

GUILHERME RODRIGUES CARVALHO

**ÁCIDOS ORGÂNICOS, AÇÚCARES E NUTRIENTES EM
LIXIVIADOS DE MATERIAIS VEGETAIS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2003

A Deus, razão maior de nossa existência;
Aos nossos avós, *José Pedro e Maria Eulina*;
Aos nossos pais, *Edson e Jeanete*;
Aos irmãos *Carlos Gleyson, Gladyston e Glauco*;
Às cunhadas *Heloísa, Lucine e Clesiane*;
À *Carmem* e ao *Vitor*;
À *Daniela Fernandes*.

AGRADECIMENTO

A nossa família, pelo apoio constante, pelo incentivo e pelo entendimento nas ausências.

A todos que, direta ou indiretamente, participaram da realização desse sonho.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar o Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico (CNPq), pelo auxílio financeiro.

Ao Professor Ivo Jucksch, por não ter sido apenas orientador, mas amigo e companheiro, que nos acolheu de braços abertos, sempre nos apoiando e motivando, nos momentos mais difíceis.

Ao Professor Eduardo de Sá Mendonça, pela confiança depositada, pelas orientações, pelas sugestões e pelos múltiplos esforços dedicados para a execução dos trabalhos.

Ao Professor Ivo Ribeiro da Silva, nosso eterno mestre e amigo, pelas opiniões, pelas orientações, pelos conhecimentos, pela troca de experiências e pelo apoio incondicional, sem o qual, certamente, não teríamos traçado este caminho; e por muitas vezes ter feito dos nossos problemas os seus.

Ao Pesquisador Ramon Costa Alvarenga, da Embrapa-CNPMS, pela disponibilidade e pela presteza nos auxílios tão valiosos.

Ao Professor Gulab Newandram Jham, por ter possibilitado as análises cromatográficas; e ao Eduardo, pelos auxílios com os equipamentos e por estar sempre disponível.

Aos Professores Arne e Irene, pelo valioso auxílio na aquisição dos reagentes.

Aos Professores do Departamento de Solos da UFV, em geral, pelos ensinamentos transmitidos durante o curso e pelos auxílios nas pesquisas.

Ao Professor Vicente Gualberto, do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, pelos valiosos ensinamentos durante nossa caminhada estudantil, pela formação profissional, e também pela amizade e pelo apoio.

Aos laboratoristas e secretárias do Departamento de Solos da UFV, pelos auxílios, pela paciência, pela disponibilidade e por fazerem parte de nosso processo de formação.

Aos colegas e amigos que conhecemos em Viçosa, pelos muitos momentos de descontração, fazendo com que nossa amizade seja eterna.

Aos estudantes Peterson e Raquel, pelos muitos momentos de auxílio.

Especiais agradecimentos, pela amizade e convivência, àqueles colegas mais próximos, os quais, neste período de Viçosa, sofreram um pouco mais... Da república (Barbosa, JP, George, Todo Feio e Véio); da Viroleira (Pelifê, Paty, Cabeção, Pópó, Marcelera e Chupeta); da Cidade (Cristiano, Lulinha, José Roberto, Cirinho e equipe Central Motos); da Faculdade (Tom Tom, Jó, Saló, Janela e Leila, Kurihara, Moranguinho, José Flávio, Fred, Clodoaldo, Filipe, Ecila, Eduardinho, Brilhante, Grandão, Tarscrílio, Francis, Sávio e Bismark); dos Laboratórios do DPS (todos, sem exceção) e àqueles que, porventura, tenhamos esquecido de mencionar aqui.

À Bayer Environmental Science, nas pessoas dos senhores Gilberto Esmerini e Daniel D'Andrea, pela oportunidade de convívio, pelo aprendizado e pelo apoio no fechamento deste trabalho.

BIOGRAFIA

GUILHERME RODRIGUES CARVALHO, filho de Edson Aguiar Carvalho e Jeanete Maria Rodrigues Carvalho, nasceu em 17 de fevereiro de 1977, em Santo Antônio do Amparo (MG).

Graduou-se em Agronomia, pela Universidade Federal de Lavras (UFLA), em Lavras, Minas Gerais, em fevereiro de 2000.

Foi bolsista de iniciação científica do CNPq, trabalhando com cultura de tecidos *in vitro*, no Departamento de Fitotecnia da UFLA, de janeiro a novembro de 1996.

No período de novembro de 1996 a janeiro de 2000, participou do PET – Programa Especial de Treinamento, mantido pela CAPES, tendo como tutor o Prof. Vicente Gualberto, do Departamento de Ciências do Solo da UFLA.

Em fevereiro de 2000, ingressou no Programa de Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas, área de manejo e matéria orgânica do solo, na UFV, submetendo-se à defesa de tese em maio de 2003.

Trabalhou como safrista na Aventis CropScience Brasil Ltda., de março a julho de 2002, na região do Alto Paranaíba de Minas Gerais.

Atualmente trabalha na Bayer CropScience Ltda., prestando serviços à Bayer Environmental Science, nos Estados de Minas Gerais, Rio de Janeiro e Espírito Santo.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1. Ocorrência de ácidos orgânicos em materiais vegetais e sua interação com íons no solo	3
2.2. Papel de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na química dos solos	7
3. HIPÓTESES	11
4. OBJETIVOS	12
<i>CAPÍTULO 1 – ÁCIDOS ORGÂNICOS EM FEIJÃO GUANDU E SEU PAPEL NO TRANSPORTE DE NUTRIENTES EM PROFUNDIDADE: ESTUDOS PRELIMINARES.....</i>	13
INTRODUÇÃO	13
MATERIAL E MÉTODOS	14
Lavagens sucessivas em fitomassa aérea de feijão guandu (1 ^o ensaio)	14
Lixiviações sucessivas em colunas com solo (2 ^o ensaio)	15

RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
Lavagens sucessivas em fitomassa aérea de feijão guandu (1 ^o ensaio)	18
Lixiviações sucessivas em colunas com solo (2 ^o ensaio)	22
<i>CAPÍTULO 2 – CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CROMATOGRÁFICA DOS COMPOSTOS HIDROSSOLÚVEIS, ORIUNDOS DE MATERIAIS VEGETAIS</i>	26
INTRODUÇÃO	26
MATERIAL E MÉTODOS	27
RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
CONSIDERAÇÕES GERAIS	42
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
APÊNDICE	47

RESUMO

CARVALHO, Guilherme Rodrigues, M.S., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2003. **Ácidos orgânicos, açúcares e nutrientes em lixiviados de materiais vegetais**. Orientador: Ivo Jucksch. Conselheiros: Eduardo de Sá Mendonça, Ramon Costa Alvarenga e Gulab Newandram Jham.

O uso de cobertura morta, em sistemas de rotação de culturas, tem ocupado áreas cada vez maiores em nossa agricultura, principalmente quando se opta por sistemas de plantio menos agressivos aos solos. Muitas discussões, que envolvem os benefícios destes resíduos vegetais no ambiente radicular, têm sido feitas, principalmente, quando se trata da entrada de nutrientes e compostos orgânicos de baixo peso molecular no sistema solo. O presente trabalho teve como objetivos identificar e quantificar estes compostos hidrossolúveis liberados após o manejo de algumas plantas, geralmente inseridas nos sistemas de cultivo, e observar a capacidade destes resíduos em melhorar algumas características químicas de um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico. Para os ensaios, foram selecionados dez materiais vegetais, feijão-de-porco (*Canavalia ensiformes*), feijão-bravo-do-ceará (*Canavalia brasiliensis*), feijão guandu (*Cajanus cajan*), mucuna preta (*Mucuna atterrima*), crotalária (*Crotalaria juncea*) e milheto (*Pennisetum glaucum*), que foram

manejadas, quando do florescimento, e sorgo (*Sorghum bicolor*), milho (*Zea mays*), soja (*Glycine max*) e girassol (*Helianthus annuus*), colhidas, quando da maturação fisiológica das sementes. Amostras destes materiais, após secas e moídas, foram dispostas em funis de vidro, sendo procedidas dez lavagens com água ultrapura, num período de 45 dias. Estes lixiviados foram analisados química e cromatograficamente, observando teores de nutrientes e presença de compostos orgânicos. Constatou-se muita liberação de nutrientes e compostos orgânicos nas primeiras lixiviações, e, nas demais, detectadas, apenas, pouca quantidade de nutrientes. Dentre os materiais estudados, sorgo e girassol apresentaram as maiores liberações de ácidos orgânicos, e sorgo e feijão-de-porco, as maiores de açúcares. A presença de açúcares nos lixiviados foi uma constatação nova e, nas quantidades existentes, certamente atua no processo de movimentação de íons no perfil de solos, direta ou indiretamente. Para o ensaio com solo, foi selecionado material de feijão guandu, aplicado superficialmente às colunas com solo, na presença e ausência de calagem. Foram procedidas lixiviações por 50 dias, sendo os lixiviados coletados e analisados. O efeito dos tratamentos pode ser verificado após a terceira lixiviação, em que, na presença de resíduos vegetais, foram observados teores mais elevados de nutrientes nos lixiviados. Estes mesmos tratamentos apresentaram concentrações muito baixas de ácidos e açúcares, cujas substâncias não estavam presentes no controle. O método cromatográfico empregado, apesar de trabalhoso, mostrou-se eficiente em detectar compostos orgânicos em lixiviados de plantas e de colunas de solo. Este último, somente em baixa concentração salina.

ABSTRACT

CARVALHO, Guilherme Rodrigues, M.S., Universidade Federal de Viçosa, May, 2003. **Organic acids, sugars and nutrients in leachates from plant materials**. Adviser: Ivo Jucksch. Committee members: Eduardo de Sá Mendonça, Ramon Costa Alvarenga and Gulab Newandram Jham.

The use of mulch in crop rotation management systems has increased considerably in Brazilian agriculture lately, especially where less impactant soil management systems are adopted. Much has been discussed about the benefits of plant residues on the root environment and their role on the input of nutrients and low molecular weight organic compounds into the soil system. This work aimed at identifying and quantifying those water-soluble compounds leached from some plant species which are used as a part of rotation schemes, and at evaluating the ability of this residues to improve some chemical characteristics of an Oxisol. The species used as plant materials were: *Canavalia ensiformes*, *Canavalia brasiliensis*, *Cajanus cajan*, *Mucuna atterrima*, *Crotalaria juncea* and *Pennisectum glaucum*, all harvested during anthesis; and *Sorghum bicolor*, *Zea mays*, *Glycine max* and *Helianthus annuus*, which were harvested when seeds were physiologically mature. Dry, ground samples of those plant materials were accommodated in glass funnels and

washed with ultra-pure water during 45 days. The leachates were chemically and chromatographically analysed for nutrient content and presence of organic compounds. Nutrients and organic compounds levels were high in early leachings, but nutrient levels decreased thereafter. The leachates from *Sorghum bicolor* and *Helianthus annuus* had higher content of organic acids, and the leachates from *Sorghum bicolor* and *Canavalia ensiformes* were higher in sugars. The presence of sugars in the leachates was a new finding and because of the large amounts observed, they probably play a role in the mobilization of ions along the soil profile, directly or indirectly. For the soil experiment, we used *Cajanus cajan* material, which was applied to the surface of soil columns, in the absence or presence of liming. Leachings were proceeded during 50 days (at a four-day interval) and leachates were collected and analysed. The effect of treatments could be observed after the third leaching, where under plant residues, higher nutrient levels were present in leachates. The same treatments presented low levels of organic acids and sugars, which were not present in treatments without plant residues. The chromatographic method used, although laborious, was effective in detecting organic compounds from plant and soil leachates, but the latter only being adequate at low ion concentration.

1. INTRODUÇÃO

Na busca por um uso mais racional do solo, sempre almejando a sustentabilidade dos cultivos, surgiram sistemas mais sustentáveis para se trabalhar os solos e realizar os plantios, que não o tradicional sistema de revolvimento do solo, por meio de arações e gradagens.

Ao revolver o solo, o agricultor não somente onera suas operações de plantio, como possibilita a perda de nutrientes pela predisposição do solo à erosão, acelera a oxidação da matéria orgânica, reduz a microbiota do solo, possibilita a proliferação de plantas indesejáveis e auxilia o processo de assoreamento dos mananciais hídricos, dentre outros.

O não revolvimento do solo traz enormes benefícios ao agroecossistema como um todo e possibilita, ao longo dos anos, aumento da fertilidade e, conseqüentemente, dos índices de produtividade das glebas, sob plantio direto.

O sistema plantio direto (SPD), que preconiza, dentre outros, o revolvimento do solo apenas no leito de semeadura e a rotação de culturas e manutenção de palhada sobre o solo durante todo o ano, tem evoluído muito entre os agricultores, sendo utilizado nas mais diversas regiões do país, incluindo o cerrado.

A utilização do SPD trouxe muitas dúvidas, e, assim, passou a ser alvo de inúmeras pesquisas nos últimos anos, buscando, muitas vezes,

explicações, para os fatos observados naquelas áreas, onde o sistema já vinha sendo utilizado com sucesso.

Muitas inferências foram feitas acerca da aplicação superficial de calcário, insumo básico para viabilizar o cultivo em solos com elevado grau de intemperismo, como os do cerrado, onde os teores de cálcio e magnésio são baixos, havendo, também, toxidez por alumínio, especialmente em subsuperfície. A mobilização destes cátions para a subsuperfície é de primordial importância, para que este ambiente seja favorável ao desenvolvimento radicular e as plantas possam suportar os veranicos, tão comuns no cerrado brasileiro.

Estudos recentes têm demonstrado que resíduos vegetais, deixados à superfície de solos ácidos, podem propiciar movimentação descendente de cátions no perfil dos solos, além das possibilidades de deslocamentos físicos e mecânicos. Como consequência, pode-se ter a neutralização de elementos tóxicos como o alumínio em subsuperfície, o que melhora o crescimento radicular em profundidade. Assim, a capacidade das plantas em absorver água e nutrientes é favorecida.

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), presentes nos materiais vegetais, têm sido indicados como responsáveis por esta movimentação química no perfil. Isto ocorre em razão da capacidade que eles têm de formar complexos organo-metálicos de alta solubilidade na solução do solo. Embora ofereça uma explicação atrativa para esse fenômeno, até o presente momento as conclusões têm-se embasado apenas em evidências indiretas, sendo necessários mais estudos para observar o fato.

Dessa maneira, este trabalho teve como objetivo fornecer mais informações acerca desse fato, mediante ensaios com materiais vegetais e sua interação com o solo, observando a liberação de elementos em colunas de solo tratadas com material vegetal (Capítulo 1), bem como detalhando um pouco mais esta cinética de liberação de compostos hidrossolúveis e nutrientes, em dez materiais vegetais, utilizados na agricultura brasileira (Capítulo 2).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Ocorrência de ácidos orgânicos em materiais vegetais e sua interação com íons no solo

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, de fundamental importância na ciclagem de nutrientes no solo, podem-se originar da decomposição microbiana de materiais orgânicos, dos exsudatos de raízes e das substâncias lixiviadas das folhas (van Hees et al., 2000). Eles têm tempo de permanência no solo muito curto (talvez horas), embora sejam produzidos, continuamente ao longo do ciclo de vida, dos microrganismos e plantas (Sposito, 1989).

Na planta, o conteúdo de ácidos orgânicos é governado, primariamente, pela via de fixação de C por ela desenvolvida (diferenciação entre plantas C_3 e C_4), seu status nutricional e sua idade. Normalmente, o conteúdo de ácidos orgânicos, na raiz, perfaz um total aproximado de 1 a 4 % do seu peso seco, conteúdo comparável, pelo menos, para milho, com outros principais solutos orgânicos presentes nas células da raiz, como aminoácidos e açúcares. Outro fator importante, na determinação dos níveis de ácidos orgânicos nas raízes, refere-se ao balanço cátion/ânion na solução do solo. Em situações, em que há excesso de cátions

(particularmente K), a carga negativa requerida para o equilíbrio provém, freqüentemente, de ácidos orgânicos, como o malato e o citrato. Por outro lado, raízes que crescem em presença de NH_4^+ têm menor concentração de ácidos orgânicos, em relação àquelas que crescem em presença de NO_3^- (Jones, 1998).

Os ácidos orgânicos também podem influenciar a disponibilidade de cátions metálicos e o intemperismo mineral do solo, por meio da lixiviação dos mesmos. No caso específico do Al, a complexação de formas monoméricas deste elemento ou sua precipitação pode reduzir a sua toxidez às raízes, uma vez que a intensidade da fitotoxidez parece correlacionar-se com a atividade do íon Al^{3+} na solução do solo (Ma et al., 1997).

Há muito tempo, o Al tem sido reconhecido como o principal fator limitante para o crescimento de raízes em solos ácidos. Os mecanismos de toxidez propostos incluem a interação com os constituintes celulares na raiz, uma vez que o Al possui alta afinidade por compostos como o fósforo, na forma inorgânica (Pi), nucleotídeos, RNA, DNA, proteínas, ácidos carboxílicos, fosfolipídeos, heteropolissacarídeos, lipopolissacarídeos, flavonóides etc, causando o rompimento da membrana plasmática e interrupção dos mecanismos de transporte na célula (Ma et al., 1998 e Silva et al., 2002).

Os ácidos orgânicos, liberados pelas raízes, formam rapidamente complexos ácido orgânico-Al no apoplasto e na solução do solo, principalmente na rizosfera, tornando o Al não-tóxico o que faz com que as raízes sejam de 5 a 20 vezes mais resistentes a este elemento. Este grau de complexação depende não só do ácido orgânico envolvido e do pH, como também da concentração e tipo de metal presente na solução do solo. O oxalato, por exemplo, ao contrário do citrato e malato, tem a tendência de precipitar na presença de Ca. Apesar disso reduzir sua habilidade em complexar alguns nutrientes, pode ser, por outro lado, importante na liberação de P ligado a Ca, em minerais como a apatita (Jones, 1998).

A solubilização de metais dos minerais primários é influenciada pela estrutura e pela composição dos grupos funcionais dos ácidos orgânicos. Segundo Evans Jr. e Zelazny (1990) e Hue et al. (1986), os ácidos

alifáticos de cadeia curta são mais efetivos do que os de estrutura aromática, em liberar e complexar o Al da fase sólida, mesmo nas concentrações encontradas nas soluções de solo. Dentre os ácidos alifáticos, os que apresentam grupo funcional di ou tricarboxila, formam estrutura anelar mais estável com o Al do que os monocarboxílicos (Hue et al., 1986; Evans Jr. e Zelazny, 1990).

Hue et al. (1986) observaram que a capacidade de detoxificação de Al é altamente correlacionada com a posição relativa dos grupos carboxila (-COOH) e hidroxila (-OH) na cadeia de carbono principal. Assim, os ácidos orgânicos mais efetivos, cítrico e tartárico, possuem dois pares de grupamentos OH/COOH, ligados a duas moléculas de carbono adjacentes, ou, então, dois grupos -COOH, ligados diretamente entre si (oxálico). Ácidos moderadamente efetivos têm apenas um par de grupamentos OH/COOH na cadeia principal (málico e salicílico) ou dois grupos -COOH, ligados a uma única molécula de carbono (malônico). Os ácidos pouco efetivos não possuem nenhuma dessas configurações estruturais, à exceção do ácido láctico. Dependendo da posição relativa dos grupamentos OH/COOH na cadeia principal, pode haver a formação de uma estrutura anelar com o Al com cinco (pentagonal) ou seis (hexagonal) ligações.

O ácido cítrico, por exemplo, é conhecido como um efetivo detoxificador de Al, pois forma com este complexos muito mais estáveis do que o malato (Hue et al., 1986). Esta diferença é explicada pela constante de estabilidade dos complexos formados, sendo o $\log k_{eq}$ para o complexo Al-citrato de 12,26 e de 6,0, para o complexo Al-malato.

Outro importante fator a ser considerado, em relação à reatividade dos ácidos orgânicos, refere-se à constante de dissociação dos grupos carboxílicos (pH , no qual existe uma probabilidade de 50 % dos principais grupos carboxílicos estarem dissociados na solução aquosa do solo - pH_{dis}). O ácido fórmico, por exemplo, produzido por bactérias e encontrado nos exsudatos de raízes de milho, tem um pH_{dis} 3,8; o ácido acético, produzido microbiologicamente, sobretudo em condições de anaerobiose, e nos exsudatos de raízes, tem pH_{dis} 4,8; os ácidos oxálico e tartárico, excretados por raízes de cereais, têm pH_{dis} 1,3 e 3,0, respectivamente; e o ácido cítrico, produzido por fungos e, também, excretado por raízes, tem

pH_{dis} 3,1. Os ácidos fórmico e acético são encontrados na solução do solo, em uma série de concentrações que variam de 2 a 5 mmol L⁻³, enquanto as concentrações de ácido oxálico e tartárico podem variar de 0,05 a 1 mmol L⁻³. A concentração do ácido cítrico, em solução, é < 0,05 mmol L⁻³ (Sposito, 1989). Entre os ácidos naturais estudados, entretanto, o cítrico é considerado o mais eficiente, por diminuir a toxidez de Al às raízes de trigo (Miyazawa et al., 1992), de algodão (Hue et al., 1986) e de centeio (Muchovej et al., 1988).

Jones e Darrah (1994) estimaram que, apenas 10 a 25 % do citrato, liberado na solução do solo, efetivamente, formam complexos com o Al. Esse efeito complexante, no entanto, é maximizado na região rizosférica, onde a concentração de ácidos orgânicos é mais elevada (Shaff et al., 2000). Para o malato, Jones et al. (1996) encontraram que de 60 a 90 % do total excretado pela raiz na solução é rapidamente adsorvido pela fase sólida do solo.

Franchini et al. (1998) obtiveram relação direta entre carbono orgânico e quantidade de Al lixiviado. Ao analisar a fração orgânica hidrossolúvel, obtida após lavagens com água dos materiais vegetais, observaram que, entre os componentes do carbono orgânico, a maior contribuição foi de ácidos orgânicos dióicos ou trióicos, com quatro a seis carbonos. Entre estes, foram identificados, por cromatografia gasosa, o maleico e o cítrico.

Suthipradit et al. (1990), trabalhando com soja e feijão vigna, observaram efeito significativo na redução da toxidez de Al, pela complexação com ácido fúlvico a 65 mg L⁻¹ de carbono orgânico, cuja concentração foi estimada em 33 µM. Estes ácidos complexaram 90% do alumínio, adicionado à solução nutritiva (25 µM), sendo que o crescimento radicular não foi afetado. Para os ácidos málico e oxálico, não se observou efeito de proteção, em contraposição às respostas constatadas por Hue et al. (1986). Os autores relacionaram esta baixa ação à alta concentração de Ca na solução (500 µM). No ensaio de Hue et al. (1986), a concentração de Ca, em solução, foi de apenas 250 µM. Desta forma, estes ácidos estariam complexando o Ca, restando uma baixa concentração dos mesmos para complexar todo o Al, presente na solução, e assim amenizar os efeitos tóxicos deste às raízes. Outra explicação para este fato seria a

tendência do oxalato precipitar, quando em presença de Ca, conforme mencionado por Jones (1998).

A biodegradação dos ácidos orgânicos parece ser altamente dependente da quantidade e do tipo de adsorção destes às partículas do solo, com os hidróxidos de Al e Fe provendo a maior proteção efetiva. Esta adsorção é altamente dependente do pH, o que ocorre é um aparente aumento com o decréscimo do pH em solução. A reversibilidade da adsorção é, ainda, pouco conhecida. No processo de decomposição microbiana, aparentemente 60 % dos ácidos orgânicos são mineralizados para CO₂ e, cerca de 40 %, incorporados às novas células da biomassa. Esta mineralização parece não ser influenciada pela presença de outros componentes dos exsudados como açúcares simples e aminoácidos. Embora possam consumir os exsudados das raízes, os microrganismos são também responsáveis pela produção de uma larga série de ácidos orgânicos, especialmente em situações em que há restrição no suprimento de nutrientes (Jones, 1998).

2.2. Papel de ácidos orgânicos de baixo peso molecular na química dos solos

No Brasil, pesquisas realizadas, em sistema plantio direto, têm constatado a movimentação química do calcário, aplicado superficialmente nas camadas subsuperficiais. Alguns autores sugerem a lixiviação de complexos organo-metálicos, formados entre compostos orgânicos, provenientes da decomposição dos resíduos vegetais, que permanecem à superfície do terreno, e cátions polivalentes, oriundos da aplicação do corretivo. Desse modo, ocorre uma alteração na carga destes cátions divalentes, o que facilita sua movimentação no perfil dos solos (Franchini et al., 1998; Miyazawa et al., 1996).

Essa movimentação de íons pode ser explicada pela formação de complexos, na superfície do solo, entre H, Ca ou Mg e ânions orgânicos, liberados durante a decomposição de resíduos vegetais. Dessa forma ocorrerão elevação do pH, na superfície, e formação de pares iônicos neutros com Ca e Mg, facilmente lixiviáveis para a subsuperfície. Na

camada subsuperficial, o Ca e o Mg dos compostos são deslocados pelo Al trocável do solo, pois os íons Al formam complexos mais estáveis, diminuindo, assim, a acidez trocável e aumentando os teores de cátions básicos nesta camada (Miyazawa et al., 1996).

Pavan (1994), avaliando o efeito de técnicas de manejo da cobertura do solo na movimentação de calcário, aplicado superficialmente em pomares de macieira, verificou a movimentação de Ca e a redução nos teores de Al até 40 cm de profundidade, utilizando-se *mulch* com aveia e serragem. Para este autor, esta movimentação do Ca é devida à ação dos ânions orgânicos, liberados pela decomposição do material vegetal, já que nenhuma especiação química foi realizada pelo autor. A redução do Al^{3+} foi atribuída à complexação orgânica.

Avaliando os efeitos da aplicação superficial de gesso, calcário, esterco de galinha e lodo de esgoto, Hue e Licudine (1999) observaram maior efeito dos resíduos orgânicos, em reduzir a saturação de alumínio ao longo do perfil, principalmente abaixo dos 20 cm, sendo o esterco de galinha o mais eficaz. Uma efetiva movimentação de cálcio, no perfil, foi observada nos tratamentos com resíduos orgânicos, semelhante à ação do gesso e muito superior à do calcário.

Miyazawa et al. (1993), citando vários autores, mencionam que os principais mecanismos, pelos quais o material orgânico influencia a acidez do solo são: (a) adsorção de H e Al na superfície do material vegetal; (b) precipitação do alumínio pelo aumento do pH, em razão das reações de troca entre ânions orgânicos e hidróxidos terminais dos óxidos de Fe e Al; (c) associação de ânions orgânicos com o H no solo; e (d) complexação do Al com ácidos orgânicos.

Estudos realizados por Franchini et al. (1999), com incubação de resíduos de nabo forrageiro, soja e trigo, em horizonte Bw de solos do Paraná, mostraram que, imediatamente após a aplicação dos resíduos, ocorreram aumentos no pH, nos teores de Ca, Mg e K trocáveis e solúveis, carbono orgânico dissolvido (COD) e Al solúvel; e redução no teor de Al trocável. A intensidade das alterações foi relacionada com os resíduos vegetais na seguinte ordem: nabo > soja > trigo. Durante a incubação, o COD na solução do solo foi rapidamente reduzido. Esta redução não

alterou os teores de K, mas reduziu drasticamente os teores de Al, Ca e Mg na solução do solo, o que demonstrou a importância do COD na manutenção de cátions polivalentes em solução, por meio do mecanismo de complexação orgânica. A especiação química demonstrou que mais de 90 % do Al total em solução estava na forma orgânica. A composição da fração orgânica e inorgânica, da fração hidrossolúvel de resíduos vegetais, demonstrou ser a principal responsável pelas alterações químicas observadas nas amostras dos solos ácidos. De modo geral, as leguminosas proporcionaram maior aumento de pH e neutralização do alumínio no solo do que as gramíneas, sendo tal efeito relacionado com o teor de cátions básicos no material vegetal, o que concorda com os resultados obtidos por Bessho e Bell (1992).

A decomposição de resíduos vegetais foi avaliada por Miyazawa et al. (1993), em que os resíduos de leguminosas (ervilhaca comum, feijão-bravo-do-ceará, mucuna, feijão-de-porco, nabo forrageiro, entre outros) foram, em geral, os mais eficientes na neutralização do H^+ . As gramíneas (azevém, capim-colonião, centeio, aveia-preta e palha-de-milho) e a serragem de pinus foram os materiais com menor capacidade de neutralização de H^+ . A capacidade de neutralização do H^+ , no pH 3,5, pelos materiais vegetais, variou de $0,13 \text{ meq g}^{-1}$ (serragem de pinus) a $0,95 \text{ meq g}^{-1}$ (feijão-bravo-do-ceará). Os materiais vegetais com relações C/N mais estreitas causaram as maiores neutralizações de H^+ , mas, também, foram os que mais contribuíram para a complexação orgânica do Al (> 50 %).

Os materiais vegetais causaram aumentos rápidos no pH do solo, com valores máximos aos 10 e 20 dias de incubação. Após este período, houve redução gradativa e estabilização, aos 120 dias, acima do nível da testemunha. O autor cita que, embora os efeitos sejam de curta duração, os materiais vegetais podem constituir importantes melhoradores da fertilidade dos solos ácidos, pelo menos na fase inicial da próxima cultura do sistema de rotação, tendo em vista que a maioria das espécies anuais apresenta ciclo de desenvolvimento inferior a quatro meses (Miyazawa et al., 1993).

A maior ou menor eficiência, em amenizar a toxidez de alumínio e provocar o carreamento de nutrientes, parece estar relacionada com os

tipos de ácidos orgânicos, produzidos pelos exudados radiculares, e, ou, liberados durante a decomposição dos resíduos vegetais. Porém, apenas inferências têm sido feitas, devido à falta de evidências diretas que comprovem este mecanismo. Uma especificação dos ácidos orgânicos presentes, em cada material, pode ser obtida, com alta exatidão, através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC) ou por cromatografia gasosa (CG-MS). No entanto, estudos deste gênero ainda são pouco encontrados na literatura.

3. HIPÓTESES

Na decomposição de resíduos vegetais, são liberados ácidos orgânicos que, associados ou não à calagem superficial, melhoram o transporte de cátions básicos pelo perfil de solos ácidos.

A quantidade e o tipo de ácido orgânico e os teores de nutrientes, liberados pelas plantas, são variáveis, tanto entre as espécies de plantas cultivadas quanto em adubos verdes.

4. OBJETIVOS

Avaliar a eficácia do feijão guandu utilizado para cobertura de solo, na movimentação de Ca, Mg e K.

Avaliar, qualitativa e quantitativamente, os ácidos orgânicos liberados dos materiais vegetais.

CAPÍTULO 1

ÁCIDOS ORGÂNICOS EM FEIJÃO GUANDU E SEU PAPEL NO TRANSPORTE DE NUTRIENTES EM PROFUNDIDADE: ESTUDOS PRELIMINARES

INTRODUÇÃO

A idéia de se realizar alguns testes iniciais surgiu do grande número de questionamentos quando da elaboração da metodologia. Algumas informações já eram conhecidas, como o estágio de manejo dos materiais vegetais, as metodologias básicas a serem seguidas e algumas alternativas para os problemas que, porventura, surgissem, durante o procedimento das análises.

No entanto, questões como: qual o número de lixiviações necessárias, quais compostos hidrossolúveis estariam presentes, qual a melhor maneira de instalar as colunas, como eliminar algumas variáveis indesejáveis, como ajustar ao máximo os aparelhos para as análises propostas e, também, como familiarizar com os métodos a serem empregados, foram alguns dos entraves encontrados. Tudo isto seria necessário para otimizar os ensaios posteriores, em que se trabalharia com maior número de variáveis e materiais, possibilitando o plantio escalonado das espécies vegetais, a importação de alguns padrões e materiais incomuns, para minimizar futuras perdas de repetições.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram realizados dois ensaios exploratórios, no Laboratório de Matéria Orgânica do Solo, da Universidade Federal de Viçosa, o primeiro somente com materiais vegetais, e o segundo, envolvendo solo.

Para realização destes, foram utilizadas amostras da parte aérea de feijão guandu, em fase de rebrota, de aproximadamente 30 dias. Esta escolha foi feita por esta ser uma leguminosa bastante utilizada em sistemas de rotação.

O material amostrado foi picado, seco em estufa de circulação forçada a 50 °C até massa constante, moído e passado em peneiras de 1 mm, sendo acondicionado em sacos-de-papel para uso posterior.

Simultaneamente aos ensaios, realizou-se a análise das quantidades totais de AOBPM, presentes neste material. Para tal, utilizou-se uma porção de 100 g de material vegetal fresco, com 66,65 % de umidade, colhido na mesma gleba daquelas amostras utilizadas nos ensaios. Esta amostra de feijão guandu foi finamente picada e macerada em almofariz de porcelana, com adição de 350 mL de água ultrapura. O material foi agitado por dez minutos e submetido à centrifugação a 28.000 g por 5 min, a uma temperatura de 4 ± 1 °C, para retirada da fração líquida. Logo após a centrifugação, separaram-se alíquotas de 5 mL, que foram passadas em filtro lento e, posteriormente, em membranas de nitrocelulose de 0,45 µm. Estas alíquotas foram liofilizadas e armazenadas sob refrigeração, para posterior análise de compostos hidrossolúveis, cuja metodologia é apresentada abaixo.

Lavagens sucessivas em fitomassa aérea de feijão guandu (1º ensaio)

Duas amostras de 15 g de material vegetal seco e moído foram colocadas sobre papéis-filtro rápidos, acomodados sobre funis, para que se procedessem as lavagens sucessivas, simulando precipitações com 200 mL de água por lavagem, com intervalo de 4 dias. Foi utilizada água ultrapura para minimizar as interferências. O filtrado de cada lavagem foi recolhido para análise da fração hidrossolúvel.

Após cada filtração, o pH era medido, acondicionando-se o filtrado em frascos plásticos, que era levado ao freezer a -5°C , por onde permanecia até a realização das análises químicas.

As amostras submetidas às análises cromatográficas foram, então, filtradas em membranas de nitrocelulose de $0,45\ \mu\text{m}$ e acondicionadas em tubos, para concentração das amostras, até eliminação de toda água. Após liofilizadas, as amostras foram armazenadas, sob refrigeração, até o momento da análise.

A análise cromatográfica baseou-se no método desenvolvido por Silva et al. (2003). Os frascos, contendo o material liofilizado, foram retirados do refrigerador. Adicionaram-se, ao material retirado, $150\ \mu\text{L}$ de BSTFA [bis(trimetilsilil)trifluoracetamida] e $50\ \mu\text{L}$ de piridina, permanecendo por 30 minutos em bloco aquecido a 50°C , para otimizar a derivatização dos compostos. Antes de serem injetadas no aparelho, as amostras eram sonicadas por 15 min, cujo procedimento aumentou a recuperação de ácidos orgânicos em 16,5 %. Este material foi, então, transferido para vidros de amostrador automático e analisado em cromatógrafo a gás (GC-17A; Shimadzu) com detecção e espectrômetro de massa (QP-5000). Utilizou-se coluna do tipo DB1, com 30 cm de comprimento e $0,25\ \text{mm}$ de diâmetro. Durante a corrida, que durou 30 min, as condições foram: fluxo de hélio, $1,5\ \text{mL min}^{-1}$; temperatura inicial do forno, 80°C ; temperatura final do forno, 250°C ; e incremento de temperatura de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A temperatura do injetor foi 220°C e a do detector, 250°C . O espectro de massas detectadas foi de 40 a 400 M/Z. Os picos referentes aos ácidos orgânicos, nas amostras, foram identificados, com base no tempo de retenção, e confirmados, por meio do espectro de massa de padrões conhecidos de ácidos orgânicos. As áreas sob os picos foram integradas, por meio de 'software', e utilizadas na quantificação dos diferentes componentes.

Nos extratos, avaliaram-se também os teores de Ca e Mg por espectrofotometria de absorção atômica.

Lixiviações sucessivas em colunas com solo (2^o ensaio)

Para montagem deste ensaio, foram utilizados tubos de PVC de 100 mm de diâmetro, com altura de 20 cm. Estes tubos foram seccionados

em anéis de 2,5 cm de altura, sobrepostos novamente e parafinados em toda parede interna, para minimizar o “efeito parede”, fazendo com que a água percolasse através da massa de solo. Sob estas colunas, colocou-se uma tela fina, tipo sombrite, para reter o solo, e um tampão de PVC, para vedar a coluna. Na extremidade inferior do tampão, foram feitos dois furos, onde colocaram-se mangueiras para a saída do lixiviado, que foi coletado em erlenmeyers.

O solo utilizado, no ensaio, foi um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico, oriundo de Três Marias, Minas Gerais (Quadro 1).

Os tratamentos consistiram de: 1- testemunha, coluna com solo apenas; 2- coluna com solo e feijão guandu em superfície; e 3- coluna com solo e feijão guandu em superfície mais calagem superficial, na forma de carbonato de cálcio e de magnésio (4:1 em moles). As unidades experimentais foram dispostas em blocos casualizados com duas repetições.

Para o cálculo da quantidade de solo a ser colocada em cada coluna, foram tomados o volume da coluna e a densidade aparente do solo. Assim, cada coluna recebeu 1.963,5 g de solo, e sobre este, depois de montadas as colunas, foram completados os tratamentos.

Para os tratamentos, que envolveram material vegetal, foram colocadas 15,7 g de matéria seca de feijão guandu, quantidade correspondente a 20 t ha^{-1} de matéria seca. Este material vegetal foi reidratado com 120 mL de água ultrapura, antes de ser depositado na superfície do solo das colunas.

A necessidade de calagem foi calculada pelo método de saturação por bases (para $V = 50 \%$) e, adotando-se as recomendações utilizadas para calagem superficial sem incorporação do corretivo, em sistemas de semeadura direta, onde se aplica $\frac{1}{4}$ da dose total calculada para a amostra de 0-20 cm, para a textura em questão (Ribeiro et al., 1997; Bartz, 1998; Pöttker, 1998). Assim sendo, prepararam-se misturas com 0,6590 g de carbonato de cálcio e 0,1388 g de carbonato de magnésio, que foram colocadas sobre o solo nas colunas com este tratamento.

Quadro 1. Características químicas e físicas da amostra do Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico de Três Marias

Característica	LV – Três Marias
Areia Grossa (%) ⁽¹⁾	40
Areia Fina (%) ⁽¹⁾	15
Silte (%) ⁽¹⁾	17
Argila (%) ⁽¹⁾	28
Densidade TFSA (g cm ⁻³) ⁽²⁾	1,25
pH H ₂ O ⁽³⁾	4,00
Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	1,30
Ca (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	0,09
Mg (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁴⁾	0,23
SB (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁵⁾	0,42
t (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁶⁾	1,72
H + Al (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁷⁾	7,3
T (cmol _c dm ⁻³) ⁽⁸⁾	7,72
V (%) ⁽⁹⁾	5,48
m (%) ⁽¹⁰⁾	75,58
K (mg dm ⁻³) ⁽¹¹⁾	41,00
P (mg dm ⁻³) ⁽¹²⁾	1,10
P-rem (mg L ⁻¹) ⁽¹³⁾	14,15

⁽¹⁾ Embrapa 1997. ⁽²⁾ Método da proveta. ⁽³⁾ Relação Solo-Água 1:2,5. ⁽⁴⁾ Extrator HCl 1 mol L⁻¹. ⁽⁵⁾ Soma de bases. ⁽⁶⁾ CTC efetiva. ⁽⁷⁾ Extrator Ca(Oac)₂ 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0. ⁽⁸⁾ CTC a pH 7,0. ⁽⁹⁾ Porcentagem de saturação por bases. ⁽¹⁰⁾ Porcentagem de saturação por alumínio. ⁽¹²⁾ Extrator Mehlich-1. ⁽¹³⁾ Fósforo remanescente.

Após a distribuição dos tratamentos, procedeu-se à saturação das colunas com água deionizada. Para garantir a saturação de toda massa de solo, as colunas foram colocadas em bacias com água, até a altura de 2/3 da coluna, permanecendo assim por 24 horas. Após este período, as colunas foram dispostas em suportes específicos para se iniciar as lixiviações.

As lixiviações, em número de 13, foram realizadas de 4 em 4 dias utilizando-se conta-gotas aferido para $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, e 200 ml de água deionizada por lixiviação, sendo cada uma equivalente a uma precipitação de 25 mm, em coluna de 100 mm de diâmetro. Após cada lixiviação, colocavam-se sacos plásticos sobre as colunas, para evitar tanto contaminações como perda excessiva de água por evaporação. Os lixiviados foram filtrados e guardados em frascos plásticos, sob refrigeração a -5°C , sendo separadas duas alíquotas, uma para medição de pH e outra para filtragem em membrana de nitrocelulose $0,45 \mu\text{m}$, para análises cromatográficas.

Nos lixiviados, foram avaliados, além do pH, os teores de Ca, Mg, Fe e Mn por espectrofotometria de absorção atômica e o K, por fotometria de chama (EMBRAPA, 1999). O carbono orgânico dissolvido foi também analisado colorimetricamente, segundo Bartlett e Ross (1988). A análise cromatográfica foi feita por cromatografia gasosa, utilizando-se espectrômetro de massa para detecção, conforme descrito acima.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Lavagens sucessivas em fitomassa aérea de feijão guandu (1^o ensaio)

A utilização do papel de filtro para o ensaio, em questão, permitiu apenas que fossem feitas quatro lavagens nos materiais vegetais, pois, após estas lavagens, a obstrução dos poros do papel impediu totalmente a passagem da água. A opção encontrada, para o prosseguimento dos ensaios, foi colocar no fundo do funil uma camada de lã de vidro, devidamente lavada e inerte para pré-filtragem do material mais grosseiro, com posterior filtragem.

O comportamento dos cátions Ca e Mg, na solução efluente, seguiu uma tendência semelhante. Pode-se observar, na primeira lixiviação, uma concentração 3 a 4 vezes mais alta destes cátions na solução efluente, em relação à segunda lixiviação, e a partir desta, as concentrações foram semelhantes até a quarta lixiviação (Figura 1). Foram feitas apenas quatro

lavagens, equivalentes a uma incubação de 16 dias em cada material, não possibilitando a mensuração das concentrações nos lixiviados em prazo mais longo. No entanto, a redução nesta concentração de cátions mesmo que pequena, após a segunda lixiviação, aponta para concentrações cada vez menores ao longo do tempo de incubação.

Como os materiais vegetais estavam finamente moídos, apresentando grande superfície específica para ser umedecida e lavada, a maior parte dos cátions prontamente lixiviáveis foram carreados na primeira lavagem, restando, assim, menor concentração para ser lixiviada nas demais lavagens. Deve-se ressaltar que, sob condições de campo, essa liberação pode ocorrer com menor velocidade.

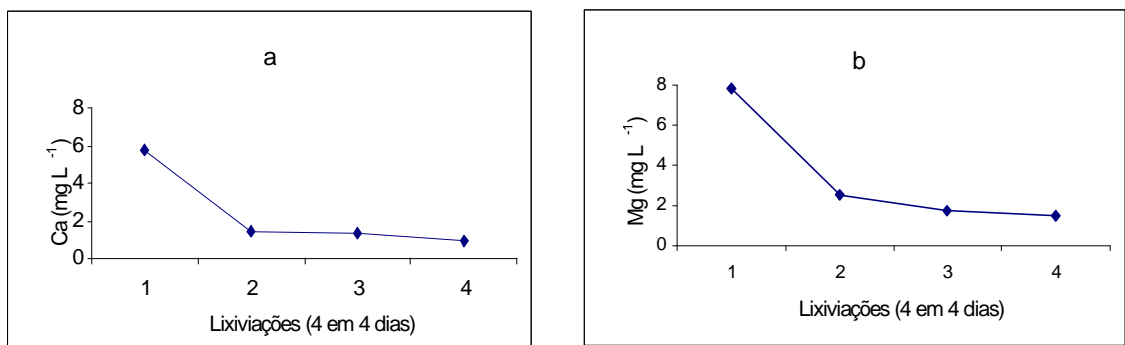


Figura 1. Concentrações de cálcio (a) e de magnésio (b) nas soluções efluentes de feijão guandu.

As amostras submetidas à análise cromatográfica apresentaram uma série de ácidos orgânicos de baixo peso molecular (Figura 2). As concentrações destes ácidos foram mensuradas e são apresentadas no Quadro 2, juntamente com o tempo de retenção de cada composto. Para efeito de comparação, um cromatograma-padrão de ácidos orgânicos é apresentado (Figura 3). Pode-se observar que os ácidos málico, fumárico, cítrico e oxálico foram as espécies dominantes presentes nos lixiviados de feijão guandu. Com exceção do ácido fumárico, os demais são capazes de formar complexos de alta estabilidade com Ca e Al (Ryan et al., 2001). Dessa forma, os ácidos orgânicos, liberados por esse adubo verde, podem colaborar para

reduzir a toxidez de alumínio, por causa da formação de complexos não-tóxicos na solução do solo (Huet et al., 1986), bem como colaborar para o transporte de cátions básicos para horizontes subsuperficiais ácidos, de modo a favorecer um crescimento radicular mais profundo de espécies mais sensíveis ao Al^{3+} . Embora essa capacidade de ácidos orgânicos em carrear elementos para camadas mais profundas e em detoxificar Al^{3+} já seja conhecida (Hue et al., 1986; Miyazawa et al., 1992; Jones, 1998), a quantificação destes compostos e sua relação direta com alguns destes fenômenos ainda precisa ser mais bem explorada em pesquisas futuras.

A cromatografia gasosa, com detector de massa, mostrou-se eficiente na constatação desses compostos orgânicos de cadeia curta em soluções lixiviadas de materiais vegetais, possibilitando detecção de concentrações relativamente pequenas. No caso de amostras de soluções de solo, algumas restrições, com relação à análise de soluções mais salinas, foram constatadas, o que será discutido, posteriormente.

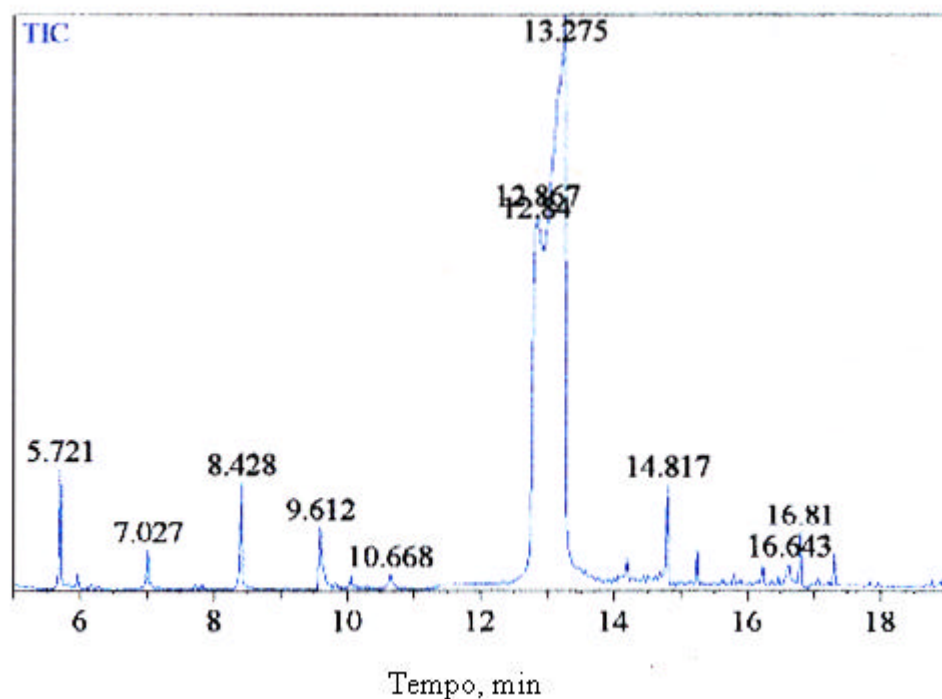


Figura 2. Cromatograma de amostra do extrato da fitomassa fresca de feijão guandu. 7.027 = ácido oxálico; 8.428 = ácido malônico; 9.612 = ácido malêico; 10.668 = ácido fumárico; 12.840 = ácido málico; 14.817 = ácido tartárico; 16.810 = ácido cítrico.

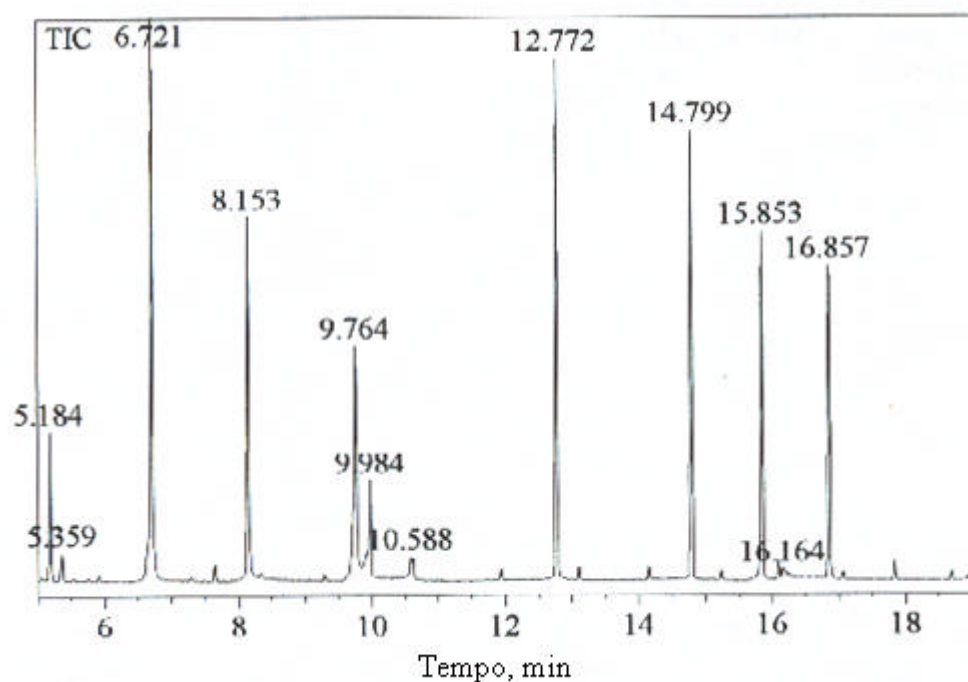


Figura 3. Cromatograma padrão de ácidos orgânicos. 6.721 = ácido oxálico; 8.153 = ácido malônico; 9.764 = ácido malêico; 9.984 = ácido succínico; 10.588 = ácido fumárico; 12.772 = ácido málico; 14.799 = ácido tartárico; 15.853 = ácido trans-aconítico; 16.857 = ácido cítrico.

Quadro 2. Especificação cromatográfica de ácidos orgânicos em material vegetal de feijão guandu

Composto	Tempo de retenção	Concentração	Participação
	min.	$\mu\text{g kg}^{-1}$	%
Ácido Oxálico	7,027	36,44	9,58
Ácido Malônico	8,428	24,98	6,57
Ácido Malêico	9,752	22,74	5,98
Ácido Succínico	10,073	< 2,00	-
Ácido Fumárico	10,668	44,62	11,73
Ácido Málico	12,840	207,98	54,69
Ácido Tartárico	14,817	< 2,00	-
Ácido Cítrico	16,810	43,56	11,45
Σ		380,32	100,00

Lixiviações sucessivas em colunas com solo (2º ensaio)

Ocorreu um aumento generalizado da concentração de nutrientes, na segunda lixiviação, e decréscimo do pH, à exceção dos tratamentos com calagem, cuja alteração mais acentuada ocorreu na quarta lixiviação (Figura 4d). Possivelmente, houve esta alteração, em função do processo de saturação com água das colunas com solo, feita para garantir a percolação da água por todo o solo da coluna. Com isso, os elementos em solução movimentaram-se, durante a primeira lixiviação, para a parte inferior da coluna, sendo eluidos na segunda lixiviação.

Observa-se que a inserção da calagem, mesmo que em superfície, poderia aumentar a CTC do solo, provocando uma maior retenção de elementos na coluna de solo, o que demandaria mais lixiviações para que estes elementos viessem a transpor a massa de solo.

O comportamento relativo da concentração de cátions, em solução, foi semelhante em todos tratamentos, ao longo do tempo. O controle, não possuindo nenhuma adição ao solo, manteve-se sempre em níveis mais baixos, seguido do tratamento com material vegetal, em níveis intermediários. O tratamento com guandu, na presença de calcário, mostrou-se quase sempre com concentrações superiores, o que tende a diferenciar nos resultados, presente ao longo das lixiviações.

A calagem provocou um aumento nas concentrações de Ca e Mg nos lixiviados, como esperado, mas também de K, superior aos tratamentos sem calagem. O aumento da concentração de Ca e Mg, na solução do solo, pode provocar um deslocamento de cátions mono e bivalentes da matriz para a solução, ficando estes passíveis de lixiviação.

Estes resultados confirmam outras constatações de viabilidade de calagem superficial na melhoria das características químicas do solo (Pavan, 1994; Miyasawa et al., 1996; Franchini et al., 1999). Como o solo, utilizado no ensaio, apresenta textura média, o fenômeno pode ter sido mais evidente do que em solos argilosos, onde ocorre maior interferência das superfícies de troca dos argilominerais na movimentação dos elementos, via solução do solo.

A partir da 8^a e 9^a lixiviações, pode-se observar aumento nos teores de elementos e redução do pH do lixiviado em todos os tratamentos, inclusive na testemunha. Este aumento foi linear, ascendente para os elementos e descendente para o pH, até a última lixiviação procedida nas colunas com solo (Figura 4). Provavelmente, pode ter ocorrido uma redução no potencial redox deste solo, causada pela obstrução da drenagem livre, a partir da sexta lixiviação. Esta mudança pode ser confirmada pelos teores crescentes de Fe e Mn nestas últimas lixiviações. A matriz do solo começou a sofrer alteração, o que possibilitou acentuada liberação de elementos e conseqüente queda dos valores de pH (Lindsay, 1979).

Esta possibilidade de movimentação química, mais acentuada nos tratamentos com calagem, associada ao material vegetal, pode estar associada aos compostos hidrossolúveis de baixo peso molecular, liberados durante as sucessivas lixiviações sobre o material vegetal. Dessa forma, foram feitas algumas tentativas para identificá-los e quantificá-los.

O método colorimétrico, para análise de carbono orgânico dissolvido (Bartlett e Ross, 1988), não foi sensível, o suficiente, para quantificar os compostos de carbono nos lixiviados, certamente pelas baixas concentrações destes.

Algumas amostras de lixiviados foram, então, submetidas à análise cromatográfica (CG-MS), para constatação da presença de compostos de carbono (Quadro 3).

As análises para a primeira lixiviação, a qual constitui-se, principalmente, de água retida nas colunas, não apresentaram concentrações mensuráveis destes compostos, mas, na segunda lixiviação, foi observada a presença de ácidos orgânicos e também açúcares solúveis, no tratamento com feijão guandu. No solo que recebeu a calagem, a movimentação tanto dos ácidos orgânicos como dos açúcares foi menor em comparação ao tratamento com apenas guandu (Quadro 3).

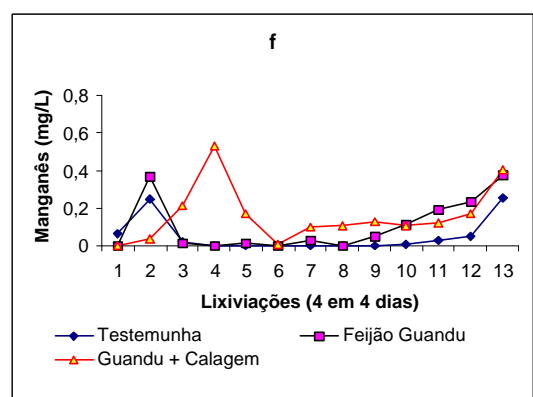
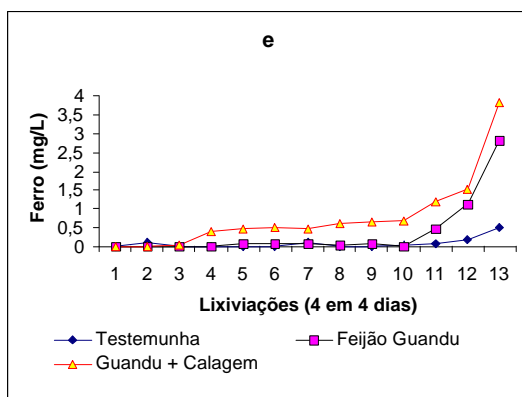
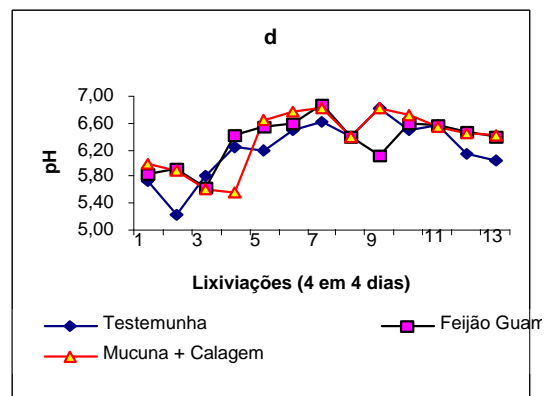
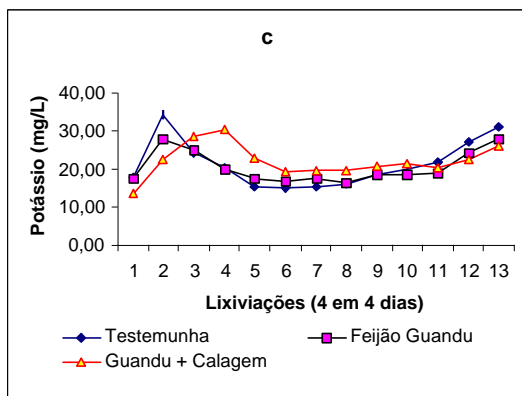
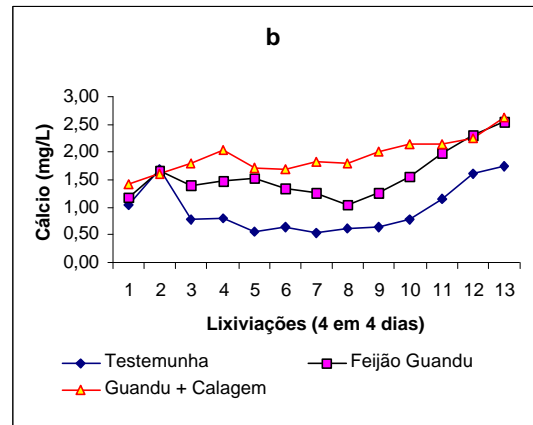
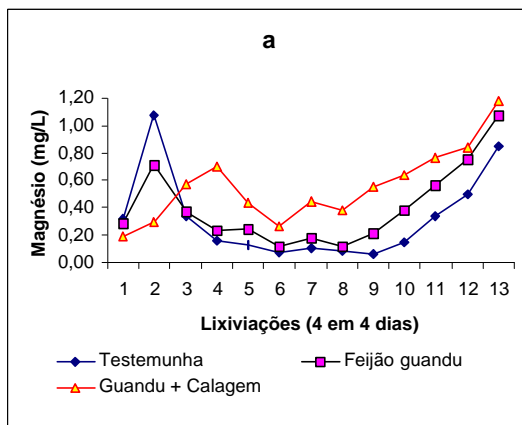


Figura 4. Concentrações de Mg (a), Ca (b), K (c), Fe (e), Mn(f) e valores de pH (d) nas soluções efluentes de colunas com solo, em sucessivas lixiviações.

Da mesma forma ocorrida com os elementos, as concentrações tanto de ácidos orgânicos como de açúcares foram superiores no tratamento sem calagem, na segunda lixiviação. Isso, possivelmente, se deve a um aumento das cargas pH-dependentes do solo, ou, ainda, a uma maior

oxidação dos compostos orgânicos, pela microbiota no solo corrigido. Como não foram realizadas análises cromatográficas ao longo das lixiviações, não é possível inferir que o comportamento seria semelhante ao ocorrido para a lixiviação de elementos nos demais tempos. No entanto, a presença de ácidos orgânicos capazes de complexar cátions no material vegetal (Quadro 2), nos lixiviados coletados das colunas (Quadro 3), juntamente com as maiores concentrações de cátions básicos nos lixiviados de solo, quando da presença do guandu deixado à superfície (Figura 4), são evidências claras do potencial do feijão guandu em promover o transporte de cátions básicos para camadas subsuperficiais e melhorar o ambiente de crescimento radicular. Outros benefícios, segundo Pegoraro (2003), advindos da presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular desse adubo verde, incluem incremento do pH do solo e maior fluxo difusivo de micronutrientes catiônicos, particularmente Cu e Fe, na forma de complexos organo-metálicos.

Quadro 3. Especificação cromatográfica de amostras da segunda lixiviação

Amostra	Ácidos orgânicos totais	Açúcares totais
	————— $\mu\text{g L}^{-1}$ —————	
Apenas solo	0	0
Solo e feijão guandu	4,42	5,09
Solo, feijão guandu e calagem	2,05	0

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E CROMATOGRÁFICA DOS COMPOSTOS HIDROSSOLÚVEIS, ORIUNDOS DE MATERIAIS VEGETAIS

INTRODUÇÃO

A manutenção de uma cobertura morta sobre o solo, uma das premissas para utilização do sistema plantio direto, não somente atua na ciclagem de nutrientes como garante um ambiente mais propício à vida microbiana, contribuindo, também, para diminuição de invasoras, manutenção da umidade do solo, aporte de nutrientes, o que minimiza a probabilidade de erosões (Alvarenga, 1993).

A proteção do solo por maior ou menor tempo é função, dentre outros fatores, da relação C/N do material que se insere no sistema de rotação. Sabe-se que materiais com maior relação C/N, como as gramíneas, tendem a permanecer por mais tempo sobre o solo que as leguminosas, desde que mantidas constantes as demais variáveis.

A variação na composição química dos materiais vegetais é um dos fatores levados em consideração pelo técnico, quando da inserção de uma cobertura morta no sistema de cultivo. No entanto, esta decisão baseava-se, principalmente, na relação C/N dos materiais. Atualmente, já existem mais subsídios nesta tomada de decisão, indicando tanto os tempos de decomposição de resíduos quanto as alterações nas características químicas e físicas dos solos, o que possibilita a integração dos fatores para a prática de um manejo mais racional das áreas.

Este trabalho teve como objetivo obter informações sobre a liberação de nutrientes e compostos orgânicos hidrossolúveis, por meio de alguns materiais vegetais, comumente utilizados na agricultura brasileira.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram semeadas, em campo experimental da Embrapa Milho e Sorgo em Sete Lagoas, MG, seis espécies vegetais: feijão-de-porco (*Canavalia ensiformes*), feijão-bravo-do-ceará (*Canavalia brasiliensis*), feijão guandu (*Cajanus cajan*), mucuna preta (*Mucuna atterrima*), crotalária juncea (*Crotalaria juncea*) e milheto (*Pennisetum glaucum*), em parcelas de 3 x 3 m, selecionadas por serem, geralmente, utilizadas para fornecimento de palhada e ciclagem de nutrientes em sistemas de rotação. Estas foram manejadas quando do florescimento, coletando-se amostras da parte aérea, que foram secas em estufa com circulação forçada a 50°C até massa constante. Adotou-se a temperatura mais baixa que a convencional, para eliminar qualquer possibilidade de se perder compostos orgânicos, pois, naquele momento, não se tinha informação sobre a estabilidade das espécies a altas temperaturas. Foram também selecionadas e semeadas mais quatro espécies vegetais, tidas como culturas comerciais: sorgo (*Sorghum bicolor*), milho (*Zea mays*), soja (*Glycine max*) e girassol (*Helianthus annuus*), colhidas quando da maturação fisiológica das sementes. As sementes foram separadas das amostras colhidas e descartadas, e a parte aérea restante foi secada, como anteriormente citado. O material, após seco, foi moído e passado em peneira de 1 mm de diâmetro, homogeneizado e acondicionado em sacos de papel. A composição química dos materiais encontra-se no Quadro 1.

O ensaio foi instalado no Laboratório de Matéria Orgânica do Solo, da Universidade Federal de Viçosa, em delineamento inteiramente casualizado, com onze tratamentos e três repetições, sendo dez materiais vegetais mais a testemunha.

Quadro 1. Composição química dos materiais vegetais

Material	Ca	Mg	Al	P	K	C	N total	H	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	C/N
dag kg ⁻¹											
Milho	0,50	0,16	0,261	0,05	0,78	44,76	0,57	6,21	0,003	0,529	78,53
Sorgo	0,55	0,32	0,017	0,03	0,58	43,63	0,56	6,19	0,052	0,480	77,91
Milheto	0,42	0,21	0,038	0,18	3,83	40,79	3,04	5,48	0,473	2,542	13,42
<i>̄ monocotiledoneas</i>	<i>0,49</i>	<i>0,23</i>	<i>0,105</i>	<i>0,09</i>	<i>1,73</i>	<i>43,06</i>	<i>1,39</i>	<i>5,96</i>	<i>0,176</i>	<i>1,184</i>	<i>56,62</i>
Girassol	1,61	0,56	0,094	0,24	1,55	42,03	1,24	6,08	0,002	1,173	33,89
Crotalária	1,08	0,28	0,378	0,22	1,44	42,28	2,31	5,92	0,001	2,329	18,30
Mucuna preta	0,87	0,16	0,667	0,23	1,80	44,53	3,32	5,95	0,088	2,877	13,41
Feijão guandu	0,65	0,14	0,128	0,15	1,33	46,79	2,53	6,05	0,011	2,200	18,49
Feijão B. Ceará	1,94	0,27	0,116	0,21	2,35	41,73	3,15	5,73	0,090	2,880	13,25
Feijão-de-porco	2,21	0,31	0,287	0,15	1,87	41,90	3,35	5,78	0,428	2,676	12,51
Soja	0,84	0,31	0,249	0,20	1,66	42,86	2,72	5,84	0,001	2,392	15,75
<i>̄ dicotiledoneas</i>	<i>1,32</i>	<i>0,29</i>	<i>0,274</i>	<i>0,20</i>	<i>1,71</i>	<i>43,16</i>	<i>2,66</i>	<i>5,91</i>	<i>0,088</i>	<i>2,361</i>	<i>17,94</i>

Amostras de 15,7 g de cada material vegetal foram pesadas para o ensaio, quantidade correspondente a 20 t ha⁻¹ de matéria seca, quando aplicada em coluna de 10 cm de diâmetro. As amostras foram colocadas em funis-de-vidro, com porções de lã de vidro na parte inferior, e foi feita uma reidratação dos materiais vegetais, antes de se iniciarem as lavagens, o que consumiu cerca de 140 ml de água ultrapura.

Realizaram-se lavagens sucessivas com água ultrapura sobre os materiais vegetais, por meio de borrifador, simulando precipitações. Estas ocorreram com intervalo de 4 dias, durante 45 dias, com a utilização de 200 ml de água ultrapura. Esse volume equivale a uma precipitação de 25 mm em coluna de 10 cm de diâmetro.

O material, oriundo de cada lavagem, foi então filtrado em filtro rápido, homogeneizado e retirado alíquotas para leitura de pH e análises cromatográficas. O restante, armazenado a -5°C, até que fosse analisado quimicamente.

As amostras, submetidas às análises cromatográficas, foram filtradas, em membranas de nitrocelulose de 0,45 µm, e acondicionadas em tubos

para concentração, até eliminação de toda água. Após liofilizadas, elas foram armazenadas, sob refrigeração, até o momento da análise.

Para a análise cromatográfica, os frascos foram retirados do refrigerador. Em seguida, adicionaram-se 150 µL de BSTFA [bis(trimetilsilil)trifluoracetamida] e 50 µL de piridina, permanecendo por 30 min em bloco aquecido, a 50°C, para otimizar a derivatização dos compostos. Antes de serem injetadas no aparelho, as amostras eram sonificadas por 15 min, procedimento que aumentou a recuperação de ácidos orgânicos em 16,5 %. Foi utilizado um cromatógrafo gasoso com espectrômetro de massa para detecção (CG-MS), conforme detalhado no Capítulo 1.

Nas amostras filtradas, determinaram-se os teores de Ca, Mg e P, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, e o K, por fotometria de emissão de chama.

A análise estatística dos dados foi feita por meio de análise de variância, e as médias de tratamentos comparadas, pelo teste de Tukey. Como foram feitas lavagens sucessivas de uma mesma amostra ao longo do tempo, realizou-se a análise de variância, considerando um desenho experimental com parcelas subdivididas, em que os tratamentos foram alocados à parcela principal, e os diferentes tempos de amostragem, às subparcelas, contemplando assim esta interdependência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em virtude da diversidade das amostras escolhidas para o ensaio, quanto ao tipo de material utilizado e ao estágio vegetativo, no momento do manejo, foram constatadas diferenças consideráveis, em relação à liberação de compostos, ao longo das lavagens procedidas nos materiais vegetais. No Quadro 1, apresentado anteriormente, podemos observar as duas grandes classes de plantas envolvidas, mono e dicotiledôneas.

As dicotiledôneas possuem maiores teores de macronutrientes, em relação às monocotiledôneas, mas estas apresentam uma relação C/N consideravelmente superior. Como os teores de C foram bastante semelhantes entre as várias espécies vegetais, as variações na relação

C/N, mais ampla nas monocotiledôneas, foram devidas, principalmente, aos seus baixos teores de N. Esta maior relação C/N desfavorece a atividade microbiana, sendo necessário maior tempo para que todo o material vegetal seja decomposto até atingir estágios mais adiantados de humificação. Se por um lado a população microbiana não encontra condições ótimas para seu desenvolvimento, pela limitação de nitrogênio, por outro, a maior permanência destes resíduos sobre o solo garante uma proteção ao sistema como um todo, auxiliando, assim, na manutenção da microbiota ativa ao longo do ano e seus benéficos envolvidos, desde que sejam mantidos os demais fatores que garantem a sustentabilidade dessa população.

Dentre os materiais selecionados, observa-se que o milho apresenta uma relação C/N relativamente baixa, o que é uma exceção, pois esta é uma característica das dicotiledôneas. Isto se deve ao estágio juvenil de desenvolvimento das amostras colhidas, as quais apresentavam coloração verde-intensa. Os demais materiais estavam em suas épocas normais de manejo, quando em programas de rotação.

Esta diferença, na composição química das amostras, foi a grande responsável pelas diferenças nos índices avaliados, durante as sucessivas lavagens dos materiais vegetais (Figuras 1 a 5).

De modo geral, os nutrientes sofreram liberação intensa nas primeiras lavagens, diminuindo ao longo do tempo. Estes resultados são semelhantes aos obtidos no ensaio de lavagens sucessivas em feijão guandu (Capítulo 1), e confirma a especulação de uma tendência de redução constante nos teores destes, à medida que eram feitas novas lavagens.

No lixiviado da primeira lavagem, os teores de todos os nutrientes foram muito elevados em relação às demais lixiviações, o que mostra a rápida passagem destes nutrientes do resíduo manejado para o sistema solo, mesmo naqueles com maior relação C/N.



Figura 1. Valores de pH das soluções lixiviadas, em dez lavagens. 0 = testemunha; 1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = feijão guandu; 7 = milheto; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja; 11 = água ultrapura (testemunha); e tempo das lixiviações.

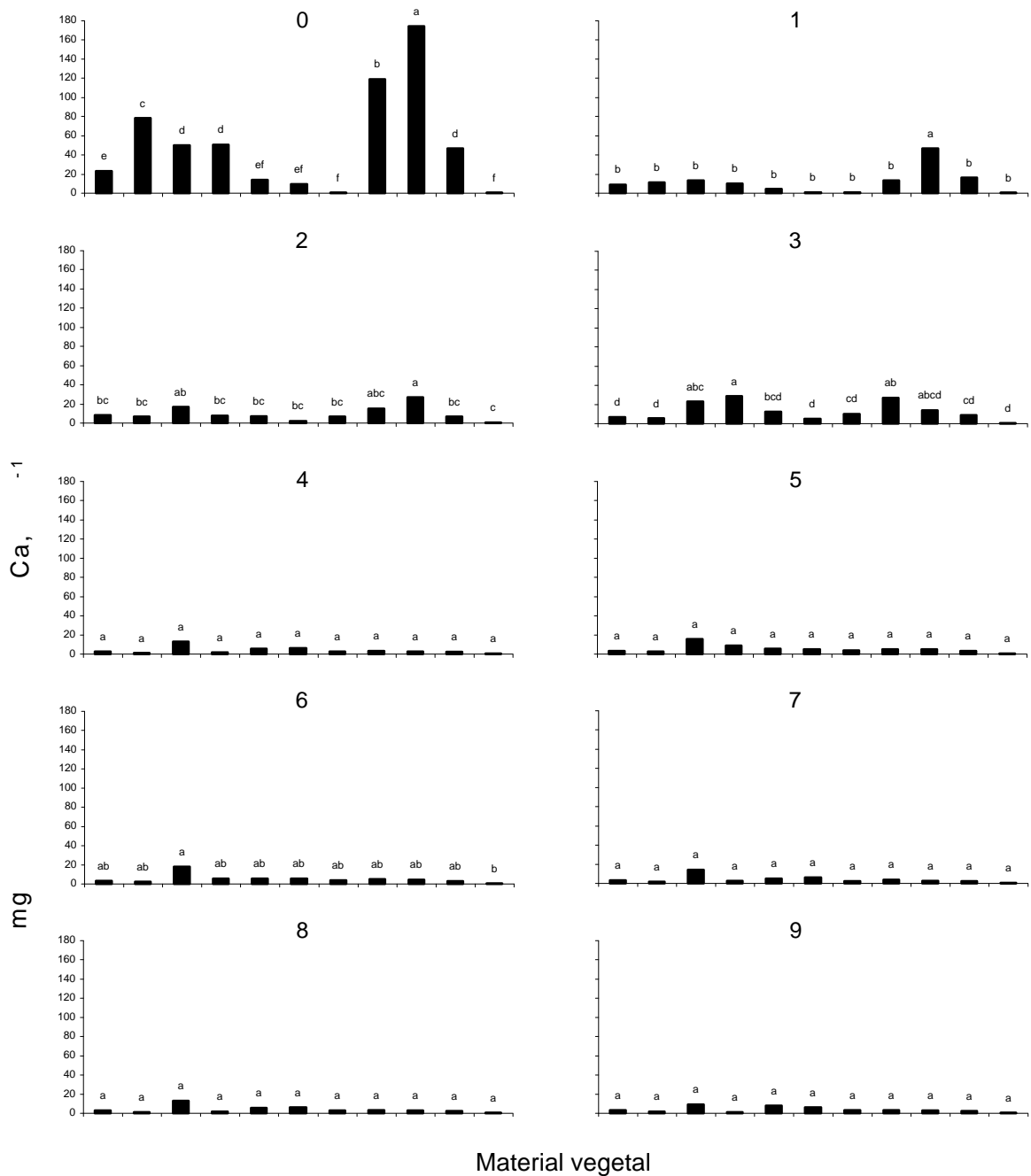


Figura 2. Teores de Ca das soluções lixiviadas, em dez lavagens. 0 = testemunha; 1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = feijão guandu; 7 = milheto; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja; 11 = água ultrapura (testemunha); e tempo das lixiviações.

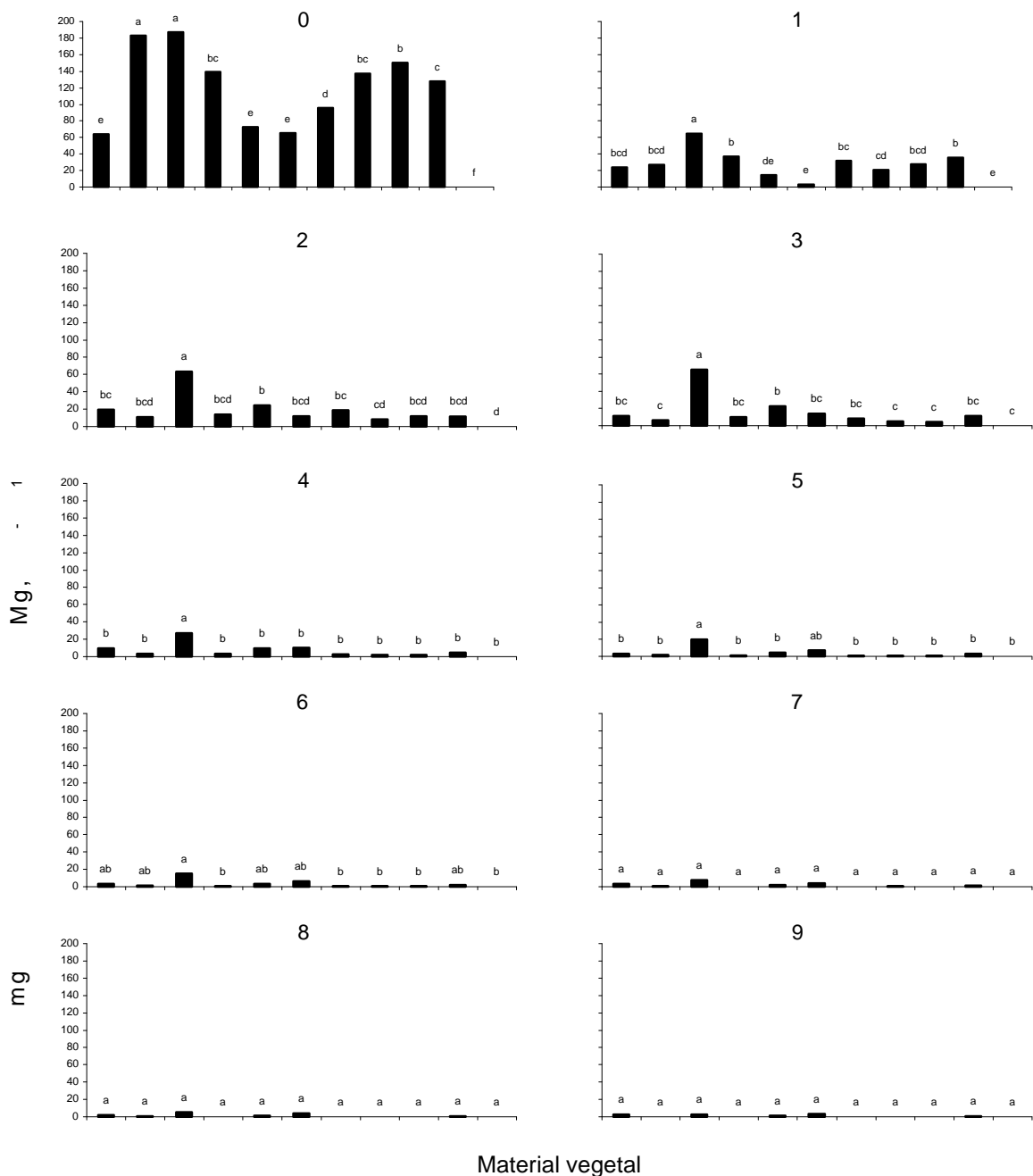


Figura 3. Teores de Mg das soluções lixiviadas, em dez lavagens. 0 = testemunha; 1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = feijão guandu; 7 = milheto; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja; 11 = água ultrapura (testemunha); e tempo das lixiviações.

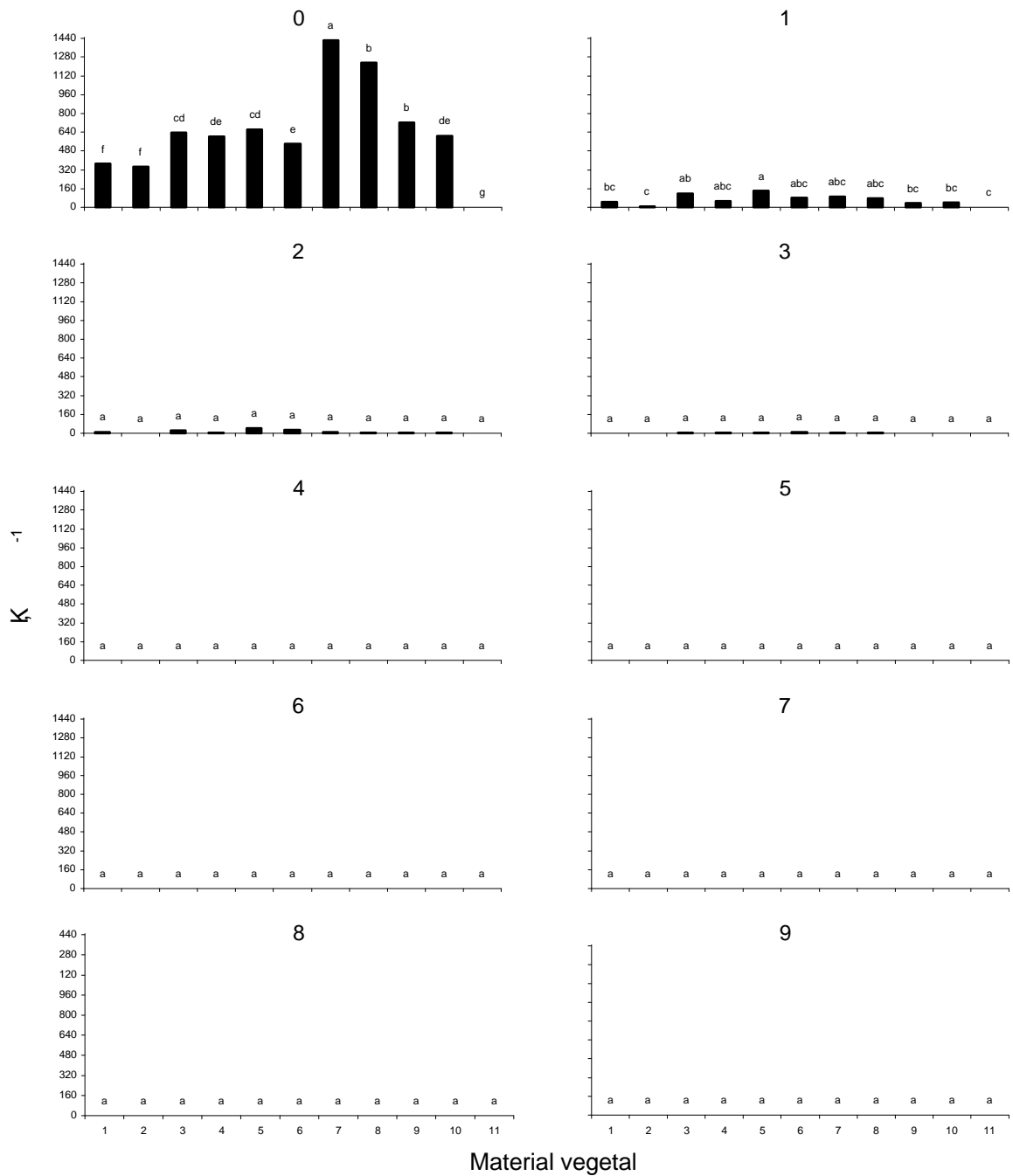


Figura 4. Teores de K das soluções lixiviadas, em dez lavagens. 0 = testemunha; 1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = feijão guandu; 7 = milheto; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja; 11 = água ultrapura (testemunha); e tempo das lixiviações.

mg

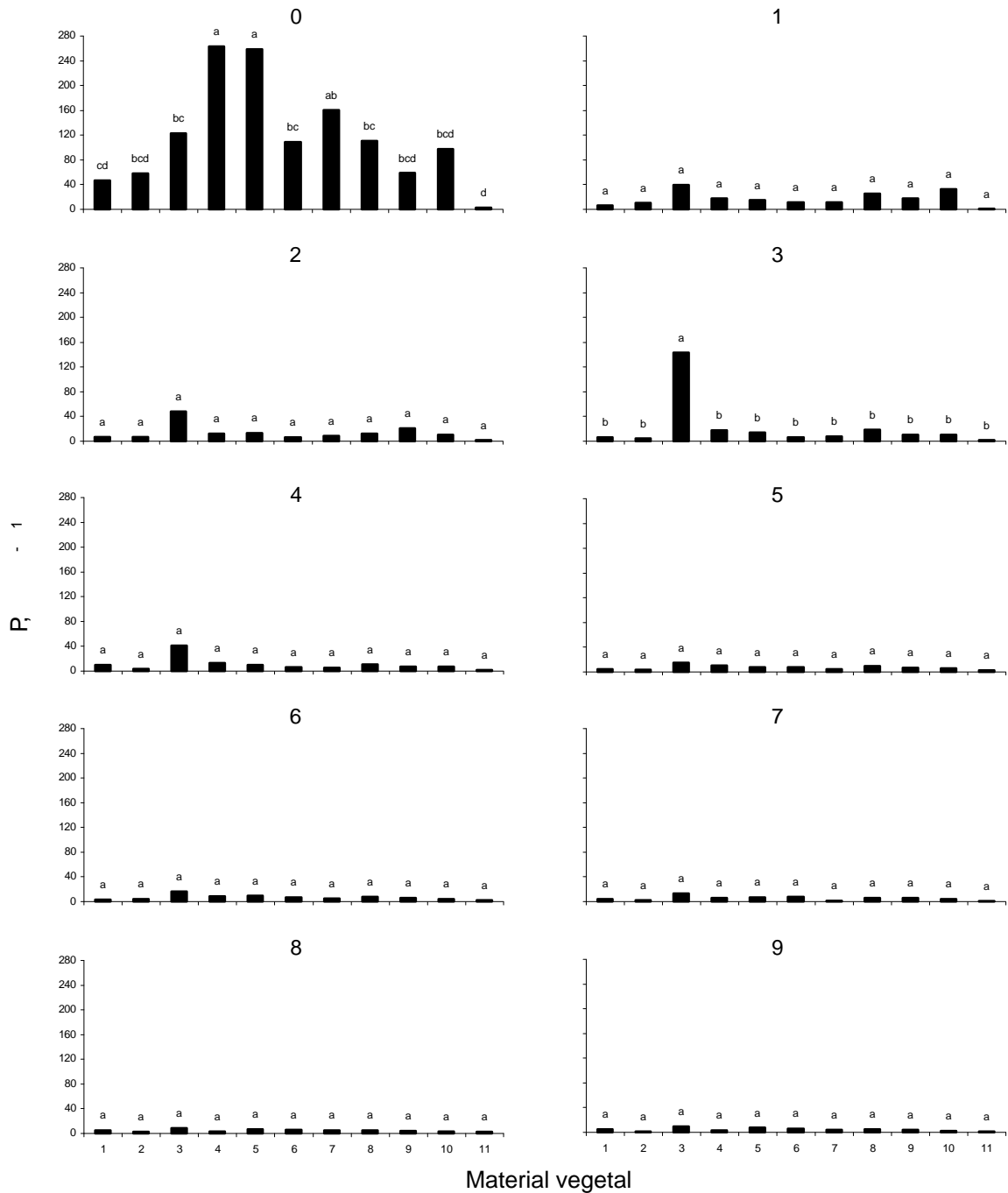


Figura 5. Teores de P das soluções lixiviadas, em dez lavagens. 0 = testemunha; 1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = feijão guandu; 7 = milheto; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja; 11 = água ultrapura (testemunha); e tempo das lixiviações.

Esta constatação é de fundamental importância, para que se possa programar as épocas de plantio e manejo de coberturas verdes, no sistema de rotação, buscando, assim, a otimização do aproveitamento destes nutrientes para as culturas comerciais, princípio já citado por Sá (1998), com relação ao ciclo do nitrogênio no sistema solo.

Na primeira lixiviação, os valores de pH apresentaram variações mínimas entre os tratamentos, não apresentando diferença estatística. As soluções, oriundas de amostras de soja, sorgo e milho, apresentaram, na maioria das lavagens, os mais baixos valores. Nos demais materiais, a maioria não diferiu estatisticamente da testemunha durante as lixiviações.

Em relação à concentração de Ca (Figura 2), o feijão-de-porco mostrou-se superior aos demais materiais vegetais, durante as três primeiras lavagens, em virtude da alta concentração deste nutriente em seus tecidos (Quadro 1). Para as demais lavagens, o feijão-de-porco igualou-se, quase que totalmente, aos demais materiais. Essa tendência dos materiais vegetais em diferir-se nas primeiras lavagens, em função de seus teores totais, e depois igualar-se, tornou-se uma constante, na medida em que se observa os dois materiais (feijão-de-porco e feijão-bravo-do-ceará), com altos teores totais de Ca, estarem nesta mesma ordem na primeira lixiviação e, nas demais, igualarem-se aos outros materiais. Esta liberação rápida de cálcio, dos tecidos de plantas recém-manejadas, pode suprir a demanda inicial deste nutriente pelas plantas, eliminando possíveis desbalanços nutricionais.

As concentrações de Mg, nas soluções lixiviadas (Figura 3), são superiores em relação às demais nas três primeiras lavagens, tendência semelhante àquela ocorrida para o Ca. Por estes serem cátions bivalentes, esta similaridade de comportamento seria esperada. Os materiais com maiores teores totais, como o girassol, apresentaram esta superioridade. Já aqueles com menores teores salientaram esta diferença nos primeiros tempos, como ocorrido com guandu, mucuna e milho, apesar de não serem, estatisticamente, significativos em alguns tempos. Estas diferenças foram poucas, em razão de os teores totais deste elemento estarem em patamares semelhantes. A inclusão do girassol, em um esquema de rotação, pode auxiliar o manejo daqueles solos com relação Ca/Mg alta, haja vista a rápida liberação destes nutrientes após o manejo.

Por ser o potássio um cátion monovalente, e de fácil solução, a maior parte acaba sendo liberada na primeira lavagem, restando, assim, concentrações muito baixas nos tempos subseqüentes. Neste caso, devem-se destacar o milheto e o feijão-bravo-do-ceará, pois ambos apresentaram os maiores teores totais de potássio, no lixiviado, e assim, maior conteúdo no material vegetal.

De modo geral, a liberação dos cátions básicos (proporcionalmente mais lenta para o Ca e Mg, em relação ao K; Figuras 2 a 4), refletiu as formas em que eles se encontram na planta. O potássio está presente essencialmente como sais solúveis e móveis, enquanto que o Ca e o Mg são componentes estruturais, que participam das moléculas de clorofila e DNA, ácidos galacturônicos na parede celular, entre outros.

Dentre os materiais vegetais com maiores teores totais de P, a crotalária e a mucuna-preta apresentaram os mais altos teores na primeira lixiviação. Nos demais tempos, diferenças estatísticas não foram observadas, em relação à testemunha, para todos os materiais. Observa-se uma liberação mais lenta de P nos lixiviados de girassol, sendo seu teor em solução estatisticamente superior aos demais, na quarta lixiviação. Esta maior recalcitrância desses nutrientes, no material de girassol, ocorreu para todos nutrientes avaliados, mas nem sempre diferindo-se, estatisticamente, dos demais.

Os resultados observados evidenciam o grande aporte de nutrientes ao sistema solo, pelo uso da adubação verde, e intensificam a questão, já citada anteriormente, no que se refere à maximização do aproveitamento destes nutrientes, para as culturas subseqüentes. Para aqueles materiais mais lignificados, a exemplo das gramíneas, a estabilização da taxa ótima para atividade microbiana pode ser atingida com a inserção de fonte externa de N ao meio, pelo uso de espécies, com relação C/N mais estreita, ou quando se antecipa o manejo destes materiais vegetais. O balanceamento destes índices torna-se necessário para que o suprimento de nutrientes à cultura principal seja adequado e, também, para que não haja aceleração da mineralização de toda cobertura morta da área, prejudicando, assim, o solo.

De posse de informações como tipo e quantidade de compostos, existentes nos materiais a serem inseridos no sistema de rotação, juntamente com os históricos de glebas, pode-se chegar muito próximo da maximização deste aproveitamento, o que mantém o sistema em equilíbrio.

A especiação cromatográfica das amostras, em busca por compostos orgânicos hidrossolúveis, mostrou um comportamento similar ao ocorrido para a liberação de elementos (Quadro 2).

As análises realizadas nas amostras identificaram uma gama de compostos na primeira lavagem. Para as demais lavagens, foi necessário combinar as repetições, para que estas se apresentassem acima do limite de detecção para os compostos de interesse. Mesmo assim, somente foram encontrados compostos nos tempos 2 e 3. Esta liberação de compostos orgânicos, logo no primeiro momento, corrobora àqueles observados por outros autores (Miyazawa et al., 1993).

No Quadro 2, são apresentadas as concentrações totais de ácidos orgânicos e de açúcares encontrados. Estes compostos orgânicos, encontrados na primeira lixiviação, estão especificados nos Quadros 3 e 4, bem como suas respectivas concentrações. Para os lixiviados dos tempos 2 e 3, em razão de apresentar baixa presença de compostos orgânicos, são colocados apenas os somatórios.

Quadro 2. Somatório das concentrações de ácidos orgânicos e açúcares liberados nas lixiviações

Lixiviação	Ácidos orgânicos	Açúcares
	ng mL ⁻¹	
Primeira	112,21	189,25
Segunda	3,08	1,96
Terceira	2,33	0,90

De acordo com o Quadro 2, observa-se que o somatório de todos compostos orgânicos em estudo, liberados após a primeira lixiviação, não representa 1 % do somatório de compostos liberados, durante a primeira lixiviação. Isso mostra, além da grande solubilidade destes, que os processos, aos quais estes compostos devam estar relacionados, ocorrem em curto espaço de tempo, após o manejo dos restos culturais. No entanto, essa rápida liberação desses compostos pode ter sido potencializada pelo aumento da superfície específica, quando da moagem dos materiais.

A constatação da presença de ácidos orgânicos e açúcares, dentre os compostos hidrossolúveis, existentes nos lixiviados destes materiais vegetais, esclarece uma série de questionamentos e hipóteses sobre a liberação ou não destes compostos durante o processo de decomposição dos adubos verdes, comumente utilizados em sistemas de rotação. Vários destes ácidos são relacionados em processos de melhoria de solos ácidos, que formam complexos, carreando e detoxificando elementos na solução do solo e a solubilizar metais, dentre outras funções (Hue, 1986; Jones e Darrah, 1994; Jones, 1998; Ryan et al., 2001; Pegoraro, 2003). No entanto, poucos estudos têm buscado sua identificação e quantificação, de modo a possibilitar uma avaliação mais detalhada de suas funções no sistema solo.

Quadro 3. Concentrações médias de ácidos orgânicos liberados na primeira lixiviação

Material	Oxálico	Malônico	Maleico	Succínico	Fumárico	Málico	Tartárico	Trans-aconítico	Cítrico	Σ
	$\mu\text{g L}^{-1}$									
1	-(¹)	-	5,54	1,77	-	-	-	1,03	1,97	10,31
2	-	2,69	5,46	-	3,18	1,16	2,44	4,16	11,75	30,84
3	6,18	2,59	6,89	-	1,90	0,87	3,13	1,23	-	22,79
4	-	0,77	1,04	-	-	0,10	0,08	0,02	2,67	4,68
5	-	-	1,49	-	-	-	-	-	3,68	5,70
6	-	1,90	2,06	-	-	0,35	-	-	-	4,31
7	-	2,41	0,83	-	2,81	0,32	0,16	0,27	2,07	8,87
8	-	0,14	1,10	-	-	-	0,06	-	2,88	4,18
9	-	0,30	2,76	1,92	-	-	0,16	1,17	4,71	11,02
10	-	0,78	1,13	1,92	-	-	0,27	2,29	3,64	10,03
\bar{X}	0,62	1,16	2,83	0,56	0,79	0,28	0,63	1,02	3,34	

1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = guandu; 7 = milho; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja.

(¹) Abaixo do limite de detecção.

Quadro 4. Concentrações médias de açúcares liberados na primeira lixiviação

Material	Manose	Xylose	Glucose	Arabinose	Rhamnose	Galactose	Frutose	Σ
	$\mu\text{g L}^{-1}$							
1	1,69	-	5,44	-	0,73	-	1,71	9,57
2	27,89	17,37	-	5,53	-	19,00	6,96	76,75
3	3,38	8,97	2,28	1,04	-	-	2,85	18,52
4	2,53	2,35	1,05	-	-	2,50	2,53	10,96
5	5,70	1,78	-	-	-	0,90	4,02	12,40
6	-(¹)	6,05	2,19	1,02	-	-	3,27	12,53
7	-	4,88	2,17	-	-	0,35	2,62	10,02
8	-	1,84	-	-	-	-	1,18	3,02
9	8,35	7,86	-	-	-	1,47	3,86	21,54
10	2,15	5,90	-	1,55	-	1,56	2,79	13,95
\bar{X}	5,17	5,70	1,31	0,91	0,07	2,58	3,18	

1 = milho; 2 = sorgo; 3 = girassol; 4 = crotalária; 5 = mucuna; 6 = guandu; 7 = milheto; 8 = feijão-bravo-do-ceará; 9 = feijão-de-porco; 10 = soja.

(¹)Abaixo do limite de detecção.

Dentre os ácidos orgânicos de baixo peso molecular, encontrados nos materiais, o cítrico aparece em maior quantidade. Isto torna-se particularmente interessante, pois, dentre os AOBPM estudados, o ácido cítrico apresenta as maiores constantes de estabilidade entre metais como Fe, Al, Ca e Cu. No caso do Al^{3+} , por exemplo, esta constante de estabilidade é o dobro daquela formada com ácido oxálico (Ryan et al., 2001). Para solos mais intemperizados, onde a presença de Al^{3+} é considerada problemática para o desenvolvimento das culturas, o aporte destes compostos de baixo peso molecular e sua manutenção no sistema é altamente favorável, pois detoxifica este Al^{3+} e garante o crescimento radicular em profundidade.

A presença de açúcares nestes lixiviados, nas quantidades existentes, traz um novo questionamento: Será que aqueles processos relacionados aos ácidos orgânicos não seriam, também, passíveis de ocorrer com esses açúcares?

Silva Filho e Vidor (2000), testando a solubilização de fosfatos por microrganismos, encontraram a viabilidade desse processo somente na presença de açúcares, como xilose, glicose, frutose e sacarose. A adição

dessas fontes externas de carbono ao meio, utilizado pelos autores no ensaio, em questão, propiciou não somente o crescimento da população microbiana, mas também a solubilização de fosfatos.

Algumas evidências dessa natureza levam a acreditar que muitas inferências, relacionadas a ácidos orgânicos de baixo peso molecular, poderiam, na verdade, estar também ligadas a estes açúcares liberados no processo de decomposição de materiais vegetais, ou, então, como alternativa, que compostos com propriedades complexantes podem estar sendo produzidos pelos microrganismos, cuja atividade é estimulada pela presença de maiores concentrações de açúcares, prontamente assimiláveis pelo solo.

Dentre os materiais vegetais estudados, o sorgo apresentou maiores concentrações totais de ácidos orgânicos e açúcares, sendo estes, aproximadamente, 60 % mais elevados. Os lixiviados de feijão-de-porco e girassol aparecem em seguida. A presença de concentrações altas de compostos hidrossolúveis nos lixiviados de sorgo, em relação aos demais materiais, explica-se pelo fato de esta planta ser naturalmente rica em açúcares.

Jones (1998) cita que, dentre os fatores que interferem na maior ou menor presença de ácidos orgânicos, tem-se o estágio de desenvolvimento da planta. Esta teoria é suportada por dados apresentados no Capítulo 1, para o feijão-guandu, que apresenta uma gama destes compostos. Já nos lixiviados, vistos neste capítulo, são constatados um menor número de compostos e em menor quantidade, em virtude do estágio vegetativo mais avançado dos materiais utilizados. Isso traz mais uma variável a ser considerada na composição de um sistema de manejo de resíduos vegetais, alterando a época de manejo destes, em função das necessidades pontuais.

Os materiais vegetais, coletados em suas épocas normais de manejo, também apresentam concentrações variáveis de ácidos e açúcares, evidenciando que, mesmo nestes estádios, estes poderão ocasionar alterações distintas na qualidade química destes solos.

Os açúcares apresentaram concentrações em torno de 60 % superiores àquelas dos ácidos orgânicos. Portanto, esta diferença faz com que a presença destes compostos atue, direta ou indiretamente, nos processos, anteriormente citados.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

O feijão guandu mostrou-se eficiente em aumentar o movimento fluxo descendente de Ca e Mg no solo.

A liberação da maioria dos AOBPM e dos açúcares, por materiais vegetais, ocorre logo após o manejo dessas plantas, quando das primeiras precipitações sobre o material.

A concentração e o tipo de compostos orgânicos, de baixo peso molecular, variam entre espécies e, também, em função do estágio vegetativo das plantas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARENGA, R.C. Potencialidades de adubos verdes para conservação e recuperação de solos. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 112p. (Tese de Doutorado)
- BARTLETT, R.J. & ROSS, D.S. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52:1191-1192, 1988.
- BARTZ, H.R. Dinâmica dos nutrientes e adubação em sistemas de produção sob plantio direto. In: FRIES, M.R., coord. *Plantio direto em solos arenosos: alternativas de manejo para a sustentabilidade agropecuária*. Santa Maria, UFSM: Pallotti, 1998. p.52-81.
- BESSHO, T. & BELL, L.C. Soil solid and solution phase changes and mung bean response during amelioration of aluminum toxicity with organic matter. *Plant Soil*, 140:183-196, 1992.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 2.ed. EMBRAPA, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, Embrapa Solos, 1999. 412p.
- EVANS, J.R. & ZELAZNY, L.W. Kinetics of aluminum and sulfate release from forest soil by mono and diprotic aliphatic acids. *Soil Science*, 194:324-330, 1990.

- FRANCHINI, J.C.; MALAVOLTA, E.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Alterações químicas em solos ácidos após aplicação de resíduos vegetais. R. Bras. Ci. Solo, 23:533-542, 1999.
- FRANCHINI, J.C.; MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; GONZÁLEZ-VILLA, F. & CABRERA, F. Imobilização de alumínio em solos ácidos por compostos orgânicos hidrossolúveis em resíduos vegetais de adubos verdes. In: Reunião Brasileira de Fertilidade do solo e Nutrição de Plantas, 23. Resumos. Lavras: UFLA/SBCS/SBM, p.324, 1998.
- HUE, N.V. & LICUDINE, D.L. Amelioration of subsoil acidity through surface application of organic manures. J. Environm. Qual., 28:623-632, 1999.
- HUE, N.V.; CRADDOCK, G.R. & ADAMS, F. Effect of organic acids on aluminum toxicity in subsoils. Soil Sci. Soc. Am. J., 50:28-34, 1986.
- JONES, D.L. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. Plant Soil, 205:25-44, 1998.
- JONES, D.L. & DARRAH, P.R. Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. Plant Soil, 166:247-257, 1994.
- JONES, D.L.; DARRAH, P.R. & KOCHIAN, L.V. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. Plant Soil, 180:57-66, 1996.
- LINDSAY, W.L. Chemical equilibria in soils. New York, John Wiley & Sons, 1979. 449p.
- MA, J.F.; HIRADATE, S. & MATSUMOTO, H. High aluminum resistance in buckwheat. II. Oxalic acid detoxifies aluminum internally. Plant Physiology, 117:753-759, 1998.
- MA, J.F.; ZHENG, S.J. & MATSUMOTO, H. Specific secretion of citric acid induced by Al stress in *Cássia tora* L. Plant Cell Physiology, 38:1019-1025, 1997.
- MIYASAWA, M.; CHIERICE, G.O. & PAVAN, M.A. Amenização da toxicidade de alumínio às raízes de trigo pela complexação com ácidos orgânicos. R. Bras. Ci. Solo, 16:209-215, 1992.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & CALEGARI, A. Efeito de material vegetal na acidez do solo. R. Bras. Ci. Solo, 17:411-416, 1993.

- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A. & SANTOS, J.C.F. Effects of addition of crop residues on the leaching of Ca and Mg in Oxisols. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLANT-SOIL INTERACTIONS AT LOW pH, 4., Belo Horizonte, 1996. Abstracts. Sete Lagoas, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1996. p.8.
- MUCHOVEJ, R.M.C.; ALLEN, V.G.; MARTENS, D.C. & MUCHOVEJ, J.J. Effects of aluminum chelates in nutrient solution on the growth and composition of ryegrass. *J. Plant Nutrit.*, 11:117-129, 1988.
- PAVAN, M.A. Movimentação de calcário no solo através de técnicas de manejo da cobertura vegetal em pomares de macieira. *R. Bras. Frut.*, 16:89-91, 1994.
- PEGORARO, R.F. Fluxo difusivo de micronutrientes catiônicos em resposta a aplicação de compostos orgânicos ao solo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2003. 72p. (Tese de Mestrado)
- PÖTTKER, D. Correção da acidez do solo no sistema plantio direto. In: Simpósio sobre fertilidade do solo em plantio direto. Dourados, 1997. Anais. Dourados, EMBRAPA-CPAO, 1998. p.43-52. (Documentos, 22)
- RIBEIRO, A.C.; GUIMARÃES, P.T.G. & ALVAREZ V., V.H. Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação. Viçosa, CFSEMG, 1999. 359p.
- RYAN, P.R.; DELHAIZE, E.; JONES, D.L. Function and mechanism of organic anion exudation from plant roots. *Annual Rev. Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, v.52, p.527-560, 2001.
- SÁ, J.C.M. Reciclagem de nutrientes dos resíduos culturais, e estratégia de fertilização para produção de grãos no sistema plantio direto. In: SEMINÁRIO SOBRE O SISTEMA PLANTIO DIRETO NA UFV, 1., Viçosa, 1998. Resumo das palestras. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1998. p.19-61.
- SHAFF, J.E.; KOCHIAN, L.V.; JONES, D.L. & DARRAH, P. Do roots of aluminum tolerant plants release enough organic acids to account for the observed Al tolerance? In: PLANT BIOLOGY 2000. The Annual Meeting of the American Society of Plant Physiologists. San Diego, 2000. 93p. (Abstracts, 398)
- SILVA FILHO, G.N.; VIDOR, C. Solubilização de fosfatos por microorganismos na presença de fontes de carbono. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:311-319, 2000.

- SILVA, I.R.; NOVAIS, R.F.; JHAM, G.N.; BARRO, N.F.; GEBRIM, F.O.; NUNES, F.N. & LEITE, F.P. Response of eucalypt species to aluminum and the possible involvement of low molecular weight organic acids in the Al tolerance mechanism. *Tree Physiology*, 2003. No prelo.
- SILVA, I.R.; SMYTH, T.J.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F. Physiological aspects of aluminum toxicity and tolerance in plants. In: ALVAREZ V, V.H.; SHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V.; COSTA, L.M. (Eds.). *Tópicos em Ciência do Solo*, v.1, . Soc. Bras. Ci. Solo, Viçosa-MG, p.277-335. 2002.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 1989. 277p.
- SUTHIPRADIT, S.; EDWARDS D.G. & ASHER, C.J. Effects of aluminum on tap-root elongation of soybean (*Glycine max*), cowpea (*Vigna unguiculata*) and greengram (*Vigna radiata*) grown in the presence of organic acids. *Plant Soil*, 124:233-237, 1990.
- van HEES, P.A.W.; LUNDSTRÖM, U.S. & GIESLER, R. Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution – composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. *Geoderma*, 94:173-200, 2000.

APÊNDICE

Quadro 1A. Resumo das análises de variância dos dados de pH, Ca, Mg, K e P, nos tempos 0 a 9

Fonte de variação	G.L.	pH	Quadrados médios			
			Ca	Mg	K	P
Tratamentos (T)	10	11,1348 ¹	2068,1813 ¹	3553,4711 ¹	52974,8489 ¹	5101,3693 ¹
Erro (a)	22	0,7568 ⁰	20,0019 ¹	20,8999 ¹	427,8575 ¹	701,6164 ¹
Parcela	32	-	-	-	-	-
Tempo de Lixiviação (L)	9	10,1243 ¹	6890,2898 ¹	37256,4549 ¹	1366936,7393 ¹	38881,9455 ¹
L x Repetições	18	0,2333 ¹	18,2220 ¹	8,8154 ¹	1812,8885 ¹	7423,6479 ¹
T x L	90	0,7138 ¹	891,9879 ¹	1032,2711 ¹	46265,5294 ¹	2430,9228 ¹
. T d. L ₁	10	0,1887 ⁰	8868,2065 ¹	9790,0170 ¹	463234,0000 ¹	20686,0000 ¹
. T d. L ₂	10	2,0852 ¹	502,8843 ¹	924,9860 ¹	5576,5827 ¹	382,9096 ⁰
. T d. L ₃	10	3,2942 ¹	170,2624 ¹	819,1434 ¹	538,9290 ⁰	464,1397 ⁰
. T d. L ₄	10	2,0016 ¹	265,5849 ¹	948,1036 ¹	13,1661 ⁰	4953,8702 ¹
. T d. L ₅	10	1,5763 ¹	75,2361 ¹	176,8727 ¹	1,0617 ⁰	348,6182 ⁰
. T d. L ₆	10	1,5648 ¹	48,2136 ¹	96,1460 ¹	0,4136 ⁰	36,7493 ⁰
. T d. L ₇	10	2,2435 ¹	63,8073 ¹	58,6818 ¹	0,1518 ⁰	46,3866 ⁰
. T d. L ₈	10	1,3995 ¹	40,2099 ¹	16,6268 ⁰	0,0750 ⁰	32,7554 ⁰
. T d. L ₉	10	1,5437 ¹	37,8548 ¹	8,6185 ⁰	0,0791 ⁰	9,7006 ⁰
. T d. L ₁₀	10	1,6615 ¹	23,8124 ⁵	4,7150 ⁰	0,3127 ⁰	18,0628 ⁰
T x T						
. L d. T ₁	9	1,7332 ¹	110,5564 ¹	1104,4922 ¹	40861,0000 ¹	510,6735 ⁰
. L d. T ₂	9	0,7625 ¹	1695,3657 ¹	9667,5250 ¹	35304,0000 ¹	874,0905 ⁰
. L d. T ₃	9	1,1468 ¹	394,7979 ¹	9326,6093 ¹	118748,0000 ¹	7028,8653 ¹
. L d. T ₄	9	2,6916 ¹	725,7942 ¹	5591,1016 ¹	107264,0000 ¹	19278,0000 ¹
. L d. T ₅	9	2,2420 ¹	30,8976 ¹	1433,4522 ¹	129731,0000 ¹	18654,0000 ¹
. L d. T ₆	9	1,2290 ¹	16,2357 ⁰	1068,9329 ¹	85692,0000 ¹	3136,0948 ¹
. L d. T ₇	9	2,6649 ¹	24,2309 ⁵	2708,8376 ¹	598738,0000 ¹	7167,7034 ¹
. L d. T ₈	9	1,5093 ¹	3780,6155 ¹	5438,9314 ¹	447964,0000 ¹	3102,2554 ¹
. L d. T ₉	9	1,3833 ¹	8459,7314 ¹	6569,7727 ¹	154877,0000 ¹	845,5049 ⁰
. L d. T ₁₀	9	0,3169 ⁰	571,9274 ¹	4669,5040 ¹	110414,0000 ¹	2592,0607 ¹
. L d. T ₁₁	9	1,5826 ¹	0,0156 ⁰	0,0069 ⁰	0,0296 ⁰	1,0421 ⁰
Erro (b)	180	0,2695 ¹	11,9850 ¹	8,8378 ¹	388,8494 ¹	497,4449 ¹
Total	329	-	-	-	-	-
C.V. (a)	-	14,94	38,66	24,48	28,32	126,92
C.V. (b)	-	8,92	29,93	15,92	27,00	106,61
QMR (a,b)	-	0,3182 ¹	12,7867 ¹	10,0440 ¹	392,7502 ¹	517,8621 ¹
G.L. (a,b)	-	165	193	177	200	197
Média	-	5,82	11,57	18,67	73,03	20,92

⁰, ¹ e ⁵: Não-significativo e significativos a 1 e 5% de probabilidade, respectivamente, pelo teste F.