



# UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE MANEJO (ORGÂNICO E CONVENCIONAL) NA  
MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS CULTIVADOS COM CITROS**

**Universidade Federal de Alagoas**

**Campus A. C. Simões  
Tabuleiro do Martins  
57072-970 - Maceió-AL**

2017

**AMANDA PAULINA BEZERRA DA SILVA**

**INFLUÊNCIA DO TIPO DE MANEJO (ORGÂNICO E  
CONVENCIONAL) NA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS  
CULTIVADOS COM CITROS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química e  
Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal  
de Alagoas, como requisito para obtenção do  
grau de Mestre em Ciências

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Wander Gustavo Botero

Maceió  
2017

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**

Bibliotecária Responsável: Janaina Xisto de Barros Lima

S586i Silva, Amanda Paulina Bezerra da.  
Influência do tipo de manejo (orgânico e convencional) na matéria orgânica de solos cultivados com citros / Amanda Paulina Bezerra da Silva. – 2018.  
75 f.: il.

Orientador: Wander Gustavo Botero.  
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.

Bibliografia: f.66-75.

1. Matéria orgânica do solo. 2. Citricultura. 3. Solos - Manejo. I. Título.

CDU: 54:631.416



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS**  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone/Fax: (82) 3214-1144  
email: ppgqb.ufal@gmail.com

### FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **Amanda Paulina Bezerra da Silva**, intitulada: “INFLUÊNCIA DO TIPO DE MANEJO (ORGÂNICO E CONVENCIONAL) NA MATÉRIA ORGÂNICA DE SOLOS CULTIVADOS COM CITRUS”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 16 de março de 2017, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

#### COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Wander Gustavo Botero  
(Orientador)

Prof.ª Dra. Luciana Camargo de Oliveira  
(UFSCAR-Via Skype)

Prof.ª Dra. Andrea Pires Fernandes  
(PPGQB/IQB/UFAL)

Dedico esta dissertação a minha querida avó Maria Paulina (*in memoriam*), exemplo de coragem e de fé. Aquela que me ensinou a jamais desistir de lutar, aconteça o que acontecer.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem Ele nada disso seria possível. Obrigada Senhor por ser meu refúgio na hora da angústia. “*Confio em Deus e o louvo pelo que Ele tem me prometido; confio Nele e não terei medo de nada*”. Salmos 56: 4

Ao meu super pai Jailson Francisco por ter me dado à oportunidade de realizar mais um sonho, por sempre me incentivar e por não medir esforços para que eu conseguisse realizar todos os meus objetivos durante essa jornada.

À minha mamady Nadja Bezerra por todo apoio, amizade e principalmente por ter me dado colo nos momentos mais difíceis. Te amo gatona!

Aos meus irmãos Fernando, Henrique, Júnior e Benjamin pela amizade e apoio tanto nos momentos tristes quanto nos momentos de alegria, a minha cunhada Janaína por estar sempre presente e a toda minha família por acreditar em mim.

À minha avó Maria Paulina (*in memoriam*) pelas orações e por me fazer sonhar tão alto e minha avó Carmem por tantos momentos de risos e descontração.

Ao meu orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Wander Gustavo Botero, minha gratidão pela confiança, amizade e oportunidade de trabalhar na pesquisa, desde a iniciação. Obrigada pela paciência, orientação e aprendizado que será fundamental na minha carreira profissional.

Ao pessoal do Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste (LCAA), Jardielson, Erismarck, Arthur, Luciara e Aline por todos os momentos de aprendizagem e contribuição para realizar este trabalho. E aos meus amigos Shenias Oliveira e Oseas Santos, por sempre esclarecer minhas dúvidas (que não eram poucas).

Ao LINQA e ao Instituto de Química da UNESP – Campus Araraquara pela contribuição na pesquisa.

À Universidade Federal de Alagoas e ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, pela oportunidade de aperfeiçoamento concedida e pela estrutura oferecida.

A meu noivo Antônio Rodrigues por ter acreditado em mim desde a seleção de mestrado, obrigada amor lindo pelo carinho, amizade, amor e paciência todo esse tempo e por sua capacidade de me trazer paz na correria e nos momentos em que pensei em desistir.

Às minhas amigas Tamyris, Rosany, e Nice pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Por cada mensagem no WhatsApp dizendo que eu não podia desanimar e que acreditavam em mim. Obrigada pela amizade.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, os meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

A matéria orgânica tem um importante papel como componente dos agrossistemas para promover sustentabilidade agrícola. A mudança no sistema de cultivo do manejo convencional para o orgânico tem desencadeado uma série de mudanças nas propriedades químicas e físicas do solo, especialmente quanto à disponibilidade de nutrientes e estruturação para o cultivo. O fósforo é um dos macronutrientes essenciais menos absorvido pelas plantas e o mais utilizado no Brasil para adubação. Diante disso, este trabalho teve por objetivo avaliar as características dos solos e da matéria orgânica (substâncias húmicas) extraídas desses solos, frente o manejo orgânico e convencional assim como avaliar a dessorção do fósforo nesses solos. As amostras de solos foram coletadas na Fazenda São Pedro – Sorocaba/SP e encaminhadas ao laboratório. Os parâmetros matéria orgânica, pH e metais totais (Ca, Mn, Mg, K, P e Al), foram avaliados nas amostras de solo, além da extração e caracterização das substâncias húmicas por técnicas de espectroscopia na região do UV-vis e fluorescência molecular. Quanto ao estudo de dessorção do fósforo, foram selecionadas duas amostras, uma com maior (A) e outra com menor (B) teor de matéria orgânica. Em relação ao parâmetro pH, no manejo convencional observou-se pH em torno de 5,7 o que indicou a ocorrência de acidificação do solo quando comparado com o manejo orgânico que apresentou pH de 6,2. Quanto ao teor de matéria orgânica, as amostras com manejo orgânico apresentaram teores superiores (11,88 - 26,20%) frente ao manejo convencional (10,03 - 19,46%). Em relação aos metais totais Ca, K, e Mg encontraram-se de acordo ao estabelecido pelo padrão de fertilidade do solo. Quanto as caracterizações das substâncias húmicas, os resultados mostraram que para a razão  $E_4/E_6$  (razão entre as absorvâncias 465 e 665 nm) o tempo avaliado neste trabalho não influenciou na razão das amostras analisadas. Já para os resultados de fluorescência, observou-se que, de maneira geral, os menores índices ocorreram para solos de manejo orgânico, e os maiores para os solos sob manejo convencional, mostrando dessa forma que as amostras submetidas ao manejo convencional apresentaram maiores índices de humificação. Para os estudos de dessorção pode-se observar, de maneira geral, que a maior dessorção ocorreu nas amostras submetidas ao manejo convencional, provavelmente devido as adições de fertilizantes. Diante disso, apesar das amostras submetidas ao manejo orgânico apresentar apelo ambiental, através do presente trabalho pode-se notar que houve poucas diferenças entre os manejos, resultados estes que podem estar associados ao tempo relativamente curto de análise de 4 anos.

**Palavras-chave:** citricultura; matéria orgânica; solos; substâncias húmicas.



## ABSTRACT

Organic matter plays an important role as a component of agro-systems to promote agricultural sustainability. The change in the system of cultivation from conventional to organic management has triggered a series of changes in the chemical and physical properties of the soil, especially regarding the availability of nutrients and structuring for the crop. Phosphorus is one of the essential macronutrients less absorbed by plants and the most used in Brazil for fertilization. The objective of this work was to evaluate soil and organic matter (humic substances) extracted from these soils, in the face of organic and conventional management, as well as to evaluate the desorption of phosphorus in these soils. Soil samples were collected at Fazenda São Pedro - Sorocaba / SP and sent to the laboratory. The parameters organic matter, pH and total metals (Ca, Mn, Mg, K, P and Al) were evaluated in the soil samples, besides the extraction and characterization of the humic substances by spectroscopy techniques in the region of UV-vis and fluorescence molecular. As for the phosphorus desorption study, two samples were selected, one with higher (A) and one with lower (B) organic matter content. Regarding the pH parameter, in the conventional management a pH of around 5.7 was observed which indicated the occurrence of acidification of the soil when compared to the organic management with a pH of 6.2. Regarding the organic matter content, samples with organic management had higher levels (11.88 - 26.20%) than conventional management (10.03 - 19.46%). Regarding the total metals Ca, K, and Mg were found according to the soil fertility standard. Regarding the characterization of the humic substances, the results showed that for the ratio  $E_4 / E_6$  (ratio between absorbances 465 and 665 nm) the time evaluated in this work did not influence the ratio of the samples analyzed. As for fluorescence results, it was observed that, in general, the lowest indices occurred for soils of organic management, and the highest for soils under conventional management, thus showing that the samples submitted to conventional management had higher indices of humification. For the desorption studies it can be observed, in general, that the higher desorption occurred in the samples submitted to conventional management, probably due to the additions of fertilizers. Thus, although the samples submitted to organic management present environmental appeal, the present work shows that there were few differences between the management, which results can be associated to the relatively short time of analysis of 4 years.

**Keywords:** citrus; organic matter; soil; humic substances.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do perfil do solo .....	17
Figura 2 – Modelo tridimensional de ácidos húmicos proposto por Sein et al., (1999), os espaços vazios presentes, provavelmente, na estrutura das substâncias húmicas. ....	22
Figura 3 – Modelo de estrutura supramolecular para ácido húmico. As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as azuis os polipeptídeos, as pretas os polissacarídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina. ....	23
Figura 4 – Espectro de fluorescência sincronizada de amostra de AH extraído de solo tratado com lodo de esgoto, segundo metodologia de Kalbitz et al., (1999). ....	26
Figura 5 – Participação por país na produção mundial de laranja (in natura) – Safra 2015/2016. ....	28
Figura 6 – Representação de um solo com manejo convencional x orgânico..	31
Figura 7 - Mapa da localização do município de Sorocaba – SP, área experimental. ....	34
Figura 8 – Unidades experimentais de estudo (PA - Parcela A e PB - Parcela B). ....	35
Figura 9 - Adubadeira em área de plantio convencional (TCV). ....	36
Figura 10 – Adubadeira em área de plantio orgânico (TOG). ....	37
Figura 11 – Resultado da análise para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk. ....	47
Figura 12 – Resultados da análise para o teste de Wilcoxon. ....	47
Figura 13 – Razão E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> entre as amostras submetidas ao manejo convencional (figura 13a) e manejo orgânico (Figura 13b). ....	52

Figura 14 – Espectros de emissão com $\lambda_{exc.} = 240$ nm das substâncias húmicas extraídas de solos a) manejo convencional b) manejo orgânico seguindo a metodologia de Zsolnay et al., (1999). .....	54
Figura 15 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc.} = 465$ nm das substâncias húmicas extraídas de solos a) manejo convencional b) manejo orgânico seguindo a metodologia de Milori et al., (2002). .....	56
Figura 16 - Espectros de fluorescência sincronizada $\Delta\lambda = 55$ nm das substâncias húmicas extraídas de solos a) manejo convencional b) manejo orgânico (Kalbitz et al., 1999). .....	57
Figura 17 – Isotherma de adsorção para o solo submetido ao manejo convencional. ....	58
Figura 18 - Dessorção de fósforo em solos com maior (A) e menor (B) teor de MO, pH = 6 – (C) manejo convencional (O) manejo orgânico. ....	60
Figura 19 - Dessorção de fósforo em solos com maior (A) e menor (B) teor de MO, pH = 7. – (C) manejo convencional (O) manejo orgânico. ....	61
Figura 20 – Determinação de fósforo total ( $P_{total}$ ), fósforo ligado a matéria orgânica ( $P_{MO}$ ) e fósforo inorgânico ( $P_{inorg.}$ ) nas amostras submetidas ao manejo orgânico e convencional. ....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos do fertilizante animal (esterco de galinha - EG) e turfa argilosa aplicados ao experimento. ....	43
Tabela 2 – Parâmetros das amostras de solo coletadas em áreas de cultivo orgânico e convencional no município de Sorocaba – SP. ....	45
Tabela 3 – Padrões de fertilidade para a interpretação de resultados de análises de solos de citros. ....	50
Tabela 4 – Resultado das análises de UV-Vis ( $E_4/E_6$ ) e fluorescência ( $A_4/A_1$ – Zsolnay; $A_{465}$ – Milori; $I_{377}/I_{331}$ – Kalbitz). ....	55
Tabela 5 - Equações da isoterma de Langmuir, Capacidade Máxima de Adsorção de P, Energia de Adsorção e Fator Capacidade de P máximo para o solo estudado.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A <sub>4</sub> /A <sub>1</sub>	Área sobre o maior quarto de emissão (A <sub>4</sub> ) / Área sobre o menor quarto de emissão (A <sub>1</sub> )
A <sub>465</sub>	Área sob a curva de emissão com excitação em 465 nm.
AH	Ácido Húmico
C/N	Relação Carbono/Nitrogênio
CitrusBr	Associação Nacional dos Exportadores de Sucos Cítricos
CV	Convencional
E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub>	Razão entre as absorvâncias em 465 nm e 665 nm
EG	Esterco de galinha
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FAS	<i>Foreign Agricultural Service</i>
H + Al	Acidez potencial
I <sub>337</sub> /I <sub>331</sub>	Razão entre as intensidades de fluorescência em 337 e 331 nm.
IAC	Instituto Agrônomo de Campinas
IHSS	<i>International Humic Substance Society</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
LCAA	Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste
MO	Matéria Orgânica
MOS	Matéria Orgânica do Solo
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
PA	Parcela A
PB	Parcela B
pH	Potencial hidrogeniônico
SH	Substâncias Húmicas
TCV	Tratamento Convencional
TOG	Tratamento Orgânico
USDA	<i>United States Department of Agriculture</i>
UV-vis	Ultravioleta – visível
V %	Saturação por bases

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO .....	17
2.1 Solo.....	17
2.2 Matéria Orgânica do Solo .....	18
2.3 Substâncias Húmicas.....	20
2.3.1 Caracterização das Substâncias Húmicas.....	23
2.3.1.1 Espectrometria de absorção da radiação UV-vis.....	24
2.3.1.2 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	25
2.4 Citricultura .....	27
2.4.1 Citricultura no Brasil.....	28
2.5 Tipos de manejo na agricultura .....	29
2.6 Dinâmica do fósforo com o manejo do solo .....	32
3 OBJETIVOS.....	33
3.1 Geral: .....	33
3.2 Específicos:.....	33
4 METODOLOGIA .....	34
4.1 Área de estudo.....	34
4.2 Tipos de manejo e adubação .....	35
4.2.1 Citros – Manejo convencional.....	35
4.2.2 Citros - Manejo orgânico.....	36
4.3 Amostragem.....	37
4.4 Caracterização das amostras de solo .....	38
4.4.1 – Teor de Matéria Orgânica .....	38
4.4.2 – Determinação de pH .....	38
4.4.3 Extração dos solos e determinação de espécies metálicas.....	38
4.5 Extração das substâncias húmicas .....	39
4.6 Caracterização das substâncias húmicas de solo.....	39
4.6.1 Espectroscopia de absorção na região UV-vis – razão E <sub>4</sub> /E <sub>6</sub> .....	39
4.6.2 Espectroscopia de fluorescência molecular .....	39

4.7	Estudo de adsorção de espécies fosfatadas.....	40
4.8	Estudo de dessorção do fósforo.....	41
4.9	Fósforo nas diferentes frações do solo .....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
5.1	Caracterização do resíduo orgânico utilizado na adubação orgânica. ....	43
5.2.	Caracterização das amostras de solo.....	44
5.3	Caracterização das Substâncias Húmicas .....	51
5.4	Estudos de adsorção do fósforo.....	58
5.5	Estudo de dessorção do fósforo originalmente adsorvido.....	59
5.6	Fósforo nas diferentes frações do solo .....	63
6	CONCLUSÕES.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66

## 1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de citros o que mostra de forma inegável a contribuição econômica e social que essa cultura proporciona ao país (CitrusBR, 2016). Entretanto, a produtividade dos pomares é baixa, devido, entre outros fatores, a aspectos ligados ao solo. A presença da matéria orgânica no solo é fundamental, pois a mesma vai devolver ao solo os nutrientes necessários para manter o equilíbrio e a conversação. O uso da matéria orgânica como indicador de qualidade está baseado na premissa de que ela exerce uma importante ação na fertilidade dos solos e suas frações humificadas são um marcador químico estável da história do solo.

Não existe um indicador ideal que descreva com perfeição a qualidade de um solo em determinado momento. Porém, análises sobre qualidade do solo podem ser feitas usando um conjunto de variáveis, que poderão ser de natureza física, química ou biológica e que destacam respostas em relação ao manejo do solo, identifica as variáveis fundamentais que expressam o funcionamento e que são úteis para explicar como o solo está funcionando naquele determinado momento em relação aquelas propriedades levantadas (KARLEN *et al.*, 2003).

Cada vez mais tem-se utilizado o manejo orgânico em solos para diversas culturas, entretanto, há pouco conhecimento quanto as alterações da matéria orgânica dos solos quando se utiliza este tipo de manejo e quais as alterações que essa aplicação causa no solo frente o manejo convencional.

A transformação da maioria das propriedades que mudaram o sistema de cultivo do convencional para o orgânico tem sido recente. Neste sentido, não há ainda trabalhos que mostram como os sistemas de manejo, quer seja orgânico ou convencional, vêm acarretando alterações na qualidade dos solos locais.

Dessa forma, comparar o manejo convencional com o manejo orgânico utilizando resíduos de esterco de galinha a fim de trazer informações quanto a eficiência na melhoria da qualidade do solo e da matéria orgânica presente nesses solos e no rendimento da cultura é de grande valia, pois irá contribuir qual a forma de manejo adequada a fim de evitar problemas como erosão acelerada e perdas de produtividade.



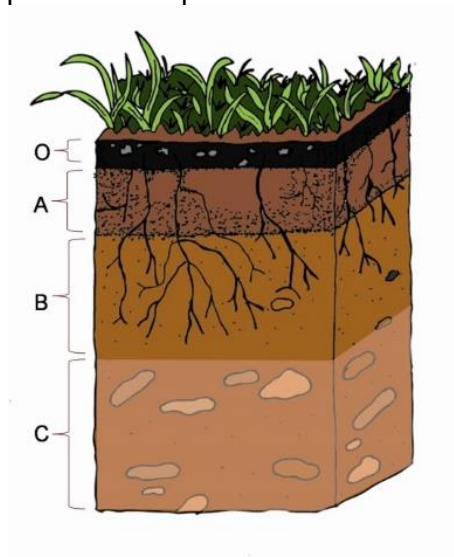
## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Solo

O solo tem um papel de fundamental importância nos ciclos da natureza, participando, direta ou indiretamente, da maioria das atividades que ocorrem no ambiente. As suas características variam com o tempo e espaço devido às incessantes transformações químicas, físicas e biológicas que determinam sua fertilidade (ANDRADE, 2001).

Os solos são constituídos de uma fração inorgânica e outra orgânica, possuindo uma sucessão vertical de camadas que se inicia na superfície do solo e termina na rocha, podendo ser constituído por um ou mais horizontes (LIMA & MELO, 2007).

Figura 1 - Representação esquemática do perfil do solo



Fonte: Adaptado por Andrade et al., 2001.

A Figura 1 mostra as camadas da superfície do solo, onde (O) horizonte orgânico; (A) horizonte mineral com acúmulo de húmus, participando da humificação da matéria e da ciclagem de nutrientes; (B) horizonte iluvial, caracterizado por maior concentração de argila, com menor teor de matéria orgânica, bastante afetado pelos processos de formação do solo e que recebe, por infiltração da água, a influência das camadas superficiais; (C) material de origem (rocha-mãe) em decomposição (ANDRADE, 2001; LEPSCH, 2013).

A espessura de cada horizonte varia dependendo do clima e da vegetação, podendo alcançar até cerca de 1 metro de espessura (LIMA & MELO, 2007).

Um importante constituinte do solo presente nos diferentes horizontes é a matéria orgânica (MO), sendo definida como uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição que resultam da degradação biológica de resíduos de plantas e animais, e da atividade sintética de microrganismos, podendo ser classificadas em substâncias húmicas e não húmicas (STEVENSON, 1994; ALMEIDA, 2007; HUR et al., 2013).

Solos constituem o maior reservatório de carbono terrestre (CIAIS *et al.*, 2013). As estratégias para realizar acumulação e armazenamento de longo prazo de matéria orgânica do solo (MOS) tornaram-se cada vez mais importante no contexto da atenuação das alterações climáticas. Conservação e acumulação de MOS também está ligada à fertilidade do solo e a segurança alimentar, uma vez que MOS controla e melhora as principais funções do solo (LAL, 2004).

Além de ser o principal substrato para a agricultura, o solo também é suporte para estradas e para construções civis, sendo muitas vezes utilizado indevidamente como depósito de resíduos. Nos solos se realiza a maior parte dos processos de reciclagem de nutrientes dos quais o planeta depende para manter-se vivo. Dentre esses processos, incluem-se: a formação e estruturação dos próprios solos, a decomposição da matéria orgânica, a reciclagem de nutrientes e a formação dos gases componentes da atmosfera terrestre (IBRAHIM, 2002; MARTINS, 2009).

## **2.2 Matéria Orgânica do Solo**

Os conceitos modernos de qualidade do solo e sustentabilidade agrícola tem sido abordado de maneira ampla, visto que incluem a necessidade de aumentar a produtividade agrícola, a preservação dos recursos naturais e a qualidade ambiental. Essa visão atribui a matéria orgânica um importante papel como componente dos agrossistemas para promover sustentabilidade agrícola (ABBRUZZINI, 2011).

No contexto agrícola a qualidade do solo geralmente é definida em termos de produtividade, especificamente no que diz respeito à capacidade de um solo de sustentar o crescimento das plantas. Assim, a partir da perspectiva da produção agrícola a qualidade do solo pode ser definida como:

" qualidade do solo é a capacidade de um solo funcionar dentro dos limites de um ecossistema natural ou manejado, para sustentar a produtividade de plantas e animais, manter ou aumentar a qualidade do ar e da água e promover a saúde das plantas, dos animais e dos homens " (VEZZANI & MIELNICZUK, 2009; TILMAN *et al.*, 2011; CANELLAS *et al.*, 2015).

A Matéria Orgânica do Solo (MOS) é considerada um dos principais indicadores da sua qualidade, pois a interação com diversos componentes exerce efeito direto na retenção de água, formação de agregados, densidade do solo, pH, capacidade tampão, capacidade de troca catiônica, aeração entre outros (SANTOS, 2007; NOVARA *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2013). A MOS apresenta-se como um sistema complexo de substâncias, cuja dinâmica é governada pela adição de resíduos orgânicos de diversas naturezas e por uma transformação contínua sob ação de fatores biológicos, químicos e físicos (ABBRUZZINI, 2011).

MOS é um termo um tanto quanto simples para expressar a complexa mistura de carbono orgânico, substâncias húmicas, substâncias orgânicas diversas e suas associações com os minerais e organismos do solo. Para a formação do solo nos ecossistemas terrestres, tem-se a decomposição biológica de resíduos orgânicos tais como: plantas, animais e microorganismos (SANTOS, 2014). O "húmus" é a fração resistente da MOS (40 a 60%), pode persistir por várias décadas ou séculos, ele também retém nutrientes nas camadas superficiais – camada de 5 a 10 cm de profundidade - onde as raízes podem alcançá-los com certa facilidade. Diversos microrganismos e animais do solo trabalham para fornecer a reciclagem de nutrientes e transformação da MO (MACHADO, 2001).

Craswell & Lefroy (2001), afirmam que a MO possui diferentes funções, e a importância de cada uma varia com o tipo de solo, clima e uso da terra. Em geral, a função mais importante da MO é a reserva de nitrogênio e outros

nutrientes necessários para o crescimento das plantas, e por consequência, o da população humana.

A MOS é constituída basicamente de substâncias húmicas e substâncias não húmicas (SANTOS, 2014). As substâncias não húmicas (carboidratos, aminoácidos, proteínas, ácidos orgânicos de baixa massa molar, entre outras) pertencem a grupos bem conhecidos, possuindo características físicas e químicas definidas. Geralmente, correspondem aos compostos mais facilmente degradados por microorganismos, tendo normalmente tempo mais curto de vida no ambiente. As substâncias húmicas, por sua vez, são estruturas supramoleculares, com massa molar e estruturas variáveis (NARIMOTO, 2006).

### 2.3 Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas (SH) são os principais componentes da MOS. Nos solos, a MO pode apresentar-se em quantidades muito variadas, desde 0,5% (solos desérticos) a 95% (turfeiras) (LENZI, 2002). As SH podem compor mais de 80% da matéria orgânica de um solo e, por essa razão essas substâncias podem ter um profundo papel nos aspectos físicos e químicos do solo (SANTOS, 2006; CANELLAS et al., 2015).

As SH são substâncias amorfas, escuras e contêm uma grande variedade de grupos funcionais, tais como, carboxílicos, fenólicos, enólicos, hidroxílicos, quinonas e aminas presente como nitrilas e estruturas heterocíclicas (MARTINETTO *et al.*, 2004). Possuem massa molar aparente que varia de centenas a milhares de unidade de massa atômica e são substâncias resistentes à degradação química e biológica (SCHNITZER, 1997; PICCOLO, 2012).

Estas substâncias são formadas a partir do processo denominado “humificação”, o qual se destaca por possibilitar a alteração de estruturas químicas da MOS por meio da degradação de resíduos orgânicos via lixiviação, trituração e catabolismo (ZECH, et al., 1997; SANTOS, 2014).

Segundo a *International Humic Substance Society* (IHSS) e a literatura internacional (STEVENSON, 1994; HUANG et al., 2012), as SH são operacionalmente fracionadas com base na sua solubilidade em meio aquoso e se dividem em: ácidos húmicos, AH (fração solúvel em extrato alcalino, que precipita após acidificação), ácidos fúlvicos, AF (fração solúvel em qualquer faixa

de pH) e humina (fração insolúvel em qualquer intervalo de pH). Destas três frações, os ácidos húmicos são mais suscetíveis às mudanças estruturais decorrentes de práticas de manejo do solo e dos processos de degradação da MOS (HAYES, 2006; TALZBER et al., 2008).

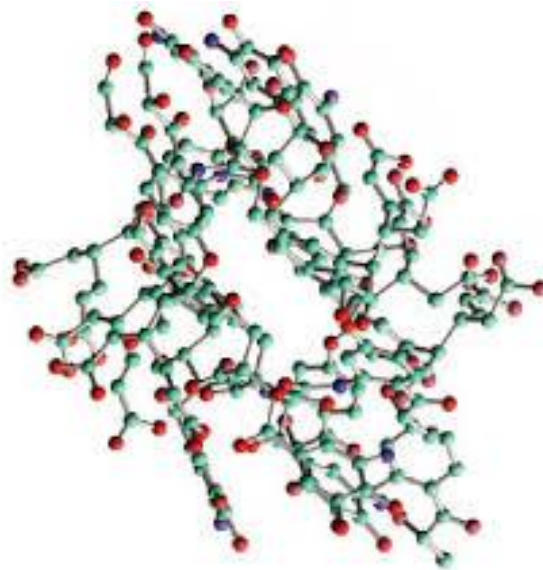
Devido à complexidade e heterogeneidade das substâncias húmicas ainda não há um consenso quanto a composição química, estrutura, forma e tamanho molecular dessas substâncias, o que dificulta o melhor entendimento da sua dinâmica no ambiente (FIALHO, 2007; SANTOS, 2014).

Há uma variedade de definições acerca da natureza complexa das SH que se deve principalmente ao fato dessas substâncias não constituírem uma classe definida de compostos, mas um grupo dinâmico de compostos heterogêneos que mudam constantemente com o tempo e conjuntura ambiental (NARIMOTO, 2006).

Existem algumas propostas de modelos que tentam explicar a estrutura das substâncias húmicas (SCHNITZER, 1997; SPOSITO, 2005; ALVAREZ-PUEBLA et al., 2006). Até alguns anos, as substâncias húmicas eram consideradas como polímeros macromoleculares. As afirmações e citações feitas anteriormente foram baseadas na proposta que substâncias húmicas seriam macromoléculas orgânicas, com características similares às macromoléculas biológicas como proteínas, polissacarídeos e lignina.

Sein *et al.*, (1999) propuseram a existência de espaços vazios (Figura 2) de diferentes tamanhos, onde poderiam ser alojados outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteináceos, lipídeos, agrotóxicos e outros poluentes.

Figura 2 – Modelo tridimensional de ácidos húmicos proposto por Sein et al., (1999), os espaços vazios presentes, provavelmente, na estrutura das substâncias húmicas.

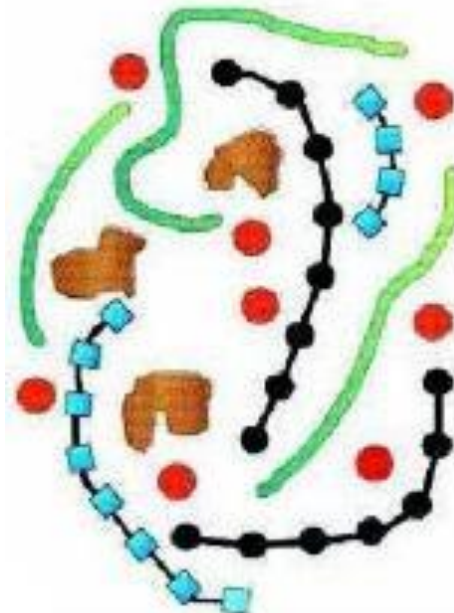


Fonte: Sein et al., 1999

O conceito de supramolecularidade foi proposto para os ácidos húmicos (AH). Esse modelo foi embasado por Piccolo (2001), dando origem à teoria supramolecular, na qual as SH são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de várias origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o elevado tamanho molecular aparente das SH.

O modelo supramolecular foi reforçado por Simpson *et al.*, (2002), que demonstraram que as AH extraída dos solos são formadas por uma mistura de agregados de baixa massa molar (próximo de 2000 Da), e propuseram um modelo estrutural (Figura 3) para ilustrar como as principais estruturas identificadas nas SH poderiam formar estes agregados na presença de cátions metálicos de ocorrência natural nos ecossistemas terrestres.

Figura 3 – Modelo de estrutura supramolecular para ácido húmico. As unidades vermelhas representam os cátions metálicos, as azuis os polipeptídeos, as pretas os polissacarídeos, as verdes as cadeias alifáticas e as marrons os fragmentos aromáticos provenientes da lignina.



Fonte: Simpson et al., 2002.

Conhecer as características estruturais das substâncias húmicas é fundamental para a melhor compreensão da atividade e dinâmica dessas moléculas no ambiente, bem como sua interação com micro e macro nutrientes.

### 2.3.1 Caracterização das Substâncias Húmicas

Os métodos espectroscópicos têm sido bastante utilizados no estudo da matéria orgânica, principalmente das SH, assim como na caracterização dos diferentes compostos húmicos, na avaliação das alterações desses compostos e, no entendimento dos processos relacionados a dinâmica da matéria orgânica após a aplicação de resíduos (NARIMOTO, 2006), como por exemplo, cama de galinha.

Segundo Mangrich (2001) o conhecimento das estruturas das SH é essencial para entender a sustentabilidade dos diferentes sistemas agrícolas, a lixiviação de espécies químicas e o ciclo global de carbono, causando danos ao meio ambiente como o empobrecimento do solo e a poluição das águas. As

técnicas espectroscópicas têm sido bastante utilizadas para a caracterização da MOS.

#### *2.3.1.1 Espectrometria de absorção da radiação UV-vis*

A análise de UV construiu o caminho para as outras técnicas espectroscópicas (PRIMO et al., 2011). A espectroscopia de UV-vis apresenta a vantagem da simplicidade do manuseio, do baixo custo dos equipamentos que estão disponíveis em quase todos os laboratórios e da rapidez de resultados. Além disso, em conjunto com a espectroscopia de fluorescência, é possível, na região do UV-vis, avaliar uma série de características importantes das substâncias húmicas, tais como, grau de humificação, capacidade de complexação, constantes de dissociação entre outras (CANELLAS, 2005).

Novos parâmetros foram incorporados com o desenvolvimento de outras técnicas espectroscópicas, porém há uma persistência do uso da relação  $E_4/E_6$  e consolidação do uso da fluorescência como uma técnica sensível para avaliar tanto o grau de humificação como a capacidade das substâncias húmicas em formar complexos (SANTOS, 2014).

O principal parâmetro utilizado na análise por espectroscopia de UV-vis em substâncias húmicas é a razão entre a absorbância em 465 e 665 nm de soluções aquosas diluídas de ácidos húmicos e fúlvicos. Essa razão é denominada de  $E_4/E_6$  e é independente da concentração de substâncias húmicas em solução, mas varia de acordo com o pH e com a classificação do solo de onde foi isolado o material húmico (KONONOVA, 1982; BOTERO, 2010). Kononova (1966) encontrou valores para a relação  $E_4/E_6$  de ácidos húmicos isolados de Podzol, próximos de 5,0 e, entre 3 e 3,5, para Chernossolos. Assim, Kononova postulou que o valor da relação  $E_4/E_6$  estaria relacionado ao grau de condensação dos constituintes aromáticos.

Segundo a teoria da lignina para o processo de humificação, quanto maior o grau de evolução da matéria orgânica humificada, maior o número de unidades aromáticas presentes. Valores elevados para a relação  $E_4/E_6$  refletiriam de forma contrária, menor grau de condensação e presença em proporções maiores dos componentes alifáticos (WAKSMAN, 1938; STEVENSON, 1994; BOTERO, 2010).



### 2.3.1.2 Espectroscopia de fluorescência molecular

A espectroscopia de fluorescência molecular permite diferenciar, rapidamente, as diversas frações humificadas do solo. A matéria orgânica dissolvida apresenta propriedades óticas e uma parte desse material absorve radiação luminosa e a reemite parcialmente sob a forma de fluorescência. Essa propriedade é relevante nos sistemas orgânicos que apresentam conjugação (ligações  $\pi$ ) e torna essa técnica especialmente importante para a análise de humificação dos solos (MILORI et al., 2002).

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica sensível e aplicada para o estudo seletivo de “fluoróforos” (grupos cromóforos que apresentam fluorescência em comprimento de onda específico). É também uma técnica seletiva, uma vez que ambos os comprimentos de onda, de excitação e emissão, dependem do mesmo composto de interesse, fazendo com que o sinal de fluorescência coletado seja característico para cada molécula em estudo (SANTOS-JUNIOR, et al., 2006; FIALHO, 2007).

Na caracterização de SH o uso da técnica de fluorescência molecular é baseado na presença estável de várias estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e aos seus precursores, particularmente anéis aromáticos, grupos quinonas e fenóis (SENESI et al., 1991). Uma intensidade de fluorescência baixa e comprimentos de onda longos, característica típica de AH naturais com independência da origem, podem ser associados a compostos de alta massa molar que possuem sistemas com ligações insaturadas e anéis aromáticos condensados e/ou substituídos por grupos que atraem os elétrons tais como carbonila e carboxila (SENESI et al., 1991)

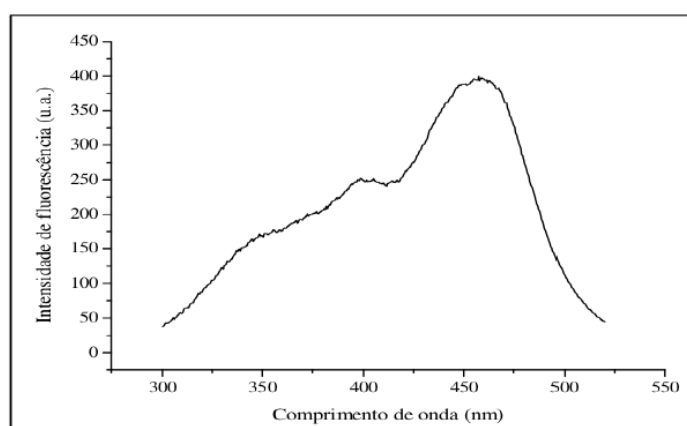
Já as altas intensidades de fluorescência e comprimentos de onda curtos podem ser associados a compostos de baixa massa molecular com baixo grau de condensação aromática e baixos níveis de cromóforos conjugados, altamente substituídos por grupos doadores de elétrons como hidroxila, metoxila e grupos amino (SENESI et al., 1991; OLK et al., 2000; PEUAVUORI et al., 2002).

Esta técnica fornece informações que podem ser utilizadas para diferenciar e classificar a MO natural de acordo com a sua origem, gênese e natureza, também para identificar estruturas moleculares e funcionalidades,

sendo sensível à presença de metais potencialmente tóxicos e contaminantes orgânicos (MILORI et al., 2002; NARIMOTO, 2006).

Algumas metodologias têm sido sugeridas na literatura no sentido de aplicar esta técnica para avaliar o grau de humificação das SH (KALBITZ et al., 1999; MILORI et al., 2002; ZSOLNAY et al., 1999). A metodologia proposta por Kalbitz et al., utiliza um espectro de fluorescência sincronizada que apresenta duas bandas ao redor de 360 a 400 nm e um ombro em torno de 470 nm (Figura 4).

Figura 4 – Espectro de fluorescência sincronizada de amostra de AH extraído de solo tratado com lodo de esgoto, segundo metodologia de Kalbitz et al., (1999).



Fonte: Narimoto, 2006.

Esses perfis mudam dependendo do grau de humificação, e isto pode ser medido por meio da razão entre os picos de fluorescência. A região do espectro com comprimentos de onda mais para o vermelho (maior comprimento de onda) é associada a núcleos aromáticos substituídos e/ou conjugados. A região mais para o azul (menor comprimento de onda) é associada a compostos mais simples. Assim, a razão entre a intensidade de fluorescência em 400 e 360 nm, ou 470 e 360 nm pode ser utilizada para medir o grau de humificação da SH dissolvidas.

A metodologia proposta por Milori et al., (2002), consiste em excitar as SH com luz azul (465 nm) e medir a emissão de fluorescência. Esta absorção é maior com estruturas cuja concentração aumenta com o grau de humificação de amostras de AH. Portanto, neste ensaio a área total sob o espectro de emissão

de fluorescência com excitação em 465 nm ( $A_{465}$ ) é proporcional ao grau de humificação.

Na metodologia proposta por Zsolnay et al., (1999), o índice de humificação é baseado na localização do espectro de fluorescência adquirido no modo de emissão com excitação da amostra no ultravioleta (240 nm). O espectro de emissão total foi dividido em quatro partes e o índice de humificação foi calculado por meio da razão entre as áreas do último quarto (570 – 641 nm) e primeiro quarto (356 - 432 nm), denominado  $A_4/A_1$ . A ideia básica deste método é que se as moléculas fluorescentes tornam-se mais condensadas, seus espectros de emissão (com excitação em 240 nm) tenderão a exibir um deslocamento em direção a maiores comprimentos de onda. Então, esta relação  $A_4/A_1$  pode ser usada como índice de humificação.

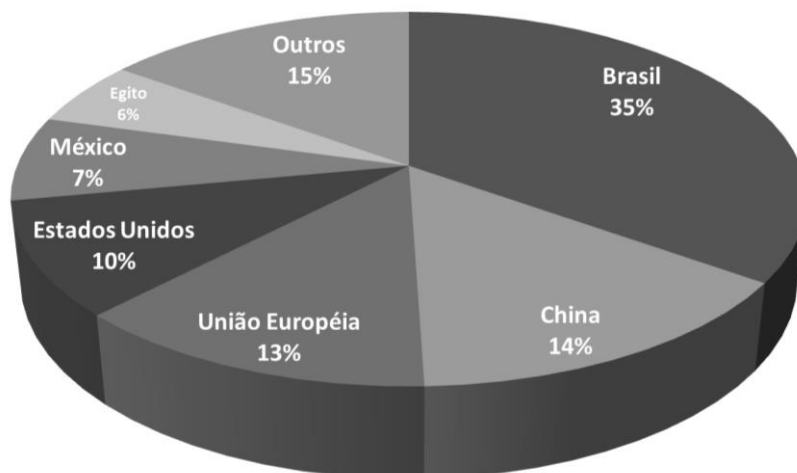
## 2.4 Citricultura

A agricultura mundial expandiu nas últimas décadas visando uma melhor produtividade em atendimento a grande demanda mundial por alimentos, além da preocupação com a erradicação da fome no planeta (THE WORLD BANK, 2014).

Uma das árvores frutíferas mais conhecidas e cultivadas em todo o mundo é a laranjeira. A trajetória da laranja pelo mundo é conhecida apenas de forma aproximada. A laranja espalhou-se pelo mundo sofrendo mutações e dando origem a novas variedades. Segundo pesquisadores, ela foi levada da Ásia para o norte da África e de lá para o sul da Europa, onde teria chegado na Idade Média. Da Europa foi trazida para as Américas na época dos descobrimentos, por volta de 1500. Durante a maior parte desse período, a citricultura ficou entregue à sua própria sorte – o cultivo de sementes modificava aleatoriamente o sabor, o aroma, a cor e o tamanho dos frutos (NEVES et al., 2011).

As laranjas são os principais frutos cítricos cultivados no mundo, e os dois maiores produtores são Brasil (35% do total mundial) e China (14%), como mostra a Figura 5, os quais destinam a maioria dessas produções para a indústria de suco de laranja. Atualmente, os pomares mais produtivos, resultantes de uma citricultura estruturada, estão nas regiões de clima tropical e subtropical.

Figura 5 – Participação por país na produção mundial de laranja (*in natura*) – Safra 2015/2016.



Fonte: United States Department of Agriculture (USDA) / Foreign Agricultural Service (FAS) – 2016

#### 2.4.1 Citricultura no Brasil

O Brasil é líder mundial na produção de citros. A importância da produção brasileira extrapola as fronteiras territoriais e ganha destaque no comércio internacional, pois a cada cinco copos de suco de laranja consumidos no mundo, três são produzidos no Brasil (NEVES, 2011), mostrando dessa forma que o país tem uma expressiva liderança no setor citrícola.

A estimativa da produção total de laranja para a safra 2015/2016 apenas no Cinturão Citrícola do estado de São Paulo e Triângulo Mineiro é de 174,13 milhões de plantas produtivas. A estimativa total de produção de laranja no país é de 278,9 milhões de caixas de laranja de 40,8 kg. Com base nessa estimativa de produção e adotando-se como mera referência o montante aproximado de 60 milhões de caixas a serem destinadas aos mercados doméstico e de exportação de fruta *in natura*, 218,9 milhões de caixas de laranja devem ser destinadas ao processamento pelas indústrias associadas e não associadas à CitrusBR (2016).

## 2.5 Tipos de manejo na agricultura

A manutenção de níveis elevados de produção requer, entre outros fatores, o manejo nutricional adequado dos pomares, estabelecido com base em informações que correlacionam o desenvolvimento da planta e a produção de frutos com o teor de nutrientes nas folhas e a disponibilidade de nutrientes no solo, mais o suprimento pela adubação (QUAGGIO *et al.*, 2005).

O agricultor tem como prática corriqueira a análise do solo para ter conhecimento dos níveis dos nutrientes que este solo apresenta e, dessa forma, proceder a correção da acidez e a adubação, principalmente dos elementos nitrogênio, fósforo e potássio. Contudo, fatores como o clima, as características físicas e químicas do solo e os tratos culturais interferem na disponibilização dos nutrientes contidos nos fertilizantes aplicados, tornando-os, muitas vezes, pouco disponíveis para as plantas. Com isso, as raízes têm dificuldade na absorção e translocação, de tais nutrientes, importantes para o crescimento e frutificação (QUAGGIO *et al.*, 2005).

Os sistemas de manejo agrícola podem interferir no solo afetando seus atributos físico-químicos e a sua fertilidade. A agricultura convencional é um modo agrícola onde prevalece a busca da maior produtividade por meio da utilização intensa de insumos externos, o que a curto prazo traz resultados econômicos visíveis como o aumento da produtividade e eficiência agrícola. No primeiro momento o aumento da produtividade contribui para a diminuição da migração rural e melhora a distribuição de renda (SOUZA, 2005), porém a longo prazo trazem danos ambientais que não são contabilizados pelos adeptos da agricultura convencional, como também são inseridos aparatos tecnológicos que substituem progressivamente a mão de obra empregada (CAPORAL e COSTABEBER, 2004).

O plantio do tipo convencional requer um preparo mecanizado do solo, um processo de preparo que frequentemente vai incluir a aração, a gradagem e a subsolagem. A taxa de decomposição da matéria orgânica possui interferência significativa por causa do revolvimento do solo, e conseqüente rompimento dos seus agregados, os quais formariam barreira de proteção física a matéria orgânica do solo (MOS). Outra característica deste tipo de manejo é a exposição

do solo a fatores erosivos, intensificando perdas de nutrientes (PROVE; DOOGAN; TRUONG, 1995).

O interesse mais sistemático e intensivo na adubação orgânica foi despertado pela crise energética mundial de 1973 aonde os fertilizantes químicos, escassos e caros, tornaram-se de difícil acesso a maioria dos pequenos produtores (FAO, 1995). Foi gerada a necessidade de explorar possibilidades de aumento da produção agrícola com menor dependência dos fertilizantes químicos. Entre estas possibilidades, incluiu-se a reciclagem de nutrientes das plantas pela devolução dos restos das lavouras assim como aporte de compostos e resíduos produzidos nas propriedades e de origem industrial ou urbana (CANELLAS, 2006).

O sistema de manejo orgânico evita o uso de fertilizantes sintéticos, pesticidas e organismos geneticamente modificados; minimiza a poluição do ar, solo e água e otimiza a saúde e a produtividade das comunidades interdependentes de plantas, animais e pessoas (ORMOND *et al.*, 2002). Práticas que otimizam nutrientes e minimizam riscos (como rotações de cultura), com a diversidade de culturas e a combinação de criações de animais e de plantas que auxiliam na fixação de nitrogênio por simbiose (leguminosas); que usam esterco animal orgânico e o controle biológico de pragas, adaptam o sistema orgânico aos dons específicos do local e as suas limitações (KOPKE, 1997; VOGT, 2000).

Outro importante trunfo para o manejo orgânico em relação ao convencional é a integração dos aspectos da paisagem como efetiva estratégia de mitigação pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC (SMITH *et al.*, 2007). Sistemas orgânicos tem boa capacidade de drenagem e retenção de água o que reduz o risco de enchentes ou secas. O carbono é sequestrado no solo e na biomassa da planta, já nos convencionais que alternam a mecanização e o controle químico de pragas, os elementos da paisagem são mais espaçados (BENTON *et al.*, 2003).

Sistemas orgânicos favorecem o *habitat* da vida selvagem trabalhando em sinergia com o sistema de cultura: predadores mantém controle das pragas e cercas-vivas protegem a cultura contra a ação dos ventos (ZEHNDER *et al.*, 2007; SMOLIKOWSKI *et al.*, 2001).

A mudança no sistema de cultivo do preparo convencional para o preparo orgânico tem desencadeado uma série de mudanças (Figura 6) nas propriedades químicas e físicas do solo, especialmente quanto à disponibilidade de nutrientes e estruturação para o cultivo.

Figura 6 – Representação de um solo com manejo convencional x orgânico



Fonte: agricultura-organica-x-agricultura.html

Nas últimas décadas aumentou bastante o interesse pelos sistemas orgânicos de cultivo, onde muitos estudos tem avaliado as alterações das propriedades químicas e biológicas do solo durante a transição do cultivo convencional para o orgânico (GOSLING & SHEPHERD, 2005; MARINARI et al., 2006), sendo comum a todos, a consideração de um certo período de tempo de cultivo, pois a percepção de mudanças significativas está na dependência do clima, da rotação das culturas, do tipo de solo, etc (LIMA et al., 2007).

Então, ante o exposto, comparar o manejo convencional com o manejo orgânico utilizando resíduos de esterco de galinha a fim de trazer informações quanto a eficiência na melhoria da qualidade do solo e da matéria orgânica presente nesses solos e no rendimento da cultura é de grande valia, pois irá contribuir qual a forma de manejo adequada a fim de evitar problemas como erosão acelerada e perdas de produtividade.

O presente trabalho é relevante no que tange a obter conhecimentos acerca das características da matéria orgânica com manejo convencional e orgânico, e informações quanto as mudanças ocorridas na matéria orgânica de solos e seus impactos no ambiente.

## 2.6 Dinâmica do fósforo com o manejo do solo

Culturas exploradas de forma inadequada podem acarretar degradação do solo, perda de fertilidade, aumento do ataque de pragas e doenças e degradação do ambiente. O fósforo (P) é um dos macronutrientes essenciais menos absorvido pelas plantas. Em contrapartida é o elemento mais utilizado no Brasil para a adubação de manutenção e correção de grandes culturas (MARTINS & ALVES, 2015).

O manejo do solo pode modificar a dinâmica do fósforo, alterando o conteúdo das diferentes formas de P. O fracionamento do P permite constatar as diferentes distribuições deste em diversas classes de solo (GUERRA et al., 1996), bem como o efeito do tempo de cultivo sob diferentes formas de manejo, numa mesma classe de solo, caracterizando suas formas presentes no solo (TOKURA et al., 2002). As análises de rotina para a avaliação da fertilidade do solo abrangem somente o P inorgânico e a matéria orgânica, havendo poucos estudos direcionados para a avaliação dos compartimentos orgânicos e do fracionamento do P, principalmente, em lavouras sob sistema orgânico de produção.

O papel desempenhado pela matéria orgânica é ambivalente, já que ela tanto pode adsorver o fósforo como também bloquear os sítios de adsorção que ocorrem nas superfícies das argilas e dos óxidos de ferro e alumínio (VALLADARES et al., 2003).



### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Geral:**

Avaliar as características dos solos e da matéria orgânica (substâncias húmicas) provenientes da cultura de citros frente a adubação orgânica e convencional e sua influência no processo de adsorção e dessorção de fósforo dos solos para o ambiente.

#### **3.2 Específicos:**

- Coletar e preparar as amostras de solos submetidas ao manejo orgânico e convencional;
- Determinar as características de fertilidade e os teores de fósforo e das espécies metálicas nos solos cultivados com citros e manejo orgânico e convencional;
- Extrair substâncias húmicas dos solos com diferentes manejos;
- Caracterizar as substâncias húmicas extraídas dos solos por espectroscopia na região UV-vis e Fluorescência;
- Avaliar a adsorção e dessorção dos solos com diferentes manejos por fósforo;

## 4 METODOLOGIA

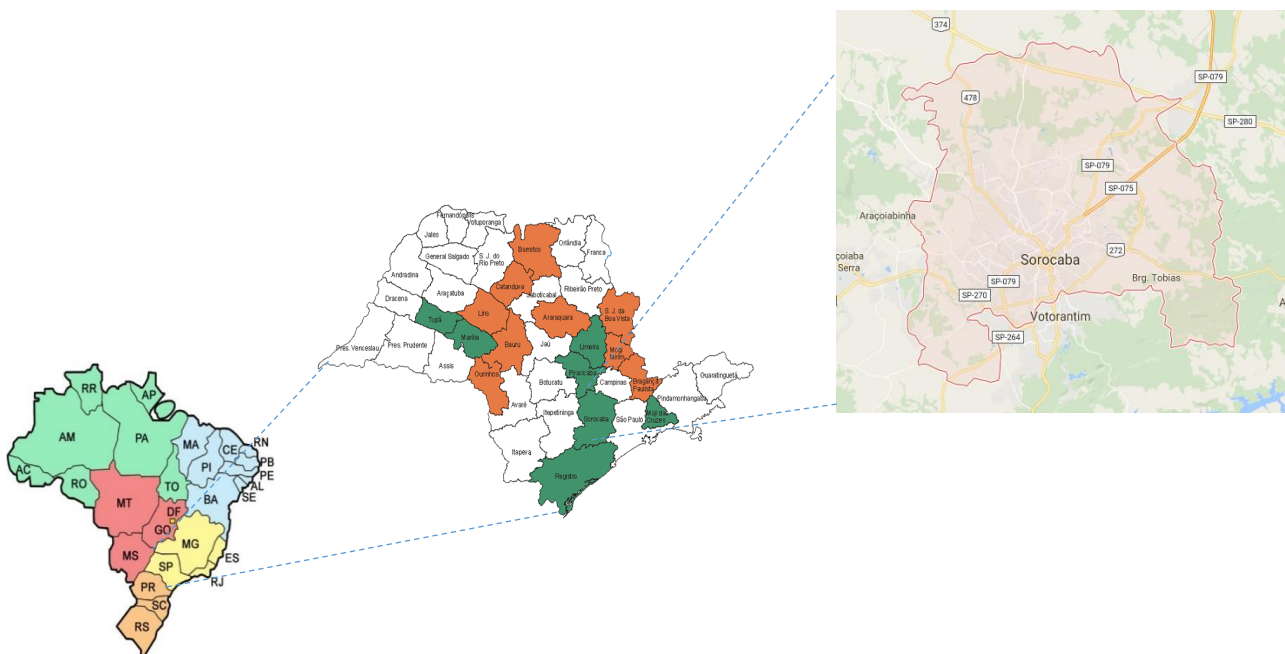
### 4.1 Área de estudo

Os solos utilizados neste trabalho são provenientes de uma área de propriedade particular de produção comercial de diversas variedades de citros, denominada Fazenda São Pedro, localizada no município de Sorocaba, região Sudeste do estado de São Paulo, Brasil ( $23^{\circ} 34'35.76''$  S;  $47^{\circ} 30'58.95''$  O) (Figura 7).

O clima regional é subtropical quente (temperado úmido com verão quente), o qual apresenta temperatura média anual mínima de  $21,4^{\circ}\text{C}$  e máxima de  $30,1^{\circ}\text{C}$  no verão e mínima de  $12,2^{\circ}\text{C}$  no inverno, bem como a precipitação anual de 1.285 mm.

A precipitação acumulada e a temperatura média no período de condução deste experimento foram de 1.189 mm e  $25,81^{\circ}\text{C}$  respectivamente. O solo predominante na área de estudo foi classificado como Latossolo Vermelho (EMBRAPA, 2006).

Figura 7 - Mapa da localização do município de Sorocaba – SP, área experimental.



A área total da fazenda é de 484,4 ha e a área plantada com citros é de 333,7 ha. O experimento compreende duas unidades experimentais cultivadas

com laranjeiras da variedade *pera-rio*; uma localizada no pomar de tratamento orgânico (TOG), talhão 102 B, parcela A (Figura 8 -A1) e a outra no pomar de tratamento convencional (TCV), talhão 117, parcela B (Figura 8 -B1). A produtividade média dos talhões em produção da área de manejo convencional (TCV) é de 572 caixas/hectare ou 23,3 ton/hectare e da área de manejo orgânico (TOG) é de 245 caixas/hectare ou 9,9 ton/hectare.

Figura 8 – Unidades experimentais de estudo (PA - Parcela A e PB - Parcela B).

8A1 - Parcela Plantio Orgânico – Talhão N°. 102



8B1 - Parcela Plantio Convencional – Talhão No. 117



Fonte: Carmo, 2012.

## 4.2 Tipos de manejo e adubação

### 4.2.1 Citros – Manejo convencional

Para o manejo convencional, a cultura de citros tem três adubações distribuídas em parcelas, geralmente nos meses de Agosto, Novembro e Fevereiro. Na safra 2011/2012 foi adicionado 2,3 kg/planta do fertilizante químico NPK, fórmula 16-16-16, em parcelas de 900g/planta (o que equivale a 146,87 kg N/ha), 700g/planta (o que equivale a 114,22 kg N/ha) e 700g/planta; nos meses de setembro e novembro de 2011 e fevereiro de 2012. Para a safra de 2012/2013, período que compreendeu a amostragem, a adubação foi de 2,1 kg/planta com fertilizante químico NPK, fórmula 15-10-15 em parcelas de 900g/planta, 600g/planta (o que equivale a 97,91 kg N/ha) e 600g/planta, após o período chuvoso. No período analisado foi possível acompanhar duas parcelas de adubação (900g/planta e 600g/planta).

O fertilizante foi lançado na área de projeção da copa (Figura 9) a medida que a adubadeira passava pela entrelinha. O equipamento utilizado para aplicação do fertilizante foi um trator com capacidade de 5.500 kg e equipado com esteira de 80 cm e direcionador, o mesmo foi usado para fazer a adubação em toda a fazenda.

Figura 9 - Adubadeira em área de plantio convencional (TCV).



Fonte: Carmo, 2012.

#### 4.2.2 Citros - Manejo orgânico

No manejo orgânico, a adubação geralmente ocorre nos meses de Agosto a Fevereiro. Na safra 2011/2012 foi colocado 8 kg/planta de fertilizante a base de esterco animal (cama de galinha) nos meses de agosto de 2011 e fevereiro de 2012, sendo colocado em ambas 2 kg/planta de turfa argilosa; 15 g/m linear de Ulexita (composto organo mineral) e 8 kg/planta de EA (esterco animal), na linha de plantio, área referente a projeção da copa. Considerando que o EA contém 5% de N (Huang et al, 2010) em área total foi colocado 3.000 kg/ha.

O fertilizante EG (esterco animal/galinha poedeira sem cama) também é lançado na área de projeção da copa (Figura 10) a medida que a adubadeira passa pela entrelinha. Em seguida repete-se o mesmo procedimento para o lançamento de turfa argilosa e ulexita.

Figura 10 – Adubadeira em área de plantio orgânico (TOG).



Fonte: Carmo, 2012.

A caracterização do resíduo orgânico utilizado foi determinada de acordo com a análise dos parâmetros físico-químicos, os quais foram: pH, umidade, C orgânico, N-total e a relação C/N do EG (esterco) e da turfa argilosa no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento de Solos e Recursos Ambientais, Laboratório de Fertilizantes e Resíduos do Instituto Agrônomo de Campinas - IAC.

### 4.3 Amostragem

As amostras de solos foram coletadas pela Prof<sup>a</sup>. Janaina Braga do Carmo, da Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba, entre Setembro à Dezembro de 2012 (dias iniciais e finais de cada mês), em áreas homogêneas (referente a declividade e tipo de solo) de plantio orgânico e convencional. Foram coletadas 120 amostras, a profundidade de coleta foi de 0-20 cm (horizonte A), onde cada amostra foi composta de três amostras simples. Após a coleta as mesmas foram secas ao ar e passadas em peneiras plásticas e armazenadas em sacos plásticos.

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste – LCAA localizado na Universidade Federal de Alagoas, *Campus* de Arapiraca, para estudos envolvendo a caracterização dos solos e da matéria orgânica presente nos mesmos.

## 4.4 Caracterização das amostras de solo

### 4.4.1 – Teor de Matéria Orgânica

O teor de matéria orgânica (MO) foi determinado por calcinação, em triplicata. Foi pesado cerca de 1g de amostra em cadinhos de porcelana e colocado em mufla a 750°C por 4 h (Santos *et al.*, 2008). Em seguida, essas amostras foram acondicionadas em dessecador e pesadas. O teor de MO foi obtido pela diferença de massa entre a amostra calcinada com a amostra *in natura*, que foi expressa em relação à quantidade de amostra inicial (ROSA *et al.*, 2000).

### 4.4.2 – Determinação de pH

A determinação do pH foi realizada transferindo cerca de 10 cm<sup>3</sup> de solo para um tubo falcon. Em seguida, foi adicionado para determinação do pH em água, 25 mL de água destilada. Logo após, foi colocado em mesa agitadora durante 15 min e esperado o tempo mínimo de 30 min para realizar a medida (IAC Campinas, 2009).

O pH foi medido sem agitação, depois de atingido o equilíbrio (30 minutos). Antes das leituras, o medidor de pH (PG 1800) foi calibrado com as soluções – tampão em pH 4,0 e 7,0. A cada 15 a 20 medidas, o medidor era calibrado novamente com uma das soluções-tampão. O mesmo procedimento foi utilizado para determinação do pH em KCl.

### 4.4.3 Extração dos solos e determinação de espécies metálicas

As amostras de solos foram digeridas por radiação microondas com o emprego do forno Multiwave®, Anton Paar GmbH (Graz, Áustria), em frascos de alta pressão de polietileno modificado (TFM) com volume de 50 mL. A digestão se deu com 100 mg de cada amostra e 6 mL de ácido nítrico concentrado, 2mL de peróxido de hidrogênio, 2 mL de ácido clorídrico e 2 mL de água deionizada, com potência de 1500w por 15 min (Standard Methods, 2005). Após digestão, as amostras foram encaminhadas para o Instituto de Química da UNESP -

Campus Araraquara para determinação das espécies metálicas por Espectrometria de Absorção Atômica por chama.

#### **4.5 Extração das substâncias húmicas**

As substâncias húmicas dos solos com diferentes tipos de manejo foram extraídas conforme procedimento adotado pela maioria dos pesquisadores associados a *International Humic Substances Society* (IHSS), utilizando NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> como extrator, na razão:extrator 1:10 (m:v) em atmosfera inerte por 4 horas sob agitação (BOTERO et al., 2010).

#### **4.6 Caracterização das substâncias húmicas de solo**

##### 4.6.1 Espectroscopia de absorção na região UV-vis – razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub>

A razão E<sub>4</sub>/E<sub>6</sub> foi determinada por dissolução de 10 mg de cada amostra em 5 mL de solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaHCO<sub>3</sub>, e posteriormente foram feitas medidas de absorvância em 465 e 665nm (GAO et al. 1999) em Espectrômetro Shimadzu UV 1650PC. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências Ambientais (LCAA) na Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Campus Arapiraca.

##### 4.6.2 Espectroscopia de fluorescência molecular

Inicialmente foi pesado cerca de 10 mg de cada amostra de SH, a mesma foi dissolvida em NaHCO<sub>3</sub> 0,05 mol L<sup>-1</sup> com concentração de 20 mg L<sup>-1</sup> e pH aproximadamente igual a 8. Após o preparo, foi realizada medida das amostras utilizando espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 PC. Essa concentração foi utilizada para minimizar o efeito de reabsorção de fluorescência e reduzir interação entre agregados (SANTOS, 2014).

Após o preparo das soluções das SH, os espectros de fluorescência foram obtidos nos modos de emissão e fluorescência sincronizada, segundo as metodologias proposta por Zsolnay et al. (1999), Milori et al. (2002) e Kalbitz et al. (1999).



Na metodologia proposta por Zsolnay et al. (1999), registrou-se o espectro de emissão com excitação em 240 nm, intervalo de varredura entre 300 e 700. A área sobre o maior quarto de emissão entre 570 e 641nm ( $A_4$ ), dividida pela área sobre o menor quarto entre 356 e 432nm ( $A_1$ ), denominado  $A_4/A_1$ , foi utilizado como índice de humificação.

Na metodologia proposta por Milori et al. (2002), mediu-se o espectro de emissão com excitação em 465 nm, intervalo de varredura entre 480 e 700 nm com filtro aberto. A determinação do índice de humificação foi baseada na área sob a curva de emissão com excitação em 465 nm ( $A_{465}$ ).

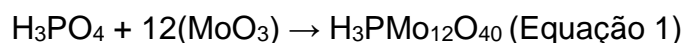
Na metodologia proposta por Kalbitz et al. (1999), foram obtidos espectros de fluorescência sincronizada entre 300 e 520 nm simultaneamente com excitação e emissão, tomando como diferenças constante de comprimento de onda 55 nm ( $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$ ). O índice de humificação ( $I_{377}/I_{331}$ ) foi determinado a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 377 e 331 nm, respectivamente.

#### 4.7 Estudo de adsorção de espécies fosfatadas

Para a determinação dos valores da capacidade máxima de adsorção de P (CMAP), constante de energia de adsorção e o fator capacidade de P máximo (FCP<sub>máx.</sub>), foi utilizada a metodologia descrita por Chaves et al., 2007. 1g de solo foi mantida em contato, mediante agitação por 24 horas, com soluções de CaCl<sub>2</sub> 0,01mol L<sup>-1</sup> (25 mL), sendo adicionados 0; 2; 4,6; 8; 10; 12 e 15 mg de P kg<sup>-1</sup> de solo. Em seguida, as amostras foram centrifugadas a 2.000 rpm durante 10 min para que fosse separado o líquido das partículas sólidas.

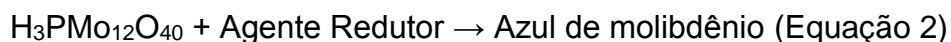
O fósforo foi determinado no sobrenadante pelo método espectrofotométrico do azul de molibdênio (GREENBERG, 1998; NETO, 2006).

Este método é baseado na reação (Equação 1), em meio ácido, de íons fosfato com íons molibdato para formação do heteropoliácido 12-molibdofosfórico (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>).





seguida da redução desse produto por agente redutor (ácido ascórbico) na presença do catalisador tartarato de antimônio e  $C_4H_4KO_7Sb.1/2H_2O$ , para formar o complexo conhecido como azul de molibdênio (Equação 2) de estequiometria não bem estabelecida.



O complexo azul de molibdênio formado possui uma cor azul intensa, e a sua absorvância no comprimento de onda de 660 ou 880 nm é proporcional à concentração de fósforo presente nas amostras.

A capacidade máxima de adsorção do fósforo (CMAP) foi determinada pelo valor inverso da declividade da reta. A constante de Energia de Adsorção foi determinada pela relação entre a declividade da reta e a interseção da mesma com o eixo das ordenadas. Já o Fator Capacidade de P máximo (FCP máx.) pelo produto entre a capacidade máxima de adsorção de P e a energia de adsorção segundo Bahia Filho *et al.* (1983) e Novais & Smyth (1999).

#### 4.8 Estudo de dessorção do fósforo

Duas amostras de solos com maior (A) e menor (B) teor de matéria orgânica, para cada tipo de manejo, foram utilizadas para o estudo de dessorção de fósforo originalmente presente nessas amostras. 10 mg de amostras de solos foram colocados em contato com 10 mL de água Milli-Q em dois pH (6,0 e 7,0) e em mesa agitadora, deixadas em contato nos tempos de 1, 2, 3, 5, 6, 8, 10, 12, 18, 24, 48 e 72 h. Após atingir os tempos de contato, as amostras foram filtradas em membranas de 0,45µm e o fósforo dessorvido foi determinado por espectrofotometria no espectro visível conforme descrito no item 3.7. (MURPHY & RILEY, 1962).

A partir de uma solução padrão de 1000 mg L<sup>-1</sup> de P, preparou-se uma solução intermediária de 50 mg L<sup>-1</sup> que posteriormente utilizou-se para o preparo da curva analítica no intervalo de 0 a 1mg L<sup>-1</sup>.

#### **4.9 Fósforo nas diferentes frações do solo**

Afim de avaliar a influência de cada fração do solo na retenção de fósforo, determinou-se o teor de fósforo livre nas amostras de solos, substâncias húmicas e cinzas (calcinação a 450 °C por 4h), conforme item 3.7 após digestão ácida, conforme item 3.4.3 para solos com manejo convencional e orgânico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do resíduo orgânico utilizado na adubação orgânica.

Para avaliação da influência do manejo nas características dos solos com cultivo de citros, é fundamental caracterizar o material orgânico utilizado no manejo orgânico. Neste trabalho foi aplicado na cultura de citros com manejo orgânico o composto constituído por uma mistura de cama de galinha, ulexita e turfa argilosa. Os parâmetros físico-químicos pH em CaCl<sub>2</sub>, umidade, carbono orgânico, nitrogênio total e razão C/N estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros físico-químicos do fertilizante animal (esterco de galinha - EG) e turfa argilosa aplicados ao experimento.

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>EG</b>	<b>Turfa argilosa</b>
pH (em CaCl <sub>2</sub> )	-	8,4	4,1
Umidade	% (m/m)	19,4	6,3
C orgânico	g kg <sup>-1</sup>	285	88,9
N – Total	g kg <sup>-1</sup>	38,4	5,6
Relação C/N	-	7,5	15,9

Fonte: IAC - Campinas.

Observa-se que os resíduos apresentaram baixos teores de umidade, 19,4 % para o esterco de galinha e 6,3% para a turfa argilosa. O valor de pH para o esterco de galinha foi de 8,4 e para turfa argilosa 4,1. Os teores de carbono orgânico e nitrogênio total apresentaram-se elevados e superiores corroborando com outros resíduos aplicados na agricultura (TEIXEIRA et al. 2002). A razão C/N é um indicativo importante quanto a decomposição dos resíduos aplicados na agricultura. Segundo Oliveira et al., 2002, quanto maior a razão C/N mais lenta é a decomposição desses resíduos, sendo preferencialmente utilizados no plantio direto. Os resultados da razão C/N corroboram com Teixeira et al., 2002 e Oliveira et al., 2002, referente a resíduos de mesma origem.

## **5.2. Caracterização das amostras de solo.**

Os solos apresentam papel fundamental na proteção do ambiente, equilíbrio de ecossistemas e produção de alimentos, influenciando diretamente na produtividade e qualidade dos produtos (QUAGIO).

A Tabela 2 mostra os resultados dos teores de matéria orgânica, pH em água, pH em KCl, ferro, cálcio, manganês, magnésio, potássio, acidez potencial (H+Al), bases trocáveis e fósforo dos solos com manejo orgânico e convencional.

Tabela 2 – Parâmetros das amostras de solo coletadas em áreas de cultivo orgânico e convencional no município de Sorocaba – SP.

Amostra		MO %	pH (H <sub>2</sub> O)	pH (KCl)	Fe mg/g	Ca mmol dm <sup>-3</sup>	Mn mg/g	Mg mmol dm <sup>-3</sup>	K mmol dm <sup>-3</sup>	H + Al mmol dm <sup>-3</sup>	V %	P mg dm <sup>-3</sup>
29/09	Conv	11,95±0,70	5,57±0,13	5,00±0,03	2,98	64,61	0,36	10,23	2,70	25	17	3,20
	Org	13,00±1,75	6,37±0,36	6,60±0,12	3,18	63,20	0,38	11,33	2,98	23	19	3,40
30/09	Conv	17,89±1,78	5,86±0,06	5,12±0,05	6,20	60,35	0,58	10,45	2,77	29	18	3,20
	Org	12,74±0,74	6,04±0,29	5,49±0,11	3,35	63,66	<0,01	11,20	2,66	37	19	3,50
01/10	Conv	11,54±0,56	6,01±0,09	5,18±0,21	17,36	59,23	0,03	10,12	3,05	37	20	3,70
	Org	12,12±0,39	6,09±0,24	5,60±0,26	15,64	60,77	0,03	12,23	2,87	38	22	4,30
11/10	Conv	14,96±1,29	5,79±0,13	5,02±0,03	15,32	60,04	0,03	9,34	2,99	36	19	3,44
	Org	13,24±1,67	6,22±0,28	6,80±0,10	12,61	62,33	0,02	11,45	3,06	38	21	4,23
12/10	Conv	14,55±0,84	5,76±0,27	5,17±0,06	17,83	59,30	0,03	10,05	3,89	37	18	3,21
	Org	15,54±0,11	5,97±0,02	6,66±0,26	14,46	61,40	0,03	11,78	3,99	38	20	4,32
26/10	Conv	14,42±2,26	5,64±0,16	5,10±0,10	15,60	60,22	0,04	10,23	2,76	38	19	3,33
	Org	15,10±2,89	5,80±0,17	6,04±0,15	11,11	63,32	0,03	11,65	2,88	37	21	3,98
29/10	Conv	19,46±0,73	5,96±0,09	5,27±0,12	10,66	60,12	0,02	10,95	2,86	39	18	3,89
	Org	26,20±1,17	5,71±0,50	6,25±0,17	12,15	61,78	0,02	12,40	3,07	40	21	4,21
31/10	Conv	10,34±0,53	6,19±0,28	5,02±0,04	<0,05	59,89	<0,01	10,34	3,09	40	18	3,21
	Org	11,88±1,10	6,52±0,12	6,80±0,26	11,28	63,33	0,03	12,8	3,77	41	20	3,89
02/11	Conv	15,26±4,06	6,01±0,17	5,95±0,15	11,58	60,23	0,02	10,23	2,76	41	18	3,67
	Org	18,57±0,91	6,43±0,48	5,64±0,21	12,89	64,44	0,03	11,66	3,06	51	21	4,97
06/11	Conv	13,06±1,13	5,88±0,25	4,91±0,10	15,39	60,20	0,03	10,06	2,56	39	19	3,20
	Org	14,78±0,17	6,13±0,05	6,63±0,15	13,35	63,89	0,02	11,43	2,67	52	23	3,78
07/11	Conv	13,84±0,53	6,45±0,35	5,74±0,15	12,82	60,00	0,03	10,32	2,76	40	19	2,93
	Org	13,89±1,36	6,52±0,16	5,69±0,2	13,56	61,00	0,04	11,67	2,77	50	22	4,02
14/11	Conv	12,27±0,23	5,92±0,35	5,43±0,15	24,52	60,77	<0,01	9,80	2,55	41	20	3,02
	Org	13,87±0,43	5,98±0,32	6,85±0,05	13,23	63,64	0,02	12,65	2,77	55	23	4,27
10/12	Conv	14,31±0,89	5,52±0,14	5,25±0,15	9,28	61,22	0,03	11,23	2,12	39	21	3,05
	Org	14,75±1,74	6,29±0,08	5,35±0,29	13,00	64,23	0,04	13,32	2,66	55	24	4,21
28/12	Conv	10,03±0,04	6,09±0,22	4,10±0,12	17,21	60,19	0,04	10,89	2,66	40	20	4,33
	Org	13,58±1,13	6,35±0,08	6,30±0,26	14,06	64,33	0,03	12,88	2,87	58	27	4,55

Conv = Convencional; Org = Orgânico. Fonte: Autora, 2016.

Para o teor de matéria orgânica observou-se variação entre 10,03 - 19,46% para amostras com manejo convencional e entre 11,88 - 26,20% para amostras com manejo orgânico. De maneira geral, as amostras com manejo orgânico apresentaram maiores valores de MO comparadas com manejo convencional. Entretanto, no período avaliado o aumento do teor de MO entre as amostras com manejo orgânico não apresentaram alteração significativa. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Gentile e colaboradores (2011), não encontraram diferenças utilizando adubação nitrogenada e cama de galinha na composição e características físico-química da MOS.

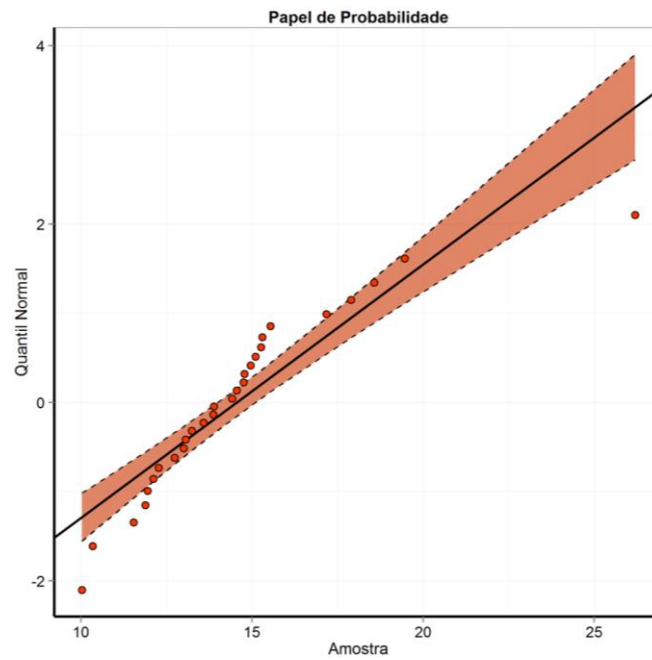
Segundo alguns autores, a estabilização da MO ocorre de forma lenta, conforme o manejo, e as diferenças são difíceis de serem detectadas em um curto intervalo de tempo. Entretanto, com o transcorrer de muitos anos, essas diferenças tornam-se grandes o suficiente para observação de variabilidade analítica (RASMUSSEN & COLLINS, 1991; SCHMIDT *et al.*, 2011; LAL *et al.*, 2012).

Grande parte do C dos restos orgânicos recém-depositados sobre o solo é muito lábil, sendo reciclado em, no máximo, dez anos. O restante pode ser transformado em ácidos fúlvicos, que são reciclados a cada 100 anos, e ácidos húmicos e humina, que exibem elevada estabilidade química, podendo demorar mil anos para serem reciclados, acumulando-se lentamente no perfil do solo e passando a fazer parte definitiva da sua fração coloidal (SIQUEIRA & FRANCO, 1988; FERNÁNDEZ-ROMERO *et al.*, 2016).

Afim de avaliar se houve diferença do teor de MO entre o manejo orgânico e o convencional utilizou-se o teste estatístico com o *software* Action, versão de teste. Foi avaliado se os dados obedeciam uma distribuição normal ou anormal. Uma vez constatado a normalidade dos dados por meio do teste de Shapiro-Wilk empregou-se o teste de Wilcoxon, onde foi comprovado que os dados são estatisticamente equivalentes.

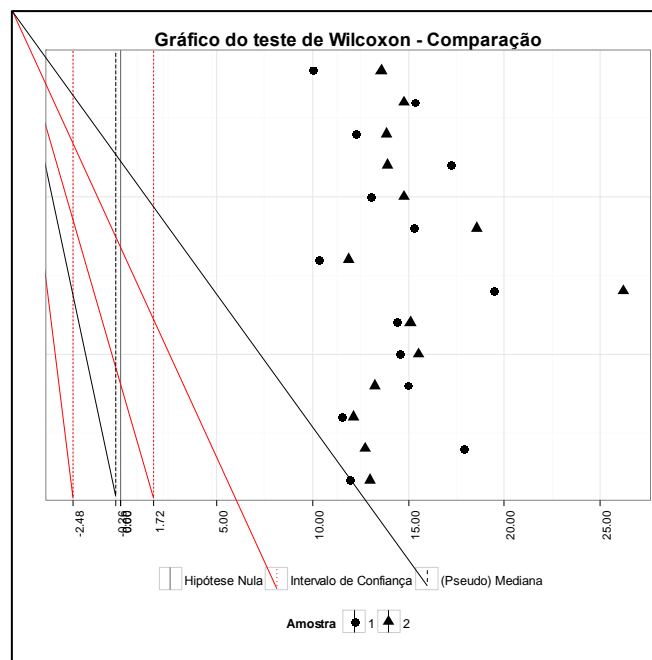
Como os P-valores são menores que 5% (0,05), para todos os testes, rejeitamos a hipótese de normalidade. Assim, com nível de confiança de 95%, temos evidências de que os dados não seguem uma distribuição normal (Figura 11).

Figura 11 – Resultado da análise para o teste de normalidade de Shapiro-Wilk.



Pelo teste de Wilcoxon foi possível inferir que para as amostras analisadas não houve diferença no teor de MO. Como o P-valor = 0,8036 > 5% (0,05), ao nível de significância de 5% existem evidências que não há diferença entre os tipos de manejo (Figura 12).

Figura 12 – Resultados da análise para o teste de Wilcoxon



O pH é um dos parâmetros mais importantes utilizados para caracterizar a acidez de solos e, conseqüentemente, a necessidade ou não de ajuste buscando o melhoramento da produtividade. O pH influencia diretamente a solubilização e a disponibilidade de nutrientes para as plantas (PAVINATO & ROSOLEM, 2008).

Os valores de pH (Tabela 2) para as amostras submetidas ao manejo orgânico foram maiores comparadas as do manejo convencional, entretanto, essas diferenças não foram elevadas. De acordo com Theodoro (2003) o aumento do pH em solos com adubação orgânica está associado ao acúmulo de matéria orgânica e, conseqüentemente, redução de perdas de ânions orgânicos no sistema e aumento do consumo de  $H^+$ , enquanto que o abaixamento do pH em solos com adubação convencional se deve ao uso de fertilizantes nitrogenados. O mesmo foi observado por Pavan et al., (2007), que avaliando a influência do pH de diferentes formas de manejo do cafeeiro também obteve valores maiores para as amostras submetidas ao manejo orgânico.

Quando se avalia o pH determinado em KCl, observa-se a mesma tendência daquele determinado em água, sendo superiores para as amostras tratadas com manejo orgânico, frente o manejo convencional. De forma geral, o pH determinado em KCl se mostrou inferior para as amostras quando comparado com o pH determinado em água. Essa diferença se refere ao efeito da solução de KCl, que, em contato com a amostra de solo, induz a troca de cátions devido a maior concentração dos íons  $K^+$ , liberando íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  para a solução (EBERLING et al, 2008).

Na forma de manejo convencional detectou-se acidez média (5,7), o que indicou a ocorrência de acidificação do solo quando comparado com o manejo orgânico (6,2). É bastante conhecido que a acidificação do solo pode afetar várias de suas propriedades, tais como a diminuição das bases permutáveis (DUBIKOVÁ et al., 2002) ou o aumento de alguns elementos, tais como Al, Fe e Mn na solução do solo (HELL E STEPHAN, 2003, BORUVKA et al., 2005, WATMOUGH et al., 2007).

Resultados similares foram encontrados em pomar de laranja sob manejo convencional, após 18 anos da sua implantação e retirada da vegetação nativa (SANCHES, 1998). O abaixamento do pH pode ser correlacionado com o uso de fertilizantes nitrogenados na forma de manejo (CV), principalmente aqueles que



contêm N na forma amoniacal ou amídica (sulfato de amônio e/ou uréia), que geram  $H^+$  ao serem nitrificados no solo. A acidificação do solo gerada pela utilização de fertilizantes minerais em cobertura foi detectada por Moraes et al. (1979); Pavan (1994); Iturri e Buschiazzo (2016).

Os macronutrientes N, P,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  e S (também chamados de nutrientes principais) são absorvidos pela planta em maior proporção que os micronutrientes B,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{2+}$ ,  $Cl^-$  e  $Mn^{2+}$  (também chamados de elementos traço). Ambos são constituintes dos minerais e da matéria orgânica do substrato onde a planta cresce e encontram-se também dissolvidos na solução do solo. Um ou vários nutrientes podem estar quase ausentes no solo ou em uma forma que as raízes não conseguem absorver. Para torná-los disponíveis, o solo deve ser bem manejado. Entretanto, quando os nutrientes estão ausentes é preciso repô-los (RAIJ et al., 2001).

De acordo com os teores de nutrientes presentes nas amostras de solos (Tabela 2), pode-se observar que alguns teores se encontram inferiores ao estabelecido por Raij et al. (2001) para o padrão de fertilidade, conforme listado na Tabela 3. Os valores verificados para o parâmetro K foram médios e altos para as amostras analisadas. Os limites das classes de interpretação de teores para o K são semelhantes aos usados para as culturas anuais. Quaggio et al (1992), observaram em um estudo que a produtividade de talhões pode ser muito restringida quando os teores de K no solo apresentarem-se inferiores a  $1,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$  e que o nível de suficiência do nutriente no solo está próximo a  $2,0 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ . Neste trabalho podemos verificar que esse parâmetro está suficiente para a cultura de citros (Tabela 3). É importante destacar que, de maneira geral, as amostras submetidas ao manejo orgânico foram as que apresentaram maiores teores de K.

Para os macronutrientes P, Ca e Mg observa-se elevados teores quando comparados com os padrões estabelecidos de fertilidade citados por Raij et al., (2001) (Tabela 3). De forma geral, observa-se para esses nutrientes, que as amostras com tratamento orgânico apresentam teores superiores que as amostras com tratamento convencional, o que está associado a transferência desses nutrientes provenientes do resíduo orgânico aplicado. Esses resultados corroboram com aqueles realizados por Teixeira et al., (2005), o qual observou

aumento nos teores de Ca e Mg após adição de lodo de estação de tratamento de água em solos degradados.

Tabela 3 – Padrões de fertilidade para a interpretação de resultados de análises de solos de citros.

Teores	P-resina (mg dm <sup>-3</sup> )	K (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	Mg (mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	Mn (mg dm <sup>-3</sup> )	Saturação por bases (%)
Muito baixo	< 6	< 0,8	-	-	< 26
Baixo	6 - 12	08 - 1,5	< 4	< 3,0	26 - 50
Médio	13 – 30	1,6 - 3,0	4 – 8	3,0 - 6,0	51 - 70
Alto	> 30	> 3,0	> 8	> 6,0	> 70

Fonte: adaptado de Raij et al (2001).

A saturação por bases (V%) do solo é outro item de referência e parâmetro quantitativo da acidez do solo. A saturação por bases é utilizada como fator para determinação da necessidade de calagem nos solos com V menor que 60% (Raij, 2001). No presente trabalho, o percentual de saturação por bases revelou-se muito baixo (17 – 27%), portanto em desacordo para os padrões de fertilidade do solo (Tabela 3) para esta cultura.

Em relação aos teores de acidez potencial (H + Al), nota-se que as amostras submetidas ao manejo orgânico, de maneira geral, apresentaram maiores médias, variando de 23 mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> – 58 mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> para as amostras com tratamento orgânico e de 25 mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> – 31 mmol<sub>c</sub>/dm<sup>3</sup> para as amostras com tratamento convencional. De acordo com Cardozo (2003), os elevados teores de H + Al em sistemas submetidos ao sistema orgânico são decorrentes dos altos teores de carbono orgânico depositado no solo. Segundo Mantovaneli et al., (2016), quanto mais elevada a acidez potencial, maior a quantidade de íons H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> que poderão vir para a solução.

De acordo com Clark et al. (1998), a detecção de diferenças nos teores de nutrientes em áreas de cultivo orgânico recém-implantadas nem sempre é fácil, pois o teor de matéria orgânica no solo aumenta lentamente, podendo levar anos para ser percebido.

Fatores como o clima, características físicas e químicas do solo e os tratamentos culturais interferem na disponibilização dos nutrientes contidos nos fertilizantes aplicados, tornando-os, muitas vezes, pouco disponíveis para as plantas. Com

isso, as raízes têm dificuldade na absorção e translocação, de tais nutrientes, importantes para o crescimento e frutificação (VIÉGAS, 2011).

Atualmente, o agricultor tem como prática corriqueira a análise do solo para ter conhecimento dos níveis dos nutrientes que este solo apresenta e, dessa forma, proceder a correção da acidez (pH) e a adubação, principalmente dos elementos nitrogênio, fósforo e potássio. É importante ressaltar que, alguns fatores podem ter favorecido a obtenção desses resultados, como o período relativamente curto de avaliação (quatro anos) e que as análises químicas evidenciaram que a adição de composto (esterco animal) nas áreas orgânicas, comparativamente às áreas convencionais, mostrou resultados que comprovassem a diferenciação significativa entre ambos os sistemas de manejo em termos de produtividade.

### **5.3 Caracterização das Substâncias Húmicas**

Conhecer as características estruturais das SH é fundamental para compreender os processos de adsorção e dessorção de nutrientes, sua possível lixiviação e conseqüentemente a sustentabilidade de diferentes sistemas agrícolas e contaminação do ambiente (MANGRISH, 2001; SANTOS, 2014).

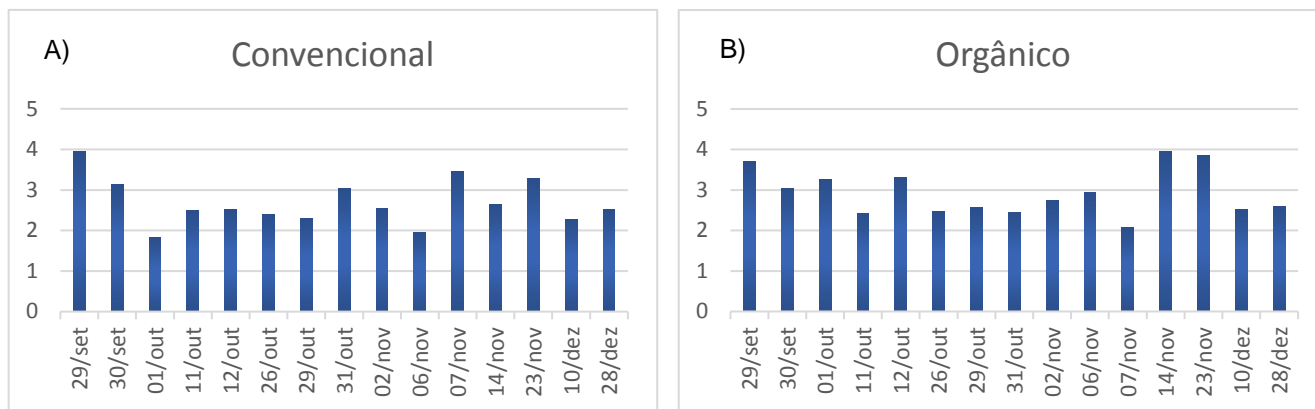
Na caracterização de substâncias húmicas, parâmetros como aromaticidade e humificação são fundamentais, pois correlaciona com a capacidade dessa matéria orgânica interagir com nutrientes e contaminantes orgânicos e inorgânicos (AZEVEDO, 2008).

Análise de espectroscopia na região ultravioleta/visível de substâncias húmicas, e pontualmente a razão entre as medidas das absorbâncias em 465 nm e 665 nm ( $E_4/E_6$ ) tem sido amplamente utilizado como parâmetro na avaliação do grau de aromaticidade desses materiais.

Estudos sugerem que a razão  $E_4/E_6$  é independente da concentração das SH, mas dependente do tamanho molecular e conseqüentemente a gênese de sua formação e as condições ambientais em que ela foi formada (TRUBETSKAYA et al., 2013).

A Figura 13 mostra os resultados das razões  $E_4/E_6$  das amostras de SH extraídas de solos com cultivo de citros no tratamento convencional (Figura 13A) e orgânico (Figura 13B).

Figura 13 – Razão  $E_4/E_6$  entre as amostras submetidas ao manejo convencional (figura 13a) e manejo orgânico (Figura 13b).



A razão  $E_4/E_6$  para as amostras de solo estudadas variaram entre 1,80 a 3,94 para as amostras com tratamento convencional e de 2,00 a 4,00 para amostras com tratamento orgânico (Figura 13). Os resultados evidenciaram que o tempo avaliado neste trabalho não influenciou na razão  $E_4/E_6$  das amostras analisadas.

O aumento da razão indica estrutura com menor aromaticidade e a diminuição da razão maior aromaticidade (BOTERO, 2010). De acordo com a literatura, razões menores 4 indicam uma grande presença de estruturas aromáticas condensadas, e valores maiores que 4, presença de poucas estruturas aromáticas condensadas (GIOVANELA et al., 2010).

Os teores de  $E_4/E_6$  determinados para as amostras deste trabalho foram menores que 4, independente do manejo utilizado na cultura de citros, indicando maiores teores de estruturas aromáticas condensadas e aumento da massa molar. De acordo com a relação  $E_4/E_6$  pode-se ainda ter informações relacionadas ao teor de carbono, oxigênio e hidrogênio. O aumento dessa relação indica um maior teor de carbono e hidrogênio (ROSA, 1998).

O decréscimo da razão pode estar diretamente relacionado com o aumento da massa molar e a condensação dos carbonos aromáticos, visto que a aromaticidade é inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos (STEVENSON, 1994).

Além da aromaticidade, uma outra característica fundamental na avaliação de substâncias húmicas se refere ao grau de humificação. Não existe um método específico para medir o grau de humificação o que ainda tem sido tema de discussão, pois não há um modelo bem definido para a estrutura das substâncias húmicas (MILORI, 2003).

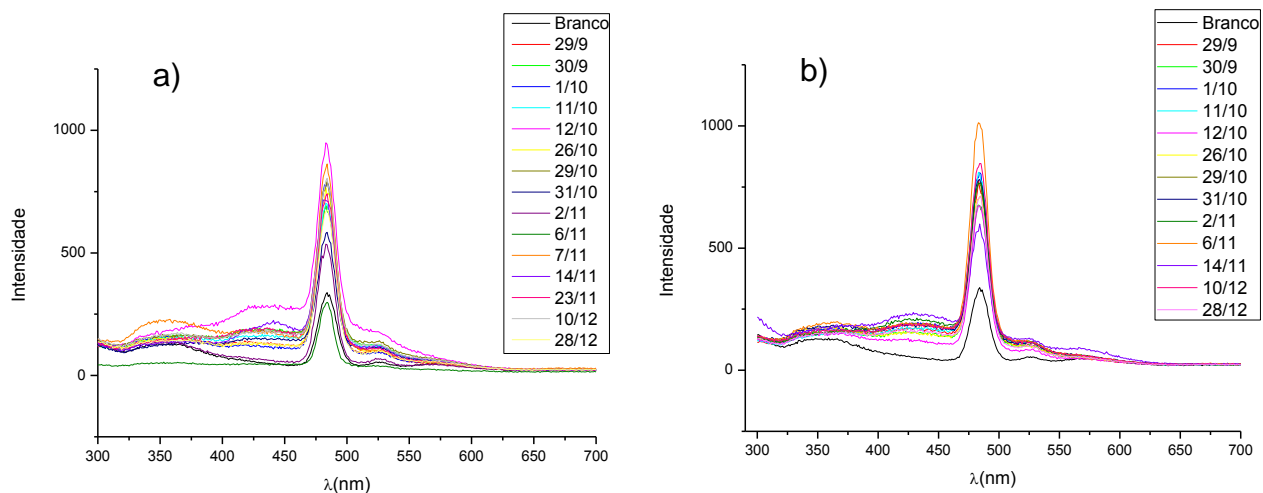
A espectroscopia de fluorescência tem sido utilizada por diversos pesquisadores na avaliação do grau de humificação de substâncias húmicas e ácidos húmicos extraídos de solos e águas (ZSOLNAY *et al.*, 1999; KALBITZ *et al.*, 1999; MILORI *et al.*, 2002, OLK *et al.*, 2000; BAYER *et al.*, 2002; SANTOS, 2014). Esses métodos baseiam-se no fato das estruturas mais complexas (anéis condensados e/ ou, substituídos) terem seus espectros de absorção e emissão deslocados para o vermelho (ABREU JUNIOR *et al.*, 2009).

Os espectros de fluorescência das substâncias húmicas são constituídos pela soma dos espectros dos diferentes tipos de fluoróforos, consequência da complexidade da molécula e heterogeneidade dessas substâncias (NARIMOTO, 2006; FIALHO, 2007). Desta forma, os espectros apresentam bandas que são avaliadas de acordo com suas intensidades e posição nos espectros, ou seja, deslocamento para maiores ou menores comprimentos de onda (MIIKKI *et al.*, 1997; FUENTES *et al.*, 2006).

As amostras de SH extraídas de solos com cultivo de citros submetidos a tratamento orgânico e convencional foram caracterizados por espectroscopia de fluorescência, seguindo as metodologias de Zsolnay *et al.*, (1999) Milori *et al.*, (2002) e Kalbitz *et al.*, (1999), afim de determinar o grau de humificação das amostras.

A Figura 14 mostra os espectros de emissão com excitação em 240 nm das amostras de SH extraídas de solos submetidas ao manejo convencional (14a) e orgânico (14b) seguindo a metodologia de Zsolnay. Ao excitar em 240 nm são favorecidos os fluoróforos de estruturas simples, sendo neste caso, excitadas muitos tipos de estruturas fluorescentes (MILORI *et al.*, 2003). Os resultados obtidos mostram, de maneira geral, uma redução na intensidade de fluorescência para as amostras em função do tempo de coleta.

Figura 14 – Espectros de emissão com  $\lambda_{exc.} = 240 \text{ nm}$  das substâncias húmicas extraídas de solos a) manejo convencional b) manejo orgânico seguindo a metodologia de Zsolnay et al., (1999).



Fonte: Autora, 2016.

O índice de humificação  $A_4/A_1$  das substâncias húmicas do solo foi calculado por meio da razão entre o último quarto do espectro de emissão (570 a 641 nm) e o primeiro quarto (356 a 432 nm). Os valores são mostrados na Tabela 4. De maneira geral, os valores mais baixos ocorreram para solos de manejo orgânico, e os valores mais altos para os solos sob manejo convencional, mostrando dessa forma que as amostras submetidas ao manejo convencional são mais humificadas.

Tabela 4 – Resultado das análises de UV-Vis ( $E_4/E_6$ ) e fluorescência ( $A_4/A_1$  – Zsolnay;  $A_{465}$  – Milori;  $I_{377}/I_{331}$  – Kalbitz).

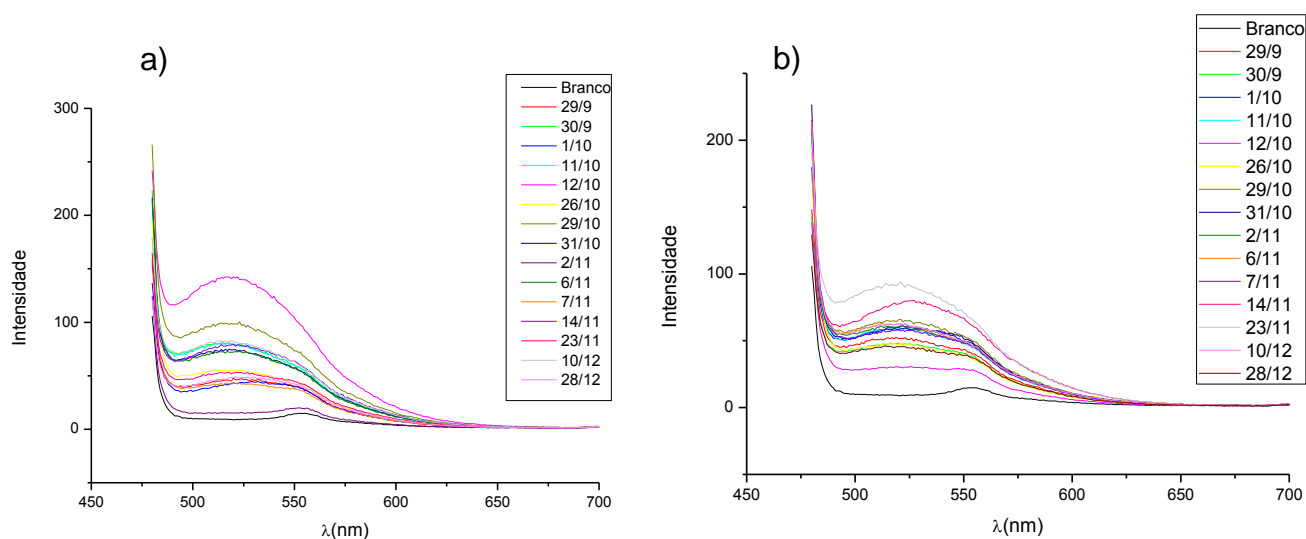
Amostras		$E_4/E_6$	$A_4/A_1$	$A_{465}(10^3)$	$I_{377}/I_{331}$
29/9	Conv	3,94	0,0065	3,02	1,59
	Org	3,70	0,0046	3,45	0,79
30/9	Conv	3,13	0,0556	5,81	0,81
	Org	3,04	0,0247	3,09	0,97
01/10	Conv	1,83	0,0451	2,75	1,13
	Org	3,26	0,0361	4,25	1,12
11/10	Conv	2,49	0,0613	5,67	0,87
	Org	2,41	0,0383	4,16	0,75
12/10	Conv	2,51	0,0759	1,08	1,18
	Org	3,32	0,0432	1,74	0,70
26/10	Conv	2,40	0,0384	3,85	1,09
	Org	2,46	0,0379	3,31	0,76
29/10	Conv	2,29	0,1028	7,55	0,97
	Org	2,56	0,0583	4,71	0,84
31/10	Conv	3,03	0,1209	5,38	0,21
	Org	2,45	0,0601	4,35	1,39
02/11	Conv	2,55	0,0193	0,54	0,65
	Org	2,74	0,0486	4,29	0,94
06/11	Conv	1,95	0,3340	5,29	1,08
	Org	2,95	0,0516	4,36	0,90
07/11	Conv	3,46	0,0423	2,78	1,22
	Org	2,07	0,4003	4,24	1,46
14/11	Conv	2,65	0,0732	5,67	0,59
	Org	3,96	0,1624	5,88	0,82
23/11	Conv	3,28	0,0377	3,62	0,55
	Org	3,86	0,4176	6,85	0,81
10/12	Conv	2,28	0,0823	5,96	0,92
	Org	2,52	0,0599	4,47	0,88
28/12	Conv	2,51	0,0701	3,09	0,67
	Org	2,59	0,0314	2,93	0,49

Fonte: Autora, 2016.

Na metodologia de Milori *et al.*, (2002), a determinação do grau de humificação é baseado na área sob a curva de emissão com excitação em 465 nm. Diante disso, essa metodologia foi aplicada para as amostras de SH extraídas de solos com diferentes tipos de manejo e os espectros de emissão com excitação em 465 nm estão apresentados na Figura 15 (15a – manejo convencional, 15b – manejo orgânico). Neste comprimento de onda são excitados os fluoróforos de estruturas mais complexas, cuja concentração aumenta durante o processo de humificação e, portanto, a área sob a curva de emissão é proporcional ao grau de humificação (MILORI *et al.*, 2002).

Para as amostras submetidas ao manejo convencional observa-se um aumento de intensidade de emissão de fluorescência quando comparado com as amostras submetidas ao manejo orgânico. Entretanto, em ambos os gráficos nota-se essas curvas de intensidade, mostrando assim a formação de estruturas mais humificadas durante o processo.

Figura 15 - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc.} = 465$  nm das substâncias húmicas extraídas de solos a) manejo convencional b) manejo orgânico segundo a metodologia de Milori *et al.*, (2002).



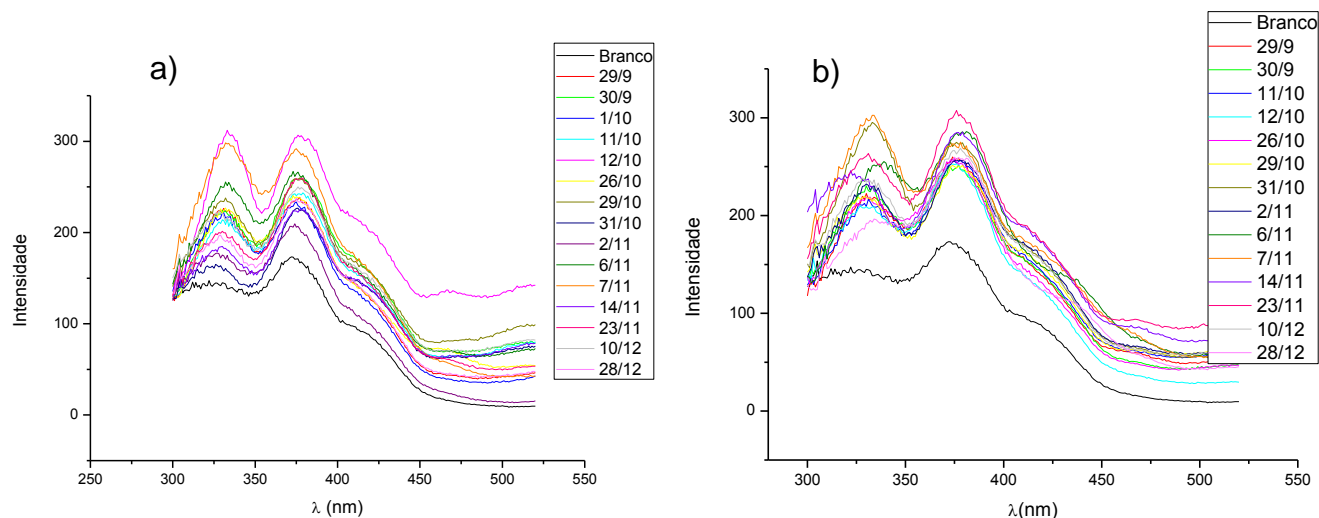
Fonte: Autora, 2016.

A Figura 16 apresenta os espectros de fluorescência sincronizada, com  $\Delta\lambda = 55$  nm. Nestes espectros foram identificados claramente dois picos principais, um em torno de 331 nm e outro em torno de 377 nm. Portanto, o índice de humificação foi calculado através da razão da intensidade destes picos



(Tabela 4). Os valores de  $I_{377}/I_{331}$  para solos sob tratamento orgânico foram menores do que os do solo em tratamento convencional.

Figura 16 - Espectros de fluorescência sincronizada  $\Delta\lambda = 55$  nm das substâncias húmicas extraídas de solos a) manejo convencional b) manejo orgânico (Kalbitz et al., 1999).



Fonte: Autora, 2016.

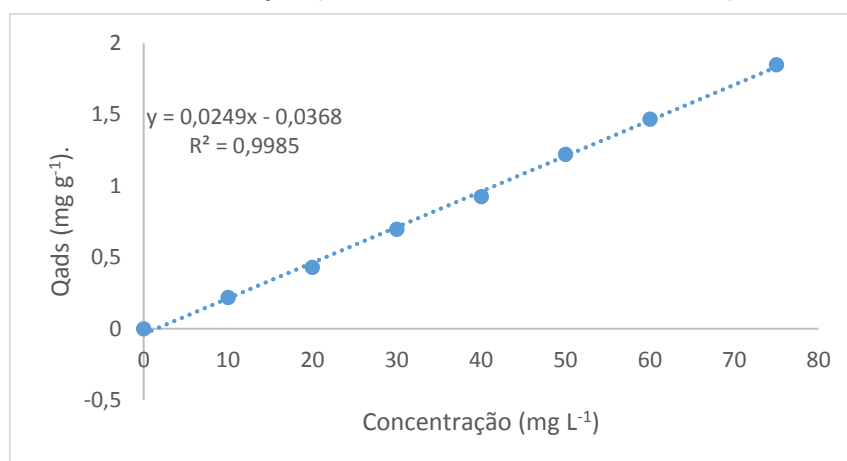
É importante enfatizar que os três métodos baseados na espectroscopia de fluorescência são diferentes. Enquanto Zsolnay usa excitação no ultravioleta, onde vários fluoróforos das SH são excitados, a proposta de Milori et al. (2002) exclui grande parte deles, atuando em grupos específicos, sendo, portanto mais seletiva. A diferença entre estes grupos pode ser visualizada pelo formato dos espectros de emissão com excitação em 240 nm (Figura 14) e 465 nm (Figura 15).

Diante disso, pode-se observar que para as três metodologias aplicadas, as amostras de solos submetidas ao manejo convencional apresentaram maior índice de fluorescência corroborando os resultados obtidos por Milori et al., (2006), onde investigando as amostras de solos submetidas a diferentes tipos de manejo, concluiu que o sistema convencional apresenta um maior grau de humificação, principalmente na superfície (os primeiros 10 cm de profundidade).

## 5.4 Estudos de adsorção do fósforo

A isoterma de adsorção de fósforo (Figura 17), correspondente ao solo estudado, demonstra que as quantidades de fósforo adsorvidas ( $Q_{ads}$ ) pelo solo aumentaram com a concentração da solução de equilíbrio.

Figura 17 – Isoterma de adsorção para o solo submetido ao manejo convencional.



Fonte: Autora, 2016.

Os resultados da capacidade máxima de adsorção de fósforo, energia de adsorção e fator capacidade de fósforo máxima para o solo estudado, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Equações da isoterma de Langmuir, Capacidade Máxima de Adsorção de P, Energia de Adsorção e Fator Capacidade de P máximo para o solo estudado.

Amostra	Equação de Regressão	$r^2$	CMAP mg Kg <sup>-1</sup>	Energia de Adsorção L mg <sup>-1</sup>	FCP <sub>máx</sub> mL g <sup>-1</sup>
Este estudo	$Y = 0,0249X - 0,0368$	0,99	39,46	0,6802	26,84
Chaves et al., 2007	$Y = 1,6087 + 1,4397X$	0,99	694,6	0,8949	621,6
Corrêa et al., 2011	$\hat{Y} = 1,6592X + 3,8505$	0,85	663,77	0,4309	-

CMAP – Capacidade Máxima de Adsorção do P; EA – Energia de Adsorção; FCP<sub>máx</sub> – Fator Capacidade de P máximo.

Embora o Latossolo Vermelho seja reconhecido como a classe de solo que possui a maior CMAP, neste trabalho esta tendência não foi observada, concordando com os estudos realizados por Moreira et al. (2006).

Quando comparado os resultados obtidos nesse estudo com os realizados por Chaves et al., 2007 nota-se que a capacidade máxima de

adsorção do P apresentou-se menor (39, 46 mg Kg<sup>-1</sup>). Isto talvez possa ser justificado pelo fato das amostras em estudo possuir menor teor de matéria orgânica uma vez que outras características podem influenciar a CMAP. Estes resultados podem estar diretamente relacionados à composição do solo e indiretamente à influência de alguns dos componentes na retenção do fósforo.

### **5.5 Estudo de dessorção do fósforo originalmente adsorvido**

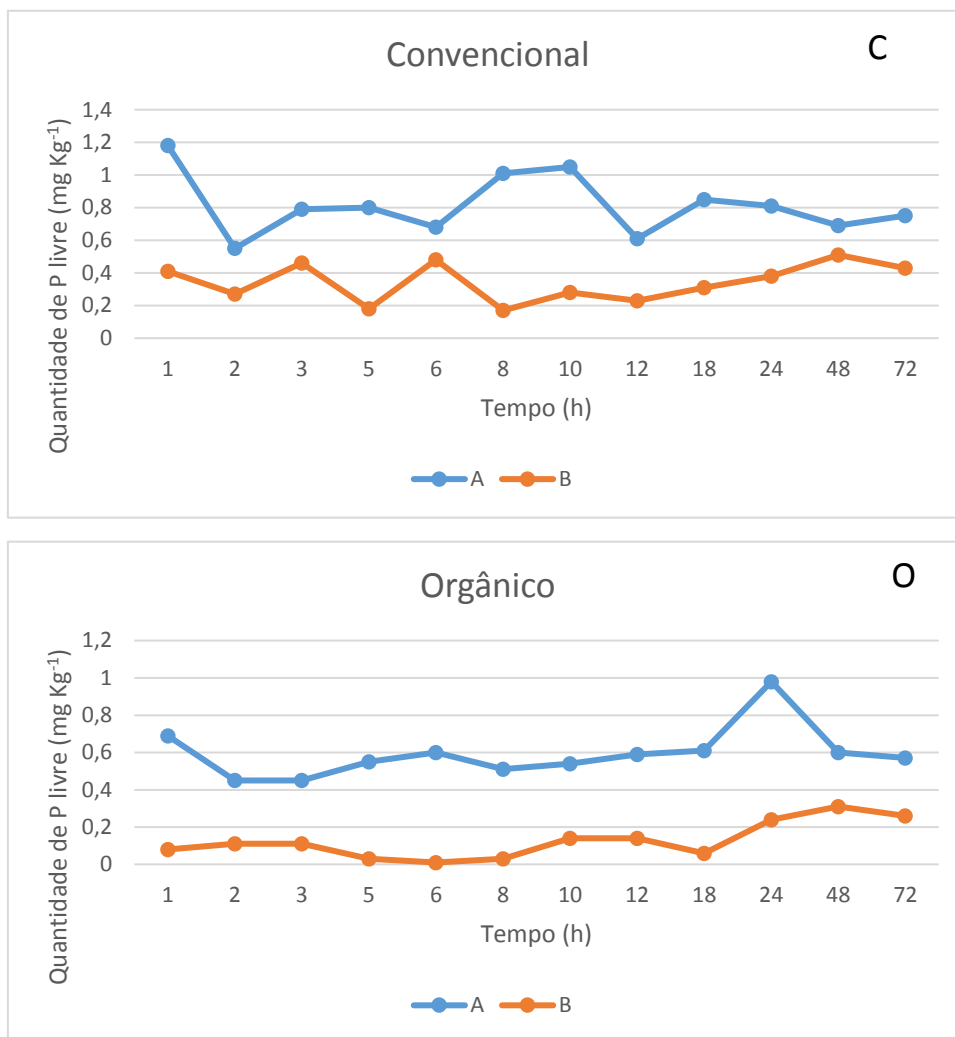
Uma das características interessante a ser avaliada em solos com diferentes culturas é a forma com que o manejo pode influenciar na biodisponibilidade de nutrientes para a planta. Assim, avaliar a dessorção do nutriente fósforo (essencial para a cultura avaliada neste trabalho), pode fornecer subsídios para o melhor aproveitamento e produtividade, evitando assim desperdícios e possíveis impactos ambientais.

Foram avaliadas duas amostras de solos: Amostra A - maior teor de MO e Amostra B - menor teor de MO daquelas amostras estudadas, para cada tipo de manejo.

TIECHER et al. (2012) cita que devido às diferenças na natureza química e na energia de ligação de P no solo, suas capacidades de dessorção podem ser diferentes.

A Figura 18 mostra a dessorção de fósforo em solos com maior e menor teor de MO para manejo convencional e orgânico, respectivamente, em pH 6 e a figura 19 mostra a dessorção de fósforo em solos com maior e menor teor de MO para manejo convencional e orgânico, respectivamente em pH 7.

Figura 18 - Dessorção de fósforo em solos com maior (A) e menor (B) teor de MO, pH = 6 – (C) manejo convencional (O) manejo orgânico.



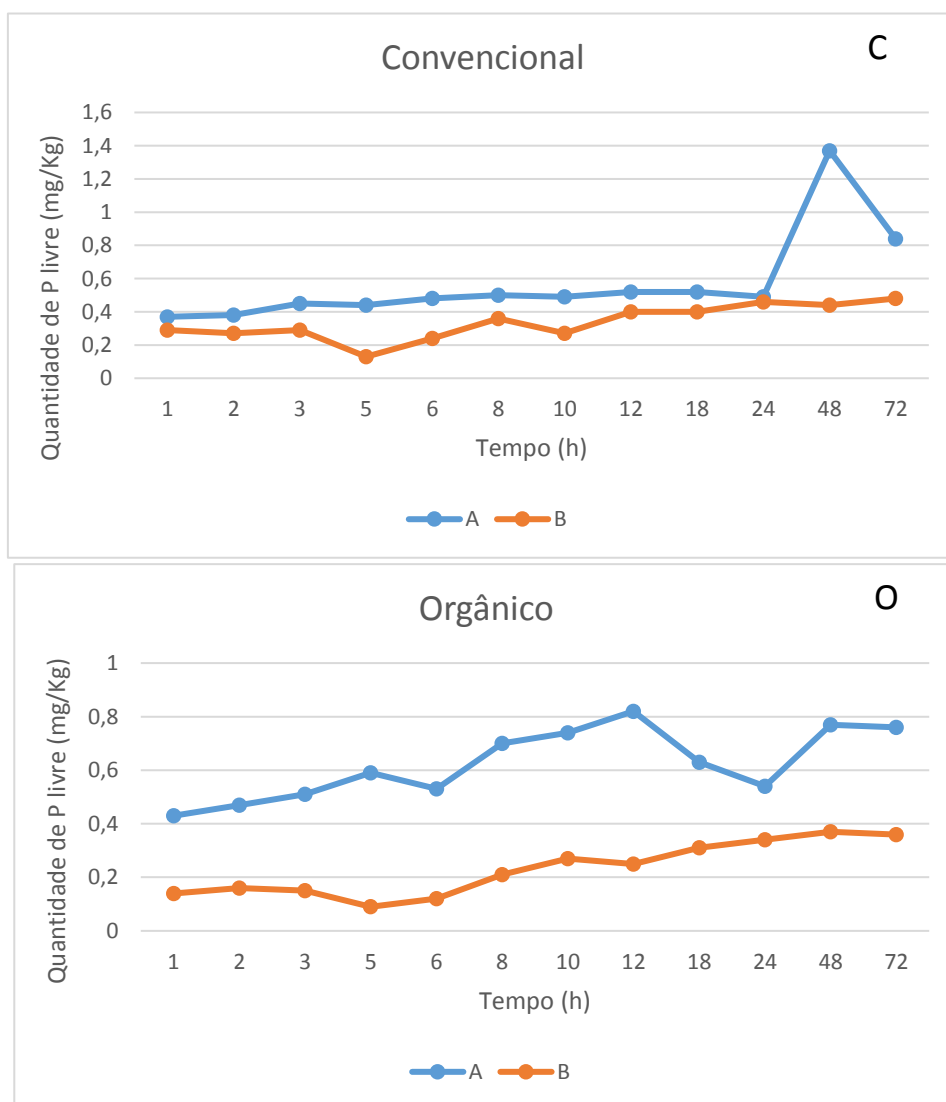
Para o manejo convencional (Figura 18 - C), pode-se observar que as amostras com maior teor de matéria orgânica (A) apresentam dessortividade maior em relação as amostras de menor teor de matéria orgânica (B) e a mesma tendência é observado para o manejo orgânico (Figura 18 - O). Segundo Kingery *et al.*, (1996), a presença de maior quantidade de P disponível nos solos que apresentam maior quantidade de matéria orgânica se deve pela decomposição dos resíduos vegetais, onde os ácidos orgânicos dos resíduos formam complexos estáveis com óxidos de Fe e Al presentes no solo, bloqueando os sítios de retenção de P, aumentando a disponibilidade de P no solo.

Comparando os dois tipos de manejo, observa-se, de maneira geral, que a maior dessorção ocorreu nas amostras submetidas ao manejo convencional (Figura 18 - C), provavelmente devido as adições de fertilizantes. No solo

conduzido sob o sistema de manejo convencional, o fósforo acumulado permaneça em formas mais disponíveis (CONTE, 2001), apresentando maior dessortividade em relação ao solo sob manejo orgânico. O grande inconveniente da adição de fósforo no manejo convencional é o excessivo teor adicionado que muitas vezes é lixiviado, atingindo mananciais e contribuindo para processos como eutrofização.

Quando variamos o pH para 7, há uma redução da quantidade de P liberada pelo solo (Figura 19).

Figura 19 - Dessorção de fósforo em solos com maior (A) e menor (B) teor de MO, pH = 7. – (C) manejo convencional (O) manejo orgânico.



Para o manejo convencional (Figura 19 - C), a capacidade de dessorção do fósforo permanece constante durante as primeiras 24 horas.

Quando comparamos a capacidade dessorativa para ambos os manejos nos dois pH (6 e 7), observa-se que em pH 6 a quantidade de P liberada é maior, isso provavelmente se deve porque nesse pH, pode ocorrer a protonação dos sítios de complexação do material húmico, disponibilizando assim o P. Segundo Tirlone et al., 2009 o pH influencia no processo de sorção, pois com o aumento do pH as partículas do solo tornam-se mais eletronegativas, favorecendo a diminuição da capacidade dessorativa no solo.

Segundo Pinto (2012) o intervalo de maior disponibilidade do P no solo ocorre entre 5 e 6, quando o P apresenta-se na forma de dihidrogenofosfato. Nesse intervalo de pH ocorre a redução da precipitação de formas de P ligadas ao Al e também pela carga do íon que é menor nessa forma.

Novais & Smyth (1999) verificaram que metade da capacidade de sorção de P pelo solo pode ser fixada com até um mês de contato após à aplicação do mineral ao solo. Destacando-se a importância de se conhecer o comportamento do P em diferentes solos com relação à capacidade de sorção e dessorção desse elemento, possibilitando diferentes manejos, que promovam maior eficiência na sua utilização.

O manejo do solo, as remoções de P pelas culturas, as aplicações de fertilizantes fosfatados, a calagem e adição de matéria orgânica alteram bastante a dinâmica das transformações de P no solo (TIESEN et al., 1992).

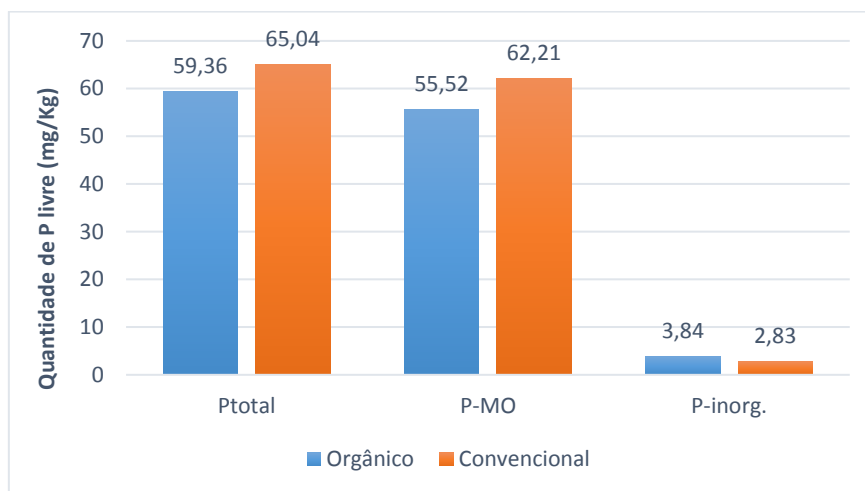
Dependendo do manejo adotado, as frações inorgânicas e orgânicas podem atuar como fonte ou dreno do fósforo disponível. Quando o solo não é fertilizado e há adições de resíduos orgânicos, a fração orgânica tampona o fósforo da solução do solo. Por outro lado, quando ocorrem fertilizações há o acúmulo de fósforo nas formas inorgânicas, que tamponam a solução e a fração orgânica é utilizada em menor escala, permitindo sua acumulação (QUEIROZ, 2013).

Estudos têm demonstrado que a natureza e dinâmica da matéria orgânica e a ciclagem de P apresentam comportamentos diferentes sob diferentes sistemas de manejo do solo. Portanto, práticas de cultivo que alteram o comportamento da MO exercem grande impacto sobre a distribuição das formas de P no solo (TURRIÓN et al., 2000).

## 5.6 Fósforo nas diferentes frações do solo

Afim de se avaliar o teor de fósforo em cada fração do solo, determinou-se o fósforo livre após digestão ácida para solos (Fósforo total), substâncias húmicas (Fósforo-MO) e cinzas (Fósforo-inorg.) sob manejo orgânico e convencional (Figura 20).

Figura 20 – Determinação de fósforo total ( $P_{total}$ ), fósforo ligado a matéria orgânica (P-MO) e fósforo inorgânico ( $P_{inorg.}$ ) nas amostras submetidas ao manejo orgânico e convencional.



Fonte: Autora, 2016.

Comparando os tipos de manejo, observa-se que para o manejo convencional os valores se apresentaram superiores para o  $P_{total}$  e P-MO em relação ao manejo orgânico. Provavelmente esse aumento está relacionado a adição de fertilizantes fosfatados nesse tipo de manejo.

Em ambos tipos de manejo, observa-se que a maior parte do P está ligado a matéria orgânica (95,7% para manejo convencional e 93% para manejo orgânico), evidenciando a importância da matéria orgânica na biodisponibilidade de fósforo em solos agrícolas, o que corrobora os experimentos de dessorção.

O teor de P ligado a fração inorgânica do solo (cinzas) no manejo orgânico é maior que no manejo convencional. Como não ocorre adição deste nutriente ao manejo orgânico, o P pode estar ligado mais fortemente a fração inorgânica, como silicatos.

A matéria orgânica do solo é um importante controlador da dinâmica de P no solo e o seu incremento aumenta também a proporção de P orgânico em

relação às quantidades totais de P (HARRISON, 1987). De modo geral, o conteúdo total de P ligado a matéria orgânica aumenta, quando o manejo favorece o incremento de matéria orgânica e, ou, com a utilização de fertilizantes, e diminui em sistemas intensivos de cultivo com baixa reposição de P (DAMODAR REDDY et al., 2000).

Sistemas de manejo que promovem adição de matéria orgânica ao solo também contribuem para o aumento de formas mais lábeis de P, com diminuição da adsorção e conseqüente aumento da disponibilidade de P para as plantas (ANDRADE ET AL., 2003). Desta forma, a necessidade de se considerar a matéria orgânica do solo para o melhor entendimento da ciclagem do P se torna crítica (CHAPIUS LARDY et al., 2002).

Andrade et al. (2007) observaram que a adição de ácidos orgânicos aumentou a disponibilidade de P para plantas de milho, o que resultou em maiores acúmulos de massa seca e P nas plantas. Isto deve-se ao fato dos AH serem muito resistentes a degradação por microrganismos (STEVENSON, 1994) e, portanto, terem um maior tempo de residência no solo em comparação aos outros ácidos orgânicos estudados. Provavelmente, isso possibilitou uma maior eficiência em reduzir a adsorção de P ao longo do tempo, proporcionando maior disponibilidade do nutriente para as plantas.



## 6 CONCLUSÕES

Os valores de pH para as amostras submetidas ao manejo orgânico foram superiores comparadas as do manejo convencional. Na forma de manejo convencional detectou-se pH em torno de 5,7 o que indicou a ocorrência de acidificação do solo comparado com o manejo orgânico com pH em torno de 6,2.

O teor de matéria orgânica, das amostras submetidas ao manejo orgânico apresentaram maiores teores (11,8 - 26,2%) quando comparadas com manejo convencional (10,3 - 19,6%). Entretanto, esses resultados podem estar associados ao período curto de avaliação, uma vez que diferenças no teor de matéria orgânica são difíceis de serem detectadas em curto prazo e com a mudança de manejo.

Os nutrientes encontraram-se inferiores ao estabelecido pelo padrão de fertilidade do solo. Quanto a caracterização das substâncias húmicas a relação  $E_4/E_6$  mostrou que o tempo avaliado neste trabalho não influenciou na razão das amostras analisadas. Para as análises de fluorescência, observou-se que, de maneira geral, os valores mais baixos ocorreram para solos de manejo orgânico, e os valores mais altos para os solos sob manejo convencional.

Quanto aos estudos de dessorção do fósforo, pode-se observar, de maneira geral, que a maior dessorção ocorreu nas amostras submetidas ao manejo convencional, provavelmente devido as adições de fertilizantes e observou-se a importância da matéria orgânica na biodisponibilização de P do solo para a planta em sistemas agrícolas.

Diante disso, nossos estudos comprovaram a importância da matéria orgânica para o solo e plantas.

Dessa forma, o presente estudo se mostra relevante, pois traz informações sobre o manejo e uso do solo que podem trazer benefícios aos sistemas de produção economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis, visto que a entrada de insumos como fertilizantes químicos pode ser reduzido pelo manejo adequado da matéria orgânica do solo.

## REFERÊNCIAS

ABBRUZZINI, T. F. Qualidade e quantidade da matéria orgânica do solo em cultivo convencional e orgânico de cana de açúcar. 2011. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

ALMEIDA, M. R. A. Influência do uso de lodo de esgoto na distribuição das substâncias húmicas do solo. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J. J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation a molecular modeling approach. **Science of the Total Environment**, v. 358, p. 243 – 254, 2006.

ANDRADE, H. *Solos: Origem, componentes e organização*. Lavras, UFLA/FAEPE, 2001. 134p.

BENTON T.G.; VICKERY J.A.; WILSON J.D. Farmland biodiversity: is habitat heterogeneity the key?. **Trends Ecol. Evol.** v. 18, 182-188. doi:10.1016/S0169-5347(03)00011-9. 2003.

BOLETIM TÉCNICO, 106. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas. INSTITUTO AGRÔNOMO - Campinas (SP). 2009.

BORŮVKA, L.; VACEK, O.; JEHLIČKA, J. Principal component analysis as a tool to indicate the origin of potentially toxic elements in soils. **Geoderma**. v. 128, Issues 3–4, p. 289–300. 2005.

BOTERO, W. G. et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **J. Haz. Mat.** v. 177, p. 307–311, 2010.

CANELLAS, L. P. et al., caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. v. 33: p. 51-63, 2009.

CANELLAS, L. P. et al., Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae**. v. 196, p. 15–27. 2015.

CANELLAS, L. P.; ZANDONADI, D. B.; OLIVARES, F. L.; FAÇANHA, A. R. Efeitos fisiológicos de substâncias húmicas – O estímulo às H<sup>+</sup>-ATPases. In: FERNANDES, M. S. (Ed). Nutrição mineral de plantas. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. p. 175 – 200. 2006.

CAPORAL, F. R.; COSTABEBER, J. A. Agroecologia: Aproximando Conceitos com a Noção de Sustentabilidade. In: RUSCHEINSKY, Aloísio (Org.). *Sustentabilidade: Uma Paixão em Movimento*. Porto Alegre: Sulina, 2004.

CHAVES, L. H. G.; CHAVES, I. B.; MENDES, J. S. Adsorção de fósforo em materiais de latossolo e argissolo. **Caatinga**. (Mossoró, Brasil), v.20, n.3, p.104-111, julho/setembro 2007.

Citrus: World Markets and Trade. United States Department of Agriculture. Foreign Agricultural Service. Disponível em: <https://public.govdelivery.com/accounts/USDAFAS/subscriber/new>. Acesso em: 22 de Junho de 2016.

CLARK, M. S., W. R. HORWATH, C. SHENNAN, AND K. M. Scow. Changes in Soil Chemical Properties Resulting from Organic and Low-Input Farming Practices. **Agron. J.** v.90. p. 662-671. 1998.

CORRÊA, R. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; ROCHA, A. T. Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum. Agronomy**. Maringá, v. 33, n. 1, p. 153-159, 2011.

CRASWELL, E. T. & LEFROY, R. D. B. A função da matéria orgânica nos solos tropicais. Manejo da matéria orgânica de solos tropicais: abrangência e limitações. Embrapa documentos 24. Dezembro, 2001.p 3 e 4.

DUBIKOVÁ, M.; CAMBIER, P.; SUCHA, V.; CAPLOVICOVÁ, M. Experimental soil acidification. **Applied Geochemistry**. v. 17(3):245-257. 2002.

EBELING, A. G.; ANJOS, L. H. C.; PEREZ, D. V.; PEREIRA, M. G.; GOMES, F. W. F. Atributos químicos, carbono orgânico e substâncias húmicas em organossolos háplicos de várias regiões do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p. 325-336, 2011.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - **EMBRAPA**. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 2.ed. Rio de Janeiro, 306p., 2006. FAO - World agriculture: towards 2010, by N. Alexandratos. ed. New York. John Wiley & Sons. 1995.

FIALHO, L. L. Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos. 2007. 170f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G.; JOSÉ, M.; MINA, G. The usefulness of UV–visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**. v. 37. p. 1949–1959. 2006.

GAO, K.; PEARCE, J.; JONES, J.; TAYLOR, C. Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. *Environ. Geochem. Health*, v. 21, p. 13-26, 1999.

GENTILE, R.; VANLAUWE, B.; SIX, J. Litter quality impacts short- but not long-term soil carbon dynamics in soil aggregate fractions. **Ecological Applications**, v. 21, p. 695–703. 2011.

GIOVANELA, M.; CRESPO, J. S.; ANTUNES, M.; ADAMATTI, D. S.; FERNANDES, A. N.; BARISON, A.; SILVA, C. W. P.; GUEGAN, R.; MOTELICA-HEINO, M.; SIERRA, M. M. D. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, p. 111–119. 2010.

GOSLING, P. & SHEPHERD, M. Long-term changes in soil fertility in organic arable farming systems in England, with particular reference to phosphorus and potassium. **Agric. Ecosyst. Environ.**, 105:425-432, 2005.

GREGORICH, L. J. & ACTON, D. F. Understanding soil health. Centre for Land and Biological Resources Research. **Agriculture and Agri-Food Canada**. Ottawa, Ontario, Canada, 1995. p 1-5.

HAYES, P. L.; GIBBS-DAVIS, J. M.; MUSORRAFITI, M. J.; MIFFLIN, A. L.; SCHEIDT, K. A.; GEIGER, F. M. Environmental biogeochemistry studied by second-harmonic generation: a look at the agricultural antibiotic oxytetracycline. **Journal of Physical Chemistry-C**, v. 111, p. 8796-8804, 2007.

HELL, R. & STEPHAN, U.W. **Planta** (2003) 216: 541. doi:10.1007/s00425-002-0920-4.

HUANG, B.; TANG, W.; ZENG, G.; GONG, J.; LIANG, J.; XU, P.; ZHANG, C. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. **Science of The Total Environment**, v. 468–469, p. 1014–1027. 2014.

HUANG, Y. et al. Antifungal Activity of the Essential Oil of *Illicium verum* Fruit and its Main Component Trans-Anethole. **Molecules**, v. 15, n. 11, p. 7558-7569, 2010.

HUR, J.; PARK, S.; KIM, M. C.; KIM, H. S. Enhanced binding of hydrophobic organic contaminants by microwave-assisted humification of soil organic matter. **Chemosphere**, v. 93, p. 2704–2710. 2013.

HUR, J.; KIM, G. Comparison of the heterogeneity within bulk sediment humic substances from a stream and reservoir via selected operational descriptors. **Chemosphere**, v. 75, p. 483–490. 2009.

IBRAHIM, L. Caracterização física, química, mineralógica e morfológica em uma sequência de solos em Lins/SP. 2002. 86f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). Climate Change 2007: the physical Science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Paris: WMO/UNEP, 2007. p. 18.

ITURRI, L. A.; BUSCHIANO, D. E. Light acidification in N-fertilized loess soils along a climosequence affected chemical and mineralogical properties in the short-term. **Catena**. v. 139. p. 92–98. 2016.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties of dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen área. **Biogeochemistry**, v. 47, p. 219 – 238, 1999.

KONONOVA, M. M. 1966. Soil organic matter. p. 544. Oxford: Pergamon Press.

KONONOVA, M.M. *Matéria orgânica del suelo: Su naturaleza, propiedades y métodos de investigación*. Barcelona, Oikos-Tou, 1982. 365p.

LAL, R. Soil carbon sequestration impacts on global climate change and food security. **Science**, v. 304, p. 1623–1627. 2004.

LAL, R.; LORENZ, K.; HÜTTL, R. F.; SCHNEIDER, B. U. J. von Braun (Eds.), Recarbonization da Biosfera, Springer Holanda, Dordrecht. 2012.

LENZI, E.; LUCHESE, E. B.; FAVERO, L. O. B. Fundamentos da Química do Solo. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2002.

LEPSCH, I. F. Formação e conservação dos solos. 2ª edição. Oficina de textos. São Paulo. 2013.

LIMA, H. V.; OLIVEIRA, T. S.; OLIVEIRA, M. M.; MENDONÇA, E. S.; LIMA, P. J. B. F. Indicadores de qualidade do solo em sistemas de cultivo orgânico e convencional no semi-árido cearense. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31:1085-1098, 2007.

MACHADO, P. L. O. A. Manejo da matéria orgânica de solos tropicais: abrangência e limitações. Embrapa documentos 24. Dezembro, 2001.p 1 e 2.

MANGRICH, A. S. Estruturas químicas de estratégias de pesquisa. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 2001, Viçosa. **Anais...** Viçosa: Sociedade Brasileira de Substâncias Húmicas / Universidade Federal de Viçosa, 2001. p. 15 – 17.

MARINARI, S.; MANCINELLI, R.; CAMPIGLIA, E. & GREGO, S. Chemical and biological indicators of soil quality in organic and conventional farming systems in Central Italy. **Ecol. Indicators**, 6:701-711, 2006.

MARTIN-NETO, L.; MILORI, D. M. B. P.; DA SILVA, W. T. L. (Ed). **Humic substances and soil water environment**. São Carlos: Rima, 2004. 609p.

MARTINS, B. H. Estudos espectroscópicos de matéria orgânica e ácidos húmicos de solos sob adição de efluente de esgoto tratado. 2009. 121f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARTINS, J. D. L.; ALVES, M. S. Substâncias húmicas da matéria orgânica e adsorção de fósforo em solos tropicais. **Journal of Agronomic Sciences**, Umuarama, v.4, n. especial, p.232-245, 2015.

MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V. S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, p. 739 – 749, 2002.

MONTEIRO, A. C. G; Ponciano, N. J. Índice da qualidade do solo com cana-de-açúcar colhida crua e queimada. **Revista Científica Internacional**. Edição 20, v 1, nº 4. 2012.

MORAES, F.R.P.; GALLO, J.R.; IGUE, T. & FIGUEIREDO, J.J. Efeito de três fertilizantes acidificantes sobre a concentração de alumínio e de manganês em folhas e raízes de cafeeiros. *Bragantia*, 38:7-17, 1979.

MOREIRA, F.L.M.; MOTA, F.O.B.; CLEMENTE, C.A.; AZEVEDO, B.M.; E BOMFIM, G.V. Adsorção de fósforo em solos do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agrônômica**, Fortaleza, v.37, n.1, p.7-12, 2006.

NARIMOTO, K. M. Técnicas espectroscópicas aplicadas à análise da matéria orgânica do solo em pomares de citros sob adição de lodo de esgoto. 2006. 112f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

NETO, O. D. P. Determinação de Fósforo em Tônicos Fortificantes por Fotometria de Chama Usando um Titulador Fluxo-Batelada. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa – PB. 2006.

NEVES, M. F.; TROMBIN, V. G.; MILAN, P.; LOPES, F. F.; CRESSONI, F.; KALAKI, R. O retrato da citricultura brasileira, São Paulo: CitrusBR, 2011. 138p.

NOVARA, A.; GRISTINA, L.; CERDÀ, A. The impact of fire on redistribution of soil organic matter on a mediterranean hillslope under maquia vegetation type. **Land Degradation & Development**. v. 22, p. 530–536. 2011.

OLIVEIRA, T. K.; CARVALHO, G. J.; MORAES, R. N.S. Plantas de cobertura e seus efeitos sobre o feijoeiro em plantio direto. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v. 37, n. 8, p. 1079-1087. 2002.

OLK, D. C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N. Decrease in humification of organic matter with intensification of lowland rice cropping: a wet chemical and spectroscopy investigation. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, p. 1337 – 1347, 2000.

ORMOND, J. G. P.; PAULA, S. R. L.; FILHO, P. F.; ROCHA, L. T. M. Agricultura orgânica: quando o passado é futuro. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 15, p. 3-34, mar. 2002.

PAVAN, M.A. Movimentação de calcário no solo através de técnicas de manejo da cobertura vegetal em pomares de macieira. *Revista Brasileira de Fruticultura*, Jaboticabal, v.16, p.86-91, 1994.

PAVAN, M.A.; CARAMORI, P.H.; ANDROCIOLO FILHO, A. & SCHOLZ, M.F. Manejo da cobertura do solo para formação e produção de uma lavoura cafeeira. I. Influência na fertilidade do solo. **Pesq. Agropec. Bras.**, 21:187-192. 2007.

PAVINATO, P. S.; ROSOLEM, C. A. Disponibilidade de nutrientes no solo - decomposição e liberação de compostos orgânicos de resíduos vegetais. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**. vol.32 no.3 Viçosa. 2008

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552 – 4562, 2002.

PICCOLO A. The nature of soil organic matter and innovative soil management to fight global changes and maintain agricultural productivity. Carbon sequestration in Agricultural soils: a multidisciplinary approach to innovative methods. Edited by: Piccolo A. 2012, Heidelberg: Springer, 1-20. 2012.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810 – 832, 2001.

PRIMO, D.C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. *Scientia Plena*. v. 7, n. 5, 2011.

PROVE B. G, DOOGAN V. J TRUONG P. N. V. Nature and magnitude of soil erosion in sugarcane land on the wet tropical coast of north-eastern Queensland. **Australian Journal of Experimental Agriculture**. v. 35, 641-649. 1995.

QUAGGIO, J.A. Conceitos modernos sobre calagem e adubação para citros no estado de São Paulo. Laranja, Cordeirópolis, v. 13, n. 2, p. 457-488, 1992.

QUAGGIO, J. A.; MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H. Manejo da fertilidade do solo na citricultura. In: MATTOS JUNIOR, D.; De NEGRI, J. D.; PIO, R. M.; POMPEU JUNIOR, J. (Eds.). Citros. Campinas: Instituto Agrônômico, 2005. P. 483 – 517.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.) Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.

RASMUSSEN, P.E. & COLLINS, H.P. Long-term impacts of tillage, fertilizer and crop residue on soil organic matter in temperate semiarid regions. **Adv. Agron.**, 45:93-134, 1991.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, V. 23, p. 472 – 476, 2000.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. Flow Injection Analysis. Part I. A New Concept of Fast Continuous Flow analysis. *Analytica Chimica Acta*, **781: 145, 1975**.

SANCHES, A.C. Alterações nas propriedades de um Podzólico Vermelho-Amarelo resultantes da substituição da mata natural pela cultura da laranja. (Tese de Mestrado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz. Piracicaba. 1998. 49p.

SANTOS, C. H. Análises espectroscópicas da matéria orgânica de solos sob aplicação de águas residuárias. 2008. 165f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.



SANTOS, C. H. Estudo da matéria orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas. 2014. 173f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica e Inorgânica) – Universidade de São Paulo – São Carlos - SP. 2014.

SANTOS, E. Carbono, nitrogênio e relação C/N em Gleissolo e Cmbissolo sob diferentes tipologias vegetais em área de ocorrência da floresta ombrófila densa, Antonia – PR. 2007. 104f. Dissertação (Mestrado – Ciência do solo) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SANTOS, L. M. Dinâmica da matéria orgânica e destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. 2006. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciência – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

SANTOS-JUNIOR, D.; TARELHO, L. V. G.; KRUG, F. J.; MILORI, D. M. B. P.; MARTIN-NETO, L.; VIEIRA-JUNIOR, N. D. Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por laser (LIBS) – Fundamentos, aplicações e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 24, p. 72 – 81, 2006.

SCHMIDT, M. W. I. et al., Persistência da matéria orgânica do solo como uma propriedade ecossistema. **Nature**, v. 478. p. 49-56. 2011.

SCHNITZER, M. SCHULTEN, H. R. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115 – 130, 1997.

SEIN, L. C.; VARNUM, J. M.; JANSEN, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. **Environmental Science and Technology**, v. 33, n. 3, p. 546-552, 1999.

SENESI, N.; MIANO, T. M.; PROVEZANO, M. R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, p. 259 – 271, 1991.

SERRANO, L. A. L.; MARINHO, C. S.; CARVALHO, A. J. C.; MONNERAT, P. H. Efeito de sistemas de produção e doses de adubo de liberação lenta no estado nutricional de porta-enxerto cítrico. **Rev. Bras. Frutic.** v. 26. n. 3. 2004.

SHARPLEY, A. N. Effect of Soil Properties on the Kinetics of Phosphorus Desorption, **Soil Sci. Soc. Am. J.** 1983, 47 (3), 462– 467.

SILVA, J. C. et al. Análise de distribuição de chuva para Santa Maria, RS. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 1, p. 67- 72, 2007.

SIMPSON, A. L. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. *Naturwissenschaften* (2002) 89:84–88.

SIQUEIRA, J.O. & FRANCO, A.A. Biotecnologia do solo: fundamentos e perspectivas. Lavras, Escola Superior de Agricultura de Lavras, 1988. 235p.

SMITH, P., D. MARTINO, Z. CAI, D. GWARY, H. JANZEN, P. KUMAR, B. MCCARL, S. OGLE, F. O'MARA, C. RICE, B. SCHOLE, O. SIROTENKO. Agriculture. In Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 2007.

SMOLIKOWSKI, B.; PUIG, H.; ROOSE, E. Influence of soil protection techniques on runoff, erosion and plant production on semi-arid hillsides of Cabo Verde. **Agriculture Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 87, p. 67-80. 2001.

SOUSA, S.M.S.C.; FRAGA, V.S.; SALCEDO, I.H. Frações lábeis da matéria orgânica de solos na região semiárida. In: MENEZES, R.S.C.; SAMPAIO, E.V.S.B.; SALCEDO, I.H. Fertilidade do solo e produção de biomassa no semi-árido. Recife: Universitária UFPE, 2008, p. 105-122.

SOUZA, N. J. Desenvolvimento Econômico. 5<sup>o</sup> ed. São Paulo: Atlas, 2005.

SPOSITO, G.; SUTTON, R. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. **Environ. Sci. Technol.**, 39 (23), pp 9009–9015. 2005.

STEVENSON, F. J. Humus chemistry: genesis, composition, reaction. New York: **Wiley Interscience**, 1994, p. 443.

TATZBER, M.; STEMMER, M.; SPIEGEL, H.; KATZLBERGER, C.; HANERNHAUER, G.; GERZABEK, M.H. Impact of diferente tillage practices on molecular characteristic of humic acids in a long-term field experimente – Na application of three diferente spectroscopic methods. **Science of the Total Environment**, v. 406, p. 256 – 268, 2008.

TEIXEIRA, L. B.; OLIVEIRA, R. F.; JÚNIOR, J. F.; CHENG, S. S. Comparação de composto orgânico de Barcarena com adubos orgânicos tradicionais quanto as propriedades químicas. Comunicado técnico. **Embrapa**. 2002.

TEIXEIRA, S. T.; MELO, W. J.; SILVA, E. T. Heavy metals in a degraded soil treated with sludge from water treatment plant. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz.), v.62, n.5, p.498-501. 2005.

THE WORLD BANK – Disponível em: < <http://www.worldbank.org/pt/news/press-release/2015/10/04/world-bank-forecasts-global-poverty-to-fall-below-10-for-first-time-major-hurdles-remain-in-goal-to-end-poverty-by-2030>>. Acesso em: 30 de Junho de 2016.

THEODORO, V. C. A. et al., Alterações químicas em solo submetido a diferentes formas de manejo do cafeeiro. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27: 1039 – 1047, 2003.

TILMAN, D; BALZER, C.; COLINA, J.; BEFORT, L. B. Global food demand and the sustainable intensification of agriculture. *PNAS*. v. 108. n. 50. 2011.

TIECHER, T; SANTOS, D. R.; KAMINSKI, J; CALEGARI, A. Forms of inorganic phosphorus in soil under different long term soil tillage systems and winter crops. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* vol.36 no.1 Viçosa Jan./Feb. 2012

TRUBETSKAYA, O. E.; TRUBETSKOJ, O. A.; VOYARD, G.; RICHARD, C. Determination of hydrophobicity and optical properties of soil humic acids isolated by different methods. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 132, p. 84–89. 2013.

VIÉGAS, P. R. A. Análise foliar na citricultura: um instrumento necessário ao processo produtivo. Disponível em: <[http://www.citrograf.com.br/download/analise\\_foliar\\_citricultura.pdf](http://www.citrograf.com.br/download/analise_foliar_citricultura.pdf)>. Acesso em: 14 de Setembro de 2016).

VOGT, M., 2000, 'Art. Ökologie', *Lexikon der Bioethik*, vol. 2, Gütersloher Verlagshaus, Gütersloh, pp. 798–802.

WATMOUGH, S. A.; EIMERS, M. C.; DILLON, P. J. Manganese cycling in central Ontario forests: Response to soil acidification. **Applied Geochemistry**. v. 22, Issue 6, p. 1241–1247. 2007.

ZEHNDER, A.J.B., YANG, H., SCHERTENLIEB, R. Water issues: the need for action at different levels. **Aquatic Sciences**. v.65, 1–20. 2003.

ZHAO, Z.; SHAHROUR, I.; BAI, Z.; FAN, W.; FENG, L.; LI, H. Soils development in opencast coal mine spoils reclaimed for 1–13 years in the West-Northern Loess Plateau of China. **European Journal of Soil Biology**. v. 55, p. 40–46. 2013.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, p. 45 – 50, 1999