



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

FRANCISCO LUAN ALMEIDA BARBOSA

**TEORES SEMITOTAIS DE METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA DE
SOLOS DA REGIÃO DE IBIAPABA, CEARÁ**

**FORTALEZA
2020**

FRANCISCO LUAN ALMEIDA BARBOSA

**TEORES SEMITOTAIS DE METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA DE
SOLOS DA REGIÃO DE IBIAPABA, CEARÁ**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Maria Eugenia Ortiz Escobar

FORTALEZA
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B197t Barbosa, Francisco Luan Almeida.
Teores semitotais de metais pesados na fração orgânica de solos da região de Ibiapaba, Ceará / Francisco Luan Almeida Barbosa. – 2020.
93 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profª. Dra. Maria Eugênia Ortiz Escobar.

1. Poluição. 2. Elementos traço. 3. Fracionamento da MOS. I. Título.

CDD 631.4

FRANCISCO LUAN ALMEIDA BARBOSA

**TEORES SEMITOTAIS DE METAIS PESADOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA DE
SOLOS DA REGIÃO DE IBIAPABA, CEARÁ**

Dissertação submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Área de concentração: Química, Fertilidade e Biologia do Solo.

Orientadora: Prof^a Dr^a Maria Eugenia Ortiz Escobar

Aprovada em: 23/12/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof^a Dr^a Maria Eugênia Ortiz Escobar (Orientadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fernando Felipe Ferreyra Hernandez (Examinador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rivelino Martins Cavalcante (Examinador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr^a Janine Colares Gadelha (Examinadora)

Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, e a Jesus Cristo e a Nossa Senhora.

Aos meus pais, Jose Luciano Barbosa e Elani Maria de Almeida Barbosa, por todo amor e por sempre prezarem pela minha educação. Vocês renunciaram os seus sonhos para que alcançasse os meus. Agradeço pelo apoio incondicional e nunca me deixarem desistir da vida. A minha querida irmã Lívia Maria Almeida Barbosa que sempre me deu apoio em toda a minha vida. Ao meu tio, Elenilson que sempre acreditou em mim e incentivou a investir na minha formação e ao restante da minha família.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Á Deus, pela vida, pela fé em mais uma vitória alcançada.

Aos meus pais, minha irmã, e o meu tio, por sempre me apoiarem e serem meu porto seguro.

A Universidade Federal do Ceará pela a oportunidade vivida contribuindo com minha formação profissional e a CAPES pela bolsa durante o curso de pós-graduação em nível de mestrado.

A minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Maria Eugênia, pelas críticas, sugestões, paciência, pela sua orientação neste trabalho.

A Banca examinadora, Prof. Dr. Fernando, Prof. Dr. Rivelino e Dr.^a Janine, por aceitarem a participar da banca e contribuírem com o enriquecimento deste trabalho.

Ao colega Mateus Guimarães da Silva, pela convivência, amizade e ajuda no período de pós-graduação.

Ao prof. Dr. Carlos Tadeu, pelas suas contribuições nas análises estatísticas.

Aos colegas do Grupo de Qualidade do Solo e Química Ambiental - QSQA que contribuíram com a minha formação

Aos técnicos de laboratório e funcionários da Funceme: Fátima, Crisanto, Antônio José, Amilson.

Aos funcionários da Ematerce, ao Tec Flores, Gerentes da Reijers e da Flora Fogaça, por todo o suporte na coleta de solos para o meu trabalho.

Ao pesquisador Dr. Victor Sanches Ribeirinho (IAC-SP) pela ajuda extremamente valiosa para o meu trabalho.

Aos professores do Departamento de Ciências do Solo - UFC, pelos ensinamentos transmitidos e por contribuírem de forma significativa na minha formação.

Aos colegas e amigos que fiz na pós- graduação como: Angélica, Alexandre, Daniel, Lucas Oliveira, Israel, Mateus, Juliete, Emanuele, Elane, Helison (*In memoriam*), peço perdão aos demais que omitir por esquecimento.

A todas as outras pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“Agradeço todas as dificuldades que enfrentei, não fosse por elas não teria saído do lugar.
As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito”.

Chico Xavier

"If I have seen further, it is by standing upon the shoulders of giants".

Isaac Newton

RESUMO

Na região da Ibiapaba-CE, a agricultura é destaque no cultivo de flores. Nestes, é comum a utilização de agrotóxicos, contribuindo com a adição de metais pesados ao solo, presentes na composição molecular ou em impurezas dos produtos. Objetivou-se, estudar a dinâmica dos metais pesados advindos do uso de agrotóxicos na fração orgânica em solos, com texturas contrastantes, da região de Ibiapaba, CE. Foram selecionadas quatro áreas, sendo duas áreas cultivadas com flores em solo de textura arenosa (A1) e outra de textura argilosa (A2) e suas respectivas áreas de mata nativa (MN1) e (MN2), e coletadas amostras de solo nas camadas de 0-10 e 10-20 cm. Foi realizado o fracionamento químico e físico da MOS, obtendo-se as frações humina+minerais (H+M), ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF), matéria orgânica particulada (MOP) e matéria orgânica associada aos minerais (MOAM). Foi determinado os teores de carbono orgânico total (COT) e C nas frações da MOS e determinação de Fe, Zn e Cu presentes nas diferentes frações. Os resultados foram analisados por estatística descritiva e métodos multivariados, como análise dos componentes principais (ACP) e análise de agrupamentos (AA). Em A2, foram observados maiores teores de COT quando comparados a MN2, somente na camada 0-10 cm. Em A1, os teores de COT, não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1, em nenhuma das camadas. Os teores de COT e do C nas substâncias húmicas foram maiores em A2, com exceção do C-HU em 10-20 cm, em relação a MN2, devido à adição de resíduos orgânicos em grandes quantidades, e um menor revolvimento do solo no sistema de cultivo. Os teores de Fe, Zn e Cu na área A2, apresentam maiores concentrações em relação a sua respectiva mata nativa (MN2) e o solo arenoso (A1), e que a fração química (H+M) e a física (MOAM) são responsáveis pela maior adsorção de metais pesados no solo. Conclui-se que a os teores dos metais pesados oriundos de agrotóxicos em solos, foi alterada devido aos maiores teores de MOS e da fração argila, em A2, na comparação com A1 e que as frações que mais contribuiram para a adsorção de metais no solo foram às frações H+M e MOAM.

Palavras-chaves: Poluição, Elementos traço, Fracionamento da MOS

ABSTRACT

In the Ibiapaba-CE region, agriculture is prominent in the cultivation of flowers. In these, the use of pesticides is common, contributing with the addition of heavy metals to the soil, present in the molecular composition or in impurities of the products. The objective was to study the dynamics of heavy metals resulting from the use of pesticides in the organic fraction in soils, with contrasting textures, from the region of Ibiapaba, CE. Four areas were selected, two areas cultivated with flowers in sandy texture soil (A1) and another with clay texture (A2) and their respective areas of native forest (MN1) and (MN2), and soil samples were collected in the layers of 0-10 and 10-20 cm. The chemical and physical fractionation of the MOS was carried out, obtaining the fractions humine+mineral (H+M), humic acid (AH), fulvic acid (AF), particulate organic matter (MOP) and organic matter associated with minerals (MOAM). The levels of total organic carbon (TOC) and C in the fractions of MOS were determined and the determination of Fe, Zn and Cu present in the different fractions. The results were analyzed using descriptive statistics and multivariate methods, such as principal component analysis (PCA) and cluster analysis (CA). In A2, higher levels of TOC were observed when compared to MN2, only in the 0-10 cm layer. In A1, the TOC levels do not show any significant difference when compared to MN1, in any of the layers. The contents of COT and C in humic substances were higher in A2, except for C-HU in 10-20 cm, in relation to MN2, due to the addition of organic residues in large quantities, and a lesser soil turnover in the system. of cultivation. The levels of Fe, Zn and Cu in area A2, present higher concentrations in relation to their respective native forest (MN2) and sandy soil (A1), and that the chemical fraction (H + M) and the physical fraction (MOAM) are responsible for the greater adsorption of heavy metals in the soil. It was concluded that the concentration of heavy metals from pesticides in soils was altered due to the higher levels of MOS and the clay fraction, in A2, in comparison with A1 and that the fractions that most contributed to the adsorption of metals in the soil were to the fractions H + M and MOAM.

Keywords: Pollution, Trace Elements, Fractionation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação dos processos que podem ocorrer no sistema solo quando uma molécula de agrotóxico é aplicada-----	19
Figura 2- Localização do Município de São Benedito, Ceará, Brasil-----	28
Figura 3- Mapa de solos do município de São Benedito-CE-----	30
Figura 4 – Proporções dos teores de C nas frações humina (C-HU), ácido húmico (C-AH), ácido fúlvico (C-AF), em solos da região de Ibiapaba-CE-----	43
Figura 5 - Teores semitotais de Ferro (Fe), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	50
Figura 6 - Teores semitotais de Zinco (Zn) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	52
Figura 7- Teores semitotais de Cobre (Cu) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	54
Figura 8 - Teores de Fe na fração Humina + minerais (Fe H+M), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	57
Figura 9 - Teores de Fe, na fração ácido húmico (Fe AH) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	58
Figura 10 - Teores de Fe, na fração ácido fúlvico (Fe AF) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	58
Figura 11 - Proporções dos teores de Fe nas frações humina + minerais (Fe H+M), ácido húmico (Fe AH) e ácido fúlvico (Fe AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	60
Figura 12 - Teores de Zn na fração Humina+ minerais (H+M), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	61
Figura 13 - Teores de Zn na fração ácido húmico (Zn AH), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	61
Figura 14 - Teores de Zn na fração ácido fúlvico (Zn AF) nas camadas de 0-10 cm e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	62
Figura 15 - Proporções dos teores de Zn nas frações humina + minerais (Zn H+M), ácido húmico (Zn AH) e ácido fúlvico (Zn AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	63
Figura 16- Teores de Cu na fração Humina+ minerais (Cu H+M), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	64

Figura 17- Teores de Cu na fração ácido húmico (Cu AH) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	65
Figura 18 - Teores de Cu na fração ácido fúlvico (Cu AF) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	65
Figura 19 - Proporções dos teores de Cu nas frações humina + minerais (Cu H+M), ácido húmico (Cu AH) e ácido fúlvico (Cu AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	67
Figura 20 – Teores de Fe na fração MOP nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	70
Figura 21 – Teores de Zn na fração MOP nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	72
Figura 22 - Teores de Cu na fração MOP nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	73
Figura 23- Proporções dos teores de Fe, nas frações MOAM e MOP, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	75
Figura 24 - Proporções dos teores de Zn, nas frações MOAM e MOP, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	76
Figura 25 - Proporções dos teores de Cu, nas frações MOAM e MOP, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	76
Figura 26 – Teores de Fe na fração MOAM nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	77
Figura 27 – Teores de Zn na fração MOAM nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	78
Figura 28 – Teores de Cu na fração MOAM nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	79
Figura 29 – Gráfico Biplot mostrando a projeção das variáveis nos dois primeiros componentes principais, em solos da região de Ibiapaba-CE-----	80
Figura 30 – Dendograma da análise de agrupamentos em função dos solos da região de Ibiapaba-CE-----	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Agrotóxicos utilizados na área A1 de textura arenosa, na região de Ibiapaba-CE--	30
Tabela 2 - Agrotóxicos utilizados na área A2 de textura argilosa, na região de Ibiapaba-CE--	31
Tabela 3 – Atributos químicos e físicos em solos da região de Ibiapaba-CE-----	38
Tabela 4- Teores de carbono orgânico total (COT) em solos da região de Ibiapaba-CE-----	39
Tabela 5 – Teores de Carbono nas frações humina (C-HU), ácido húmico (C-AH) e ácido fúlvico (C-AF) e suas relações (C-AH/C-AF), (C-AH+C-AF/C-HU) em solos da região de Ibiapaba-CE-----	41
Tabela 6 - Teores de Carbono da matéria orgânica particulada (C-MOP), e da Matéria Orgânica associada aos minerais (C-MOAM), em solos da região de Ibiapaba-CE-----	45
Tabela 7- Teores semitotais de Fe, Zn, Cu em solos da região de Ibiapaba-CE-----	48
Tabela 8 - Teores de Fe, Zn e Cu nas frações Humina + Minerais (H+M), Ácido Húmico (AH), Ácido Fúlvico (AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE---	55
Tabela 9- Teores semitotais de Fe, Zn, Cu nas frações da Matéria Orgânica Particulada (MOP) e Matéria Orgânica Associada aos Minerais (MOAM) em A1 e MN1; A2 e MN2, na Chapada da Ibiapaba-CE-----	67

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1	Impactos ambientais gerados pela agricultura.....	17
2.2	Interações entre os agrotóxicos e o meio ambiente	17
2.3	Os agrotóxicos e seu uso no Brasil	19
2.4	Metais pesados no solo	20
2.5	Matéria orgânica do solo.....	21
2.6	Fracionamento da Matéria Orgânica do Solo	23
2.6.1	Fracionamento químico da matéria orgânica do solo	24
2.6.2	Fracionamento físico da matéria orgânica do solo	25
3	MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1	Área de estudo	27
3.2	Escolha da área e levantamento dos agrotóxicos na região de estudo.....	28
3.3	Descrição das áreas de estudo	28
3.3.1	Características da área de estudo (A1)	29
3.3.2	Características da área de estudo (A2)	30
3.3.3	Características das áreas de mata nativa (MN).....	31
3.4	Amostragem.....	31
3.5	Caracterização das amostras de solos.....	31
3.6	Fracionamento da matéria orgânica do solo	32
3.6.1	Fracionamento químico da matéria orgânica do solo	32
3.6.2	Fracionamento físico da matéria orgânica do solo	34
3.7	Determinação dos metais pesados nas diferentes frações da MOS.....	34
3.7.1	Digestão das frações solúveis da MOS	35

3.7.2 Digestão das frações insolúveis da MOS.....	35
3.8 Análise Estatística	36
3.8.1 Análise de Componentes Principais	36
3.8.2 Análise de Agrupamentos.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Caracterização das análises químicas e físicas do solo.	38
4.2 Teores de Carbono no solo	39
4.3 Teores de Carbono nas substâncias húmicas	41
4.4 Teores de Carbono nas frações físicas da Matéria Orgânica do Solo	45
4.5 Teores semitotais de metais pesados no solo	47
4.5.1 Ferro.....	47
4.5.2 Zinco.....	49
4.5.3 Cobre	51
4.6 Teores semitotais de metais nas substâncias húmicas	53
4.6.1 Ferro.....	56
4.6.2 Zinco.....	59
4.6.3 Cobre	63
4.7 Teores semitotais de metais nas frações físicas da matéria orgânica do solo.....	66
4.7.1 Teores semitotais de metais na matéria orgânica particulada	68
4.7.2 Teores semitotais de metais na matéria orgânica associada aos minerais ..	72
4.8 Técnicas de Análise Multivariada	79
4.8.1 Análise de Componentes Principais (ACP).....	79
4.8.2 Análise de Agrupamentos (AA).....	81
5 CONCLUSÕES	82
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

A origem dos metais pesados no solo pode ser de fontes naturais como antrópicas. Naturalmente, são encontrados em solos e mananciais, oriundos do intemperismo da rocha matriz, bem como de processos pedogenéticos no material de origem do solo, em que são também denominados como background levels (RÊBELO *et al.*, 2020). As fontes antrópicas têm como origem as atividades dos setores de mineração, indústria e da agricultura, principalmente. Na agricultura, ocorre em decorrência da aplicação em excesso de fertilizantes, agrotóxicos e do uso de subprodutos orgânicos para fins de fertilidade do solo, bem como do uso da água de irrigação contaminada.

A contaminação das áreas agrícolas por metais pesados em decorrência do uso de agrotóxicos é cada vez mais crescente. Nos agrotóxicos, os metais pesados estão presentes tanto na sua composição molecular bem como em impurezas decorrentes da formulação desses produtos (ALLOWAY, 2012). Salienta-se que a utilização de subprodutos orgânicos como, por exemplo, vinhaça, torta de filtro, compostagem, lodo de esgoto, esterco, são considerados como fontes de elementos traço potencialmente tóxicos nos solos agrícolas (FAN *et al.*, 2021).

A aplicação em excesso destas diferentes fontes tem provocado o aumento dos metais pesados nos solos. Isso tem levado a um acúmulo desses elementos nos vegetais. Portanto é cada vez maior a necessidade de se estudar a interação entre esses elementos químicos e o solo, visando buscar alternativas para reduzir os impactos ambientais, sociais e econômicos provocados no meio ambiente.

A matéria orgânica do solo (MOS) exerce um papel fundamental na disponibilidade de elementos químicos potencialmente tóxicos (EPT) para os organismos. Isso ocorre devido a sua capacidade em adsorver metais pesados, por meio da formação de quelatos em função da presença de vários grupamentos funcionais, tornando-os indisponíveis na solução do solo. (STEVENSON, 1994).

Na região da serra da Ibiapaba, estado do Ceará, a agricultura é bastante desenvolvida devido às condições edafoclimáticas favoráveis. A área é destaque no cultivo de culturas como: maçã, pêra, dentre outras frutíferas, além de ser referência nacional na produção de flores destinadas à exportação. Nestes cultivos, é comum a utilização de agrotóxicos em todas as fases de produção.

Dessa forma, é importante o estudo da dinâmica dos elementos traço nas frações da MOS para que se possa promover estratégias mitigadoras de uso, manejo e conservação do

soo tendo em vista o gerenciamento da disponibilidade desses elementos bem como sua distribuição no ambiente.

Assim, objetivou-se determinar os teores semitotais de metais pesados advindos do uso de agrotóxicos na fração orgânica em solos, com texturas contrastantes, da região de Ibiapaba, CE. Além disso, foi realizado o fracionamento químico e físico da MOS, tendo em vista, a identificação e quantificação dos metais pesados nas diferentes frações orgânicas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Impactos ambientais gerados pela agricultura

A agricultura é uma atividade bem longínqua, existem registros que indicam sua prática há cerca de 10.000 anos atrás (MAZOYER; ROUDART, 2006). Com isso, essa atividade vem promovendo sérios impactos ao ambiente.

Esses impactos são denominados como intrínsecos caracterizados como os efeitos da agricultura que recaiam sobre si mesmo e extrínsecos quando esses efeitos têm um alcance para locais além de onde é praticada a atividade agrícola (SPADOTTO; GOMES, 2004). Ressalta-se que esses impactos, conforme supracitados são intensificados com a adoção de práticas inadequadas de manejo do solo, e com a aplicação excessiva de fertilizantes e pesticidas. Logo, esse ecossistema edáfico estará submetido à degradação por meio de processos erosivos bem como a perda da vegetação nativa (MUSCALU, 2018).

Dessa forma, há a necessidade de se promover uma agricultura mais sustentável tendo em vista a escassez dos recursos ambientais. A agricultura, modo convencional, cria externalidades negativas para o ambiente o que implica na contaminação dos compartimentos da biosfera como solo, água e ar (MÓZNER; TABI; CSUTORA, 2012).

2.2 Interações entre os agrotóxicos e o meio ambiente

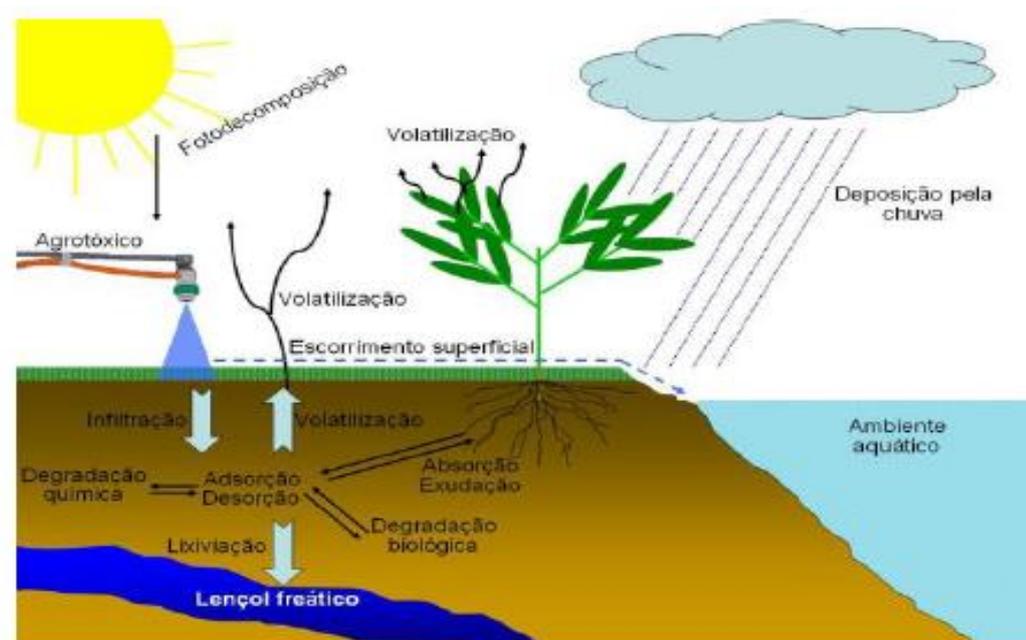
Segundo Cheah *et al.* (1998), estudos de degradação do solo são essenciais para a avaliação da persistência dos pesticidas e seus metabólitos. Soma-se a isto, a inclusão de dados sobre a taxa de mineralização destes que é de fundamental importância, pois permite estimar os níveis prováveis de resíduos no solo e avaliar o risco de contaminação potencial associado à sua exposição. Desta forma, é necessário um maior aprofundamento na questão da interação entre os agrotóxicos e o ambiente.

Nos Estados Unidos, o uso de forma indiscriminada do Glifosato, por exemplo, promoveu a resistência de mais de 40 espécies de plantas daninhas o que acarretou na diminuição da eficiência das culturas tolerantes a estes herbicidas (HEAP, 2017). Salienta-se que nos últimos 30 anos não houve a descoberta de novos modos de ação de herbicidas e os custos em pesquisas visando novos avanços na área têm aumentado cada vez mais (SPARCKS, 2013).

Os agrotóxicos, além de atuarem no organismo alvo promovem uma série de externalidades de forma negativa para o ecossistema. Ressalta-se que a permanência e dispersão dos agrotóxicos no ambiente variam devido a inúmeros fatores. Por exemplo, mesmo em

condições ideais de vento, temperatura, equipamento de aplicação, apenas cerca de 30% dos agrotóxicos aplicados nas áreas agrícolas atinge o organismo alvo, o restante ficará adsorvido no solo ou perdido por diversas causas como por exemplo à deriva (CARNEIRO *et al.*, 2015). Na Alemanha, França e Austrália o uso prolongado dos agrotóxicos resultou no declínio de 42% nas espécies de invertebrados, como por exemplo as libélulas, que vivem nos ecossistemas destes países (BEKETOV *et al.*, 2013). A Figura 1 exemplifica os processos que ocorrem no sistema solo quando é aplicada uma molécula de agrotóxico.

Figura 1 – Representação dos processos que podem ocorrer no sistema solo quando uma molécula de agrotóxico é aplicada.



Fonte: LAVORENTI *et al.*, 2003 adaptado por STEFFEN, G.P.K.; STEFFEN, R.B.; ANTONIOLI, Z.I.; 2011.

Igualmente, existem outras formas de contaminação do ambiente por parte dos agrotóxicos como: resíduos destes originados da aplicação foliar nos vegetais, de vazamentos, descarte inadequado de embalagens de agrotóxicos bem como de rejeitos originados da indústria de pesticidas e pela lavagem dos equipamentos de aplicação (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Com isso, é importante ressaltar que há alguns estudos cujo objetivo é avaliar o impacto dos produtos químicos aplicados no sistema solo. Esse trabalho é denominado de inventário, em outras palavras, o inventário consiste no levantamento dos agrotóxicos que são aplicados no ambiente (LEWIS; NEWBOLD; TZILIVAKIS, 1999). No estado do Ceará, mais especificamente na região da Chapada do Apodi, foi realizado um inventário dos agrotóxicos

da região, apresentando os princípios ativos: abamectina, alfa-cipermetrina, ametrina, atrazina, clorotalonil, clorpirifós, diurom, glifosato, imadacloprido e tiofanato – metílico, apontados como os mais frequentes nos agrotóxicos utilizados na região (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013).

2.3 Os agrotóxicos e seu uso no Brasil

O uso de agrotóxicos (denominação oficial na legislação brasileira, termo adotado a partir da década de 1940, sendo seu uso intensificado devido a incentivos por parte do governo federal com a instauração do Programa Nacional dos Defensivos Agrícolas (PNDA)). O PNDA tinha a finalidade de internalizar o uso e a produção de agrotóxicos no Brasil (PELAEZ; TERRA; SILVA, 2010). O Brasil é um país que exporta e produz alimentos e o uso dos agrotóxicos está sendo cada vez mais frequente. Desde o ano de 2008, o Brasil alcançou a liderança no mercado mundial de agrotóxicos (CARNEIRO *et al.*, 2015).

Segundo a Lei Federal 7.802 de 18 de julho de 1989, os agrotóxicos são definidos como produtos e agentes de processos de natureza física, química e biológica utilizados nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas. Soma-se a isto a utilização desses produtos nos setores de pastagens, proteção de florestas nativas ou plantadas bem como em outros tipos de ambientes como urbano, hídrico e industrial (BRASIL, 1989). Ainda segundo esta lei, estes produtos têm a finalidade de preservar a fauna e a flora de seres vivos considerados nocivos. Ressalta-se que produtos como estimuladores e inibidores de crescimento, dessecantes e desfolhantes se enquadram na definição de agrotóxicos (BRASIL, 1989).

O complexo de agrotóxicos que são utilizados nas propriedades agrícolas de maneira frequente acaba não atingindo os seus objetivos. Isso ocorre, devido a inúmeros fatores como, por exemplo, o aumento da resistência do alvo biológico, devido ao seu uso de forma indiscriminada, bem como a falta de perícia no momento da aplicação desses produtos e sua realização em condições climáticas inapropriadas. Esses produtos, além de promoverem externalidades negativas para o ambiente, apresentam efeitos nocivos que vão além do organismo alvo tendo o alcance até para os seres humanos, dessa forma é de fundamental importância a correta utilização e descarte destes produtos (WHO, 2015).

Como exemplos desses contaminantes que são biodisponibilizados citam-se os metais pesados, compostos organofosforados, compostos organoclorados, dentre outros. Estes compostos têm a capacidade de se associar ao ambiente e aos seres que nele habitam na forma de extrapolar a finalidade para a qual foram planejados (CARNEIRO *et al.*, 2015).

No Brasil, os agrotóxicos podem ser classificados quanto a diversos critérios como: o tipo de substância (orgânica ou inorgânica), forma de ação podendo ser sistêmica quando são absorvidos e transitam pelas plantas e não sistêmicos ou de contato quando sua ação é imediata no organismo alvo atuando de maneira externa no vegetal. Soma-se a isto, a época de aplicação no que se refere ao estágio fenológico da planta; pela aplicação e conjugação dos tipos de produtos como o tipo de formulação e ainda quanto à seletividade sendo seletivos quando se destinam a uma ou poucas espécies, amplo espectro ou ainda não seletivos, quando afetam amplamente muitas espécies (SILVA; FAY, 2004).

Há ainda diferentes formulações dos agrotóxicos classificadas em líquidas (solúveis em água, emulsionáveis) e sólidas (pó seco, pó molhável, grânulos) que dependem de diferentes fatores, inclusive das propriedades físico-químicas da substância. Estas são consideradas na utilização conjugada de produtos, nas condições desejáveis de aplicação e pelas diferentes toxicidades e riscos (SILVA; FAY, 2004).

No Brasil, o registro e o controle de agrotóxicos são regidos pelo decreto 4.074 de 04 de janeiro de 2002 (BRASIL, 2002). A execução desse processo ocorre com a participação de três órgãos federais que atuam em conjunto: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais (IBAMA), e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

2.4 Metais pesados no solo

Os metais pesados são caracterizados como um grupo de elementos composto por metais, ametais e metaloides, que apresentam densidade maior que 5 g cm^{-3} ou número atômico maior que 20 (ALLOWAY, 2012), sendo associados à poluição e a toxidez. A associação dos metais pesados à poluição do solo está vinculada a processos de acúmulo e transportes desses elementos químicos no mesmo, por meio de interações que ocorrem na sua fase sólida. Essas interações são caracterizadas como complexas, pois, engloba reações de adsorção, dessorção, precipitação, dissolução, complexação, e oxirredução que ocorrem tanto na fase orgânica e inorgânica do solo (AMARAL SOBRINHO *et al.*, 1992). Deve-se ressaltar que alguns desses elementos, em pequenas concentrações, são considerados essenciais para os organismos como o Fe, Zn, Mn, Co e Cu (MARTINS *et al.*, 2011).

Os elementos químicos do solo variam quanto ao tipo e a quantidade devido à natureza do material de origem e dos processos pedogenéticos existentes (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2015).

Os metais pesados podem ser encontrados no solo através das seguintes formas: i) em solução, neste caso esses elementos como íons livres estariam disponíveis para a absorção pelos vegetais como complexos solúveis com outros ligantes orgânicos e inorgânicos; ii) adsorvidos devido a interações eletrostáticas na forma de complexos de esfera externa em sítios de troca sendo ligados à fase sólida do solo; iii) incorporados à superfície da fase inorgânica do solo no formato de complexo de esfera interna em óxidos de Fe, Al, Mn; iv) participando de reações de precipitação na forma de carbonatos, sulfatos, fosfatos, hidróxidos, dentre outros e por meio da dissolução (COSTA *et al.*, 2015)

As fontes de metais pesados são classificadas em: fontes naturais, em decorrência do intemperismo dos materiais de origem das rochas bem como dos processos de formação dos solos; e fontes de origem antropogênica decorrentes de atividades dos setores de mineração, indústria e agricultura.

Os elementos químicos provenientes da aplicação de forma indiscriminada de agrotóxicos e fertilizantes se acumulam na camada superficial do solo, tornando-se disponíveis para absorção pelos vegetais. Salienta-se que a dinâmica dos elementos traço é dependente das propriedades do solo. Como exemplo, cita-se a competição entre metais pelos sítios de adsorção, os teores dos óxidos de Fe, Al, Mn, da CTC, da matéria orgânica, da quantidade e do tipo de argila, do pH, das reações de complexação, da temperatura e da atividade microbiana (MARTINS *et al.*, 2011).

2.5 Matéria orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (MOS) é definida como qualquer material orgânico de origem biológica que se encontra no solo na forma viva ou morta e que passe em uma peneira com abertura de diâmetro de malha de 2 mm (DICK *et al.*, 2009). A MOS poderá atingir um longo tempo de permanência no solo. Este caráter de recalcitrância decorre de sua interação com as propriedades de natureza física, química e biológica do ambiente onde está inserida, pois, esta interação resulta na diminuição da probabilidade de ocorrer a mineralização da MOS neste ambiente (SCHMIDT *et al.*, 2011).

A MOS, é dividida em Matéria Orgânica Viva e Matéria Orgânica Não vivente. Segundo Stevenson (1994), a matéria orgânica viva é constituída pela biomassa microbiana (60 - 80%) composta por actinomicetos (10^6 g^{-1} solo), algas (10^4 a $3 \times 10^6 \text{ g}^{-1}$ solo), bactérias (10^9 g^{-1} solo), fungos (10^7 g^{-1} solo), nematóides (50 g^{-1} solo podendo atingir maiores quantidades) e protozoários (até 10^6 g^{-1} solo). Ademais podem incluir-se também como componentes a fauna do solo (15 - 30%) e as raízes das plantas (5 - 10%). Ressalta-se o efeito das raízes, que atuam

tanto como dreno de C, quando esse elemento está contido na sua biomassa, e como fonte quando ocorre a sua senescência (SILVA; MENDONÇA, 2007).

A matéria orgânica não vivente constitui cerca de 98% do C em formas orgânicas do solo e pode ser classificada em dois tipos: matéria macrororgânica e húmus (DICK *et al.*, 2009). A matéria macrororgânica pode ser caracterizada como um material que se apresenta na superfície do solo em um estágio inicial de decomposição, como por exemplo, citam-se resíduos de vegetais e animais que foram recém-adicionados em que é possível visualizar o tecido de origem (DICK *et al.*, 2009). Esta é constituída pela matéria orgânica leve ou matéria orgânica particulada (MOP).

O Húmus corresponde à fração da MOS em que o material se apresenta no estágio mais avançado de decomposição e não é possível a observação da sua morfologia de origem. O termo Húmus é composto pelas substâncias não húmicas (30%) e húmicas (70%) que estão contidas nos solos (SILVA; MENDONÇA, 2007). As substâncias não húmicas são constituídas por diversos componentes orgânicos como, por exemplo, carboidratos, aminoácidos, proteínas, lipídios, resinas, ácidos nucleicos, ácidos orgânicos de baixa massa molecular e ligninas (CAMARGO *et al.*, 1999). As substâncias não húmicas apresentam cerca de 10 a 15 % do carbono orgânico que está armazenado em solos minerais (CAMARGO *et al.*, 1999).

Na literatura, houve muitas divergências quanto à definição do conceito de substâncias húmicas. Porém a definição mais aceita pela comunidade científica é que as substâncias húmicas (SH) são caracterizadas como um conjunto constituído por produtos de decomposição de resíduos tendo como origem vegetal ou microbiana que podem ter a habilidade de formar associações em micelas de caráter supramolecular (DICK *et al.*, 2009). As substâncias húmicas podem ser classificadas quanto à solubilidade dividindo-se nas seguintes frações: ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e a humina. As substâncias húmicas são consideradas como um constituinte fundamental para a formação da matéria orgânica associada aos minerais (MOAM). Ressalta-se que as propriedades químicas das SH podem variar dependendo de sua interação com o ambiente de origem bem como do processo de formação dos solos (YUSTIAWATI, 2015). Sendo assim, há um maior número de pesquisas voltadas para a avaliação dos efeitos do ambiente sobre as propriedades químicas das SH (SAZAWA, 2018).

A MOS atua como um importante mecanismo de ligação entre os pesticidas e o solo. O princípio de funcionamento desse mecanismo ocorre por meio da sorção. A sorção, é caracterizada por ser um termo genérico, tem a finalidade de descrever o processo de interação

entre as moléculas orgânicas ou inorgânicas, que estão presentes na solução do solo com as partículas sólidas do solo. Com isso, quando há um acúmulo de um soluto (pesticida) na superfície de um sólido (solo) devido a forças de atração de natureza física e química, este fenômeno é denominado como adsorção (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009); ou quando ocorre o processo de liberação das moléculas do pesticida que estavam adsorvidas às superfícies das partículas de solo para a solução, temos o fenômeno da dessorção (OLIVEIRA Jr; REGITANO, 2009). É importante ressaltar que esses fenômenos ocorrem devido a uma ou mais interações como: força de van der Waals, ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, troca iônica, ligações covalentes, protonação, troca de ligantes, pontes catiônicas, ligações com água e/ou partição hidrofóbica (Mc BRIDE, 1994; LAVORENTI *et al.*, 2003).

Segundo Nystrand *et al.* (2016) a matéria orgânica, possui componentes que são favoráveis a retenção de muitos contaminantes, incluindo metais pesados, o que implica na sua imobilização. Esta ação decorre devido os íons metálicos (tais como Zn^{2+} e Cu^{2+}) possuem grande afinidade com os seguintes grupamentos funcionais como: ROH, RCOOH, RSH e RNH_2 , sendo estes distribuídos nas substâncias húmicas (NYSTRAND *et al.*, 2016).

A atuação das substâncias húmicas é de fundamental importância tendo em vista dirimir as ações deletérias provocadas por esses elementos potencialmente tóxicos no solo. Por exemplo, as substâncias húmicas presentes em um composto orgânico à base de esterco bovino sendo adicionado palha de milho promoveu a remoção de 40% do Pb, Cd, em um solo previamente contaminado por metais pesados (PICCOLO *et al.*, 2019). Além disso, os minerais de argila possuem a habilidade de imobilizar os metais pesados nos solos. Na remediação de solos agrícolas contaminados por metais pesados como Pb, Zn, Cd, estão sendo utilizados argilominerais como sepiolita, palygorskita, bentonita em que apresentam um resultado satisfatório (XU *et al.*, 2017).

Nesse contexto, a MOS e os minerais de argila exercem um papel de fundamental importância na sorção dos agrotóxicos no solo. A literatura afirma que quanto maior os teores de MOS e dependendo da mineralogia presente no solo, maior será a capacidade deste em reter os agrotóxicos aplicados.

2.6 Fracionamento da Matéria Orgânica do Solo

A Matéria Orgânica do Solo (MOS) é caracterizada como um sistema complexo, pois, é constituída por uma grande variedade de compostos. Sendo assim, é de fundamental importância a realização da identificação dos compartimentos ou frações da MOS, visando a compreensão de sua dinâmica em um determinado sistema. Existem vários métodos utilizados

para estudar a MOS, dentre eles está o fracionamento. O fracionamento engloba a divisão da MOS em várias frações em que suas respectivas proporções permitem inferir sobre sua estabilidade (SANGIL; ROVIRA, 2013). Salienta-se que o fracionamento da MOS pode ser utilizado para vários objetivos de pesquisa. Por exemplo, seja para a caracterização e a identificação de determinados compostos químicos ou para identificar e/ou quantificar os compartimentos da MOS que são fundamentais para a ciclagem e o fornecimento de nutrientes para os vegetais (COLLINS *et al.*, 1997).

2.6.1 Fracionamento químico da matéria orgânica do solo

O fracionamento químico tem a finalidade de identificar e caracterizar as substâncias húmicas (SH). As SH, são consideradas a fração mais estável da MOS e a mais lábil, baseado na solubilidade da mesma. Segundo Dick *et al.* (2009), este tipo de fracionamento é utilizado em trabalhos que têm como objetivo ilustrar as características químicas e estruturais dos compostos húmicos e em estimar o estágio de decomposição e reatividade dos compartimentos químicos resultantes no ambiente.

O principal método utilizado para o fracionamento químico é o preconizado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS), tendo como extrator a solução de Hidróxido de Sódio (NaOH; 0,1 a 0,5 mol L⁻¹) (SWIFT, 1996). É importante salientar que também tem se utilizado outros tipos de extratores como o Na₄P₂O₇ (0,1 a 0,2 mol L⁻¹), em que a extração é menos eficiente quando comparado ao NaOH, porém possui uma maior seletividade (DICK *et al.*, 2009).

Este método consiste na obtenção das frações das SH de acordo com a sua solubilidade em meio aquoso no que se refere a diferentes níveis de pH: Ácido Húmico (AH) solúvel em condições de pH alcalino; Ácido Fúlvico (AF) solúvel em água sendo independente do pH e Humina (HU) insolúvel em água e a qualquer condição de pH.

Os AH são definidos como compostos de caráter macromolecular e apresentam coloração escura, são gerados por meio de reações de formação secundária oriundos de resíduos vegetais e animais (STEVENSON, 1994). Os AF possuem a sua composição representada por aminoácidos, polissacarídeos, compostos fenólicos e carboxílicos (SILVA; MENDONÇA, 2007). Esta fração húmica apresenta menor peso molecular, devido a uma maior densidade de grupamentos carboxílicos o que implica em maior polaridade e solubilidade no solo, e ainda possui uma maior reatividade se comparada às demais frações das SH (SILVA; MENDONÇA, 2007).

A Humina (HU) apresenta caráter insolúvel, devido a sua associação à fração mineral do solo. Esta possui uma menor reatividade se comparada às demais frações da SH, sendo associada à função de agregar as partículas do solo e na composição do carbono que se encontra humificado em solos que se apresentam em condições tropicais (BENITES *et al.*, 2003).

2.6.2 Fracionamento físico da matéria orgânica do solo

O Fracionamento físico da MOS é considerado como menos destrutivo em relação ao químico e tem como princípio a dispersão e separação das partículas no solo. A dispersão ocorre por meio de agitação mecânica sintetizada por ultrassom em um sistema água-solo. Ademais, este método se baseia na separação das partículas de origem orgânica através do seu tamanho e densidade preservando a estrutura da MOS. Este método tem a finalidade de prever a interação dos compartimentos orgânicos com a fração mineral do solo (GREGORICH *et al.*, 2006). Para a realização do fracionamento físico da MOS, é necessário considerar a sua distribuição no solo. Sendo assim, a MOS, é subdividida em: matéria orgânica particulada (MOP), matéria orgânica associada aos minerais (MOAM), e matéria orgânica dissolvida (MOD) (DICK *et al.*, 2009).

A MOP conforme supracitado é caracterizada por apresentar um material em estágio inicial de decomposição. A MOAM é constituída de forma predominante por substâncias húmicas que possuem a capacidade de interagir com a superfície de minerais presentes no solo por meio de uma ampla variedade de ligações, devido esta possuir diversos grupamentos funcionais do C, o que acarreta na formação de complexos organominerais (DICK *et al.*, 2009). A MOD é caracterizada por ser a fração solúvel da MOS, portanto possui uma elevada mobilidade no solo. Além disso, esta é fundamental em muitos processos biogeoquímicos que ocorrem no solo (HAGEDORN *et al.*, 2015).

A MOD apresenta como característica uma alta reatividade em relação aos íons e moléculas do meio, o que implica em sua capacidade em complexar os metais pesados no solo, devido à presença de grupos carboxílicos e ácidos orgânicos, tendo em vista dirimir as ações deletérias promovidas por esses elementos no ambiente (DICK *et al.*, 2009). Além disto, esta, ainda apresenta caráter hidrofóbico o que possibilita a habilidade de interagir com os xenobióticos presentes no solo (DICK *et al.*, 2009). Os teores de MOD variam de acordo com a mineralogia dos solos. De acordo com o trabalho de Hagedorn *et al.* (2015) em solos minerais as concentrações de MOD, vão diminuindo à medida que se aumenta a profundidade nesses solos.

Segundo Roscoe e Machado (2002) os métodos de fracionamento físico são classificados em: densimétricos, granulométricos e ainda podem ser utilizados em conjunto.

O método densimétrico tem como princípio a diferença nos valores da densidade entre a fração orgânica e mineral (ROSCOE; MACHADO, 2002). Neste método, as partículas do solo, são inseridas em uma solução salina de polítungstato de sódio ($\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou de Iodeto de Sódio (NAI) que apresentam densidade em torno de 1,6 a 2,0 kg L^{-1} (DICK *et al.*, 2009). Sendo assim, por meio da flotação realizada em líquidos que apresentam uma alta gravidade específica é possível obtermos frações da MOS com densidades mais baixas ou mais altas que a da solução utilizada (ROSCOE; MACHADO, 2002). Essas frações oriundas deste procedimento supracitado são denominadas, respectivamente, como fração leve (FL) e fração pesada (FP) (ROSCOE; MACHADO, 2002).

A FL é representada pela matéria orgânica não complexada sendo dividida em fração leve livre (FLL) e fração leve intra-agregado (FLI) que apresenta teores de 10 a 30% do carbono orgânico (ROSCOE; MACHADO, 2002).

A FLL é composta por resíduos de origem vegetal e animal em estágio inicial de decomposição e apresenta elevada relação C/N. A FLI ou também denominada de fração leve oclusa (FLO), é caracterizada como um componente da FL que se encontra incorporada e estabilizada em macroagregados. Estes macroagregados abrangem diversos compostos orgânicos em que o seu tamanho foram reduzidos e apresentam-se em um estágio mais avançado de decomposição se comparados à FLL (DICK *et al.*, 2009). A FP abrange o C que está associado às frações fundamentais do solo (areia, silte e argila) e apresenta o estágio mais avançado de decomposição quando comparado a todos os tipos de frações da MOS obtidas pelo fracionamento físico (ROSCOE; MACHADO, 2002).

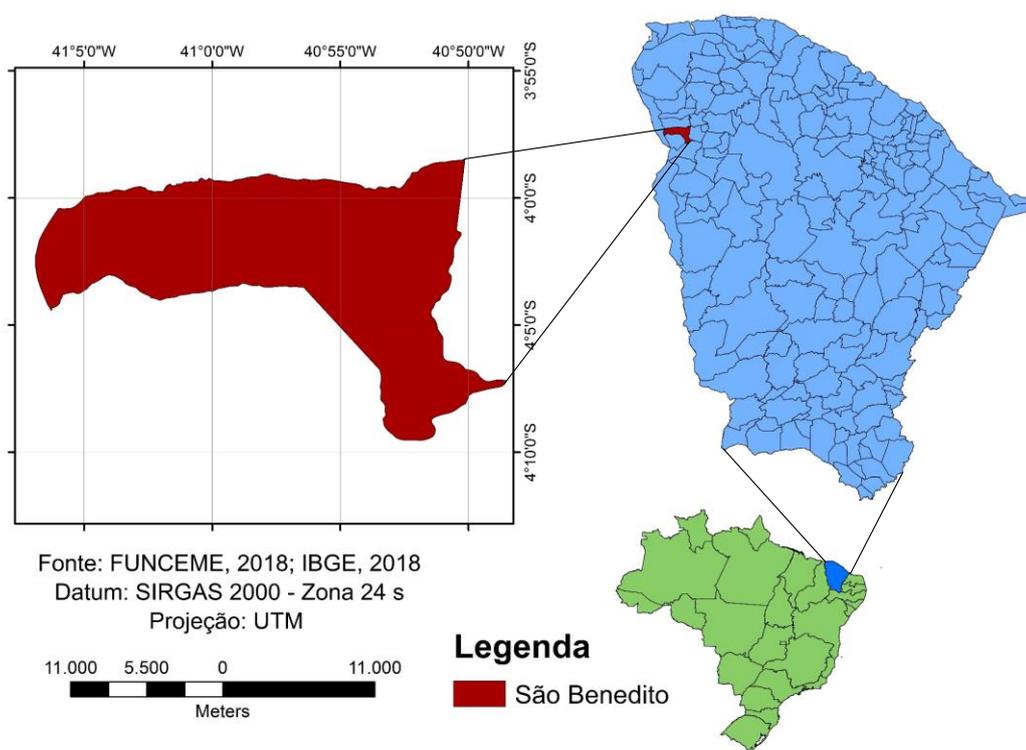
O método granulométrico tem como princípio a peneiração e sedimentação. Este método irá obter as frações da MOS que estão associadas a classes texturais do solo (ROSCOE; MACHADO, 2002). A fração areia é obtida pelo peneiramento por via úmida em uma peneira com abertura de malha de 53 μm sendo correspondente a matéria orgânica particulada (MOP), e as frações silte e argila são obtidas por meio da sedimentação gravitacional de acordo com a lei de Stokes, em que são compostas por complexos organominerais, sendo denominadas como matéria orgânica associada aos minerais (MOAM) (DICK *et al.*, 2009). Este método tem sido utilizado com frequência em laboratórios, pois, apresenta características como: ausência de toxidez, baixo custo e rapidez no tempo de execução.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo

O município de São Benedito está localizado na porção noroeste do estado do Ceará, na Chapada da Ibiapaba (Figura 2), limite com os municípios de Ibiapina, Carnaubal, Graça, Guaraciaba do Norte e o estado do Piauí. Compreende uma área irregular de 339,21 km², situado nas cartas topográficas Ipu (SB.24-V-A-III) e Pedro II (SB.24-V-A-II). O município de São Benedito apresenta temperaturas médias entre 19°C a 29 °C, com precipitação pluviométrica média anual de 1.943,7mm (IPECE, 2017), sendo sua classificação climática segundo Köppen , do tipo Am, caracterizado como clima tropical chuvoso.

Figura 2- Localização do Município de São Benedito, Ceará, Brasil.



O relevo apresenta aspecto plano, com pequena declividade situada para o oeste, característico do topo do planalto da Ibiapaba, com altitudes que variam de 500 m a 900 m. A chapada da Ibiapaba, apresenta solos nas seguintes classes: Neossolo Quartzarênico, Luvissole, Latossolo, Planossolo, Argissolo e Neossolo Litólico, sendo cobertos por vegetação de carrasco e mata úmida (floresta subperenifólia tropical plúvio-nebular) (SUDENE, 1972; IPECE, 2017). A composição litológica do seu substrato é formada por conglomerados e arenitos do Paleozóico da Formação Serra Grande (IPECE, 2017). O município de São Benedito está inserido na bacia hidrográfica do Poti, e tem como principais drenagens os rios Arabé (limite

com o vizinho município de Carnaubal), Pejuaba (limite com o vizinho município de Ibiapina) e Inhuçu (IPECE, 2017).

3.2 Escolha da área e levantamento dos agrotóxicos na região de estudo

Foi realizada uma visita ao município de São Benedito – CE, com o objetivo de obter um conhecimento prévio das áreas agrícolas assim como entrevistar os agricultores da região a respeito do manejo e uso de agrotóxicos no cultivo de flores. Em relação aos locais onde foram aplicados os questionários foram escolhidos o escritório da Ematerce do município bem como uma loja de venda de insumos agrícolas, devido ao significativo fluxo de agricultores nesses locais.

Com base nas informações obtidas, foi realizado um levantamento dos agrotóxicos utilizados na região de Ibiapaba,CE de acordo com a metodologia descrita por (GAMA; OLIVEIRA; CAVALCANTE, 2013). Soma-se a isto, a verificação na literatura da composição dos agroquímicos informados pelos agricultores. Foram consultadas também plataformas como o AGROFIT (MAPA, 2019). Esta plataforma, é composta por um banco de dados de todos os agrotóxicos e afins registrados no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, com informações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA). Ademais, também foi utilizada a plataforma da Superintendência Estadual de Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) que desde 2011, é atualizada mensalmente pela Diretoria Florestal, com informações sobre fabricantes e empresas que fornecem esses produtos (SEMACE, 2019).

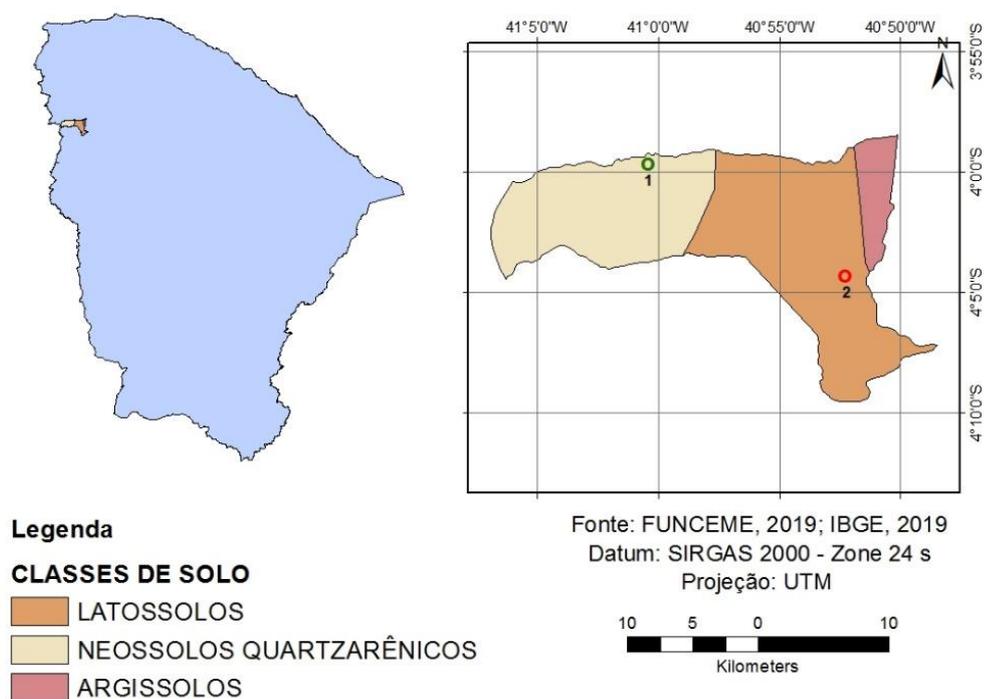
Para a realização do levantamento dos agrotóxicos, foram consultadas 24 propriedades agrícolas no município de São Benedito-CE. Os agrotóxicos mais utilizados foram divididos em duas categorias: Inseticidas como Lannate, sendo o ingrediente ativo (i.a) (Metomil), Decis (deltametrina, i.a), e Fungicida: Manzate (Mancozeb, i.a). Com essa informação, pode-se inferir que há a possibilidade de acúmulo de elementos potencialmente tóxicos no ambiente ao longo do tempo, devido ao uso de agrotóxicos como exemplo o Mn e Zn, por estarem presentes na composição dos agrotóxicos identificados.

3.3 Descrição das áreas de estudo

Foram selecionadas duas áreas agrícolas produtoras de flores localizadas no município de São Benedito-CE, sendo uma com textura arenosa (A1), e outra de textura argilosa (A2) e suas respectivas áreas de mata nativa (MN1) e (MN2), utilizadas como referência. De

acordo com o mapa exploratório de solos realizado pela SUDENE (1973) e com o auxílio de observações realizadas, os solos coletados, pertencem às seguintes ordens, respectivamente, Neossolo Quartzarênico (A1 e MN1) e Latossolos (A2 e MN2) (FIGURA 3).

Figura 3- Mapa de solos do município de São Benedito-CE.



3.3.1 Características da área de estudo (A1)

Localizada nas coordenadas $3^{\circ}59'24''$ e $41^{\circ}0'51''$ W no distrito Lagoinha em São Benedito-CE. A área possui textura arenosa, apresentando dimensões de cerca de 10 hectares. O histórico de uso dessa área consiste no cultivo de hortaliças, em que uma característica marcante era o emprego de uma grande quantidade de agrotóxicos neste solo. Atualmente, há cerca de dois anos, esta área pertence a uma empresa produtora de flores onde está sendo cultivada a espécie *Gypsophila* (*Gypsophila paniculata* L.). A planta é conhecida popularmente como “véu-de-noiva”, sendo uma espécie ornamental. Essa espécie é herbácea perene pertencente à família *Caryophyllaceae* sendo bem adaptada a regiões com uma temperatura mais elevada como o Nordeste brasileiro (WACHOWICZ, 2006). O uso da *Gypsophila* está associado à complementação de arranjos e buquês, além de ser comercializada como flor seca (WACHOWICZ, 2006).

Com relação ao manejo, o preparo da área envolve as etapas de aração, gradagem e sulcagem. Além disso, a área foi submetida à aplicação de calcário. Em relação à adubação, na propriedade é utilizada tanto a adubação orgânica como adubação mineral. Na adubação mineral, é aplicado NPK (20-10-20), na época do inverno, na dose de (500 Kg ha⁻¹) na forma de grânulos, com uma frequência semanal. No verão, é utilizada a fertirrigação sendo aplicada diariamente. A adubação orgânica consiste na aplicação de esterco bovino no solo. Além disso, no solo, são aplicados os agrotóxicos do tipo Inseticidas e Fungicidas.

Tabela 1 – Agrotóxicos utilizados na área A1 de textura arenosa, na região de Ibiapaba-CE.

Nome técnico	Ingrediente Ativo	Classe	Classificação toxicológica	Modo de ação
Vertimec	Abamectina	I	4	Contato
Cercobin	Tiofanato-metílico	F	5	Sistêmico

Fonte: Adaptado de Agrolink (2020). Classe: F = Fungicida, I = Inseticida, Classificação Toxicológica: 4 = Produto Pouco Tóxico; 5 = Produto Improvável de causar dano.

Os agrotóxicos são aplicados na inflorescência das plantas, a partir do aparecimento da larva minadora, *Liriomyza huidobrensis* L. São realizadas cerca de 2 aplicações a cada 15 dias nas plantas, com finalidade preventiva. A aplicação dos agrotóxicos ocorre por meio da pulverização costal em que os funcionários são obrigados a utilizarem EPI.

3.3.2 Características da área de estudo (A2)

Localizada nas coordenadas: 4° 4' 15'' S e 40° 50' 48'' W, em São Benedito-CE. A área possui um maior teor de argila se comparada às demais presentes neste estudo, e apresenta uma extensão de 2.800 m² (0,28 ha). O histórico de uso da área consiste em mata nativa onde foi inserido o cultivo de flores como rosa branca (*Rosa Alba* L), desde aproximadamente 10 anos, destinada à exportação.

Com relação ao manejo da área, esta foi submetida ao preparo do solo por meio de operações de aração, gradagem, sulcagem e aplicação de calcário e MOS. Além disso, há uma intensa aplicação tanto de agrotóxicos quanto de fertilizantes através da fertirrigação. A fertirrigação é realizada diariamente às 6 horas da manhã, em que a vazão é de 12.000 l hora⁻¹, sendo utilizado uma bomba de 5 cv. Em relação à adubação, há a aplicação de fertilizante mineral sendo aplicado NPK (20-10-20) bem como fertilizante orgânico, no caso, esterco bovino. No solo são aplicados em maiores quantidades os agrotóxicos do tipo Acaricidas e Fungicidas (Tabela 2).

Tabela 2 - Agrotóxicos utilizados na área A2 de textura argilosa, na região de Ibiapaba-CE.

Nome técnico	Ingrediente Ativo	Classe	Classificação toxicológica	Modo de ação
Ortus	Fenpiroximato	A	4	Contato
Sanmite	Piridabem	A	3	Contato
Danimen	Fenpropratrina	A	3	Contato
Galben-M	Benalaxil+Mancozebe	F	5	Sistêmico
Ranman	Ciazofamida	F	5	Contato

Fonte: Adaptado de Agrolink (2020). Classe: A = Acaricida, F = Fungicida, I = Inseticida, Classificação Toxicológica: 3 = Produto moderadamente tóxico; 4 = Produto pouco tóxico; 5 = Produto improvável de causar dano agudo.

Os agrotóxicos são aplicados na inflorescência da planta, sendo realizadas três aplicações a cada 10 dias em caráter preventivo. A aplicação desses produtos é feita por pulverização costal, e os funcionários responsáveis pela aplicação são obrigados a utilizar equipamentos de proteção individual (EPI).

3.3.3 Características das áreas de mata nativa (MN)

Foi selecionada uma área de mata nativa próxima a cada área de cultivo, definidas como Área de Mata Nativa referente ao solo de textura arenosa (MN1) e a Área de Mata Nativa referente ao solo de textura argilosa (MN2), sendo pertencentes às mesmas empresas referentes às áreas cultivadas.

3.4 Amostragem

Foram coletadas 4 amostras de solo compostas, obtidas com o auxílio de um trado holandês inox, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm. As amostras compostas, foram obtidas a partir de 12 amostras simples em cada área. Em seguida, as amostras foram transportadas para o laboratório do Departamento de Ciências do Solo da Universidade Federal do Ceará, sendo secas ao ar, destorroadas e passadas por uma peneira com abertura de malha de 2 mm, para obter a terra fina seca ao ar (TFSA) e armazenadas para posteriores análises.

3.5 Caracterização das amostras de solos

Foi realizada análise granulométrica pelo método da pipeta. Os atributos químicos foram: o pH determinado em água (relação 1:2,5), condutividade elétrica, os teores de P e micronutrientes (Fe, Zn e Cu.) extraídos com solução Mehlich 1, sendo o P determinado por fotolorimetria e os micronutrientes por espectrofotômetro de absorção atômica. A extração de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} e Na^{+} foi realizada com solução acetato de amônio pH 7,0. Os teores de K^{+}

e Na^+ foram determinados por fotometria de chama, e os teores de Ca^{2+} e Mg^{2+} foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (EAA). O carbono orgânico foi determinado segundo o método Walkley-Black, todas descritas em (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

3.6 Fracionamento da matéria orgânica do solo

Para cumprir com os objetivos propostos, foram realizadas as atividades a seguir, em quatro repetições para cada amostra (área e nas duas profundidades).

3.6.1 Fracionamento químico da matéria orgânica do solo

O fracionamento químico do solo foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Swift (1996) com adaptações de Benites *et al.* (2017) e Santos *et al.* (2009) sendo realizadas algumas modificações. Nessa metodologia foi utilizado o KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Essa adaptação foi realizada, para evitar problemas com excesso de Na visando à determinação dos metais por (EAA), pois, o Na pode interferir na nebulização do aparelho (RIBEIRINHO, 2015). O fracionamento químico permitiu a obtenção das seguintes frações: ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina+minerais (H+M). Foi pesado 1,0 g de terra fina seca ao ar (TFSA) em tubos de centrífuga de 50 mL. Inicialmente, agitou-se as amostras, a 120 rpm em um agitador, em 25 mL de água destilada por um período de duas horas. A próxima etapa consistiu em centrifugar as amostras a 5000G por 10 minutos e o sobrenadante formado foi descartado. Esse procedimento foi realizado, tendo em vista retirar os metais que estão solúveis no solo, ou seja, que não estejam em associação com a MOS. Sendo assim, evita-se superestimar as concentrações de alguns metais presentes na fração orgânica do solo. Em seguida, procedeu-se o fracionamento químico da MOS, sendo a sua descrição apresentado a seguir.

Foi tomada uma alíquota de 15 mL de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em cada tubo, mantendo uma relação solo extrator 1:15 p/v (1 grama de solo para 15 mL de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As amostras foram misturadas e agitadas de forma manual seguido de repouso por 24 horas. Posteriormente as amostras foram centrifugadas a 5000G por 15 minutos. O sobrenadante foi transferido para outro tubo de centrífuga de 50 mL. No tubo onde ficou o precipitado resultante da centrifugação, foi adicionado mais 15 mL de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo agitado manualmente e deixado em repouso por 1 hora. As amostras foram novamente centrifugadas a 5000G por mais 15 minutos. Após esta etapa, o sobrenadante foi recolhido juntamente ao obtido na primeira centrifugação. O material remanescente da fase sólida, é a fração humina+minerais (H

+ M), a qual foi seca em estufa a 40°C, para posterior digestão pelo método 3050B da USEPA (1996), visando à quantificação de metais por (EAA).

O pH do sobrenadante foi ajustado para $1,5 \pm 0,5$ com H_2SO_4 concentrado, permanecendo em repouso por 12 horas, tendo em vista a decantação do precipitado formado. Esse sobrenadante foi centrifugado a 5000g por 15 minutos. Após esta etapa, há a formação de um precipitado que é a fração ácido húmico (AH), e o sobrenadante a fração ácido fúlvico (AF). A fração AH foi rediluída, utilizando 10 mL da solução de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.6.1.1 Fracionamento químico da MOS para determinação do carbono nas frações da MOS

O fracionamento químico do solo visando a determinação do carbono nas frações da MOS, foi realizado o mesmo procedimento no item anterior, porém foi utilizado NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como extrator, sendo a relação solo extrator 1;10 p/v, sendo 1 g de solo para 10 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, de acordo com a metodologia de Swift (1996) com adaptações de Benites *et al.* (2017) e Santos *et al.* (2009).

3.6.1.2 Determinação do teor de carbono orgânico total nas frações da MOS

O Carbono (C), nas frações AF (C-AF) e AH (C-AH), seguiu o método Yeomans e Bremner (1988) adaptado por Benites *et al.* (2017). Para construir a marcha analítica que tem por finalidade determinar o C nas frações AF e AH as alíquotas de 5 mL desses extratos, foram transferidas para erlenmeyers de 250 mL. Em seguida, foi adicionado 1 mL da solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,042 \text{ mol L}^{-1}$ seguido de 5 mL de H_2SO_4 concentrado. Foram preparados 4 brancos, em que foram adicionados 5 mL de água destilada + 1 mL da solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,042 \text{ mol L}^{-1}$ seguido de 5 mL de H_2SO_4 concentrado, contudo, apenas 2 brancos foram submetidos ao aquecimento. Isso ocorre, devido a necessidade do cálculo do fator de correção da normalidade do $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Após o pré-aquecimento da chapa aquecedora a 150°C , os tubos foram colocados no bloco e mantidos nesta temperatura por um período de 30 minutos. Em seguida, após a digestão e resfriamento das amostras, foi adicionado 1 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4). Posteriormente, foi adicionado três gotas da solução indicadora difenilamina e titulada com a solução de sulfato ferroso amoniacal $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$. Os teores de C foram determinados utilizando-se os fundamentos e equação matemática descritos em Benites *et al.* (2017).

Para a determinação do C nas frações sólidas da MOS: [fração húmica (C -HU), matéria orgânica particulada (C-MOP) e matéria orgânica associada aos minerais (C-MOAM)], foi utilizado o método descrito por (EMBRAPA 1997). A escolha deste método, foi devido à

baixa concentração de C dos solos que foram objeto de estudo deste trabalho e ainda visando uma menor quantidade de reagentes gastos em sua execução.

O resíduo referente às frações sólidas da MOS foi disposto em erlenmeyers de 250 mL onde foi adicionado 10 mL da solução $K_2Cr_2O_7$ 0,4N, preparada em meio sulfúrico. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao aquecimento em chapa aquecedora a 150° C, até a fervura branda por 5 minutos. Foi adicionado 80 mL de água destilada, e 2 mL de ácido H_3PO_4 e 3 gotas do indicador difenilamina. As amostras foram tituladas com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1N. Os teores de C foram determinados utilizando-se os fundamentos e equação matemática descritos em EMBRAPA, 1997.

3.6.2 Fracionamento físico da matéria orgânica do solo

Este fracionamento permite a obtenção da fração matéria orgânica particulada (MOP) e a fração matéria orgânica associada aos minerais (MOAM), de acordo com Cambardella e Elliott (1992) e Fernandez *et al.* (2010), com algumas modificações. Foram dispersos 30g de solo e 90 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL. Em seguida as amostras foram agitadas em um agitador horizontal a 200 rpm durante 16 horas. Posteriormente, o solo foi separado granulometricamente usando uma peneira com abertura de malha de 53 μ m com a utilização de água destilada para garantir a correta separação, obtendo assim as duas frações.

A fração retida na peneira corresponde à MOP e aquela que passa através da malha corresponde a MOAM. Após secagem em estufa a 50°C foi determinada a massa de cada fração. Essas frações foram armazenadas em recipientes para a determinação dos teores de C e submetidas à digestão tendo em vista a determinação de metais por EAA.

3.7 Determinação dos metais pesados nas diferentes frações da MOS

A digestão das frações químicas e físicas da MOS para determinação de metais pesados, foi realizada conforme o método 3050B USEPA (1996). Este procedimento visa à quantificação dos teores semitotais dos metais que forem selecionados previamente na literatura como componentes dos ingredientes ativos (i.a) dos agrotóxicos mais utilizados na área de estudo. Este método é mais adequado para pesquisas relacionadas à poluição do solo, pois, permite observar o máximo potencial biodisponível de um determinado poluente. A digestão foi dividida em duas categorias: digestão das frações solúveis e frações insolúveis.

3.7.1 Digestão das frações solúveis da MOS

Esse procedimento foi realizado tanto para a fração ácido fúlvico (AF) como a fração ácido húmico (AH). Foi realizada a digestão de acordo com o método 3050B USEPA (1996), com algumas adaptações. As amostras foram transferidas para o tubo de digestão, em que AF contém cerca de 30 mL de extrato e o AH cerca de 10 mL de extrato, sendo aquecidas em bloco digestor aberto a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, e os extratos foram evaporados até ± 4 mL de solução. Após o período de resfriamento das amostras, foi acrescentado H_2O_2 (30%), até cessar a efervescência, não ultrapassando o limite de 10 mL, sendo aquecidas a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, até atingir a marca de ± 4 mL de solução. Após o resfriamento, foi adicionado 5 mL de HNO_3 concentrado, sendo aquecido no bloco digestor até atingir o volume de ± 4 mL. Após esta etapa, acrescenta-se, novamente, mais 4 mL de HNO_3 concentrado e as amostras são evaporadas até atingir o nível de ± 4 mL. Em seguida, acrescenta-se mais 6 mL de HCl concentrado, no bloco digestor, sendo as amostras submetidas ao aquecimento por 15 minutos, resultando em um volume de solução de ± 10 mL. Após as amostras resfriarem, o seu conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 25 mL, aferindo o volume com água destilada. Os extratos foram filtrados em papel Whatman N°42.

3.7.2 Digestão das frações insolúveis da MOS

As amostras provenientes das frações da MOS (H+M, MOP e a MOAM), foram submetidas ao processo de digestão segundo o método 3050 B (USEPA, 1996).

Foram pesadas 0,5 gramas das frações da MOS, obtidas por meio do fracionamento tanto químico e físico, sendo dispostas em tubos de digestão em bloco digestor aberto. Em cada tubo foi adicionado 5 ml de ácido nítrico (HNO_3) e foi aquecido a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 15 minutos. Posteriormente, os tubos foram retirados do bloco para esfriar. Após as amostras resfriarem, foi adicionado mais 5 ml de HNO_3 concentrado e as amostras foram aquecidas novamente a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por um período de duas horas.

A próxima etapa consistiu em retirar as amostras do bloco para esfriar por 30 minutos. Nos tubos, foi adicionado 1 ml de água destilada e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%. Posteriormente, foi adicionado 5 mL de H_2O_2 , sendo as amostras levadas novamente ao bloco digestor por mais duas horas a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. As amostras foram retiradas do bloco para esfriar.

Para finalizar, foi adicionado 10 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado em cada tubo e foram aquecidos por 15 minutos a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. O conteúdo de cada tubo de digestão foi transferido para balões volumétricos, sendo o seu volume aferido para 50 mL utilizando água

destilada. Logo depois, os extratos foram filtrados em papel Whatman N°42. A próxima etapa consistiu em acondicionar os extratos em recipientes plásticos, para posterior determinação dos teores semitotais de Fe, Zn, Cu pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica, de marca iCE 3000 Series Thermo Scientific.

3.8 Análise Estatística

Foi utilizado, um modelo estatístico: $Y_{ijk} = \mu + A_i + S(A)_{ij} + P_j + (AP)_{lj} + e_{ijk}$; em que: Y_{ijk} é o valor para cada variável medida na área correspondente a fração orgânica do solo (S_i), na profundidade (P_j) e que esteja na sua k -ésima repetição amostral; μ corresponde a constante geral do experimento; A_i corresponde a efeito de área; $S(A)_{ij}$ representa a interação área e solo; $(AP)_{lj}$ representa a interação área e profundidade; e_{ijk} representa o erro experimental.

Para uma melhor compreensão da distribuição geral dos resultados analíticos foi utilizado a estatística descritiva bem como os seguintes métodos multivariados: análise de componentes principais (ACP) com o auxílio do gráfico Biplot e análise de agrupamentos (AA) com auxílio do gráfico de dendrograma. Foram realizadas análises de pressuposições do modelo, como homogeneidade de variância, normalidade dos resíduos, presença de pontos discrepantes. A definição do número de repetições foi feita pelo método poder do teste e a necessidade de transformação das variáveis pelo método potência ótima de Box e Cox (1964). Para a execução das análises, foi utilizado o pacote estatístico SAS versão gratuita.

3.8.1 Análise de Componentes Principais

A ACP é uma técnica de análise multivariada, cuja interpretação é considerada simples. O objetivo da ACP é reduzir a dimensão do universo de conjuntos de dados, permitindo reter as informações em um menor número possível de componentes principais (MANLY; ALBERTO, 2017). Dessa forma, o primeiro componente principal (CP) é considerado como uma combinação das variáveis, avaliadas no estudo, que melhor explica a proporção predominante da variação total dos dados (SILVA; SBRISSIA, 2010). O segundo (CP) tem a finalidade de expressar a maior variação seguinte e assim sucessivamente (SILVA; SBRISSIA, 2010).

Além disso, na representação da ACP pelo uso do gráfico Biplot as setas indicam as variáveis e os pontos representam os tratamentos que foram objeto de estudo. Soma-se a isto, a proximidade entre as setas expressa a correlação entre as variáveis, pois, à medida que

aumenta a aproximação entre as variáveis, maior será a correlação delas entre si (GARETH *et al.*, 2013). Deve-se ressaltar que a interpretação das variáveis no gráfico Biplot é em função do eixo x (eixo horizontal), em que quanto mais à direita do centro (0) do Biplot maior é o desempenho e, quanto mais à esquerda, menor o desempenho (SILVA; BENIN, 2012).

Na Análise de Componentes Principais (ACP), foram incluídas as 24 variáveis avaliadas neste trabalho [Carbono orgânico total (COT), Carbono nas frações humina (C-HU), ácido húmico (C-AH), e ácido fúlvico (C-AF), Carbono nas frações matéria orgânica particulada (C-MOP), e matéria orgânica associada aos minerais (C-MOAM)]. Além disso, os teores semitotais de Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobre (Cu) no solo, bem como os teores semitotais dos mesmos metais na fração humina + minerais (Fe H+M), (Zn H+M), (Cu H+M), ácido húmico (Fe AH), (Zn AH), (Cu AH) e ácido fúlvico (Fe AF), (Zn AF), (Cu AF). Soma-se a isto, os teores semitotais de: Fe, Zn, Cu, na fração matéria orgânica particulada (Fe MOP), (Zn MOP), (Cu MOP) e matéria orgânica associada aos minerais (Fe MOAM), (Zn MOAM), (Cu MOAM).

3.8.2 Análise de Agrupamentos

A análise de agrupamentos (AA) (clusters) assim como a ACP, tem o objetivo de reduzir o universo do conjunto de dados, o que resulta em uma melhor interpretação dos resultados analíticos obtidos. O princípio da AA consiste, por meio de ligações entre os tratamentos, agrupar as variáveis que apresentam características semelhantes em grupos. Dado uma amostra com n objetos cada um dos quais apresenta um escore, em p variáveis. Sendo assim, a análise de agrupamentos vai utilizar os valores das variáveis para executar um esquema com a finalidade de agrupar os objetos em classes sendo que, os objetos similares pertençam à mesma classe (MANLY; ALBERTO, 2017). Com isso, visando complementar a ACP, no que se refere à compreensão dos dados obtidos neste trabalho, foi realizada a análise de agrupamentos com o auxílio do dendrograma. Na Análise de Agrupamentos foram incluídas as variáveis supracitadas no item 3.8.1.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das análises químicas e físicas do solo.

Os resultados das análises químicas e físicas de caracterização das amostras de solo deste trabalho são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3 – Atributos químicos e físicos em solos da região de Ibiapaba-CE.

Características	Camada (cm)	A1	MN1	A2	MN2
pH	0-10	5,87	4,95	4,63	5,65
	10-20	5,45	4,78	4,50	5,62
Matéria Orgânica (g.kg ⁻¹)	0-10	18,98	16,20	33,34	30,15
	10-20	16,58	16,56	29,54	30,25
P (mg.kg ⁻¹)	0-10	76,03	4,51	328,76	11,69
	10-20	49,25	4,51	180,35	11,13
Ca (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	0,77	0,21	1,25	1,50
	10-20	0,41	0,32	1,06	1,26
Mg (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	0,41	0,15	0,72	0,72
	10-20	0,29	0,12	0,50	0,72
Na (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	0,50	0,30	0,44	0,30
	10-20	0,43	0,31	0,37	0,30
K (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	0,34	0,15	1,08	0,23
	10-20	0,27	0,14	0,73	0,23
H + Al (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	0,60	0,65	3,05	1,55
	10-20	0,9	0,8	2,95	1,65
Al (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	0,25	0,35	0,45	0,15
	10-20	0,20	0,30	0,65	0,15
Fe (mg.kg ⁻¹)	0-10	20,50	19,91	38,01	16,24
	10-20	27,19	27,51	39,73	17,42
Zn (mg.kg ⁻¹)	0-10	5,95	0,42	10,45	0,74
	10-20	2,35	0,63	6,61	0,69
Cu (mg.kg ⁻¹)	0-10	0,32	0,17	2,50	0,051
	10-20	0,08	0,09	0,80	0,10
T (cmol _c .kg ⁻¹)	0-10	2,62	1,46	6,54	4,30
	10-20	2,29	1,70	5,63	4,17
V (%)	0-10	77,56	55,66	53,40	47,59
	10-20	60,78	53,09	63,92	60,44
m (%)	0-10	10,91	30,01	11,35	5,11
	10-20	12,54	25,02	19,51	5,65
CE (dS.m ⁻¹)	0-10	1,32	0,18	2,39	0,15
	10-20	1,01	0,13	1,43	0,23
Areia (g.kg ⁻¹)	0-10	913,80	914,20	729,73	775,72
	10-20	911,46	918,85	714,20	777,54
Silte (g.kg ⁻¹)	0-10	36,87	36,48	86,50	73,63
	10-20	34,13	30,75	71,95	37,61
Argila (g.kg ⁻¹)	0-10	49,33	49,32	183,95	150,65
	10-20	54,41	50,40	213,85	184,85

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Os resultados da tabela 3 mostram que as áreas de estudo apresentaram pH ácido, sendo que, a área A1, apresentou maiores valores de pH quando comparados a MN1, tanto na camada de 0-10 (5,87 e 4,95) quanto na camada 10-20 cm (5,45 e 4,78). Para A2, foram encontrados menores valores de pH na comparação com MN2, nas camadas de 0-10 (4,63 e 5,65) e 10-20 cm (4,50 e 5,62), o que indica a necessidade de uma nova aplicação de calcário em A2. É importante destacar que a área A2, apresenta maiores teores de MOS, na comparação com A1, tanto na camada de 0-10 (33,34 e 18,98 g kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (29,54 e 16,58 g kg⁻¹) (Tabela 3). Nas áreas cultivadas (A1 e A2), foi bastante significativo, os teores de P no solo, devido a intensa aplicação de fertilizantes fosfatados, sendo uma possível fonte de metais pesados (Tabela 3). Além disso, A2 apresenta maiores valores de CTC Total (T) bem como da fração argila em relação a A1 (Tabela 3).

4.2 Teores de Carbono no solo

Os teores totais de C no solo, não apresentaram diferença significativa entre A1 e MN1, tanto na camada 0-10 (11,01 e 9,40 g kg⁻¹), quanto na camada 10-20 cm (9,62 e 9,61 g kg⁻¹), respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4- Teores de carbono orgânico total (COT) em solos da região de Ibiapaba-CE.

Trat	Camada (cm)	COT
		C-TOTAL (g kg ⁻¹ do solo)
A1	0-10	11,01 a
MN1	0-10	9,40 a
A1	10-20	9,62 a
MN1	10-20	9,61 a
A2	0-10	19,34 c
MN2	0-10	17,49 b
A2	10-20	17,14 b
MN2	10-20	17,55 b
CV (%)		5,38

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre colunas, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Para A2, apenas houve diferença significativa na profundidade 0-10 cm, em que o teor de C foi maior quando comparado com MN2 (19,34 e 17,49 g kg⁻¹), respectivamente, enquanto na camada 10-20 cm não houve diferença significativa (17,14 e 17,55 g kg⁻¹), respectivamente. Isso se justifica devido ao uso e manejo do solo, caracterizado pela adição de resíduos orgânicos, bem como na permanência de restos culturais nas áreas de plantio que resultam no incremento no aporte de C. Em culturas perenes, como o cultivo de flores, a adição de fertilizantes promove maiores teores de C no solo (JOHNSON; CURTIS, 2001).

Pode-se constatar que os teores de COT foram maiores em A2 quando comparados aos de A1 (Tabela 2). Isso decorre, pois, a fração mineral dos solos argilosos apresentam uma maior tendência em interagir com os grupos funcionais presentes na matéria orgânica, o que implica em uma menor mineralização da MOS pela microbiota, devido à alta demanda de energia para romper as ligações das interações organominerais (BRANDANI *et al.*, 2016). Comportamento semelhante, foi observado por Dou *et al.* (2016), que enuncia que os solos argilosos apresentam maiores teores de material orgânico quando comparados aos solos arenosos, devido, à maior proteção física oriunda da argila, o que acarreta menores perdas de matéria orgânica. Somam-se a isto, os solos arenosos possuem uma menor área superficial e uma menor quantidade de cargas quando comparados aos solos argilosos.

O baixo teor de argila presente no Neossolo Quartzarênico (A1 e MN1) implica em uma menor proteção coloidal ao C orgânico do solo devido a não formação de complexos do tipo argilo-orgânicos, o que resulta em baixos teores de COT (TAN *et al.*, 2004). Entretanto, com a aplicação de resíduos orgânicos de forma contínua no solo poderá promover um acúmulo nos teores de C em longo prazo. Em uma área cultivada com manga irrigada, classificada como Neossolo Quartzarênico, a aplicação de forma contínua de resíduos orgânicos, como folhas, raízes, restos de poda, por um período de 20 anos promoveu um aporte de C considerável quando comparados a sua respectiva área de mata nativa (CARDOSO *et al.*, 2015).

A MOS está estabilizada, quando esta se encontra envolvida por uma proteção física, sendo retida no interior dos agregados do solo ou quando se encontra em proteção coloidal, em que ocorre a complexação dos grupos funcionais da matéria orgânica com os coloides do solo (CARAVACA *et al.*, 2004). Em valores numéricos, tanto em A1 como em A2 é possível observar uma tendência de redução dos teores de C na camada 0-10 cm em relação à camada 10-20 cm, respectivamente. Coringa *et al.* (2010), observaram que em um Neossolo Quartzarênico, localizado no Estado de Pernambuco, os teores de C diminuía à medida que se aumenta a profundidade desse solo cultivado sob diferentes coberturas vegetais.

4.3 Teores de Carbono nas substâncias húmicas

Os teores de carbono associados à fração humina (C-HU), fração ácido húmico (C-AH) e ácido fúlvico (C-AF), em A1, não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1, na camada 0-10 cm (Tabela 5).

Tabela 5 – Teores de Carbono nas frações humina (C-HU), ácido húmico (C-AH) e ácido fúlvico (C-AF) e suas relações (C-AH/C-AF), (C-AH+C-AF/C-HU) em solos da região de Ibiapaba-CE.

Trat	Camadas (cm)	C-HU	C-AH	C-AF	$\frac{C-AH}{C-AF}$	$\frac{C-AH+C-AF}{C-HU}$
g kg ⁻¹ do solo						
A1	0-10	7,59 aB	1,80 bA	1,62 abcA	1,11 ab	0,45 b
MN1	0-10	6,74 aB	1,29 abA	1,36 aA	1,00 ab	0,39 b
A1	10-20	6,85 aB	1,21 aA	1,57 abcA	0,78 a	0,40 b
MN1	10-20	6,69 aB	1,55 abA	1,37 abA	1,20 abc	0,44 b
A2	0-10	13,52 cC	3,45 cB	2,37 dA	1,45 bc	0,43 b
MN2	0-10	12,01 bC	3,37 cB	2,11 cdA	1,63 c	0,45 b
A2	10-20	11,60 bB	2,99 cA	2,55 dA	1,19 abc	0,48 b
MN2	10-20	13,68 cB	1,85 bA	2,02 bcdA	0,91 a	0,28 a
CV(%)		5,03	10,86	14,74	18,13	8,63

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre colunas, e maiúscula, entre linhas, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

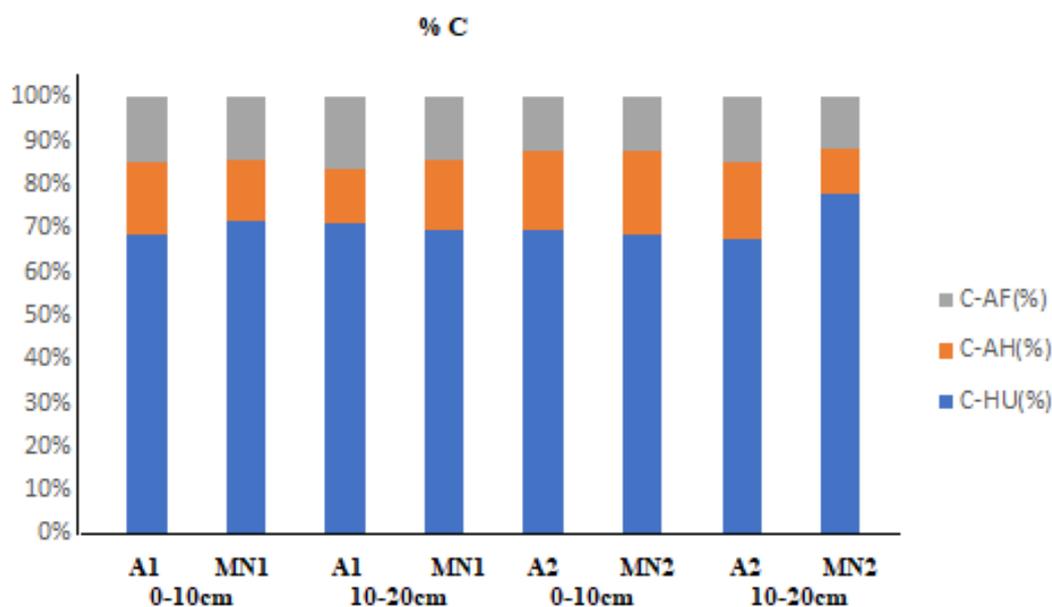
Comportamento semelhante foi observado para a camada 10-20 cm. Para A2 os teores de C associados às frações da MOS (C-HU, C-AH, C-AF), somente a fração humina apresentou diferença significativa, sendo observado maior teor quando comparado a MN2, na camada 0-10 cm (13,52 e 12,01; 3,45 e 3,37; 2,37 e 2,11 g kg⁻¹), respectivamente. Em relação à camada 10-20 cm, o C-HU de A2 foi menor quando comparado a MN2 (11,60 e 13,68 g kg⁻¹). O teor médio de C-AH, de A2 foi maior em relação MN2 (2,99 e 1,85 g kg⁻¹), e em C-AF, não foi observada diferença significativa entre A2 e MN2 (2,55 e 2,02 g kg⁻¹). Cardoso *et al.* (2015) observaram que os teores de C-HU, C-AH, C-AF, foram maiores, em uma área cultivada com manga irrigada em comparação a sua respectiva área de mata nativa. Segundo os autores, isso decorre, devido às práticas culturais que preconizam a aplicação em grandes quantidades de resíduos orgânicos e restos culturais no solo.

Em A1, o teor de C-HU foi maior em relação as demais frações da MOS, para ambas as profundidades, apresentando diferença significativa. Na camada 0-10 cm, o teor

médio de C-HU foi de $7,59 \text{ g kg}^{-1}$, seguido pelo C-AH ($1,8 \text{ g kg}^{-1}$) e C-AF ($1,62 \text{ g kg}^{-1}$). Em relação à camada 10-20 cm, foi observada tendência semelhante, sendo que o teor médio de C-HU foi de $6,85 \text{ g kg}^{-1}$, seguido pelo C-AF ($1,57 \text{ g kg}^{-1}$) e C-AH ($1,21 \text{ g kg}^{-1}$). Em Neossolo Quartzarênico onde é realizado o cultivo de manga irrigada sob condições semiáridas, o teor de C-HU foi predominante, seguida pelo C-AH e C-AF (CARDOSO *et al.*, 2015).

Em relação a A2, de forma semelhante a A1, a fração C-HU foi predominante em relação às demais seguida pelo C-AH e C-AF, respectivamente. Entretanto, na camada 10-20 cm somente C-HU apresentou diferença significativa. Na camada 0-10 cm, o teor médio de C-HU foi de $13,52 \text{ g kg}^{-1}$, seguido pelo C-AH ($3,45 \text{ g kg}^{-1}$), e o C-AF ($2,37 \text{ g kg}^{-1}$). Comportamento semelhante foi observado na camada 10-20 cm, sendo que o teor médio de C-HU foi de $11,6 \text{ g kg}^{-1}$, seguido pelo C-AH ($2,99 \text{ g kg}^{-1}$), e o C-AF ($2,55 \text{ g kg}^{-1}$). Dessa forma, pode-se inferir que tanto para A1 e A2, os teores de C-HU foi predominante, representando cerca de 67 % do COT (Figura 4).

Figura 4 – Proporções dos teores de C nas frações humina (C-HU), ácido húmico (C-AH), ácido fúlvico (C-AF), em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

A predominância da fração humina ocorre devido à facilidade de associação com a parte mineral do solo, o que lhe implica um elevado tempo de residência. Soma-se a isto, a sua insolubilidade e resistência a biodegradação promovida por meio da síntese de complexos argilo-húmicos estáveis (FONTANA *et al.*, 2011). Os altos teores de C-HU também podem ser

justificados, devido ao tamanho de suas moléculas bem como em uma maior estabilidade desta fração (STEVENSON, 1994). A fração humina é intimamente associada à fração mineral do solo, o que lhe implica uma maior resistência à degradação microbiana (STEVENSON, 1994). De acordo com Duchaufour (1977), a fração humina da MOS, é formada pelo mecanismo denominado como herança, que consiste na evolução de forma direta, dos compostos insolúveis lignificados presentes na matéria orgânica em estádios iniciais de decomposição, sendo assim, obtendo-se a fração humina herdada ou residual.

A predominância da fração humina em relação as demais frações da MOS, é reportada por vários autores. Leite *et al.* (2015) observaram que em um Argissolo Vermelho-Amarelo cultivado com pinhão manso, os teores de C-HU foi predominante e representou cerca de 67% do COT, na camada 5 a 10 cm. Soma-se a isto, outros trabalhos que também reportaram a predominância da fração humina na MOS (SANTOS *et al.*, 2013; GUARESCHI *et al.*, 2013).

Dessa forma, com exceção de A1, na camada 10-20 cm, pode-se inferir que os teores de C nas frações da MOS, nas áreas cultivadas com flores (A1 e A2), apresentaram-se na seguinte ordem de forma decrescente: C-HU >> C-AH > C-AF. Piccolo (2002) observou resultados semelhantes, pois, afirma que os teores de C-AH normalmente são maiores em relação aos teores de C-AF nos solos.

Os teores de C-AH, somente apresentam diferenças significativas para A2, na camada 10-20 cm. Sendo assim, foi observado, um aumento de 61,6% nos teores de C-AH, em A2 na comparação com MN2, na camada 10-20 cm (2,99 e 1,85 g kg⁻¹). Loss *et al.* (2006) observaram a predominância do C-AH em um Latossolo Amarelo sob diferentes cultivos quando comparados a sua mata nativa. A fração ácido húmico se encontra na fase intermediária no que se refere ao processo de humificação, e tem como origem a partir de uma série de evoluções das substâncias húmicas da matéria orgânica até atingirem a estabilização (CANELAS; SANTOS, 2005).

Os teores de carbono associado à fração ácido fúlvico (C-AF) tanto em A1 quanto em A2, não apresentam diferenças significativas quando comparados as suas respectivas áreas de mata nativa (MN1) e (MN2) (Tabela 5). No solo argiloso, o teor médio de C-AF, na camada 0-10 cm foi de 2,37 g kg⁻¹ e na camada 10-20 cm, foi de 2,55 g kg⁻¹. Sendo assim, é possível observar uma tendência de acumulação de C-AF, quando comparada à camada 0-10 cm em relação à camada 10-20 cm, respectivamente.

A fração ácido fúlvico (AF) é solúvel em água, pois, é formada por uma associação de pequenas moléculas de caráter hidrofílico que se encontram dispersas em solução devido a repulsão eletrostática das cargas negativas originadas por meio da dissociação dos grupamentos

ácidos, como por exemplo, os carboxílicos, a qualquer valor de pH (SPOSITO, 2008). Além disso, os ácidos fúlvicos apresentam menor massa molecular quando comparados as demais frações da MOS, apresentando uma elevada mobilidade no solo (SILVA; MENDONÇA, 2007). Isso justificaria uma possível movimentação no perfil do solo, já que foi constatada uma tendência de aumento do C-AF, entre as camadas de 0-10 e 10-20 cm respectivamente.

Para uma melhor compreensão dos processos de humificação foi calculada a relação (C-AH/C-AF). Essa relação tem a finalidade de indicar a qualidade do húmus, pois expressa o grau de humificação da matéria orgânica do solo (BENITES *et al.*, 2017). Em A1, não houve diferença significativa em relação a sua área de mata nativa, tanto na camada 0-10 cm (1,11 e 1,00), quanto na camada de 10-20 cm (0,78 e 1,20), respectivamente. Para A2, foi constatado comportamento semelhante a A1, tanto na camada 0-10 cm (1,45 e 1,63), quanto na camada 10-20 cm (1,19 e 0,91). Valores maiores que 1, na relação (C-AH/C-AF), expressam a predominância de polimerização da matéria orgânica (BENITES *et al.*, 2017).

Sendo assim, em valores numéricos, em A2, tanto na camada 0-10, quanto na camada 10-20 cm, demonstra um valor de (C-AH/C-AF) maior que a 1 (1,45 e 1,19), respectivamente. Guareschi *et al.* (2013), observaram resultados semelhantes para um Latossolo localizado no cerrado brasileiro. Dessa forma, pode-se inferir que as técnicas de manejo associadas às condições ambientais da região, promovem uma maior humificação e uma possível tendência de acumulação de ácido húmico em detrimento do ácido fúlvico (ORTEGA, 1983).

O aumento nos teores de C-AH, pode indicar a melhoria da qualidade do húmus do solo e o incremento da atividade da microbiota, o que implica na síntese de substâncias húmicas mais condensadas (ORLOV, 1998). Além disso, a relação (C-AH/C-AF), ao apresentar valor maior que 1, evidencia solos com predominância do C-AH e apresentam um material orgânico mais estável e melhor preservado resultando em uma melhor sustentabilidade e qualidade do sistema edáfico (GAZOLLA *et al.*, 2015)

Foi calculada a relação de carbono no extrato alcalino (C-AH+C-AF/C-HU) a qual indica a iluviação de matéria orgânica no solo (BENITES *et al.*, 2017), apresentando somente diferença significativa em A2 na camada 10-20 cm, quando comparado a sua respectiva área de mata nativa. Entretanto, foi observado que em todos os solos, os valores da relação (C-AH+C-AF/C-HU) foram $\leq 0,5$ (Tabela 5). Isso, indica o predomínio do C-HU, sobre as demais frações da MOS, devido a sua estabilidade, pois a fração húmica é associada com a parte mineral do solo, e ainda indica um menor revolvimento do solo, sendo uma característica no manejo da cultura de flores, o que implica em modificações benéficas neste sistema edáfico

pela adição de resíduos, promovendo a mineralização e estabilização da MOS (MARTINS *et al.*, 2015). Martins *et al.* (2015), apresentaram resultados similares que corroboram aos observados neste estudo no que se refere a relação (C-AH + C-AF/C-HU), em solos localizados na região norte de Minas Gerais.

4.4 Teores de Carbono nas frações físicas da Matéria Orgânica do Solo

Os teores de Carbono da matéria orgânica particulada (C-MOP), na área A1 não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1, nas duas camadas (Tabela 6).

Tabela 6 - Teores de Carbono da matéria orgânica particulada (C-MOP), e da Matéria Orgânica associada aos minerais (C-MOAM), em solos da região de Ibiapaba-CE.

Trat	Camada (cm)	C-MOP g kg⁻¹ de solo	C-MOAM g kg⁻¹ de solo
A1	0-10	2,25 bcA	19,93 dB
MN1	0-10	2,52 cdA	19,02 cdB
A1	10-20	2,01 abA	17,90 bcB
MN1	10-20	1,78 aA	9,24 aB
A2	0-10	6,54 gA	21,78 eB
MN2	0-10	3,91 fA	37,17 gB
A2	10-20	2,72 deA	16,57 bB
MN2	10-20	2,92 eA	23,97 fB
CV (%)		4,58	3,55

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre colunas, e maiúscula, entre linhas, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Em pesquisa realizada por Haghverdi; Kooch (2020) observaram que em uma área de cultivo de arroz, os teores de C-MOP não diferiram quando comparados a sua respectiva área de mata nativa, na camada de 0-10 cm. Filho *et al.* (2017) apresentaram resultados diferentes aos observados neste estudo, eles observaram em um Neossolo Quartzarênico em Paraipaba-CE, cultivado com cana de açúcar, que os teores de C-MOP foram maiores em relação a sua mata nativa, nas camadas de 2,5-30 cm. Isso decorre do manejo utilizado na cultura em que emprega grande quantidade de resíduos orgânicos no sistema de plantio.

De acordo com Dick *et al.* (2009), a matéria orgânica particulada (MOP) corresponde a resíduos que foram submetidos a uma decomposição de forma parcial, sendo influenciada pela qualidade e quantidade do resíduo que é inserido no solo. O aumento nos teores de C-MOP, indica a adição de resíduos no solo o que resulta na manutenção ou aumento da atividade da microbiota. Entretanto, baixos teores de C-MOP indica uma menor adição de resíduos no solo, o que implica na oxidação da MOS, promovendo a degradação e perda da

qualidade do solo (ASSMANN *et al.*, 2014). Com isso, a MOP é considerada como um compartimento com rápida ciclagem, sendo utilizada como indicador no que se refere a mudanças na qualidade do solo quanto a diferentes usos e manejos (SIX *et al.*, 2002).

Sendo assim, como não houve diferença significativa entre A1 e MN1, no que se refere aos teores de C-MOP, não foi possível inferir sobre a qualidade do solo de textura arenosa comparada com a da área de mata nativa.

Para A2, houve diferença significativa, apresentando maior teor de C-MOP quando comparado a MN2, na camada 0-10 cm (6,54 e 3,91 g kg⁻¹). Isso ocorre devido a uma maior deposição de resíduos que são inseridos no solo, principalmente na camada superficial do solo. Na camada 10-20 cm, não foi observada diferença significativa entre A2 e MN2 (2,72 e 2,92 g kg⁻¹). Resultados similares foram observados por Rossi *et al.* (2006). Os autores observaram que em um Latossolo Vermelho-Amarelo, sob diferentes sistemas de manejo apresentavam maiores teores de C-MOP em relação a sua área de mata nativa, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm. Signor *et al.* (2018), observaram que em um sistema de pastagem há maiores teores de C-MOP quando comparado a sua respectiva área de mata nativa. Segundo os autores, isso ocorre devido à biomassa produzida pelo sistema radicular das gramíneas inseridas no solo bem como no aporte de adubos e compostos orgânicos que foram adicionados neste sistema edáfico.

Os teores de Carbono da matéria orgânica associada aos minerais (C-MOAM), para A1, na camada 0-10 cm, não apresentaram diferença significativa quando comparados com MN2 (19,93 e 19,02 g kg⁻¹). Na camada 10-20 cm, em A1, foi observado maior teor de C-MOAM em relação a MN1 (17,90 e 9,24 g kg⁻¹). Este comportamento pode ser associado à deposição contínua de resíduos vegetais gerados no cultivo de flores na área de plantio. Rangel *et al.* (2007) observaram que em um Latossolo Vermelho distroférico típico, localizado em Machado-MG, sob o cultivo de café apresentou maiores teores de C-MOAM quando comparados a sua respectiva área de mata nativa. Isso ocorre, devido ao maior aporte de resíduos vegetais presentes nas entrelinhas do sistema de cultivo.

Para A2, os teores de C-MOAM foram menores, representando uma diminuição de 41,41% em relação à MN2 na camada 0-10 cm (21,78 e 37,17 g kg⁻¹). Comportamento semelhante foi observado na camada 10-20 cm, em que a diminuição dos teores C-MOAM em A2, foi de 30,88% quando comparado a MN2 (16,57 e 23,97 g kg⁻¹), respectivamente. Os maiores teores de C-MOAM nas áreas de mata nativa, pode ser explicado, pelo não revolvimento do solo, em relação à área cultivada. Na área de mata nativa, a MOS permanece de forma estável no solo, entretanto quando há a implantação do sistema agrícola, pode implicar

na redução nos teores de MOS, devido ao intenso revolvimento do solo, o que promove uma maior exposição do material orgânico à ação da microbiota, e a adoção de sistemas de cultivo com baixa adição de resíduos culturais (BAYER; MIELNICZUK, 2008). Signor *et al.* (2018), observaram que em áreas cultivadas com frutíferas e hortaliças, estas, apresentaram menores teores de C-MOAM em relação a área com vegetação nativa.

Os teores de C-MOAM, foram maiores quando comparados aos teores de C-MOP, em A1 tanto na camada de 0-10 (19,93 e 2,25 g kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (17,90 e 2,01 g kg⁻¹). Foi observada tendência semelhante para A2, em que os teores de C-MOAM foram maiores em relação aos teores de C-MOP tanto na camada de 0-10 (21,78 e 6,54 g kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (16,57 e 2,72 g kg⁻¹). Logo, pode-se inferir que nas frações físicas da MOS, há o predomínio da fração MOAM em detrimento da MOP.

Os menores teores de C na fração MOP podem ser explicados, devido esta ser constituída por resíduos recém-adicionados ao solo, sendo mineralizados pelos microrganismos de maneira rápida, principalmente nos solos arenosos. Os solos de textura arenosa, possuem uma menor quantidade de cargas superficiais bem como uma menor área superficial, logo, a mineralização da MOS pelos microrganismos é facilitada, quando comparados aos solos de textura argilosa. Esse efeito de textura foi observado neste presente estudo, pois A2 apresentou maiores teores de C-MOP quando comparado a A1 tanto na camada de 0-10 cm (6,54 e 2,25 g kg⁻¹) quanto na camada 10-20 cm (2,72 e 2,01 g kg⁻¹).

A predominância da fração MOAM, ocorre, pois, esta, é considerada a fração física mais estável devido a sua associação com a fase mineral do solo, o que resulta em uma proteção em relação aos microrganismos presentes no sistema edáfico (COTRUFO *et al.*, 2013). Entretanto, quando há o revolvimento do solo, implica no rompimento dos agregados que protegem fisicamente a MOS, aumentando a disponibilidade de O₂ para os microrganismos facilitando o seu contato com o substrato orgânico (DICK *et al.*, 2009). Além disso, devido à ausência da proteção física, a microbiota poderá decompor de forma rápida a MOAM presente no solo (LAVALEE *et al.*, 2020).

4.5 Teores semitotais de metais pesados no solo

4.5.1 Ferro

Foram observadas respostas significativas no que se refere ao incremento nos teores de Fe nas áreas cultivadas (A1 e A2) em relação a suas respectivas áreas de mata nativa (MN1 e MN2). Em A1, não foi observada diferença estatística nos teores de Fe quando comparado com MN1, tanto na camada 0-10 (2.993,79 e 2.427,63 mg kg⁻¹) quanto na camada 10-20 cm

(2.681,04 e 2.670,46 mg kg⁻¹), como mostra a Tabela 7. Isso ocorre, pois, em A1 devido ao seu alto teor de areia, resulta em um solo altamente permeável, com baixa capacidade de retenção de água e baixo teor de matéria orgânica e adsorção de íons (CENTENO *et al.*, 2017).

Tabela 7- Teores semitotais de Fe, Zn, Cu em solos da região de Ibiapaba-CE.

Trat	Camada (cm)	mg kg ⁻¹ TFSA		
		Fe	Zn	Cu
A1	0-10	2.993,79 a	36,89 c	12,33 a
MN1	0-10	2.427,63 a	25,97 b	9,76 a
A1	10-20	2.681,04 a	17,47 a	10,35 a
MN1	10-20	2.670,46 a	15,56 a	9,16 a
A2	0-10	16.043,56 b	45,66 d	31,24 c
MN2	0-10	4.059,77 a	26,20 b	17,38 b
A2	10-20	18.680,24 b	42,94 cd	18,49 b
MN2	10-20	3.207,27 a	20,82 ab	10,26 a
CV (%)		17,61	10,74	12,46

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre colunas, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Resultados diferentes aos apresentados neste trabalho foram observados por Silva (2015), em uma área cultivada com coco, no Perímetro Irrigado Curu Pentecoste-CE, os teores de Fe foram menores em relação à área com mata nativa na camada de 0-20 cm (9.010 e 14.540 mg kg⁻¹), respectivamente. Segundo o autor, esse comportamento foi observado devido à área agrícola apresentar elevado teor de areia, o que implica em menores teores de MOS, resultando em baixos teores de Fe neste sistema edáfico.

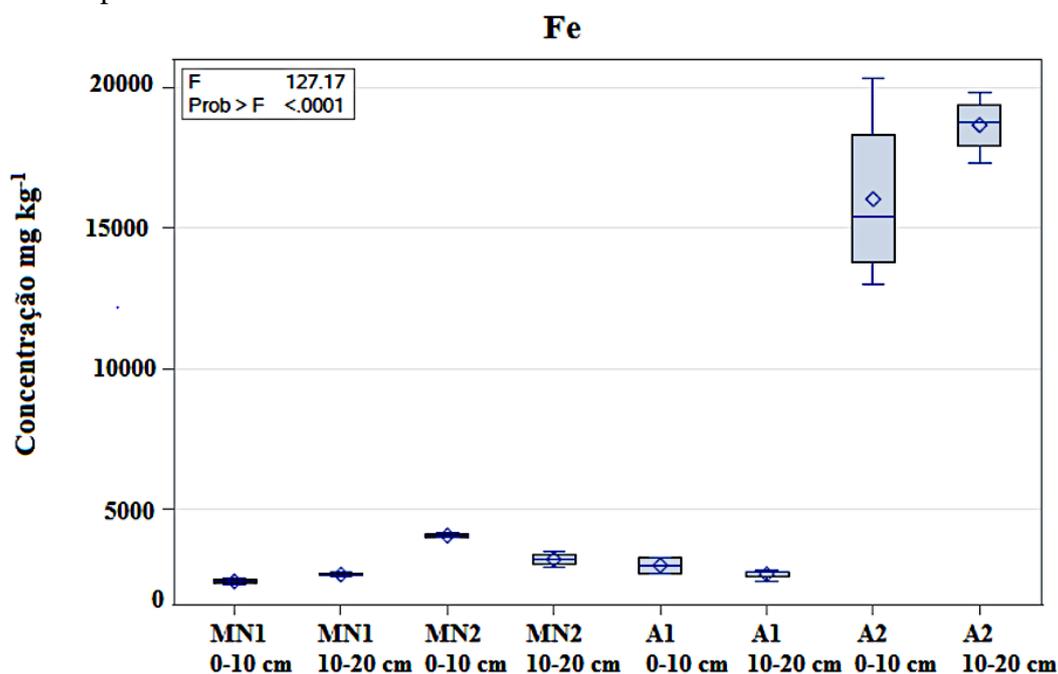
Para A2, os teores de Fe foram maiores quando comparados a MN2 tanto na camada 0-10 (16.043,56 e 4.059,77 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (18.680,24 e 3.207,27 mg kg⁻¹). Além disso, em A2, na camada 0-10 e 10-20 cm foi observado um aumento na concentração de Fe na ordem de 295% e 482,4%, respectivamente, em relação à MN2. Isso ocorre devido à adição de agrotóxicos, fertilizantes nas áreas cultivadas, pois, nestes produtos químicos os metais podem estar presentes tanto na sua composição molecular como em substâncias inertes presentes na impureza destes. Carvalho *et al.* (2012) observaram que a aplicação de 100 kg ha⁻¹ do fertilizante Superfosfato Simples de forma a lanço no solo, promoveu um incremento de 2.827,58 mg kg⁻¹ de ferro.

A área A2 apresentou maiores teores de matéria orgânica e argila, os quais contribuem para uma maior adsorção do Fe. Silva (2015) encontrou resultados semelhantes em área cultivada com coco, localizada no perímetro irrigado Curu-Pentecoste-CE, que apresentou

maiores teores de Fe em relação à área com mata nativa, na camada de 0-20 cm (38.500 e 22.980 mg kg⁻¹), respectivamente. Segundo o autor é devido às áreas cultivadas apresentarem maiores teores de matéria orgânica e argila, o que resulta em maior adsorção dos metais neste ecossistema edáfico. Silva *et al.* (2012), observaram que em uma área cultivada com manga por 7 anos apresentou maiores teores de Fe quando comparada a sua respectiva área de mata nativa.

Os teores de Fe, em A2, são maiores quando comparados aos teores de A1, tanto na camada 0-10 cm (16.043,56 e 2.993,79 mg kg⁻¹), quanto na camada 10-20 cm (18.680,24 e 2.681,04 mg kg⁻¹), como mostra a Tabela 7. Sendo assim, é possível ver o efeito de textura na adsorção do Fe. Em A2, houve um incremento na concentração de Fe de 516,3% em relação a A1. De acordo com Camargo (2006), o Fe²⁺ tem a capacidade de se complexar com a MOS bem como com os minerais de argila presentes no solo. Dessa forma, justificam-se os altos teores de Fe adsorvidos em A2 comparados com A1, devido a sua afinidade com a MOS e com os argilominerais (Figura 5).

Figura 5 - Teores semitotais de Ferro (Fe), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.5.2 Zinco

Em A1, os teores de Zn, foram maiores quando comparados a MN1, na camada de 0-10 cm (36,89 e 25,97 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm não foi observada diferença significativa entre A1 e MN1 (17,47 e 15,56 mg kg⁻¹) (Tabela 7).

O incremento de Zn no solo arenoso, camada 0-10 cm, pode ser oriundo da aplicação de agrotóxicos bem como de fertilizantes, pois o Zn está presente tanto na composição molecular bem como na impureza desses produtos. Isso ocorre, pois, na camada de 0-10 cm é realizado o maior aporte de resíduos orgânicos o que contribui para a adsorção de Zn pela MOS. Carvalho *et al.* (2012) observaram que em sua composição molecular o fosfato natural apresenta um teor médio de Zn de 164,59 mg kg⁻¹, possibilitando o acúmulo de Zn em solos que recebem aplicação de fosfato. Couto *et al.* (2016), estudando um Argissolo sob o cultivo de gramíneas onde foi adicionado esterco suíno, localizado no estado de Santa Catarina, observaram maiores teores de Zn em áreas cultivadas quando comparados com a sua respectiva área de mata nativa. Segundo os autores, o incremento do Zn nas áreas cultivadas, ocorreu, devido ao elemento está presente na composição do esterco suíno.

Além disso, a adsorção de Zn no solo está fortemente associada ao pH, pois à medida que se aumenta o pH, maior será a adsorção do elemento no solo (CASAGRANDE *et al.*, 2008). Em A1, na camada 0-10 cm, onde apresenta maior teor de Zn, o pH do solo é maior em relação a MN1 (5,87 e 4,95), respectivamente (Tabela 3).

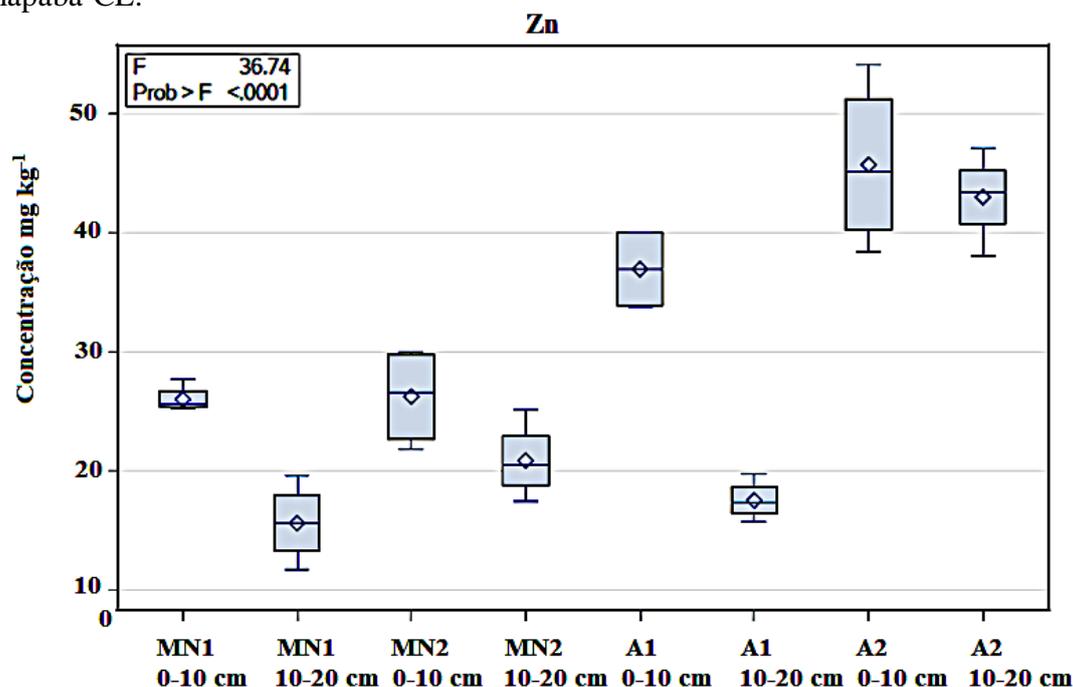
Para A2, os teores de Zn foram maiores quando comparados a MN2, na camada de 0-10 (45,66 e 26,20 mg kg⁻¹), e 10-20 cm (42,94 e 20,82 mg kg⁻¹), (Tabela 7). Isso ocorre devido a maior afinidade da adsorção de Zn com os argilominerais (NASCIMENTO; FONTES, 2004). Silva (2015) observou que uma área cultivada apresentou maior teor de Zn em relação a sua respectiva área de mata nativa (114,55 e 74,93 mg kg⁻¹), respectivamente, devido à área cultivada apresentar maiores teores de matéria orgânica e argila, responsáveis pela maior adsorção do Zn no solo cultivado.

O aumento nos teores de Zn, em A2, na camada de 0-10 e 10-20 cm foi de 74,27% e 106,24%, na comparação com MN2, respectivamente. Dessa forma, pode-se inferir que uma possível tendência do Zn em se acumular na camada de 10-20 cm, sendo, esta, a mais estável no solo. Além disso, o incremento de Zn pode ser justificado pelo alto nível de fósforo presente em A2, quando comparado a MN2, tanto na camada 0-10 (328,76 e 11,69 mg kg⁻¹) quanto na camada em 10-20 cm (180,35 e 11,13 mg kg⁻¹), respectivamente, em decorrência da utilização de fertilizantes fosfatados, pois, estes, são considerados como fonte de contaminação por metais pesados em solos agrícolas (KELEPERTZIS, 2014).

Os teores semitotais de Zn, tanto em A1, quanto em A2, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm (Tabela 7), ficaram abaixo do valor de prevenção para o Zn (300 mg kg⁻¹) preconizado pela Resolução 420 do CONAMA (CONAMA, 2009). Entretanto, é necessário um acompanhamento na área, a fim de se evitar uma maior acumulação do metal excedendo aos

valores permitidos pela legislação, tendo em vista se não modificarem as técnicas de manejo da área. Os teores de Zn, foram maiores em A2, na comparação com A1, tanto na camada de 0-10 (45,66 e 36,89 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (42,94 e 17,47 mg kg⁻¹), como mostra a Figura 6.

Figura 6 - Teores semitotais de Zinco (Zn) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.5.3 Cobre

Em A1, os teores de Cu não apresentam diferença significativa em relação à MN1, tanto na camada de 0-10 cm (12,33 e 9,76 mg kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (10,35 e 9,16 mg kg⁻¹), respectivamente, (Tabela 7). Isso ocorre, devido ao baixo teor de MOS presente em A1, bem como em um baixo teor de cargas superficiais, sendo estes, considerados como os sítios onde ocorre a adsorção do Cu no solo. Silva (2015) observou que em uma área de textura arenosa, o teor de Cu não apresentou diferença significativa em relação à área de mata nativa na camada de 0-20 cm (34,99 e 41,12 mg kg⁻¹). Segundo o autor, o Cu na área cultivada poderá estar sendo perdido por lixiviação devido à falta de sítios de adsorção oriundos da fração argila e da MOS.

Para A2, os teores de Cu foram maiores em relação a MN2, tanto na camada de 0-10 cm (31,24 e 17,38 mg kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (18,49 e 10,26 mg kg⁻¹),

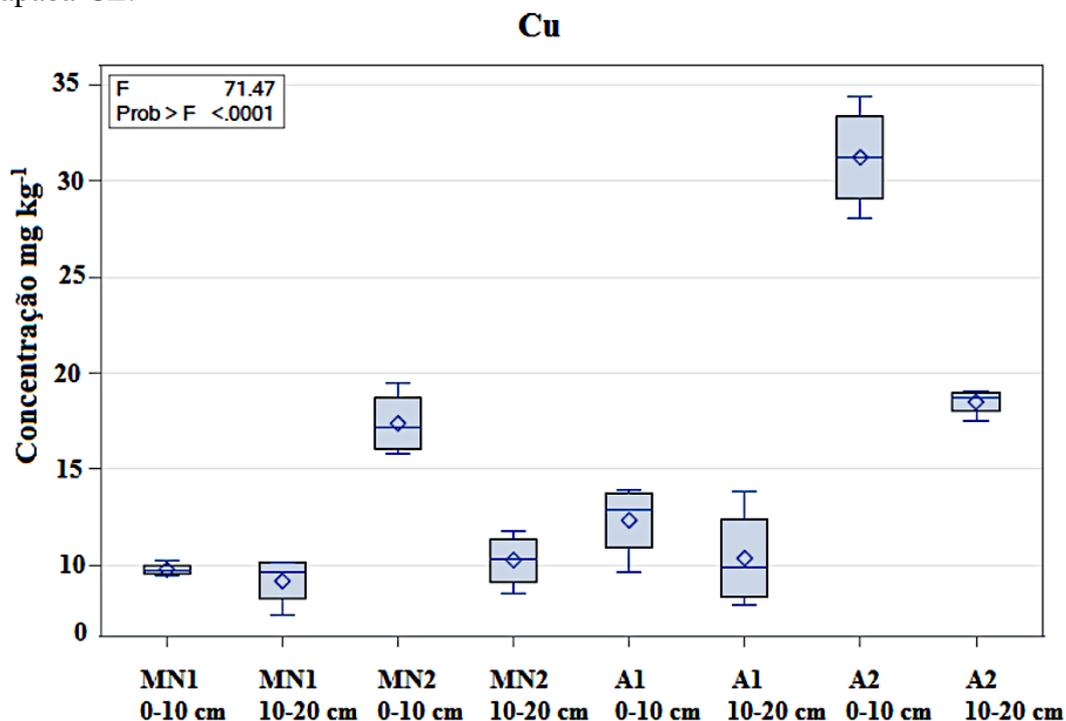
respectivamente, (Tabela 7). O aumento nos teores de Cu, em A2, foi de 80% na comparação com MN2. Esse aumento do Cu poderá ser devido à aplicação de forma indiscriminada de agroquímicos no solo, pois o Cu poderá estar presente tanto na composição molecular bem como nas substâncias inertes presentes nestes produtos químicos. Carvalho *et al.* (2012), analisando o Superfosfato Simples observaram que este produto apresenta em sua composição um elevado teor de Cu (4.196,08 mg kg⁻¹), permitindo a elevação dos teores em solos sob cultivo agrícola, pelo uso comum desse fertilizante.

O Cu está associado intimamente com a MOS e com os argilominerais, o que poderá resultar na formação de complexos de esfera interna, promovendo uma menor fitotoxicidade quando comparado ao Cu²⁺ livre (KOMAREK *et al.*, 2008). Costa *et al.* (2016), estudando um Neossolo e Latossolo submetidos ao cultivo de videiras em condições semiáridas no Estado de Pernambuco, observaram que as áreas cultivadas apresentaram maiores teores totais de Cu quando comparada com a sua respectiva área com mata nativa, nas camadas de 0-20 e 20-40 cm. Segundo os autores, o incremento de Cu observado nas áreas cultivadas está associado à aplicação de forma intensa de fungicidas.

Deve-se ressaltar que o Cu possui uma baixa mobilidade no solo devido a sua associação com a MOS (COSTA *et al.*, 2016). Entretanto, quando o Cu está presente na solução do solo, este poderá ser absorvido pelas plantas causando fitotoxicidade ou transportado para as camadas subsuperficiais do solo (SILVA, 2015). A formação do complexo Cu e MOS, poderá diminuir a disponibilidade do Cu na solução do solo, o que resulta em uma mitigação dos efeitos deletérios do metal supracitado no ecossistema edáfico.

Os teores semitotais de Cu apresentaram comportamento semelhante ao do Zn. Sendo assim, os teores de Cu tanto em A1, bem como em A2, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm (Tabela 7), ficaram abaixo do valor de prevenção para o Cu (60 mg kg⁻¹) estabelecido pela Resolução 420 do CONAMA (CONAMA, 2009). Dessa forma, é necessário a adoção de medidas que visem à suspensão do incremento de Cu, como por exemplo, a substituição de fungicidas a base cúprica aplicados no cultivo de flores por produtos naturais que exercem o mesmo efeito. Os teores de Cu, foram maiores em A2, na comparação com A1, tanto na camada de 0-10 (31,24 e 12,33 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (18,49 e 10,35 mg kg⁻¹) (Figura 7).

Figura 7- Teores semitotais de Cobre (Cu) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: O autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.6 Teores semitotais de metais nas substâncias húmicas

Em A1, os teores dos metais Fe, Zn, Cu nas frações H+M, AH e AF não apresentam diferença estatística quando comparados a MN1, tanto na camada de 0-10, quanto na camada de 10-20 cm, com exceção do Zn na fração H+M, na camada de 0-10 cm, onde foi observado maior teor em A1 em relação a MN1 (Tabela 8). Isso ocorre, pois em A1, devido aos baixos teores da fração argila e de MOS bem como na existência de pequenos teores de substâncias húmicas, o que resulta em uma menor quantidade de cargas superficiais, que poderiam atuar como sítios de adsorção, visando reter os metais pesados inseridos pelas atividades antrópicas neste sistema edáfico.

Em A2, os teores de Fe, nas frações H+M, AH e AF, foram maiores em relação à MN2, nas duas camadas avaliadas (Tabela 8). O Zn, em A2 na camada de 0-10 cm, apresentou diferença estatística somente na fração H+M, sendo observado maior teor quando comparado com a MN2. Na camada de 10-20 cm, somente as frações H+M, e AH apresentam diferença significativa, sendo observados maiores teores em A2 relação a MN2 (Tabela 8). Em relação aos teores de Cu nas substâncias húmicas, em A2, na camada de 0-10 cm não houve diferença

significativa quando comparados a MN2. Na camada de 10-20 cm, o Cu na fração AH apresentou diferença estatística, sendo observado maior teor em A2 na comparação com MN2 (Tabela 8).

As concentrações dos metais nas substâncias húmicas em A2, foram maiores em relação à área com mata nativa (MN2), em que se apresentam na seguinte ordem decrescente: fração humina + minerais (H+M) > fração ácido húmico (AH) > fração ácido fúlvico (AF) (Tabela 8). Esse resultado corrobora com a determinação do C nas substâncias húmicas, pois em A2 há maiores teores de C nas substâncias húmicas quando comparados aos da sua respectiva área de mata nativa (MN2) (Tabela 5). Soma-se a isto, em A2, os teores de C nas substâncias húmicas se apresentam na mesma tendência que os metais: Carbono associado à fração humina (C-HU) > Carbono ligado à fração ácido húmico (C-AH) > Carbono ligado à fração ácido fúlvico (C-AF).

A predominância da concentração de metais na fração H+M em A2, ocorre devido aos maiores teores de MOS e da fração argila que imobilizam os metais presentes no solo por meio da formação de complexos. Outro fator que pode contribuir para a adsorção dos metais na fração H+M, é a elevada presença de óxidos de Fe e Al, sendo esta, uma característica típica dos Latossolos (FERREIRA *et al.*, 1999).

A elevada presença de grupamentos funcionais presentes nas substâncias húmicas como os ácidos carboxílicos e hidroxila fenólica podem se dissociar resultando na liberação de íons H^+ , o que poderá promover a troca iônica, a formação do complexo, adsorção, ou ainda a formação de quelatos com os íons metálicos presentes no solo (HOODA, 2010). As frações solúveis das substâncias húmicas (ácidos húmicos e ácidos fúlvicos) podem conter vários grupos funcionais que possuem uma grande capacidade em complexar os metais (HOODA, 2010).

Dessa forma, como há a predominância da formação de complexos organometálicos envolvendo as frações H+M e AH em detrimento da fração AF, pode-se inferir uma provável redução do fluxo difusivo de metais em A2. A formação do complexo organometálico envolvendo a fração AF bem como com os ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), liberados pelos exsudatos radiculares dos vegetais, em virtude de sua maior mobilidade no solo poderão contaminar lençol freático devido ao maior risco de lixiviação quando comparados às frações H+M, AH que são maiores, portanto, com uma menor mobilidade e solubilidade no solo (SILVA; MENDONÇA, 2007).

Tabela 8 - Teores de Fe, Zn e Cu nas frações Humina + Minerais (H+M), Ácido Húmico (AH), Ácido Fúlvico (AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.

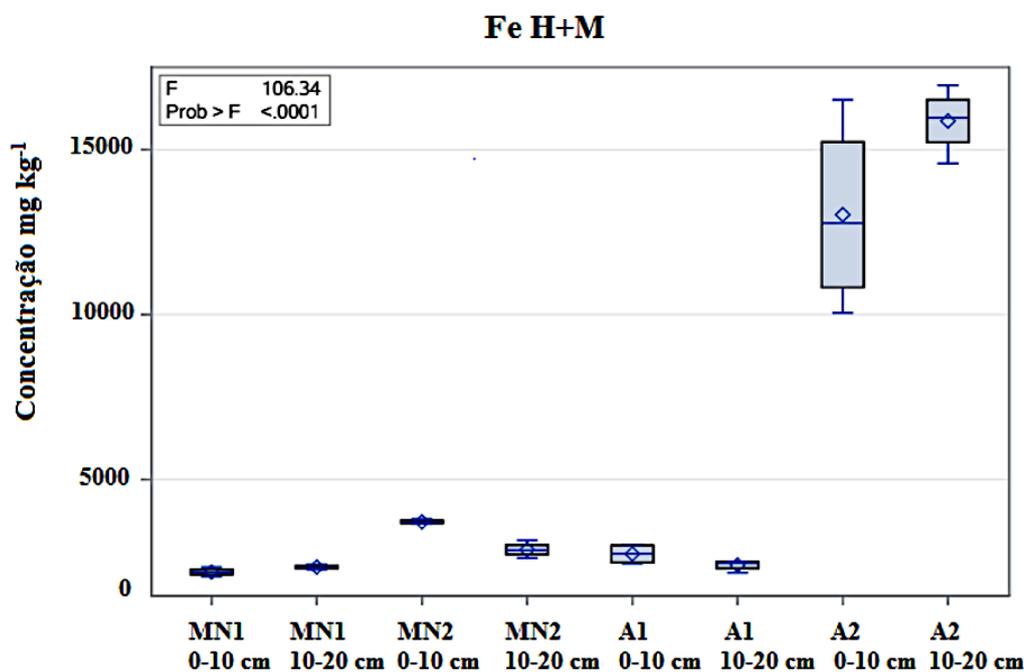
Trat	Camada (cm)	Fe H+M	Fe AH	Fe AF	Zn H+M	Zn AH	Zn AF	Cu H+M	Cu AH	Cu AF
mg kg ⁻¹ TFSA										
A1	0-10	2.742 aB	204,30 aA	47,05 abA	24,97 aB	5,88 aA	6,04 aA	6,61 bB	3,24 abA	2,47 abA
MN1	0-10	2.192 aB	190,59 aA	45,02 ab A	16,96 bB	5,17 aA	3,83 aA	4,83 abB	2,59 aA	2,33 abA
A1	10-20	2.403 aB	229,47 aA	48,26 ab A	7,00 aB	7,18 aB	3,29 aA	3,80 aA	4,21 abcA	2,34 abA
MN1	10-20	2.345 aB	293,02 aA	31,67 aA	7,03 aB	5,50 aAB	3,03 aA	3,40 aA	3,56 abA	2,33 abA
A2	0-10	13.031 bB	2.907,8 bA	103,93 dA	25,78 cC	15,41 cB	4,47 aA	13,74 aB	10,17 dAB	7,33 dA
MN2	0-10	3.715 aC	303,78 aB	40,31 aA	8,26 aB	14,26 cC	3,68 aA	5,22 abA	7,00 cdA	5,15 bcdA
A2	10-20	15.872 cC	2.728,66 bB	79,10 cA	26,12 cC	11,03 bB	5,79 aA	6,65 bA	6,31 bcA	5,53 cdA
MN2	10-20	2.869 aB	279,48 aA	58,07 bA	8,77 aA	7,96 aA	4,08 aA	4,25 abB	2,59 aA	3,42 abcAB
CV(%)		18,37	24,72	12,40	21,17	13,95	32,98	19,32	28,58	31,90

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre colunas, e maiúscula, entre linhas, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

4.6.1 Ferro

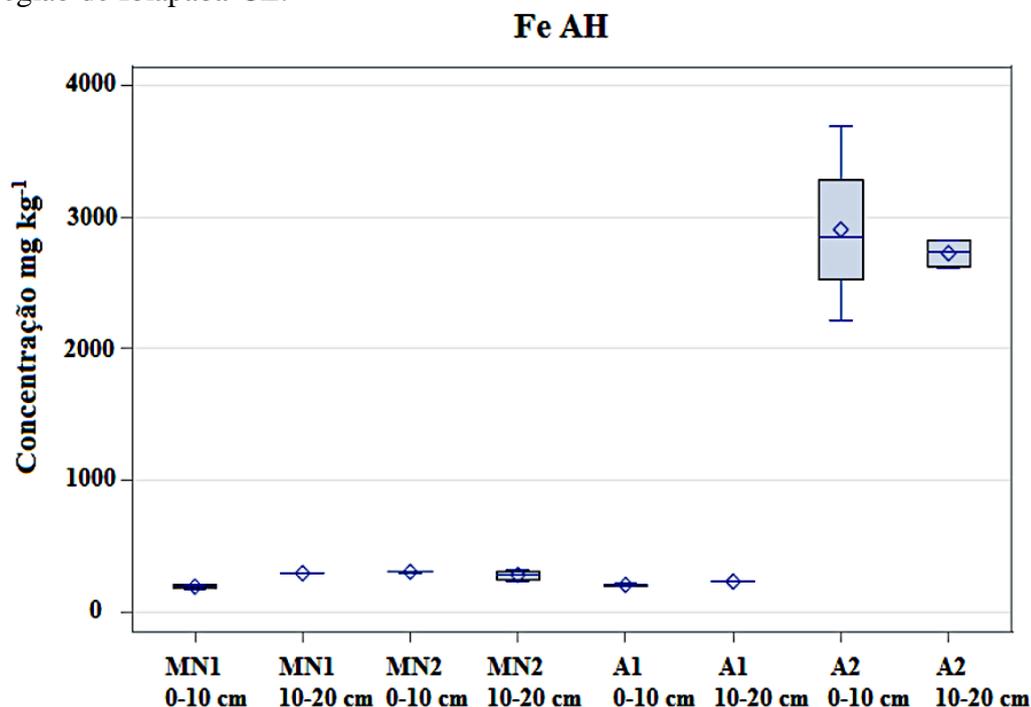
Os teores de Fe nas substâncias húmicas estão sendo representados na Figuras 8, 9 e 10. Para A1, os teores de Fe nas frações humina+minerais (Fe H+M), ácido húmico (Fe AH) e ácido fúlvico (Fe-AF) não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1, tanto na camada de 0-10 cm (Fe H+M: 2.742 e 2.192 mg kg⁻¹; Fe AH: 204,30 e 190,59 mg kg⁻¹; Fe AF: 47,05 e 45,02 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (Fe H+M: 2.403 e 2.345 mg kg⁻¹; Fe AH: 229,47 e 293,02 mg kg⁻¹; Fe AF: 48,26 e 31,67 mg kg⁻¹), respectivamente, (Tabela 8). A baixa retenção de metais neste tipo de solo ocorre devido ao alto conteúdo de areia presente, sendo que essas partículas possuem uma baixa quantidade de cargas superficiais, em associação com os baixos teores de MOS e da fração argila, bem como na presença em pequenas quantidades de argilominerais, logo, não há sítios suficientes para a adsorção de metais neste sistema edáfico (OLIVEIRA *et al.*, 2010).

Figura 8 - Teores de Fe na fração Humina + minerais (Fe H+M), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



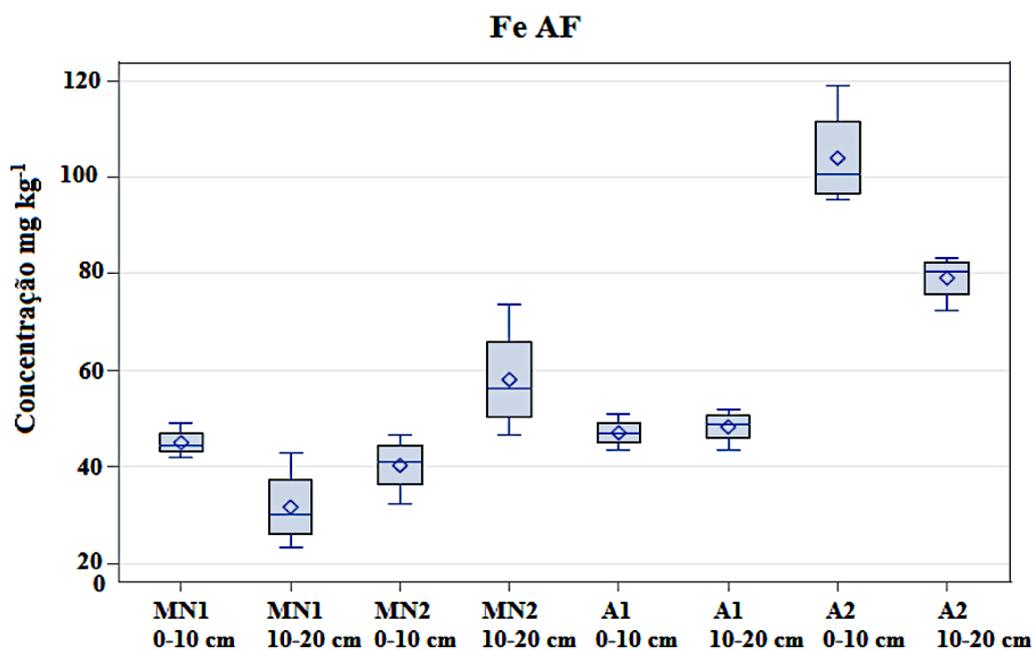
Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 9 - Teores de Fe, na fração ácido húmico (Fe AH) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 10 - Teores de Fe, na fração ácido fúlvico (Fe AF) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Em A2, os teores de Fe nas frações humina+minerais (Fe H+M), ácido húmico (Fe AH) e ácido fúlvico (Fe-AF) foram maiores em relação a sua respectiva área com mata nativa (MN2), tanto na camada de 0-10: (Fe H+M: 13.031 e 3.715 mg kg⁻¹; Fe AH: 2.907,80 e 303,78 mg kg⁻¹; Fe AF: 103,93 e 40,31 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (Fe H+M: 15.872 e 2.869 mg kg⁻¹; Fe AH: 2.728,66 e 279,48 mg kg⁻¹; Fe AF: 79,10 e 58,07 mg kg⁻¹), respectivamente, (Tabela 8). Oliveira et al. (2010), observaram que em solos com maiores teores de argila e argilominerais como a caulinita apresentaram uma maior tendência na adsorção de metais pesados.

Com isso, nota-se o efeito de textura na adsorção do Fe nas substâncias húmicas em A2. Foi observado que em A2, na camada de 0-10 cm, o aumento nos teores de Fe H+M, Fe AH e Fe AF em relação aos da sua respectiva área de mata nativa, foi na ordem de 250,76%, 857,20%, 157,82%, respectivamente. A mesma tendência foi observada, em A2, na camada de 10-20 cm, sendo o aumento nos teores de Fe H+M, Fe AH e Fe AF quando comparados aos da sua respectiva área de mata nativa, na ordem de 453,22%, 876,33%, 36,21%, respectivamente.

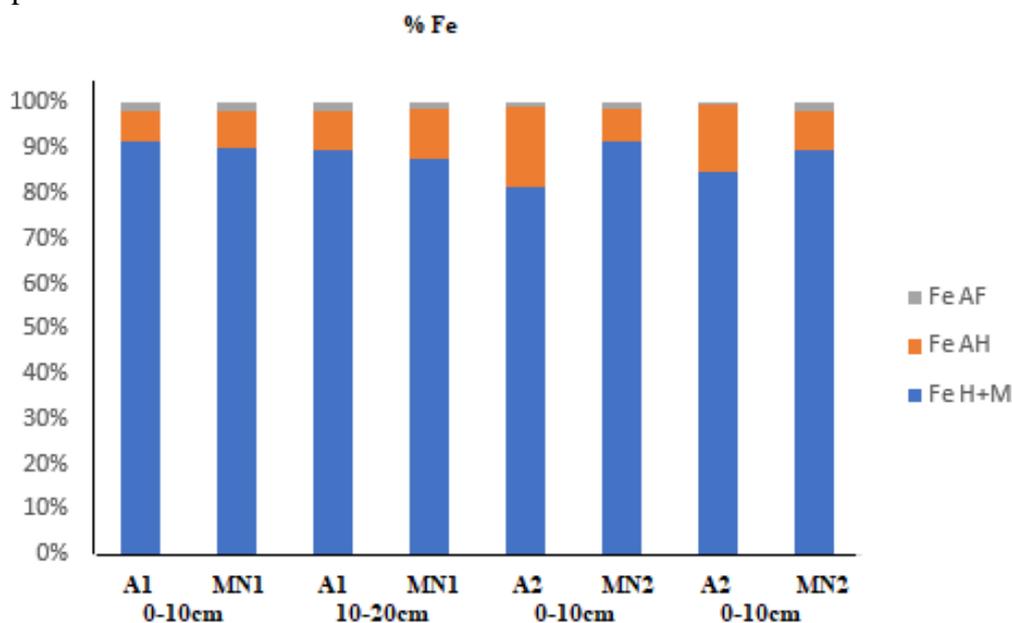
Os teores de Fe, em A1, somente a fração H+M apresentou diferença significativa, sendo observados maiores teores em relação às frações AH e AF, tanto na camada de 0-10 cm (Fe H+M: 2.742; Fe AH: 204,30; Fe AF: 47,05 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (Fe H+M: 2.403; Fe AH: 229,47; Fe AF: 48,26 mg kg⁻¹) (Tabela 6).

Para A2, camada de 0-10 cm, somente a fração H+M apresentou diferença significativa, sendo observados maiores teores em relação às frações AH e AF, (Fe H+M: 13.031; Fe AH: 2.907,80; Fe AF: 103,93 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm foram observados maiores teores na fração H+M seguida pela fração AH e AF (Fe H+M: 15.872; Fe AH: 2.728,66; Fe AF: 79,10 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

As concentrações de Fe nas substâncias húmicas tanto em A1, quanto em A2, seguiram a seguinte ordem decrescente: Fe H+M > Fe AH > Fe AF (Tabela 8). A predominância do Fe na fração H+M, nas áreas cultivadas está coerente com os teores de C nas substâncias húmicas, pois o C na fração humina também foi predominante. Os resultados obtidos neste estudo concordam com os apresentados por Santana *et al.* (2011), que observaram que em Latossolo sob o cultivo de pastagens localizado na região sul do Brasil, o Fe associado às substâncias húmicas solúveis (AH e AF), está principalmente na forma de ácido húmico enquanto na fração ácido fúlvico a concentração de Fe foi muito baixa.

As proporções dos teores de Fe nas substâncias húmicas se encontram na Figura 11. Em A1, a fração H+M, representou 90% dos teores semitotais de Fe nas substâncias húmicas seguida pela fração AH (7,7%) e pela fração AF (2,3%), para ambas as camadas. A mesma tendência foi observada para A2, em que a fração H+M representou 83% dos teores semitotais de Fe nas substâncias húmicas seguida pela fração AH (16,36%) e pela fração AF (0,64%). Logo, pode-se inferir que o Fe está intimamente associado à parte mineral do solo, devido à predominância do Fe na fração H+M, pois, apresenta altos teores dessa fração (H+M), em relação aos teores das frações solúveis da MOS (AH e AF), tanto em A1 como em A2, para ambas as camadas analisadas.

Figura 11 - Proporções dos teores de Fe nas frações humina + minerais (Fe H+M), ácido húmico (Fe AH) e ácido fúlvico (Fe AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.

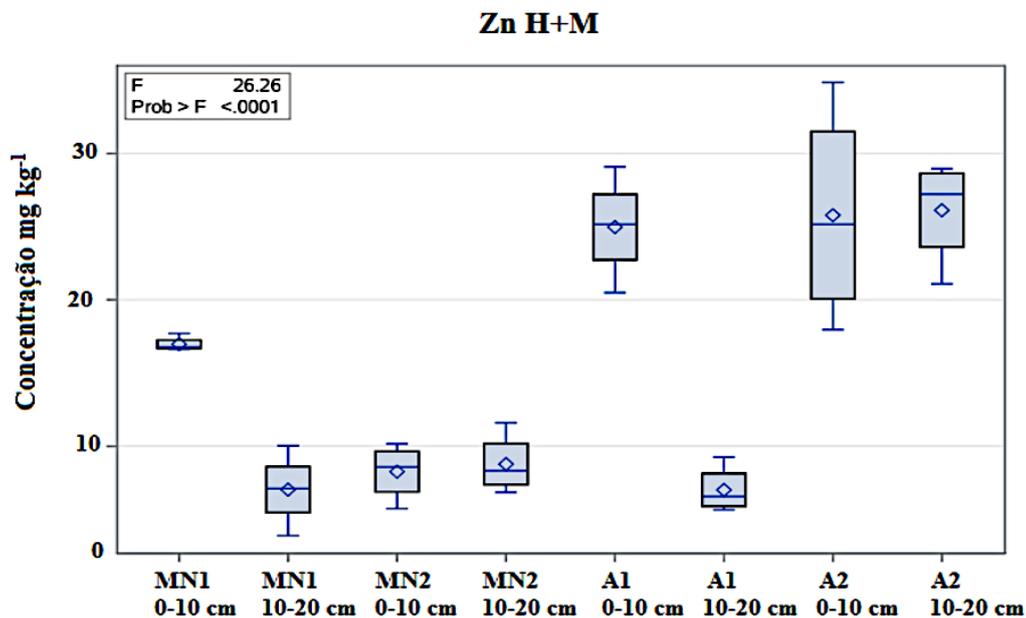


Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.6.2 Zinco

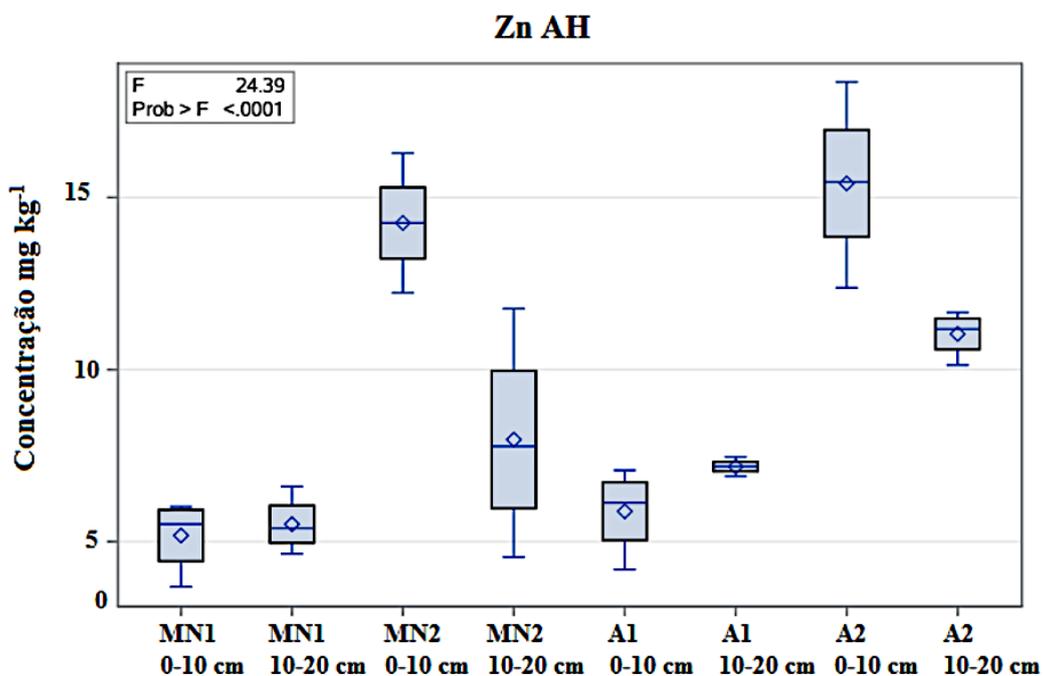
Os teores de Zn nas frações H+M, AH e AF, são apresentados na Figuras 12, 13 e 14. Para A1, os teores de Zn nas substâncias húmicas, somente a fração H+M, apresenta diferença significativa sendo observado maior teor quando comparado a MN1, na camada de 0-10 cm (Zn H+M: 24,97 e 16,96 mg kg⁻¹; Zn AH: 5,88 e 5,17 mg kg⁻¹; Zn AF: 6,04 e 3,83 mg kg⁻¹). Em relação à camada de 10-20 cm, não houve diferença significativa entre A1 e MN1 (Zn H+M: 7,00 e 7,03 mg kg⁻¹; Zn AH: 7,18 e 5,50 mg kg⁻¹; Zn AF: 3,29 e 3,03 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

Figura 12 - Teores de Zn na fração Humina+ minerais (H+M), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



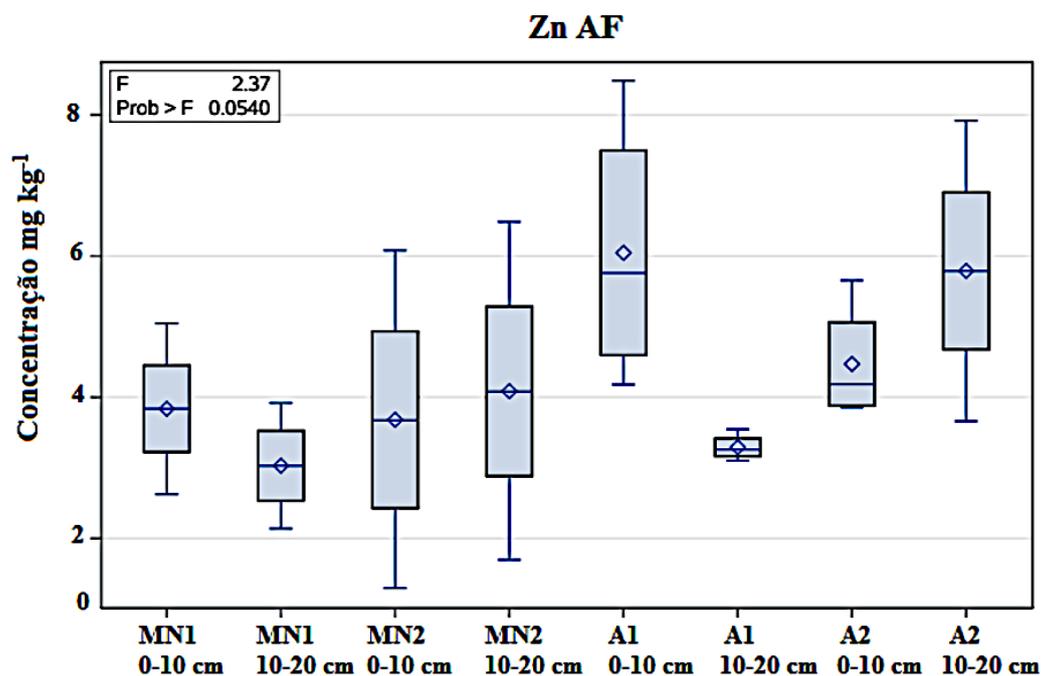
Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 13 - Teores de Zn na fração ácido húmico (Zn AH), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 14 - Teores de Zn na fração ácido fúlvico (Zn AF) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Para A2, na camada de 0-10 cm, nos teores de Zn somente a fração H+M apresentou diferença significativa sendo observado maior teor em relação à MN2 (Zn H+M: 25,78 e 8,26 mg kg⁻¹; Zn AH: 15,41 e 15,26 mg kg⁻¹; Zn AF: 4,47 e 3,68 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm, somente as frações H+M e AH apresentam diferença significativa, sendo observados maiores teores em A2, quando comparados a MN2 (Zn H+M: 26,12 e 8,77 mg kg⁻¹; Zn AH: 11,03 e 7,96 mg kg⁻¹; Zn AF: 5,79 e 4,08 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

Em um solo classificado como Latossolo Vermelho distroférico cultivado com milho, onde foi adicionado lodo de esgoto, os teores de Zn nas frações H+M, AH e AF, foram maiores quando comparados com a sua respectiva área de mata nativa (RIBEIRINHO, 2015). As substâncias húmicas, de diferentes fontes, devido a sua capacidade na complexação de metais vêm sendo utilizadas na remediação de solos contaminados. As substâncias húmicas presentes em um resíduo orgânico, como por exemplo, o esterco bovino adsorveu cerca de 35,8% da concentração inicial de Zn em um solo previamente contaminado (PICCOLO *et al.*, 2019).

Os teores de Zn, em A1, apresentaram diferença significativa na camada 0-10 cm, somente a fração H+M, sendo observado maiores teores em relação as demais frações da MOS (Zn H+M: 24,97; Zn AH: 5,88; Zn AF: 6,04 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm, as frações

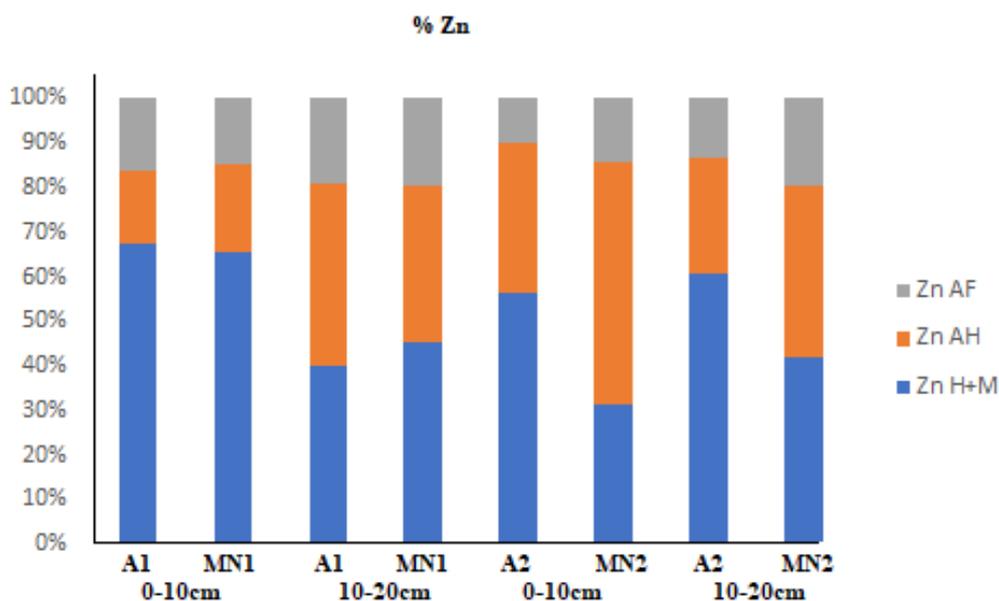
predominantes foram H+M e AH em relação à fração AF (Zn H+M: 7,00; Zn AH: 7,03; Zn AF: 3,29 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

Para A2, os teores de Zn foram predominantes na fração H+M seguida pela fração AH e fração AF, tanto na camada de 0-10 cm (Zn H+M: 25,78; Zn AH: 15,41; Zn AF: 4,47 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (Zn H+M: 26,12; Zn AH: 11,03; Zn AF: 5,79 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

As concentrações de Zn nas substâncias húmicas em A1 e A2 seguiram a seguinte ordem decrescente: Zn H+M > Zn AH > Zn AF, com exceção em A1 na camada de 10-20 cm onde tanto a fração H+M como AH foram predominantes quando comparadas a fração AF (Tabela 8). Ribeirinho (2015) encontrou resultados semelhantes aos observados neste estudo. O autor observou que em uma área cultivada com milho adicionada de lodo de esgoto, as concentrações de Zn nas substâncias húmicas seguiram a seguinte ordem decrescente: Zn H+M > Zn AF > Zn AH.

As proporções dos teores de Zn nas frações H+M, AH e AF, se encontram na Figura 15. Em A1, camada 0-10 cm, a fração H+M representou cerca de 67,70% dos teores semitotais de Zn, seguida pela fração AF (16,39%) e AH (15,91%). Na camada de 10-20 cm, a fração AH representou 41,09% dos teores semitotais de Zn, seguida pela fração H+M (40,07%) e AH (18,84%). Para A2, a fração H+M representou 58,61% dos teores de Zn seguida pela fração AH (29,71%) e AF (11,67%), para ambas as camadas.

Figura 15 - Proporções dos teores de Zn nas frações húmica + mineral (Zn H+M), ácido húmico (Zn AH) e ácido fúlvico (Zn AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



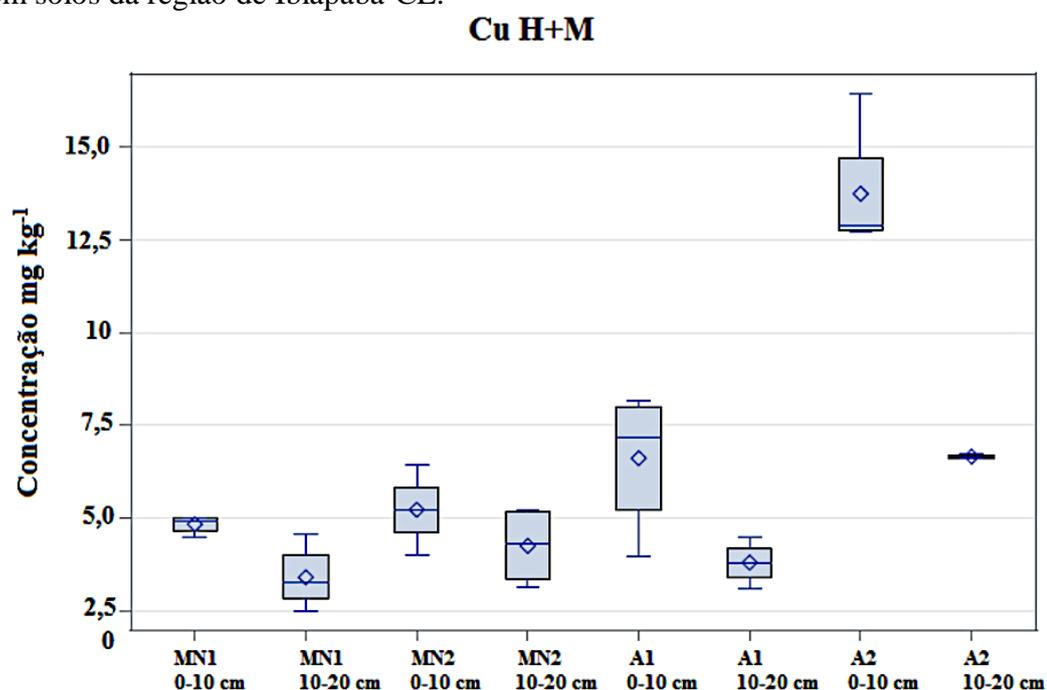
Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

O Zn, quando comparado ao Fe, no que se refere às proporções nas frações solúveis das substâncias húmicas, apresentou maiores valores tanto em A1 (Zn AH: 28,50% e Fe AH 7,69%; Zn AF: 17,61% e Fe AF: 1,69%), quanto em A2 (Zn AH: 29,71% e Fe AH: 16,36%; Zn AF: 11,67% e Fe AF: 0,55%), (Figuras 15 e 11), respectivamente. Esse comportamento indicaria uma possível maior afinidade da adsorção do Zn nas frações solúveis das substâncias húmicas (AH e AF) em relação ao Fe. Esta premissa é corroborada, por meio da observação que consiste nos menores valores das concentrações de Zn na fração humina+minerais em relação ao Fe tanto em A1 (Zn H+M: 53,88% e Fe H+M: 91,60%) quanto em A2 (Zn H+M: 58,61% e Fe H+M: 83,09%), (Figuras 15 e 11), respectivamente.

4.6.3 Cobre

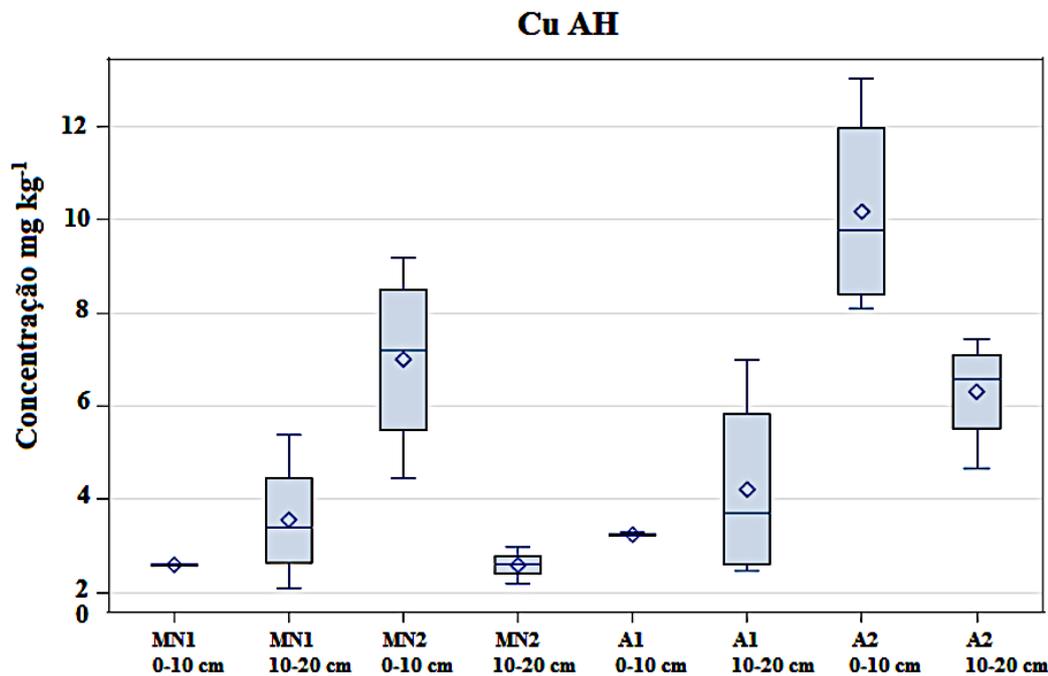
Os teores de Cu nas substâncias húmicas são apresentados nas Figuras 16, 17 e 18. Em A1, os teores de Cu nas frações H+M, AH e AF, não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1, tanto na camada de 0-10 (Cu H+M: 6,61 e 4,83 mg kg⁻¹; Cu AH: 3,24 e 2,59 mg kg⁻¹; Cu AF: 2,47 e 2,33 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (Cu H+M: 3,80 e 3,40 mg kg⁻¹; Cu AH: 4,21 e 3,56 mg kg⁻¹; Cu AF: 2,34 e 2,33 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

Figura 16- Teores de Cu na fração Humina+ minerais (Cu H+M), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



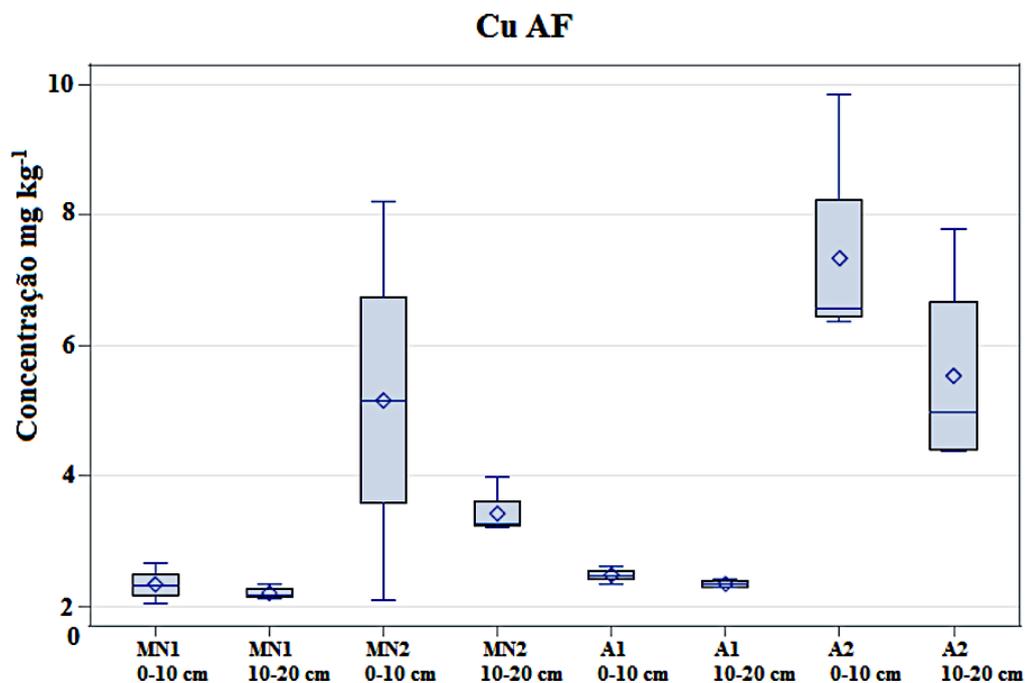
Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 17- Teores de Cu na fração ácido húmico (Cu AH) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 18- Teores de Cu na fração ácido fúlvico (Cu AF) nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Para A2, na camada de 0-10 cm, os teores de Cu nas frações da MOS não apresentam diferença significativa em relação a MN2 (Cu H+M: 13,74 e 5,22 mg kg⁻¹; Cu AH: 10,17 e 7,00 mg kg⁻¹; Cu AF: 7,33 e 5,15 mg kg⁻¹) (Tabela 8). Em relação à camada de 10-20 cm, somente a fração AH apresentou diferença estatística sendo observado maior teor, em A2, na comparação com MN2 (Cu H+M: 6,65 e 4,25 mg kg⁻¹; Cu AH: 6,31 e 2,29 mg kg⁻¹; Cu AF: 5,53 e 3,42 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

As substâncias húmicas têm a capacidade de formar complexos de forma estável com o cobre, devido estas, apresentaram um alto teor de grupamentos funcionais com oxigênio, como por exemplo, os grupos carboxílicos e fenólicos (ALVAREZ-PUEBLA *et al.*, 2004)

A complexação do Cu no solo tende a ser maior nos solos com maiores teores de MOS (CAMARGO, 2006). Isso ocorre, pois a argila e a MOS, são os principais fatores envolvidos na complexação do Cu no solo, pois a argila se associa de forma estável com a MOS, resultando em um complexo argila-metal-matéria orgânica (CAMARGO, 2006). Quando comparados os teores de Cu nas frações H+M, AH e AF, em A2, são maiores em relação a A1, na camada de 0-10 cm (Cu H+M: 13,74 e 6,61 mg kg⁻¹; Cu AH: 10,17 e 3,24 mg kg⁻¹; Cu AF: 7,33 e 2,47 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 8). Na camada de 10-20 cm, apenas as frações H+M e AF, apresentam diferença significativa, sendo observado maior teor dessas frações em A2, quando comparado a A1 (Cu H+M: 6,65 e 3,80 mg kg⁻¹; Cu AH: 6,31 e 4,21 mg kg⁻¹; Cu AF: 5,33 e 2,34 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 8).

Em A1, a fração H+M, apresentou maior teor de Cu, diferindo estatisticamente das frações, AH e AF (Cu H+M: 6,61; Cu AH: 3,24; Cu AF: 2,47 mg kg⁻¹) na camada 0-10 cm. Na camada de 10-20 cm, não houve diferença significativa entre as frações, em A1 e MN1 (Cu H+M: 3,80; Cu AH: 4,21; Cu AF: 2,34 mg kg⁻¹) (Tabela 8).

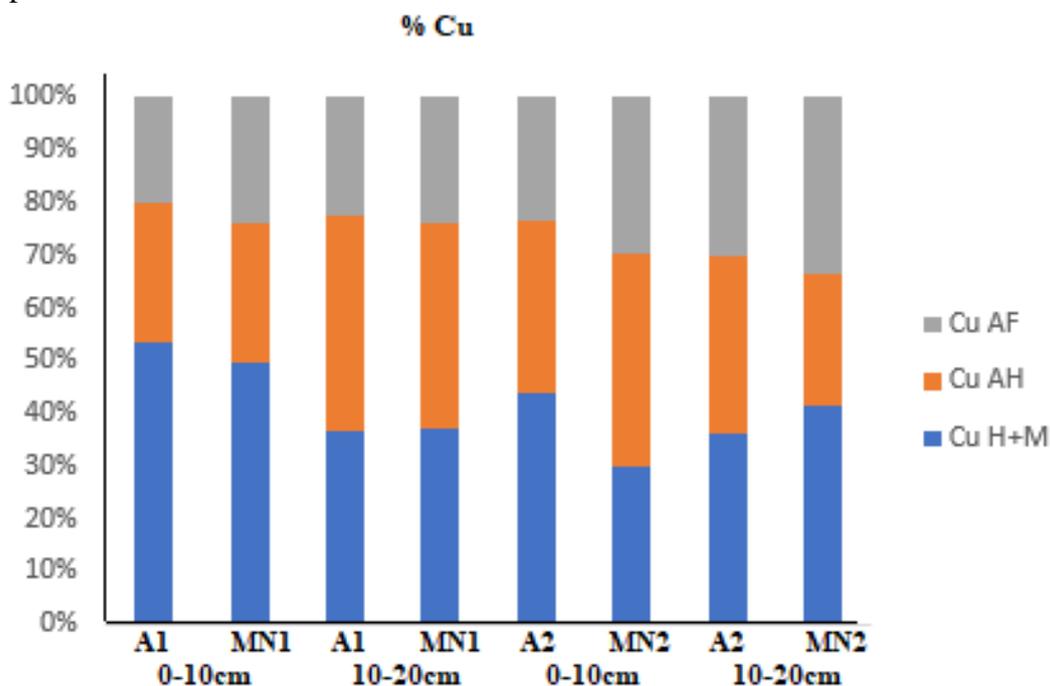
Para A2, na camada de 0-10 cm, somente as frações H+M, AH, apresentam diferença estatística, sendo predominantes em relação à fração AF (Cu H+M: 13,74; Cu AH: 10,17 Cu AF: 7,33 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm, não foi observada diferença estatística entre as frações (Cu H+M: 6,65; Cu AH: 6,31; Cu AF: 5,53 mg kg⁻¹).

O Cu nas frações da MOS, em A1 e A2, se apresenta na seguinte ordem decrescente: Cu H+M > Cu AH > Cu AF, segundo o proposto por Boguta *et al.* (2016). Os autores enunciam que o íon Cobre tem preferência em formar complexos com as frações mais estáveis das substâncias húmicas (H+M, AH), por meio dos seus grupos funcionais que contém oxigênio como os carboxílicos e fenólicos. Entretanto, Ribeirinho (2015) observou resultados diferentes aos observados neste estudo. O autor observou que em uma área cultivada com milho sendo

adicionado lodo de esgoto, os teores do Cu nas substâncias húmicas apresentaram na seguinte ordem: Cu H+M > Cu AF > Cu AH.

As proporções dos teores de Cu nas substâncias húmicas são apresentadas na Figura 19. Em A1, camada 0-10 cm, a fração H+M, representou cerca de 53,65% dos teores de Cu nas substâncias húmicas, seguida pela fração AH (26,29%) e AF (20,06%). Na camada de 10-20 cm, a fração AH foi predominante representando 40,67% dos teores de Cu seguida pela fração H+M (36,71%) e AF (22,62%). Para A2, a fração H+M representou cerca de 40% dos teores de Cu nas substâncias húmicas seguida pela fração AH (33,31%) e AF (26,69%), para ambas as camadas. Dessa forma, o Cu e Zn apresentaram concentrações bastante significativas nas frações AH e AF, indicando uma maior afinidade de adsorção desses elementos na MOS.

Figura 19 - Proporções dos teores de Cu nas frações húmica + mineral (Cu H+M), ácido húmico (Cu AH) e ácido fúlvico (Cu AF), nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.7 Teores semitotais de metais nas frações físicas da matéria orgânica do solo

Os teores semitotais de Fe, Zn e Cu nas frações físicas da MOS são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9- Teores semitotais de Fe, Zn, Cu nas frações da Matéria Orgânica Particulada (MOP) e Matéria Orgânica Associada aos Minerais (MOAM) em A1 e MN1; A2 e MN2, na Chapada da Ibiapaba-CE.

Trat	Camada (cm)	Fe MOP	Fe MOAM	Zn MOP	Zn MOAM	Cu MOP	Cu MOAM
				mg kg ⁻¹ da fração			
A1	0-10	4,45 abA	7.855,66 bB	4,19 bcA	47,12 bB	1,36 aA	4,64 aB
MN1	0-10	3,80 aA	7.614,87 bB	1,61 aA	31,19 aB	0,78 aA	3,39 aB
A1	10-20	5,17 abA	12.291,80 cB	2,60 abA	45,26 bB	1,37 aA	4,55 aB
MN1	10-20	4,50 abA	10.857,17 cB	2,46 abA	25,46 aB	1,25 aA	4,01 aA
A2	0-10	10,58 cA	24.287,30 dB	8,29 eA	59,72 cB	3,96 bA	12,13 bB
MN2	0-10	6,71 bA	4.180,30 aB	2,86 abA	27,20 aB	1,30 aA	3,36 aA
A2	10-20	7,00 bA	22.745,67 dB	7,68 deA	67,46 dB	4,24 bA	25,55 cB
MN2	10-20	3,49 aA	3.625,37 aB	5,45 cdA	29,11 aB	1,34 aA	2,70 aA
CV (%)		20,24	8,61	22,67	7,27	49,34	19,68

Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa. Médias seguidas pela mesma letra minúscula, entre colunas, e maiúscula, entre linhas, não apresentam diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey.

4.7.1 Teores semitotais de metais na matéria orgânica particulada

Para A1, os teores de Fe, Zn, Cu na fração MOP não apresentam diferença significativa em relação a MN1, com exceção do Zn na camada de 0-10 cm onde seu teor foi maior em A1 em comparação com MN1 (Tabela 9). Esse comportamento foi semelhante aos metais presentes tanto no solo bem como nas substâncias húmicas. Dessa forma, A1, não contribui para a adsorção de metais na fração MOP, devido a granulometria arenosa dominante no solo que se caracteriza pela baixa quantidade de cargas superficiais em associação com os baixos teores de MOS e argilominerais, resultando em poucos sítios de adsorção.

Em relação a A2, os teores de Fe, Zn, Cu na MOP foram maiores quando comparados com MN2, com exceção do Zn na camada de 10-20 cm, em que não houve diferença estatística entre A2 e MN2 (Tabela 9).

Os teores de metais na fração MOP em A2 foram maiores quando comparados com A1, tanto na camada de 0-10 cm (Fe MOP: 10,58 e 4,45 mg kg⁻¹; Zn MOP: 8,29 e 4,19 mg kg⁻¹; Cu MOP: 3,96 e 1,36 mg kg⁻¹), quanto na camada 10-20 cm (Zn MOP: 7,68 e 4,19 mg kg⁻¹; Cu MOP: 4,24 e 1,37 mg kg⁻¹), respectivamente, (Tabela 9). O Fe MOP em A2, camada de 10-20 cm, não apresentou diferença estatística em relação a A1 (7,00 mg kg⁻¹ e 5,17 mg kg⁻¹), respectivamente, (Tabela 9). Sendo assim, é possível observar o efeito de textura no que se refere à adsorção dos metais na fração MOP. Isso ocorre, pois, A2 apresentou maiores teores de metais na fração MOP na comparação com A1, devido uma maior área superficial bem como uma maior presença de grupos funcionais que podem complexar os íons metálicos. Ressalta-se que há estudos que mostram que a concentração de metais na fração MOP aumenta na medida em que diminui o tamanho da MOP (LAMY *et al.*, 2002). Além disso, na fração MOP a adsorção de metais ocorre devido à complexação com os grupos carboxila e hidroxila (GUO *et al.*, 2006).

Deve-se ressaltar que há diversos estudos que avaliam a capacidade da fração MOP em formar complexos com os íons metálicos presentes no solo. Zhou *et al.* (2018), observaram que em uma área sob o cultivo de arroz contaminada por metais pesados localizada próxima a uma mina na China, os teores de metais na fração MOP foram maiores quando comparados à área de mata nativa. Os autores afirmam que devido à produção de biomassa na cultura em associação a aplicação de adubação orgânica no solo, resultou em um incremento nos teores de

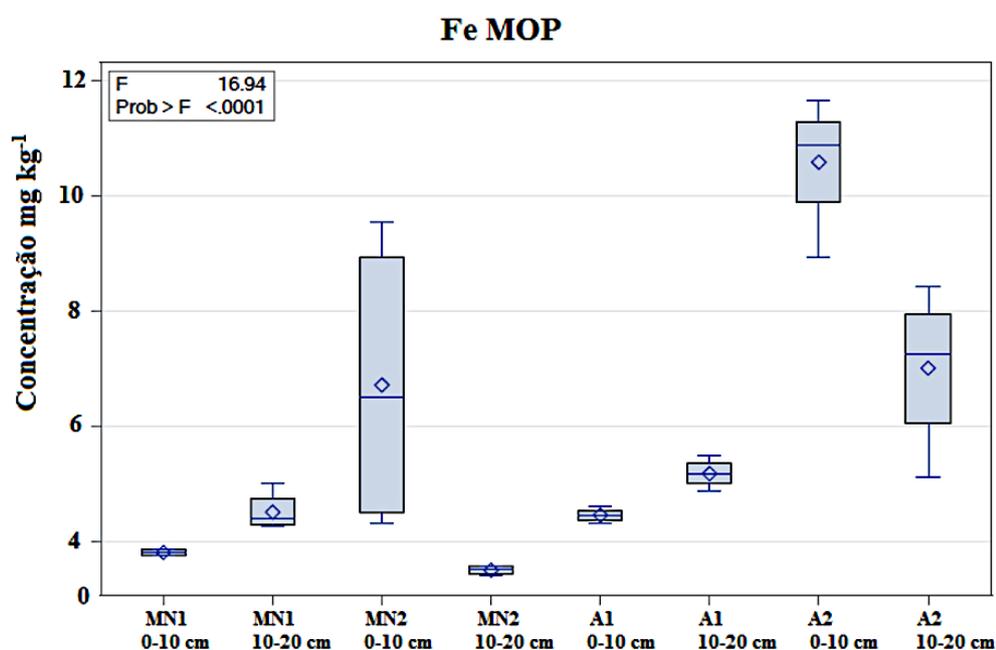
MOP, sendo essa fração, composta por grupamentos funcionais de caráter ácido, favorecendo a complexação dos íons metálicos na fração MOP presentes no solo.

4.7.1.1 Ferro

Para A1, os teores de Fe na fração matéria orgânica particulada (Fe MOP), não apresentam diferença estatística quando comparado a MN1 (Tabela 9), tanto na camada de 0-10 (4,45 e 3,80 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (5,17 e 4,50 mg kg⁻¹). Isso ocorre devido ao solo ser altamente permeável, em associação com a baixa quantidade de cargas superficiais, o incremento de Fe na área cultivada por meio da aplicação de agroquímicos no solo poderá estar sendo perdido por lixiviação.

Para A2, os teores de Fe MOP foram maiores em relação a MN2, tanto na camada de 0-10 cm (10,58 e 6,71 mg kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (7,00 e 3,49 mg kg⁻¹), respectivamente. Esse comportamento pode ser explicado, devido aos maiores teores de MOS, por meio do emprego da adubação orgânica no manejo da cultura de flores, bem como maiores teores na fração argila, sendo estes, os sítios de adsorção de Fe no solo. Na figura 20 são apresentados os teores de Fe MOP, nas áreas avaliadas neste estudo.

Figura 20 – Teores de Fe na fração MOP nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.7.1.2 Zinco

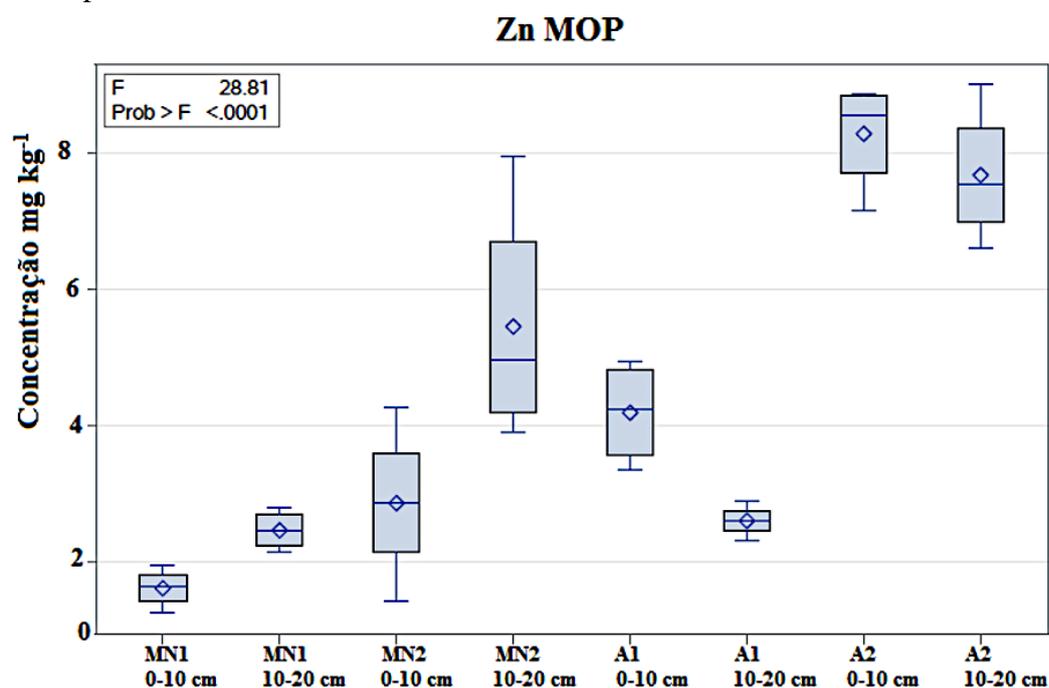
Em A1, camada de 0-10 cm, os teores de Zn MOP foram maiores quando comparados à MN1 (4,19 e 1,61 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm, não houve diferença entre A1 e MN1 (2,60 e 1,61 mg kg⁻¹) (Tabela 9). Ressalta-se que esse comportamento foi observado para o Zn no solo bem como nas substâncias húmicas. Sendo assim, é possível considerar que há uma possível maior afinidade na adsorção de Zn na MOS.

Em relação a A2, o comportamento dos teores de Zn MOP foi semelhante a A1. Os teores de Zn MOP, em A2, na camada 0-10 cm foram maiores em relação a MN2 (8,29 e 2,86 mg kg⁻¹). Na camada de 10-20 cm, os teores de Zn MOP não apresentam diferença estatística entre A2 e MN2 (7,68 e 5,45 mg kg⁻¹). Esse comportamento pode ser explicado, devido A2, na camada de 0-10 cm, receber o aporte de MOS, e por consequência há maiores teores de MOP, pois a fração MOP, consiste em resíduos recém-adicionados no solo, em que é possível visualizar a sua estrutura do material de origem (DICK *et al.*, 2009).

Ressalta se que há estudos recentes que avaliaram a interação entre a fração MOP e o Zn no solo, bem como a interação entre a MOP e a zona rizosférica do solo. Shi *et al.* (2018), estudando um solo previamente contaminado com metais pesados, sob o cultivo de arroz, observaram maiores teores de Zn na fração MOP (Zn MOP) quando comparados aos teores de sua respectiva mata nativa. Os autores ainda afirmam que a fração MOP do solo rizosférico tem uma maior capacidade de adsorção de Zn em relação a MOP obtida no solo não rizosférico. A maior capacidade de adsorção do Zn MOP do solo rizosférico está associada à presença dos ácidos orgânicos de baixo peso molecular (AOBPM), originados pelos exsudatos radiculares dos vegetais, pois estes promovem complexos organometálicos no solo.

Os teores de Zn MOP foram maiores em A2, na comparação com A1, tanto na camada de 0-10 cm (8,29 e 4,19 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (7,68 e 2,60 mg kg⁻¹) (Figura 21). Isso ocorre devido A2, apresentar maior teores de MOS, na comparação com A1, o que resulta em maiores sítios de adsorção do Zn pela fração MOP.

Figura 21 – Teores de Zn na fração MOP nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.7.1.3 Cobre

Para A1, os teores de Cu MOP não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1, tanto na camada de 0-10 cm (1,36 e 0,78 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (1,37 mg kg⁻¹ e 1,25 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 9).

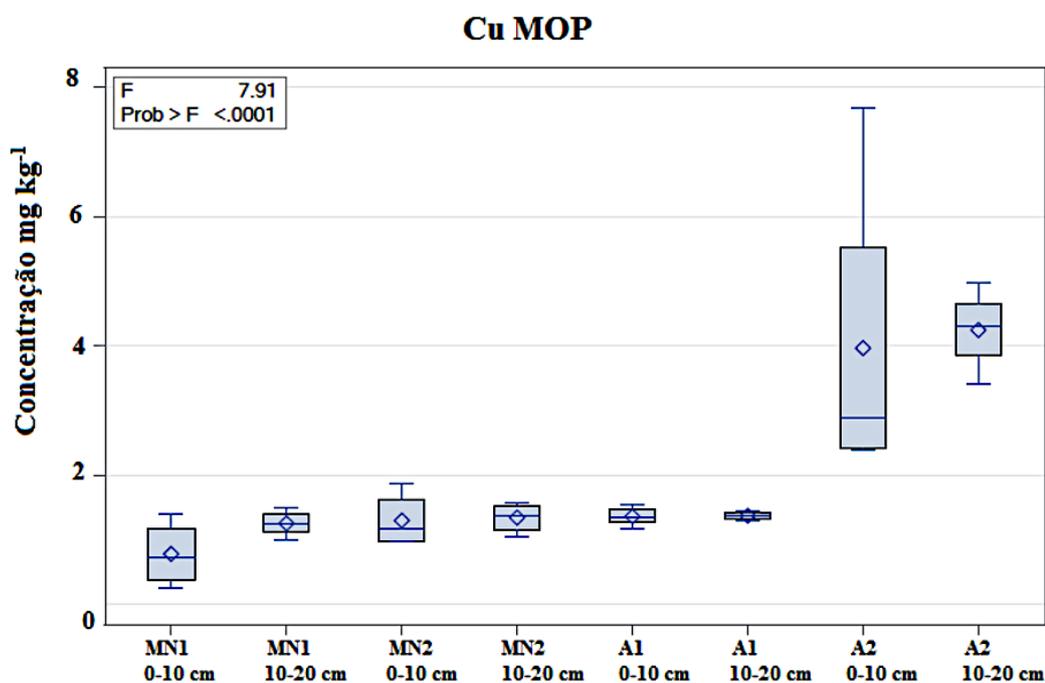
Em relação a A2, os teores de Cu MOP foram maiores na comparação com MN2, tanto na camada de 0-10 cm (3,96 e 1,30 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (4,24 e 1,34 mg kg⁻¹), respectivamente. O aumento nos teores de Cu MOP em A2 em relação a MN2, são na ordem de 204,61% e 216,41%, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente. Dessa forma, há uma possível tendência do Cu MOP se acumular na camada de 10-20 cm em A2. Isso ocorre, pois, o teor de Cu MOP na camada de 10-20 cm foi maior em relação ao teor na camada de 0-10 cm (4,24 e 3,96 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 9).

A interação entre o Cu e a fração MOP no solo vem sendo estudada, tendo em vista ações que buscam dirimir os efeitos do elemento bem como de outros metais pesados potencialmente tóxicos no ambiente. Mohamed et al. (2010) estudando um solo contaminado com metais pesados onde foram adicionados resíduos orgânicos como palha de arroz, esterco suíno e adubação verde visando a adsorção de metais pesados no solo e ligados a matéria

orgânica particulada no solo, concluíram que a matéria orgânica particulada determinada na área onde foi adicionado o resíduo composto da palha de arroz apresentou maior capacidade de adsorção do Cu bem como de outros metais pesados presentes no solo. Isso ocorre devido ao solo tratado com a palha de arroz conter maiores teores de MOS em relação às áreas tratadas com os demais resíduos supracitados, pois a MOS promoveu complexos com os íons metálicos no solo (MOHAMED *et al.*, 2010).

Os teores de Cu MOP, em A2 foram maiores quando comparados a MN2 (Figura 22), tanto na camada de 0-10 cm (3,96 e 1,36 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (4,24 e 1,37 mg kg⁻¹).

Figura 22 - Teores de Cu na fração MOP nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.7.2 Teores semitotais de metais na matéria orgânica associada aos minerais

Em A1, os teores de Fe, Cu na fração MOAM, não apresentam diferença significativa quando comparados a MN1 (Tabela 9).

O Zn apresentou comportamento diferente em relação aos demais metais avaliados neste estudo, pois, em A1, os teores de Zn MOAM foram maiores em detrimento de MN1 (Tabela 9). A maior adsorção de Zn - MOAM na área cultivada, pode ser explicada pelos maiores teores de pH em A1, em comparação com MN1, tanto na camada de 0-10 (5,87 e 4,95), quanto na camada de 10-20 cm (5,45 e 4,78), respectivamente. O pH atua como um importante fator na adsorção de metais pelos argilominerais, pois, na medida que aumenta o seu valor maior será a imobilização dos íons metálicos pelos minerais de argila (OTUNOLA; OLOLADE, 2020). Chen *et al.* (2011), observaram que a taxa de adsorção dos metais pesados pelos argilominerais aumentou na medida que houve um aumento no valor do pH de 2 para 4. O aumento do pH resulta em uma maior presença de sítios de adsorção carregados negativamente nas superfícies dos colóides do solo e da MOS, o que por consequência acarreta a menor disponibilidade do metal na solução do solo (AKPOMIE; DAWODU, 2016).

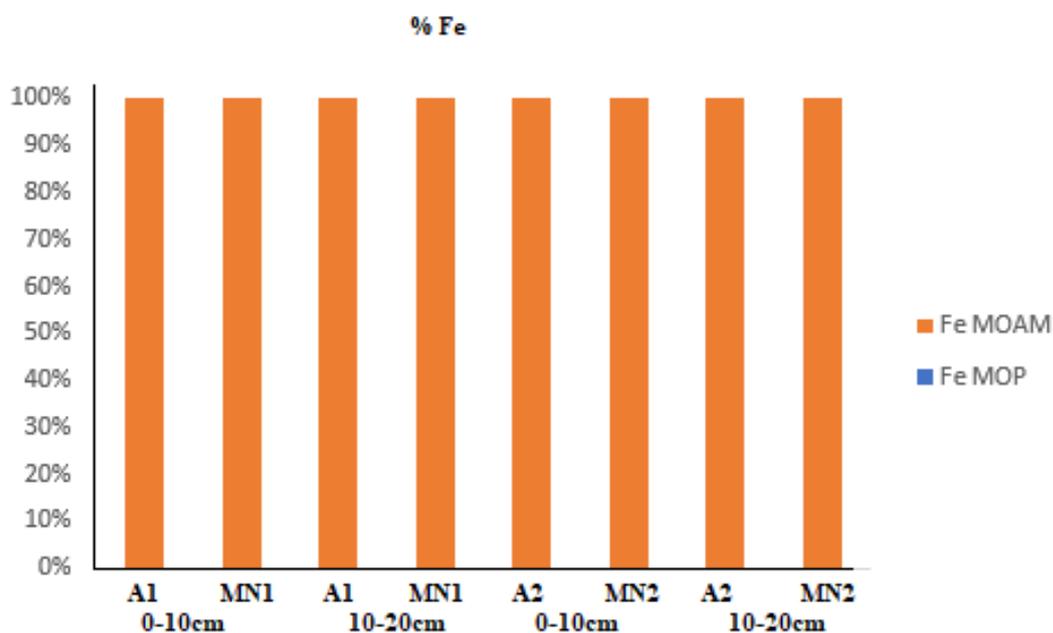
Para A2, os teores de Fe, Zn, Cu na fração MOAM foram maiores em relação a MN2 (Tabela 9). Isso ocorre, devido aos maiores teores da fração argila em A2 quando comparados a MN2, tanto na camada de 0-10 cm (183,95 e 150,65 g kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (213,85 e 184,85 g kg⁻¹), o que resulta na formação de complexos organominerais formados a partir da associação entre os argilominerais e a MOS, resultando na imobilização dos íons metálicos presentes no solo. Os argilominerais possuem a capacidade de complexar os metais pesados devido a sua elevada área de superfície específica por meio dos mecanismos de troca iônica, adsorção ou ambos (UDDIN, 2017).

Os maiores teores de metais na fração MOAM em A2, quando comparados aos de MN2, foram contrastantes no que se refere aos teores do C nessa mesma fração. Isso ocorre, pois, os teores de C na fração MOAM, em A2, foram menores em relação a MN2 (Tabela 6). Dessa forma, sugere-se que a adsorção dos metais pela fração MOAM em A2, está intimamente associada a aplicações de agrotóxicos no sistema de manejo do cultivo de flores.

A interação entre os complexos organominerais, formados a partir da MOAM, e os metais pesados no solo tem sido estudada pela comunidade científica visando ações que promovam a remediação de áreas contaminadas. Xiang *et al.* (2015) observaram um aumento na adsorção de metais pesados pelos complexos organominerais quando comparados com a adsorção dos metais somente pela MOS. De acordo com os autores esse comportamento é justificado devido a uma maior presença de grupamentos funcionais, nos complexos organominerais, responsáveis pela imobilização dos íons metálicos presentes neste sistema edáfico.

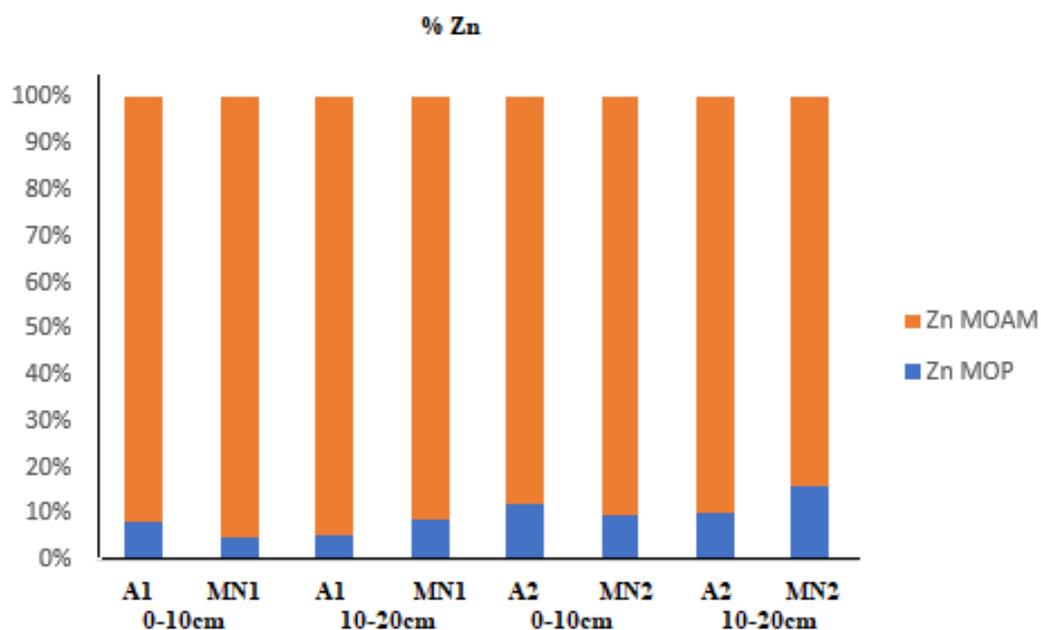
Na quantificação dos teores dos metais obtidos no fracionamento físico da MOS, foi observada a predominância dos teores dos metais na fração MOAM quando comparados aos teores dos metais na fração MOP. Isso ocorre, devido os teores de C na fração MOAM serem maiores quando comparados aos teores de C na fração MOP nos solos avaliados neste trabalho. Dessa forma, a fração MOAM, proporciona maiores sítios de adsorção, oriundos dos grupamentos funcionais presentes na MOS bem como dos argilominerais e dos óxidos de Fe e Al, tendo em vista a imobilização dos íons metálicos presentes neste sistema edáfico. As proporções dos teores de metais nas frações MOAM e MOP são apresentadas nas figuras 23 a 25.

Figura 23- Proporções dos teores de Fe, nas frações MOAM e MOP, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



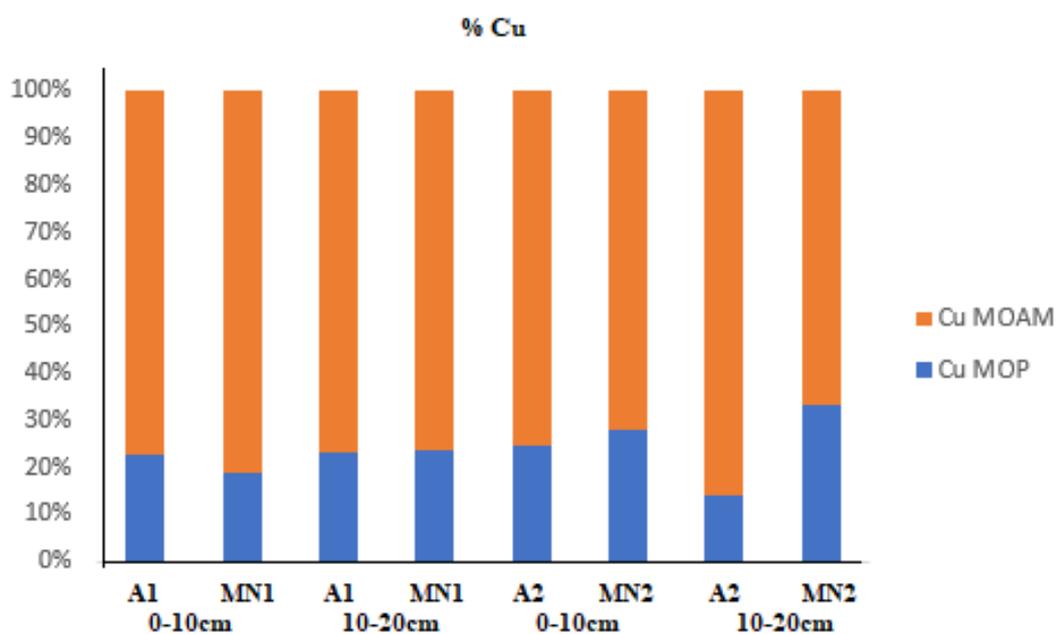
Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 24 - Proporções dos teores de Zn, nas frações MOAM e MOP, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Figura 25 - Proporções dos teores de Cu, nas frações MOAM e MOP, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

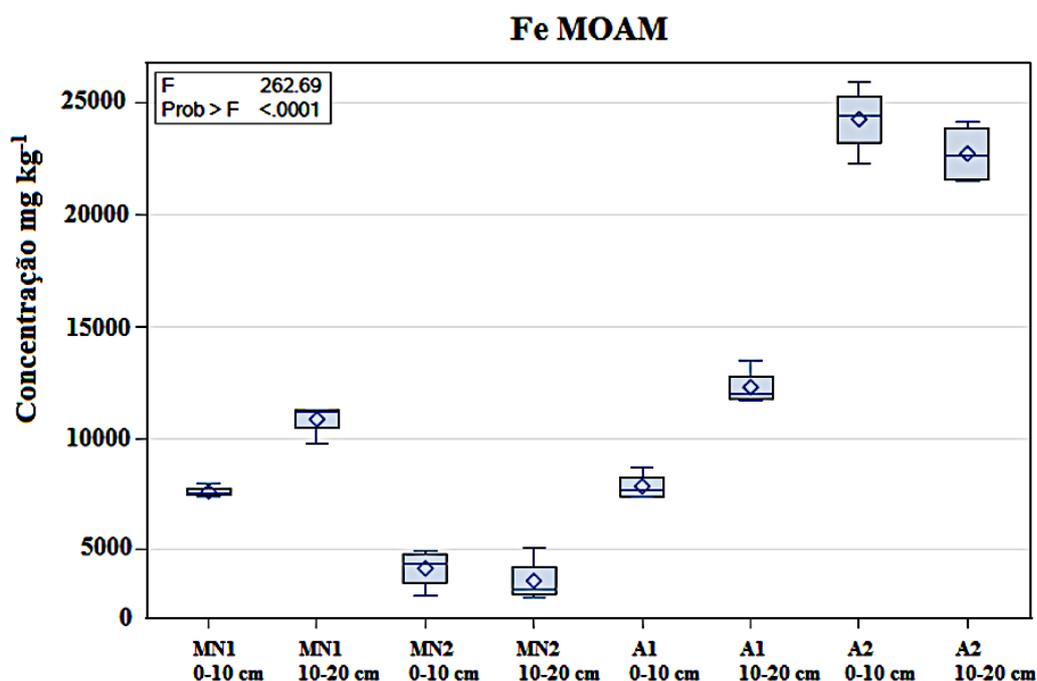
4.7.2.1 Ferro

Em A1, os teores de Fe na fração MOAM, não apresentam diferença estatística quando comparados MN1, tanto na camada de 0-10 (7.855,66 e 7.614,87 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (12.291,80 e 10.857,17 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 9).

Para A2, os teores de Fe MOAM foram maiores em relação a MN2, tanto na camada de 0-10 cm (24.287,30 e 4.180,30 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (22.745,67 e 3.625,37 mg kg⁻¹), respectivamente. O aumento nas concentrações de Fe em A2 na comparação com MN2 foi de 481% e 527,40% nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente.

Os teores de Fe MOAM em A2 foram maiores em relação a A1, tanto na camada de 0-10 cm (24.287,30 e 7.855,66 mg kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (22.745,67 e 12.291,80 mg kg⁻¹) (Figura 26). Foi observado que as concentrações de Fe MOAM em A2 quando comparados a A1, tiveram um aumento na ordem de 209% e 85,04%, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente. Dessa forma, é possível observar o efeito de textura, pois, em A2 há maiores teores de Fe MOAM em relação a A1. Isso ocorre devido a A2, apresentar maiores teores de MOS bem como de argilominerais que constituem como sítios de adsorção para o Fe quando comparados a A1.

Figura 26 – Teores de Fe na fração MOAM nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.7.2.2 Zinco

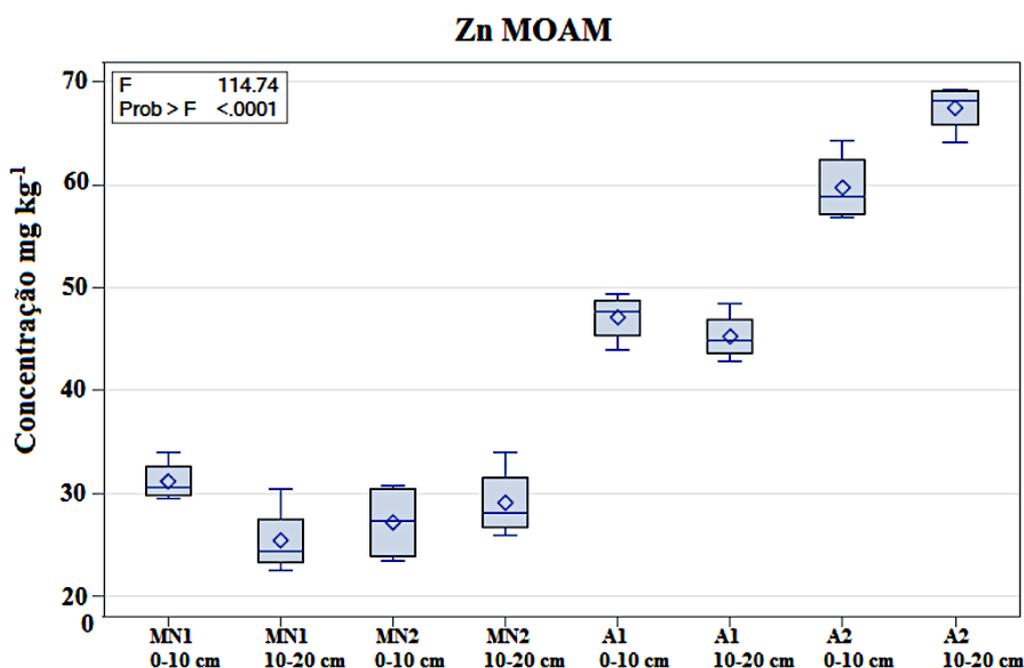
Para A1, os teores de Zn na fração MOAM (Zn MOAM) foram maiores quando comparados a MN1, tanto na camada de 0-10 (47,12 e 31,19 mg kg⁻¹), quanto em 10-20 cm (45,26 e 25,46 mg kg⁻¹) (Tabela 9).

Comportamento semelhante foi observado para A2, pois, os teores de Zn MOAM foram maiores em relação a MN2, tanto na camada de 0-10 cm (59,72 e 27,20 mg kg⁻¹), quanto em 10-20 cm (67,46 e 29,11 mg kg⁻¹).

Esses resultados indicam que a adsorção do Zn em maiores quantidades pelas áreas cultivadas em relação as áreas de mata nativa pela fração MOAM não foi influenciada pelo fator textura. Dessa forma, sugere-se que os minerais de argila presentes tanto no solo arenoso quanto no argiloso, em associação com a MOS possuem a capacidade de imobilização do Zn nestes ecossistemas edáficos.

Os teores de Zn MOAM em A2 foram maiores em relação a A1, tanto na camada de 0-10 (59,72 e 47,12 mg kg⁻¹) quanto na camada de 10-20 cm (67,46 e 45,26 mg kg⁻¹) (Figura 27). Soma-se a isto, o aumento nas concentrações de Zn MOAM em A2 quando comparados a A1, que foram na ordem de 26,74% e 49,04%, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente. Sendo assim, é possível observar uma provável maior adsorção de Zn MOAM em A2, na comparação com A1 (Figura 27).

Figura 27 – Teores de Zn na fração MOAM nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

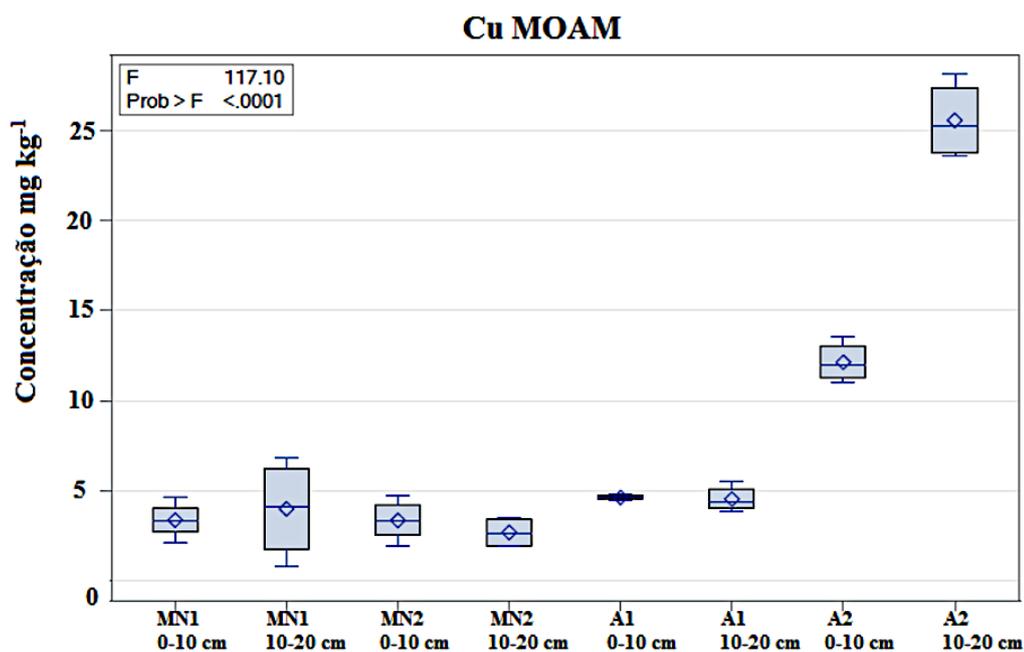
4.7.2.3 Cobre

Em A1, os teores de Cu MOAM, não apresentam diferença estatística em relação a MN1, tanto na camada de 0-10 (4,64 e 3,39 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (4,64 mg kg⁻¹ e 3,39 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 9).

Para A2, os teores de Cu MOAM foram maiores quando comparados com MN2, tanto na camada de 0-10 (12,13 e 3,36 mg kg⁻¹), quanto em 10-20 cm (25,55 e 2,70 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 9). O aumento, nos teores de Cu MOAM em A2, na comparação com MN2 foram de 261%, 846%, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, respectivamente. Além disso, em A2, os teores de Cu MOAM na camada de 10-20 cm foram cerca de 2 vezes maiores aos teores de Cu MOAM na camada de 0-10 cm (25,55 e 12,13 mg kg⁻¹), respectivamente (Tabela 7). Dessa forma, pode-se inferir que há uma provável maior presença dos complexos organominerais que atuam na imobilização do Cu, nas camadas mais subsuperficiais do solo.

Os teores de Cu na fração MOAM, foram maiores em A2, na comparação com A1, tanto na camada de 0-10 cm (12,13 e 4,64 mg kg⁻¹), quanto na camada de 10-20 cm (25,55 e 4,55 mg kg⁻¹) (Figura 28). Esse mesmo comportamento foi reportado para Fe e Zn, o que indica que a textura influencia na adsorção desses metais. Isso devido, o solo argiloso apresentar maiores teores de MOS bem como de argilominerais, o que resulta em um maior número de complexos organominerais que atuam na imobilização dos íons metálicos presentes no solo oriundos da adição de agrotóxicos.

Figura 28 – Teores de Cu na fração MOAM nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, em solos da região de Ibiapaba-CE.



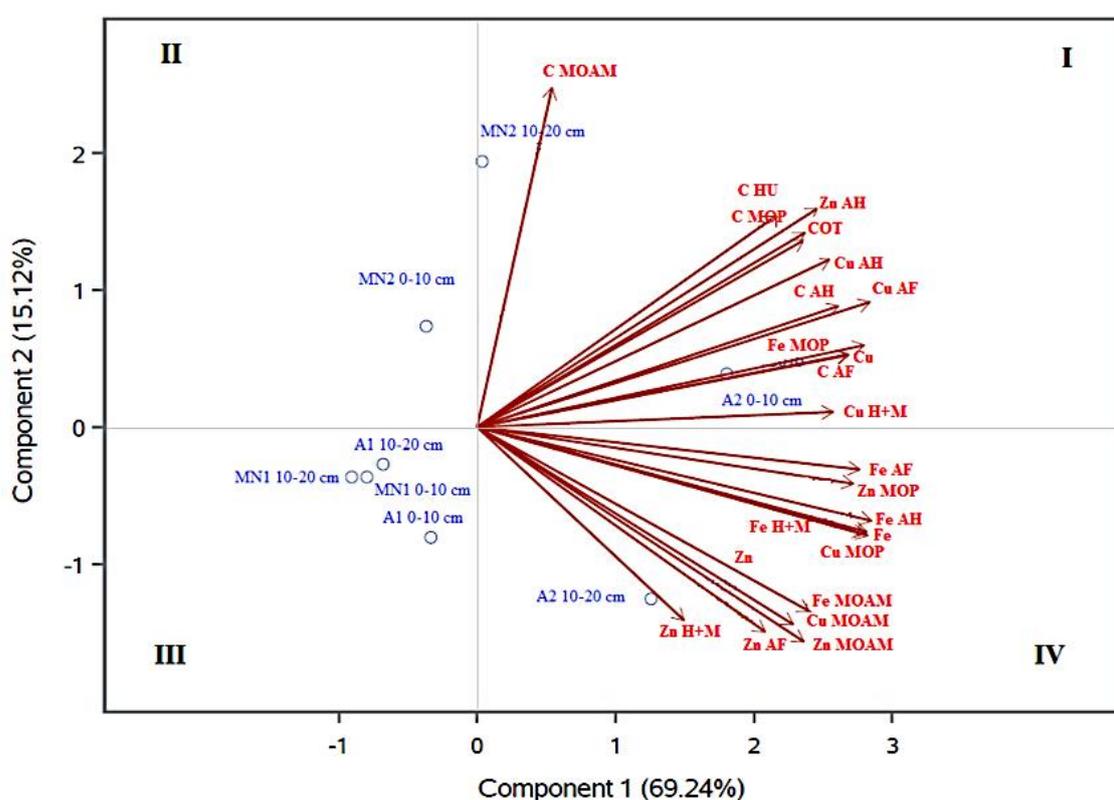
Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

4.8 Técnicas de Análise Multivariada

4.8.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

Os dois primeiros componentes principais explicaram 84,36% da variação total dos dados, sendo que o primeiro CP explicou 69,24% e o segundo 15,12% (Figura 29). Os dois primeiros CP que expliquem no mínimo de 60% da variação dos dados, podem ser utilizados, não sendo necessária a análise dos demais componentes (JOLIFFE, 1986).

Figura 29 – Gráfico Biplot mostrando a projeção das variáveis nos dois primeiros componentes principais, em solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Para uma melhor visualização dos dados, o gráfico Biplot, foi dividido em quatro quadrantes I, II, III e IV (Figura 29). No quadrante I, foi observado que A2, na camada de 0-10 cm, apresentou valores das seguintes variáveis acima da média: C-MOAM, C-HU, C-MOP, Zn AH, COT, Cu AH, C-AH, Cu AF, Fe MOP, Cu, C-AF, Cu H+M, em comparação com A1 e MN1, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm, localizados no quadrante III (Figura 29). Além disso, todas as variáveis supracitadas no quadrante I, como estão próximas entre si, indicam forte correlação. Nota-se que os teores de C no solo bem como nas frações químicas e físicas da

MOS, se concentraram em A2, camada 0-10 cm (Figura 29). Isso ocorre, devido ao maior aporte de MOS que é realizado na camada de 0-10 cm. Os teores semitotais de Cobre no solo, bem como nas substâncias húmicas, tiveram uma maior propensão de acúmulo na camada mais superficial do solo (Figura 29). Esse comportamento pode ser justificado devido ao Cu apresentar uma mobilidade bem limitada no perfil do solo (KOMAREK *et al.*, 2008). Deve-se ressaltar que A2, camada 0-10 cm, também apresenta maiores valores das variáveis supracitadas, na comparação com MN2, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm.

No quadrante IV, A2, camada 10-20 cm, apresentou valores das seguintes variáveis acima da média: Fe AF, Zn MOP, Fe AH, Fe, Fe H+M, Cu MOP, Zn, Fe MOAM, Cu MOAM, Zn MOAM, Zn AF, Zn H+M, em comparação com MN2, A1, MN1, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm. Além disso, foi observado que as variáveis estão bem próximas, indicando que são intimamente correlacionadas entre si.

Com relação aos teores semitotais de Fe no solo bem como nas frações químicas e físicas da MOS, com exceção do Fe MOP, apresentou uma maior tendência em se acumular, em A2, camada 10-20 cm (Figura 30). Esse comportamento pode ser explicado, devido, a presença de oxi-hidróxidos de Fe presentes no perfil do solo. A prática de fertilização na camada mais superficial do solo, também é mais um fator importante no que se refere à presença do Fe nas camadas mais subsuperficiais do solo, devido ao revolvimento do solo (FILHO, 2013).

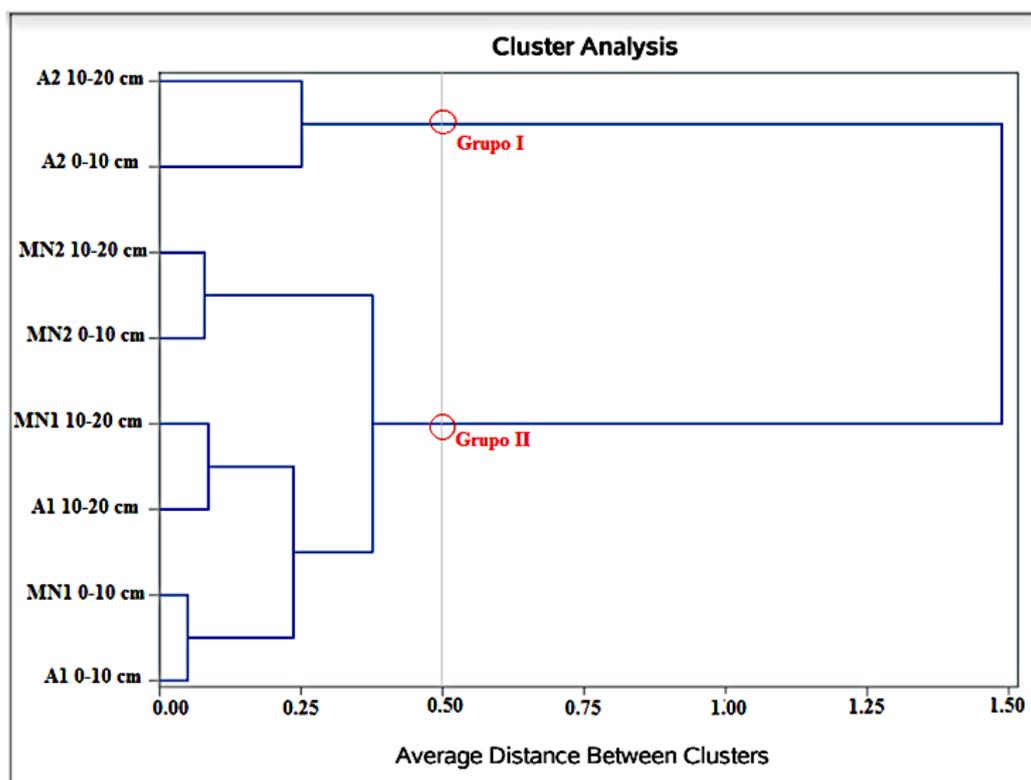
O Zn apresentou comportamento semelhante ao Fe. Foi observado maiores valores de Zn no solo bem como nas frações químicas e físicas da MOS, em A2, camada de 10-20 cm, devido à alta mobilidade do Zn nos solos (ABREU *et al.*, 2007). Destaca-se que os metais ligados a fração física da MOS que são o Fe MOAM, Zn MOP, Zn MOAM, Cu MOP, Cu MOAM, com exceção do Fe MOP tem uma maior tendência em apresentar maiores valores em A2, camada de 10-20 cm. Isso pode ser justificado, devido ao maior teor da fração argila em A2, camada 10-20 cm, na comparação com a camada 0-10 cm (213,85 e 183,95 g kg⁻¹) (Tabela 3).

Na análise da ACP com o uso do gráfico Biplot, nota-se que a A2, apresentou maiores valores de C, e metais tanto no solo como nas frações químicas e físicas da MOS, em comparação com MN2, A1 e MN1. Isso pode ser explicado, devido ao manejo cultural do solo onde são empregados resíduos orgânicos, bem como produtos químicos como fertilizantes, agrotóxicos. A textura foi fator predominante, pois, devido, aos maiores teores de argila e MOS, em A2, por meio da formação de quelatos, houve a imobilização dos íons metálicos presentes neste ambiente.

4.8.2 Análise de Agrupamentos (AA)

Na análise de agrupamentos, atribuindo-se o valor 0,50 para a distância de ligação no dendrograma, este indicou a formação de dois grupos (Figura 30).

Figura 30 – Dendrograma da análise de agrupamentos em função dos solos da região de Ibiapaba-CE.



Fonte: Autor. A1: Área cultivada de textura arenosa; MN1: Mata Nativa da área cultivada de textura arenosa; A2: Área cultivada de textura argilosa; MN2: Mata Nativa da área cultivada de textura argilosa.

Grupo I é formado por A2, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm. O Grupo I, é caracterizado por apresentar os maiores valores dos teores de C e metais no solo bem como nas frações químicas e físicas da MOS. Grupo II é formado por MN2, A1 e MN1, nas camadas de 0-10 e 10-20 cm. Este grupo pode ser caracterizado, como um agrupamento onde não houve interação estatística entre as variáveis avaliadas neste trabalho. Dessa forma, de acordo com as análises AA e ACP, pode-se concluir que a área A2, apresentou os maiores teores de C e metais no solo bem como nas frações químicas e físicas da MOS, na comparação com MN2, A1 e MN1.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

1) A área cultivada de textura argilosa, apresentou os maiores teores de C e metais no solo e nas frações químicas e físicas da MOS em comparação com a sua respectiva área de mata nativa bem como em relação a área de textura arenosa.

2) A fração matéria orgânica associada aos minerais, nas áreas avaliadas proporciona maiores sítios de adsorção comparada com a matéria orgânica particulada, tendo influenciado para os elevados teores de metais nessa fração.

3) Cobre e zinco apresentaram concentrações significativas nas frações ácido húmico e ácido fúlvico indicando uma maior afinidade de adsorção desses elementos na MOS.

4) Os teores de Cu, nas áreas cultivadas, embora estejam abaixo dos valores de prevenção do CONAMA, mostram certa tendencia de incremento em comparação com a mata nativa, sugerindo que é necessária a suspensão ou substituição de agrotóxicos a base cúprica por produtos naturais que exercem o mesmo efeito a fim de evitar problemas de toxidez.

5) É necessário o acompanhamento dos teores semiotais dos metais nas áreas agrícolas avaliadas para evitar sua acumulação no solo por conta da constante aplicação de agrotóxicos, pois embora os teores não sejam considerados elevados, foi observado incrementos comparados com as áreas de mata nativa, principalmente na área de textura argilosa.

6) As frações que mais contribuíram para a adsorção de metais no solo foram às frações humina+minerais (H+M) e matéria orgânica associada aos minerais (MOAM).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; LOPES, A.S.; SANTOS, G.C.G. Micronutrientes. In: **Fertilidade do Solo**. NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.C.L.; (Eds), p.645-737, 2007.

AGROLINK. Disponível em: <<https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto>>. Acesso em 15 jan.2020.

AKPOMIE K.G.; DAWODU F.A. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. **Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.**; v. 5 (1), pp. 1-12, 2016.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability**. Springer Science & Business Media, ISBN 9400744706, 2012.

ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Cu (II) retention on a humic substance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.270, p.47-55, 2004.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **R.Bras.Ci.Solo**, v.16, p.271-276, 1992.

BAYER C.; MIELNICZUK J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS GA, SILVA LS, CANELLAS L.P.; CAMARGO F.A.O. (Eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo em ecossistemas tropicais e subtropicais**. 2ª.ed. Porto Alegre: Metrópole; 2008. p.7-18.

BEKETOV, M.A; KEFFORD, B.J; SCHAFER, R.B; LIESS, M. Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.110, p.11039-11043, 2013.

BENITES, V. de M.; MACHADO, P.L.O. de A.; MADARI, B.M.; FONTANA, A. Fracionamento Químico da Matéria Orgânica. In: TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G.; (Eds.) **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 3ª. ed. Distrito Federal: **Embrapa**, 2017, cap.6, p. 402-414.

BENITES, V. de M.; MADARI, B. M; MACHADO, P.L.O. de A. Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: **Embrapa**, 7p, 2003.

BOGUTA, P.; D'ORAZIO, V.; SOKOLOWSKA, Z.; SENESI, N. Effects of selected chemical and physicochemical properties of humic acids from peat soils on their interaction mechanisms with copper ions at various pHs. **Journal of Geochemical Exploration**, v.168, p.119-126, 2016.

BOX GEP; COX DR. An analysis of transformations. **Journal of the Royal Society**, v.26, p. 211-252, 1964.

BRANDANI, C. B., ABBRUZZINI, T. F., CONANT, R. T., CERRI, C. E. P. (2016). Soil organic and organomineral fractions as indicators of the effects of land management in

conventional and organic sugar cane systems. **Soil Research**, 55(2), p.145-161, 2016. doi:10.1071/sr15322

BRASIL, 2002. Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 08 jan.2002^a.

BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção, e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília 11 jul. 1989.

CAMARGO, O.A. Reações e interações de micronutrientes no solo. Infobibos, 2006. Disponível em: < <http://www.infobibos.com/Artigos/20063/micronutrientes/Index.htm>>. Acesso em: 12/11/2020.

CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, G.A.; GUERRA, J.G.M. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: CAMARGO, F.A.O.; SANTOS, F.A., (Eds). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre, Genesis, p. 29-37, 1999.

CAMBARDELLA, C. A.; ELLIOT, E. T. Particulate soil organic-matter changes across a grassland cultivation sequence. **Soil Science Society of American Journal**, Netherlands, v. 56, n. 3, p. 777-783, 1992.

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

CARAVACA, F.; LAX, A.; ALBALADEJO, J. Aggregate stability and carbon characteristics of particle-size fractions in cultivated and forested soils of semiarid Spain. **Soil Till Res.**, 78, p.83-90, 2004.

CARDOSO, J.A.F.; LIMA, A.M.N.; CUNHA, T.J.F.; RODRIGUES, M.S.; HERNANI, L.C.; AMARAL, A.J.; NETO, M.B.O. Organic matter fractions in a quartzipsamment under cultivation of irrigated mango in the lower são francisco valley region, Brazil. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v.39, n.4, pp.1068-1078, 2015.

CARNEIRO, F.F.; AUGUSTO, L.G.S.; RIGOTTO, R.M.; FRIEDRICH. K.; BÚRIGO, A.C; (eds..). **Dossiê ABRASCO: um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde** EPSJV/ Expresso Popular, 2015.

CARVALHO, V.G.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M. Potencial de Fertilizantes e corretivos no aporte de micronutrientes ao solo. **R. Bras. Ci. Solo**, 36:931-938, 2012.

CASAGRANDE, J. C.; SOARES, M. R.; MOUTA, E. R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v. 43, n. 01, p. 131-139, 2008.

CENTENO, L.N.; GUEVARA, M.D.F.; CECCONELLO, S.T.; SOUSA, R.O.D.; TIMM, L.C. Textura do solo: conceitos e aplicações em solos arenosos. **RBES**, v.4, no.1, p.31-37, jul. UFPel, Pelotas-RG, 2017.

CHANDRASEKARAN, A.; RAVISANKAR, R.; HARIKRISHNAN, N.; SATAPATHY, K. K.; PRASAD, M. V. R.; KANAGASABAPATHY, K. V. Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India –Spectroscopical approach. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.137, p. 589–600, 2015.

CHEAH, U.; KIRKWOOD R.C; LUM K. Degradation of commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.46, n.3, p.1217 - 1223, 1998.

CHEN Y.G., YE W.M., YANG X.M., DENG F.Y., HE Y. Effect of contact time, pH, and ionic strength on Cd (II) adsorption from aqueous solution onto bentonite from Gaomiaozi, China. **Environ. Earth Sci.**, v.64 (2), pp. 329-336, 2011.

COLLINS, H. P.; PAUL, E. A.; PAUSTIAN, K.; ELLIOTT, E. T. Characterization of soil organic carbon relative to its stability and turnover. In: PAUL, E. A.; PAUSTIAN, K.; ELLIOTT, E. T.; COLE, C. V. (Ed.). **Soil organic matter in temperate agroecosystems: long-term experiments in North America**. Boca Raton: CRC Press, 1997. p. 51-72.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução No 420, de 28 de dezembro de 2009. “Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.”, **Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]**, Brasília, DF, nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84. Acesso em: Novembro de 2020.

CORINGA, E.A.O.; MENDES, C.R.J.; OLIVEIRA, T.S.; FELFILI, D.M.C. Determinação do carbono orgânico total e das frações húmicas de um neossolo sob diferentes coberturas vegetais. **Associação Brasileira de Química**, 2010, Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2010/trabalhos/5/5-468-8191.htm>>. Acessado em 26 de Outubro, 2020.

COSTA, N.C; MEURER, E.J; LIMA, C.V.S; DOS SANTOS, R.C.; Contaminantes e Poluentes do Solo. In: MEURER, E.J., (Ed.) **Fundamentos de Química do solo**, 6 ed., UFRGS, 2015.

COSTA, W.P.; SILVA, Y.J.A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; CUNHA, K.P.V.; SILVA, D.J.; FERREIRA, H.A. Soil contamination by heavy metals in vineyard of a semiarid region: An approach using multivariate analysis. **Geoderma regional**, v.7, p.357-365, 2016.

COTRUFO, M.F.; WALLENSTEIN, M.D.; BOOT, C.M.; DENEFF, K.; & PAUL, E. The Microbial Efficiency-Matrix Stabilization (MEMS) framework integrates plant litter decomposition with soil organic matter stabilization: do labile plant inputs form stable soil organic matter? **Glob Change Biol.**; v.19, p.988–995, 2013.

COUTO, R. R.; LAZARRI, C. J. R.; TRAPP, T.; DE CONTI, L.; COMIM, J. J.; MARTINS, S. R.; BRUNETTO, G. Accumulation and distribution of copper and zinc in soils following the application of pig slurry for three to thirty years in a microwatershed of southern Brazil. **Archives of Agronomy and Soil Science**, Berlim, v. 62, n. 5, p. 593-616, 2016.

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

DOU, F.; SORIANO, J.; TABIEN, R.; CHEN, K. Soil Texture and Cultivar Effects on Rice (*Oryza sativa*, L.) Grain Yield, Yield Components and Water Productivity in Three Water Regimes. **PLOS ONE**, v. 11, p. 1-12, 2016.

DUCHAUFOR, P. **Pedologie**: pédogenése et classification. Paris: Orstom, 1977. 478p.

EMBRAPA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – **Embrapa**. Manual de métodos de análises de solo. 2ed. Rio de Janeiro, 1997.212p.

FAN, W.; LIANG, P.; XIHONG, Z.; QINGRU, Z.; SI, L. Typical sources of Cd to paddy fields in different contaminated areas and their impacts on Cd accumulation in topsoil and rice in Changzhutan, China. **Environmental Research**, v.193, n.110523, 2021.

FELLER, C.; BEARE, M.H. Physical control of soil organic matter dynamics in the tropics, **Geoderma**, v.79, p.69 – 116, 1997.

FERNANDEZ, C.; LABANOWSKI, J.; JONGMANS, T.; BERMOND, A.; CAMBIER, P.; LAMY, I.; VAN OORT, F. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management: 2. Assessing the role of biological activity in microscale Zn and Pb distributions in A, B and C horizons. **European Journal of Soil Science**, v. 61, Issue 4, p. 514 – 524. Exeter City, England, 2010.

FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B.; CURI, N. Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. **R. Bras. Ci. Solo**, 23:507-514, 1999.

FILHO, F.F.C. Metais pesados em solo, água, e hortaliças em áreas produtoras de olerícolas na zona da mata de Pernambuco. Dissertação de mestrado, 78p., Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2013.

FILHO, J.S.O.; PEREIRA, M.G.; AQUINO, B.F. Organic matter labile fractions and carbon stocks in a typic quartzipsamment cultivated with sugarcane harvested without burning. **Rev. Caatinga**, v.30, n. 1, p. 24 – 31, Jan. – Mar., 2017.

FONTANA, A.; SILVA, C.F.S.; PEREIRA, M.G.; LOSS, A.; BRITO, J.R.; BENITES, V.M. Avaliação dos compartimentos da matéria orgânica em área da mata atlântica. **Acta Scintiarum**. Agronomy, v.33, pp.545-550, 2011.

GAMA, A.F.; OLIVEIRA, A.H.B.; CAVALCANTE, R.M.; Inventário de agrotóxicos e risco de contaminação química dos recursos hídricos no semiárido cearense. **Química Nova**, v.36, n.3, p. 462 - 467, São Paulo, SP, 2013.

GARETH J. et al., An **Introduction to Statistical Learning**: with Applications in R. New York: Springer, 2013.

GAZOLLA, P. R.; GUARESCHI, R.F.; PERIN, A.; PEREIRA, M.G.; ROSSI, C.Q. Fractions of soil organic matter under pasture, tillage system and crop-livestock integration. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.36, n.2, p.693-704, 2015.

GEE, G.W., BAUDER, J.W. Particle-size analysis. In: KLUTE, A., (Ed.) Methods of soil analysis. Part 1: Physical and mineralogical methods. Madison, **Soil Science Society of America**, p. 383–412, 1986.

GREGORICH, E.G., BEARE, M.H.; McKIM, U.F.; SKJEMSTAD, J.O.; Chemical and biological characteristics of physically uncomplexed organic matter. **Soil Science Society of America Journal**, v.70, p. 975 -985, 2006.

GUARESCHI, R. F.; PEREIRA, M. G.; PERIN, A. Frações da matéria orgânica em áreas de Latossolo sob diferentes sistemas de manejo no Cerrado do estado de Goiás. **Semina: Ciências Agrárias**, v.34, n.6, pp.2615-2623, nov/dez/2013.

GUO, X.Y.; ZHANG, S.Z.; SHAN X-Q.; LUO, L.; PEI, Z.; ZHU, Y-G.; LIU, T.; XIE, Y.N.; GAULT, A. Characterization of Pb, Cu, and Cd adsorption on particulate organic matter in soil. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v.25, p.2366-2373, 2006.

HAGEDORN, F. et al., Tracking litter - derived dissolved organic matter along a soil chrono sequence using. sup. 14C imaging: Biodegradation, physics - chemical retention or preferential flow? **Soil Biology and Biochemistry**, v.88, p.333 - 343, 2015.

HAGHVERDI, K.; KOOCH, Y. Soil carbon and nitrogen fractions in response to land use/cover changes. **Acta Oecologica**. v.20, 103659, 2020.

HEAP, I. “The International Survey of Herbicide Resistant Weeds” Weed Science, 2017; Disponível em: < www.weedscience.org>; Acesso em: 15 de Junho de 2019.

HOODA, P.S. **Trace elements in soils**. John Wiley and Sons: London, 2010, 618p.

INSTITUTO DE PESQUISA E ESTRATEGIA ECONÔMICA DO ESTADO DO CEARÁ (IPECE). Perfil das regiões de planejamento Serra da Ibiapaba. p.19, 2017. Disponível em: <http://www2.ipece.ce.gov.br/estatistica/perfil_regional/2017/PR_Serra_da_Ibiapaba_2017.pdf>. Acesso em 12 de julho de 2019.

JOHNSON, D.W.; CURTIS, P.S. Effects of forest management on soil C and N storage: meta-analysis. **For. Ecol. Manag.**, 140, p.227-238, 2001.

JOLLIFFE, I.T. **Principal Component Analysis**. New York: Springer-Verlag, 1986. 271p.

KELEPERTZIS, E. Accumulation of metals in agricultural soils of Mediterranean: insights from Argolida basin, Peloponnese, Greece. **Geoderma**, v. 221-222, n. 1, p. 82-90, 2014.

KOMAREK, M.; SZÁKOVÁ, J.; ROHOSKOVÁ, M.; JAVORSKÁ, H.; CHRASTNY, V.; BALÍK, J. Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: a case study from the Czech Republic. **Geoderma**, v.147, p. 16-22, 2008.

LAMY, I.; DUCAROIR, J.; STERCKEMAN, T.; DOUAY, F. Réactive des matières organiques. In **Un point sur... Les Eléments métalliques dans les soils** – Approches fonctionnelles et spatiales (eds D. Baize & M. Tercé). p.269-282, INRA-Editions, Versailles, France, 2002

LAVALEE, J.M.; SOONG, J.L.; COTRUFO, M.F. Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral associated forms to address global change in the 21st century. **Glob Change Biol.**; v.26, p.261–273, 2020.

LAVORENTI, A.; PRATA, F; REGITANO, J.B.; Comportamento de pesticidas em solos – Fundamentos. In: CURI, N. *et al.*, (Eds.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.3, p.335-400, 2003.

LEITE, L.F.C.; FERREIRA, J.S.; VELOSO, M.E.C.; MOUSINHO, F.E.P.; JUNIOR, A.G.F. Spatial variability of the soil organic matter fractions in degraded area under recovery. **Rev. bras.eng.agric.ambient.** vol.19 no.4; Campina Grande, 2015.

LEWIS, K.A.; NEWBOLD, M.J.; TZILIVAKIS, J.; Developing an emissions inventory from data. **Journal of Environmental**, v.55, pp. 183 – 197,1999.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; BRITO, R. J. de. Distribuição das substâncias húmicas em solos de tabuleiros sob diferentes coberturas vegetais. **Revista Universidade Rural: Série Ciências da Vida, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 26, n. 2, p. 68-77, jul/dez, 2006.

MANLY, B.F.J.; ALBERTO, J.A.N. **Multivariate Statical Methods** - “A primer, Fourth Edition”. CRC Press, 2017, 253 p.

MAPA, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. AGROFIT. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em 30 de junho de 2019.

MARTINS, C. M.; COSTA, L.V.; SCHAEFER, C.E.R.G.; SOARES, E.M.B.; SANTOS, S.R. Fraction of organic matter in soil under deciduous formations in the north of minas. **Revista Caatinga**, v.28, n.4, p.10-20, 2015.

MARTINS, C.A.S.; NOGUEIRA, N.O.; RIBEIRO, P.H.; RIGO, M.M.; CANDIDO, A.O. A dinâmica de metais-traço nos solos. **Rev. Bras. Agric.** Pelotas, v.17, n.3-4, p.383-391, 2011.

MAZOYER, M.; ROUDART, L. **A History of World Agriculture from the Neolithic Age in the Current Crisis**, London, England, 2006.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York: **Oxford University**, 1994. 406p.

MENDONÇA, E.; MATOS, E. **Matéria Orgânica do solo: Métodos de Análises**. Viçosa- MG; p. 77. 2005.

MOHAMED, I.; AHAMADOU, B.; LI, M.; GONG, C.; CAI, P.; LIANG, W.; HUANG, Q.; Fractionation of copper and cadmium and their binding with soil organic matter in a contaminated soil amended with organic materials. **Journal Soils Sediments**, v.10, p.973-982, 2010.

MÓZNER, Z.; TABI, A.; CSUTORA M. Modifying the yield factor based on more efficient use of fertilizer—the environmental impacts of intensive and extensive agricultural practices. **Ecological Indicators**, v.16, p. 58-66, 2012.

MUSCALU, I.M.; Forms and processes of soil degradation and impacts on agriculture in Lake Basin Izvorul Munteli. **Analele Universității din Oradea: Seria Geografie**. v.28, p.72 -81, 2018.

NASCIMENTO C.W.A.; FONTES R.L.F. Correlação entre características de Latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **R. Bras. Ci. Solo**. v.28, p.965-967, 2004.

NOGUEIRA, A.R.A. Distribuição de Cu e Zn nas frações húmicas de dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. In: **VIII Encontro Brasileiro de Substâncias húmicas, 2009**, Pelotas. VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas – Matéria Orgânica Ambiental e Sustentabilidade, 2009.

NYSTRAND, M. I.; OSTERHOLM, P.; Yu C.; ASTROM M. Distribution and speciation of metals, phosphorus, sulfate and organic material in brackish estuary water affected by acid sulfate soils. **Applied Geochemistry**, v.66, p. 264, 2016.

OLIVEIRA JR., R.S; REGITANO, J.B.; Dinâmica de Pesticidas no Solo, SBCS, Viçosa 2009. In: **Química e Mineralogia do Solo, Parte II**. MELO V. de F. e ALLEONI, L.R. F.; (Eds.), 2009, p. 188- 248.

OLIVEIRA, L.C.; CASTRO, M.LL.; RODRIGUES, C.; BORGES, J.D. Sorption isotherm of heavy metals in soils of 'Cerrado' of Goiás. *Rev. bras. eng. agríc. ambient.* vol.14 no.7, Campina Grande, jul. 2010.

ORLOV, D.S. Organic substances of Russian soils. **Eurasian Soil Science**, v.31, p.946-953, 1998.

ORTEGA, F.S. El humus de los suelos de Cuba: I. Suelos derivados de esquistos ácidos. **Ci. de la Agric.**, p.63-89, 1983.

OTUNOLA, B.O.; OLOLADE, O,O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. **Environmental Technology**, v.18, 100692, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.100692>, 2020.

PELAEZ, V.; TERRA, F.H.B; SILVA, L.R. A regulamentação dos agrotóxicos no Brasil: entre o poder de mercado e a defesa da saúde e do meio ambiente. **Revista de Economia**, v.36, n.1 (ano 34), UFPR, p. 27 - 48, 2010.

PICCOLO, A.; SPACCINI, R.; De MARTINO, A.; SCOGNAMIGLIO, F.; Di MEO, V.; Soil washing with solutions of humic substances from manure compost removes heavy metal

contaminants as a function of humic molecular composition. **Chemosphere**, v.225, pp.150-156, 2019.

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

RANGEL, O.J.P.; SILVA, C.A.; GUIMARÃES, P.T.C. Estoque e frações da matéria orgânica de Latossolo cultivado com cafeeiro em diferentes espaçamentos de plantio. **R.Bras.Ci. Solo**, v.31, p.1341-1353, Viçosa, MG, 2007.

RÊBELO, A.G.M.; MONTEIRO, M.T.F.; FERREIRA, S.J.F.; RÍOS-VILLAMIZAR, E.A.; QUESADA, C.A.N.; JUNIOR, S.D. Reference values of the heavy metals natural concentrations in soils of the central amazon. **Química Nova**, v.43, n.5, p.534-539, 2020.

RIBEIRINHO, V.S. **Metais pesados em matéria orgânica do solo oito anos após a última aplicação de lodo de esgoto**, 2015. Tese (Doutorado em Agricultura Tropical e subtropical). Instituto Agrônomo de Campinas (IAC), Campinas-SP, 2015.

ROSCOE, R.; MACHADO, P.L.O. A; Fracionamento Físico do solo em estudos da matéria orgânica. Rio de Janeiro: **Embrapa Solos**, 86p, 2002.

ROSSI, C.Q.; PEREIRA, M.G.; GIÁCOMO, S.G.; BETTA, M.; POLIDORO, J.C.; Labile fractions of organic matter in cropping system with straw of brachiaria and sorghum. **Rev. Ciênc. Agron.** vol.43 no.1 Fortaleza Jan./Mar. 2012.

SANGIL, L.L.; ROVIRA, P.; Sequential chemical extractions of the mineral- associated soil organic matter: An integrated approach for the fractionation of organo- mineral complexes. **Soil Biology and Biochemistry**, v.62, pp. 57-67, 2013.

SANTANA, G.S.; DICK, D.P.; JACQUES, A.V.A.; CHITARRA, G.S. Humic substances and their interactions with Fe and Al in a subtropical Oxisol under different pasture management systems. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, v.35, n.2, 2011.

SANTOS, D. C.; FARIAS, M. O.; LIMA, C. L. R.; KUNDE, R. J.; PILLON, C. N.; FLORES, C. A. Fracionamento químico e físico da matéria orgânica de um Argissolo Vermelho sob diferentes sistemas de uso. **Ciência Rural**, v.43, p.838-844, 2013.

SANTOS, L.M.S; GALINDO, N.; SILVA, W.T.L.; MELO, W.J.; MARTIN-NETO, L.; NOGUEIRA, A.R.A. Distribuição de Cu e Zn nas frações húmicas de dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. In: **VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2009**, Pelotas. VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas – Matéria Orgânica Ambiental e Sustentabilidade, 2009.

SAZAWA, K.; YOSHIDA, H.; OKUSU, K.; HATA, N.; KURAMITZ, H.; Effects of Forest fire on the properties of soil and humic substances extracted from Forest soil in Gunma, Japan. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25 p.30325 - 30338, 2018.

SCHMIDT, M.W.I.; MARGARET, S.T.; ABIVEN,S.; DITTMAR,T.; GUGGENBERGER, G.; JANSSENS, J.; KLEBER, M.; KNABNER, I.K.; LEHMANN, J.; MANNING, D.A.C .;

NANNIPIERI, P.; RASSE, D.P.; WEINER, S.; TRUMBORE, S.E.; Persistence of soil organic matter as an ecosystem property. **Nature**, v. 478, p. 49-56, 2011.

SEMACE. **Superintendência Estadual do Meio Ambiente**. Controle de agrotóxicos. Disponível em: <https://www.semace.ce.gov.br/florestal/controle-de-agrotoxicos/consulta-de-agrotoxicos/>. Acesso: 03 de julho de 2019.

SHI, J., Wu, Q.; ZHENG, C.; YANG, J. The interaction between particulate organic matter and copper, zinc, in paddy soil. **Environmental Pollution**, v.243, p.1394-1402, 2018.

SIGNOR, D.; DEON, M.D.; CAMARGO, P, B de.; CERRI, C.E.P. Quantity and quality of soil organic matter as a sustainability index under different land uses in Eastern Amazon. **Sci.Agric.**, v.75, n.3, p.225-232, May/June 2018.

SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. Agrotóxicos: Aspectos gerais. In: SILVA, C. M. M. de S.; FAY, E. F. (Eds.) Agrotóxico e Ambiente. Brasília, DF: **Embrapa Informação Tecnológica**, p.17-28, 2004. 400 p.

SILVA, E.R. METAIS pesados em águas e em solos cultivados com coqueiro no Perímetro Irrigado Curu-Pentecoste, Ceará. Dissertação de mestrado. 74p.; Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE, 2015.

SILVA, I.R; MENDONÇA, E.S. Matéria Orgânica do solo. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ, V., V.H.A; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B.; NEVES, J.CL. (Eds.) **Fertilidade do Solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, MG, p.275-374, 2007.

SILVA, J. P. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; CUNHA, K. P.V. Heavy metals in soils and plants in mango orchards in Petrolina, Pernambuco, Brazil. **R. Bras. Ci. Solo**. Viçosa, v. 36, p. 1343-1353, 2012.

SILVA, R.R.; BENIN, G. Biplot analysis: concepts, interpretations and uses. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n.8, p. 1404-1412, 2012.

SILVA, S.C da; SBRISIA, A.F. Análise de componentes principais entre características morfogênicas e estruturais em capim-marandu sob lotação contínua. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 40, n.3, p. 690-693, 2010.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F. Impactos ambientais de agrotóxicos: monitoramento e avaliação. In: ROMEIRO, A. R. (Org.) **Avaliação e contabilização de impactos ambientais**. Campinas: Editora da Unicamp; São Paulo: Imprensa Oficial, p. 112-122, 2004.

SPARKS, T.C. Insecticide discovery: An evaluation and analysis. Pesticides. **Biochemistry Physiology**. v.07, p. 8–17, 2013.

SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University, 2008.

STEFFEN, G.P.K.; STEFFEN, R.B.; ANTONIOLLI, Z.I.; Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Revista Tecnológica**, v.15, n.1, p. 15 – 21, Santa Cruz do Sul, RS, 2011.

STEVENSON, F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. 2. ed. **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, NY 1994.

SUDENE – Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste. **Mapa Exploratório-Reconhecimento de Solos do Estado do Ceará**. Recife, 1973. Escala 1:600.000.

SWIFT, R. Organic matter characterization. In: BIGHAM, J.M., (Ed.) Methods of soil analysis. Part three Chemical methods. Wisconsin, **Soil Science Society of America**, p.1011 – 1089, 1996.

TAN, Z.X.; LAL, R.; SMECK, N.E.; CALHOUN, F.G. Relationships between surface soil organic carbon pool and site variables. **Geoderma**, 121, p.187-195, 2004.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G.; (Eds.) Manual de Métodos de Análise de Solo. 3ª. ed. Distrito Federal: **Embrapa**, 573 p. 2017.

UDDIN, M.K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**.; v.308, p.438-462, 2017.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050b** –Acid digestion of sediments, sludges, and soils. 1996. Disponível em:< <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>>. Acesso em: 15 de Dezembro de 2019.

WACHOWICZ, C.M.; SERRAT, B.M. Parâmetros morfológicos de *Gypsofila paniculata* L. cultivada com lodo de esgoto alcalinizado e adubação fosfatada. **Estud.Biol.** (UCP Impresso), v.28, p.51 – 58, 2006.

WHO - **WORLD HEALTH ORGANIZATION**. HEALTH TOPIC PESTICIDES 2015. Disponível em:< <https://www.who.int/topics/pesticides/en/>>. Acesso em: 12 de junho de 2019.

XIONG, J.; KOOPAL, L.K.; LUUK, K.; WENG, L.; WANG, M.; TAN, W. Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: Linear additivity and volume fractions of HS in the Stern layer. **Journal of colloid and interface science**. v.457, pp.121-130, 2015.

XU, Yi.; LIANG, X.; XU, Y.; QIN, Xu.; HUANG, Q.; WANG, L.; SUN, Y.; Remediation of Heavy Metal- Polluted Agricultural Soils Using Clay Minerals: A Review. **Pedosphere**, v.27, pp. 193-204, 2017.

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M.A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.19, p. 1467-1476, 1988.

YUSTIAWATI, Y.; KIHARA, K.; SAZAWA, H.; KURAMITZ, M.; KURASAKI, T.; SAITO, T.; HOSOKAWA, M.; SYAWAL, L.; WULANDARI, S.; HENDRI, I.S.; TANAKA, S.; Effects of peat fires on the characteristics of humic acid extracted from peat soil in Central Kalimantan, Indonesia. **Environmental Science and Pollution Research**, v.22, p.2384-2395, 2015.

ZHOU, T.; WU, L.H.; LUO, Y.M., CHRISTIE, P. Effects of organic matter fraction and compositional changes on distribution of cadmium and zinc in long-term polluted paddy soils. **Environ. Pollut.**; v.232, p.514-522, 2018.