar a solubilidade dos elementos metálicos, facilitando sua absorção pelas raízes. Aquelas substâncias húmicas que possuem

grupamentos funcionais carboxílicos e fenólicos são capazes de reduzir íons metálicos se complexando com os mesmos. (Azevedo, et. al., 2003)

A disponibilidade dos elementos para as plantas é orientado por uma variedade de reações que incluem complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos, adsorção de íons, precipitação e dissolução de sólidos, e equilíbrio ácido-base.

Vários agentes complexantes medeiam o transporte de elementos através das raízes das plantas, e, em alguns casos, para outros ecossistemas, os quais lençóis freáticos e lagos.

Estudos consideram que, na presença de nutrientes minerais adequados, as substâncias húmicas apresentam efeitos positivos no crescimento das plantas. Ou seja, substâncias húmicas apresentam atividade semelhante aos hormônios, afetando a atividade enzimática e a permeabilidade da membrana. (Piccolo, 1996)

1.4.2. Substâncias húmicas x Micronutrientes

Os micronutrientes podem ser: solúveis em água complexados ou não à matéria orgânica; trocáveis; adsorvidos; complexado à compostos orgânicos, mas insolúveis em água; cátions inorgânicos insolúveis. (Piccolo, 1996)

A formação de complexos metal-orgânicos gera os seguintes efeitos no solo:

- Cátions micronutrientes poderiam precipitar no pH encontrado na maioria dos solos, mas são mantidos em solução através da complexação com substâncias orgânicas. Muitas substâncias sintetizadas por microorganismos formam complexos solúveis em água com metais, como os ácidos fúlvicos.

- Sobre certas condições, as concentrações dos íons metálicos podem ser reduzidas à níveis não-tóxicos através de complexação com moléculas orgânicas. Isto ocorre quando os complexos organo-metálicos apresentam baixa solubilidade, como os formados com os ácidos húmicos.

Os grupos pertencentes aos compostos orgânicos, e que medeiam a interação com os metais são, em ordem decrescente de afinidade pelos metais: enolato, amina, azo, anéis de N, carboxilato, éter e carbonila. Quanto maior a interação (ligação) entre o metal e a molécula orgânica, maior será a estabilidade do complexo. Mas esta última também pode ser resultante do número de anéis formados, da concentração dos metais ligantes, do pH (quanto maior, maior será a constante de estabilidade), entre outros. (Piccolo, 2005.)

Os micronutrientes, em alguns casos, podem estar mais disponíveis para as plantas quando ligados na forma de complexos, que quando na sua forma inorgânica, devido a serem mais móveis em solução aquosa.

Entretanto, mobilidade de metais não pode ser comparada com biodisponibilidade. A mobilidade esta relacionada ao fato de ser acessível para as plantas. Ao mesmo tempo se torna importante o efeito bioacumulativo desses metais no solo. Sendo assim, temos a seguinte ordem de mobilidade no solo:

$Cd > Zn > Mn > Cu > Co > Pb, Cr > As.$

Para alguns metais encontrados no lodo de esgoto, entre Zn, Ni e Cu, o Ni é o que possui a maior mobilidade no solo (em torno de 80%), migrando como complexos orgânicos formados com a matéria orgânica dissolvida. Zn, apresenta-se em torno de 50% na fase solúvel do lodo, formando complexos orgânicos, indicando que boa parte

adsorve à fase sólida do solo. Para o Cu, apenas 0,08% permanece associado à matéria orgânica dissolvida do lodo de esgoto, indicando que não há uma forte associação entre esses. Por isso, apenas o elemento Ni presente no lodo de esgoto aplicado sobre o solo, apresenta um potencial significado ambiental, visto que sua alta mobilidade pelas frações sólidas do sólido, possibilita maior nível de contaminação. (Ashworth, et. al., 2004.)

Alguns elementos possuem baixa mobilidade, tal como Pb, Cu, As e especialmente Cr, e apenas em altas concentrações, podem ser perigosos e causar toxicidade. (Iskandar, 2001)

1.4.3 – Reações entre os metais e a matéria orgânica no solo

Os elementos metálicos podem estar presentes em solução como complexos orgânicos solúveis, ou como espécies iônicas carregadas. Alguns metais formam complexos orgânicos e inorgânicos insolúveis, os quais são indisponíveis para as plantas. (figura 15)

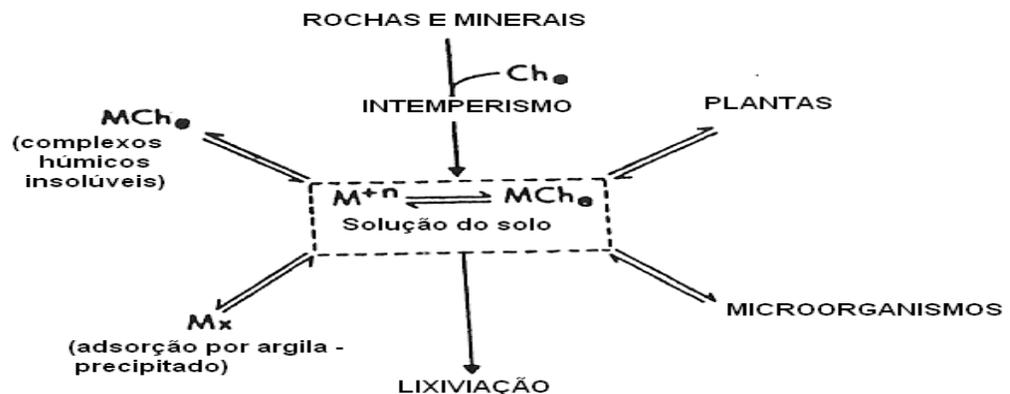


Figura 15: Diagrama esquemático das reações envolvendo matéria orgânica. (Stevenson, 1994)

Quando cátions se ligam às substâncias húmicas, mudanças podem ocorrer na conformação das moléculas húmicas, uma vez que pode haver compactação devido à aproximação de partes da molécula que estão distantes entre si, através de formação de complexos multidentados. (Tipping, 2005.)

De acordo com a formação de complexos e nutrição das plantas, os metais podem ser classificados em:

- Essenciais para as plantas, mas não coordenados em complexos. Incluem todos os cátions monovalentes, como K^+ , e cátions divalentes Ca^{++} e Mg^{++} .
- Essenciais para as plantas, mas formam complexos com ligantes orgânicos. Incluem todos os metais da primeira série de transição, Cu^{++} , Zn^{++} , e Mn^{++} , tanto quanto Mo da segunda série de transição.
- Aqueles sem função conhecida nas plantas, mas essenciais para os animais, sendo o exemplo mais notável o Co^{++} .
- Aqueles sem função bioquímica conhecida em plantas ou animais, mas que se acumulam no meio ambiente. Incluem Cd^{++} , Pb^{++} e Hg^{++} , os quais são contaminantes.

Os íons metálicos em solução aquosa são rodeados por moléculas de água orientadas de forma que o oxigênio forma interação eletrostática em torno dos íons metálicos carregados. O complexo se forma quando as moléculas de água associadas ao íon metálico são substituídas por outras moléculas ou íons, com a formação de compostos coordenados.

Há dois tipos de complexos que podem ser formados: externos e internos (figura 16). Os externos são formados quando o ligante se situa fora da esfera de coordenação, não formando ligações diretas com o íon metálico, e sim, interações eletrostáticas e pontes de hidrogênio. Os internos envolvem o deslocamento de uma ou mais moléculas de água do interior da esfera de coordenação, formando uma ligação através de pares de elétrons livres entre o metal e o ligante. (Tipping, 2002.)

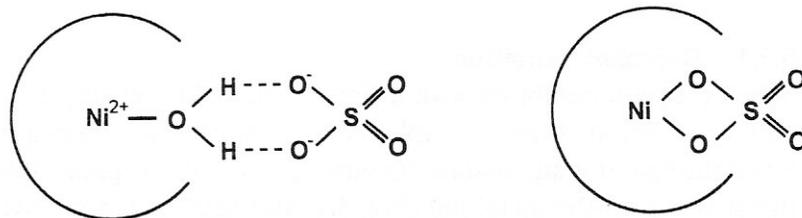


Figura 16: tipos de complexos formados entre metais e substâncias húmicas. (Tipping, 2002)

Os íons metálicos podem ser classificados em duas principais classes de acordo com a disponibilidade de formar ligações coordenadas com átomos específicos. Classe A são aqueles íons metálicos que formam complexos que contêm oxigênio como átomo doador. Classe B são aqueles íons metálicos que coordenam preferencialmente com ligantes contendo N, P, S como átomos doadores.

Os compostos orgânicos no solo, que formam complexos com metais, são principalmente de dois tipos (tabela 11):

- Compostos definidos bioquimicamente e sintetizados por microorganismos, tais como, simples ácidos alifáticos, aminoácidos, hidroxamatos, fenóis e ácidos fenólicos, e complexos polímeros fenólicos.

- Compostos formados por síntese secundária, tais como ácidos fúlvicos e húmicos. Estes possuem alta reatividade devido aos inúmeros sítios de afinidade por metais, formando ligações coordenadas altamente estáveis, como pontes de hidrogênio e atrações eletrostáticas com o grupo COO^- .

A sequência de afinidade pelo grupo carboxílico abundante na matéria húmica, segue abaixo com os seguintes metais: (Tipping, 2002.)

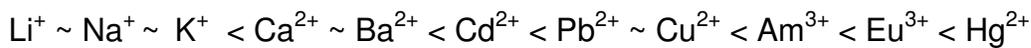


Tabela 11: Compostos bioquímicos que formam complexos com cátions micronutrientes. (Stevenson, 1994.)

Compostos	Ocorrência
Ácidos tartárico, cítrico, láctico e málico	Produzido por bactérias na rizosfera e durante a decomposição de plantas.
Ácido oxálico	Produzido por fungos nos solos florestais. Abundante particularmente em solos ácidos.
Hidroxamato	Produzido na rizosfera e por certos fungos. Grandes quantidades podem ser produzidas quando organismos estão sobre estresse Fe.
Ácidos fenólicos	Formado através da decomposição de resíduos de plantas (lignina). Envolvido na mobilização e transporte de Fé em solos ácidos.
Polímeros fenólicos	Produzido por líquens em crescimento na superfície de rochas.
Ácido 2-cetoglucônico	Sintetizado por bactérias que vivem na superfície de rochas e no solo. É um metabólito comum de microorganismos.

Entretanto, estes complexos com compostos orgânicos são influenciados por vários fatores:

pH: A complexação de metais com a matéria orgânica é altamente dependente do pH, uma vez que sítios de ligação ácidos (grupos carboxílicos e hidroxil-fenólicos) podem ser bloqueados por protonação. (Lippold, et. al., 2005) Para a maioria dos elementos, um aumento do pH promove a hidrólise de íons metálicos formando óxidos hidratados. Num pH elevado, há redução da competição entre prótons e íons metálicos pelas substâncias húmicas. Entretanto resultados demonstram que o pH nos valores 4 e 5

foram mais favoráveis para os processos de ligação de metais tóxicos. (De la Rosa, et. al.;2003)

Eletrólitos: envolve a competição de cátions por sítios ligantes na matéria orgânica. Alterações no coeficiente de atividade de íons inorgânicos e na configuração de macromoléculas podem ser considerados efeitos da competição de cátions.

Solubilidade: depende do pH, da concentração salina, e do grau de saturação dos sítios ligantes nas macromoléculas. Devido ao baixo peso molecular, e ao alto conteúdo de grupos funcionais ácidos, os complexos de ácido fúlvico são menos susceptíveis à precipitação. (Stevenson, 1994.)

É visto que a constante de estabilidade de humatos e fulvatos geralmente aumenta com o pH. Os mais baixos valores são encontrados em meio ácido (pH 2-4) e os mais altos valores em meio alcalino (pH 8-10). O que ocorre é uma mudança de composição e estabilidade de complexos com o aumento do pH, uma vez que há substituição de prótons de grupos funcionais em ácidos fúlvicos e húmicos e formação de hidroxó/aquo/complexos, como mostra a figura 17. (Orlov, 1995.)

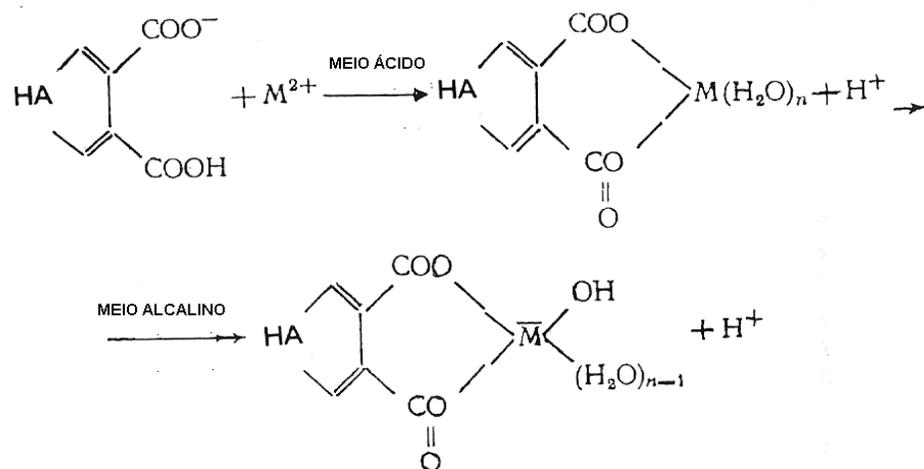
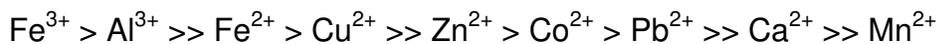


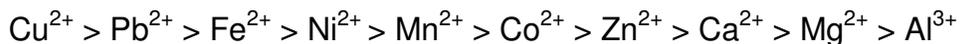
Figura 17: Complexos metálicos com substâncias húmicas, dependentes do pH. (Orlov, 1995)

Ácido fúlvico é a principal fração do solo que reage com os metais, exceto com o Ca. Para alguns elementos, a distribuição húmico/fúlvico varia entre diferentes tipos de solo. Al, Fe e Cr formam complexos com o ácido húmico preferencialmente. Porém, para Pb, Cu, Zn e Cd, a associação com ácido fúlvico prevalece, apresentando variações. (Donisa, et. al., 2003)

De acordo com a adsorção por ácidos húmicos:



De acordo com a constante de estabilidade de fulvatos:



Todavia, a fração mineral do solo pode exercer a função de adsorvente sólido convencional para compostos orgânicos não-iônicos e pesticidas, e a matéria orgânica como meio de partição. Em sistemas aquosos, adsorção em matéria mineral é suprimida pela água, uma vez que a captura pelo solo depende primariamente da partição do soluto na matéria orgânica. Na adsorção, o adsorbato ocupa apenas a superfície do sólido, e não permeia seu volume inteiro, sendo uma força regida por forças de Van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente.

O motivo pelo qual a fração mineral exerce melhor sua função em meio não-aquoso, se deve ao fato que a água compete junto aos compostos orgânicos pela adsorção na superfície mineral. E, a água exerce fortes interações dipolo com os minerais, excluindo os compostos orgânicos do solo. Porém, a partição (solubilização) de compostos orgânicos não-iônicos na matéria orgânica do solo, é um processo que prevalece frente a sorção pela água, desses mesmos compostos. (Malcolm, et. al., 1990)

1.5. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO

Existem inúmeros métodos de separação e identificação das substâncias húmicas, entre os quais, métodos cromatográficos e cromatografia gasosa, sendo este último considerado mais importante na investigação das estruturas.

Métodos eletroforéticos caracterizam as substâncias húmicas, mas é muito difícil relacionar os dados obtidos pela eletroforese com alguma específica subfração, estrutura ou propriedade das substâncias húmicas.

Métodos de separação permitem avaliar as interações entre as substâncias húmicas e os metais pesados e outros poluentes químicos.

Adsorção em resina aniônica, como a dietilaminoetila (DEAE)-celulose, é um método conveniente para isolamento de substâncias húmicas num grande volume de água. A vantagem deste método, em relação à outros que utilizam resinas, é que a adsorção é mais rápida seguindo um fluxo maior, não requerendo uma pré-acidificação da amostra de água, o que pode causar uma possível alteração da amostra. DEAE é capaz de isolar quase os mesmos compostos isolados pela resina XAD. Entretanto, apenas 76% das substâncias húmicas adsorvidas são recuperadas por eluição usando NaOH.

O diferente peso molecular das substâncias húmicas pode ser usado para fracionamento, utilizando ultrafiltração com uma série de membranas, dividindo-as em 4 frações: 1000-10.000, 10.000-50.000, 50.000-100.000, 100.000-300.000.

Provavelmente, o mais importante método cromatográfico líquido empregado para substâncias húmicas, é aquele baseado na exclusão por tamanho, ou cromatografia de gel-filtração. Nele, pequenas moléculas penetram mais profundamente os poros de uma fase estacionária, apresentando um maior tempo de retenção. Moléculas maiores, não penetram na fase estacionária e eluem mais rapidamente pela coluna cromatográfica.

Espectrometria UV-visível é um método que permite simplicidade e sensibilidade na detecção. Tem sido muito utilizada para fracionamento de substâncias húmicas, onde a concentração é diretamente proporcional à absorção molar do cromóforo.

Eletroforese em gel de poliacrilamida é muito utilizado para analisar a pureza das frações de substâncias húmicas.

Um método que permite o estudo da complexação de metais, ou seja, da interação entre metal e substâncias húmicas, utiliza resina trocadora. O método é baseado no coeficiente de distribuição do íon metálico, entre a resina trocadora catiônica e a fase solúvel, ambos na presença e ausência de agente complexante. Com isso, determina-se a constante de estabilidade de metais di e trivalentes com substâncias húmicas, assim como sua labilidade. (Janos, 2003.)

Entretanto, como é requerido o isolamento das substâncias húmicas junto aos seus respectivos metais ligantes, estas podem ser fracionadas, de acordo com a solubilidade em ácidos e em bases. Como já dito anteriormente, os ácidos húmicos precipitam quando há acidificação da solução aquosa, mas tornam-se solúveis em extratos alcalinos. Os ácidos fúlvicos são solúveis em ácido ou base. A humina constitui a fração que não é extraída em base ou ácido. (Hayes, et al., 1989). Este tipo de fracionamento químico é baseado nas diferenças de densidade de carga em cada substância húmica. (Hayes, et.al., 2001)

A extração química alcalina de matéria húmica dos solos pode modificar as propriedades das substâncias húmicas. Pode ocorrer oxidação e possível quebra das estruturas durante a extração, quando na presença de NaOH em O₂.

Entretanto, para solucionar este problema usa-se atmosfera de N₂, visto que há uma pequena diferença com relação à composição das substâncias. (Senesi, et. al., 1994)

Os extratos de substâncias húmicas são principalmente secos por evaporação convencional ou por liofilização, o que também pode acarretar em algumas mudanças químicas, como a, formação de anidridos e lactonas e/ou perda de dióxido de carbono, ocorrendo particulamente quando são secos em elevadas temperaturas. (Mac Carthy, P., 2001)

Os micronutrientes são isolados da matéria orgânica graças ao agente complexante pirofosfato 0,1M, ou liberados através da oxidação da matéria orgânica por agente oxidante. (Piccolo, A.) O pirofosfato também é muito importante para evitar a formação de artefatos durante a extração e isolamento. (Tipping, 2005.)

Este extrator foi escolhido pela sua alta capacidade e seletividade de complexação à ácidos fúlvicos e húmicos. Assim, pode ocorrer uma prévia separação da humina com relação ao restante do material orgânico. (Donisa, et. al.,2003)

Entretanto, há duas possíveis razões pela qual a identificação de material orgânico não é tão simples: primeiro, estes formam complexas moléculas; segundo, a matéria orgânica consiste de moléculas indefinidas, associados entre si ou com partículas minerais, muito intimamente, não podendo ser isolados e identificados. (Nelson, et. al., 2005.). A característica amorfa e complexa das substâncias húmicas, faz com que não haja estudos que se aproximem ao isolamento de significativa quantidade de material que poderia se referir à substâncias húmicas puras ou de pureza próxima. (Mac Carthy, P., 2001)

1.6 LODO DE ESGOTO OU BIOSSÓLIDO

Entende-se por esgoto toda água residuária, ou seja, água usada em atividades domésticas ou industriais, que é lançada nos sistemas de captação de esgoto e direcionada para estações de tratamento de esgotos ou lançada diretamente nos

mananciais hídricos superficiais. A composição do esgoto varia enormemente em função do local de origem, ou seja, de uma área tipicamente residencial ou tipicamente industrial, da época, do ano e do nível social da comunidade. (Bettiol, et. al., 2000)

A quase totalidade do esgoto doméstico é constituída por água. Durante o processo de tratamento ocorre a separação das frações sólida e líquida. A fração sólida é constituída por componentes orgânicos (proteínas, carboidratos e lipídeos) e inorgânicos (areia, sais e metais), sendo submetida a tratamentos subseqüentes com a finalidade de reduzir a carga orgânica, o número de organismos patogênicos, a atratividade a vetores de transmissão de doenças, maus odores e o teor de umidade. (Bettiol, et. al., 2000)

Nas áreas urbanas os resíduos produzidos pelos esgotos são, sem dúvida alguma, os mais problemáticos, principalmente pelo aspecto relacionado ao saneamento básico. A fim de evitar, ou pelo menos minimizar, a crescente poluição dos rios e os conseqüentes problemas ambientais que afetam os grandes centros urbanos, os esgotos domésticos passaram a sofrer um tratamento biológico, cujo resultado é um resíduo rico em matéria orgânica, devidamente higienizado, estabilizado e seco, denominado “lodo de esgoto” ou “biossólido”.(Tomoyuki, et. al.,2001)

A disposição de biossólidos nos solos agrícolas ou florestais constitui um dos procedimentos mais adequados e econômicos para reciclagem deste tipo de resíduo. Mas, também, pode ser utilizado para as seguintes alternativas: disposição em aterro sanitário, reuso industrial, incineração, conversão do lodo em óleo combustível, recuperação de solos, disposição oceânica. (Bettiol, et. al., 2000)

No Brasil esta prática tem sido pouco utilizada pois, até recentemente, a maior parte das águas servidas era lançada diretamente, sem tratamento, nos cursos de água.

Entretanto, este quadro está se transformando muito rapidamente e muitas cidades brasileiras possuem hoje estações de tratamento de esgoto que começam a produzir quantidades crescentes de resíduos. (Bettiol, et. al., 2000)

Todavia, para utilização de biossólidos, há 3 questões que devem ser consideradas. Primeiramente, a capacidade de depuração dos materiais poluentes que fazem com que percam suas características nefastas. A eficiência de depuração do solo dependerá da velocidade com a qual os produtos solúveis, susceptíveis de serem levados pelas águas, são imobilizados ou decompostos. A eficiência depurativa é ainda condicionada pela maneira como o solo é utilizado.

Segundo, o biossólido é rico em matéria orgânica e elementos nutrientes para as plantas, sendo sua aplicação no solo altamente benéfica para agricultura pois, a matéria orgânica, uma vez degradada, aumenta a percentagem de húmus no solo e contribui para o aporte de nitrogênio, fósforo e muitos outros elementos, tais como K, Ca, Mg, S, B, Mn, Cu, Mo, Zn, elementos essenciais para as plantas. Ainda podem modificar o pH dos solos e, finalmente, modificar e restaurar sua estrutura. Terceiro, em sua composição podemos encontrar metais tóxicos e patógenos que podem provocar alterações nas características físicas, químicas e biológicas do solo alterando, assim, a ciclagem de nutrientes e o ciclo de elementos como carbono e nitrogênio, de importância fundamental para o crescimento vegetal. A presença de metais tóxicos no solo é fortemente dependente da natureza do metal, do lodo de esgoto aplicado, das propriedades do solo e da plantação (Bride, 2003)

Os biossólidos são constituídos, essencialmente, por matéria orgânica, cujos teores altamente variáveis se situam, em média, entre 35 e 80%, de acordo com o tipo de tratamento sofrido pelo esgoto. (Tomoyuki, et. al., 2001)

O conteúdo de substâncias húmicas no lodo de esgoto é em torno de 17% em média, do total de carbono orgânico. Os ácidos húmicos possuem altos níveis de N e S em lodo de esgoto podendo ser devido à incorporação de produtos de decomposição de proteínas e resíduos de surfactantes em macromoléculas. Baixa relação de C/H e O/C, além de redução de grupos metoxil e carbonil sugerem que os ácidos húmicos do lodo são ricos em N, mais alifáticos, com baixo teor de O e grupos funcionais ácidos (COOH), comparado com os ácidos húmicos do solo. Já os ácidos fúlvicos são caracterizados pelo maior conteúdo de S e N, porcentagem de H levemente aumentada, conteúdo de O alto ou similar, porcentagem de C baixa, além da relação C/N e C/H baixa.

A baixa relação C/N e C/H encontrada em substâncias húmicas do lodo, quando comparado às substâncias húmicas do solo, pode ser atribuído ao elevado conteúdo de produtos de decomposição protéica e componentes alifáticos. Já o baixo índice de grupamentos funcionais ácidos, se deve ao limitado grau de decomposição das substâncias húmicas no lodo. (Piccolo, 1996)

Muitos componentes não-húmicos são encontrados na fração fúlvica do lodo, entre 30 à 55%, incluindo: aminoácidos, hexosaminas, açúcares neutros e surfactantes aniônicos. A presença de lauril sulfato de sódio e outros detergentes ésteres de sulfato (surfactantes aniônicos) resultam em alta quantidade de S nas frações de ácido fúlvico, quando comparado às frações de ácido fúlvico do solo. Ácidos húmicos e fúlvicos provenientes do lodo de esgoto apresentam complexos metálicos envolvendo grupos quelantes contendo oxigênio e sistemas ligantes de nitrogênio/oxigênio.

Existem metais no lodo de esgoto que recebem maior atenção por causarem danos à saúde humana, sendo estes, Cd e Pb, enquanto Zn, Cu e Ni podem ser fitotóxicos em elevados níveis no solo, particularmente em pH abaixo de 5,5. (Malcolm, et. al.,1990)

1.6.1. Comportamento das substâncias húmicas do lodo de esgoto no solo

Lodo de esgoto é rico em compostos orgânicos do tipo substâncias húmicas, e sua aplicação no solo espera afetar o conteúdo, composição e propriedades da matéria orgânica do solo, em particular, a fração húmica. (Piccolo, 1996)

A avaliação dos efeitos causados pela aplicação das substâncias húmicas do lodo de esgoto sobre solo, com relação ao comportamento dos metais, é essencial para prever a biodisponibilidade dos mesmos no solo.

Complexos formados com os ácidos fúlvicos do lodo mostram que quanto menores, mais fortemente será a complexação dos metais. Estes são capazes de se ligar ao Cu, Fe e Zn mais fortemente que Cd e Ni, apesar da afinidade por esses metais parecer ser diferente com relação aos ácidos fúlvicos do solo. Com relação a análise de complexos formados pelos ácidos fúlvicos do lodo, a constante de estabilidade reduz na seguinte ordem: Pb> Fe> Mn> Cu> Ni> Zn> Ca> Cd> Mg. Os grupos responsáveis pela ligação coordenada com esses metais são principalmente COOH e OH fenólica, além de SO₃H, N de amida e O de amida. Isto vale também para os ácidos húmicos. A retenção de Fe por ácido húmico em solo onde houve aplicação do lodo de esgoto, é maior que em solo natural. O conteúdo de complexos orgânicos formados com o Cu, Ni, Zn, Cd e Pb aumenta com a aplicação de lodo de esgoto no solo. Isso reflete um efeito acumulativo de metais quando ocorre aplicação do lodo de esgoto no solo. (Piccolo, 2005.)

Os complexos formados por ácidos fúlvicos, sendo solúveis em água, são muito importantes para a nutrição das plantas. (Malcolm, et. al.,1990.)

Com a aplicação de lodo de esgoto, ocorre nos ácidos fúlvicos do solo suplementado: um aumento do conteúdo de N e S; aumento do conteúdo de aminoácidos ácidos e redução do conteúdo de aminoácidos básicos; redução da relação glicosamina/galactosamina; aumento dos grupos funcionais ácidos e COOH, com relação aos ácidos fúlvicos do lodo, que acaba por reduzir com o tempo, à taxas próximas ao conteúdo dos ácidos fúlvicos de solo natural. Já com os ácidos húmicos do solo suplementado, ocorre: aumento do conteúdo de N e S; redução da relação C/H; redução da acidez, OH fenólica e metoxila. Porém, o impacto do uso do lodo de esgoto é mais aparente em ácidos fúlvicos que em ácidos húmicos do solo suplementado com lodo de esgoto. Por isso, a fração de ácido fúlvico do solo suplementado com lodo de esgoto, se assemelha mais ao ácido fúlvico do lodo de esgoto que com o ácido fúlvico do solo natural, enquanto o oposto é verdadeiro para o ácido húmico. (Piccolo, 1996)

Em solos que receberam lodo de esgoto, houve aumento do conteúdo de ácidos fúlvicos, implicando a diminuição da relação ácidos húmicos/ ácidos fúlvicos e a qualidade do húmus do solo. Os ácidos húmicos estudados sofreram modificações nas suas características estruturais, principalmente com a diminuição do conteúdo de carbono em longas cadeias alquílicas e aumento do conteúdo de C atribuído à polissacarídeos incorporados às estruturas dos ácidos húmicos.

O aporte de matéria orgânica ao solo promove maior atividade da biomassa microbiana, que utiliza, na obtenção de energia, fontes de C já existentes no solo (Kononova, 1982).

Lodo de esgoto pode contribuir com uma grande quantidade de ligantes orgânicos solúveis, que podem transportar metais pesados encontrados no solo. A adição de ligantes orgânicos solúveis contribui para diminuir a adsorção de traços de metais pelo solo, aumentando a possibilidade de contaminação de lençóis freáticos. Entretanto, alguns estudos sugerem que o movimento dos metais foi reduzido em solo tratado com lodo de esgoto., relacionado com a retenção de matéria orgânica no solo, nas mais altas camadas, sendo os metais, associados à essa matéria orgânica coloidal. (Epstein, 2003.)

1.6.2. Impacto do uso de bioossólidos

a) Para nutrição mineral das plantas:

As plantas necessitam, para crescer, de 16 elementos químicos, considerados essenciais, e de outros que, embora ainda não sejam considerados como essenciais, têm efeito positivo sobre o desenvolvimento dos vegetais. Na falta ou na presença de concentrações inadequadas de nutrientes, a planta apresenta desenvolvimento insatisfatório podendo, ou não, apresentar sintomas visuais de deficiência, tendo como consequência diminuição na produtividade.

Três dos constituintes das plantas, C, H e O, são retirados do ar e fixados através da fotossíntese. Os elementos N, P, K, Ca, Mg e S são denominados macronutrientes, pois aparecem na composição do tecido vegetal em maiores quantidades. As plantas os retiram, primordialmente, do solo. Os elementos Cu, Fe, Mn, Zn, Mo, B e Cl são denominados micronutrientes pois aparecem na composição do tecido das plantas em menores proporções e, também, são retirados em quantidades mais significativas do

solo. Os elementos Co e Ni já poderiam ser considerados essenciais dentro dos conceitos de essencialidade atualmente adotados. O Si, V e Cd são considerados elementos benéficos ao desenvolvimento das plantas. (Epstein, 2003)

O bioossólido contém todos os nutrientes essenciais e benéficos para o desenvolvimento dos vegetais. Com resultado na melhoria das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, a aplicação de bioossólido tem conduzido ao aumento na absorção de nutrientes pelas culturas, com reflexo aumento na produtividade. (Tomoyuki, et. al., 2001)

Em experimento realizado, após 6 anos de avaliação, comparado com solos não tratados, solos tratados com lodo urbano apresentaram significativo aumento em Cu, Zn, Pb, e nos últimos 2 anos, aumento de Cr.

O crescimento das plantas mostraram, neste mesmo experimento, um aumento na concentração de metais, sendo que foi 3 vezes maior para Pb e 2 vezes maior para outros metais tóxicos, em comparação com plantas crescidas em solo não tratado (Gigliotti, et al., 1996)

b) Sobre as propriedades físicas do solo

Com a utilização de bioossólidos verificou-se uma tendência de diminuição da densidade nas camadas superiores do solo (0 – 20cm), acompanhada de redução do teor de argila (partículas menores que 0,002 mm) e aumento dos teores de areia (partículas entre 0,05 e 2 mm). Por isso há uma maior agregação das partículas do solo, que determina aumento do volume e conseqüente redução da densidade. A agregação das partículas também é influenciada pelo aumento na população de fungos e bactérias, os quais têm um papel importante na formação de agregados.(Tomoyuki, et. al., 2001)

A porosidade total do solo aumenta com o uso de bioossólido.

Alterações nas propriedades físicas do solo afetam sua funcionalidade, tal como há um aumento na infiltração e retenção de água.

Também observa-se que o bio sólido atenua a plasticidade e pegajosidade, além atribuir ao solo matrizes mais escuras. Neste último caso influenciando na capacidade de absorver a energia solar, com reflexos na temperatura. (Bettiol, et. al.,2000)

c) Sobre as propriedades químicas e físico-químicas

O aumento dos teores de matéria orgânica provocado pela adição de bio sólido leva à um aumento na capacidade de troca de cátions (CTC) aumentando, assim, a fertilidade do solo, uma vez que praticamente toda CTC se encontra ligada à matéria orgânica.

Foi constatado que, com exceção do K, o bio sólido pode fornecer quantidades adequadas de quase todos os elementos nutrientes para diferentes tipos de cultura, uma vez que incorpora ao solo quantidades significativas de macro e micronutrientes.

O pH é outro parâmetro que pode ser alterado de acordo com o tipo de bio sólido adicionado. De uma maneira geral, provoca um aumento de pH e um aumento das cargas negativas do solo (Tipping, 2002).

d) Sobre a composição da matéria orgânica nativa do solo:

O impacto da aplicação do lodo é mais aparente nas frações de ácidos fúlvicos que nas frações de ácidos húmicos do solo.

Ocorre um aumento do conteúdo de N e S, redução da relação C/H e acidez total, devido à redução de grupos OH fenólicas e metoxil. (Piccolo, 2005.)

e) Sobre a toxidez do solo:

Muitas atividades humanas contribuem para o aumento na concentração de metais pesados no meio ambiente. Uma vez no solo ou na água, metais pesados entram na cadeia alimentar via sequestro pelas plantas, e subsequente biomagnificação.

Apesar de traços de alguns metais pesados serem essenciais para as plantas e animais, em altas concentrações eles se tornam perigosos para qualquer forma de vida. Experimentos *in vivo* e *in vitro* demonstraram que cloro, cádmio, níquel e chumbo podem causar câncer e mutações em organismos vivos. Recentemente, alguns metais, dentre os quais cobre, estiveram associados com desordens neurológicas em humanos e mudanças de comportamento em animais. (De la Rosa, et. al., 2003)

Não resta dúvida que a incorporação do bio sólido estimula aumento na população microbiana do solo em função da adição de nutrientes e matéria orgânica provocando alteração nas propriedades bioquímicas (ex.: aumento na atividade enzimática).

Porém, a aplicação pode provocar danos ao meio ambiente devido ao possível aporte de organismos patogênicos, compostos orgânicos tóxicos e metais tóxicos. (Tsutiya, 2001)

A presença de microorganismos patogênicos causa um problema potencial de poluição, na medida em que se verifica a possibilidade de sua disseminação pelo ambiente. A combinação de organismos patogênicos com matéria orgânica causará outro tipo de problema ambiental que é atração de vetores.

Um bio sólido de boa qualidade deve passar por um processo de desinfecção, que vai gerar diferentes tipos de lodo de esgoto com relação à presença de organismos patogênicos:

Lodo Classe A: o bio sólido deve apresentar, no momento de disposição no solo, número de coliformes fecais inferior a $1000 \text{ NMP g}^{-1} \text{ ST}$ (NMP = número mais provável. ST = sólidos totais) e número de *Salmonella* sp inferior a 3. Os processos para sua geração são: compostagem, secagem térmica, tratamento térmico, digestão aeróbica termofílica, irradiação e pasturização.

Lodo Classe B: o biossólido deve apresentar, no momento de disposição no solo, uma densidade de coliformes fecais inferior a 2000000 NMP g⁻¹ ST ou 2000000 UFC g⁻¹ ST (UFC = unidades formadoras de colônias). Os processos para sua geração são: digestão aeróbia, secagem, digestão anaeróbia, compostagem e estabilização com cal. (Bettioli, et. al.,2000)

O lodo de classe A pode ser utilizados em quaisquer culturas, enquanto a utilização do lodo de classe B é restrita a cultivo de café, cana, silvicultura, culturas para produção de fibras e óleos. (CONAMA, 2006)

A tabela 12 mostra um resumo das especificações dos tipos de lodo, segundo proposta de resolução do CONAMA:

Tabela 12 : Classes de Lodo – agentes patogênicos. (CONAMA, 2006)

Tipo de lodo	Concentração de patógenos	
A	Coliformes Termotolerantes	<10 ³ NMP / g de ST
	Ovos viáveis de helmintos	< 0,25 ovo / g de ST
	Salmonella	ausência em 10 g de ST
	Vírus	< 0,25 UFP ou UFF / g de ST
B	Coliformes Termotolerantes	<10 ⁶ NMP / g de ST
	Ovos viáveis de helmintos	< 10 ovos / g de ST

ST: Sólidos Totais
 NMP: Número Mais Provável
 UFF: Unidade Formadora de Foco
 UFP: Unidade Formadora de Placa

f) Metais tóxicos

Pode-se definir como metal tóxico, qualquer elemento que contamina o meio ambiente, tais como: prata, arsênio, boro, bário, berílio, bismuto, cádmio, cobalto, cromo, cobre, ferro, gálio, mercúrio lantânio, lítio, manganês, molibdênio, níquel, chumbo, antimônio,

escândio, estanho, estrôncio, tecnécio, titânio, vanádio, ítrio, zinco, zircônio.(Tomoyuki, et. al., 2001)

Os metais tóxicos ocorrem em várias formas no solo. Parte desses integram a estrutura dos minerais primários e secundários do solo, compondo a fração estrutural (Fase 5 ou residual referente à técnica de extração seqüencial). Outra parte, na forma precipitada, participa da composição de óxidos e hidróxidos (fase 2 e 4 referente à técnica de extração seqüencial). Outra fração reage com matéria orgânica formando quelatos (Fase 3 referente à técnica de extração seqüencial). E uma quarta fração cuja ocorrência se dá na forma adsorvida ao complexo coloidal do solo, que estabelece, constantemente, equilíbrio com a fração solúvel do solo (Fase 1 ou disponível referente à técnica de extração seqüencial) (THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2002). Considerando que apenas são absorvidos pelas plantas elementos que estão em solução, ganha importância, além do que está em solução, a fração adsorvida (KASCHL, A. et al., 2002). A tabela 13 mostra os teores máximos de metais tóxicos permitidos no biossólido para que o mesmo possa ser usado na agricultura. (Tomoyuki, et. al., 2001)

**Tabela 13: teor máximo de metais tóxicos em lodo de esgoto.
(CONAMA, 2006)**

Substâncias Inorgânicas	Concentração Máxima permitida no lodo (mg/kg, base seca)
Arsênio	41
Bário	1300
Cádmio	39
Chumbo	300
Cobre	1500
Cromio	1000
Merúrio	17
Molibdênio	50
Níquel	420
Selênio	100
Zinco	2800

Especialmente biossólidos oriundos de regiões industrializadas, podem causar impacto ambiental por possuírem um grande número de compostos orgânicos complexos, sendo os mais importantes o grupo das bifenilas policloradas e dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sendo estes últimos carcinogênicos e outros como: agrotóxicos clorados, derivados do benzeno, dioxinas e furanos, fenolpentaclorofenol, cloreto de vinila, benzeno, clorometileno, metiletilcetona, tetracloroetileno, triclorometileno, hexaclorobutadieno e etc. (Tomoyuki, et. al., 2001)

1.6.3. Tratamento de esgoto e geração do lodo de esgoto

O tratamento do esgoto sanitário implica na remoção de matéria orgânica e inorgânica, em suspensão e dissolvida, no esgoto, além de sólidos grosseiros e areia que são mais facilmente removidos. Com isso se tem a separação das fases líquida e sólida, sendo esta última tratada para geração do lodo de esgoto. (figura 18) (Bettiol, et. al., 2000)

A remoção de sólidos grosseiros e de areia também é denominada de tratamento preliminar. Este deve sempre ser utilizado como primeira parte de uma estação de tratamento de esgoto (ETE), precedendo as demais unidades. A remoção de sólidos grosseiros é normalmente feita em grades de barras. (Tomoyuki, et. al., 2001)

De um modo geral, a estabilização é utilizada para redução da massa de lodo, redução de microorganismos, patogênicos e controle de odor, e o adensamento, o condicionamento, a desidratação e a secagem, para remoção de água e redução do volume de lodo.

O adensamento visa reduzir a água dos resíduos através de meios físicos. (Bettiol, et. al., 2000)

A estabilização é conseguida através de redução biológica, oxidação química da matéria orgânica, adição de produtos químicos no lodo de modo a impedir a sobrevivência dos microorganismos e aplicação de calor para desinfetar ou esterilizar o lodo. (Tomoyuki, et. al., 2001)

O condicionamento é um processo para melhorar as características de separação das fases sólido-líquida do lodo, seja por meios físicos ou químicos. Ocorre neutralização ou desestabilização das forças químicas ou físicas atuantes nas partículas coloidais e no material particulado em suspensão imersos no líquido, permitindo que as partículas pequenas se juntem para formar agregados maiores, ou seja, flocos. (Tomoyuki, et. al., 2001)

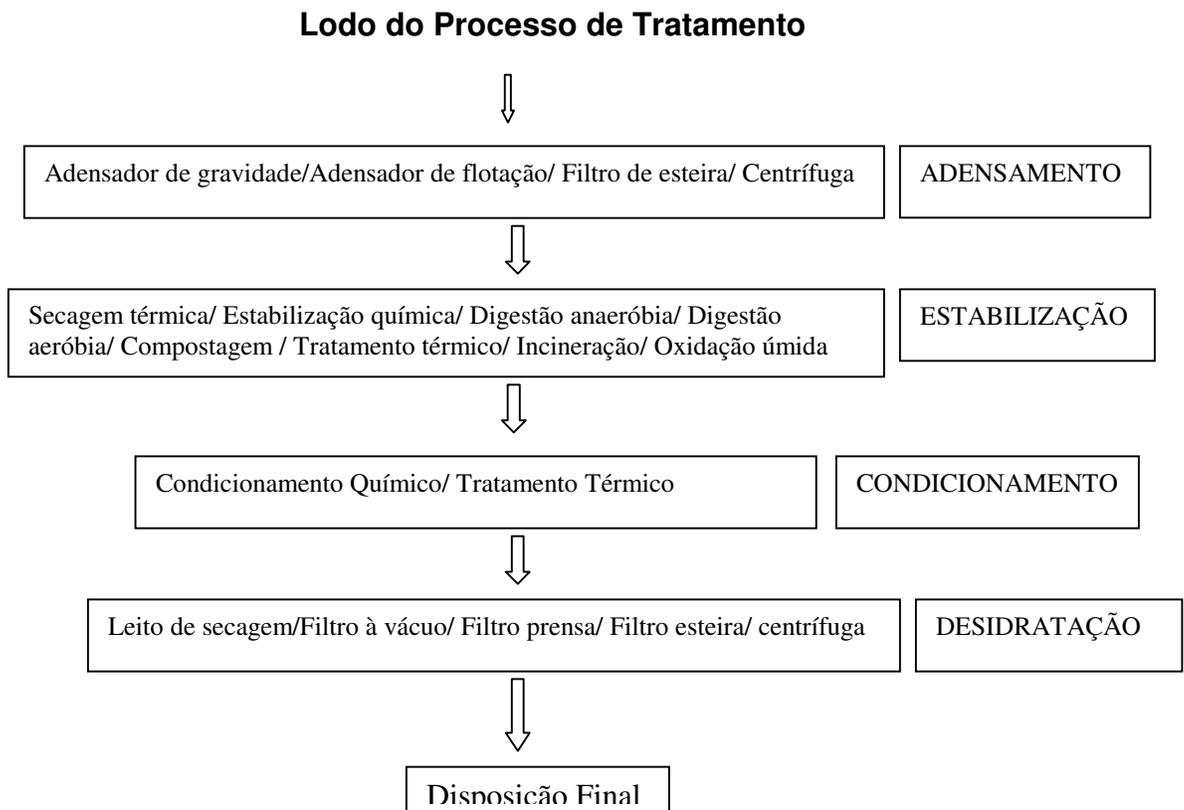


Figura 18: Lodo gerado após processo de tratamento. (Bettiol, et. al., 2000)

1.6.4. Justificativa do uso do lodo de esgoto na agricultura

O lodo de esgoto é uma característica intrínseca dos processos de tratamento de esgoto, e tende a um crescimento no mínimo proporcional ao crescimento da população humana e a solução para sua disposição é uma medida que se impõe com urgência. (CONAMA, 2006)

O lodo de esgoto pode ter diferentes disposições finais, tais como incineração, aterro sanitário, aplicação em plantas florestais, recuperação de áreas degradadas, uso agrícola e outros menos usuais. Dentre as diversas alternativas existentes para a disposição final do lodo, a agrícola é uma das mais convenientes, devido esse produto possuir macro e micronutrientes essenciais para as plantas e alto teor de matéria orgânica, sendo portanto, amplamente recomendada sua aplicação como fertilizantes ou como condicionador do solo.

O lodo de esgoto pode ser aplicado sob quatro formas no solo: líquido com baixo teor de sólidos, semisólido, seco ou em compostagem. As duas primeiras formas, devido ao grande conteúdo de água, deve ser aplicado à curtas distâncias. As duas últimas formas, podem ser utilizadas mais facilmente a longas distâncias, uma vez que o transporte é mais facilitado. (Epstein, 2003.)

Entretanto, deve haver a caracterização do lodo de esgoto antes de ser aplicado, de acordo com os seguintes aspectos: potencial agrônômico; substâncias inorgânicas e orgânicas potencialmente tóxicas; indicadores bacteriológicos e agentes patogênicos; estabilidade. (CONAMA, 2006)

O interesse pelo lodo de esgoto como fertilizante decorre não só por sua composição de nutrientes minerais, principalmente nitrogênio, fósforo, micro e macronutrientes, mas também pelo seu elevado teor de matéria orgânica (Lara, 1997).

De acordo com Orlov (1998), o aumento no conteúdo de ácidos húmicos pode ser um indicador da melhoria da qualidade do húmus do solo ou do incremento da atividade biológica que promove a síntese de substâncias húmicas mais condensadas. (Canellas, et. al., 2001)

Segundo Tsutiya (2001), o lodo de esgoto apresenta em sua composição macronutrientes como N, P, K, Ca, Mg e S e micronutrientes como Co, Zn, Mn, B, Mo e Cl, além da matéria orgânica, que tem atuação direta no desenvolvimento e rendimento das plantas.

Nutrientes

De acordo com a literatura, a presença de micro e macronutrientes e matéria orgânica nos bio sólidos exercem um papel fundamental na produção agrícola e na manutenção da fertilidade do solo.

Matéria Orgânica

A presença de alto teor de matéria orgânica em bio sólidos é de grande importância para a nutrição das plantas e para a obtenção de boa produtividade agrícola. A sua constante renovação é capaz de promover um solo com armazenamento adequado de nutrientes que podem ser liberados para as plantas na forma adequada e no tempo certo, mantendo o solo com boa fertilidade.

De acordo com Tsutiya (2001), a matéria orgânica presente nos bio sólidos promove os seguintes parâmetros favoráveis ao solo, para que o mesmo tenha um nível de fertilidade eficaz para o cultivo:

- Melhora a capacidade de armazenamento e de infiltração da água no solo, tornando as culturas mais resistentes à seca;

- Favorece a formação de agregados, facilitando a penetração de raízes e a vida microbiana;
- Promove a resistência do solo, evitando a erosão, por estabilizar a estrutura do solo;
- Fornece nutrientes para as plantas e para os organismos do solo após a mineralização, onde os nutrientes que estão ligados à matéria orgânica são disponibilizados lentamente para as plantas à medida em que a matéria orgânica sofre decomposição.
- Atua como condicionador do solo melhorando suas características físicas, químicas e biológicas.

Melo (1997) ressalta que, devido ao alto conteúdo de matéria orgânica e de nutrientes, o lodo de esgoto apresenta elevado potencial para o uso agrícola substituindo parte da adubação mineral.

No entanto, a Sanepar (1997) adverte que o lodo de esgoto não deve ser encarado como um substituto do fertilizante mineral, mas sim como um produto que associado a este, fornece todos os nutrientes em concentrações adequadas às plantas.

É proibida a utilização de qualquer classe de lodo de esgoto em pastagens e cultivo de olerícolas, tubérculos e raízes, e demais culturas cujas partes comestíveis entre em contato com o solo assim como culturas inundadas. As pastagens só podem ser realizadas 24 meses após a última aplicação, enquanto que para os cultivos, somente após 48 meses após a última aplicação.

Os tipos de lodo de esgoto que são vetados à utilização agrícola, são, de acordo com a CONAMA 2006:

- a) Lodo de estação de tratamento de efluentes de instalações hospitalares;
- b) Lodo de estação de tratamento de efluentes de portos e aeroportos;
- c) Resíduos de gradeamento;
- d) Resíduos de desarenador;
- e) Material lipídico sobrenadante de decantadores primários, das caixas de gordura e dos reatores anaeróbicos;
- f) Lodos provenientes de sistema de tratamento individual coletado por veículos, antes de seu tratamento por uma estação de tratamento de esgoto; e
- g) Lodo não estabilizado;
- h) Lodos classificados como perigosos de acordo com as normas brasileiras vigentes. (CONAMA, 2006)

1.7 EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

Os metais pesados presentes no solo podem estar na forma solúvel, trocável, fixada pelos minerais do solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com a matéria orgânica. A atividade de um determinado metal na solução do solo é determinada pelo seu equilíbrio entre as partículas de argila, matéria orgânica, hidróxidos de Fe, Al e Mn, e quelatos solúveis. (Bettioli, et. al.; 2000).

A determinação da concentração de metais totais constitui um procedimento eficiente para se avaliar a contaminação do solo. Porém, é insuficiente para determinar diferentes formas químicas destes metais, definir níveis potenciais de riscos e diagnosticar o impacto que podem causar ao meio ambiente. À proporção que o solo, com baixos níveis de metais, vai sendo contaminado com as formas metálicas, que antes estavam indisponíveis (forma residual), a sua disponibilidade começa a aumentar

graças à presença de formas associadas a carbonatos, óxidos, trocável e solúvel, respectivamente, induzindo à contaminação do ambiente. (Epstein, 2003)

Um método freqüentemente empregado para estudar a mobilidade, biodisponibilidade e transporte de metais em diferentes tipos de amostras ambientais (solos, sedimentos, lodo de esgoto e materiais relacionados) é o uso da extração seqüencial (Mossop, et. al., 2003). Neste método, os metais contidos em um material sólido podem ser fracionados em formas geoquímicas específicas, e podem ser seletivamente extraídos pelo uso de reagentes apropriados que devem atacar especificamente a forma geoquímica para a qual foi escolhido. As informações obtidas permitem avaliar a fitodisponibilidade, fitotoxicidade, dinâmica dos elementos-traços e as transformações entre as diferentes formas químicas em solos poluídos ou agricultáveis (Miller, 1986).

Os métodos de fracionamento fornecem informações relevantes sobre o possível índice de metais que conseguem ser liberado ao meio ambiente.

As fragmentações que são estudadas mais freqüentemente, como na tabela 14, são:

- A fragmentação (trocável) na qual os elementos são facilmente extraídos com soluções contendo eletrólitos ou com soluções ligeiramente ácidas;
- Carbonatos, que são solúveis em condições menos ácidas;
- Ferro e Óxido de Manganês são termodinamicamente instáveis em condições menos anóxicas e é possível extrair ferro com uma solução redutora seguida por um ácido ou agente complexante para evitar a precipitação do metal em solução.
- Matéria orgânica natural (ácidos húmicos e fúlvicos) tem uma alta capacidade de complexação. Elementos traços são ligados aos grupamentos funcionais de ácidos húmicos ou fúlvicos. Para liberar os elementos em solução, esses ácidos

podem ser degradados em baixas condições oxidantes através do aquecimento por várias horas. Este é geralmente desempenhado usando peróxido de hidrogênio.

- O resíduo, contendo silicatos e outros minerais que retêm elementos em suas estruturas cristalinas. Esses elementos não podem ser liberados no meio ambiente sob condições naturais. O resíduo pode ser degradado por uma digestão com ácido fluorídrico e ácidos oxidantes como por exemplo, ácido nítrico ou perclórico (Epstein, 2003).

Vale ressaltar que neste trabalho a fração orgânica e seus respectivos metais é a que será estudada em maiores detalhes, visto a distribuição dos metais pelos três componentes da matéria orgânica. Além disso, a fração responsável pela CTC do solo, ou seja, a fração 1 onde permanecem os metais trocáveis e carbonatos, ligados preferencialmente ao maior contribuinte da CTC no solo, o ácido fúlvico, será relacionada ao metais extraídos na fração ácido fúlvico da matéria orgânica do solo.

Tabela 14: fases geoquímicas da extração seqüencial. (Wasserman, et. al., 2001)

Fase geoquímica e seu significado	Etapa
Levemente ácida Trocável + Carbonatos	CH ₃ COOH (2 M) + CH ₃ COONa (2 M) 1:1; pH 4.7. Temperatura ambiente.
Ambiente de Redução: Ligado a óxidos de Fe e Mn	NH ₂ OH.HCl (0.1 M); pH 2. Temperatura ambiente.
Ambiente de Oxidação Ligado a compostos lábeis da matéria orgânica	H ₂ O ₂ (30%) + CH ₃ COONH ₄ (1M); pH 2. Temperatura ambiente
Alcalino: Ligado a compostos orgânicos ou de Fe e Al resistentes	NaOH (0.1 M) ; pH 12. Temperatura ambiente
Fase Refratária (Residual)	Água régia (HNO ₃ /HCl 1:3), 50° C, 30 minutos

1.8. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ATÔMICA POR PLASMA

Várias metodologias foram desenvolvidas para quantificação de metais em diferentes substratos. Estes métodos envolvem o uso da gravimetria, ou titulometria, sendo que métodos espectroscópicos são os mais usados para este fim. Esta tecnologia é baseada na absorção e emissão de radiação eletromagnética por espécies atômicas ou moleculares. Um dos mais usados constituem o ICP/OES (espectrometria de emissão atômica por plasma induzido) ou o ICP/MS (espectrometria de massas por plasma de argônio induzido), para análise de amostras multi-metals. (De la Rosa, et. al., 2003)

Os tipos de amostras que podem ser analisadas através de ICP-OES são: amostras ambientais, materiais orgânicos, derivados de petróleo, materiais biológicos, materiais geológicos, metais e ligas, óxidos, alimentos e bebidas.

Fundamentos: O plasma é um gás altamente ionizado contendo igual número de elétrons e íons positivos, sendo eletricamente condutivo e afetado pelo campo magnético. Constitui uma fonte de emissão ideal e adequada para análises rápidas e multielementares. É capaz de excitar vários elementos que não são passíveis de serem excitados pelas técnicas convencionais de chama e tem alto poder de detecção comparado com a técnica de fotometria.

Metais podem ser convenientemente determinados por espectroscopia de emissão usando plasma induzido acoplado (ICP) (figura 19). A maior vantagem da espectroscopia de emissão ICP quando aplicada às análises do meio ambiente, é que vários metais podem ser determinados simultaneamente neste método. Então, análise multielementar de amostras desconhecidas pode ser uma técnica rápida. Outra vantagem é que, na espectroscopia de absorção atômica, as interferências químicas

são muito baixas. Interferências químicas são geralmente atribuídas à formação de compostos moleculares (a partir de átomos) tão bem quanto aos efeitos de ionização e termoquímicos. Outra desvantagem é o custo operacional moderado a muito alto.

As informações espectroscópicas obtidas podem ser: qualitativas, informando o comprimento de onda na qual a radiação é emitida ou absorvida; quantitativas, informando a quantidade de radiação emitida ou absorvida no comprimento de onda específico, dependente da concentração. (Boss, et. al., 1997.)

1												18				
3	4											13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		
6.94	9.01											10.81	12.01	14.01		
11	12											13	14	15	16	17
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
22.99	24.31											26.98	28.09	30.97	32.06	35.45
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
39.10	40.08	44.96	47.88	50.94	51.99	54.94	55.85	58.93	58.69	63.54	65.37	69.72	72.61	74.92	78.96	79.90
37	38	39	40	41	42			43	44	45	46	47	48	49	50	51
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo			Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.94			101.07	101.07	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60
55	56	57 a 71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83		
Cs	Ba	LANTANÍDEOS	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
132.91	137.33		178.49	180.94	183.84	186.21	188.91	191.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.20	208.98		
		89 a 103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115		
		ACTINÍDEOS	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup		
			(261)	(262)	(263)	(264)	(265)	(266)	(267)	(268)	(269)	(270)	(271)	(272)		
LEGENDA																
NP ATÔMICO	SEM DPO		58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
SÍMBOLO	LANTANÍDEOS		Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
MASSA ATÔMICA			140.12	140.91	144.24	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	
			90	91												
			Th	U												
			232.04	238.03												

Figura 19: Elementos passíveis de serem detectados pelo ICP-OES. (Bezerra Jr., 2005)

O esquema geral do aparato de ICP-OES, é mostrado nas figuras 20, 21 e 22.

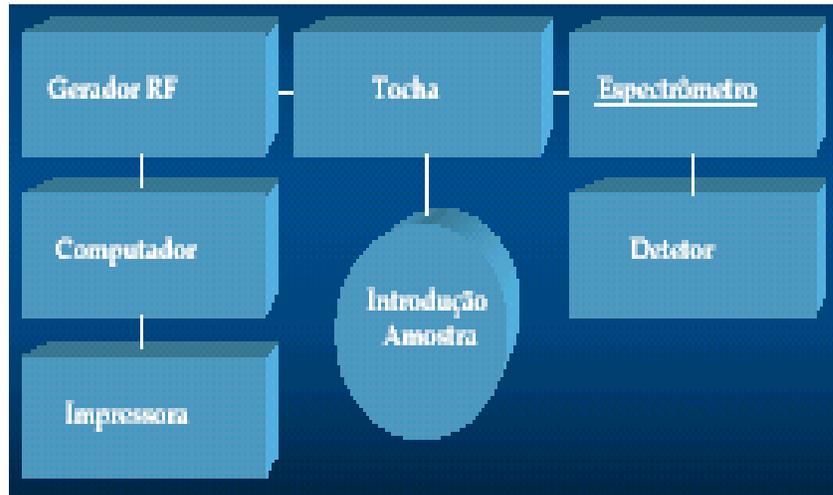


Figura 20: Componentes do ICP-OES. (Bezerra Jr., 2005)

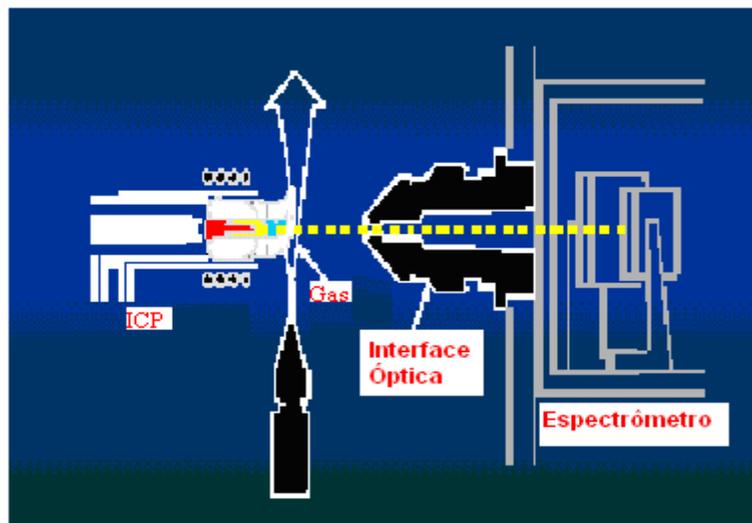


Figura 21: Configuração do plasma – vista radial. (Bezerra Jr., 2005)

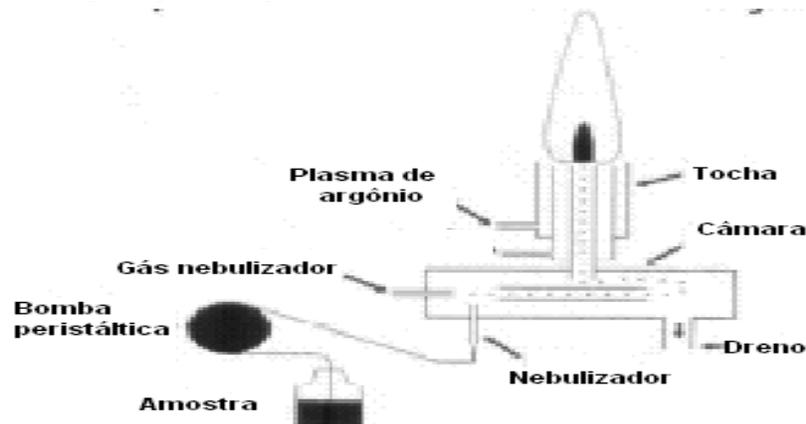


Figura 22: Sistema de introdução de amostras. (Bezerra Jr., 2005)

O aparato do ICP consiste de:

- Nebulizador (figuras 23 e 24), que converte a amostra líquida em finos aerossóis, separa as gotas e transporta apenas as mais finas até o plasma. Podem ser do tipo pneumático (2-3% de eficiência) ou do tipo ultrassônico (acima de 20% de eficiência);

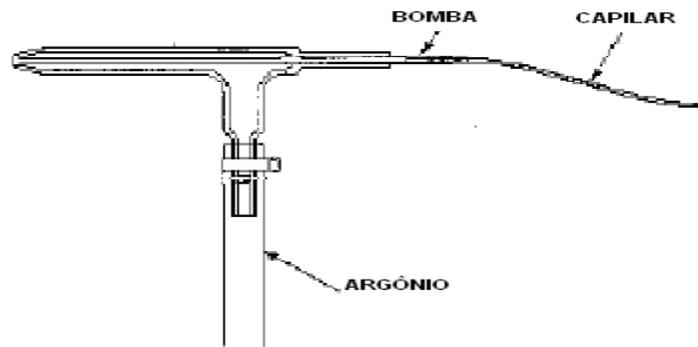


Figura 23: Nebulizador pneumático concêntrico. (Bezerra Jr., 2005)

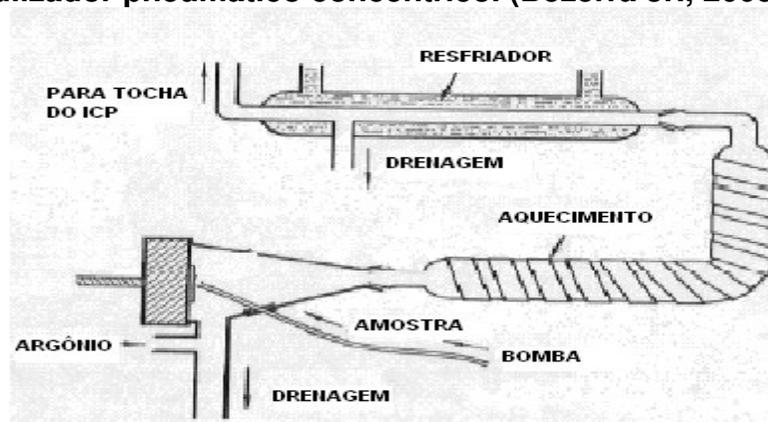


Figura 24: Nebulizador ultrassônico. (Bezerra Jr., 2005)

Câmara de mistura (figura 25), que seleciona as gotas mais finas que são transportadas até o plasma, desprezando as gotas menores que são descartadas através de dreno.

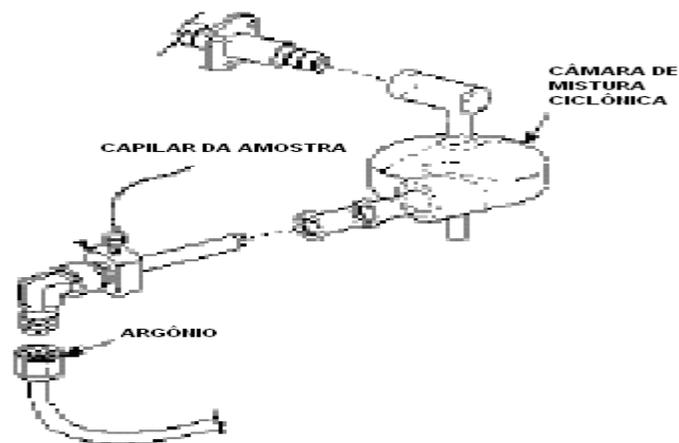


Figura 25: câmara de mistura ciclônica. (Bezerra Jr., 2005)

- Tocha/ Injetor: Posiciona-se cerca de 1-2 mm abaixo da última espiral da bobina, posição de maior estabilidade do plasma.

Utiliza-se a vista axial porque a intensidade do sinal de emissão é diretamente proporcional a largura da fonte, além do limite de detecção aumentar de 5 a 10 vezes.

As zonas da chama na tocha são mostradas na figura 26.

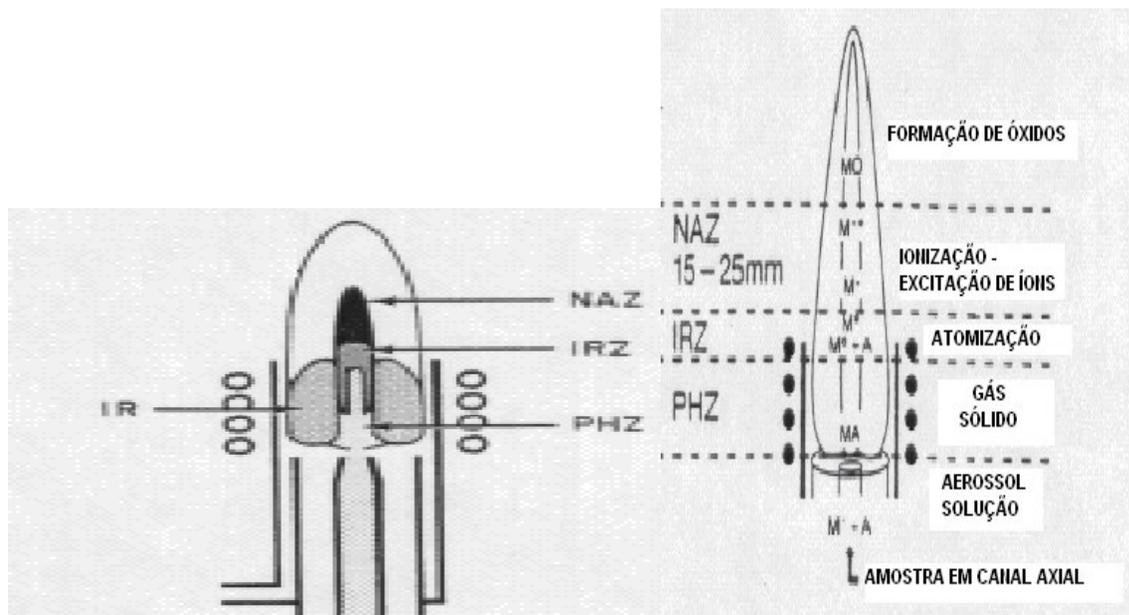


Figura 26: Zonas do ICP NAZ : zona normal analítica; IRZ: zona inicial de radiação; PHZ: zona de pré-aquecimento; IR: região de indução (Bezerra Jr., 2005)

- Monocromadores/ policromadores: separam a linha de emissão de um determinado elemento, de radiação emitida por outros elementos e/ou moléculas presentes na matriz. A separação da radiação policromática pode ser feita através da dispersão usando grades de difração.
- Instrumento de ICP:
 1. Seqüencial: é flexível e analisa qualquer elemento em qualquer comprimento de onda; custo baixo; muito lento pois analisa um elemento por vez; baixa precisão; baixa resolução (habilidade do instrumento em separar duas linhas com comprimentos de onda muito próximos).
 2. Simultâneo: pouco flexível uma vez que analisa somente se tiver o detector presente na posição desejada; custo alto; muito rápido porque analisa vários elementos simultâneo; melhor precisão e melhor resolução.
(Boumans, 1987)

O princípio de ICP consiste de:

O fluxo de gás argônio é ionizado por um campo de radiofrequência aplicado, o qual é indutivelmente acoplado ao gás ionizado por uma bobina de água resfriada. A bobina envolvendo uma tocha de quartzo é que confina o plasma. A amostra em aerossol gerada no nebulizador e na câmara pulverizadora é injetada dentro do ICP, à altas temperaturas de 6000 à 8000 K do plasma. Essas altas temperaturas ionizam os átomos produzindo o espectro de emissão. Também, à altas temperaturas, moléculas de compostos formados se dissociam completamente, reduzindo então as interferências químicas. A luz emitida é focada dentro do monocromador ou policromador. Este último

usa várias fendas de saída para simultaneamente monitorar toda a configuração de comprimento de ondas para uma detecção multielementar.

Interferências espectrais provenientes da recombinação de íons, linhas espectrais sobrepostas, banda de emissão molecular, ou luz perdida podem ocorrer alterando a intensidade do sinal. Isso pode ser evitado selecionando comprimentos de ondas analíticos alternativos e fazendo a correção. Mas há também as interferências não-espectrais, que podem ser referentes ao: transporte da amostra, causadas pelas diferenças nas propriedades físicas da solução tal como densidade, viscosidade e tensão superficial, as quais afetam o transporte do aerossol da amostra.; ionização ocorre quando se tem metais alcalinos em altas concentrações que fornecem um excesso de elétrons mudando o equilíbrio dos outros elementos do plasma (aumenta a emissão de linhas atômicas e reduz a emissão de linhas iônicas); supressão do sinal está relacionada a diminuição do sinal do analito a medida que aumenta a concentração do interferente. Retifica-se utilizando diluição da amostra ou uso de padrões e branco matrizados.

O limite de detecção varia de elemento para elemento e a tabela a seguir recomenda os comprimentos de onda para a análise dos metais e seus limites de detecção aproximados. (tabela 15) (Skoog, et. al., 2002.)

Tabela 15 : comprimento de onda recomendado e limite de detecção em ICP. (Skoog, et. al., 2002.)

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA	LIMITE DE DETECÇÃO APROXIMADO
Alumínio	308,22	50
Antimônio	206,83	30
Arsênio	193,7	50
Bário	455,4	2
Berílio	313,4	0,5
Boro	249,77	5
Cádmio	226,5	5
Cálcio	317,93	10
Cromo	267,72	10
Cobalto	228,62	10
Cobre	324,75	5
Ferro	259,94	10
Chumbo	220,35	50
Lítio	670,78	5
Magnésio	279,08	30
Manganês	257,61	2
Molibidênio	202,03	10
Níquel	231,6	15
Potássio	766,49	100
Selênio	196,03	75
Sílica	212,41	20
Prata	328,07	10
Sódio	589	25
Estrôncio	407,77	0,5
Tálio	190,86	50
Vanádio	292,4	10
Zinco	213,86	2

Os cálculos de ICP são feitos da seguinte maneira:

Amostras líquidas

$\mu\text{g} / \text{mL} = \text{na amostra}$

$\mu\text{g} / \text{mL} = \text{determinado} \times \text{fator de diluição}$

Amostras sólidas

$\mu\text{g} / \text{g} = \text{na amostra}$

$\mu\text{g} / \text{mL} = \text{determinado} \times \text{fator de diluição} \times \text{volume amostra} / \text{massa amostra}$

(Boumans, 1987.)

CAPÍTULO 2 - OBJETIVO

Isolar as frações orgânicas do solo, chamadas substâncias húmicas, após tratamento do mesmo com lodo de esgoto proveniente de áreas urbanas e industrializadas. Para tal utiliza-se dois métodos de extração, possibilitando posterior comparação quanto sua eficiência: Kononova e Método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) modificado (Comunicado Técnico 16 da Embrapa).

Analisar e identificar os metais Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, através de ICP-OES, nas devidas frações húmicas obtidas pelos métodos extrativos acima, relacionando-os de acordo com sua distribuição nas mesmas e comparando com os resultados obtidos na extração seqüencial de metais, onde os metais são fracionados em suas formas geoquímicas específicas.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DESCRIÇÃO DO SOLO

O projeto utilizará um ensaio já montado no campo experimental do CNPMA, numa área experimental de 3.000 m², localizado em Jaguariúna (SP) (figura 27), latitude 22°41' sul, longitude 47° W. Gr. E altitude de 570,438 m., em Latossolo Vermelho Distroférico (textura argilosa).

O delineamento experimental, visualizado na figura 28, é o de blocos casualizados com 3 repetições e parcelas de 20 x 10 m. O espaçamento de plantio será o indicado para cada cultura, sendo que a semeadura será realizada mecanicamente. Os tratamentos a serem estudados são (figura 29):

1. testemunha absoluta;
2. fertilização mineral com base na análise de solo;
3. lodo de esgoto com base na sua concentração de nitrogênio e mantendo a quantidade aplicada na fertilização mineral;
4. duas vezes a concentração de lodo de esgoto aplicada no tratamento 3;
5. quatro vezes a concentração de lodo de esgoto aplicada no tratamento 3;
6. oito vezes a concentração de lodo de esgoto aplicada no tratamento 3.

Em todos os tratamentos com lodo de esgoto o potássio será corrigido com cloreto de potássio.

Esses tratamentos serão os mesmos para os dois tipos de lodos que serão estudados: originário da região metropolitana de São Paulo (**Barueri**) e do município de **Franca**,

interior de São Paulo. Os lodos dessas regiões apresentam características distintas, ou seja um de uma região altamente industrializada e outro será originário de esgoto essencialmente doméstico. Ambos os materiais são fornecidos pela SABESP, na forma adequada para aplicação agrícola. (EMBRAPA- CNPMA, 2002)



Figura 27: Mapa regional de São Paulo. (EMBRAPA – CNPMA)



Figura 28: área experimental da EMBRAPA CNPMA, 2002.



Figura 29: Experimento Biossólido x milho em área da EMBRAPA, 2002.

3.2. EXTRAÇÃO SEQUENCIAL

O fluxograma (figura 30) abaixo mostra as etapas da extração seqüencial adotado de acordo com a metodologia proposta por Wasserman (2001).

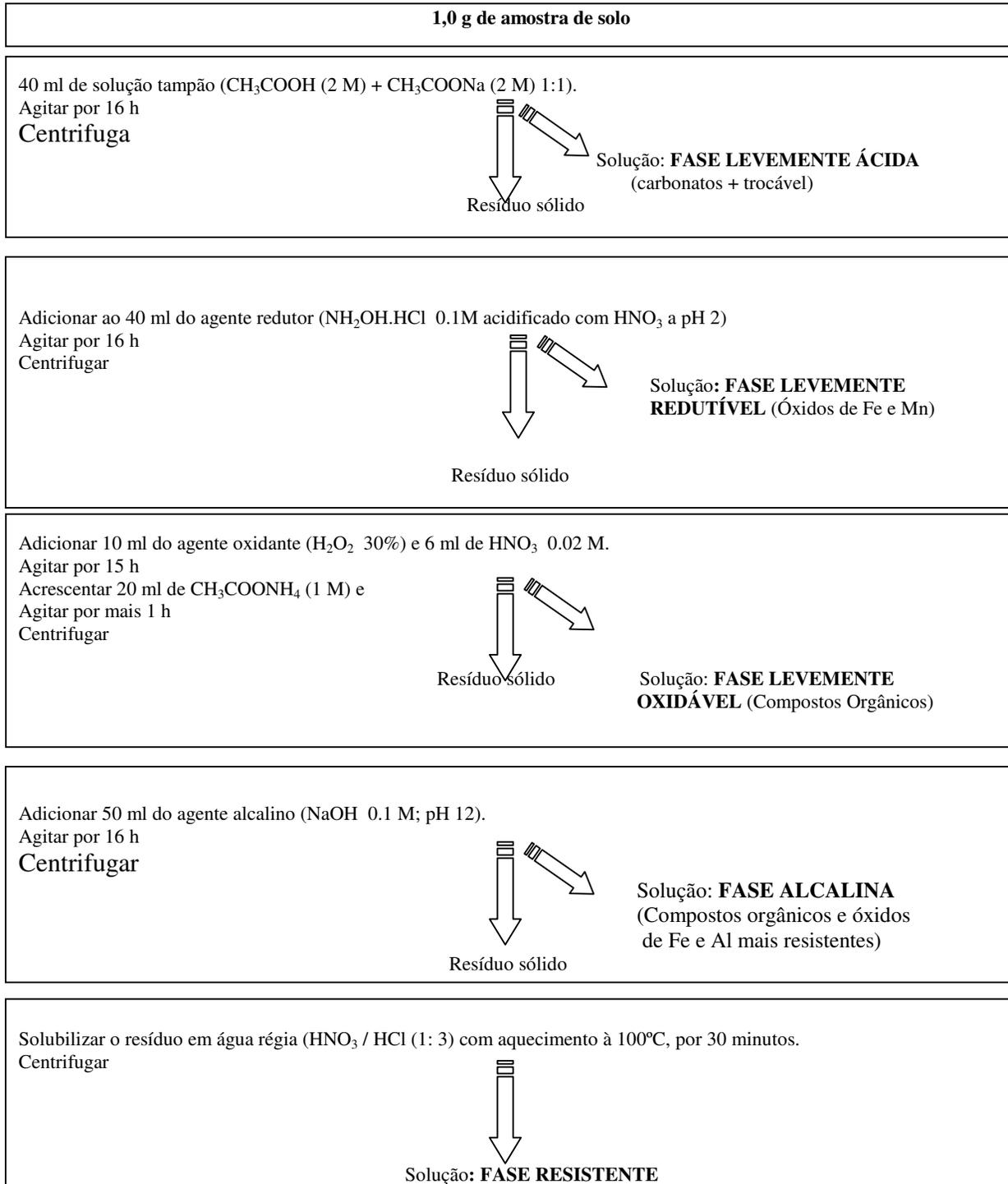


Figura 30: Esquema de extração seqüencial adotado. (Wasserman et al., 2001)

3.3. MÉTODO KONONOVA

O método tem objetivo de extrair e fracionar as substâncias húmicas presentes na matéria orgânica, utilizando pirofosfato de sódio e hidróxido de sódio, e determinando-se as frações extraídas com dicromato de potássio.

A base forte é utilizada para promover a solubilização do húmus do solo e o pirofosfato atua como quelante dos metais presentes, aumentando a eficiência das extrações. A extração inicial com solução de ácido ortofosfórico tem o intuito de separar o material não humificado do material humificado através de diferenças na densidade específica e, promover um ataque inicial do material, livrando-o principalmente dos metais retidos eletrostaticamente. (Fonte et. al., 2000)

Preparação das amostras:

- As amostras foram maceradas usando gral e pistilo, e peneiradas em peneira de 80 mesh.

Extração dos ácidos fúlvicos livres (AFL) (extração ácida):

- Adiciona-se 10g do solo peneirado à um tubo de centrífuga de 100ml + 50ml de H_3PO_4 2M;
- Agita-se por 30min em agitador horizontal;
- Centrifuga-se por 30min a 3000 rpm;
- Filtra-se guardando o sobrenadante de ácidos fúlvicos livres (AFL);
- Repete-se esta operação por mais 2 vezes, obtendo ao final 150ml de sobrenadante AFL;
- Lava-se o precipitado retido no tubo com 50ml de água ultrapura;
- Centrifuga-se por 10min a 3000 rpm;
- Filtrar o sobrenadante, descartando-o;

- Repetir o procedimento de lavagem por mais 2 vezes.

Extração dos ácidos fúlvicos ligados + ácidos húmicos(extração alcalina):

- Adiciona-se 50ml de solução pirofosfato de sódio 0,1M + NaOH 0,1N ao precipitado retido no tubo de centrífuga, no item anterior;
- Agita-se por 5min em agitador horizontal;
- Deixar em repouso na geladeira por uma noite;
- Após repouso, centrifuga-se por 10min a 3000 rpm;
- Filtra-se o sobrenadante, recolhendo-o em novo frasco (ácido fúlvico + ácido húmico – AF + AH);
- Repete-se a operação anterior por mais 2 vezes, porém agitando por 30min, e centrifugando por 30min a 3000rpm;
- Ao final, obtem-se 150ml de sobrenadante AF + AH;
- Lavar o precipitado com 50ml de água ultrapura;
- Centrifugar por 10min a 3000 rpm, desprezando o sobrenadante;
- Repetir o procedimento de lavagem por mais 2 vezes;
- Guarda-se o precipitado para determinação de carbono (humina);
- Remover o precipitado para um becher, com auxílio de água ultra pura, e colocá-lo em estufa, até sua secagem completa.

Separação dos ácidos húmicos:

- Pipetar 50,00ml em pipeta volumétrica do extrato de ácidos fúlvicos + ácidos húmicos preparado no item anterior, para um tubo centrífuga de 100ml;
- Adiciona-se H₂SO₄ concentrado até pH 1,0. Utilizar potenciômetro para tal procedimento;
- Deixar decantar na geladeira por uma noite;

- Centrifugar por 10min a 4500 rpm;
- Descartar o sobrenadante;
- Lavar o precipitado com 10ml H_2SO_4 0,05M;
- Centrifugar por 10min a 4500 rpm, descartando o sobrenadante;
- Redissolver o precipitado com 50ml de NaOH 0,1N (fração de ácido húmico). (figura 31) (Conceição, 1989)

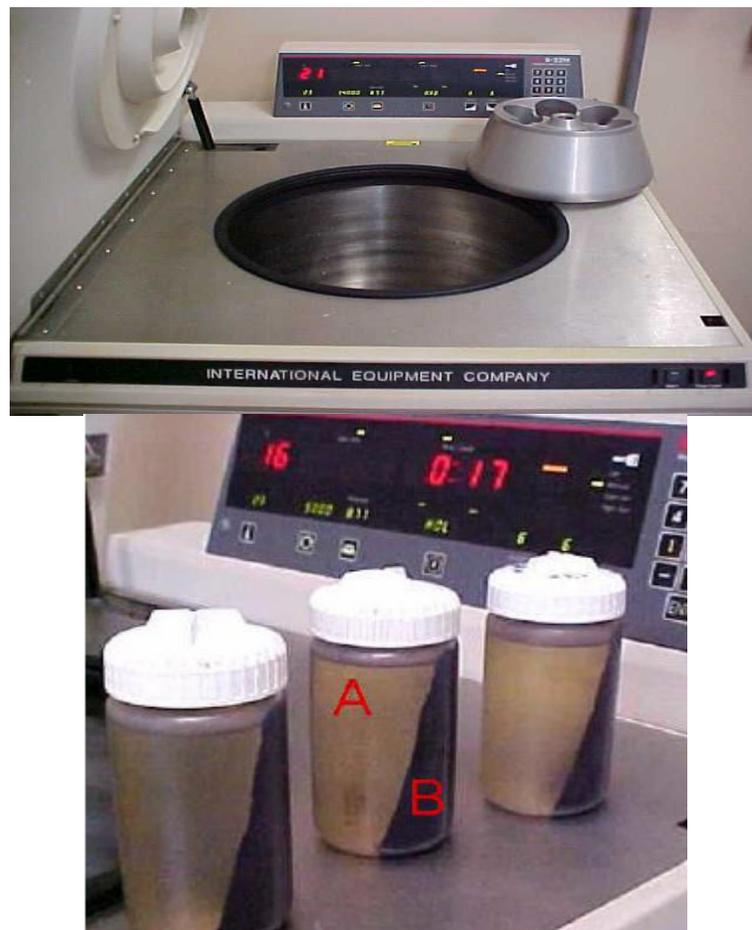


Figura 31: Centrifuga de alta rotação (IEC B – 22 M); Tubos de centrifuga com as frações sobrenadante ácido (A) e ácido húmico (B) como precipitado. (Benites, 2003)

A seguir, vê-se os fluxogramas das extrações, nas figuras 32 a 34:

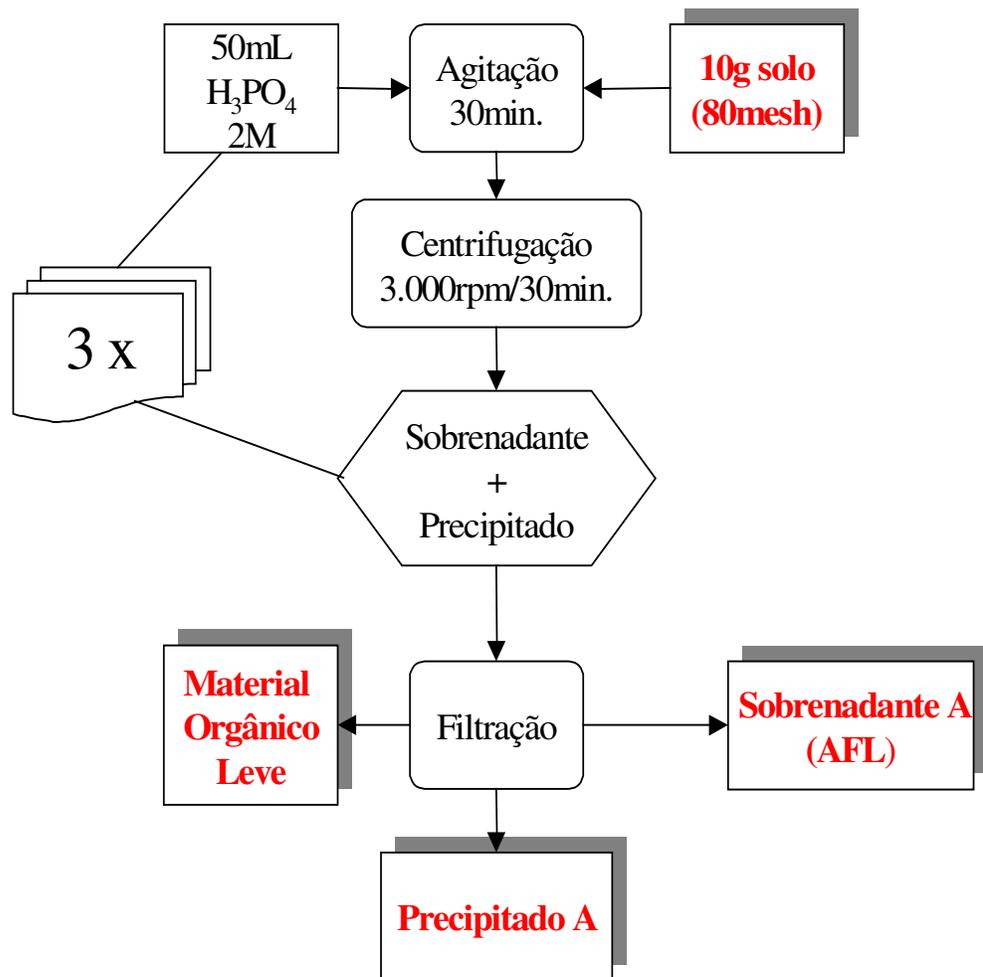


Figura 32: Diagrama extração ácida :obtenção das frações ácido fúlvico livre (AFL) e do material orgânico leve.

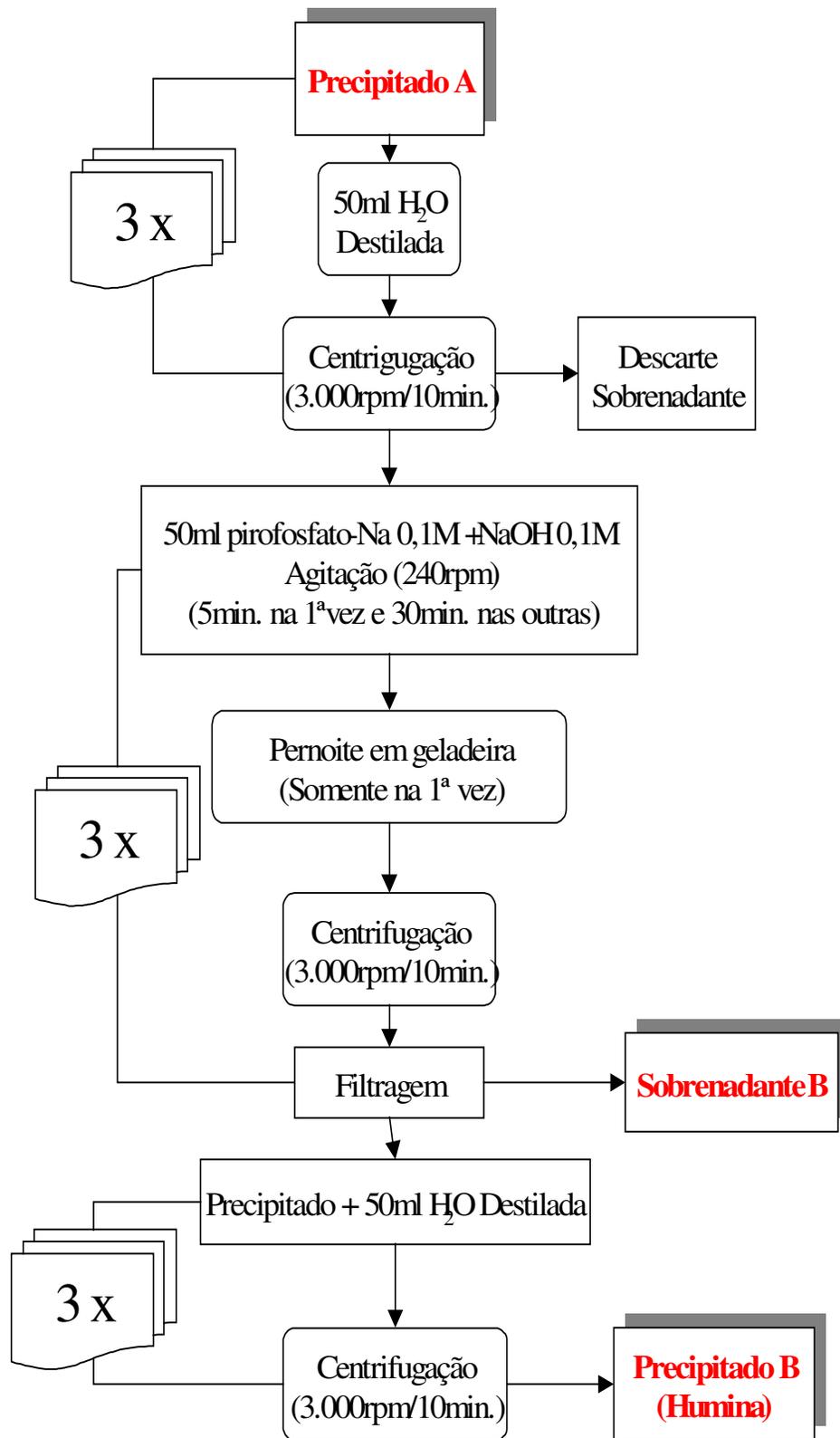


Figura 33: Diagrama da extração alcalina: separação da fração humina (H).

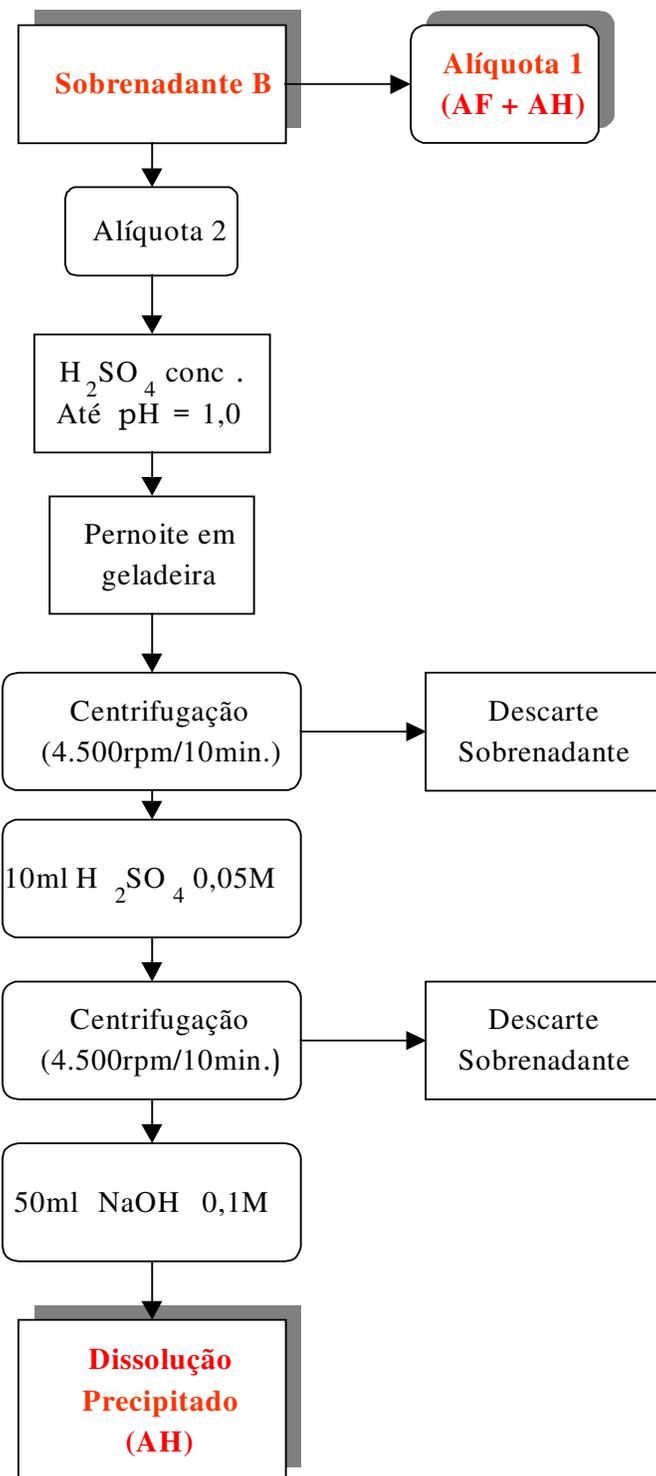


Figura 34: Diagrama da extração alcalina: obtenção das frações ácido húmico (AH) e ácido fúlvico “ligado” (AFLig).

3.4. MÉTODO DA SOCIEDADE INTERNACIONAL DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS (IHSS) ADAPTADO PELA EMBRAPA

É um método desenvolvido pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas, para a extração de substâncias húmicas do solo. Entretanto, não significa que seja um método recomendado e aprovado, mas é um método satisfatório para a maioria dos tipos de solo.

Foi adaptado pela EMBRAPA, e publicado na forma de **Comunicado Técnico nº 16 (Benites, 2003)**:

Método:

1º dia:

- Pesar 0,2g a 1,0g de amostra de solo em tubo de centrífuga de 50ml;
- Adicionar 20ml de NaOH 0,1M;
- Agitar manualmente (10 vezes) de forma igual para todos os tubos;
- Deixar em repouso por 24h à temperatura ambiente; (figura 35)



Figura 35: Tubos de centrífuga de 50ml com solo e solução NaOH 0,1M em repouso após agitação manual. (Benites, 2003)

2º dia:

Separação da humina (HU) e da fração ácido fúlvico + ácido húmico (AH+AF)

- Tarar os tubos de centrífuga utilizando NaOH 0,1M;
- Centrifugar a 5000 rpm, 21°C, rotor 875 e 30min; (figura 36)
- Separar a fase líquida (AH+AF) em um copo plástico de 250ml; (figura 37)
- Adicionar ao tubo de centrífuga onde restou o pellet de humina, 20ml de NaOH 0,1M.

Ressuspender o pellet;

- Deixar em repouso por 1h;
- Tarar os tubos de centrífuga utilizando NaOH 0,1M;
- Centrifugar novamente a 5000rpm, 21°C, rotor 875 e 30min;
- Separar a fase líquida (AH+AF) e colocá-la no mesmo copo plástico da 1º fração;

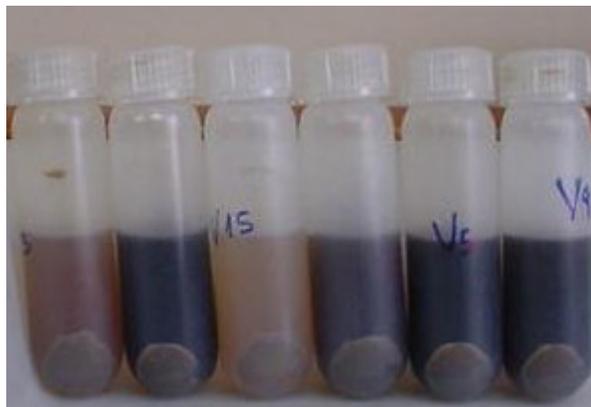


Figura 36: Tubos de centrífuga com destaque do precipitado (solo + humina) após centrifugação a 5000 rpm (Benites, 2003)



Figura 37: transferência quantitativa do extrato alcalino do tubo de centrífuga para os copos plásticos. (Benites, 2003)
Humina (HU)

- Ressuspender o pellet final no tubo de centrífuga, utilizando água ultrapura, o mínimo possível de volume;
- Transferir o conteúdo do tubo para um tubo digestor;
- Colocar o tubo digestor contendo a humina, em estufa 65°C;

Fração líquida – AH+AF

- No mesmo copo plástico, baixar o pH da fração, usando H_2SO_4 20% em gotejador (em torno de 12gts já começa a flocular), até pH 1,0 ou menor; (figura 38)
- Deixar decantar por 18h em temperatura ambiente;

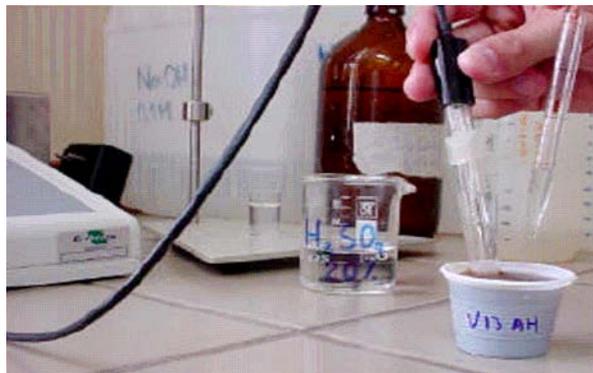


Figura 38: Acidificação do extrato alcalino a $\text{pH} \leq 1,0$ pela adição de solução de H_2SO_4 20% (Benites, 2003)

3º dia:**Ácido Fúlvico (AF)**

- Separar o precipitado de ácido húmico obtido da fração líquida AH+AF. Utilizar filtração à vácuo;

Montar o kitasato usando o papel de filtro 0,45µm;

-Ligar a bomba de vácuo e despejar a fração AH+AF, removendo o que ficar retido no copo plástico, com água ultrapura. Rinsar o kitasato com água ultrapura; (figura 38)

- Quando todo o líquido escoar, desligar a bomba de vácuo e esperar a pressão baixar.

Abrir o kitasato;

- Retirar o ácido fúlvico filtrado do kitasato, utilizando água ultrapura para rinsar;

Transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 100ml e avolumar. (figura 39)

- Retirar o conteúdo do balão e guardá-lo em recipiente de plástico;

Ácido Húmico (AH)

- Proceder a lavagem do kitasato com água ultra pura (todos os compartimentos, deixando o filtro no lugar, contendo ainda o ácido húmico precipitado);

-Ligar a bomba de vácuo;

-Adicionar NaOH 0,1M utilizando picete com o reagente, sobre o precipitado de ácido húmico, a fim de removê-lo;

- Haverá solubilização e o líquido escuro cairá no recipiente inferior do kitasato.

- Rinsagem com NaOH 0,1M;

-Retirar o ácido húmico filtrado do kitasato, utilizando NaOH 0,1M para rinsagem, e transferir o conteúdo para um balão volumétrico de 100ml. Avolumar utilizando água ultrapura; (figura 40)

- Retirar o conteúdo do balão e guardá-lo em recipiente de plástico;

-Desmontar o kitasato e guardar o filtro caso ainda fique retido algum material.



Figura 39: Filtragem a vácuo do extrato acidificado para separação das frações ácido húmico e fúlvico. (Benites, 2003)



Figura 40: Balões volumétricos de 50ml com as frações ácido fúlvico (FAF) e ácido húmico (FAH). (Benites, 2003)

Titulação das frações de matéria orgânica:

Ácido húmico (AH)

- Colocar 2ml de solução de ácido húmico no tubo digestor;
- Faz-se 4 ensaios brancos quentes, ou seja, 4 tubos digestores contendo apenas reagentes e levados a aquecimento (mesmo procedimento das amostras);

- Em 3 erlenmeyer de 125ml, realizar o ensaio branco frio, ou seja, contendo apenas os reagentes;
- Adicionar a cada um (amostras e brancos), **1ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,042M** (deve ser armazenado no escuro e duração curta de 1 semana), utilizando pipeta automática com ponteira descartável;
- Adicionar **5ml de H_2SO_4 concentrado** na capela, utilizando pipeta automática de 5ml;
- Levar os tubos digestores contendo as amostras e 4 brancos quentes ao bloco digestor pré aquecido a $150^\circ C$, e deixar por 30min dentro da capela;
- Retirá-los e deixar esfriar;
- Após, transferir o conteúdo dos tubos digestores, para erlenmeyers de 125ml, rinsando com água ultra pura (para aumentar o volume e facilitar visualização da titulação);
- Adicionar 3 gotas de ferroin a cada erlenmeyer;
- Titular com sulfato ferroso amoniacal 0,0125M sob agitação;

VIRADA: verde para vermelho bordô.

Ácido Fúlvico (AF)

- Colocar 5ml desolução de ácido fúlvico no tubo digestor;
- Faz-se 4 ensaios brancos quentes, ou seja, 4 tubos digestores contendo apenas reagentes e levados a aquecimento (mesmo procedimento das amostras);
- Em 3 erlenmeyer de 125ml, realizar o ensaio branco frio, ou seja, contendo apenas os reagentes;
- Adicionar a cada um (amostras e brancos), **1ml de $K_2Cr_2O_7$ 0,042M** (deve ser armazenado no escuro e duração curta de 1 semana), utilizando pipeta automática com ponteira descartável;

- Adicionar **5ml de H₂SO₄ concentrado** na capela, utilizando pipeta automática de 5ml;
- Levar os tubos digestores contendo as amostras e 4 brancos quentes ao bloco digestor pré aquecido a 150°C, e deixar por 30min dentro da capela;
- Retirá-los e deixar esfriar;
- Após, transferir o conteúdo dos tubos digestores, para erlenmeyers de 125ml, rinsando com água ultra pura (para aumentar o volume e facilitar visualização da titulação);
- Adicionar 3 gotas de ferroin a cada erlenmeyer;
- Titular com **sulfato ferroso amoniacal 0,0125M** sob agitação;

VIRADA: verde para vermelho bordô.

Humina (HU)

- Retirar a humina devidamente seca da estufa no tubo digestor;
- Faz-se 4 ensaios brancos quentes, ou seja, 4 tubos digestores contendo apenas reagentes e levados a aquecimento (mesmo procedimento das amostras);
- Em 3 erlenmeyer de 125ml, realizar o ensaio branco frio, ou seja, contendo apenas os reagentes;
- Adicionar a cada um (amostras de humina no tubo digestor e brancos), **10ml de K₂Cr₂O₇ 0,08335M**, utilizando pipeta automática de 5ml;
- Adicionar **10ml de H₂SO₄ concentrado** na capela, utilizando pipeta automática de 5ml (2 alíquotas 5ml);
- Levar os tubos digestores contendo as amostras e 4 brancos quentes ao bloco digestor pré aquecido a 150°C, e deixar por 30min dentro da capela;
- Retirá-los e deixar esfriar;

- Após, transferir o conteúdo dos tubos digestores, para erlenmeyers de 125ml, rinsando com água ultra pura (para aumentar o volume e facilitar visualização da titulação);
- Adicionar 3 gotas de ferroin a cada erlenmeyer;
- Titular com **sulfato ferroso amoniacal 0,25M** sob agitação;

VIRADA: verde para vermelho bordô.

Fórmulas: *(Apêndice 3.0)*

$$\text{AF/AH g C}^{\circ}/\text{Kg solo} = C_{\text{SFA}} \times (V_{\text{pq}} - V_{\text{t}}) \times 72,06 \times \frac{100}{V_{\text{aliquota}}}$$

$$\text{HUMINA g C}^{\circ}/\text{Kg solo} = C_{\text{SFA}} \times (V_{\text{pq}} - V_{\text{t}}) \times 72,06$$

$$C_{\text{SFAcorr}} = (V_{\text{dicromato}} \times C_{\text{dicromato}} \times 6) / V_{\text{pfrio}}$$

onde:

V_{pq} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido pelo ensaio branco aquecido

V_{pfrio} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido pelo ensaio branco não aquecido

V_{t} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido pela amostra

C_{SFAcorr} = normalidade do SFA corrigida

(Benites, 2003)

3.5 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CARBONO NAS FRAÇÕES HÚMICAS OBTIDAS NO KONONOVA

Carbono orgânico na fração de ácidos fúlvicos livres (AFL):

- Pipetar 50ml do extrato de ácido fúlvico livre em erlenmeyer de 250ml;
- Adicionar 10ml de solução de dicromato de potássio 0,0833M + 2,5ml de ácido sulfúrico concentrado;
- Aquecer por 10min a temperatura de 150°C, utilizando dedo-frio (tubo de ensaio contendo água, suspenso sobre o erlenmeyer);
- Deixar esfriar e adicionar água destilada até o volume de 150ml;
- Adicionar 2,5ml de ácido fosfórico concentrado + 8 gotas de difenilamina 1%;
- Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2M, recém-padronizado, até a viragem do azul para o verde.

$$gC^o/Kg \text{ solo} = 4,5 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \quad (\text{Apêndice 1.1})$$

Carbono orgânico na fração de ácido fúlvico + ácido húmico (AF + AH):

- Pipetar 25ml do extrato de ácido fúlvico + ácido húmico em erlenmeyer de 250ml;
- Adicionar 10ml de solução de dicromato de potássio 0,0833M + 2,5ml de ácido sulfúrico concentrado;
- Aquecer por 10min a temperatura de 150°C, utilizando dedo-frio (tubo de ensaio contendo água, suspenso sobre o erlenmeyer);
- Deixar esfriar e adicionar água destilada até o volume de 150ml;
- Adicionar 2,5ml de ácido fosfórico concentrado + 8 gts de difenilamina 1%;
- Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2M, recém-padronizado, até a viragem do azul para o verde.

$$gC\% / kg \text{ solo} = 9 \times \frac{(1 - Vt)}{Vp} \quad (\text{Apêndice 1.2})$$

Carbono orgânico na fração de ácido húmico (AH):

- Pipetar 25ml do extrato de ácido húmico em erlenmeyer de 250ml;
- Adicionar 10ml de solução de dicromato de potássio 0,0833M + 2,5ml de ácido sulfúrico concentrado;
- Aquecer por 10min a temperatura de 150°C, utilizando dedo-frio (tubo de ensaio contendo água, suspenso sobre o erlenmeyer);
- Deixar esfriar e adicionar água destilada até o volume de 150ml;
- Adicionar 2,5ml de ácido fosfórico concentrado + 8 gts de difenilamina 1%;
- Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2M, recém-padronizado, até a viragem do azul para o verde.

$$gC\% / kg \text{ solo} = 9 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \quad (\text{Apêndice 1.2})$$

Carbono orgânico na fração humina (HU):

- Pesar 2,00g do precipitado retido no tubo de centrífuga obtido por extração alcalina, previamente seco na estufa. Colocá-lo em erlenmeyer de 250ml;
- Adicionar 20ml da solução de dicromato de potássio 0,0833M + 5ml de ácido sulfúrico concentrado;
- Aquecer por 10min a temperatura de 150°C, utilizando dedo-frio (tubo de ensaio contendo água, suspenso sobre o erlenmeyer);
- Deixar esfriar e adicionar água destilada até o volume de 150ml;
- Adicionar 5ml de ácido fosfórico concentrado + 8 gts de difenilamina 1%;

- Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2M, recém-padronizado, até a viragem do azul para o verde.
- Paralelamente, determinou-se o conteúdo de umidade da amostra. Para isso, determinou-se o peso úmido da humina precipitada no tubo de centrifuga, e posteriormente o peso seco da mesma, após secá-la em estufa à 110°C/24h.

$$gC^o/ Kg solo = \frac{30 \times (1 - \frac{Vt}{Vp})}{g m_{amostra} \times Fc} \quad (\text{Apêndice 1.3})$$

$$Fc = 0,97 \text{ kg/kg}$$

Carbono orgânico na fração ácido fúlvico (AF):

É a diferença entre o teor de carbono orgânico da fração ácido fúlvico + ácido húmico e o da fração ácido húmico.

Carbono Orgânico oxidável do solo (C^o):

- Pesar 0,5g da amostra de solo. Colocá-lo em erlenmeyer de 250ml;
- Adicionar 10ml da solução de dicromato de potássio 1,1667M + 20ml de ácido sulfúrico concentrado;
- Deixar em repouso por 30min e adicionar água destilada até o volume de 150ml;
- Adicionar 10ml de ácido fosfórico concentrado + 6 gts de difenilamina 1%;
- Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2M, recém-padronizado, até a viragem do azul para o verde.

$$gC^o/ Kg solo = 60 \times (1 - \frac{Vt}{Vp}) \quad (\text{Apêndice 1.4})$$

Ensaio em branco:

É necessário a realização dos ensaios em branco em duplicata, de acordo com o procedimento abaixo:

- Adicionar 10ml de solução de dicromato de potássio 0,0833M + 2,5ml de ácido sulfúrico concentrado;
- Aquecer por 10min a temperatura de 150°C, utilizando dedo-frio (tubo de ensaio contendo água, suspenso sobre o erlenmeyer);
- Deixar esfriar e adicionar água destilada até o volume de 150ml;
- Adicionar 2,5ml de ácido fosfórico concentrado + 8 gts de difenilamina 1%;
- Titular contra sulfato ferroso amoniacal 0,2M, recém-padronizado, até a viragem do azul para o verde.

Para cálculo do volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação dos mesmos, utilizar a média dos dois valores obtidos. (Fonte et. al., 2000)

Legenda:

$g m_{amostra}$ = peso da amostra

Fc = fator de correção

Vt = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra

3.6 DETERMINAÇÃO DOS METAIS NAS FRAÇÕES HÚMICAS

Todas as amostras (ácido fúlvico, ácido húmico e humina) obtidas pelos dois métodos de extração anteriormente descritos, foram analisadas por ICP-OES, quanto à presença e concentração dos: Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni.

Cada tipo de substâncias húmica poderá ser processada anteriormente à análise no ICP-OES, uma vez que o aparelho analisa somente amostras líquidas e ácidas/neutras (nunca amostras alcalinas). Isso será feito da seguinte maneira:

Ácido fúlvico:

Em tubo Falcon, foram adicionados 10ml de amostra.

Ácido Húmico:

Uma alíquota de 5ml de amostra foi acidificada com HNO₃ concentrado até pH 2,0. Filtrou-se a amostra. Dessa alíquota separou-se 1ml, que foi diluído à 10ml em tubo Falcon.

Humina:

Digestão ácida de 0,500g da amostra sólida, segundo o protocolo abaixo:

- Pesar 0,500g de material sólido seco. Colocar em tubo digestor, que será colocado em bloco digestor;
- Adicionar 4ml de HNO₃ conconcentrado, usando dispensador;
- Deixar em repouso até o dia seguinte na capela;
- Agitar manualmente cada tubo, tendo o cuidado para que a mistura não suba muito as paredes;
- Aquecer a 80-90°C por 30 min, tendo o cuidado para que a mistura não suba muito as paredes;
- Aumentar a temperatura a 120°C, tendo o cuidado com o desprendimento de fortes vapores de óxidos de N de cor marrom;
- Manter a temperatura até restar 0,5-1,0ml de ácido, retirando os tubos que tendem a secar;

- Deixar esfriar por 10min aproximadamente sobre a placa de amianto ou madeira, mantendo-os dentro da capela de exaustão;
- Adicionar 2,0ml de ácido perclórico conc. Usando dispensador;
- Aquecer a 180-190°C, tendo o cuidado com os vapores de óxidos de N do ácido nítrico remanescente desprendidos;
- Quando começar o desprendimento de vapor de ácido perclórico (branco), colocar os funis condensadores de 30mm de diâmetro nos tubos de digestão, evitando a perda de ácido perclórico e secagem do material;
- Manter a esta temperatura por aproximadamente 2h, onde o material digerido ficará totalmente claro;
- Deixar esfriar e proceder a filtração;
- Colocar o filtrado em tubo Falcon, e avolumar à 30ml.

(Miyazawa, et. al., 1999)

(Apêndice 2.0 e 4.0)

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. KONONOVA

4.1.1. Carbono (g/Kg) nas frações orgânicas do solo extraídas pelo Kononova

A tabela 16 nos mostra a quantidade de matéria orgânica distribuída nas frações húmicas do solo.

Lodo: Franca = 1; Barueri = 2

Doses:

1 = testemunha absoluta

2 = testemunha NPK

3 = testemunha N

4 = testemunha 2N

5 = testemunha 4N

6 = testemunha 8N

Blocos: triplicata para cada dose em cada lodo de esgoto.

Tabela 16: Carbono (g/Kg) nas frações húmicas do solo adubado com lodo de esgoto

Amostra	Lodo	Dose	Bloco	AF g/kg	AH g/kg	HU g/kg	S.Hum. g/kg	Csolo	SH%
6	1	1	1	0,55	1,64	6,53	8,72	15,9	18
20	1	1	2	0,46	0,57	6,08	7,11	16,7	15
30	1	1	3	0,47	0,54	6,91	7,92	16,8	16
8	2	1	1	0,50	0,54	7,01	8,05	17,6	16
17	2	1	2	0,55	0,89	5,83	7,27	17,5	15
37	2	1	3	0,77	0,84	10,87	12,48	22,5	23
1	1	2	1	0,65	0,72	8,83	10,20	18,0	20
22	1	2	2	0,46	0,57	10,72	11,75	18,5	23
26	1	2	3	0,70	0,64	6,28	7,62	17,0	15
9	2	2	1	0,62	1,09	5,78	7,49	18,4	15
15	2	2	2	1,02	1,93	5,53	8,48	17,1	18
34	2	2	3	0,76	1,03	5,56	7,34	18,5	14
5	1	3	1	0,63	0,46	9,52	10,62	17,0	21
21	1	3	2	0,72	0,56	9,40	10,68	18,5	21
27	1	3	3	0,58	0,79	7,83	9,20	18,8	17
11	2	3	1	0,59	1,11	8,35	10,06	19,3	20
14	2	3	2	1,15	2,13	6,18	9,46	20,2	18
33	2	3	3	0,76	1,47	7,35	9,58	18,3	19
2	1	4	1	0,65	0,96	9,50	11,11	20,6	20
19	1	4	2	0,71	0,50	11,02	12,23	18,9	24
29	1	4	3	0,71	0,85	8,85	10,40	16,7	21
12	2	4	1	0,61	1,33	8,90	10,84	24,5	19
16	2	4	2	1,15	2,15	7,11	10,41	19,4	20
31	2	4	3	0,65	1,43	8,83	10,91	19,5	21
4	1	5	1	0,58	0,71	10,00	11,29	21,9	21
24	1	5	2	0,58	0,92	10,40	11,89	24,0	22
25	1	5	3	0,85	1,15	9,40	11,40	21,5	21
10	2	5	1	0,63	1,33	6,91	8,87	21,8	16
18	2	5	2	1,28	2,14	7,50	10,92	20,7	20
35	2	5	3	0,77	1,61	8,58	10,96	23,3	20
3	1	6	1	0,71	1,63	12,49	14,83	26,1	25
23	1	6	2	0,77	1,34	8,80	10,91	24,1	19
28	1	6	3	0,84	1,01	9,90	11,75	22,7	21
7	2	6	1	0,74	0,94	10,02	11,71	23,4	21
13	2	6	2	1,05	2,30	8,80	12,15	24,2	22
32	2	6	3	0,67	1,43	8,33	10,43	26,1	18

4.1.2. Análise do lodo de esgoto pelo Kononova

Como podemos observar (figura 41 e tabela 17), o C orgânico total entre os dois tipos de lodo não varia muito, assim como as frações ácido fúlvico e ácido húmico. Entretanto há uma pequena diferença que favorece o lodo de Barueri (industrial), onde essas frações se encontram em maior concentração que no lodo de Franca (doméstico). Todavia, quanto à fração humina, esta é nitidamente diferente entre os dois tipos de lodo, sendo encontrada em maior concentração no lodo de Franca, no qual esse fator contribui para este lodo apresentar a fração humificada maior que no lodo de Barueri. Devido a isso, a fração não-húmica (SNH) é claramente predominante no lodo de Barueri.

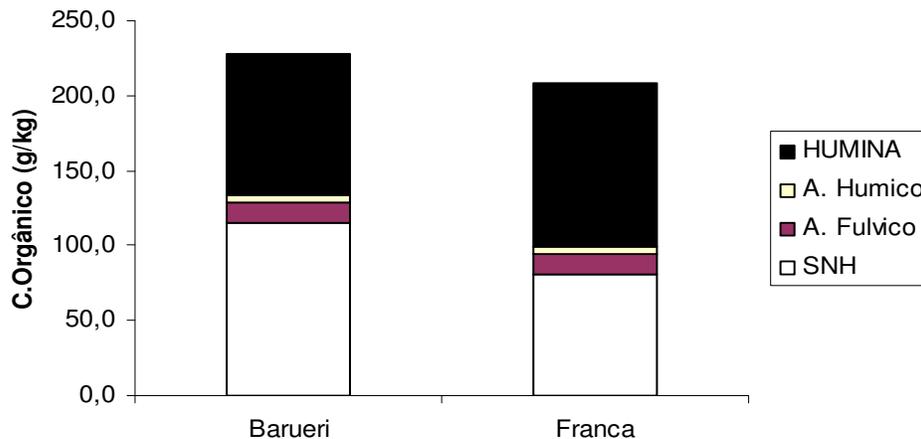


Figura 41: gráfico da concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto.

Tabela 17: concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto.

	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Tratamento	SNH	A. Fulvico	A. Humico	Humina	somatorio	C.Org.
Barueri	114,7	13,5	5,1	94,8	113,4	228,1
Franca	81,4	12,8	4,7	109,1	126,6	208,15

Com relação à distribuição percentual das frações orgânicas (figura 42 e tabela 18), o perfil de cada uma continua o mesmo visto quando analisado em g/kg. Todavia, as variações podem ser observadas mais facilmente entre os lodos, uma vez que são ressaltadas quando em %. Novamente, as frações ácido fúlvico e ácido húmico são semelhantes entre os dois tipos de lodo. Entretanto a humina no lodo de Franca continua a ser predominante, contribuindo para este lodo apresentar maior fração humificada com relação ao lodo de Barueri, o qual apresenta fração não-húmica em maior quantidade.

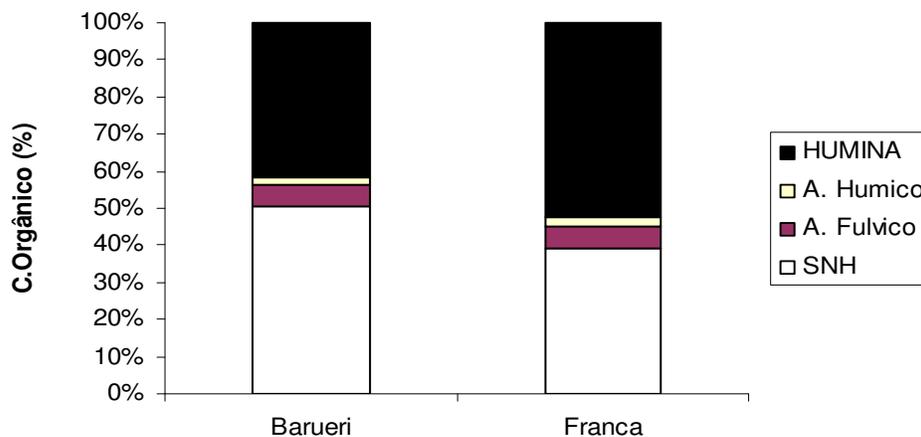


Figura 42: gráfico da distribuição percentual das frações orgânicas dos lodos de esgoto.

Tabela 18: Distribuição percentual¹ das frações orgânicas dos lodos de esgoto.

Lodo	C org. g.kg ⁻¹	C org. não humificado ²	C org. humificado						SH%	Média
			ác.fúlvico livre	ác.fúlvico ligado ³	ác.fúlvico total	ác.húmico	alcalino- solúvel	humina		
B1	223,8	49,0	1,5	4,5	5,9	2,2	6,7	42,9	51,0	
B2	232,4	51,5	1,5	4,4	5,9	2,3	6,7	40,3	48,5	49,8
F1	202,1	37,2	1,5	5,1	6,6	2,5	7,6	53,8	62,8	60,9
F2	214,2	41,0	1,3	4,5	5,8	2,1	6,6	51,2	59,0	

¹% da fração orgânica em relação ao C orgânico total (100%).

²Carbono orgânico não-humificado obtido por diferença entre C orgânico total (100%) e C orgânico humificado (ácido fúlvico total + ácido húmico + humina).

³Ácidos fúlvicos extraídos pelo pirofosfato de sódio + soda.

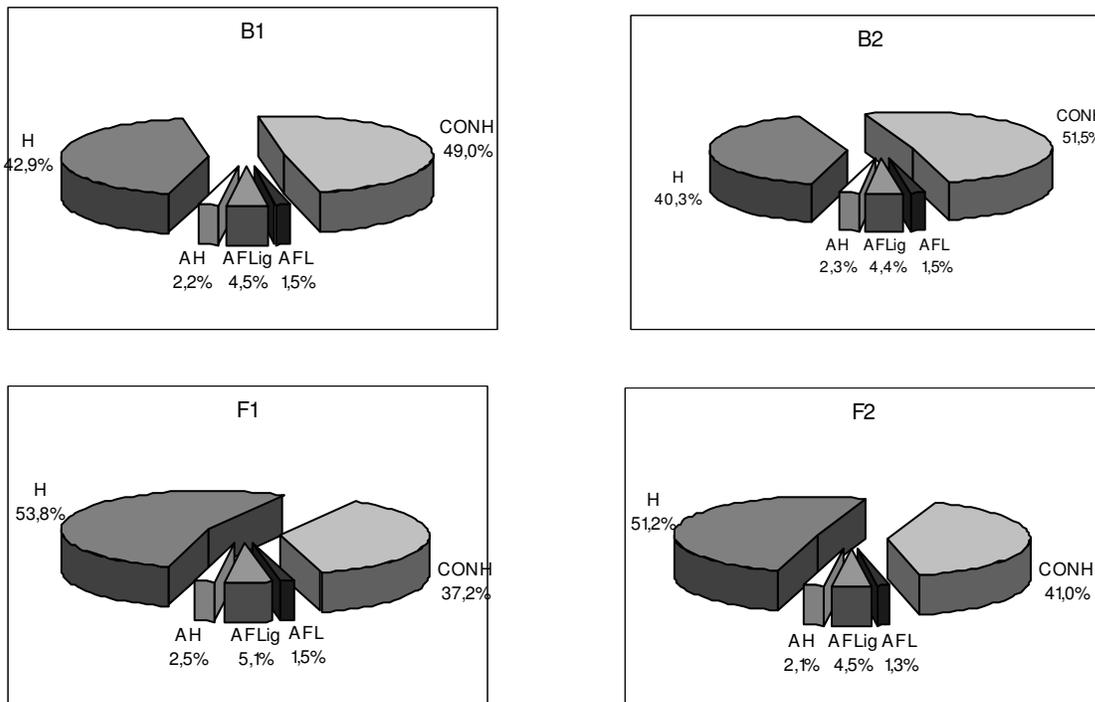


Figura 43: distribuição percentual da matéria orgânica.

Neste tipo de ilustração (figura 43) podemos também observar que a fração humificada no lodo de Franca é muito maior que no lodo de Barueri, constituindo o primeiro, um lodo mais humificado graças à fração humina prevalescente (mais que 50% do C orgânico total do lodo). Já no lodo de Barueri, sua fração não-humificada constitui aproximadamente a metade do C orgânico total do lodo.

Todavia, os dois tipos de lodo de esgoto apresentam o mesmo perfil de substâncias húmicas: humina > ácido fúlvico > ácido húmico.

4.1.3. Avaliação lodo × dose no solo

Observamos (tabela 19 e figura 44) que as frações orgânicas do solo que variaram significativamente, em g/Kg, conforme a dose de lodo aplicada no solo foram: humina, substâncias húmica e substâncias não-húmicas. As demais obtiveram pequenas variações de concentração conforme a dose aplicada no solo. Ou seja, as frações orgânicas predominantes no lodo de esgoto, foram as que apresentaram significativa variância, quanto à dose aplicada no solo.

O C orgânico total no gráfico, pode ser visto em ordem crescente de dose de lodo de esgoto, obtendo sua concentração (g/Kg) crescente conforme a dose de lodo aplicada no solo.

Tabela 19: análise em g/kg de fração orgânica.

		SNH	AF	AH	HU	SH	C Embrapa
Franca (1)	Absoluta	8,57	0,49	0,92	6,51	7,92	16,47
	NPK	8,00	0,60	0,64	8,61	9,86	17,83
	N	7,93	0,64	0,60	8,92	10,17	18,10
	2N	7,50	0,69	0,77	9,79	11,25	18,73
	4N	10,93	0,67	0,93	9,93	11,53	22,47
	8N	11,83	0,78	1,33	10,40	12,50	24,30
Barueri (2)	Absoluta	9,93	0,61	0,76	7,90	9,27	19,20
	NPK	10,23	0,80	1,35	5,63	7,77	18,00
	N	9,53	0,83	1,57	7,30	9,70	19,27
	2N	10,43	0,81	1,64	8,28	10,72	21,13
	4N	11,67	0,89	1,69	7,66	10,25	21,93
	8N	13,17	0,82	1,56	9,05	11,43	24,57

SH = substância húmica (AF+AH+Humina); SNH = substância não húmica
 SNH = substância não-húmica = C total Embrapa - SH

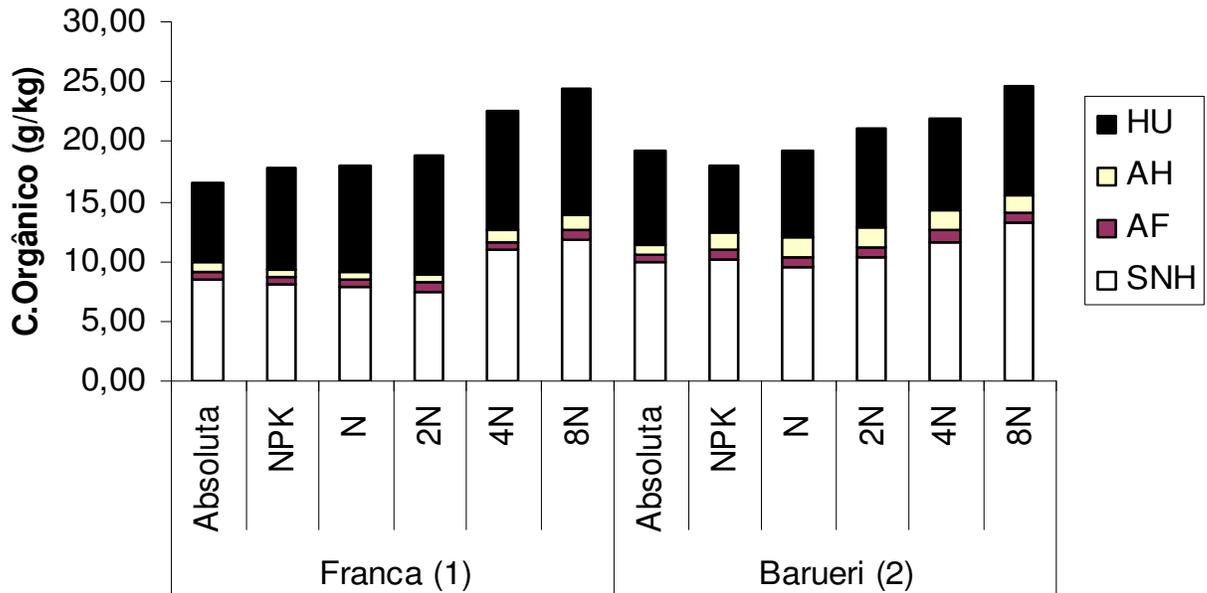


Figura 44: análise em g/Kg de fração orgânica.

Nota-se que em distribuição parcial das frações orgânicas do solo (tabela 20 e figura 45), é difícil visualizar alterações coerentes e significativas, conforme a dose de lodo aplicada no solo. Portanto, para efeito de estudo da influência da dose do lodo na composição orgânica do solo, espera-se que a avaliação em g/Kg seja melhor.

Observando o perfil húmico do lodo de esgoto (item 4.1.2) e o perfil do solo suplementado com o lodo em diferentes concentrações (item 4.1.3), podemos concluir que o lodo apresenta maior quantidade de ácido fúlvico que de ácido húmico, ao passo que no solo, é o inverso. Podemos explicar pelo fato de que os ácidos fúlvicos são moléculas mais simples e de cadeias alifáticas e abertas, onde pela teoria mais aceita de humificação por condensação, as moléculas de ácido fúlvico podem se condensar para formar moléculas mais complexas no solo, no qual há essa tendência com o tempo. Daí surge a explicação para a maior quantidade de ácido húmico no solo suplementado com lodo de esgoto.

Tabela 20: análise em distribuição percentual de fração orgânica.

		SNH %	AF %	AH %	HU %	SH %	C Embrapa
Franca (1)	Absoluta	51,8	3,0	5,6	39,5	48,2	16,47
	NPK	45,0	3,4	3,6	48,0	55,0	17,83
	N	43,6	3,6	3,3	49,5	56,4	18,10
	2N	39,7	3,7	4,1	52,5	60,3	18,73
	4N	48,6	3,0	4,2	44,2	51,4	22,47
	8N	48,7	3,2	5,4	42,7	51,3	24,30
Barueri (2)	Absoluta	52,4	3,1	4,0	40,5	47,6	19,20
	NPK	56,7	4,5	7,6	31,3	43,3	18,00
	N	49,6	4,3	8,1	38,0	50,4	19,27
	2N	48,7	3,9	8,0	39,4	51,3	21,13
	4N	53,2	4,1	7,8	34,9	46,8	21,93
	8N	53,3	3,4	6,3	37,0	46,7	24,57

Percentuais calculados com base no carbono determinado pelo método da Embrapa.

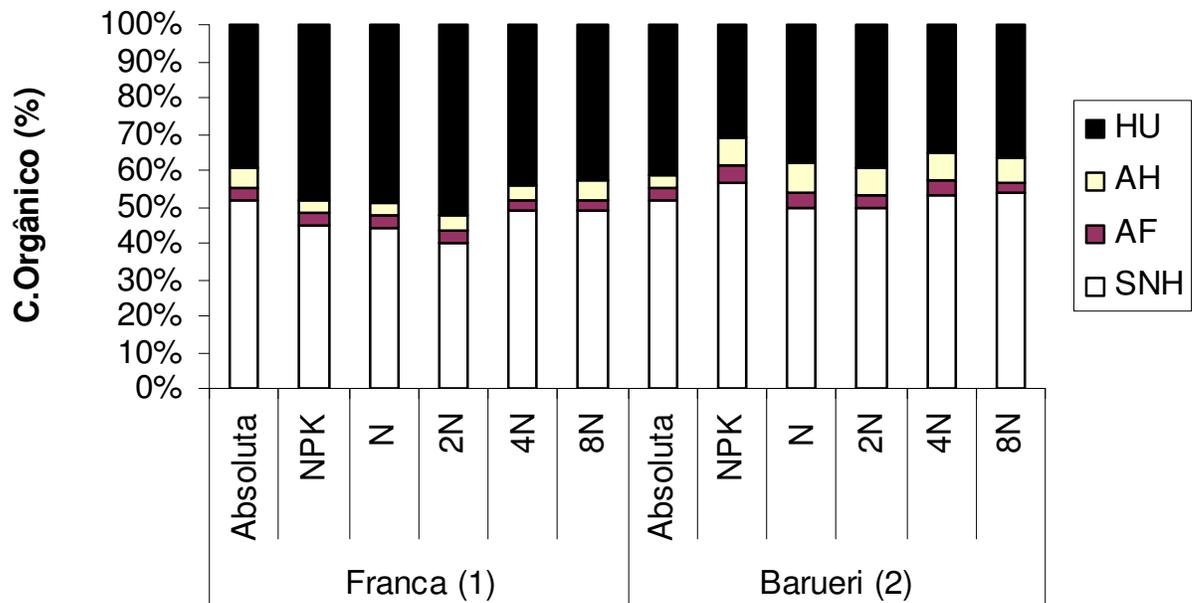


Figura 45: análise em distribuição percentual de fração orgânica.

4.1.4. Análise da matéria orgânica pelo Kononova

1)SIGNIFICÂNCIA DOS FATORES LODO E DOSE:

O coeficiente de variância de um experimento de campo existe porque demonstra a presença de fatores que não são controláveis durante a realização do experimento, os quais contribuem para a variância de resultados para uma mesma amostra. Entretanto, para um bom experimento de campo, que seja capaz de produzir resultados confiáveis, deve possuir CV de até 30% aproximadamente. E, podemos observar que isto ocorreu para todas as frações orgânicas analisadas (tabelas 21 e 22), algumas com CV muito baixos, e por isso reproduzem resultados mais confiáveis, enquanto outras, com CV mais altos, como o ácido húmico, mas que ainda podem ser ditos resultados passíveis de serem confiáveis.

Tabela 21: significância da análise em g/kg de fração orgânica:

	A.Fulvico	A.Humico	Humina	Substancias Humicas	Substancias Não Humicas	C.Org. Embrapa
Lodo	*	*	**	ns	**	ns
Dose	ns	ns	*	**	**	**
Lodo x Dose	ns	ns	ns	ns	ns	ns
CV	24	34	16	14	16	8

** significativo a 1%, * significativo a 5%, n.s. não significativo, CV. Coeficiente de variância.

Tabela 22: significância da análise em distribuição percentual de fração orgânica:

	A.Fulvico %	A.Humico %	Humina %	Substancias Não Humicas %	Substancias Humicas %
Lodo	ns	**	**	**	**
Dose	ns	ns	ns	ns	ns
Lodo x Dose	ns	ns	ns	ns	ns
CV	26	38	14	13	12

Discutindo as tabelas 21 e 22, temos:

- **Ácido Fúlvico:**

A concentração de ácido fúlvico no solo foi influenciada apenas pelo tipo de lodo que foi aplicado, mas não pela dose de lodo. Sabe-se que os dois tipos de lodo descritos no item 4.1.2 diferem, mesmo que pouco em g/Kg, quanto ao ácido fúlvico, o que influencia a diferença de concentração do mesmo entre os solos tratados com ambos os tipos de lodo (efeito significativo).

Quando em %, ou seja, em relação à matéria orgânica total, nenhum dos fatores acima foram significativos para a variação de concentração de ácido fúlvico no solo. Isto quer dizer que a sua concentração não variou significativamente quando relacionada com a fração de matéria orgânica total do solo, ou seja, a sua distribuição percentual no solo não foi alterada significativamente. Isto ocorre porque a diferença pequena encontrada, em g/Kg, entre o ácido fúlvico dos dois tipos de lodo, quando em distribuição percentual, tornou-se reduzida a valores ainda mais próximos entre si (muito semelhantes) que quando em g/Kg, favorecendo a não influência do tipo de lodo durante o tratamento dos solos.

- **Ácido Húmico:**

O ácido húmico obteve o mesmo perfil do ácido fúlvico, isto é, sua concentração variou conforme o tipo de lodo aplicado no solo, apenas. O ácido húmico apresenta o mesmo comportamento nos dois tipos de lodo, que o ácido fúlvico obteve em g/Kg, ou seja, há uma pequena diferença de concentração entre os lodos, porém maior que a existente para o ácido fúlvico.

Com relação a sua distribuição percentual (%), o lodo continua a influenciar e alterar a concentração de ácido húmico com relação à matéria orgânica total do solo. Ou seja, a diferença existente entre o ácido húmico, em g/Kg, encontrado nos dois tipos de lodo,

continuou a existir quando em distribuição percentual, o que acarretou na contribuição para o efeito diferencial e significativo do parâmetro tipo de lodo aplicado no solo.

Os demais fatores não alteraram significativamente a concentração de ácido húmico no solo.

- Humina:

A concentração de humina g/Kg no solo é influenciada tanto pelo tipo de lodo quanto pela dose do mesmo aplicada no solo, porém este último apresenta maior significância. Isto ocorre devido a humina constituir a maior parte das substâncias húmicas no lodo e no solo, logo a alteração da dose provoca efeitos mais significativos na concentração de humina no solo.

Sabemos pelo item 4.1.2, que há grande diferença de concentração g/Kg de humina entre os dois tipos de lodo, o que provoca a influencia deste parâmetro sobre a concentração de humina no solo, ou seja, o tipo de lodo altera diferentemente a concentração de humina no solo por apresentar, cada um, uma carga diferente da fração orgânica em questão.

Todavia, em distribuição percentual, a humina não foi influenciada pela dose do lodo, mas continua a ser pelo tipo de lodo, uma vez que mesmo em distribuição percentual, a diferença de humina nos dois tipos de lodo ainda é grande, alterando o percentual de humina com relação ao total de matéria orgânica no solo.

- Substâncias húmicas:

O tipo de lodo não influenciou o total de substâncias húmicas, devido ao fato de que pode ter provocado resultados positivos em determinada fração das substâncias húmicas, enquanto em outra, os resultados foram negativos, e no somatório final, os efeitos acabam se anulando, não provocando alteração de concentração g/Kg de

substâncias húmicas total, independente do tipo de lodo aplicado no solo. Temos que considerar que o lodo adiciona ao solo não só substâncias orgânicas, mas também microorganismos, que podem contribuir com a humificação e alteração das taxas das frações húmicas no solo, umas para menos e outras para mais.

Mas, como a maior parte das substâncias húmicas no lodo e no solo é constituída por humina, e esta teve sua concentração alterada conforme a dose de lodo aplicada no solo, logo, as substâncias húmicas também foram alteradas em concentração g/Kg pela dose de lodo aplicada no solo. Porém a dose tem significância menor (1%) que o impacto que causou na fração humina (5%), devido ao fato de a humina não ser a única a constituir a fração de substâncias húmicas, estando também incluídos os ácidos fúlvicos e os ácidos húmicos.

Com relação à distribuição percentual das substâncias húmicas, o perfil foi o inverso, ou seja, o tipo de lodo obteve influência na concentração de substâncias húmicas total, enquanto a dose não foi significativa. Como os lodos usados são ricos em substâncias húmicas, apresentando grande diferença em relação à distribuição percentual de substâncias húmicas, sendo o doméstico (Franca) o de maior potencial, a carga húmica do solo tende a aumentar mais com o lodo de Franca que com o de Barueri.

- Substâncias Não-húmicas:

Tanto a dose como o tipo de lodo influenciaram a concentração g/Kg de substâncias não-húmicas no solo. Isto se torna relevante pelo fato do lodo ser composto em sua maioria por substâncias húmicas, o que varia em concentração dependendo do tipo de lodo em questão. Por isso, o tipo de lodo influencia a fração não-húmica do solo, e seu percentual de distribuição também, visto que provoca variações negativas na

concentração de substâncias não-húmicas, a qual decresce com relação ao total de matéria orgânica do solo.

- Carbono Orgânico total:

A dose foi o único parâmetro que influenciou o carbono orgânico total do solo, visto que quanto maior a dose de lodo, maior a quantidade de matéria orgânica contida nele, e portanto, maior a carga de carbono total a ser aplicada no solo.

O tipo de lodo não provocou mudanças no carbono orgânico total do solo, uma vez que os diferentes tipos de lodo devem possuir teor de carbono orgânico total próximo, distribuído desigualmente entre as frações húmicas e não-húmicas de cada tipo de lodo de esgoto.

O teor de N é o único parâmetro que poderia ser capaz de diferenciar os tipos de lodo de esgoto, neste caso.

Em suma:

Em todas as frações de matéria orgânica analisadas, a interação lodo x dose não foi significativa para causar alterações nas concentrações de cada fração orgânica no solo. É observado que o tipo de lodo de esgoto influenciou principalmente as frações ácidas das substâncias húmicas (fúlvico e húmico), enquanto a dose foi muito mais importante para a fração humina, a qual é predominante como substância húmica.

A dose do lodo de esgoto influenciou, em concentração g/Kg, exatamente as mesmas frações orgânicas do solo (humina, substâncias húmicas e substâncias não-húmicas), que tiveram variância no estudo lodo x dose do item 4.1.3.

Com relação ao percentual de distribuição das frações orgânicas no solo, o parâmetro tipo de lodo foi o único a causar influência nas mesmas, sendo justificado pela impressão das características de distribuição húmica do lodo no solo. Isto é, em solo

tratado por lodo de esgoto, tende a adquirir o mesmo perfil húmico que o lodo carrega consigo, uma vez que o lodo é composto de substâncias orgânicas estabilizadas e microorganismos que integram suas características ao solo.

4.2. COMUNICADO TÉCNICO Nº16

4.2.1. Carbono (g/Kg) nas frações orgânicas do solo extraídas pelo Comunicado Técnico nº16

A tabela 23 abaixo nos mostra a quantidade de matéria orgânica distribuída nas frações húmicas do solo.

Lodo: Franca = 1; Barueri = 2

Doses:

1 = testemunha absoluta

2 = testemunha NPK

3 = testemunha N

4 = testemunha 2N

5 = testemunha 4N

6 = testemunha 8N

Blocos: triplicata para cada dose em cada lodo de esgoto.

Tabela 23: Carbono (g/Kg) nas frações húmicas do solo adubado com lodo de esgoto.

Amostra	Lodo	Dose	Bloco	AF g/kg	AH g/kg	HU g/kg	S.Hum. g/kg	C solo	SH%
6	1	1	1	3,39	0,94	7,89	12,22	15,9	77
20	1	1	2	2,34	2,25	9,38	13,97	16,7	84
30	1	1	3	3,21	1,06	11,15	15,42	16,8	92
8	2	1	1	3,14	2,53	10,7	16,37	17,6	93
17	2	1	2	3,07	1,23	10,64	14,94	17,5	85
37	2	1	3	3,99	3,38	13,39	20,76	22,5	92
1	1	2	1	4,39	3,07	9,3	16,76	18	93
22	1	2	2	2,31	2,35	10,81	15,47	18,5	84
26	1	2	3	3,31	2,23	10,38	15,92	17	94
9	2	2	1	2,24	2,85	9,7	14,79	18,4	80
15	2	2	2	1,76	2,38	10,55	14,69	17,1	86
34	2	2	3	3,41	3,26	11,04	17,71	18,5	96
5	1	3	1	3,29	0,78	11,9	15,97	17	94
21	1	3	2	3,16	2,48	11,21	16,85	18,5	91
27	1	3	3	2,76	1,02	12,67	16,45	18,8	88
11	2	3	1	1,97	2,09	11,33	15,39	19,3	80
14	2	3	2	2,24	2,04	12,18	16,46	20,2	81
33	2	3	3	3,63	2,47	11,64	17,74	18,3	97
2	1	4	1	2,76	2,51	15,16	20,43	20,6	99
19	1	4	2	3,05	2,85	12,53	18,43	18,9	98
29	1	4	3	3,13	2,13	11,1	16,36	16,7	98
12	2	4	1	2,31	1,85	16,47	20,63	24,5	84
16	2	4	2	1,68	2,43	12,47	16,58	19,4	85
31	2	4	3	3,19	1,96	12,44	17,59	19,5	90
4	1	5	1	3,5	1,98	12,01	17,49	21,9	80
24	1	5	2	3,16	2,01	15,07	20,24	24	84
25	1	5	1	3,37	1,49	14,73	19,59	21,5	91
10	2	5	1	2,37	2,06	14,82	19,25	21,8	88
18	2	5	2	4,26	0,81	15,19	20,26	20,7	98
35	2	5	3	3,99	3,81	14,96	22,76	23,3	98
3	1	6	1	3,37	3,37	14,96	21,7	26,1	83
23	1	6	2	3,79	3,84	16,45	24,08	24,1	100
28	1	6	3	3,23	1,26	15,19	19,68	22,7	87
7	2	6	1	3,21	2,43	14,96	20,6	23,4	88
13	2	6	2	3,08	2,35	15,99	21,42	24,2	89
32	2	6	3	3,5	3,3	17,73	24,53	26,1	94

4.2.2. Análise do lodo de esgoto pelo Comunicado Técnico nº16

Como podemos observar (figura 46 e tabela 24), o C orgânico total entre os dois tipos de lodo não varia muito, assim como a fração ácido fúlvico, ácido húmico e humina. Entretanto há uma pequena diferença que favorece o lodo de Barueri (industrial), quanto ao ácido húmico, e que favorece o lodo de Franca (doméstico), quanto ao ácido fúlvico. Todavia, quanto à fração humina, esta é muito semelhante entre os dois tipos de lodo. Devido ao C orgânico do lodo de Barueri ser um pouco maior que a do lodo de Franca, e visto que a fração humificada é muito semelhante entre estes dois tipos de lodo, a fração não humificada (SNH) se torna maior no lodo de Barueri que no lodo de Franca.

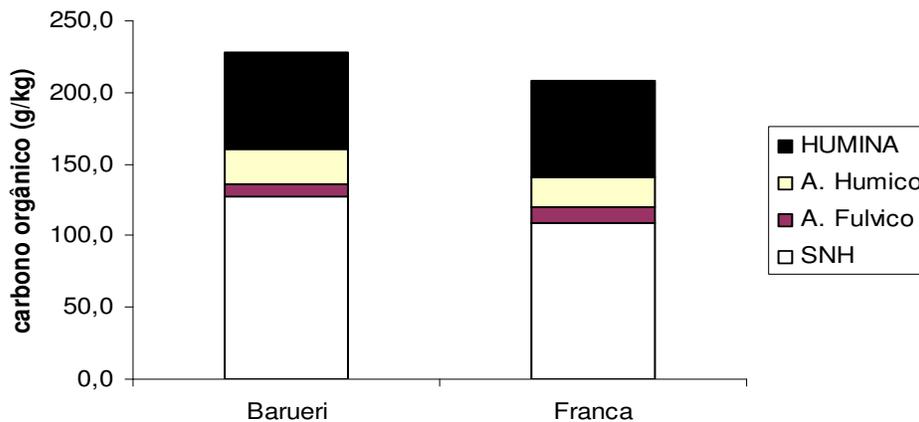


Figura 46: gráfico da concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto.

Tabela 24: concentração de carbono nas frações orgânicas dos lodos de esgoto.

	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg	g/kg
Tratamento	SNH	A. Fulvico	A. Humico	HUMINA	somatorio	C.Org.
Barueri	127,4	9,00	24,67	67,0	100,7	228,1
Franca	109,1	10,91	21,00	67,1	99,1	208,15

Com relação à distribuição percentual das frações orgânicas (figura 47 e tabela 25), o perfil de cada uma continua o mesmo visto quando analisado em g/kg. Todavia, as variações podem ser observadas mais facilmente entre os lodos, uma vez que são ressaltadas quando em %. Novamente, as frações ácido fúlvico e ácido húmico são semelhantes entre os dois tipos de lodo. Entretanto a humina no lodo de Franca apresentou-se maior em % que no lodo de Barueri, diferença esta que não pôde ser observada em g/Kg, quando não houve comparação com relação à quantidade de matéria orgânica total do lodo em questão. Isto contribuiu para o lodo de Franca apresentar um ligeiro aumento da fração humificada com relação ao lodo de Barueri. Entretanto, a fração não humificada em % foi praticamente igual para os dois lodos, ou seja, as diferenças encontradas quando em g/Kg foram reduzidas em relação à matéria orgânica total, demonstrando que já não eram tão discrepantes.

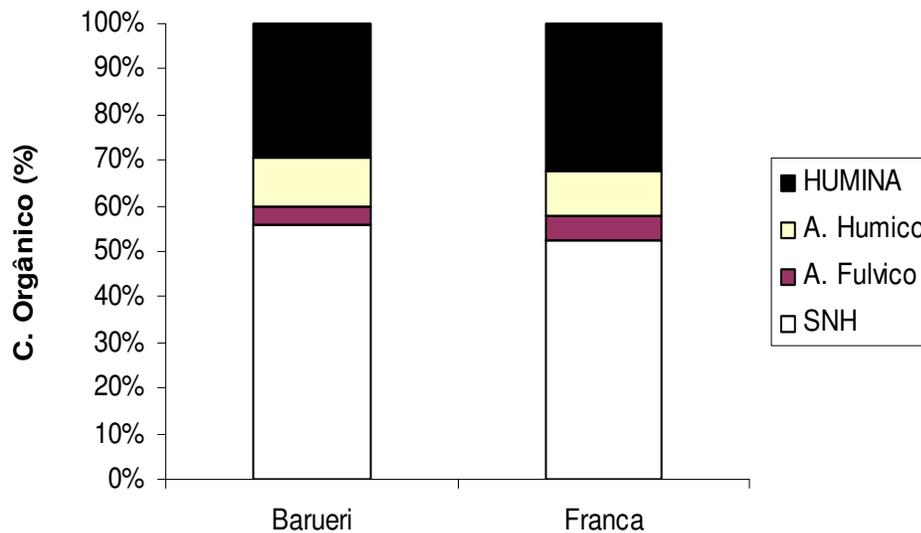


Figura 47: gráfico da distribuição percentual¹ das frações orgânicas dos lodos de esgoto

Tabela 25: distribuição percentual¹ das frações orgânicas dos lodos de esgoto.

Tratamento	C org. g.kg ⁻¹	C org. não humificado ²	C org. humificado			
			ác.fúlvico	ác.húmico	humina	SH%
Barueri	228,1	55,9	3,9	10,8	29,4	44,1
Franca	208,15	52,5	5,2	10,1	32,2	47,5

¹ % da fração orgânica em relação ao C orgânico total (100%)

² C orgânico não humificado obtido por diferença entre C orgânico total (100%) e C orgânico humificado (ac. fúlvico + ac. húmico + humina)

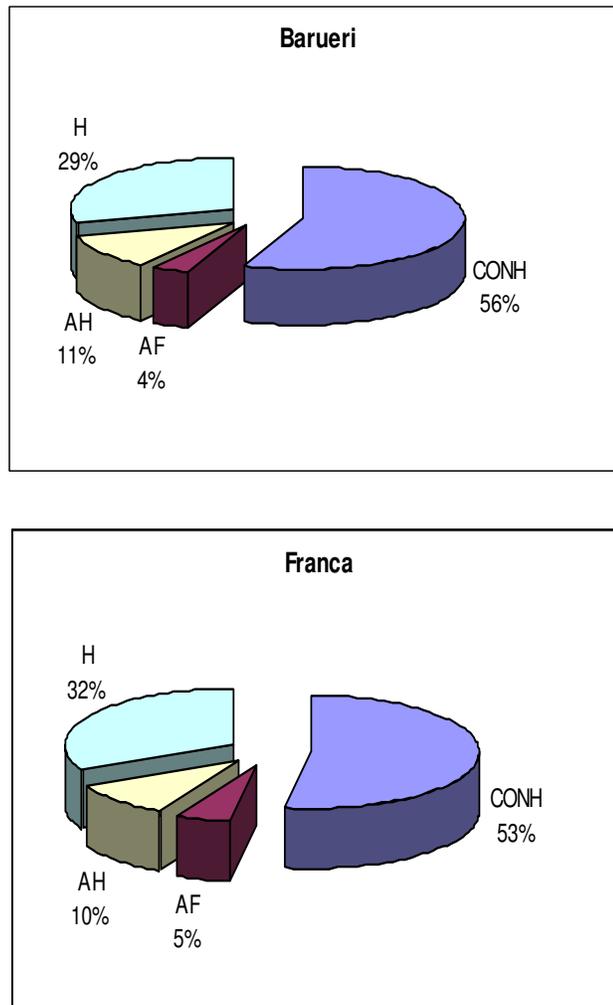


Figura 48: distribuição percentual da matéria orgânica.

Neste tipo de ilustração (figura 48) podemos observar mais facilmente que não existem grandes diferenças entre os dois tipos de lodo, com relação à matéria orgânica quando

extraída pelo comunicado nº16. Ou seja, este tipo de método de extração se mostra menos sensível que o método Kononova.

Todavia, os dois tipos de lodo de esgoto apresentam o mesmo perfil de substâncias húmicas: humina > ácido húmico > ácido fúlvico.

4.2.3. Avaliação Lodo × Dose no solo:

Observamos na tabela 26 e na figura 49, que não houve diferença estatística em quase nenhuma fração, no que diz respeito à variação da matéria orgânica com relação à dose de lodo aplicada. As únicas frações orgânicas do solo que variaram significativamente, em g/Kg, conforme a dose de lodo aplicada no solo foram: humina e substâncias húmicas. As demais obtiveram pequenas variações de concentração conforme a dose aplicada no solo. Ou seja, o tipo de substância húmica predominante no lodo de esgoto, humina, foi aquela que apresentou significativa variância, quanto à dose aplicada no solo, contribuindo para que a fração de substâncias húmicas variasse no solo conforme a mesma (significante aumento).

O C orgânico total no gráfico, pode ser visto em ordem crescente de dose de lodo de esgoto, obtendo sua concentração (g/Kg) crescente conforme a dose de lodo aplicada no solo.

Em comparação com Kononova, ocorreu o mesmo, ou seja, as mesmas frações que apresentaram variância conforme a dose de lodo aplicada no solo, também apresentaram o mesmo perfil no Comunicado técnico nº16. Isto é, as frações humina e substâncias húmicas obtiveram aumento conforme aumentou-se a dose de lodo aplicada no solo. Neste ponto os dois métodos de extração foram parecidos.

Tabela 26: análise em g/kg de fração orgânica.

		SNH	AF	AH	HU	SH
Franca (1)	Absoluta	2,60	2,98	1,42	9,47	13,87
	NPK	1,78	3,34	2,55	10,16	16,05
	N	1,68	3,07	1,43	11,93	16,42
	2N	0,33	2,98	2,50	12,93	18,41
	4N	3,36	3,34	1,83	13,94	19,11
	8N	2,48	3,46	2,82	15,53	21,82
Barueri (2)	Absoluta	1,84	3,40	2,38	11,58	17,36
	NPK	2,27	2,47	2,83	10,43	15,73
	N	2,74	2,61	2,20	11,72	16,53
	2N	2,87	2,39	2,08	13,79	18,27
	4N	1,18	3,54	2,23	14,99	20,76
	8N	2,38	3,26	2,69	16,23	22,18

SH = substância húmica (AF+AH+Humina); SNH = substância não húmica
 SNH = substância não-húmica = C total Embrapa - SH

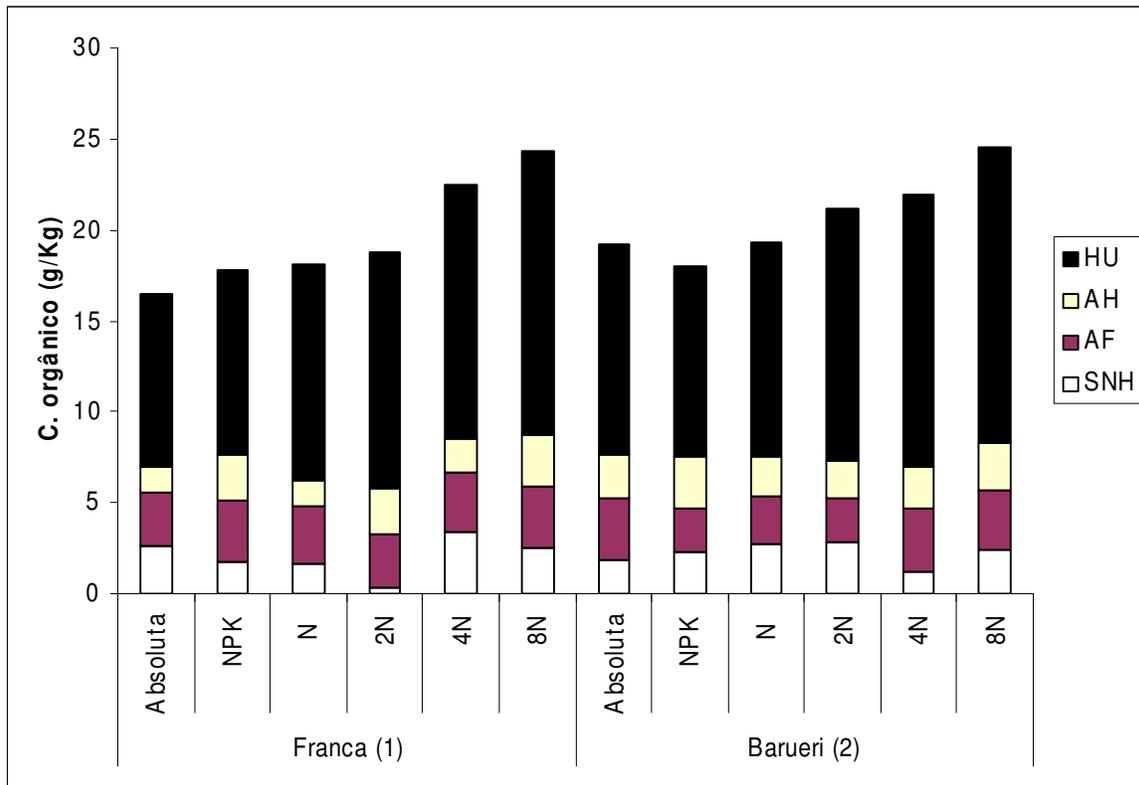


Figura 49: análise em g/Kg de fração orgânica

Tabela 27: análise em distribuição percentual de fração orgânica.

		SNH%	AF %	AH %	HU %	SH %	C Embrapa
Franca (1)	Absoluta	15,90	18,15	8,56	57,39	84,10	16,47
	NPK	9,87	18,78	14,29	57,05	90,13	17,83
	N	9,16	17,04	7,81	66,00	90,84	18,10
	2N	1,78	16,09	13,34	68,79	98,22	18,73
	4N	14,90	14,94	8,12	62,05	85,10	22,47
	8N	10,08	14,29	11,47	64,16	89,92	24,30
Barueri (2)	Absoluta	9,78	17,71	12,14	60,37	90,22	19,20
	NPK	12,66	13,63	15,68	58,03	87,34	18,00
	N	13,94	13,71	11,48	60,87	86,06	19,27
	2N	13,38	11,48	10,04	65,10	86,62	21,13
	4N	5,38	16,19	9,90	68,52	94,62	21,93
	8N	9,82	13,29	10,91	65,98	90,18	24,57

Percentuais calculados com base no carbono determinado pelo método da Embrapa

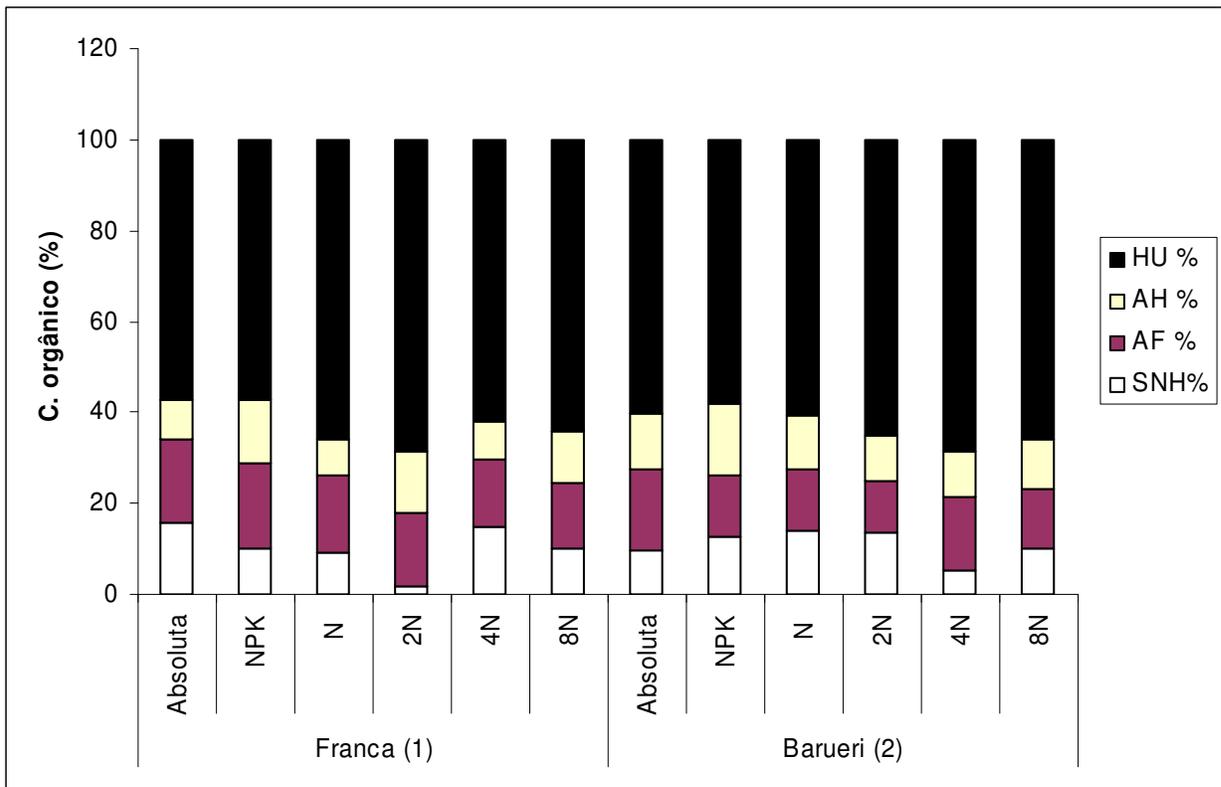


Figura 50: análise em distribuição percentual de fração orgânica.

Nota-se que em distribuição parcial das frações orgânicas do solo (figura 50 e tabela 27), é difícil visualizar alterações coerentes e significativas, conforme a dose de lodo aplicada no solo. Portanto, para efeito de estudo da influência da dose do lodo na composição orgânica do solo, espera-se que a avaliação em g/Kg seja melhor usada. Observando o perfil húmico do lodo de esgoto (item 4.2.2) e o perfil do solo suplementado com o lodo em diferentes concentrações (item 4.2.3), podemos concluir que o lodo apresenta maior quantidade de ácido húmico que de ácido fúlvico, ao passo que no solo, é o inverso. Isto demonstrado pelo método do Comunicado Técnico nº16, é exatamente o inverso do que é demonstrado pelo método Kononova, todavia como os resultados para ácidos fúlvicos e húmicos neste método Comunicado Técnico nº16 não apresentam significância estatística (não houve variabilidade), este fato e outros relacionados não são levados em consideração.

4.2.4. Análise da matéria orgânica pelo Comunicado Técnico nº16

Neste método de extração, o tipo de lodo não influencia as concentrações das frações orgânicas do solo, ou seja, o método não diferencia entre os dois tipos de lodo (industrial e doméstico) quando aplicados no solo, embora haja diferença entre os mesmos quando analisados pelo mesmo método, no que diz respeito à variação das frações de matéria orgânica contidas nos dois lodos. Todavia, o método Kononova realiza esta distinção entre lodos, havendo variação em concentração entre as frações orgânicas do solo dependendo do tipo de lodo aplicado no solo.

Como já mencionado no item 4.2.3, apenas a dose de lodo influencia a quantidade de matéria orgânica no solo, porém, apenas para as frações húmica e substâncias

húmicas, quando no método de extração Comunicado Técnico nº16. Isto pode também ser observado no método Kononova.

Em sumo, os dois métodos de extração de matéria orgânica são capazes de diferenciar os tipos de tratamento aplicados no solo, mas o Comunicado Técnico nº16 é o único que não diferencia o tipo de lodo no solo, enquanto o Kononova o faz.

4.3. RELAÇÃO KONONOVA × COMUNICADO TÉCNICO N. °16

Portanto, as características diferenciais dos lodos que são impressas no solo como sua identidade, só podem ser visualizadas no método Kononova, enquanto que no método Comunicado Técnico nº16, os lodos são vistos como praticamente iguais, não ocorrendo a sua diferenciação no solo, sendo que isso não é verdadeiro, ou seja, há um diferencial entre os lodos industrial e doméstico.

Dizemos então que, o Kononova nos permite aparentemente avaliar a influência da característica do lodo, se é industrial ou doméstico, sendo demonstrado no solo através da diferença de comportamento das concentrações de matéria orgânica, quando há aplicação de lodo. Por isso é um método mais sensível, e conseqüentemente, melhor.

O Comunicado Técnico nº16 permite apenas distinguir e avaliar as doses de lodo aplicadas no solo, sendo indiferente para a identidade do lodo.

Vale ressaltar que o Kononova encontra maior distinção entre as frações orgânicas contidas nos lodos, que o Comunicado Técnico nº16, onde podemos observar que este último método já não consegue distinguir os lodos entre si, tão bem quanto o Kononova (frações orgânicas bem caracterizadas em cada lodo).

Não há nível de correlação entre os dois métodos, como mostra a figura 51 abaixo, onde os resultados obtidos por um são completamente diferentes dos obtidos pelo

outro, no que diz respeito às frações orgânicas extraídas. Isto é, os coeficientes de correlação das curvas são muito abaixo de 0,9999.

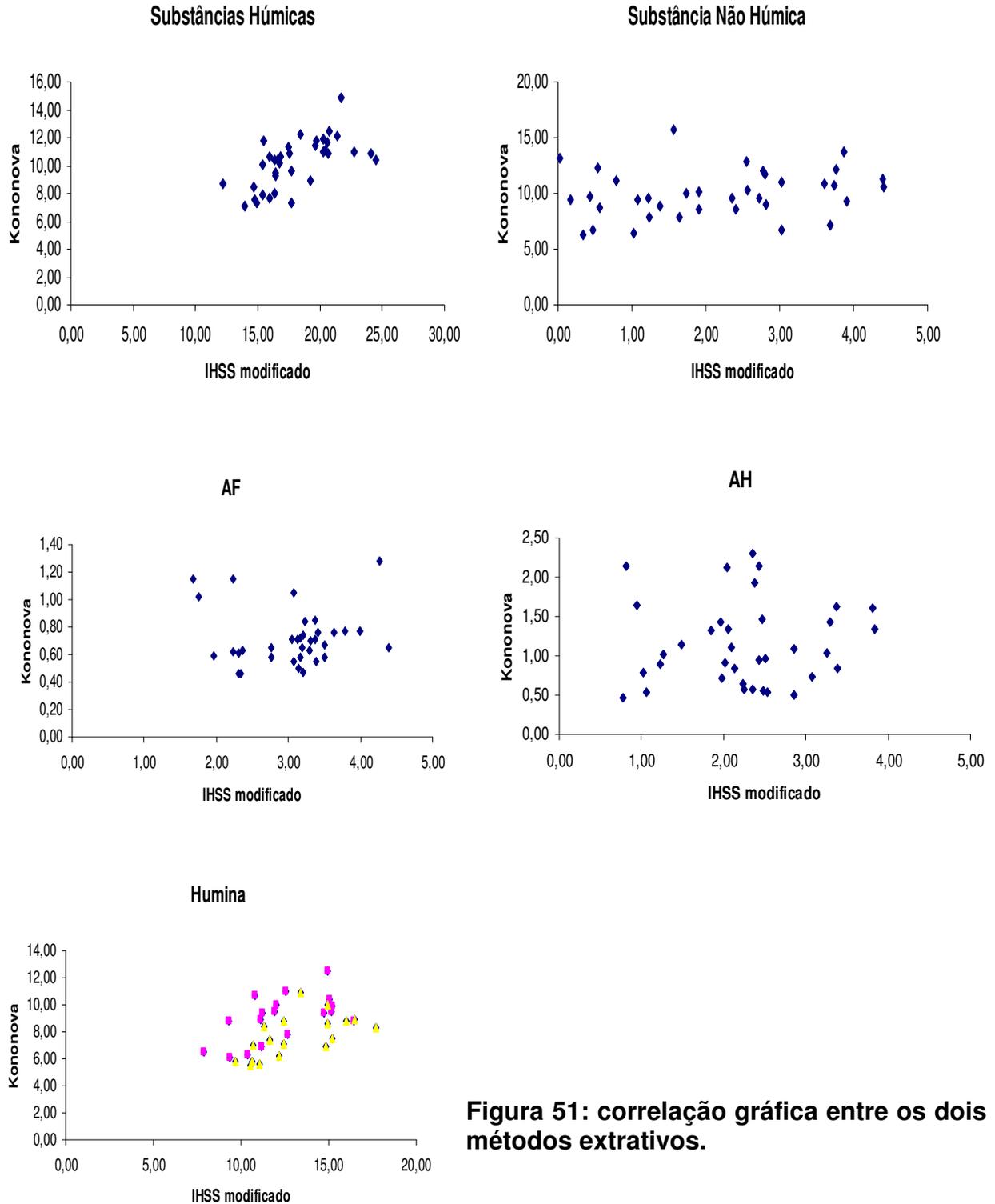


Figura 51: correlação gráfica entre os dois métodos extrativos.

4.4. METAIS

4.4.1. Kononova

Observando as tabelas 28 a 33:

Quanto a análise dos metais extraídos em cada fração da matéria orgânica obtida pelo método extrativo Kononova, observamos disparidades entre os resultados dos metais, principalmente para Fe e Mn, onde a ordem de grandeza dos valores difere muito dos demais metais.

Comparamos a quantidade de metal extraído através das distintas frações orgânicas do Kononova, com a quantidade de metal extraído nas diferentes fases da extração seqüencial, ou seja, frações geoquímicas específicas onde podem ser encontrados.

No primeiro momento é visto que a soma de todo o metal extraído na matéria orgânica (metal-MO) é muito maior que a soma do metal extraído pela extração seqüencial (total), com **exceção do Zn e Cu**, onde o inverso é verdadeiro . Isto se deve ao fato de que durante a extração da matéria orgânica pelo Kononova, há um maior ataque alcalino à amostra (NaOH), durante maior tempo de exposição da amostra ao reagente, o que possibilita a ruptura de cristais e dissolução de metais que se encontram no seu interior. Na extração sequencial de metais, usa-se principalmente soluções ácidas fortes, tal como, água régia (solução nitro-perclórica), removendo somente aquilo que está fora do cristal, não havendo sua ruptura. Logo, a quantidade de metais extraídos nas frações orgânicas do Kononova será maior devido a ser igual a soma de metais encontrados no exterior e no interior de cristais.

Com relação a distribuição dos metais entre as frações orgânicas do Kononova, notamos que os metais se concentram de uma maneira geral preferencialmente ligados ao ácido fúlvico (Mn, Fe, Cr, Ni), com **exceção do Zn e Cu**, que tendem a se concentrar na humina. No entanto, a fração ácido húmico é aquela que tem a menor quantidade de qualquer um dos metais. Sabe-se que cada metal tende a permanecer em uma fração da matéria orgânica, dependendo de suas características químicas, tal como solubilidade ácido-base. E isto é apenas um processo químico, que não pode ser relacionado com o que ocorre no solo, uma vez que durante a extração das frações orgânicas pelo Kononova, usa-se reagentes alcalinos, os quais liberam grandes quantidades de metais de cristais e podem provocar hidrólise (precipitação) de alguns, e reagentes ácidos, que em geral mantém o metal em solução. Por isso o metal permanece em maior quantidade na fração ácida de ácido fúlvico, onde se encontra em solução, enquanto as demais frações ácido húmico e humina são mais alcalinas, podendo provocar precipitação dos metais. Teoricamente, os metais nem deveriam aparecer na fração humina, já que esta corresponde à substância de menor potencial de CTC e de complexação. Finalmente, artefatos químicos da extração podem acumular os metais nas diferentes frações orgânicas com base na sua solubilidade ácido-base, sem que essa divisão seja verdadeira no solo.

A fase 3 da extração seqüencial, equivalente à fração geoquímica dos metais ligados à matéria orgânica, deveria ter correlação com a soma dos metais encontrados na matéria orgânica do Kononova (metal-MO), e isto não ocorre para nenhum metal (nem mesmo há aproximações de resultados). Portanto, a análise do metal na matéria orgânica do kononova não encontra correlação alguma com o metal extraído na extração seqüencial, quanto ao ponto mencionado acima.

A fase 1 da extração seqüencial, equivale à fração geoquímica onde estão os metais trocáveis e na forma de carbonatos (fase mais lábil), ou seja, é a fase relacionada à CTC do solo, determinada pela matéria orgânica, principalmente pelo ácido fúlvico o qual tem o maior poder de CTC do solo, seguido pelo ácido húmico e depois pela humina (CTC fúlvico > CTC húmico > CTC humina). Esta fase da extração seqüencial apresenta excelente e bem significativa correlação linear com os metais da fração ácido fúlvico do Kononova, o que já era esperado, teoricamente, em função da contribuição dos ácidos fúlvicos para a CTC do solo através dos grupos carboxílicos predominantes no ácido fúlvico. Entretanto as **exceções são: Cu**, o qual teve melhor correlação da fase 1 com a matéria orgânica total (metal-MO), uma vez que tende a ser complexado e não ficar somente na fração CTC. Sabe-se que quanto ao poder de complexação, temos o ácido húmico aquele que o possui mais eficientemente, logo depois o ácido fúlvico e por último a humina (complexação húmico > complexação fúlvico > complexação humina). Daí a importância do ácido húmico para a complexação; **Zn**, o qual teve maior correlação da fase 1 tanto com a matéria orgânica total (metal-MO) como com a fração humina (metal-HU). Este metal apresenta um comportamento tanto de metal do tipo A ou B (ou mole e duro, por Pearson), podendo se correlacionar com uma determinada fração orgânica dependendo da situação.

Tabela 28: distribuição do metal Mn nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Mn		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Mn_MO	Mn-AF	Mn-AH	Mn-HU
1	1	12,73	10,17	6,77	1,17	37,30	68,13	328,25	268,00	0,15	60,10
1	2	17,40	19,00	4,47	1,97	34,67	77,50	395,55	331,00	0,15	64,40
1	3	17,17	11,27	23,83	1,13	38,67	92,07	418,76	349,00	0,06	69,70
1	4	20,20	15,50	18,27	2,27	39,13	95,37	440,46	373,00	0,16	67,30
1	5	21,10	18,37	4,50	2,60	38,43	85,00	430,55	351,50	0,05	79,00
1	6	17,10	10,77	31,07	3,63	37,10	99,67	416,46	340,00	0,06	76,40
2	1	15,67	8,93	8,57	1,17	34,60	68,93	401,98	326,50	0,28	75,20
2	2	13,53	9,63	5,13	0,77	38,93	68,00	351,42	261,50	0,32	89,60
2	3	18,93	38,97	7,97	0,83	43,37	110,07	426,83	338,00	0,13	88,70
2	4	19,00	14,47	6,67	1,03	45,10	86,27	409,22	342,50	0,12	66,60
2	5	18,17	12,93	5,77	2,27	36,67	75,80	425,71	351,50	0,91	73,30
2	6	18,27	46,23	20,57	1,47	42,13	128,67	460,86	375,00	0,06	85,80

Tabela 29: distribuição do metal Fe nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Fe		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Fe_MO	Fe-AF	Fe-AH	Fe-HU
1	1	148,0	337,0	214,3	818,0	26600,0	28117,3	44966,7	30500,0	26,00	14440,0
1	2	152,7	432,7	223,3	1514,3	23566,7	25889,7	45646,7	30150,0	16,67	15480,0
1	3	177,7	425,0	225,7	845,0	26766,7	28440,0	48823,3	32750,0	13,67	16060,0
1	4	190,3	432,5	257,0	1615,0	27666,7	30161,5	48536,7	31800,0	27,00	16710,0
1	5	282,3	649,0	294,7	2010,0	26633,3	29869,3	50223,3	34750,0	19,33	15450,0
1	6	310,0	425,0	259,3	2883,3	24633,3	28511,0	52723,3	36450,0	23,67	16250,0
2	1	168,7	308,0	246,3	816,7	24333,3	25873,0	45700,0	30450,0	31,67	15220,0
2	2	172,7	339,5	275,3	564,0	27933,3	29284,8	43843,3	28500,0	24,33	15320,0
2	3	242,3	419,5	339,0	566,3	28500,0	30067,2	42456,7	30050,0	18,67	12390,0
2	4	364,3	732,0	392,7	737,7	30433,3	32660,0	50170,0	36700,0	19,33	13450,0
2	5	359,3	642,0	300,9	1734,3	25833,3	28869,9	49540,0	36700,0	21,00	12820,0
2	6	521,7	752,0	516,0	1021,3	27566,7	30377,7	54916,7	41800,0	15,33	13100,0

Tabela 30: distribuição do metal Zn nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Zn		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Zn_MO	Zn-AF	Zn-AH	Zn-HU
1	1	8,53	13,60	0,00	1,20	53,90	77,23	12,77	0,00	0,90	11,87
1	2	10,00	3,35	0,00	1,75	28,37	43,47	14,99	0,00	0,52	14,47
1	3	12,63	0,00	0,00	0,00	31,33	43,97	14,66	0,00	0,56	14,10
1	4	13,80	2,30	0,00	2,95	64,10	83,15	15,45	0,00	0,51	14,94
1	5	22,50	3,20	0,00	2,13	29,70	57,53	19,77	3,40	0,92	15,45
1	6	26,03	0,00	0,00	6,30	50,10	82,43	17,76	0,00	1,10	16,66
2	1	6,87	0,00	0,00	8,70	23,30	38,87	13,76	0,35	0,88	12,53
2	2	3,00	0,00	0,00	0,00	25,17	28,17	14,35	0,00	0,61	13,74
2	3	20,63	0,00	0,00	0,00	21,47	42,10	15,66	0,00	0,68	14,98
2	4	52,83	7,60	0,00	0,00	35,40	95,83	15,41	0,80	0,47	14,14
2	5	63,97	12,80	0,00	2,45	32,57	111,78	17,68	0,00	1,00	16,68
2	6	108,53	7,47	0,00	2,35	43,63	161,98	25,91	4,95	0,68	20,28

Tabela 31: distribuição do metal Cu nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Cu		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Cu_MO	Cu-AF	Cu-AH	Cu-HU
1	1	2,10	0,00	4,97	1,93	2,67	11,67	5,36	0,00	0,15	5,21
1	2	3,23	0,70	4,93	2,63	3,40	14,90	8,26	0,00	0,00	8,26
1	3	1,85	0,00	5,30	2,17	3,27	12,58	6,31	0,00	0,00	6,31
1	4	3,13	1,10	6,97	3,00	3,20	17,40	6,91	0,00	0,04	6,87
1	5	2,83	3,20	8,67	4,43	4,17	23,30	6,79	0,00	0,06	6,73
1	6	6,00	0,80	10,07	5,00	3,57	25,43	7,51	0,40	0,13	6,98
2	1	1,43	0,85	5,20	3,95	3,07	14,50	7,60	1,30	0,00	6,30
2	2	0,75	0,00	4,33	1,27	3,53	9,88	6,15	0,00	0,00	6,15
2	3	3,47	0,70	9,63	1,93	3,83	19,57	6,75	0,00	0,00	6,75
2	4	7,80	0,95	16,33	1,97	4,40	31,45	7,79	1,80	0,00	5,99
2	5	13,20	1,30	16,07	4,50	3,73	38,80	23,38	16,52	0,18	6,68
2	6	22,87	1,27	35,30	3,37	4,47	67,27	15,51	7,35	0,00	8,16

Tabela 32: distribuição do metal Cr nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Cr		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Cr_MO	Cr-AF	Cr-AH	Cr-HU
1	1	0,00	0,00	2,10	5,73	27,90	35,73	111,64	98,20	0,00	13,44
1	2	0,00	0,00	2,70	5,93	19,73	28,37	102,91	89,25	0,23	13,43
1	3	2,25	0,00	3,20	6,50	28,20	40,15	125,96	111,25	0,05	14,66
1	4	2,37	0,00	4,57	7,93	28,30	43,17	143,30	122,35	0,00	20,95
1	5	3,80	0,00	7,30	10,83	22,57	44,50	153,44	136,15	0,12	17,17
1	6	4,00	0,00	7,57	12,00	29,77	53,33	184,68	167,00	0,25	17,43
2	1	0,00	0,00	2,10	5,40	22,30	29,80	122,17	106,15	0,10	15,92
2	2	0,00	0,00	2,30	4,87	31,27	38,43	115,42	103,35	0,00	12,07
2	3	3,03	0,00	5,13	6,07	37,10	51,33	143,69	132,45	0,00	11,24
2	4	5,77	1,30	9,07	8,17	36,67	60,97	217,22	204,00	0,15	13,07
2	5	6,33	1,10	9,63	10,67	34,70	62,43	245,28	233,00	0,16	12,12
2	6	9,63	1,35	21,73	14,43	29,80	76,95	341,27	327,50	0,00	13,77

Tabela 33: distribuição do metal Ni nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Ni		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Ni_MO	Ni-AF	Ni-AH	Ni-HU
1	1	0,00	0,00	0,00	0,00	11,20	11,20	8,11	0,00	0,00	8,11
1	2	0,00	0,00	0,00	0,00	9,50	9,50	11,74	5,40	0,00	6,34
1	3	0,00	0,00	0,00	0,00	10,90	10,90	32,54	23,55	0,00	8,99
1	4	0,00	0,00	0,00	0,00	11,60	11,60	25,32	16,00	0,00	9,32
1	5	0,00	0,00	0,00	0,00	10,50	10,50	32,57	23,60	0,00	8,97
1	6	0,00	1,90	0,00	0,00	10,63	12,53	46,35	37,05	0,00	9,30
2	1	0,00	0,00	0,00	1,30	10,10	11,40	13,29	7,70	0,00	5,59
2	2	0,00	0,00	0,00	0,00	11,60	11,60	16,17	6,60	0,00	9,57
2	3	0,00	1,20	0,00	0,00	12,53	13,73	57,13	49,35	0,00	7,78
2	4	8,10	5,50	0,00	0,00	14,50	28,10	110,60	102,70	0,00	7,90
2	5	5,90	3,70	0,00	0,00	13,57	23,17	136,27	131,55	0,00	4,72
2	6	10,37	2,55	7,05	0,00	15,70	35,67	215,78	207,00	0,00	8,78

Lodo: Franca = 1; Barueri = 2

Doses:

- 1 = testemunha absoluta
- 2 = testemunha NPK
- 3 = testemunha N
- 4 = testemunha 2N
- 5 = testemunha 4N
- 6 = testemunha 8N

Abaixo, nas figuras 52 à 57, podemos notar graficamente a correlação da fase 1 da extração seqüencial com as devidas frações orgânicas do solo, para cada metal.

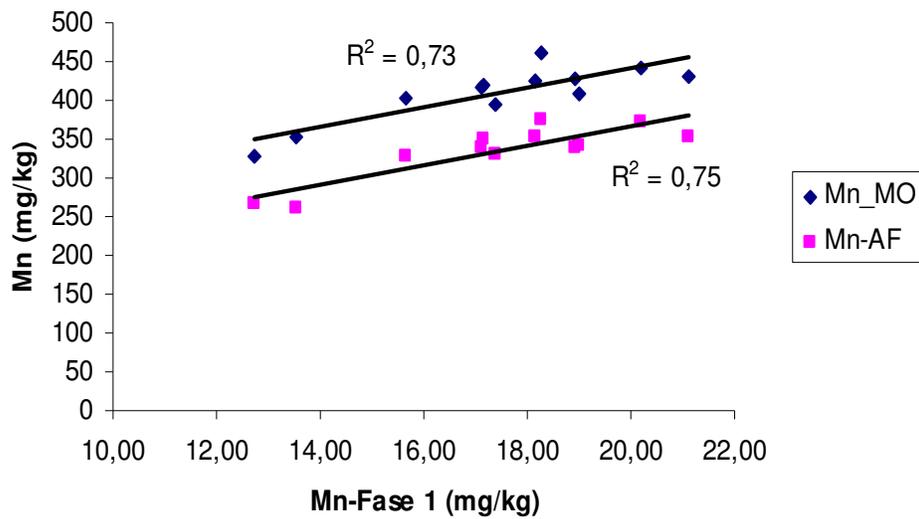


Figura 52: correlação gráfica entre o metal Mn e a fase 1 da extração seqüencial.

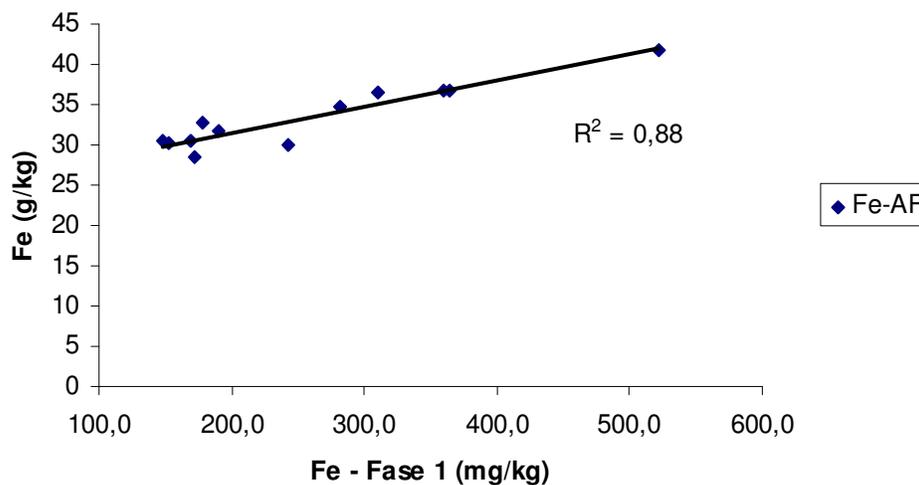


Figura 53: correlação gráfica entre o metal Fe e a fase 1 da extração seqüencial.

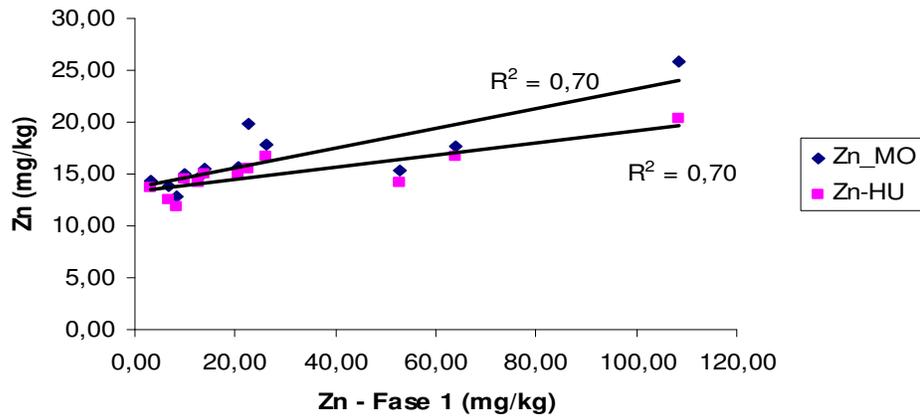


Figura 54: correlação gráfica entre o metal Zn e a fase 1 da extração seqüencial.

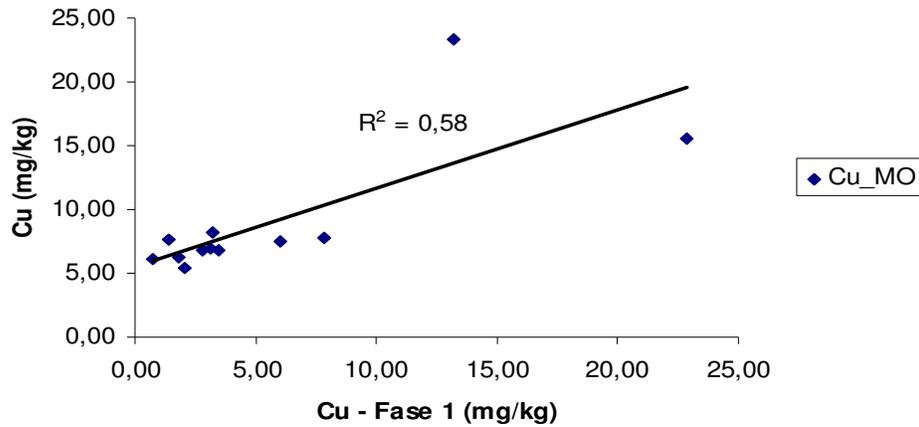


Figura 55: correlação gráfica entre o metal Cu e a fase 1 da extração seqüencial.

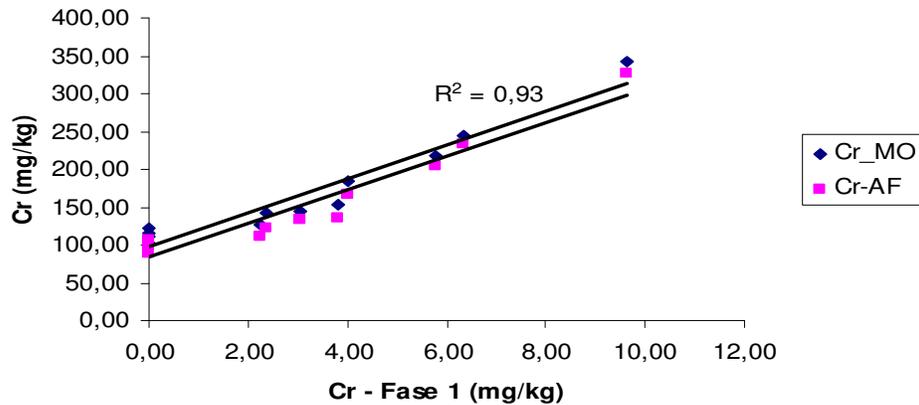


Figura 56: correlação gráfica entre o metal Cr e a fase 1 da extração seqüencial.

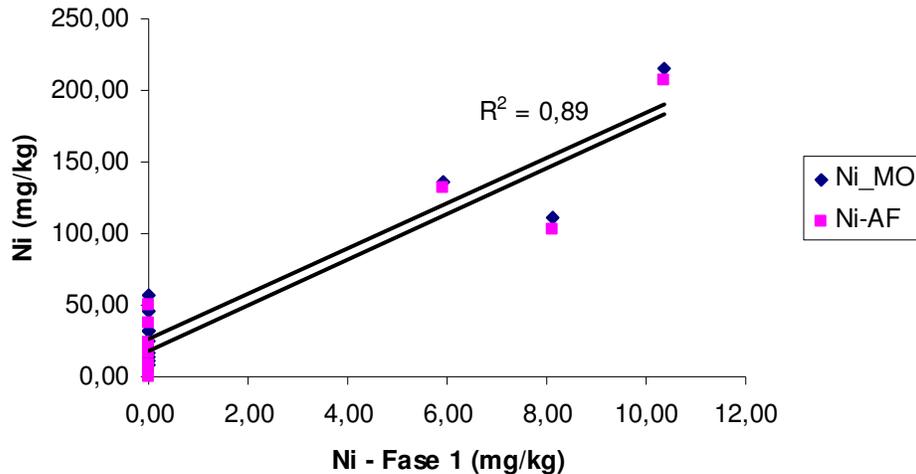


Figura 57: correlação gráfica entre o metal Ni e a fase 1 da extração seqüencial.

Do ponto de vista da extração seqüencial, as fases que nos interessam são: a fase 1, que se relaciona com a CTC do solo, correspondente aos metais ligados ao ácido fúlvico, e a fase 3 correspondente aos metais complexados à matéria orgânica. Estas podem ser correlacionadas da seguinte maneira com as frações orgânicas do Kononova:

Fase 1 (ácido fúlvico)+ fase 3 (matéria orgânica) = metais na matéria orgânica total do Kononova (metal-MO)

Fase 3 (matéria orgânica) = metais na matéria orgânica total do Kononova (metal-MO)

Fase 1 (ácido fúlvico) = metais na fração ácido fúlvico do Kononova (metal-AF)

Todavia, a única correlação que apresenta significância estatística para a maioria dos metais é fase 1 da extração seqüencial com a fração ácido fúlvico do Kononova, e ainda Cu e Zn em exceção, respectivamente com a fração matéria orgânica total do kononova e com a fração matéria orgânica total + humina do Kononova.

4.4.2. Comunicado Técnico nº16

Observando as tabelas 34 a 39:

Quanto a análise dos metais extraídos em cada fração da matéria orgânica obtida pelo método extrativo do Comunicado Técnico nº16, também observamos disparidades entre os resultados dos metais, principalmente para Fe, Zn e Cu, onde a ordem de grandeza dos valores difere muito dos demais metais.

Comparamos a quantidade de metal extraído através das distintas frações orgânicas do Comunicado Técnico nº16, com a quantidade de metal extraído nas diferentes fases da extração seqüencial, ou seja, frações geoquímicas específicas onde podem ser encontrados.

Como já mencionado acima para o Kononova, do ponto de vista da extração seqüencial, as fases que nos interessam são: a fase 1, que se relaciona com a CTC do solo, correspondente aos metais ligados ao ácido fúlvico, e a fase 3 correspondente aos metais complexados à matéria orgânica. Estas podem ser correlacionadas da seguinte maneira com as frações orgânicas do kononova:

Fase 1 (ácido fúlvico)+ fase 3 (matéria orgânica) = metais na matéria orgânica total do Kononova (metal-MO)

Fase 3 (matéria orgânica) = metais na matéria orgânica total do Kononova (metal-MO)

Fase 1 (ácido fúlvico) = metais na fração ácido fúlvico do Kononova (metal-AF)

Entretanto não se observam correlações significativas entre a extração seqüencial e os metais das frações orgânicas obtidas pelo Comunicado Técnico nº16, a **exceção do Zn e Cu** (figuras 58 à 63). Neste caso repete-se a boa correlação entre a fase 1 e a matéria orgânica total do Comunicado Técnico nº16, para o Zn e para o Cu. Porém,

diferentemente de quando no Kononova, há uma correlação significativa entre a fase 1 desses metais e a fração ácido fúlvico do Comunicado Técnico nº16, o que não se esperava.

Tabela 34: distribuição do metal Mn nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Mn		Mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Mn-AH	Mn-AF	Mn-HU	Mn MO
1	1	12,73	10,17	6,77	1,17	37,30	68,13	0,67	6,00	12,40	19,07
1	2	17,40	19,00	4,47	1,97	34,67	77,50	4,53	2,00	9,34	15,87
1	3	17,17	11,27	23,83	1,13	38,67	92,07	1,20	1,20	10,43	12,83
1	4	20,20	15,50	18,27	2,27	39,13	95,37	1,20	2,40	12,00	15,60
1	5	21,10	18,37	4,50	2,60	38,43	85,00	0,93	1,60	10,96	13,49
1	6	17,10	10,77	31,07	3,63	37,10	99,67	0,40	2,80	10,20	13,40
2	1	15,67	8,93	8,57	1,17	34,60	68,93	1,20	1,47	11,53	14,19
2	2	13,53	9,63	5,13	0,77	38,93	68,00	0,80	1,73	8,96	11,50
2	3	18,93	38,97	7,97	0,83	43,37	110,07	1,07	1,87	11,20	14,14
2	4	19,00	14,47	6,67	1,03	45,10	86,27	0,67	2,00	10,60	13,26
2	5	18,17	12,93	5,77	2,27	36,67	75,80	1,20	2,13	11,80	15,14
2	6	18,27	46,23	20,57	1,47	42,13	128,67	0,67	1,60	11,45	13,72

Tabela 35: distribuição do metal Fe nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Fe		Mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Fe-AH	Fe-AF	Fe-HU	Fe MO
1	1	148,0	337,0	214,3	818,0	26600,0	28117,3	153,3	150,0	2093,3	2396,7
1	2	152,7	432,7	223,3	1514,3	23566,7	25889,7	180,0	150,0	1616,7	1946,7
1	3	177,7	425,0	225,7	845,0	26766,7	28440,0	160,0	73,3	1983,3	2216,7
1	4	190,3	432,5	257,0	1615,0	27666,7	30161,5	156,7	153,3	2056,7	2366,7
1	5	282,3	649,0	294,7	2010,0	26633,3	29869,3	140,0	110,0	1866,7	2116,7
1	6	310,0	425,0	259,3	2883,3	24633,3	28511,0	146,7	196,7	2066,7	2410,0
2	1	168,7	308,0	246,3	816,7	24333,3	25873,0	160,0	113,3	2183,3	2456,7
2	2	172,7	339,5	275,3	564,0	27933,3	29284,8	160,0	170,0	1530,0	1860,0
2	3	242,3	419,5	339,0	566,3	28500,0	30067,2	153,3	133,3	2156,7	2443,3
2	4	364,3	732,0	392,7	737,7	30433,3	32660,0	143,3	73,3	1586,7	1803,3
2	5	359,3	642,0	300,9	1734,3	25833,3	28869,9	166,7	180,0	2070,0	2416,7
2	6	521,7	752,0	516,0	1021,3	27566,7	30377,7	156,7	163,3	1950,0	2270,0

Tabela 36: distribuição do metal Zn nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Zn		Mg/kg	mg/kg	mg/kg						
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Zn-AF	Zn-HU	Zn MO
1	1	8,53	13,60	0,00	1,20	53,90	77,23	533,07	3,58	536,65
1	2	10,00	3,35	0,00	1,75	28,37	43,47	588,67	3,63	592,30
1	3	12,63	0,00	0,00	0,00	31,33	43,97	675,20	5,38	680,58
1	4	13,80	2,30	0,00	2,95	64,10	83,15	797,33	3,69	801,02
1	5	22,50	3,20	0,00	2,13	29,70	57,53	1026,67	2,57	1029,24
1	6	26,03	0,00	0,00	6,30	50,10	82,43	1270,67	5,92	1276,59
2	1	6,87	0,00	0,00	8,70	23,30	38,87	745,33	2,98	748,31
2	2	3,00	0,00	0,00	0,00	25,17	28,17	757,33	4,28	761,62
2	3	20,63	0,00	0,00	0,00	21,47	42,10	1238,67	4,13	1242,80
2	4	52,83	7,60	0,00	0,00	35,40	95,83	2060,00	3,21	2063,21
2	5	63,97	12,80	0,00	2,45	32,57	111,78	2678,67	2,69	2681,36
2	6	108,53	7,47	0,00	2,35	43,63	161,98	3857,33	3,54	3860,87

Tabela 37: distribuição do metal Cu nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Cu		Mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Cu-AH	Cu-AF	Cu-HU	Cu MO
1	1	2,10	0,00	4,97	1,93	2,67	11,67	15,60	52,67	2,37	70,64
1	2	3,23	0,70	4,93	2,63	3,40	14,90	16,00	68,53	1,14	85,68
1	3	1,85	0,00	5,30	2,17	3,27	12,58	17,20	82,00	1,63	100,83
1	4	3,13	1,10	6,97	3,00	3,20	17,40	16,13	96,40	1,25	113,78
1	5	2,83	3,20	8,67	4,43	4,17	23,30	17,07	140,00	1,75	158,82
1	6	6,00	0,80	10,07	5,00	3,57	25,43	17,60	186,27	1,66	205,53
2	1	1,43	0,85	5,20	3,95	3,07	14,50	17,20	70,53	1,30	89,03
2	2	0,75	0,00	4,33	1,27	3,53	9,88	17,07	64,53	1,23	82,83
2	3	3,47	0,70	9,63	1,93	3,83	19,57	16,80	187,20	1,43	205,43
2	4	7,80	0,95	16,33	1,97	4,40	31,45	18,00	392,27	1,01	411,27
2	5	13,20	1,30	16,07	4,50	3,73	38,80	17,60	550,67	1,05	569,31
2	6	22,87	1,27	35,30	3,37	4,47	67,27	17,07	1000,00	1,25	1018,31

Tabela 38: distribuição do metal Cr nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Cr		Mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Cr-HU
1	1	0,00	0,00	2,10	5,73	27,90	35,73	2,25
1	2	0,00	0,00	2,70	5,93	19,73	28,37	1,53
1	3	2,25	0,00	3,20	6,50	28,20	40,15	2,17
1	4	2,37	0,00	4,57	7,93	28,30	43,17	1,62
1	5	3,80	0,00	7,30	10,83	22,57	44,50	2,11
1	6	4,00	0,00	7,57	12,00	29,77	53,33	3,08
2	1	0,00	0,00	2,10	5,40	22,30	29,80	1,97
2	2	0,00	0,00	2,30	4,87	31,27	38,43	1,30
2	3	3,03	0,00	5,13	6,07	37,10	51,33	2,00
2	4	5,77	1,30	9,07	8,17	36,67	60,97	1,46
2	5	6,33	1,10	9,63	10,67	34,70	62,43	1,71
2	6	9,63	1,35	21,73	14,43	29,80	76,95	1,96

Tabela 39: distribuição do metal Ni nas frações orgânicas do solo e nas fases da extração seqüencial.

Ni		Mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Lodo	Dose	Fase 1	Fase 2	Fase 3	Fase 4	Fase 5	Total	Ni-HU
1	1	0,00	0,00	0,00	0,00	11,20	11,20	1,42
1	2	0,00	0,00	0,00	0,00	9,50	9,50	1,21
1	3	0,00	0,00	0,00	0,00	10,90	10,90	1,47
1	4	0,00	0,00	0,00	0,00	11,60	11,60	1,27
1	5	0,00	0,00	0,00	0,00	10,50	10,50	1,00
1	6	0,00	1,90	0,00	0,00	10,63	12,53	1,64
2	1	0,00	0,00	0,00	1,30	10,10	11,40	1,29
2	2	0,00	0,00	0,00	0,00	11,60	11,60	1,24
2	3	0,00	1,20	0,00	0,00	12,53	13,73	1,41
2	4	8,10	5,50	0,00	0,00	14,50	28,10	0,72
2	5	5,90	3,70	0,00	0,00	13,57	23,17	1,06
2	6	10,37	2,55	7,05	0,00	15,70	35,67	1,20

Lodo: Franca = 1; Barueri = 2

Doses:

- 1 = testemunha absoluta
- 2 = testemunha NPK
- 3 = testemunha N
- 4 = testemunha 2N
- 5 = testemunha 4N
- 6 = testemunha 8N

Abaixo, nas figuras 58 e 59, podemos notar graficamente a correlação (R^2) da fase 1 da extração seqüencial com as devidas frações orgânicas do solo, para cada metal.

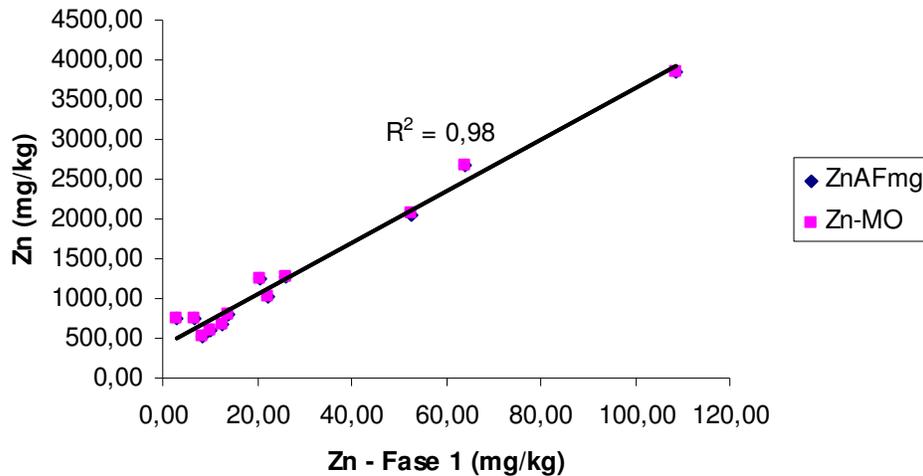


Figura 58: correlação gráfica entre o metal Zn e a fase 1 da extração seqüencial.

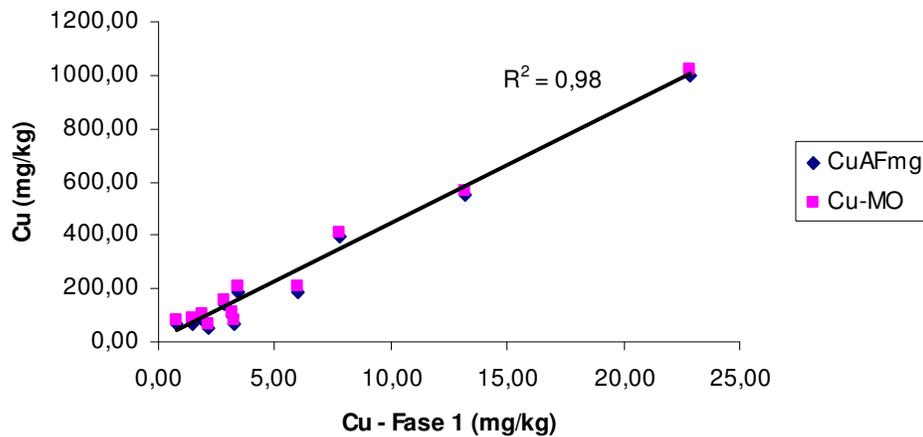


Figura 59: correlação gráfica entre o metal Cu e a fase 1 da extração seqüencial.

Apesar de reconhecer que os metais analisados nos extratos húmicos obtidos pelas técnicas de extração da matéria orgânica, sofrem uma série de problemas com artefatos químicos, a extração com o método Kononova segue uma lógica química, que o Comunicado Técnico nº16 não apresenta.

Além disso, através de análises estatísticas, o efeito do tipo de lodo e do tratamento (dose), foi bem melhor visualizado, para vários metais, quando no método Kononova, assim como foi visto quando se analisou os efeitos destes fatores sobre a matéria orgânica e suas frações (item 4.1.4).

Quando no Comunicado Técnico nº16, o efeito do tipo de lodo e do tratamento (dose) foi apenas visualizado para Zn e Cu, e mesmo assim, apenas com relação ao ácido fúlvico.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

O método Kononova de extração da matéria orgânica do solo, se mostrou mais sensível que o método do Comunicado Técnico nº16 da Embrapa, ou seja, este último não conseguiu distinguir tão bem as frações de matéria orgânica (variabilidade pequena) entre os dois tipos de lodo de esgoto (industrial e doméstico) e nem mesmo o tipo de lodo de esgoto quando este é aplicado no solo. Isto também foi observado com relação ao tratamento aplicado no solo, isto é, não houve variabilidade estatística, e conseqüentemente, significância para as diferentes doses de lodo de esgoto aplicadas no solo, no que diz respeito às frações de matéria orgânica no solo, com exceção apenas da humina e substâncias húmicas totais (que variaram devido à humina representar a maior parte das substâncias húmicas), sendo que a variabilidades nestas é muito menor que quando comparado com o Kononova.

Enfim, o método Kononova diferenciou tanto o tipo de lodo de esgoto quanto o tratamento aplicado no solo, com maior eficiência que o método Comunicado Técnico nº16, sendo que este apenas diferenciou entre os tratamentos aplicados no solo, para algumas frações da matéria orgânica (humina e substâncias húmicas totais), com menor grau de variabilidade (significância). Logo, o método Kononova é o melhor para fracionamento da matéria orgânica, sendo mais sensível e eficiente.

Quanto aos metais, analisando a eficiência do fracionamento dos metais a partir da extração seqüencial (fracionamento com base nas formas geoquímicas dos metais) e da extração da matéria orgânica pelos dois métodos em questão (Kononova e Comunicado Técnico nº16), concluiu-se que não se pôde fazer o fracionamento dos

metais através dos métodos extrativos da matéria orgânica. Isto é devido à geração de artefatos químicos causados pelos condicionantes químicos, tais como, uso de soluções alcalinas fortes que podem causar hidrólise de metais (precipitação) e até mesmo quebra de cristais (aumento da disponibilidade de metais em solução), levando a resultados discrepantes da realidade no solo. Os métodos de extração da matéria orgânica contam com inúmeras fases extrativas, utilizando várias soluções extratoras, as quais podem interferir no comportamento dos metais e causar interpretações errôneas.

Porém, entre os métodos de extração da matéria orgânica, aquele que se mostrou mais eficiente quanto a visualização do efeito dos tipos de lodo e dos tratamentos aplicados no solo sobre a distribuição dos metais em questão (Mn, Fe, Zn, Cu, Cr, Ni) nas frações húmicas do solo, foi o método Kononova. O Comunicado Técnico nº16 só permitiu a distinção entre os tipos de lodo e tratamentos aplicados no solo, para Zn e Cu, e mesmo assim, apenas é significativa para estes metais ligados à fração ácido fúlvico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ-PUEBLA, R. A. et. al. **Characterization of the porous structure of different Humic fractions**. Colloids and surfaces A: Physicochem, p. 129-135, 2005.
- ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.; JÜRGENSEN, D. **Destino Final do Lodo**.PROSAB - SANEPAR, p. 26-28, 1997.
- ASHWORTH, D. J.; ALLOWAY, B. J. **Soil mobility of sewage sludge-derived dissolved organic Matter, copper, nickel and zinc**. Environmental Pollution n.127, p. 137-144, 2004.
- AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. M. **Metais – gerenciamento da toxicidade**. Editora Atheneu, 2003. cap. 1-7.
- BETTIOL, W.; CAMARGO, O.A. **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna, SP: EMBRAPA Meio ambiente, 2000. 312p.; II.
- BENITES, V.M.; MADARI,B.; MACHADO, P.L.O.A. **Extração e fracionamento quantitativo das Substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado e de baixo custo**; Rio de Janeiro: EMBRAPA, CNPS, 2003. Comunicado técnico nº16.
- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2nd Edition. Perkin Elmer Corporation, 1997.
- BRIDE MC., MB. **Toxic metal in sewage sludge amended soil has promotion of beneficial use discounted the risks**. Advances in environmental research, Oct 2003. Disponível em: < www.sciencedirect.com>. Acesso em 16/07/04
- BURDON, J. **Are the tradicional concepts of the structures of humic substances realistic**. Soil Science, November 2001. v. 166 n. 11.
- CAMARA, S. C., **Influência da Profundidade de Amostragem na Especificação Química de Alguns Metais**. DQA/IQ/UFRJ. 2003. p. 2,3,26,27,30. Monografia da disciplina Seminário.

CANELAS, L. P. et. al. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 2001. v.36. n.12.

CLASEN, H. A. C. et. al. **Revista Brasileira de Agrociências**, 1998. v. 4, n. 1, p. 35-40.

CONAMA. **Proposta de Resolução, processo nº 02000.002533/2003-11 – Regulamentação do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto** . 82ª Reunião extraordinária do CONAMA; Maio, 2006.

CONCEIÇÃO, M.; **Natureza do húmus e caracterização de solos com elevado teor de matéria orgânica da região de Itaguaí – Santa Cruz**. Rio de Janeiro. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Agronomia, Curso de pós-graduação em ciência do solo. Dissertação de Mestrado. 1989.

DE LA ROSA, G. et. al. **Utilization of ICP/OES for determination of trace metal binding to Different humic fractions**. Journal of Hazardous Materials B97. p. 207-218, 2003.

DONISA, C. et. al.. **Distribution of some major and minor elements between fulvic and Humic acid fractions in natural soils**. Geoderma 111, p. 75-84, 2003.

EPSTEIN, E., Ph. D. **Land application of sewage sludge and biosolids**. Lewis Publishers, 2003.

EMBRAPA SOLOS; **Sistema brasileiro de classificação de solos**; Brasília: Embrapa Produção de Informação; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999; cap. 4 e 11.

EMBRAPA SOLOS. **Uso Agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro, 2002.

GIGLIOTTI, G. et al . **Trace metal uptake and distribution in corn plants grown on a 6-year urban waste compost amended soil**. Agriculture, ecosystems and environment, Jul 1996. Disponível em:< www.sciencedirect.com>. Acesso em 16/07/04

GONDAR, D.. et. al. **Characterization and acid-base properties of fulvic and humic acids isolated from two horizons of an ombrotrophic peat bog**. Geoderma 126, p. 367-374, 2004.

HANDRECK, K.. **Organic matter and soils** . Discovering soils. Argyle Press Pty Ltd; n. 7. p. 1-13; 1938.

HAYES, M. H. B. et.al. **Humic substances II**. Jonh Wiley & Sons Ltd., 1989; cap. 1, 15, 23.

HAYES, M. H. B. et. al. **Humic substances: considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences**. Soil Science. v. 166, n. 11, November 2001.

HATCHER, P. G et. al.. **Modern analytical studies of humic substances**. Soil Science; V. 166 . n.11, November 2001.

ISKANDAR, K. I.; KIRKHAM, B. M.; **Trace Elements in soil – Bioavailability, flux and tranfer**; Lewis Publishers, 2001.

JAMES, A. R.; **Humin**; Soil Science; V. 166. n. 11, November 2001.

JANOS, P.; **Separation Methods in the chemistry of humic substances**; Journal of chromatography A, 983, 1-18, 2003.

KOOPAL, L. K. et. al. **Ion binding to natural organic matter: general considerations and The NICA-Donnan model**. Colloids and surfaces A: Physicochem. p. 40-54, 2005.

LARA, A. I. ;ANDREOLI, C. V.; FERREIRA, A. C.. **Riscos Associados ao Uso do Lodo de Esgoto**. PROSAB - SANEPAR,1997. p. 29-33.

LIPPOLD, H., et. al. **Influence of trivalent electrolytes on the humic colloid-borne transport of Contaminant metals: competition and flocculation effects**. Journal of Contaminant Hydrology . p 337-352, 2005.

MacCARTHY, P.; **The principles of humic substances**; Soil Science; V 166. n. 11, November 2001.

MALCOLM, R. L. et. al. **Humic Substances in soil and crop sciences: selected readings**. American Society of Agronomy, Inc.; Soil Science Society of America, Inc., 1990. caps 1, 6, 9.

MANAHAN, S. E.. **Introduction to chemistry – fundamentals of environmental chemistry**. CRC Press, LLC, 2001.

MARQUES, M.O.; MELO, W. J.; MARQUES, T. A; **Metais Pesados e o Uso de Biossólidos na Agricultura**. In: Biossólidos na Agricultura. 1ª ed. SABESP, Escola Politécnica - USP, ESALQ - USP/Nupegel, UNESP – Jaboticabal, 2001., p. 365-401.

MILLER, J.N., MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 4ª ed ED. Prentice Hall, 2000.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A; MURAOKA, T.; CARMO, C.A.F. de S. do; MELLO, W. J. de. **Analises quimicas de tecido vegetal**. In: SILVA, F.C. da. **Manual de analises quimicas de solos, plantas e fertilizantes**. Brasilia: Embrapa Comunicação para Transferencia de Tecnologia / Rio de Janeiro: Embrapa Solos / Campinas: Embrapa Informatica Agropecuaria, 1999. p.171-223.

MOSSOP, K. F.; DAVIDSON, C.M.; **Revista Analytica Chemical ACTA**. n. 478, p. 111-118, 2003.

NASCIMENTO, A. M. R. **Fundamentos da Ciência do Solo – Gráficos, Desenhos, Tabelas**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro; Instituto de Agronomia – Departamento de Solos 1995.

NELSON, P. N., et. al. **Biogeochemistry**. 72:1-34, 2005.

ORLOV, D. S. **Humic substances of soils and general theory of humification**. Russian translation series 111; A. A. Balkema Publishers, Old Post Road, Brookfield caps 3, 7. 1995.

ORLOV, D. S.; **Humic acid of soils**; Moscow University Publishers, 1974. caps 1, 2.

PICCOLO, A. **Humic substances in terrestrial ecosystems**. Elsevier Science. caps 2. 1996.

PICCOLO, A. et. al. **European Journal of Soil Science**, n. 56, p. 343-352, 2005.

BOUMANS, P.W.J.M. **ICP Emission Spectroscopy**. Lohm Woley&Sons, New York,1987. Part 1-2.

RESENDE, M. O. O. **A importância da matéria orgânica do solo no ciclo de carbono**; Disponível em:< www.igsc.usp.br/mrezende>. Acesso em: 15/07/2006.

RESENDE, M. et. al. **Pedologia: base para distinção de ambientes**. NEPUT, Viçosa;1995. cap. 7

ROSA, A. H. et. al. **Multimethod study of degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region**; Geoderma 127, p. 1 - 10, 2005.

SANTOS, G.A. **Contribution a l'étude des interactions matière organique et phosphore dans un sol ferralitique**. Lorraine. Institut National Polytechnique de Lorraine. École Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires. Tese de Doutorado. Service Science du Sol, 1984.

SENESI, N. AND MIANO, T. M. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Elsevier Science B. V.; p.109-115, 187, 282-286, 1297-1302; 1994

SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed., Editora Bookman, 2002.

STEVERSON, F. J. **Humus chemistry – genesis, composition, reactions**. 2ª ed.; John Wiley & Sons, Inc.1994. caps. 1,16,18

TAN, H. K.; **Humic matter in soil and the environment principles and controversies**; University of Georgia, Athens, USA; Marcel, Dekker, Inc, 2003.

TIPPING, E. **Cation binding by humic substances**. 1ª ed.; Cambridge University Press, 2002. cap. 5, 7, 8 e 12

TIPPING, E.; **Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic Soil matter in and surface waters of acid and neutral pH**; Geoderma 127, p. 293-304, 2005.

TOMOYUKI, M.. et al.; *In: Biossólidos na agricultura*; SABESP, Escola Politécnica – USP, ESALQ – USP/ Nupegel , UNESP – Jaboticabal; 1º edição, São Paulo, 2001.

Tratamento de esgotos sanitários na grande São Paulo. Disponível em: < <http://www.sabesp.com.br>> Acesso em: 13/07/2006.

TSUTIYA, M. T. **Características de Biossólidos Gerados em Estações de Tratamento de Esgotos**; *In: Biossólidos na Agricultura*. SABESP, Escola Politécnica - USP, ESALQ - USP/Nupegel, UNESP - Jaboticabal. 1ª ed, São Paulo. p. 97-104, 2001.

WASSERMAN, M.A. et al., **Assessment of the mobility and bioavailability of 60Co and 137Cs in contaminated soils**. *In: REGIONAL CONGRESS ON RADIATION PROTECTION AND SAFETY*, 5, 2001, Recife. Proceedings. Recife: Sociedade Brasileira de Proteção Radiológica, CD-ROM. 2001.

<www.cnpma.embrapa.br/imagens/mapa_2.png> Acesso em 31/08/06.

<www.cnps.embrapa.br/sibcs/index.html> Acesso em 13/09/06

ZHENBIN LI & LARRY M. SHUMAN. **Environmental Pollution**, v 95, p. 219-226, 1997.

ZIMDAHI, R. L., et.al.; **Environmental Science & Technology**, v.11, n.13, p. 1202-1207, 1997.

APÊNDICE

1. Memória de cálculo do Kononova – Matéria orgânica:



$$1 \text{ mol Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mol Fe}^{2+}$$

$$1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$1 \text{ mol de Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ consome } 6 \text{ moles de Fe}^{2+}$$



$$\text{SFA (sulfato ferroso amoniacal)} = 0,2\text{M}$$

Ácido Fúlvico Livre (AFL):

$$10\text{ml} \times 0,0833\text{M Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 0,833 \text{ mmoles Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ total}$$

$$\text{Mol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$6 \times 0,833 = 5 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ que serão consumidos pelo Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ total}$$

$$C_{\text{SFA}} \times V_p = 5 \quad \text{onde } V_p = \text{volume de SFA consumido no ensaio em branco}$$

$$C_{\text{SFA}} = \frac{5}{V_p}$$

(Se a $C_{\text{SFA}} = 0,2\text{M}$, então V_p deve ser $\pm 25\text{ml}$)

- Titulação do excesso de dicromato:

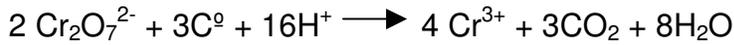
$$V_t \times \frac{5}{V_p} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ consumido na titulação} \quad \text{onde } V_t = \text{volume de SFA consumido pela amostra}$$

$$\text{Se: mol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$\frac{V_t \times 5}{6} = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que não reagiu com o carbono orgânico (C}^{\circ}\text{)}$$

$$0,833 - \frac{Vt \times 5}{6} = 0,833 - \left(0,833 \times \frac{Vt}{Vp}\right) = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que reagiu com carbono orgânico}$$

Para cada mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ há consumo de 1,5 moles de carbono orgânico:



2 moles $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consomem 3 moles de C^0

$$1,5 \times \left[0,833 - \left(0,833 \times \frac{Vt}{Vp}\right)\right] \text{ mmol C}^0$$

Cada mmol $\text{C}^0 = 12,01 \text{ mg C}^0$:

$$12 \times 1,5 \times \left[0,833 - \left(0,833 \times \frac{Vt}{Vp}\right)\right] \text{ mmol C}^0 = 15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ mg de C}^0$$

Considerando alíquota de 50ml para titulação:

$$15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ mg de C}^0 \text{ ————— } 50\text{ml}$$

$$X \text{ ————— } 150\text{ml de volume extraído}$$

$$X = 15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \times 3 \text{ mg de C}^0 = 15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \times 3 \times 10^{-3} \text{ g de C}^0$$

Considerando a massa da amostra usada para extração:

$$15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \times 3 \times 10^{-3} \text{ g de C}^0 \text{ ————— } 10\text{g solo}$$

$$X \text{ ————— } 1000 \text{ g} = 1\text{Kg solo}$$

$$X = 15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \times 3 \times 10^{-3} \times 10^2 = 4,5 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ g C}^0/\text{Kg solo}$$

1.2. Ácido Húmico (AH)/ Ácido húmico + ácido fúlvico (AH + AF):

$$10\text{ml} \times 0,0833\text{M Cr}_2\text{O}_7^{2-} = 0,833 \text{ mmoles Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ total}$$

$$\text{Mol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$6 \times 0,833 = 5 \text{ mmol Fe}^{2+} \text{ que serão consumidos pelo Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ total}$$

$$C_{\text{SFA}} \times Vp = 5$$

onde Vp = volume de SFA consumido no ensaio em

branco

$$C_{\text{SFA}} = \frac{5}{V_p}$$

(Se a $C_{\text{SFA}} = 0,2\text{M}$, então V_p deve ser $\pm 25\text{ml}$)

- Titulação do excesso de dicromato:

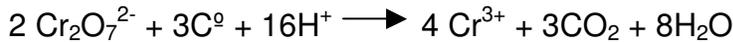
$$V_t \times \frac{5}{V_p} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ consumido na titulação} \quad \text{onde } V_t = \text{volume de SFA consumido pela amostra}$$

$$\text{Se: mol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$\frac{V_t \times 5}{6} = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que não reagiu com o carbono orgânico (C}^{\circ}\text{)}$$

$$0,833 - \frac{V_t \times 5}{6} = 0,833 - (0,833 \times \frac{V_t}{V_p}) = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que reagiu com carbono orgânico}$$

Para cada mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ há consumo de 1,5 moles de carbono orgânico:



2 moles $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consomem 3 moles de C°

$$1,5 \times [0,833 - (0,833 \times \frac{V_t}{V_p})] \text{ mmol C}^{\circ}$$

Cada mmol $\text{C}^{\circ} = 12,01 \text{ mg C}^{\circ}$:

$$12 \times 1,5 \times [0,833 - (0,833 \times \frac{V_t}{V_p})] \text{ mmol C}^{\circ} = 15 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \text{ mg de C}^{\circ}$$

Considerando alíquota de 25ml para titulação:

$$15 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \text{ mg de C}^{\circ} \text{ ————— } 25\text{ml}$$

$$X \text{ ————— } 150\text{ml de volume extraído}$$

$$X = 15 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \times 6 \text{ mg de C}^{\circ} = 15 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \times 6 \times 10^{-3} \text{ g de C}^{\circ}$$

Considerando a massa da amostra usada para extração:

$$15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \times 6 \times 10^{-3} \text{g de } C^{\circ} \frac{\text{---}}{X \text{---}} \frac{10 \text{g solo}}{1000 \text{g} = 1 \text{Kg solo}}$$

$$X = 15 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \times 6 \times 10^{-3} \times 10^2 = \mathbf{9 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ g } C^{\circ}/\text{Kg solo}}$$

1.3. Humina (HU):

$$20 \text{ml} \times 0,0833 \text{M } Cr_2O_7^{2-} = 1,667 \text{ mmoles } Cr_2O_7^{2-} \text{ total}$$

$$\text{Mol } Fe^{2+} = 6 \times \text{mol } Cr_2O_7^{2-}$$

$$6 \times 1,667 = 10 \text{ mmol } Fe^{2+} \text{ que serão consumidos pelo } Cr_2O_7^{2-} \text{ total}$$

$$C_{SFA} \times Vp = 10 \quad \text{onde } Vp = \text{volume de SFA consumido no ensaio em}$$

branco

$$C_{SFA} = \frac{10}{Vp}$$

(Se a $C_{SFA} = 0,2 \text{M}$, então Vp deve ser $\pm 50 \text{ml}$)

- Titulação do excesso de dicromato:

$$Vt \times \frac{10}{Vp} = \text{mmol } Fe^{2+} \text{ consumido na titulação} \quad \text{onde } Vt = \text{volume de SFA consumido}$$

pela amostra

$$\text{Se: mol } Fe^{2+} = 6 \times \text{mol } Cr_2O_7^{2-}$$

$$\frac{Vt \times 10}{6} = \text{mmol } Cr_2O_7^{2-} \text{ que não reagiu com o carbono orgânico (} C^{\circ} \text{)}$$

$$\frac{1,667 - Vt \times 10}{6} = 1,667 - \left(1,667 \times \frac{Vt}{Vp}\right) = \text{mmol } Cr_2O_7^{2-} \text{ que reagiu com carbono}$$

orgânico

Para cada mol $Cr_2O_7^{2-}$ há consumo de 1,5 moles de carbono orgânico:



2 moles $Cr_2O_7^{2-}$ consomem 3 moles de C°

$$1,5 \times [1,667 - (1,667 \times \frac{V_t}{V_p})] \text{ mmol } C^{\circ}$$

Cada mmol C° = 12,01 mg C° :

$$12 \times 2,5 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \text{ mmol } C^{\circ} = 30 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \text{ mg de } C^{\circ}$$

Considerando a massa da amostra usada na titulação:

$$30 \times (1 - \frac{V_t}{V_p}) \text{ mg de } C^{\circ} \text{ --- g massa}_{\text{amostra}}$$

$$X \text{ --- 1 g solo}$$

$$X = \frac{30 \times (1 - \frac{V_t}{V_p})}{\text{g m}_{\text{amostra}}} \text{ mg } C^{\circ}/\text{g solo} = \text{g } C^{\circ}/\text{Kg solo}$$

$$F_c = \frac{\text{massa solo seco}}{\text{Massa solo úmido}}$$

Usando fator de correção:

$$\frac{30 \times (1 - \frac{V_t}{V_p})}{\text{g m}_{\text{amostra}} \times F_c} \text{ mg } C^{\circ}/\text{g solo} = \text{g } C^{\circ}/\text{Kg solo}$$

1.4. Carbono Oxidável:

$$10\text{ml} \times 1,667\text{M } Cr_2O_7^{2-} = 1,667 \text{ mmoles } Cr_2O_7^{2-} \text{ total}$$

$$\text{Mol } Fe^{2+} = 6 \times \text{mol } Cr_2O_7^{2-}$$

$$6 \times 1,667 = 10 = \text{mmol } Fe^{2+} \text{ que serão consumidos pelo } Cr_2O_7^{2-} \text{ total}$$

$$C_{SFA} \times V_p = 10 \quad \text{onde } V_p = \text{volume de SFA consumido no ensaio em branco}$$

$$C_{SFA} = \frac{10}{V_p}$$

(Se a $C_{SFA} = 0,2\text{M}$, então V_p deve ser $\pm 50\text{ml}$)

- Titulação do excesso de dicromato:

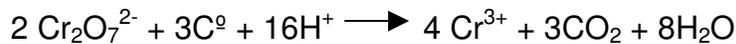
$$Vt \times \frac{10}{Vp} = \text{mmol Fe}^{2+} \text{ consumido na titulação} \quad \text{onde } Vt = \text{volume de SFA consumido pela amostra}$$

$$\text{Se: mol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

$$\frac{Vt \times 10}{6} = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que não reagiu com o carbono orgânico (C}^{\circ}\text{)}$$

$$1,667 - \frac{Vt \times 10}{6} = 1,667 - \left(1,667 \times \frac{Vt}{Vp}\right) = \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que reagiu com o carbono orgânico}$$

Para cada mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ há consumo de 1,5 moles de carbono orgânico:



2 moles $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consomem 3 moles de C°

$$1,5 \times \left[1,667 - \left(1,667 \times \frac{Vt}{Vp}\right)\right] \text{ mmol C}^{\circ}$$

Cada mmol $\text{C}^{\circ} = 12,01 \text{ mg C}^{\circ}$:

$$12 \times 1,5 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ mmol C}^{\circ} = 30 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ mg de C}^{\circ}$$

Considerando a massa da amostra usada na titulação:

$$30 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ mg de C}^{\circ} \text{ em } 0,5\text{g solo}$$

$$\times \frac{1 \text{ g solo}}{0,5 \text{ g solo}}$$

$$X = 60 \times \left(1 - \frac{Vt}{Vp}\right) \text{ mg C}^{\circ}/\text{g solo} = \text{gC}^{\circ}/\text{Kg solo}$$

2. Memória de Cálculo do Kononova – Metais:

2.1. Ácido Fúlvico Livre (AFL)

$$\begin{array}{l} \text{g metal} \quad \frac{\quad}{1000\text{ml}} \\ X \quad \frac{\quad}{150\text{ml}} \\ X = \frac{\text{g metal} \times 150}{1000} \quad \frac{\quad}{10\text{g solo}} \\ Y \quad \frac{\quad}{1000\text{g solo}} \\ Y = \frac{\text{g metal} \times 15}{\text{g metal/Kg solo}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{g metal} \times 15 \quad \frac{\quad}{\text{Bg de C}^\circ \text{ AFL}} \\ W \quad \frac{\quad}{1000 \text{ g C}^\circ \text{ AFL}} \\ W = \frac{\text{g metal} \times 15 \times 1000}{\text{Bg de C}^\circ \text{ AFL}} \text{ g metal/ Kg de C}^\circ \text{ AFL} \end{array}$$

OU

$$\begin{array}{l} \text{mg metal} \quad \frac{\quad}{1000\text{ml}} \\ X \quad \frac{\quad}{150\text{ml}} \\ X = \frac{\text{mg metal} \times 150}{1000} \quad \frac{\quad}{10\text{g solo}} \\ Y \quad \frac{\quad}{1\text{g solo}} \\ Y = \frac{\text{mg metal} \times 15}{1000} \text{ g metal/Kg solo} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \frac{\text{mg metal} \times 15}{1000} \quad \frac{\quad}{\text{Bg de C}^\circ \text{ AFL}} \\ W \quad \frac{\quad}{1000 \text{ g C}^\circ \text{ AFL}} \\ W = \frac{\text{mg metal} \times 15}{\text{Bg de C}^\circ \text{ AFL}} \text{ g metal/ Kg de C}^\circ \text{ AFL} \end{array}$$

2.2. Ácido Húmico (digerido)(AH):

$$\begin{array}{l} \text{mg metal} \quad \frac{\quad}{1000\text{ml}} \\ X \quad \frac{\quad}{30\text{ml}} \end{array}$$

$$X = \frac{\text{mg metal} \times 30}{1000} \text{ ——— } 10\text{g solo}$$

$$Y \text{ ——— } 1\text{g solo}$$

$$Y = \frac{\text{mg metal} \times 3}{1000} \text{ g metal/Kg solo}$$

$$\frac{\text{mg metal} \times 3}{1000} \text{ ——— } \text{Bg de C}^\circ \text{ AH}$$

$$W \text{ ——— } 1000 \text{ g C}^\circ \text{ AH}$$

$$W = \frac{\text{mg metal} \times 3}{\text{Bg de C}^\circ \text{ AH}} \text{ g metal/ Kg de C}^\circ \text{ AH}$$

2.3. Humina (digerida)(HU):

$$\text{g metal} \text{ ——— } 1000\text{ml}$$

$$X \text{ ——— } 30\text{ml}$$

$$X = \frac{\text{g metal} \times 30}{1000} \text{ ——— } 10\text{g solo}$$

$$Y \text{ ——— } 1000\text{g solo}$$

$$Y = \text{g metal} \times 3 \text{ g metal/Kg solo}$$

$$\text{g metal} \times 3 \text{ ——— } \text{Bg de C}^\circ \text{ HU}$$

$$W \text{ ——— } 1000 \text{ g C}^\circ \text{ HU}$$

$$W = \frac{\text{g metal} \times 3 \times 1000}{\text{Bg de C}^\circ \text{ HU}} \text{ g metal/ Kg de C}^\circ \text{ HU}$$

OU

$$\text{mg metal} \text{ ——— } 1000\text{ml}$$

$$X \text{ ——— } 30\text{ml}$$

$$X = \frac{\text{mg metal} \times 30}{1000} \text{ ——— } 10\text{g solo}$$

$$Y \text{ ——— } 1\text{g solo}$$

$$Y = \frac{\text{mg metal} \times 3}{1000} \text{ g metal/Kg solo}$$

$$\frac{\text{mg metal} \times 3}{1000} \text{ ——— } \text{Bg de C}^\circ \text{ HU}$$

$$W \text{ ——— } 1000 \text{ g C}^\circ \text{ HU}$$

$$W = \frac{\text{mg metal} \times 3}{\text{Bg de C}^\circ \text{ AFL}} \text{ g metal/ Kg de C}^\circ \text{ HU}$$

3. Memória de Cálculo do Comunicado nº16 – matéria orgânica:



$$1 \text{ mol Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1 \text{ mol Fe}^{2+}$$

$$1 \text{ mol K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

1 mol de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consome 6 moles de Fe^{2+}

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \begin{cases} 0,042\text{M} \rightarrow \text{AF, AH} \\ 0,0833\text{M} \rightarrow \text{HU} \end{cases}$$

$$\text{SFA (sulfato ferroso amoniacal)} \begin{cases} 0,0125\text{M} \rightarrow \text{AF, AH} \\ 0,25\text{M} \rightarrow \text{HU} \end{cases}$$

3.1. Ácido Fúlvico (AF)/ Ácido Húmico (AH)

$$C_{\text{SFA}} = \frac{C_{\text{DC}} \times V_{\text{DC}} \times 6}{V_{\text{pfrio}}}$$

Onde:

C_{SFA} = concentração de sulfato ferroso amoniacal

C_{DC} = concentração de dicromato

V_{pfrio} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido no ensaio em branco a frio

- Dicromato total:

$$C_{\text{SFA}} \times \frac{V_{\text{pq}}}{6} = \frac{C_{\text{DC}} \times V_{\text{DC}} \times 6}{V_{\text{pfrio}}} \times \frac{V_{\text{pq}}}{6} = \frac{C_{\text{DC}} \times V_{\text{DC}} \times V_{\text{pq}}}{V_{\text{pfrio}}} \text{ mmoles de Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ total}$$

Onde: V_{pq} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido no ensaio em branco a quente

- Dicromato que não reagiu com o carbono orgânico (C^o):

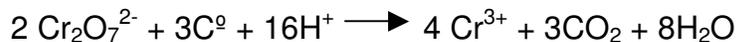
$$C_{SFA} \times \frac{V_t}{6} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times 6}{V_{pfrio}} \times \frac{V_t}{6} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_t}{V_{pfrio}} \text{ mmoles de Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que não reagiu com C}^o$$

Onde: V_t = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido pela amostra

- Dicromato que reagiu com carbono orgânico (C^o):

$$\frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_{pq}}{V_{pfrio}} - \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_t}{V_{pfrio}} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times (V_{pq} - V_t)}{V_{pfrio}} = C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \text{ mmol de Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Para cada mol Cr₂O₇²⁻ há consumo de 1,5 moles de carbono orgânico:



2 moles Cr₂O₇²⁻ consomem 3 moles de C^o

$$C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \times 1,5 \text{ mmol C}^o$$

Cada mmol C^o = 12,01 mg C^o, logo:

$$C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \times 1,5 \times 12,01 \text{ mg C}^o$$

Considerando diluição:

$$C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \times 18 \text{ mg C}^o \frac{V_{aliquota}}{X \frac{100\text{ml}}{100}} \\ X = C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \times 18 \times \frac{100}{V_{aliquota}} \text{ mg C}^o$$

Considerando massa da amostra:

$$C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \times 18 \times \frac{100}{V_{aliquota}} \text{ mg C}^o \text{ — } 0,25\text{g solo} \\ Y \text{ — } 1\text{g solo}$$

$$Y = C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \times 72,06 \times \frac{100}{V_{aliquota}} \quad \text{mg C}^o/\text{g solo} = \text{gC}^o/\text{Kg solo}$$

3.2. Humina (HU):

$$C_{SFA} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times 6}{V_{pfrio}}$$

Onde:

C_{SFA} = concentração de sulfato ferroso amoniacal

C_{DC} = concentração de dicromato

V_{pfrio} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido no ensaio em branco a frio

- Dicromato total:

$$C_{SFA} \times \frac{V_{pq}}{6} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times 6}{V_{pfrio}} \times \frac{V_{pq}}{6} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_{pq}}{V_{pfrio}} \quad \text{mmoles de Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ total}$$

Onde: V_{pq} = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido no ensaio em branco a quente

- Dicromato que não reagiu com o carbono orgânico (C^o):

$$C_{SFA} \times \frac{V_t}{6} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times 6}{V_{pfrio}} \times \frac{V_t}{6} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_t}{V_{pfrio}} \quad \text{mmoles de Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que não reagiu com } C^o$$

Onde: V_t = volume de sulfato ferroso amoniacal consumido pela amostra

- Dicromato que reagiu com carbono orgânico (C^o):

$$\frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_{pq}}{V_{pfrio}} - \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times V_t}{V_{pfrio}} = \frac{C_{DC} \times V_{DC} \times (V_{pq} - V_t)}{V_{pfrio}} = C_{SFA} \times (V_{pq} - V_t) \quad \text{mmol de Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Para cada mol $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ há consumo de 1,5 moles de carbono orgânico:



2 moles $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ consomem 3 moles de C^0

$$C_{\text{SFA}} \times (V_{\text{pq}} - V_t) \times 1,5 \text{ mmol } \text{C}^0$$

Cada mmol $\text{C}^0 = 12,01 \text{ mg } \text{C}^0$, logo:

$$C_{\text{SFA}} \times (V_{\text{pq}} - V_t) \times 1,5 \times 12,01 \text{ mg } \text{C}^0$$

Considerando massa da amostra:

$$C_{\text{SFA}} \times (V_{\text{pq}} - V_t) \times 18 \times \text{mg } \text{C}^0 \text{ — } 0,25\text{g solo}$$

$$Y \text{ — } 1\text{g solo}$$

$$Y = C_{\text{SFA}} \times (V_{\text{pq}} - V_t) \times 72,06 \text{ mg } \text{C}^0/\text{g solo} = \text{gC}^0/\text{Kg solo}$$

4. Memória de Cálculo do comunicado 16 – Metais:

4.1. Ácido Húmico (AH)/ Ácido Fúlvico (AF):

$$\begin{aligned} \text{Mg metal} & \text{ — } 1000\text{ml} \\ X & \text{ — } 100\text{ml} \\ X & = \frac{\text{mg metal}}{10} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{Mg metal}}{10} & \text{ — } 0,25\text{g solo} \\ Y & \text{ — } 1\text{g solo} \\ Y & = \frac{\text{mg metal}}{0,25 \times 10} \text{ g metal/Kg solo} \end{aligned}$$

$$\frac{\text{mg metal}}{0,25 \times 10} \text{ g metal} \quad \text{Bg de C}^\circ \text{ AF/AH}$$

$$W \quad \text{1000g}$$

$$W = \frac{\text{mg metal} \times 100}{0,25 \times \text{Bg}} \text{ g/Kg C}^\circ \text{ AF/AH}$$

4.2. Humina (digerida)(HU):

$$\text{Mg metal} \quad \text{1000ml}$$

$$X \quad \text{30ml}$$

$$X = \frac{\text{mg metal} \times 3}{100}$$

$$\frac{\text{Mg metal} \times 3}{100} \quad \text{0,25g solo}$$

$$Y \quad \text{1g solo}$$

$$Y = \frac{\text{mg metal} \times 3}{100 \times 0,25} \text{ g metal/Kg solo}$$

$$\frac{\text{mg metal} \times 3}{0,25 \times 100} \text{ g metal} \quad \text{Bg de C}^\circ \text{ AF/AH}$$

$$W \quad \text{1000g}$$

$$W = \frac{\text{mg metal} \times 3 \times 10}{0,25 \times \text{Bg}} \text{ g/Kg C}^\circ \text{ AF/AH}$$