

UFRRJ

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM

AGRONOMIA – CIÊNCIA DO SOLO

TESE

**Alterações no Solo Provocadas pela Produção
Intensiva de Hortaliças na Microrregião Hidrográfica
de Barracão dos Mendes – Nova Friburgo, RJ**

Daniele Rodrigues Barbosa

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE AGRONOMIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA –
CIÊNCIA DO SOLO**

**ALTERAÇÕES NO SOLO PROVOCADAS PELA PRODUÇÃO
INTENSIVA DE HORTALIÇAS NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DE
BARRACÃO DOS MENDES – NOVA FRIBURGO, RJ**

DANIELE RODRIGUES BARBOSA

*Sob a Orientação do Professor
Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho*

*e Co-orientação da Professora
Irene da Silva Coelho*

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutora**, no
Programa de Pós-Graduação em
Agronomia, Área de Concentração em
Ciência do Solo.

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2019

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico
Ficha catalográfica elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B586a	<p>Barbosa, Daniele Rodrigues, 1982-</p> <p>Alterações no solo provocadas pela produção intensiva de hortaliças na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes – Nova Friburgo, RJ / Daniele Rodrigues Barbosa. Seropédica, 2019.</p> <p>103 f.: il.</p> <p>Orientador: Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Coorientadora: Irene da Silva Coelho. Tese (Doutorado). -- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, 2019.</p> <p>1. Metais pesados. 2. Oxifluorfeno. 3. Riqueza bacteriana. 4. Substâncias húmicas. I. Amaral Sobrinho, Nelson Moura Brasil do, 1956, orient. II. Coelho, Irene da Silva, 1979-, coorient. III. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo. IV. Título.</p>
-------	---

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

É permitida a cópia parcial ou total desta Tese, desde que seja citada a fonte.



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA (CIÊNCIAS DO SOLO)**



HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO Nº 30 / 2024 - CPGACS (12.28.01.00.00.00.27)

Nº do Protocolo: 23083.052060/2024-16

Seropédica-RJ, 24 de setembro de 2024.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE AGRONOMIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA - CIÊNCIA DO SOLO

DANIELE RODRIGUES BARBOSA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora**, no Programa de Pós-Graduação em Agronomia - Ciência do Solo, Área de Concentração em Manejo do Solo e Qualidade Ambiental.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 28/02/2019.

Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho. Dr. UFRRJ

(Orientador)

Fabiana Soares dos Santos. Dra. UFF

Luiz Fernando Duarte de Moraes. Dr. Embrapa Agrobiologia

Andrés Calderín García. Dr. UFRRJ

Erica Souto Abreu Lima. Dra. UFRRJ

(Assinado digitalmente em 24/09/2024 09:05)

ANDRES CALDERIN GARCIA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1399485

(Assinado digitalmente em 24/09/2024 08:57)

ERICA SOUTO ABREU LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DeptS (12.28.01.00.00.00.33)
Matrícula: 1412091

(Assinado digitalmente em 24/09/2024 12:10)

NELSON MOURA BRASIL DO AMARAL SOBRINHO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DATS (11.39.00.35)
Matrícula: 387263

(Assinado digitalmente em 24/09/2024 09:03)

LUIZ FERNANDO DUARTE DE MORAES
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 068.427.058-78

(Assinado digitalmente em 24/09/2024 09:39)

FABIANA SOARES DOS SANTOS
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 052.334.817-74

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **30**, ano: **2024**, tipo: **HOMOLOGAÇÃO DE TESE DE DOUTORADO**, data de emissão: **24/09/2024** e o código de verificação: **d0359d9ccb**

“De uma coisa sabemos.

A terra não pertence ao homem:

é o homem que pertence à terra, disso temos certeza.

Todas as coisas estão interligadas, como o sangue que une uma família.

Tudo está relacionado entre si.

Tudo quanto agride a terra, agride os filhos da terra.

Não foi o homem quem teceu a trama da vida:

ele é meramente um fio da mesma.

Tudo o que ele fizer à trama, a si próprio fará.”

Cacique Seattle

À minha mãe,
Maria Aparecida Martins R. Barbosa (*in memorian*).

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Deus e a todos os amigos espirituais pelo auxílio e oportunidades dadas.

À família Tostes, ao Walter Gomes Barbosa (pai) e ao Walter Rodrigues Barbosa (irmão) pela compreensão nos momentos de ausência e auxílio nos momentos de dificuldade.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia – Ciência do Solo, pela oportunidade concedida para a realização do curso.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), pelo financiamento do curso (Código de Financiamento 001).

Ao CNPq pela bolsa concedida no período de licença sem vencimentos.

A FAPERJ pelo financiamento do projeto na Região Serrana do Rio de Janeiro.

Ao Professor Dr. Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho pelo aceite de orientação, compreensão nos momentos críticos e paciência para a realização e conclusão do trabalho.

À co-orientadora mais fofa da UFRRJ, Professora Dra. Irene da Silva Coelho pela amizade, muitos incentivos e confiança no trabalho.

A Professora Dra. Erica Souto Abreu Lima pelas palavras, auxílio, dedicação exemplar e principalmente pela prestatividade a todos, sendo um grande exemplo a ser seguido.

Aos produtores rurais de Nova Friburgo-RJ, seus familiares e funcionários, que cederam suas propriedades para a avaliação.

A Dra Lara Carolina de Almeida pela excelência profissional, amizade, auxílio, trilha, encaixes de horário e empenho nos incentivos às conquistas e à “orientação acadêmica”.

Ao Dr. Rubens pela compreensão e suporte profissional nas horas delicadas.

À agrônoma Dra. Adriana França, ao agrônomo Dr. Jair Guedes, ao Maurício (IQ) e ao Samuel (EMBRAPA Agrobiologia) pelo auxílio técnico na realização dos trabalhos.

Ao Departamento de Solos, pelo suporte laboratorial de extrema valia à execução da tese.

Ao Laboratório de Análise de Resíduos de Herbicidas da Universidade Federal de Santa Maria - LARP-UFSM pelas análises realizadas.

A todos os professores do curso de Pós-Graduação por compartilharem ensinamentos, em especial a Prof.^a Dra. Helena, a Prof.^a Ph.D. Lúcia Helena, ao Prof. Dr. Zonta, ao Prof. Dr. Andrés, a Prof.^a Dra. Camila, ao Prof. Dr. Luiz Fernando, a Prof.^a Dra. Beth e ao Prof. Dr. Nelson Mazur.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação de Agronomia - Ciência do Solos da UFRRJ, pela troca de conhecimentos e experiências.

Aos companheiros do Laboratório de Química e Poluição do Solo (LQPS): Fábio, João, Camila, Carlos, Tainara, Leonardo e Farley. Assim como os do Laboratório de Bacteriologia Veterinária (LaBacVet): Daiane, Cássia, Marissol, Greici, Agda, Bianca, Bruno, Patrícia, Paula (Arg), Cecília (Arg) e Sael pelo apoio, colaboração e convivência ímpares que contribuíram para a realização desse trabalho.

Aos bolsistas e estagiários pelo auxílio e amizade durante a execução deste trabalho, entre os quais: Larissa, Marcos Vinícius, Gabi, Diogo, Érick, Marcos Vinícius, Henrique e Cybele (IA-LQPS); e Ana Luísa, Káren, Priscila, Ísis, Jéssica, Bia e Danilo (IV-BioMol).

Aos funcionários da secretaria da Pós-graduação pelos serviços prestados, em especial a Michele e ao Marquinhos.

A todos os amigos da turma de 2015 da Pós da UFRRJ pela amizade e boa convivência: Júlio, Mayan, Áurea, Priscila, Daniele, Carlinha, Liliandra, Gustavo, Thiago, Fernando, Marcela e Danilo.

BIOGRAFIA

Daniele Rodrigues Barbosa, filha de Walter Gomes Barbosa e Maria Aparecida Martins Rodrigues Barbosa (*in memorian*), nasceu em 15 de junho de 1982, na cidade de Volta Redonda, Estado do Rio de Janeiro. Em 2004, graduou-se em Ciências Biológicas (licenciatura) pela Fundação Educacional Rosemar Pimentel (UGB/FERP). Durante sua graduação envolveu-se com estágios na área ambiental, sendo bolsista (2002) e voluntária (2001 e 2003) no Zoológico Municipal de Volta Redonda – RJ, voluntária no Parque Natural Municipal Fazenda Santa Cecília do Ingá e na Agenda 21 de Volta Redonda. Graduada, atuou como voluntária na Área de Relevante Interesse Ecológico Floresta da Cicuta e na Comissão Ambiental Sul Fluminense. Foi sócia do Rotaract Club Volta Redonda Capital Sul, distrito rotário 4600, no qual exerceu cargos como tesoureira, secretária e presidente, no período de 2000 a 2007. Especializou-se em Gestão Ambiental pela Universidade Gama Filho em 2008 e em Análise Ambiental e Gestão do Território na Escola Nacional de Ciências Estatísticas do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (ENCE/IBGE) em 2010. Atuou como Docente I em Ciências Naturais por contrato na Prefeitura Municipal de Volta Redonda (2004-2005). Ingressou no mesmo órgão por meio de concurso público em março de 2008 e, na mesma data, como estatutária, na Secretaria de Educação do Estado do Rio de Janeiro. Tornou-se Mestre em Tecnologia Ambiental no ano de 2015 pela Universidade Federal Fluminense (UFF). Ingressou no curso de Pós-Graduação em Agronomia – Ciência do Solo na UFRRJ em março de 2015, concluindo seu trabalho de tese de Doutorado na presente data.

RESUMO GERAL

BARBOSA, Daniele Rodrigues. Alterações no solo provocadas pela produção intensiva de hortaliças na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes – Nova Friburgo, RJ. 2019. 103f. Tese (Doutorado em Agronomia, Ciência do Solo). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2019.

Nova Friburgo é uma área importante de produção de hortaliças no Brasil. No município, há o Parque Estadual dos Três Picos (PETP), unidade de conservação de gestão estadual que possui, entre as suas finalidades, a função de proteger a biota. Devido ao uso de agroquímicos, cujos resíduos podem ser lixiviados e vaporizados próximos à unidade de conservação, observou-se a necessidade de avaliar a qualidade do solo com manejo agrícola e do solo no entorno do PETP. Este trabalho foi realizado na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ, em 20 pontos amostrais, para observação de alterações nos parâmetros químicos e biológicos do solo, sendo 10 em área com plantio de hortaliças com aplicação de fertilizantes e herbicidas e 10 em áreas com mata de reserva legal. No Capítulo I, os resultados mostram que os teores de metais (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) foram maiores nas áreas com plantio de hortaliças comparadas às áreas com mata. Para o herbicida oxifluorfeno visto no Capítulo II, nas áreas em que a aplicação foi relatada, o analito foi detectado, excetuando-se a área com relato de 2 anos sem aplicação e outra sem aplicação situada em área de menor altitude que relatou deriva. Para a riqueza de populações bacterianas no solo, observou-se a divisão em dois grandes grupos: área com mata e área com plantio. A variação dos atributos do solo, devido ao manejo, nas propriedades com cultivo de hortaliças refletiu na riqueza bacteriana, detecção de herbicida oxifluorfeno e teores de metais potencialmente tóxicos no solo. No Capítulo III, os resultados mostraram que a porcentagem de carbono orgânico total nas áreas com mata apresentou-se maior que nas áreas com plantio de hortaliças, assim como os teores para as frações húmicas: ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (HU). A maior aromaticidade dos AH formados nos solos da região de mata foi consequência de uma presença maior de fragmentos aromáticos na sua estrutura, quando comparados às áreas de cultivo de hortaliças. A área com plantio de hortaliças apresentou uma diferença expressiva da estrutura da matéria orgânica dentro das áreas deste manejo, possivelmente pela fonte de carbono e teor mais elevado do herbicida oxifluorfeno. As estruturas dos AH de áreas com mata merecem alerta devido ao grande potencial de sorção de herbicida nestes solos, caso futuramente possa acontecer desmatamento ou mudança do manejo na área. Para os metais tóxicos, a análise de componentes principais com os grupamentos funcionais dos AH indicaram relação de Cd e Ni total com o índice de aromaticidade e de CrT, PbT e Pb, Zn e Cu disponíveis com as cadeias alifáticas oxigenadas e com o índice de alifaticidade. Baseada na avaliação das observações por médias ponderadas e análise de componentes principais dos resultados citados, conclui-se que o uso do solo, assim como o fator do relevo (declividade) alterou as condições do solo avaliadas. Conclui-se que ocorreram alterações no solo na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, principalmente, pela declividade da região e manejo inadequado de insumos agrícolas.

Palavras-chave: Metais pesados. Oxifluorfeno. Riqueza bacteriana. Substâncias húmicas.

GENERAL ABSTRACT

BARBOSA, Daniele Rodrigues. **Changes in the soil caused by intensive vegetable cropping in Barracão dos Mendes hydrographic basin – Nova Friburgo, RJ.** 2019. 103p. Thesis (Doctorate in Agronomy, Soil Science). Instituto de Agronomia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brazil. 2019.

Nova Friburgo is an important area of vegetable production in Brazil. Três Picos State Park (PETP), which belongs to the municipality, is a state managed conservation unit that has, among its purposes, the protection function of the biota. As a result of the use of agrochemicals, whose residues can be leached and vaporized near the conservation unit, it was observed the need to evaluate soil quality with agricultural and soil management in the vicinity of PETP. This research was carried out in the Barracão dos Mendes hydrographic basin in Nova Friburgo, Rio de Janeiro state at 20 sampling points, to observe changes in the chemical and biological parameters of the soil, 10 of which were in an area cropped with vegetables where fertilizer and herbicide were applied; 10 in areas with legal reserves. In Chapter I, the results show that the levels of metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn) were higher in the areas cropped with vegetables than in the forest areas. In relation to the herbicide Oxyfluorfen as seen in Chapter II, in the areas where the application was reported, the analyte was detected, except for the area without an application for two years and another with no application located in a lower altitude area where drift was reported. Regarding the richness of soil bacterial populations, a division into two large groups was observed: area with forest and cropped area. Due to the management, the soil attributes variation on the farms with vegetable crops reflected in the bacterial richness, oxyfluorfen herbicide detection and potentially toxic soil contents in the soil. In Chapter III, the results showed that the percentage of total organic carbon in the forest areas was higher than in the areas with vegetable crops as well as the contents of humic acid (HA), fulvic acid (FA) and humin (HU). The higher aromaticity of HA formed in the soils of the forest area was a consequence of a more significant presence in its aromatic fragments structure when compared to the areas of vegetable cultivation. The area cropped with vegetables showed the greatest difference in organic matter structure within the management areas, possibly due to the carbon source and higher content of oxyfluorfen herbicide. The HA structures of forest areas deserve warnings due to the high sorption potential of herbicide in these soils, in the event that further deforestation or management change may occur in the area. For toxic metals, analysis of principal components with the HA functional groups generally indicated the relationship between Cd, Cr, Cu and Pb, and the aromatic chains and Zn with the aliphatic chain. Based on the evaluation of the observations by weighted averages and analysis of principal components of the cited results, it is concluded that land use, as well as the slope factor (slope), alter the evaluated soil conditions. It was concluded that soil changes occurred throughout the Barracão dos Mendes hydrographic basin, mainly due to the declivity in the region and inadequate management of agricultural inputs.

Key words: Heavy metals. Oxyfluorfen. Bacterial richness. Humic substances.

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ. Ao fundo, a cadeia de montanhas do Parque Estadual dos Três Picos. Área com plantio à esquerda e área com mata à direita, amostra n°14. Acervo pessoal, 20154
- Figura 2.** Comercialização de agrotóxicos, por classe, no Estado do Rio de Janeiro (IBGE, 2015)5
- Figura 3.** Caracterização da área de estudo: (A) altimetria da área amostrada na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes; (B) imagem com áreas contendo mata e áreas sem mata; (C) classes de solo da microbacia de acordo com a SiBCS; (D) localização geográfica do Estado do Rio de Janeiro, do município de Nova Friburgo e da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes. Os pontos verdes correspondem às 10 áreas contendo mata (M) e os pontos amarelos às 10 áreas cultivadas com hortaliças (P). Mapas: Guimarães (2018)25
- Figura 4.** Microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ. (A) área 1 (M1 e P1) e (B) área 8 (P8 e M8) e seus diferentes usos (mata e plantio). Acervo pessoal, 2015.32
- Figura 5.** Dendograma formado pela análise de agrupamento dos atributos metais tóxicos com o método de Ward e distância Euclidiana.34
- Figura 6.** Média padronizada das características dos solos dos agrupamentos 1 (Grupo 1) de áreas com mata (m) e 2 (Grupo 2) de áreas com plantio e uso de agroquímicos (p), resultantes do dendrograma da Figura 5. Legenda: decl (declividade); ALT(alumínio pseudototal); CaT cálcio pseudototal); MgT (magnésio pseudototal); FeT (ferro pseudototal); MnT (manganês pseudototal); ZnT(zinco pseudototal); CdT (cádmio pseudototal); PbT (chumbo pseudototal); CoT (cobalto pseudototal); CrT (cromo pseudototal); NiT (níquel pseudototal); CuT(cobre pseudototal); Arg (argila); Sil (silte); Are (areia); CO (teor de carbono orgânico); V (saturação por bases); m (saturação por Al); CTC (capacidade de troca de cátions); SB (soma de bases); Na (sódio); Hal (acidez potencial); Al (alumínio trocável); Mg (magnésio); Ca (cálcio); K (potássio); P (fósforo); pH (pH do solo em água).35
- Figura 7.** Distribuição porcentual de cobre nas frações químicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (m). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: fração óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.37
- Figura 8.** Distribuição porcentual de níquel nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.38
- Figura 9.** Distribuição porcentual de cobalto nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.39
- Figura 10.** Distribuição porcentual de cromo nas frações geoquímicas do solo da microbacia

de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.40

Figura 11. Distribuição porcentual de chumbo nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.41

Figura 12. Distribuição porcentual de zinco nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.42

Figura 13. Distribuição porcentual de cádmio nas frações químicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (m). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: hidrossolúvel; F2: fração solúvel em ácido fraco; F3: fração óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.42

Figura 14. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com plantio de hortaliças (iniciado em P) e áreas com remanescentes de mata atlântica (iniciado em M) no município de Nova Friburgo-RJ. Teor de alumínio pseudototal (ALT) e ferro pseudototal (FeT); relevo (decl); valor do pH em água do solo (pH); teor de potássio total (K); teor de cálcio (Ca), teor de carbono orgânico do solo (CO); teor de fósforo total (P); e teores pseudototais dos metais tóxicos chumbo (Pb), cobre total (CuT), níquel total (NiT), zinco total (ZnT), manganês total (MnT), cobalto total (Co), cromo total (CrT) e cádmio total (CdT).44

Figura 15. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo (P n°) de hortaliças (Figura 15A) e áreas com remanescentes de mata atlântica (M n°) no município de Nova Friburgo-RJ (Figura 15B). Teor de alumínio total (ALT) e ferro total (FeT); relevo (decl); teor de potássio total (K); teor de cálcio trocável, teor de carbono orgânico do solo (CO); teor de fósforo assimilável (P) e teores dos metais tóxicos nas frações chumbo (Pb), cobre Total (CuT), níquel total (NiT), zinco total (ZnT), manganês total (MnT), cobalto total (CoT), cromo total (CrT) e cádmio total (CdT).45

Figura 16. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo (P n°) de hortaliças (Figura 16A) e áreas com remanescentes de mata atlântica (Mn°) no município de Nova Friburgo-RJ (Figura 16B). Teor de alumínio pseudototal (ALT) e ferro pseudototal (FeT); relevo (decl); valor do pH em água do solo (pH); teor de potássio trocável (K); teor de cálcio trocável (Ca), teor de carbono orgânico do solo (CO); teor de fósforo assimilável (P); e teores biodisponíveis dos metais tóxicos chumbo (Pb_dis), cobre (Cu_dis), níquel (Ni_dis), zinco (Zn_dis), manganês (Mn_dis), cobalto (Co_dis), cromo (Cr_dis) e cádmio (Cd_dis).46

Figura 17. Localização da área amostrada na cidade de Nova Friburgo e microbacia

hidrográfica (delimitada pela linha vermelha). Os pontos verdes correspondem às 10 áreas contendo mata (M) e os pontos amarelos às 10 áreas de olericultura (P). Fonte: Guimarães (2018).	53
Figura 18. Dendograma de dissimilaridade entre as Unidades Taxonômicas Operacionais (UTO) das populações bacterianas de solos de áreas de olericultura (P) e áreas de mata (M) da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.	58
Figura 19. Média de unidades taxonômicas operacionais (UTOs) de três géis de DGGE (Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante) em solos de áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M) na microbacia Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ.	59
Figura 20. Médias padronizadas para média 0 e variância +1 com os valores das características declividade, herbicida, metais pesados, granulometria, fertilidade e pH do solo para os grupos formados na análise de agrupamentos do dendograma da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo - RJ.	61
Figura 21. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo intensivo de hortaliças (P) e áreas com remanescentes de mata atlântica (M) no município de Nova Friburgo-RJ. Número total de UTOs (UTOMicro); relevo (declividade); valor do pH em água do solo (pH); teor total de argila (Argila); teor de potássio (K); matéria orgânica do solo (MO); teor de fósforo total (P); metais representados pelo teor chumbo (Pb); e a quantidade de herbicida (Oxifluorfeno).	63
Figura 22. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo de olericulturas (iniciado em P) no município de Nova Friburgo-RJ. Número total de UTOs (UTOMicro); relevo (declividade); valor do pH em água do solo (pH); teor total de argila (Argila); teor de potássio (K); matéria orgânica do solo (MO); teor de fósforo total (P); elementos traço representados pelo teor chumbo (Pb); e a quantidade de herbicida Oxifluorfeno.	64
Figura 23. Teor de Carbono (em mg de C g-1 solo) na fração ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU) nas áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (M), média das áreas do plantio (média P), média das áreas com mata (M) e média de todas as amostras coletadas (média geral) na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.	75
Figura 24. Mobilidade de CO (AH/AF) no solo da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.	76
Figura 25. Espectros de ressonância magnética nuclear em estado sólido (¹³ C NMR CP/MAS) dos ácidos húmicos (HÁ) extraído do solo em área de mata (M) e plantio de hortaliças (P) na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ. .	80
Figura 26. PCA dos espectros ¹³ C NMR CP/MAS considerando a amostra HA-P6 (outlier). A) Scores e B) loadings.	83
Figura 27. PCA dos espectros ¹³ C NMR CP/MAS excluída a amostra HA-P6 (“outlier”). A) Scores e B) loadings.	84
Figura 28. PCA do carregamento da quantidade relativa dos tipos de carbono obtidos pela integração das regiões nos espectros ¹³ C NMR CP/MAS considerando a amostra HA-P6 (“outlier”).	86

Figura 29. ACP dos carbonos com o herbicida oxifluorfeno (Oxyfl) nas áreas com plantio de hortaliças.....	87
Figura 30. ACP das estruturas dos AH e dos metais tóxicos Cd(A) e Cr(B) e fração associada à MO (F4) nas áreas com plantio de hortaliças na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.....	88
Figura 31. ACP das estruturas dos AH e dos metais tóxicos Cu(C), Ni(D), Pb(E) e Zn(F) nas frações biodisponível (dis), pseudototal (T) e fração associada à MO (F4) nas áreas com plantio de hortaliças na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.....	89

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Número de estabelecimentos agropecuários no Brasil (BR), região Sudeste (SE), Estado do Rio de Janeiro (RJ) e município de Nova Friburgo (NF) por uso de adubação, calagem e agrotóxicos (2017).	6
Tabela 2. Características do herbicida oxifluorfeno (<i>oxyfluorfen</i>).	7
Tabela 3. Declividade, altimetria e teores de areia, silte e argila das 11 áreas amostradas com plantio de hortaliças e com mata situadas na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.	26
Tabela 4. Cultivos agrícolas e agroquímicos usados nas áreas com plantio na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.	28
Tabela 5. Valor de pH em água e teores de fósforo assimilável, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, sódio trocáveis, acidez potencial (H+Al), carbono (C) e matéria orgânica (MO) e a altitude dos solos da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.	31
Tabela 6. Teores pseudototais de cobre; níquel; cromo; cobalto; chumbo; cádmio; zinco e manganês nos solos das áreas com cultivo de hortaliças e com mata na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo.	32
Tabela 7. Características químicas do herbicida oxifluorfeno (<i>oxyfluorfen</i>).	54
Tabela 8. Teor de herbicida oxifluorfeno (em mg kg ⁻¹) em solos de áreas com cultivos na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.	56
Tabela 9. Grupamentos funcionais das substâncias húmicas e prováveis naturezas químicas.	78
Tabela 10. Contribuição relativa (% da área total) das regiões de deslocamento químico (ppm).	82

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 Nova Friburgo – RJ	3
2.2 Agrotóxicos	4
2.2.1 Oxifluorfeno.....	7
2.2.2 Manejo do solo, perdas de herbicida por erosão e contaminação de águas superficiais	8
2.3 Metais Tóxicos	11
2.4 Matéria Orgânica e Substâncias Húmicas.....	13
2.4.1 Substâncias húmicas	14
2.4.2 Caracterização das substâncias húmicas	15
2.5 Riqueza Bacteriana.....	17
 3 CAPÍTULO I METAIS TÓXICOS E NUTRIENTES EM SOLOS DA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DE BARRACÃO DOS MENDES, NOVA FRIBURGO-RJ: ÁREA DE PRODUÇÃO DE HORTALIÇAS VERSUS ÁREA DE MATA	20
3.1 RESUMO.....	21
3.2 ABSTRACT	22
3.3. INTRODUÇÃO	23
3.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
3.4.1 Amostragem	24
3.4.2 Nova Friburgo	24
3.4.3 Manejo do solo.....	26
3.4.4 Características do solo	29
3.4.5 Metais tóxicos	29
3.4.6 Análise estatística	30
3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.6 CONCLUSÕES	47
 4 CAPÍTULO II DIVERSIDADE BACTERIANA NO SOLO E SUA RELAÇÃO COM NUTRIENTES, METAIS TÓXICOS E HERBICIDA NA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DE BARRACÃO DOS MENDES, NOVA FRIBURGO-RJ: ÁREA DE PRODUÇÃO DE HORTALIÇAS VERSUS ÁREA DE MATA	48
4.1 RESUMO.....	49
4.2 ABSTRACT	50
4.3. INTRODUÇÃO	51
4.4. MATERIAL E MÉTODOS.....	53

4.4.1 Caracterização da área de estudo	53
4.4.2 Amostragem	53
4.4.3 Fertilidade e carbono orgânico.....	53
4.4.4 Herbicida	53
4.4.5 Diversidade bacteriana.....	54
4.4.6 Análise estatística	55
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.5.1. Metais tóxicos	56
4.5.2 Herbicida	56
4.5.3 Riqueza bacteriana	57
4.5.4 Análise de componentes principais	62
4.5 CONCLUSÕES	66
5 CAPÍTULO III MATÉRIA ORGÂNICA, ESTRUTURA E CADEIAS DE CARBONO DOS ÁCIDOS HÚMICOS DOS SOLOS DA MICROBACIA HIDROGRÁFICA DE BARRACÃO DOS MENDES, NOVA FRIBURGO-RJ: ÁREA DE PRODUÇÃO DE HORTALIÇAS VERSUS ÁREA DE MATA	67
5.1 RESUMO	68
5.2 ABSTRACT	68
5.3 INTRODUÇÃO	70
5.4 MATERIAL E MÉTODOS	72
5.4.1 Área de estudo.....	72
5.4.2 Carbono orgânico das frações húmicas.....	72
5.4.3 Extração das substâncias húmicas.....	72
5.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (¹³ C-CP/MAS RMN).....	73
5.4.5 Análise de dados.....	73
5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.5.1 Carbono orgânico total, frações húmicas e pH em água.....	75
5.5.2 Caracterização estrutural dos AH extraídos da mata (M) e do plantio agrícola (P)	76
5.6 CONCLUSÕES	90
6 CONCLUSÕES GERAIS	91
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92

1 INTRODUÇÃO GERAL

O Estado do Rio de Janeiro é o segundo maior produtor de hortaliças do país, e a região serrana é a principal região produtora do Estado (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2017). Estas áreas agrícolas concentram-se na porção sudoeste nas quais predominam temperaturas amenas a baixas (16 a 27º C), precipitação de 1300 a 1600 mm por ano, com deficiência hídrica no período de maio a agosto (INMET - INMET- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2016), e topografia acidentada.

A importância da região no cenário agrícola do Estado deve-se, em grande parte, ao seu clima que é propício para o cultivo de espécies de hortaliças exigentes à temperatura fria no inverno e de espécies exigentes em temperaturas amenas no verão como couve-flor, bem como tomate, pimentão, brócolis, repolho, feijão-de-vagem, ervilha, salsa, coentro, alface, cenoura e beterraba. A região de Nova Friburgo, por exemplo, é a maior produtora de couve-flor do Brasil, principalmente no período de inverno, e produz tomate no período de verão, abastecendo o mercado no período da entressafra (GRISEL; ASSIS, 2012).

A produção, na maioria das propriedades, é primordialmente familiar, em áreas com declividades moderadas a extremamente elevadas. Contrariando a aptidão agrícola destas áreas, prevalecem práticas de cultivo intensivo com preparo convencional do solo e, muitas vezes, acompanhando a declividade do terreno. Este preparo é feito, via de regra, com máquinas e implementos de uso comunitário. Os cultivos são realizados em sequência, ou intercalados por curtos períodos, utilizando-se as mesmas espécies, ou espécies da mesma família botânica, com aporte em massa de agroquímicos como fertilizantes (que podem conter impurezas diversas como os metais pesados (Cd, Pb, Ni, As e outros), agrotóxicos (que contém, entre outros, os metais pesados Cu, Zn e Mn como princípio ativo) e herbicidas, além de resíduos de produção animal (cama de aviário) que também podem apresentar estes elementos.

Todo este contexto resulta na degradação paulatina do sistema produtivo decorrente de compactação e das perdas de solo e de nutrientes por erosão, além de contaminação do solo por resíduos de agroquímicos, acúmulo e disseminação de inóculo de patógenos habituais do solo, com consequentes quedas de produtividade.

Com mais de 1.600 estabelecimentos agropecuários (IBGE, 2019), o município de Nova Friburgo, situado na Região Serrana do estado do Rio de Janeiro, possui atividade econômica baseada na agricultura, em que predomina a produção de hortaliças, em locais próximos às encostas coluviais e em planícies (PIERRE-NICOLAS, 2015).

A microbacia de Barracão dos Mendes está localizada próxima aos locais de produção intensiva de hortaliças, de onde se podem avistar os picos que nomeiam o Parque Estadual dos Três Picos (PETP) (área de amortecimento), unidade de conservação de gestão estadual que possui, entre as suas finalidades, a função de proteção da biota.

Devido ao uso intensivo de agroquímicos, cujos resíduos podem ser lixiviados, transportados pela enxurrada (*runoff*) e vaporizados próximos à unidade de conservação, estudos que avaliem a qualidade do solo em distintas coberturas, com cultivo intensivo de hortaliças e protegido por área de mata (fragmento de floresta secundária) no entorno do PETP, são imprescindíveis.

Desta forma, o objetivo geral desta tese foi comparar os efeitos do tipo de uso do solo, quanto aos teores de nutrientes, metais tóxicos, riqueza bacteriana, matéria orgânica do solo e herbicida, em área de mata_(reserva legal) e em área de produção intensiva de hortaliças, na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ: área de amortecimento

de impacto ambiental do Parque Estadual dos Três Picos- PETP, na vertente de Nova Friburgo-RJ.

A fim de alcançar o objetivo geral, foram elencados os seguintes objetivos específicos:

- Comparar os teores de nutrientes, metais tóxicos pseudototais nas diferentes frações químicas do solo das áreas de mata e de uso intensivo com hortaliças.
- Quantificar os teores do herbicida oxifluorfeno no solo das áreas de mata e de uso intensivo com hortaliças.
- Quantificar a matéria orgânica e caracterizar as cadeias de carbono das substâncias húmicas no solo das áreas de mata e de uso intensivo com hortaliças.
- Relacionar a riqueza bacteriana dos solos com teor de nutrientes, metais tóxicos e herbicidas das áreas de mata e de uso intensivo com hortaliças.
- Relacionar os tipos de cadeias de carbono aos teores de metais tóxicos e herbicidas no solo da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ: na área de produção de hortaliças comparada à área de mata.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Nova Friburgo – RJ

Nova Friburgo é um município da região Serrana do estado do Rio de Janeiro, localizado na Latitude Sul 22°16'55" e na Longitude 42°31'15.2", com altitude de 846 metros, limítrofe aos municípios de Cachoeiras de Macacu, Silva Jardim, Casimiro de Abreu, Macaé, Trajano de Moraes, Bom Jardim, Duas Barras, Sumidouro e Teresópolis. A economia do local é voltada para o turismo, flores de corte, olericultura, caprinocultura e para as indústrias têxteis, plástica e metalúrgica. O clima é tropical de altitude, com temperatura amena no verão e fria no inverno. O município possui população estimada de 190.084 habitantes e 935, 429 km² de extensão (IBGE, 2019).

Quanto ao uso de terras na região, de acordo com o Censo Agropecuário de 2017 do IBGE (2019) o município possui 1.629 estabelecimentos agropecuários, que ocupam uma área de 21.050 hectares (ha). Segundo este Censo, o uso de terras como lavouras nessas áreas abrange 6.116 ha, incluindo lavouras permanentes (1.539 ha); temporárias (4.211 ha); forrageiras para corte (101 ha) e flores (265 ha). A área total usada em pastagens é de 5.638 ha, abrangendo de pastagem degradada (228 ha) (IBGE, 2019). Matas e florestas na região totalizam 8.559 ha, incluindo Área de Preservação Permanente - APP, Reserva Legal e sistemas agroflorestais (IBGE, 2019). As áreas contendo mata relacionam-se à declividade devido à proteção definida no artigo 4º da Lei nº 12.651 de 25 de março de 2012 (BRASIL, 2012) que prevê a manutenção da vegetação natural nativa em áreas denominadas de preservação permanente (APP).

A formação rochosa da região de Nova Friburgo contém em sua composição mineralógica o quartzo na área de borda e de maior declividade na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes (TUPINAMBÁ, 2012).

O bioma Mata Atlântica ocupa todo o Estado do Rio de Janeiro e, de acordo com a Lei nº 11.428/2006, compreende uma variedade de florestas pluviais, ombrófilas e estacionais. Muitas regiões hoje são áreas urbanas, onde ocorreram as primeiras ocupações coloniais no período da descoberta do país (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2004).

No município de Nova Friburgo situa-se o Parque Estadual dos Três Picos com 58.790 hectares (

Figura 1), sendo esta a maior unidade de conservação de proteção integral administrada pelo Estado do Rio de Janeiro, em sua maior parte abrangendo o município de Cachoeiras de Macacu (RIO DE JANEIRO, 2013). Seu nome remete ao conjunto de afloramentos rochosos graníticos, que incluem Pico Menor, Médio e Maior, de 2.316 m de altitude, situados entre Nova Friburgo e Teresópolis no Estado do Rio de Janeiro (INEA, 2013).



Figura 1. Microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ. Ao fundo, a cadeia de montanhas do Parque Estadual dos Três Picos. Área com plantio à esquerda e área com mata à direita, amostra n.º 14. Acervo pessoal, 2015.

Em estudo de composição florística realizado em fragmentos florestais que incluíram o entorno do Parque Estadual Três Picos, Barros (2006) investigou o efeito da ocupação das áreas limítrofes da floresta de acordo com o uso: pasto, agrícolas de cultivo de hortaliças e interior de mata. Como resultado, a área de borda cujo entorno é ocupado por atividade agrícola, foi a única que demonstrou menor quantidade de espécies. Nas áreas de borda da floresta, próximas aos locais de pasto, mensurou-se maior quantidade de famílias botânicas em comum com as encontradas no interior da floresta, comparadas às da área agrícola, que também demonstraram ter indivíduos com menor valor de altura e diâmetro médios (BARROS, 2006).

2.2 Agrotóxicos

O termo agroquímico é utilizado para designar, de um modo geral, os produtos químicos utilizados nas culturas, como fertilizantes e agrotóxicos (pesticidas, fungicidas, inseticidas e herbicidas). Já os agrotóxicos são compostos de moléculas orgânicas, de características hidrofóbicas e massa molar superior às moléculas existentes nos íons inorgânicos dispostos no solo (OLIVEIRA; REGITANO, 2009). A sua dinâmica no ambiente é estimada através de tendências associadas à retenção, transformação e transporte (OLIVEIRA; REGITANO, 2009).

Em Decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, no artigo 1º inciso IV, o termo agrotóxicos foi definido como:

“(...) produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem

como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002)."

No Brasil, o uso de agrotóxicos cresceu da década de 90 até o ano de 2015, liderado pela região Sudeste (IBGE, 2015). A comercialização de agrotóxicos no país seguiu a mesma proporção, evidenciando a necessidade de um acompanhamento sobre o manejo adequado destes produtos (IBGE, 2015). A importação de defensivos agrícolas passou de 1.122.062.000 dólares no ano de 2009 para 2.468.937.000 no ano de 2017 (ABIFINA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE QUÍMICA FINA, 2017).

Para um novo agrotóxico ser registrado no Brasil, é necessário que este obedeça a critérios de avaliação que abrangem os parâmetros de toxicidade, persistência no ambiente, bioacumulação e método de aplicação (BRASIL, 2002). A divisão por classes baseia-se na dose letal, danos à saúde humana considerando o dado mais grave, variando do menos grave (Classe IV) ao mais grave (Classe I). No Estado do Rio de Janeiro, os indicadores do consumo em 2015 destes produtos encontram-se na

Figura 2.

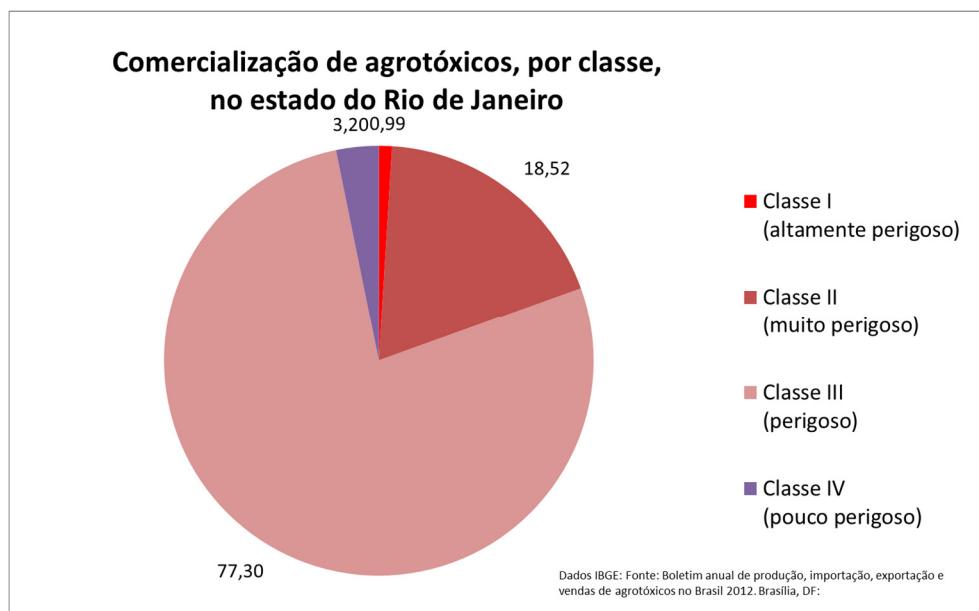


Figura 2. Comercialização de agrotóxicos, por classe, no Estado do Rio de Janeiro (IBGE, 2015).

O uso de agrotóxicos na região Sudeste do Brasil, em relação ao total do número de estabelecimentos agropecuários, corresponde a 29%. Já a aplicação em Nova Friburgo, em relação ao Estado do RJ, corresponde a 9,4% do consumo de agrotóxicos, 12,6% do uso de adubação química e orgânica e 9,2% da aplicação de corretivo ou calcário no solo, como visto na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

Tabela 1. Número de estabelecimentos agropecuários no Brasil (BR), região Sudeste (SE), Estado do Rio de Janeiro (RJ) e município de Nova Friburgo (NF) por uso de adubação, calagem e agrotóxicos (2017).

Critério avaliado	Região			
	BR	SE	RJ	NF
Adubação mineral	1014904	301733	8059	101
Adubação orgânica	590739	107870	11966	178
Adubação química e orgânica	538183	165208	11772	1491
Não faz adubação	2901721	392778	33241	286
Sem aplicação de calcário ou outros corretivos	4317505	664859	49909	664
Aplicação de calcário ou outros corretivos do solo	728043	302731	15130	1392
Não faz uso de agrotóxicos	3230186	618259	48366	549
Uso de agrotóxicos, mas não utilizou no período	134360	24451	899	23
Faz uso de agrotóxicos	1681001	324879	15773	1484

BR: Brasil; SE: Região Sudeste (RJ, SP, MG e ES); RJ: Estado do Rio de Janeiro; NF: município de Nova Friburgo. Resultados preliminares do Censo Agropecuário IBGE, 2017.

O manejo inadequado de agrotóxicos pode provocar danos ao ambiente e elevados riscos ao homem. Segundo Levigard (2010), em Nova Friburgo o uso de agrotóxicos por produtores de flores, na localidade de Vargem Alta, desperta preocupação com o descarte e os procedimentos de uso empregados pelo agricultor visto que não há orientação adequada por parte dos vendedores e não há recolhimento das embalagens pela associação local, tampouco pela Secretaria de Agricultura. Também foi relatada a mistura de “3 ou 4 tipos” de agrotóxicos com periodicidade semanal (LEVIGARD, 2010).

A volatilização de resíduos de alguns agrotóxicos e fertilizantes pode potencializar a dissipação destes compostos e, consequentemente, atingir áreas próximas ao entorno das hortaliças. Esta volatilização é estimada através de propriedades químicas do composto (OLIVEIRA; REGITANO, 2009). Os agrotóxicos também podem ser transportados junto às partículas do solo ou, de forma solúvel, em solução constituída após chuva intensa por meio de escoamento na parte superficial do solo (*runoff*) para áreas não tratadas, variando a forma de escoar de acordo com o sistema de plantio adotado (OLIVEIRA; REGITANO, 2009).

O potencial de lixiviação dos agrotóxicos é determinado principalmente pela sorção, que reduz a solubilidade, e pela meia-vida do produto que revela sua persistência no solo (OLIVEIRA; REGITANO, 2009).

O processo de sorção de agrotóxicos, no caso dos pesticidas, pode alternar de “reversível” para “totalmente irreversível” química ou fisicamente, sobretudo, se o produto reagir com a fração orgânica do solo, formando ligações químicas estáveis ou resistentes à difusão das moléculas no processo de dessorção e aumentando a persistência do resíduo do composto no solo (OLIVEIRA; REGITANO, 2009).

Os agrotóxicos pertencentes ao grupo de compostos hidrofóbicos apolares podem ser retirados da solução do solo após longo período de permanência por meio de sorção.

A análise da sorção é estimada por coeficientes de partição solo-água e de sorção ou pela constante de adsorção. Desta forma, os coeficientes de sorção auxiliam na predição da capacidade de adsorção de agentes químicos no solo (OLIVEIRA; REGITANO, 2009). Fatores climáticos como temperatura, incidência de luz solar, índice pluviométrico, *runoff* e degradação bacteriana podem afetar as condições de sorção dos herbicidas no ambiente (GAGNÉ et al., 2011).

Na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ, os

herbicidas mais utilizados são glifosato, paraquat e oxifluorfeno. Para o presente estudo, foi analisado o herbicida oxifluorfeno.

2.2.1 Oxifluorfeno

A molécula do herbicida oxifluorfeno (Tabela 1) foi reportada pela primeira vez em 1975 e registrada em 1976, com atual comercialização no Brasil pela empresa Dow AgroSciences (SENSEMAN, 2007). Possui nome comercial Goal® (DOW AGROSCIENCES INDUSTRIAL LTDA, 2006) e, de acordo com os fabricantes, tem ação de contato, sendo indicado para o controle de gramíneas e folhas largas, em aplicações de pré ou pós-emergência inicial, em culturas de algodão, arroz irrigado, café, cana-de-açúcar, citros, pinus e eucalipto (DOW AGROSCIENCES INDUSTRIAL LTDA, 2006).

Tabela 1. Características do herbicida oxifluorfeno (oxyfluorfen).

Atributos	Oxifluorfeno
Nome comercial	Goal
Tipo	Herbicida seletivo de ação não sistêmica do grupo químico éter difenílico; pré-emergente ou pós-emergente inicial
Classe	Classe II, muito perigoso ao ambiente; altamente persistente no ambiente; altamente tóxico para organismos aquáticos; altamente bioconcentrável em peixes
Características	Densidade 1,49 g/L; decompõe na presença de luz UV; ponto de ebulição 358,2° C; ponto de fusão, 85-90° C; solúvel em acetona, ciclohexano, clorofórmio e água ($1,16 \times 10^{-1}$ mg/L a 25° C); pressão-vapor 2×10^{-7} mmHg a 25° C; Log Kow = 4,73; não há hidrólise significante por 28 dias a 25°C e pH 5,7 e 9
Formulação	2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl) benzene (Oxifluorfeno) + inertes
Referência	(DOW AGROSCIENCES INDUSTRIAL LTDA, 2006)

O oxifluorfeno pertence ao grupo de herbicidas chamados de inibidores de protoporfirinogênio oxidase (PPG oxidase ou Protox), e do grupo químico dos difeniléteres. Possui fórmula molecular $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$ e peso molecular de 361,79 g/mole (SENSEMAN, 2007). É semi-sólido à temperatura ambiente, de cor vermelho-amarronzado a amarelo, com densidade de 1,35 g/ml a 73°C, com temperatura de fusão 76°-80°C e de ebulição 201,7°C (SENSEMAN, 2007). A pressão vapor é $2,67 \times 10^4$ Pa a 25°C (SENSEMAN, 2007). É decomposto pela luz ultravioleta e em temperatura maior que 240°C, sem hidrólise significativa por 28 dias a 25°C e entre pH 5,7 e 9,0 (SENSEMAN, 2007). É solúvel em água 0,1 mg/L a 20°C com solvente orgânico g/100mL a 25°C. Sua constante de acidez ou alcalinidade (pKa) não é ionizável. E seu coeficiente de partição octanol-água (Kow), ou quociente de solubilidade nessas substâncias, é 29,400 (25°C) (SENSEMAN, 2007).

O herbicida oxifluorfeno não é corrosivo em condições normais, mas recomenda-se evitar seu contato com oxidantes fortes (SENSEMAN, 2007). Em temperaturas negativas pode ocorrer cristalização dos ingredientes ativos. Sua ação tem como base a inibição da enzima protoporfirinogênio oxidase (PPG ou Protox). É prontamente absorvido por folhas, mas a baixa umidade relativa pode reduzir esta absorção e apenas uma pequena porção é absorvida por raízes (SENSEMAN, 2007).

Acerca do comportamento do herbicida, este é fortemente adsorvido e não facilmente dessorvido do solo (SENSEMAN, 2007). A dessorção é irreversível em alguns solos. A adsorção é ampliada com o carbono orgânico do solo. O coeficiente de partição da parte para a fração orgânica do solo (K_{oc}) é estimado em 100.000 mL/g, mas varia com a composição de areia e argila do solo (SENSEMAN, 2007). Não possui mobilidade na maioria dos solos, porém tem leve mobilidade em solos extremamente arenosos (SENSEMAN, 2007).

O herbicida oxifluorfeno demonstra baixa perda por volatilização, mas pode co-destilar a partir de superfícies úmidas, segundo Manual de Herbicidas (SENSEMAN, 2007). No que se refere à fotodegradação, a meia vida da molécula oxifluorfeno pode ser curta, com 5 dias, enquanto em solo seco geralmente é de 20 a 30 dias (SENSEMAN, 2007). A meia vida extraível deste herbicida é de 294 dias em solo argiloso e 596 em solo arenoso. Em estudos abordando anaerobiose, não foram detectados níveis significantes de metabolitos após 60 dias em solo arenoso (SENSEMAN, 2007). Já em água, a meia-vida do oxifluorfeno é considerada curta por sua duração de 5 dias e em solo seco, geralmente, varia de 20 a 30 dias. A atividade microbiana, mesmo sendo considerada baixa, é capaz de degradar este herbicida segundo Senseman (2007). Em estudos em aerobiose, resíduos detectáveis de oxifluorfeno foram encontrados na forma de CO_2 ou não-extraíveis (SENSEMAN, 2007). Estudos abrangendo anaerobiose, níveis insignificantes de metabólitos foram detectados após 60 dias em solo arenoso (SENSEMAN, 2007).

O analito oxifluorfeno, na matriz do solo, é identificado através de espectrometria de íon secundário estático (PUBCHEM SUBSTANCE DATABASE, [s.d.]).

2.2.2 Manejo do solo, perdas de herbicida por erosão e contaminação de águas superficiais

A ação dos herbicidas, em geral, está ligada, principalmente, a sua sorção das partículas coloidais do solo, que interfere na sua distribuição, biodisponibilidade e persistência no ambiente (GEBLER; SPADOTTO, 2002). A adsorção molecular fraca ou moderada está relacionada ao coeficiente de distribuição solo/água (K_d) ou ao coeficiente de distribuição normalizado para o teor de carbono orgânico no solo (K_{oc}). Esses coeficientes indicam a biodisponibilidade deste produto na solução do solo. Quanto maior a mobilidade, maior será a lixiviação para as camadas subsuperficiais do solo, e em condições anóxicas menor será a quantidade de microrganismos para biodegradação (GEBLER; SPADOTTO, 2000).

Como os herbicidas podem ser adsorvidos na superfície das partículas do solo durante os processos de geração e transporte de sedimentos, as perdas de sedimentos após precipitações elevadas ou de um manejo inadequado da irrigação se tornam fatores importantes para o destino ambiental destes compostos (ALISTER et al., 2009; BHANDARY; WHITWELL; JEANNE BRIGGS, 1997; MANTZOS et al., 2014; RILEY et al., 2019).

Observada a sorção dos herbicidas, o processo erosivo contribui para o carreamento no ambiente, considerando o tipo de solo, declividade, tamanho da encosta, tipo de cobertura vegetal, manejo e precipitação são atributos que atuam no processo erosivo, sendo o último o mais importante por definir a velocidade, intensidade e volume do escoamento superficial erosivo (MENDES et al., 2011; BERTONI; LOMBARDI NETO, 1999 apud ZONTA et al., 2012). Esse processo modifica atributos do solo que alteram a velocidade da infiltração da água do solo, a permeabilidade e a capacidade de retenção da água, bem como aquelas que resistem à capacidade de dispersão ao “salpicamento”, à abrasão e às forças de transporte da chuva e da enxurrada (MENDES; MAHLER; DE ANDRADE, 2011). Entre os atributos que podem influenciar a erodibilidade do solo estão: a textura, estrutura, o teor de matéria orgânica, e de óxidos de Fe e Al e a estabilidade dos agregados (MENDES; MAHLER; DE ANDRADE, 2011).

O município de Nova Friburgo no período de chuvas intensas no ano de 2011 foi o mais afetado do estado do Rio de Janeiro. Chuvas intensas estão entre as principais causas de erosão em sistemas de cultivo nas áreas com declive, cuja instabilidade do solo resulta de práticas agrícolas degradantes para a estrutura e para a integridade do solo (MEADOWS, 2003; ST.CLAIR; LYNCH, 2010). A erosão provocada pelas chuvas no município de Nova Friburgo ocorre, principalmente, no período de outubro a fevereiro (CARVALHO et al., 2005). A erosão superficial durante período de precipitação intensa é um evento significativo de perda de nutrientes do solo nos países em desenvolvimento (ST.CLAIR; LYNCH, 2010; TANG et al., 2008). Entretanto, uma redução na cobertura vegetal pode resultar no aumento ou na diminuição da temperatura do solo e do teor de água, que também afetam as taxas de atividade microbiana (ROSE et al., 2016).

A alta afinidade do oxifluorfeno com as partículas do solo, principalmente com a matéria orgânica, o enquadra como herbicida de baixo risco de contaminação ao recurso hídrico (SENSEMAN, 2007), se dispersando apenas em terreno com textura arenosa.

O manejo com gradagem e aplicação contínua de herbicida oxifluorfeno leva à diminuição de agregação de partículas do solo e MOS, comparados aos métodos que adotam uma cobertura vegetal (SIQUEIRA et al., 2014). Entretanto, esta diminuição não se relaciona à dispersão de argila e sim à exposição do solo à chuva (ALCÂNTARA; FERREIRA, 2000; SIQUEIRA et al., 2014). Já Mendes (2011) observou que as áreas de cobertura vegetal sob cultivos de hortaliças de ciclo curto (rotacionado) apresentaram valores de perdas de solo e escoamentos superficiais elevados, de 30 a 40 ton/ha.ano e 250 a 300 m³/ha.ano, isso indica a pouca proteção superficial do solo na encosta avaliada. A análise química do material erodido, segundo o autor, apresentou valores elevados de elementos como nitrogênio, potássio, fósforo e cálcio, em razão do uso descontrolado de adubos químicos nas encostas sob cultivos. As observações de campo sobre o comportamento da erosão superficial do solo estudado pelos autores indicaram uma correlação bem definida entre os eventos pluviométricos e as perdas de solo nas parcelas experimentais (MENDES, 2011).

A maior frequência de chuvas acarreta um menor tempo de contato do herbicida com o solo, dificultando sua interação com a parte mineral (K_d) e orgânica do solo (K_{oc}), facilitando seu *runoff* na superfície através do transporte desta substância sorvida pelas partículas de argila e/ou pela MOS (ALISTER et al., 2009; GOMES JR.; CHRISTOFFOLETI, 2008). Em solos secos, um menor teor de herbicida ficaria biodisponível, diminuindo sua eficácia (CHRISTOFFOLETI et al., 2005). Em período de seca o herbicida oxifluorfeno com alto K_{ow} , baixa solubilidade em água, teria grande adsorção ou permanência no solo (CHRISTOFFOLETI et al., 2005; MANCUSO; NEGRISOLI; PERIM, 2011).

Desta forma, em Áreas de Proteção Permanente – APP – situadas em encostas e topos de morro, é necessário manter uma cobertura vegetal para prevenir o carreamento das camadas superficiais do solo para os leitos de rios nos períodos de chuvas fortes (TUNDISI et al., 2006). Este fenômeno, segundo os autores, afeta negativamente a fertilidade dos solos e também provoca o assoreamento dos cursos d'água. Além disso, a erosão causada pela retirada de mata das APPs elimina as camadas mais superficiais e férteis do solo, necessárias à sobrevivência da flora naquelas áreas (TUNDISI et al. 2006).

Observadas essas considerações, os problemas resultantes do manejo inadequado do solo que afetam seus processos ecológicos são provocados, principalmente, pela aplicação não recomendada de herbicida em bula, tipo de solo e declividade. O manejo adequado com herbicida previne a prevalência de espécies daninhas no solo, incluindo as que afetam a recuperação das áreas degradadas (MACHADO et al., 2012). Entretanto, a aplicação incorreta afeta “espécies não-alvo” e provoca resistência (BURNISIDE, 1992 apud MACHADO et al., 2012). Como o oxifluorfeno é quase insolúvel em água e tende a ser adsorvido no solo, será

sorvido por partículas em suspensão ou por sedimentos, visto também que não é prontamente absorvido pelas raízes (EXTOXNET EXTENSION TOXICOLOGY NETWORK, 1996).

Os agregados do solo se mantém estáveis pela presença de MOS e características minerais (BASTOS et al., 2005). A MOS, com muitas cadeias alifáticas e carbono, apresenta hidrofobicidade que, ao retardar a inclusão de água no agregado, o mantém mais resistente (BASTOS et al., 2005).

A agregação do solo permite melhor troca gasosa e permeabilidade (ROSA, 2001; STEVENSON, 1994). Outro fator que contribui para a agregação do solo, relacionado à microbiota, é a presença de glomalina. A glomalina é uma glicoproteína produzida pela atividade de fungos micorrízicos arbusculares, situados na rizosfera, em atividade simbionte (CAMPOS et al., 2015; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). É considerada indicadora de qualidade ambiental devido à sua sensibilidade, à adubação excessiva e a agroquímicos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Suas funções ambientais no solo incluem a melhor absorção de P, Cu e Zn pelas plantas devido às hifas e à formação de agregados pela glomalina que cimenta o solo (SCHNEIDER, 2011). O manejo com o uso de roçadeira e sem capina mantém a conservação de micorrizas comparado à aplicação de oxifluorfeno e paraquat, que afetariam os fungos e a simbiose na lavoura (SILVE, 2011).

A incidência de luz na cultura e no solo interferem também na sua detecção como resíduo no solo. Cassamassimo (2005), avaliando o teor de oxifluorfeno em Latossolo Vermelho-Amarelo, encontrou maiores teores em área sombreada que em área com incidência solar. O autor, em coleta de recuperado de oxifluorfeno imediatamente após a aplicação, observou teor máximo de resíduo recuperado, 15 dias após a aplicação, em locais nos quais houve diminuição da camada de serapilheira, visto que esta retém 98,3% do que iria para o solo em até 5 cm de profundidade. No tratamento sem serapilheira, foram recuperados 76% de oxifluorfeno, encontrado em até 8 cm de profundidade no solo. A exposição solar degradou 6% do herbicida através da fotólise (CASSAMASSIMO, 2005).

A aplicação indevida de herbicida pode prejudicar sua eficiência e gerar resíduo. Equipamentos bem regulados e adequados se enquadram nos fatores responsáveis por essa eficiência. Em campo é comum observar diversas irregularidades em equipamentos como falta de manômetro para identificação da pressão correta do bico, peças quebradas em pulverizadores, má distribuição nos bicos ou vazões diferentes no mesmo equipamento, jato não-uniforme, desgaste das mangueiras, entupimento nos bicos e barra de pulverização torta (ALVES, 2013). Isto pode contribuir para a formação de gotas maiores, que levam ao solo quantidade maior de herbicida, acima do planejado, favorecendo o surgimento e o deslocamento de resíduos com maior velocidade e reduzindo seu processo de degradação(GEBLER; SPADOTTO, 2000).

De fato, na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes - Nova Friburgo, a maneira como os produtores tem realizado a aplicação de herbicida - com pontas inespecíficas, caldas diversificadas, sem EPI e em períodos não fixos de aplicação - potencializa o risco de deriva e contaminação do solo e dos recursos hídricos locais. Outro agravante é nas áreas cultivadas que há reuso de água armazenada em lagoas com resíduos de agroquímicos, como herbicida e fertilizante, para a irrigação. Esta água, segundo Gebler e Spadotto (2008), por conter sedimentos em suspensão como argila e MOS, inativa o ingrediente ativo através da adsorção. Apesar da inativação, este composto será dispersado no solo contribuindo para sua contaminação.

Para orientar o uso de herbicidas em restauração de áreas degradadas, devem-se redobrar os cuidados, observados os resultados apresentados na revisão bibliográfica quanto à interferência em processos ecológicos estudados, tal como afetar espécies nativas, acumular na serapilheira, entre outros. Desta maneira, recomenda-se acompanhar processos ecológicos

desde a dimensão microbiológica até a observação ecossistêmica. Percebe-se que os benefícios em relação à recuperação de áreas degradadas superam à breve interferência com herbicidas que pode ser minimizada aplicando tais produtos corretamente (RESENDE; LELES, 2017).

Gregório Filho (2006) observou em Nova Friburgo preparo do solo com trator em linha de maior declive para aração. O pesquisador relata consequências como assoreamento dos córregos – dragados há décadas devido ao transporte de sedimentos – e que “processos erosivos e o assoreamento exemplificam didaticamente, em escala local, a problemática ambiental brasileira”. Devido à observação de manejo inadequado, outra sugestão para mitigar a erosão do solo da região seria a não utilização de trator em área de declive, optando por outra opção de aração. Considerando que os herbicidas estudados também são absorvidos nas partículas de solo, quando gerados e transportados em sedimentos, sua dispersão após as chuvas ou a irrigação seria um problema (GREGÓRIO FILHO, 2006).

O uso de herbicida pré-emergente como o oxifluorfen pode inibir o crescimento vegetal que em períodos chuvosos absorve a energia cinética das chuvas e reduz a energia residual que desagrega o solo (LOMBARDI NETO et al., 1988 apud CARVALHO et al., 2005). Diminuir o uso deste herbicida no período de maior precipitação anual evitaria a exposição do solo e sua consequente erosão.

A fim de minimizar este fator de contribuição de resíduos de herbicida no solo, Alves (2013) recomenda, para uma aplicação correta, o treinamento intensivo e periódico quanto ao uso correto destes produtos, com base nas recomendações das bulas dos herbicidas. Limpar o tanque após o uso é importante para prevenir que resíduos interfiram na aplicação posterior e que sedimentos contribuam para a adsorção do herbicida (ALVES, 2013; GLEBER; SPADOTTO, 2008).

2.3 Metais Tóxicos

A terminologia é variada, podendo ser encontrada como elementos traço, que abrangem um grupo de metais (geralmente, de transição) ou de metalóides, integrantes de poluentes e que estão relacionados à toxicidade, podendo incluir elementos que, em baixos teores, são considerados essenciais aos organismos vivos (micronutrientes) (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Já os “metais pesados” são assim denominados por serem constituídos de peso específico maior que 6 g/cm³ ou número atômico maior que 20 e, com isso, a classificação baseia-se na densidade que abrange também o grupo dos semi-metais e dos não metais (selênio) (COSTA et al., 2006; ALLOWAY, 2010). Alguns metais tóxicos são encontrados, naturalmente na água, no ar, na poeira em suspensão, no solo e nos sedimentos de rios, apresentando importantes funções na vida humana. Contudo, atividades antrópicas podem aumentar suas concentrações no ambiente de modo a influenciar na contaminação do solo (KRISHNA; GOVI, 2007; ALLOWAY, 2010) e, ou, provocar fitotoxicidade por absorção pelas plantas (KABATA-PENDIAS, 2011). O termo adotado neste trabalho será “metais tóxicos” de forma a enfatizar o potencial impacto negativo destes elementos no meio ambiente.

Em estudo da mobilidade e da disponibilidade dos metais tóxicos no solo, Sodré et al. (2001) observaram a complexidade da dinâmica do cobre no perfil do solo, influenciado por sua composição, disponibilidade de matéria orgânica e condições de pH.

Nos ecossistemas tropicais, nos quais predominam solos altamente intemperizados, a movimentação dos metais no perfil do solo é governada principalmente pelo regime hídrico, capacidade de retenção do solo (CAMPOS, 2010). É importante observar a interferência da matéria orgânica na adsorção e na mobilidade de metais visto que, em ambientes tropicais, sua dinâmica diverge da encontrada em clima temperado, como analisado por Campos (2010).

Desta forma, a especiação dos metais tóxicos pode predizer a toxicidade e o risco de

contaminação ambiental de acordo com as formas químicas presentes: solúvel, adsorvido eletrostaticamente (trocável), ligado à matéria orgânica, adsorvido especificamente aos óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, precipitado com carbonatos, fosfatos, silicatos (CORIZINGA et al., 2016; DEVESA-REY; DÍAZ-FIERROS; BARRAL, 2011). Essas frações geoquímicas de metais são obtidas através de extração parcial de soluções diluídas de reagentes ou de modelagem para inferir íons livres e suas concentrações no ambiente (ALLOWAY, 2013) ou sequencial (TESSIER et al., (1979). A fração química F1 refere-se aos elementos extraíveis em água (hidrossolúvel); F2 aos elementos extraíveis em ácido acético (ácido solúvel); F3 aos elementos extraíveis em cloridrato de hidroxilamina (ligados aos óxidos de Fe e Mn); F4 aos metais ligados a MOS através da oxidação com peróxido de hidrogênio e ácido nítrico; e F5 à fração residual.

Sobre o fracionamento químico, a fração biodisponível ($F_{BIO}=F1+F2$) é considerada uma fração em que os contaminantes se apresentam com maior mobilidade e biodisponibilidade (WANG; ZHANG; JIN, 2009), consequentemente, apresentando um maior risco de contaminação dos corpos hídricos e de introdução na cadeia alimentar. Por conseguinte, os metais tóxicos podem ter diferentes dinâmicas no solo de acordo com a forma química, também chamadas de frações geoquímicas.(AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009; KABATA-PENDIAS, 2011).

As atividades agropecuárias podem contribuir como fonte de poluição do solo por metais, conforme observado por Coringa et al. (2016). As frações biodisponíveis, comentadas pelos autores, são as mais importantes no âmbito ambiental devido ao transporte e à mobilidade pela lixiviação. Na fração F4 os metais estão associados a MOS e à fração residual (F5), sendo ligadas aos silicatos minerais estáveis e, ou, oclusos, sendo resistentes ao intemperismo e não estando biodisponíveis (CORIZINGA et al., 2016).

Vale ressaltar que o excesso de metais tóxicos no solo aumenta a possibilidade de inserção deles na cadeia alimentar e, consequentemente, contaminação dos integrantes bióticos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; KRISHNA; GOVI, 2007). Além disso, pode haver a lixiviação destes metais tóxicos no solo com subsequente contaminação do lençol freático e sua inibição no ambiente é variável de acordo com o pH (KRISHNA; GOVIL, 2007; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Fertilizantes de formulação mineral comumente apresentam impurezas que contêm metais tóxicos, não identificadas em seus rótulos, que podem se inserir no solo e no ciclo bioquímico dos organismos (GEDEÃO; CARVALHO; WILLIAMS, 2012; NÚÑEZ; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2006). Esta fonte de contaminação pode afetar, com carga poluente significativa, o corpo hídrico local e ser inserida na água utilizada para a irrigação (NÚÑEZ et al., 1999).

Os fertilizantes fosfatados, de acordo com Jiao *et al.* (2012), são potenciais fontes de elementos traço no solo agrícola, especialmente de arsênio, cádmio e chumbo. A mobilidade de Cd no solo é direcionada pelo pH, teor de MOS, teor de argila e de óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês da fase mineral sólida (JIAO et al., 2012; TILLER, 1989). Há observação também de forte correlação entre Cd e P na parte superficial do solo, cujo uso era pastagem, na Nova Zelândia após 20 anos de aplicação de altas doses de fertilizante superfosfato (JIAO et al., 2012; LOGANATHAN et al., 1995). Comparado ao Cd, a acumulação de As e Pb no solo é limitada a aplicação de adubo fosfata por vários anos (JIAO et al., 2012). A minimização deste problema ambiental provocado pelo uso de fertilizante pode ser feita por meio de um manejo adequado (CHIEN et al., 2011).

Os microrganismos contribuem para a transformação de metais, interferindo em seus ciclos ao mesmo tempo em que são influenciados por estes, isso dificulta a definição de teores críticos que inibam as funções ecológicas e a ciclagem de elementos (MOREIRA; SIQUEIRA,

2006).

Jiao et al. (2012) consideram o processo de remoção de metais tóxicos pelas plantas e por lixiviação como lentos, e levaria décadas para aumentar significativamente as concentrações para acima dos níveis de referência. No entanto, verificaram que o acúmulo pode ser significativo caso os adubos tenham níveis elevados de As, Cd e Pb e forem aplicados por um longo período. Observa-se que os níveis de metais tóxicos em fertilizantes variam de acordo com a localidade (ALLOWAY, 2013; JIAO et al., 2012).

A principal norma brasileira que trata dos teores de metais tóxicos nos solos é a Resolução CONAMA 420, de 28 de dezembro de 2009, que propõe valores gerais de prevenção e investigação e sugere que cada Estado estabeleça o próprio Valor de Referência de Qualidade de Solo-VRQ (BRASIL, 2009). O VRQ é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises químicas de amostras de diversos tipos de solos encontrado no CONAMA, 2009, art.6º, XXII (BRASIL, 2009).

Os valores de Prevenção estabelecidos pela Resolução CONAMA no artigo 6º, tratam da “concentração de valor limite de determinada substância no solo, tal que ele seja capaz de sustentar as suas funções principais”. Já os valores de investigação sugeridos pela Resolução CONAMA 420 denotam “a concentração de determinada substância no solo ou na água subterrânea acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizada” (BRASIL, 2009).

2.4 Matéria Orgânica e Substâncias Húmicas

A fração orgânica do solo é conhecida como matéria orgânica (MO) cuja composição básica é carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), fósforo (P) e enxofre (S) (SILVA; MENDONÇA, 2007). Abrange a parte não viva, no âmbito de fertilidade do solo, representada pelas frações orgânicas conhecidas como substâncias húmicas (SILVA; MENDONÇA, 2007).

O solo é importante para a ciclagem do carbono e para o estoque de C nas formas estáveis da MO (CANELLAS; SANTOS, 2005). De acordo com Silva e Mendonça (2007) a matéria orgânica do solo é dividida em duas fases: a primeira transformação do C do solo é a fixação do C em forma de dióxido de carbono (C-CO₂) por organismos fotossintéticos, finalizada na forma de síntese de compostos orgânicos como amidos, hemiceluloses, celuloses, lignina, proteínas, óleos, ácidos nucléicos entre outros polímeros e a segunda, de acordo com os autores, é a fase de regeneração de resíduos vegetais por microrganismos através da aerobiose, proporcionando a lise estrutural e a mineralização desta MO.

A fonte principal de matéria orgânica para o solo é a vegetação proveniente da queda de material do dossel e de material orgânico em decomposição, que formam a serapilheira e a rizodeposição do solo. O tipo de vegetação e as condições ambientais determinam a quantidade e a qualidade do material depositado, assim como sua heterogeneidade (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

A fração morta da matéria orgânica do solo, oriunda de organismos decompostos, assim como a decomposição química destes resíduos orgânicos, é dividida em dois segmentos, de acordo com o estágio de decomposição: inicial, cujas frações particuladas ainda são identificáveis e avançada, chamada de húmus (DICK et al., 2009a). A biomassa microbiana é primordial para a decomposição desta matéria orgânica no solo, até sua estabilização, conhecida como humificação (DICK et al., 2009).

A humificação, termo utilizado em Stevenson (1994), é o processo no qual a biomassa feita por plantas e animais é transformada em húmus, uma das partes básicas do ciclo

biogeoquímico do carbono no ambiente (CANELLAS; SANTOS, 2005). De acordo com Stevenson (1994), os mecanismos de formação das substâncias húmicas são: I- compostos nitrogenados provenientes da atividade microbiana reagindo com lignina modificada; II- polifenóis são oxidados a quinonas e condensados por reações com compostos amino; III- açúcares reagem com compostos amino até se tornarem macropolímeros de cor escura e alta massa molecular (CANELLAS; SANTOS, 2005).

De acordo com a Sociedade Internacional de Substância Húmicas (IHSS), as Substâncias Húmicas (SH) são macromoléculas de um polieletrólito que tem sua conformação variável de acordo com a condição de solução do solo (CANELLAS; SANTOS, 2005). Tratada como colóide orgânico, tem propriedades como massa molar, densidade de carga elétrica e acidez (CANELLAS; SANTOS, 2005).

A definição de Wershaw considera o modelo de substâncias húmicas em solução como pseudo-micelas, com parte hidrofóbica interior e hidrofílica externa (WERSHAW, 1986). Piccolo (2002) sugere que estas partes sejam interações fracas de Van der Waals em pH neutro e seriam pontes de H^+ ácidas (PICCOLO, 2002).

O termo húmus surgiu em 1761 por Wallerius, significando matéria orgânica do solo. Saussure (1802) nomeou-o como fração escura, futuro ácido húmico (CANELLAS; SANTOS, 2005). O húmus era a essência, fazia a planta crescer, mas a teoria da assimilação de C atmosférico demonstrou outra fonte de C. Os ácidos húmicos (AH) refletem a decomposição microbiana, tendendo a permanecer na MOS. A denominação atual de húmus, humina (HU), ácidos húmicos (AH) e fúlvicos (AF) foi criada por Oden em 1919 (CANELLAS; SANTOS, 2005). Poucos trabalhos consideraram as substâncias húmicas como um processo contínuo de transformações alinhadas à diversidade de formas de carbono no meio (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Os fatores que interferem na formação do húmus e na atividade microbiana do solo são a temperatura, as bases e a drenagem (CANELLAS; SANTOS, 2005). A formação da matéria orgânica do solo é lenta e, assim, mudanças em sua estrutura ocorrerão apenas quando houver grande alteração no sistema, tornando-a um estável e importante indicador ambiental (CANELLAS; SANTOS, 2005).

2.4.1 Substâncias húmicas

A humificação, resultante da ação de enzimas microbianas e relacionada à pressão parcial de oxigênio, é também resultado da condensação abiótica com quebra de ligação de compostos moleculares e ressíntese de macromoléculas (CANELLAS; SANTOS, 2005). O modelo de arranjo supraestrutural de uma substância húmica é importante para descrever a sua dinâmica ambiental, assim como seus efeitos sobre os organismos vivos a exemplo do metabolismo e da bioquímica vegetal (CANELLAS; SANTOS, 2005).

As substâncias húmicas são reconhecidas como as maiores responsáveis pela distribuição de componentes da matéria orgânica no planeta e estas estão presentes em ambientes aquático e terrestre (BERBARA; GARCIA, 2014). São formadas pela degradação química e biológica de fauna e flora e de atividade microbiológica.

A formação de substâncias húmicas pode ser dividida em quatro hipóteses, que podem ocorrer simultaneamente. São estas: transformação vegetal, polimerização química, autólise celular e síntese microbiológica (SCHNITZER, 1978). A hipótese formulada em 2012 propõe a formulação das substâncias húmicas por um processo molecular heterogêneo, associado ao tamanho, forma, afinidade química, hidrofobicidade e estrutura (NEBBIOSO; PICCOLO, 2012).

A atividade agrícola pode interferir na dinâmica das substâncias húmicas em solos

tropicais. O solo que apresenta abundante MOS contém baixo teor de Al^{3+} em solução, sendo propenso a interagir com compostos orgânicos de origem antropogênica, a exemplo de agrotóxicos e fertilizantes. Isto pode ocasionar tanto imobilização do composto introduzido quanto sua mobilização, além de ter efeito direto e indireto na disponibilização de nutrientes aos vegetais (DICK et al., 2009a).

2.4.2 Caracterização das substâncias húmicas

Para caracterizar as substâncias húmicas, faz-se necessário isolar e separar as partes inorgânicas do solo. Canellas e Santos (2005) enunciam que o extrator ideal não existe, mas o escolhido deve alterar minimamente as características das frações húmicas, se adequar ao tipo de solo estudado, ter baixo custo e menor toxicidade em relação aos demais. Na matéria orgânica do solo, os componentes apolares podem ser extraídos utilizando solventes orgânicos e os monômeros de unidades bioquímicas, pela hidrólise ácida (SCHNITZER, 1978).

Uma solução aquosa de base forte, como NaOH 0,1 ou 0,5 mol L^{-1} , pode extrair até 2/3 da MOS de forma sequencial (CANELLAS; SANTOS, 2005). O tratamento prévio do solo com HCl auxilia na remoção de Ca^{+2} e demais cátions polivalentes (CANELLAS; SANTOS, 2005). O extrato alcalino com HCl concentrado induz a precipitação da massa mais elevada, em relação aos ácidos fúlvicos: os ácidos húmicos (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Através da composição elementar, consegue-se discriminar ácidos fúlvicos, húmicos e huminas, em origens diversas e relacionadas ao processo de formação (CANELLAS; SANTOS, 2005). Os principais elementos químicos presentes nas substâncias húmicas são o C e o O com, respectivamente, 55,1% e 35,6%, seguidos dos elementos hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e fósforo (P) (CANELLAS; SANTOS, 2005). Ácidos húmicos (AH) da região de clima tropical apresentam teores de carbono de 35 a 75%. Contudo, o conteúdo de O em ácido fúlvico (AF) varia de 17 a 55,8%. Estes apresentam menor teor de C e N e maior de O, comparado ao ácido húmico. O carbono estável em uma substância húmica tem longa residência no solo, segundo Canellas e Santos (2005).

A fração solúvel são os ácidos fúlvicos (AF), de massa molecular menor e com mais grupos funcionais ácidos. Essa porção lável das substâncias húmicas (ácido húmico e ácido fúlvico) em pH alcalino apresenta maior reatividade e, com isso, maior polaridade, sendo o AF mais solúvel pela maior polaridade e pelo menor tamanho molecular (BENITES; MADAR; MACHADO, 2003).

A parte não extraível do solo representa a humina, fortemente ligada à parte mineral do solo, que agrupa partículas e representa a maior parte do material humificado das zonas tropicais (BENITES et al., 2003). Esta separação deve-se à repulsão eletrostática das cargas negativas das substâncias húmicas de acordo com a variação do pH (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Canellas e Santos (2005) destacam que a condição alcalina pode provocar auto-oxidação e condensação de compostos nitrogenados originando compostos similares às substâncias húmicas, de efeito não significativo de acordo com KROSSHAVN et al., (1992). A quantidade de substâncias húmicas extraídas varia de acordo com o tipo de solo (CANELLAS; SANTOS, 2005). As substâncias húmicas isoladas de Oxisolos são mais hidrofóbicas e aromáticas que os demais solos (BERBARA; GARCÍA, 2014).

Uma avaliação indireta para avaliar a característica estrutural das substâncias húmicas é a relação hidrogênio/carbono (H/C), que indica qualidade e uso do solo. Dados sobre grupamentos funcionais nas substâncias húmicas devem ser analisados com cuidado, visto que muitos métodos analíticos utilizam as frações solúveis (CANELLAS SANTOS, 2005). No solo, estas frações estão sólidas e podem ter comportamento de macro íon apresentando flexibilidade estrutural (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Os grupamentos funcionais das substâncias húmicas modificam-se de acordo com a origem do material, topografia, clima, vegetação e manejo do solo. Uma mesma substância húmica pode ter valor de massa molecular variável, dependendo do pH ou da força iônica do meio (CANELLAS; SANTOS, 2005). Os grupamentos contendo O e N são evidenciados em pesquisa por intervirem na estrutura das funções orgânicas responsáveis pelas propriedades das substâncias húmicas. O grupamento oxigenado auxilia na diferenciação de ácido húmico do ácido fúlvico (CANELLAS; SANTOS, 2005).

As substâncias húmicas podem interagir com íons metálicos no solo, formando complexos com metais que possuem variação de características de estabilidade e químicas (BERBARA; GARCÍA, 2014). É por esta razão que algumas avaliações de processos nutricionais e químicos de metais pesados são influenciadas pelas substâncias húmicas (BERBARA; GARCIA, 2014). A interação com íons metálicos também está relacionada aos grupos oxigenados funcionais (CO_2H_2 , OH fenol e C=O). A presença destes grupos permite a estabilização de complexos com substâncias húmicas (SCHNITZER, 1978). Em conjunto com elementos traço, as substâncias húmicas formam compostos complexos na ordem de estabilidade chumbo, cobre, níquel, cobalto, zinco, cádmio, ferro, manganês e magnésio (IRVING; WILLIAMS, 1953). A interação de cromo hexavalente em ambiente natural pode estar relacionada às SH (LEITA et al., 2009). O Fe apresenta afinidade com o ácido húmico e o Al com o ácido fúlvico (SANTANA et al., 2011).

Em análise de diferentes solos do Estado do Rio de Janeiro, ao aferirem o grau de humificação, Rice e MacCarthy (1991) verificaram que o aumento deste está relacionado ao aumento das reações de descarboxilação e demetilação. Por outro lado, observaram que houve a diminuição das reações de oxidação (RICE; MACCARTHY, 1991).

A fração das substâncias húmicas pode apresentar estrutura diferente de acordo com o material orgânico de origem, de acordo com Berbara e Garcia (2014). Segundo os autores, a capacidade das substâncias húmicas desencadearem o estímulo do metabolismo vegetal está diretamente relacionada à sua estrutura. Além disso, as propriedades relacionadas à estrutura das substâncias húmicas estão ligadas a sua bioatividade (GARCIA et al, 2016). É observado ainda que a composição química dos vegetais pode atuar como percursora da matéria orgânica humificada, a exemplo da lignina, celulose, proteínas e amidos (CANELLAS; SANTOS, 2005). Desta forma, o coeficiente de humificação varia de acordo com a composição vegetal. Entretanto, nem toda massa proveniente de decomposição é transformada em húmus e nem todas as substâncias húmicas formadas recentemente são retidas no solo (CANELLAS; SANTOS, 2005).

O ácido fúlvico pode ser um indicador de disponibilidade de nutrientes em Organossolo, uma vez que obteve melhor correlação com nutrientes do solo comparado ao observado no atributo acidez, de acordo com (MAIA et al., 2013). Neste solo, os autores observaram que, nas frações, ácido húmico e humina apresentaram maior correlação com a acidez ativa (H) e pH.

Os ácidos húmicos são considerados como fração intermediária entre a estabilização dos compostos por interação com o material mineral, e a ocorrência de ácidos orgânicos oxidados livres na solução do solo, como ácidos fúlvicos (BENITES; MADAR; MACHADO, 2003; CANELLAS; SANTOS, 2005). Benites et al. (2003) afirma que a fração orgânica dos solos tropicais é determinada pela humina e que a relação entre os teores de C na forma lábil (AH e AF) indica a mobilidade do carbono no solo. Desta forma, um solo arenoso teria maior relação AH/AF indicando perda seletiva da fração mais solúvel de substância húmica, o AF de acordo com os autores. Os mesmos relatam que a relação entre o extrato alcalino lábil e a humina revela o índice de iluviação da matéria orgânica, que em horizontes superficiais são menores que 1. Iluviação é o aporte de colóide do solo proveniente de um horizonte adjacente (TAVARES et al., 2008).

Na Amazônia, a maior parte do C da MO humificada está na forma de ácido fúlvico livre e humina e o restante é fração alcalino-solúvel, como ácido húmico e fúlvico de acordo com Canellas e Santos (2005). Os autores ainda mencionam que quanto maior o teor de ácido húmico, maior a acidez. Em clima tropical úmido, verifica-se uma dominância dos ácidos fúlvicos sobre os ácidos húmicos, e a relação AH/AF diminui de acordo com o aumento da profundidade (CANELLAS; SANTOS, 2005). Na superfície de Latossolos de regiões tropicais úmidas e quentes, a mineralização da matéria orgânica é sempre mais rápida (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Para Argissolos, (CANELLAS et al., 2000) verificaram no Estado do Rio de Janeiro, por meio de análise das frações humificadas da matéria orgânica de uma topossequência, que perfis dos terços superior e médio da encosta tinham maior percentual de humina comparado aos situados no terço inferior, com menor percentual de ácidos húmicos até mesmo em Argissolos eutróficos. O valor da razão AH/AF observado pelos autores, no geral, foi menor. Contudo, perceberam um aumento dos valores desta relação de acordo com a descida na encosta (CANELLAS; SANTOS, 2005).

O manejo do solo pode interferir nas SH, como calagem e fertilização orgânica: a primeira atua na correção do pH de solos ácidos e, ante isso, interfere na dinâmica das substâncias húmicas diminuindo o teor de ácidos húmicos (CANELLAS; SANTOS, 2005)(SANTANA et al., 2011). Esta diminuição ocorre em virtude do decréscimo de alumínio trocável e do aumento de cálcio ligado à matéria orgânica. A dinâmica descrita inicia a desestabilização das moléculas orgânicas, deixando-as expostas à ação microbiana (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Isto posto, a MO auxiliaria na retenção e na degradação de moléculas orgânicas mediante à manutenção da microbiota que realiza esta atividade, como microrganismos que biodegradam pesticidas e atuando como sítios ativos na retenção destes na forma de estabilizadores estruturais e tampões químicos (OLIVEIRA; REGITANO, 2009). A MO também atua protegendo e fornecendo nutrientes aos microrganismos do solo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Isso contribui para a utilização das SH na remediação do solo, através do aumento da atividade e das comunidades bacterianas que atuam na degradação de compostos orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (KALANTARY; BADKOUBI, 2006).

2.5 Riqueza Bacteriana

Os microrganismos ocupam 0,5% do “espaço poroso do solo”, ampliado de forma significativa ao tratar do solo rizosférico pelo aumento de substrato (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). O solo é definido pela heterogeneidade das suas características estruturais e químicas, que provêm diferentes micro-habitats para a microbiota (ZABALOY et al., 2011). A maioria dos microrganismos localiza-se no entorno da partícula de água dentro do microagregado do solo. A atuação do organismo no ecossistema, caracterizada pela diversidade funcional e metabólica, favorece a construção das características do solo (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Equanto a diversidade molecular é definida como o número e a distribuição de diferentes sequências presentes no DNA extraído diretamente da comunidade de um habitat (GARBEVA; VAN VEEN; VAN ELSAS, 2004), a riqueza refere-se ao número de espécies diferentes (MELO; ALEGRE, 2008). No habitat solo estima-se que bactérias ocupam apenas 0,1 mm³ de 500 mm³ de poros em 1 cm³ de solo (PALLUD et al., 2004).

Os microrganismos reagem às mudanças no ambiente. A diminuição da cobertura vegetal, por exemplo, induz a uma menor quantidade de MO e a uma redução da comunidade microbiológica (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Neste aspecto, há estudos *in vitro*

demonstrando toxicidade de xenobióticos para bactérias. As funções podem até não sofrer alteração, a exemplo da respiração microbiana, e ocultarem o impacto na diversidade de microrganismos não-alvo segundo Moreira e Siqueira (2006). Os autores também relatam que o tempo de recuperação da população às mudanças está relacionado ao nível de atividade residual do agrotóxico.

Com relação aos metais pesados, a presença de Zn e Cu na solução do solo inibe o crescimento de bactérias neste ecossistema (ROUSK et al., 2012). Entretanto, em solos contaminados por resíduos da agroindústria, já foram encontrados plasmídeos de resistência a Zn^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} e Ni^{+2} em bactérias do solo que podem se alterar ou induzir de acordo com o agente seletivo, como um antibiótico ou um metal (LIU et al., 2018; MALIK; KHAN; ALEEM, 2002; NIES, 1992). É possível ocorrer também o deslocamento da composição da comunidade bacteriana e das redes de interações, facilitando a adaptação dos microrganismos à contaminação por metais pesados (LI et al., 2017a).

Para alguns elementos, como o Cd e o Cr, a redução de íons metálicos diminui a sua toxicidade e permite que outras formas de vida, como bactérias, sobrevivam em ambiente hostil (LI et al., 2017b). Estes metais podem estar presentes nos fertilizantes, inclusive no Brasil (MATOS, 2016; NÚÑEZ; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2006; SANTOS; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2002; VIEIRA DA SILVA et al., 2017).

Microrganismos são melhores indicadores ambientais quando comparados aos físicos-químicos por respondem imediatamente às mudanças ambientais (NANNIPIERI et al., 2003, ZABALOY et al., 2011). O herbicida paraquat não afeta a nitrificação do N orgânico, mas diminui a liberação de NH_4^+ (amonificação) da MOS (TU; BOLLEN, 1968), atividade importante para a fertilidade do solo. Os autores relataram o estímulo da atividade metabólica microbiana com a evolução da emissão de CO_2 e do consumo de O_2 . A alteração da dominância de microrganismos no solo é notada após aplicação de paraquat, tal qual a diminuição da população microbiana, não havendo alteração no pH do solo (TU; BOLLEN, 1968).

O uso do solo por atividade agrícola após longo período de uso, comparado ao solo de floresta, apresenta mudanças significativas na comunidade bacteriana (CHAER et al., 2009). A utilização de herbicida como fonte parcial de carbono, nutriente e energia pelos microrganismos é chamada de co-metabolismo por Zabaloy et al. (2011). Este co-metabolismo pode provocar o crescimento microbiano com o co-substrato, mas por si mesmo não o suporta. Entretanto, pode gerar metabólitos que poderiam ser completamente degradados por outra população bacteriana do solo, como ocorre com o herbicida 2,4-D e glifosato (ZABALOY et al., 2011).

A degradação de herbicida pelos microrganismos do solo está relacionada, desta forma, ao sequestro físico de herbicida na matriz organoquímica, à estabilização da superfície do sorvente e à redução da concentração na fase aquosa a níveis que inibam o crescimento microbiano (ZABALOY et al., 2011). O termo “Tolerância de Comunidade Induzida por Poluentes (PICT)” é utilizado para caracterizar a longa exposição de uma comunidade ao poluente que a torna tolerante, com isso a eliminação de espécies sensíveis e o aumento de espécies tolerantes podem ser considerados bioindicadores (ZABALOY et al., 2011).

O aumento da população bacteriana do solo pode degradar compostos-alvo por meio da adição de MO de diferentes origens. Esta atividade microbiológica aceleraria a degradação de pesticida no solo (ZABALOY et al., 2011). Outro fator que minimizaria o nível de xenobiótico no solo é a capacidade de adsorção de agrotóxicos pelas substâncias húmicas, que diminuiria sua toxicidade (ZABALOY et al., 2011).

A absorção por plantas e microrganismos de biofertilizante/bioestimulante contendo aminoácidos, peptídeos, ácidos húmicos pode ativar a comunidade bacteriana do solo, destacando o uso destes parâmetros para mensurar a qualidade do manejo empregado no solo (ZABALOY et al., 2011). Gomez et al. (2014) com o objetivo de observar o comportamento do

oxifluorfeno em solos com diferentes resíduos orgânicos e sua influência nas atividades biológicas e biodiversidade do solo, cujas fontes MOS foram analisadas levando-se em conta o peso molecular de suas proteínas (resíduo de arroz, lodo de esgoto e esterco de ovelha), constataram que a aplicação de oxifluorfeno fez decrescer a atividade da desidrogenase em 47,8%.

A aplicação de MO em solo com herbicida fez decair a concentração de oxifluorfeno, composto de efeito tóxico para a atividade enzimática e a diversidade do solo, queda esta agravada pela alta persistência de oxifluorfeno no solo (GÓMEZ et al., 2014; ZABALOY et al., 2011).

Zilli et al. (2007) observaram ausência de Unidades Taxonômicas Operacionais-(UTOs) em DGGE de áreas de cultivo de soja com tratamentos em que havia recebido aplicação de herbicida à base de glifosato com ou sem imazaquin, bem como aparecimento de bandas esporádicas nas repetições realizadas.

3 CAPÍTULO I

**METAIS TÓXICOS E NUTRIENTES EM SOLOS DA
MICROBACIA HIDROGRÁFICA DE BARRACÃO DOS MENDES,
NOVA FRIBURGO-RJ: ÁREA DE PRODUÇÃO DE HORTALIÇAS
VERSUS ÁREA DE MATA**

3.1 RESUMO

A região Serrana do Estado do Rio de Janeiro tem expressiva produção de hortaliças, sendo responsável pelo abastecimento destes produtos na capital. O uso de insumos agrícolas com o manejo adequado e constante acompanhamento do solo é negligenciado por produtores, como visto na região da microbacia hidrográfica Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ. Observa-se que compostos presentes no adubo, ao serem adicionados ao solo, podem deixar resíduos. Conforme a mudança dos atributos do solo, relevo e declividade, pode ocorrer mudança na relação entre os resíduos destes agroquímicos com o solo, como a adição de metais e sua biodisponibilidade. Dispõe-se que elementos essenciais em maiores quantidades podem prejudicar a produção de hortaliças. Desta maneira, estes devem estar em quantidade adequada e na fração prontamente biodisponível para as plantas, como na fração hidrossolúvel. Isto posto, foi realizada a extração da fração hidrossolúvel (F1), fração ácido solúvel ou adsorvida na superfície dos colóides minerais (F2), fração associada à superfície de óxidos de ferro e alumínio pouco cristalinos (F3), fração associada aos compostos orgânicos estáveis (F4) e fração residual ligada ao ferro com alto grau de cristalinidade (F5) dos metais tóxicos presentes no solo de diversos pontos da microbacia hidrográfica e relacionada aos atributos do solo com o objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de agroquímicos nos solos da região. Como resultado, observou-se que a atividade agrícola promoveu aumento nos teores pseudototais e biodisponíveis dos metais e nutrientes no solo, comparados às áreas contíguas à presença de mata na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes. Acrescenta-se aos resultados o incremento das concentrações pseudototais de Cd, Cu, Mn, P e Zn nos solos das áreas cultivadas com hortaliças, que foi influenciado pelo uso de insumos agrícolas e pelo relevo. A análise de componentes principais mostrou proximidade dos maiores teores pseudototais de metais, K, P e pH nas áreas de plantio de hortaliças. Para as frações biodisponíveis dos metais Fe, Mn, Cu e Zn ($F_{BIO}=F1+F2$) nas áreas com plantio de hortaliças, notou-se a relação com o pH e declividade, e para o Co, Cd e Ni biodisponíveis a relação deu-se com o CO. Já para as áreas com mata, houve a correlação positiva entre os metais biodisponíveis Pb, Fe e declividade, assim como entre o Cu e o pH. Conclui-se que houve alterações nos níveis de nutrientes e metais tóxicos em áreas de produção intensiva de hortaliças comparadas às áreas de mata na Microbacia de Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ.

Palavras chave: Fração geoquímica. Declividade. Metais pesados.

3.2 ABSTRACT

The mountain region of the State of Rio de Janeiro has an expressive vegetable production, accounting for the supply of these products in the capital. The use of agricultural inputs with adequate management and constant monitoring of the soil is neglected by farmers, as seen in the region of the Barracão dos Mendes hydrographic basin in Nova Friburgo, state of Rio de Janeiro. It is observed that residues from the fertilizer itself and other inputs can be added combined with the fertilization. As the characteristics of the region change, such as the soil attributes, relief, and declivity, a change in the relationship between the residues of these inputs and the soil are likely to occur, for example, the addition of metals and their bioavailability. It is argued that essential elements in larger quantities, they may hinder the vegetables production. For this, they should be in the form readily bioavailable to the plants, as in the water-soluble fraction. In order to evaluate the effects of the application of these agrochemicals on the soils of the region, the water-soluble fractions (F1), soluble or adsorbed acid fractions on the surface of the mineral colloids (F2), fractions associated to the surface of iron oxide and aluminum, fractions associated to stable organic compounds (F4) and residual iron - bound fraction with high degree of crystallinity (F5) of the toxic metals were obtained in the soil at several points of the watershed and correlated with soil and relief attributes. As a result, it was observed that the agricultural activity promoted an increase in the pseudo-total and bioavailable contents of the metals and nutrients in the soil compared to the areas next to the presence of forest in the hydrographic microbasin of Barracão dos Mendes. The results show an increase in the pseudo-total concentrations of Cd, Cu, Mn, P and Zn in soils cultivated with vegetables, which was influenced by the use of agricultural inputs and relief. The analysis of principal components shown a relation of the pseudo-total contents of metals, K, P and pH with the areas planted with vegetables. For the bioavailable fractions of the metals Fe, Mn, Cu and Zn ($FBIO = F1 + F2$) in the areas planted with vegetables, a relation with pH and slope was observed, and for Co, Cd, and Ni bioavailable the relation was given with CO. As for the areas with forest, there was a positive correlation between the bioavailable metals Pb, Fe, and slope, as well as between Cu and pH. It was concluded that alterations occurred in nutrient and toxic metal levels in intensive vegetable production areas compared to the forest areas in the Barracão dos Mendes microbasin in Nova Friburgo-RJ.

Key words: Geochemical fraction. Slope. Heavy metals.

3.3. INTRODUÇÃO

A região serrana é principal produtora de hortaliças do Estado do Rio de Janeiro e a segunda maior do Brasil (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2017). Apresenta, na grande maioria de sua extensão, áreas de elevada vulnerabilidade natural em função de sua geomorfologia com topografia acidentada (CANEDO et al., 2011). O município de Nova Friburgo é o maior produtor de hortaliças da região Serrana e apresenta a maior produção de couve-flor do Brasil correspondendo a 60% da produção do Estado do Rio de Janeiro (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2017), principalmente no período de inverno, e de tomate no período de verão, abastecendo o mercado no período da entressafra (GRISEL; ASSIS, 2012; PIERRE-NICOLAS, 2015). Em grande parte dessas áreas, pratica-se agricultura de montanha, com predomínio de agricultores familiares, baixa disponibilidade de mão de obra e cultivo intensivo de hortaliças. Os cultivos são, em sua maioria, convencionais, com aração profundas e gradagens no sentido do declive do terreno e sequenciados ao longo do ano. Esta pouca diversificação das espécies cultivadas favorece a sobrevivência de inóculos de importantes patógenos habituais do solo, de pragas e a diversificação de espécies de plantas invasoras. De forma geral, e dependendo da região, predomina o cultivo de culturas como tomate, couve-flor, brócolis, repolho, feijão-de-vagem, erva-maté, salsa, cebolinha, coentro, alface, cenoura, beterraba. O manejo intensivo do solo, muitas vezes em áreas com acentuada declividade, a aplicação massiva de agroquímicos, os sistemas inadequados de irrigação para a região e a pouca diversificação das espécies/famílias cultivadas resultam em problemas diversos como: perdas de solo por erosão, contaminação do solo, de águas superficiais e de reservatórios e hortaliças produzidas com metais pesados e insumos.

Neste processo há a intensificação dos desequilíbrios ambientais (maior aporte de produtos na planta, solo, reservatórios de água e cursos hídricos) e principalmente, uma menor qualidade de vida dos produtores e dos alimentos produzidos. Este desequilíbrio decorre, em grande parte, da introdução de insumos na cadeia produtiva que, em sua maioria, contém metais pesados como princípio ativo (Cu, Zn e Mn) ou como impurezas (Cd, Pb, Ni, As e outros), como no caso de fertilizantes e de agrotóxicos. Outras características inerentes aos agrotóxicos é a elevada persistência no solo, ter de baixa a moderada solubilidade em água e de moderada a alta adsorção à matéria orgânica, como, por exemplo, alguns herbicidas, isso pode levar à contaminação do solo, das águas superficiais e das hortaliças produzidas (FILGUEIRA, 2013).

A microbacia de Barracão dos Mendes encontra-se no distrito de Campo do Coelho no município de Nova Friburgo-RJ e tem como principal atividade econômica a produção intensiva de hortaliças. Está localizada em área considerada de amortecimento do Parque Estadual dos Três Picos (PETP), unidade de conservação de gestão estadual que tem, entre as suas finalidades, a função de proteger a biota. Considerando a vulnerabilidade natural da região, o cultivo convencional de hortaliças torna-se uma ameaça para a sustentabilidade da produção, uma vez que eleva o risco de degradação do solo e dos corpos hídricos, consequentemente, causa queda na produtividade agrícola e riscos de contaminação do parque (CALEGARI et al., 1993).

Atentando-se à sustentabilidade dos sistemas produtivos na principal área agrícola do Estado do Rio de Janeiro, ao grande número de agricultores familiares que deles dependem e à crescente preocupação com a qualidade das hortaliças produzidas, com a preservação e com a sustentabilidade das áreas do Parque, elaborou-se o presente capítulo, com o objetivo de avaliar as principais alterações nos níveis de nutrientes e metais tóxicos em áreas de produção intensiva de hortaliças e de mata na Microbacia de Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ.

3.4 MATERIAL E MÉTODOS

3.4.1 Amostragem

A coleta foi feita nos dias 07 e 08 de julho de 2016, em 11 propriedades rurais. Em nove destas, foi coletado solo em área de cultivo de hortaliças (P) e áreas com remanescente de mata (M) (P1, M1; P4, M4; P6, M6; P8, M8; P9, M9; P11, M11; P14, M14, P15, M15, e P16, M16). Na propriedade com área de plantio P3 foi coletado solo de área de hortaliça e a amostra M12 é da área de mata. Os pontos amostrais foram selecionados por declividade e representatividade, totalizando 10 pontos em áreas de produção de hortaliças e com uso de agroquímicos, e 10 pontos em áreas de mata próximas a essas propriedades. Desta forma, amostras com a mesma numeração representam a mesma propriedade rural mas com usos distintos de solo.

Durante a coleta foi aplicado questionário com informações relevantes para a interpretação dos dados, como: características da região, manejo do solo, tipo e fonte hídrica para irrigação, uso anterior e atual do solo e quais os tipos e quantidades de agroquímicos eram aplicados pelos proprietários e, ou, responsáveis pela área.

Os pontos amostrados foram georreferenciados com GPS topográfico, marca Garmin, modelo Montana TM 650. Cada amostra composta foi constituída de trinta subamostras, coletadas na profundidade de 0 a 20 cm, ao redor de cada ponto escolhido. As amostras de solo foram secas ao ar em casa de vegetação do Departamento de Solos da UFRRJ. Posteriormente, foram destorreadas em almofariz de ágata e peneiradas em tamiz de malha de 2 mm.

3.4.2 Nova Friburgo

A área de estudo comprehende a microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, situada na cidade de Nova Friburgo, região Serrana do Estado do Rio de Janeiro, Brasil (Figura 3). Está situada em Latitude 22°16'55" e Longitude 42°31'52" e é limítrofe aos municípios de Cachoeiras de Macacu, Silva Jardim, Casimiro de Abreu, Macaé, Trajano de Moraes, Bom Jardim, Duas Barras, Sumidouro e Teresópolis (Figura 3 D).

O clima é tropical de altitude, com temperatura amena no verão e fria no inverno (PMNF, 2015). No ano de 2016, a temperatura mínima durante o inverno foi de 9°C e a máxima no verão foi de 26°C (INMET, 2016). As áreas da microbacia apresentam altitude que variam de 1000 a 2500 m (Figura 3A).

Os solos dominantes na região do estudo (

Figura 3C) são identificados no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) como Cambissolos e Latossolos Vermelho-Amarelos e, na vertente oriental das montanhas ocorrem Argissolos Vermelho-Amarelos e Argissolos Vermelhos eutróficos, de acordo com DANTAS et al. (2005). Segundo os autores, as atividades agrícolas ocupam áreas de planícies fluviais e baixas vertentes menos declivosas do domínio montanhoso da região.

A análise de solo da microbacia de Barracão dos Mendes (Tabela 2) indica alto teor de areia, com destaque para os teores maiores que 50%: área cultivada 3 ($679,78 \text{ mg kg}^{-1}$) e 14 ($521,27 \text{ mg kg}^{-1}$), pertencendo à classe textural franco-arenosa e franco-argilo-arenosa, respectivamente (SANTOS et al., 2005). Quanto ao teor de argila, o maior teor (43,9%) encontra-se na área P16 com $438,80 \text{ mg kg}^{-1}$ estando, em acordo com os autores Santos et al. (1996), de classe textural argila. E o menor teor de argila situa-se na área P3, com 184 mg kg^{-1} , sendo um solo de classe textural franco-arenosa (SANTOS et al., 2005).

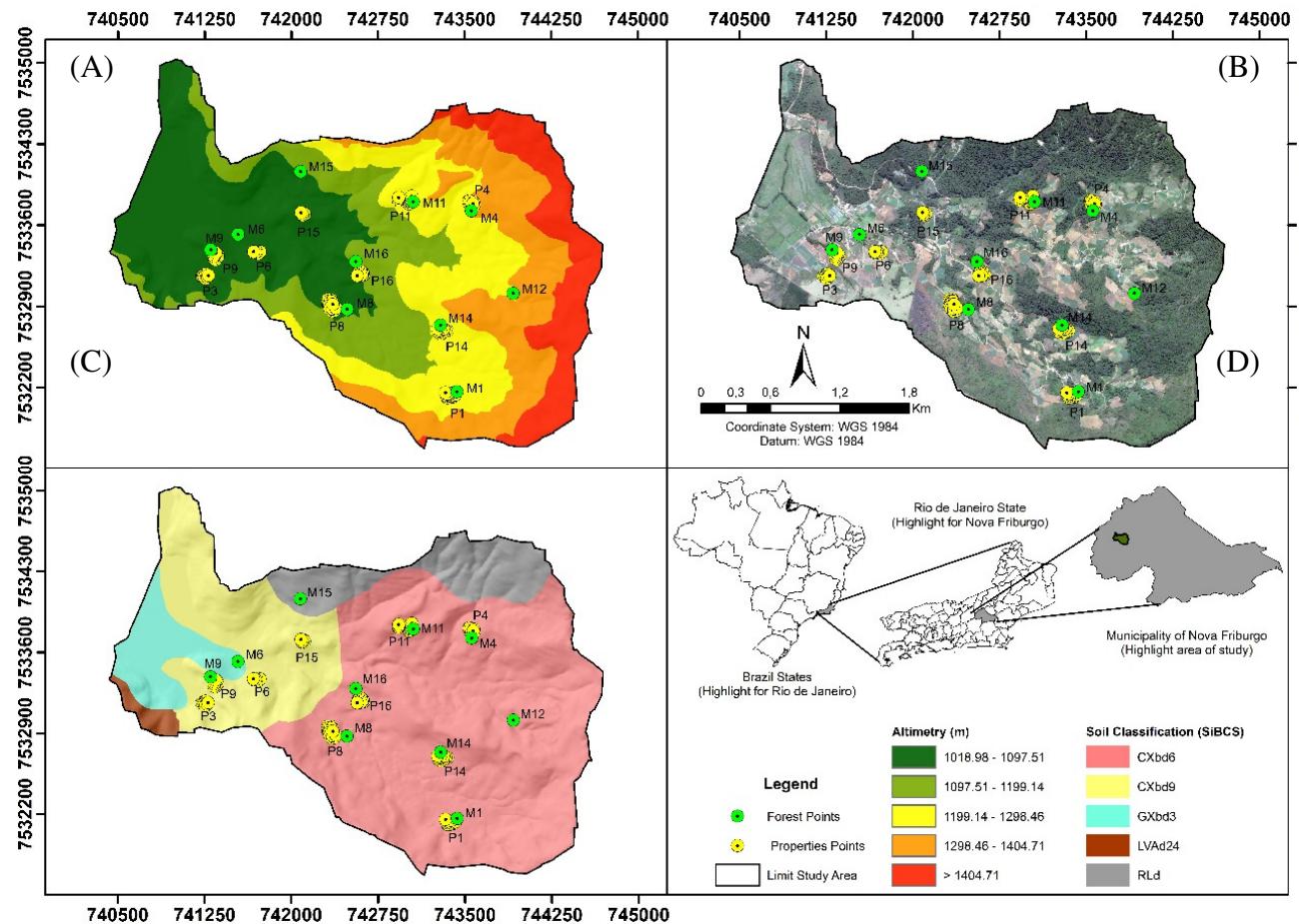


Figura 3. Caracterização da área de estudo: (A) altimetria da área amostrada na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes; (B) imagem com áreas contendo mata e áreas sem mata; (C) classes de solo da microbacia de acordo com a SiBCS; (D) localização geográfica do Estado do Rio de Janeiro, do município de Nova Friburgo e da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes. Os pontos verdes correspondem às 10 áreas contendo mata (M) e os pontos amarelos às 10 áreas cultivadas com hortaliças (P). Mapas: Guimarães (2018).

Tabela 2. Declividade, altimetria e teores de areia, silte e argila das 11 áreas amostradas com plantio de hortaliças e com mata situadas na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.

Local	Areia	Silte	Argila	Declividade	Altitude
		mg kg ⁻¹ *		(%)	m
P1	433,87	184,93	381,20	38,92	1253,44
P3	679,78	136,22	184,00	17,05	1033,04
P4	420,33	147,00	432,67	8,16	1312,59
P6	450,50	126,63	422,88	20,13	1066,66
P8	462,50	129,38	408,13	36,18	1095,49
P9	459,17	161,83	379,00	16,21	1074,46
P11	424,50	177,33	398,17	28,18	1268,75
P12§	491,00	174,50	334,50	-	-
P14	521,27	162,82	315,91	38,31	1219,10
P15	486,83	110,83	402,33	25,37	1067,56
P16	428,00	133,20	438,80	37,92	1100,09

*Média das subamostras das propriedades coletadas. § P12 foi considerada apenas a análise em área com mata (M12) e P3 a área com plantio.

3.4.3 Manejo do solo

As informações sobre a condução das hortaliças foram obtidas através das informações de questionários aplicados a todos os produtores da região estudada, contendo as seguintes informações: cultivos agrícolas, agroquímicos usados, quantidades, número de aplicações e captação de água para irrigação que encontram-se na Tabela 4.

Nas áreas com plantio da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ, a couve-flor foi a cultura predominante nas propriedades analisadas, corroborando com os dados do censo agropecuário do IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE, 2017). Em algumas propriedades, além da couve-flor estavam sendo cultivados também tomate, milho ou ervilha. Somente a propriedade 16 não estava cultivando couve-flor na época da coleta das amostras de solo, sendo encontrada apenas couve-manteiga (Tabela 3).

A prática de calagem só foi realizada nas propriedades P3, P6, P11, P14, P15 e 16. As propriedades P3, P6, P14, P15 e P16 utilizam fertilizantes minerais formulados contendo os macronutrientes Nitrogênio, Fósforo e Potássio – NPK. São utilizados fertilizantes orgânicos como esterco de cama de galinha. Considerando-se as propriedades analisadas, 80% utilizam cama de ave procedente de granjas localizadas no município de São José do Vale do Rio Preto, também na Região Serrana. As propriedades P4, P8 e P11 só utilizam cama de ave. O uso de “farinha de ossos” foi relatado apenas na área cultivada P11.

Com relação aos fertilizantes utilizados pelos produtores locais, nas propriedades P16 e P14 foi usado fertilizante NPK na proporção 3-10-5, acrescido de 30% de cálcio (Ca). Na área plantada P8 apenas fertilizante mineral foi aplicado. Na área P15, foi relatada a utilização de calcário em cova e CaSO₄. Nas propriedades P3 e P9 foi usado o NPK nas proporções 12-0-12 mais Ca. Nas áreas P3, P8, P9, P11 e P16 foram aplicados esterco de cama de ave, o cloreto de potássio (KCl) foi usado em P16. Boro (B) e adubo orgânico de cobertura foram aplicados na área P14. Apenas na área P14 foi relatado o uso de adubo verde com aveia preta.

A aplicação do herbicida contendo o princípio ativo oxifluorfeno foi relatada pelos produtores das áreas P4, P6, P11 e P14. O último enfatizou não utilizar o oxifluorfeno há 2 anos.

O responsável pela área cultivada P16 relatou que o herbicida oxifluorfeno aplicado por vizinho (não identificado) afetou sua área cultivada há alguns anos. Também foram utilizados os herbicidas contendo paraquat, no mínimo uma vez ao ano. O uso de glifosato foi citado pelos produtores nas áreas cultivadas P3, P6, P8, P9, P11, P14, P15 e P16.

A água utilizada para irrigação nas áreas P3, P6, P9, P11, P15 e P16 provém de “açude” local com barragem, situado em área de concavidade acentuada localizada à jusante da área de produção, recebendo a água que escoa da área de cultivo (Tabela 3). Os cultivos das áreas P4, P8, P11 e P14 utilizam água “de nascente” para irrigação por gravidade, localizada à montante. A prática de pousio do solo entre os cultivos foi relatada nas áreas plantadas P4, P6, P8, P9, P11 e P14. Na área de mata consolidada M12, localizada em topo de morro, foi relatada existência de floresta há aproximadamente 40 anos.

.

Tabela 3. Cultivos agrícolas e agroquímicos usados nas áreas com plantio na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

Local	Cultura	Insumos agrícolas	Herbicida	Quantidade	Aplicações/ano	Origem da água para irrigação	Descanso do solo
P1*	Couve-flor Tomate	Calcário NPK Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Glifosato	0,5/200L 2/200L	1x 2x	Açude	Não
P3	Couve-flor	Calcário NPK Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Glifosato	0,5/200L 2/200L	1x 2x	Açude	Não
P4	Couve-flor	Adubo verde + aveia	Paraquat Oxifluorfeno	0,5/200L 1/200L	1x 1x	Nascente	Sim
P6	Milho Couve-flor	Calcário NPK Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Oxifluorfeno Glifosato	0,5/200L 0,5/200L 4/400L	1x 1x 2x	Açude	Sim
P8	Couve-flor	Fertilizante inorgânico Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Glifosato	0,5/200L 1/200L	1x 1x	Nascente	Sim
P9	Ervilha, Tomate Couve-flor	NPK Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Glifosato	0,5/200L 2/200L	1x 2x	Açude	Sim
P11	Couve-flor	Calcário Farinha de osso Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Oxifluorfeno Glifosato	0,5/200L 1/200L 2/200L	2x 2x 2x	Nascente	Sim
P14	Couve-flor Tomate	Calcário NPK e Boro Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Oxifluorfeno Glifosato	0,5/200L 1/200L 2/200L	2 anos sem oxifluorfeno	Nascente	Sim
P15	Couve-flor Abobrinha	Calcário e Ca (NO_3) ₂ NPK e $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Paraquat Glifosato	250/100mL	1 ano sem paraquat	Açude	Não
P16	Couve- manteiga	Ca (NO_3) ₂ NPK e KCl Fertilizante orgânico (cama de ave)	Paraquat Glifosato	0,5/230L 2/230L	1x (até 2015) 1x	Açude	Não

3.4.4 Características do solo

As análises químicas e granulométricas foram realizadas nas 20 amostras compostas, em triplicata e foram constituídas das seguintes determinações: matéria orgânica (MO); carbono orgânico (C%), pH (H_2O), P assimilável, K, Ca, Mg, Na e Al^{+3} trocáveis, H+Al (acidez potencial); soma de bases (SB); saturação de bases (V%), e CTC, segundo metodologia da EMBRAPA (TEIXEIRA et al., 2017).

3.4.5 Metais tóxicos

Para análise dos teores pseudototais dos metais tóxicos: Cu; Fe; Mn; Ni; Co; Cr; Pb; Zn; Cd, e Al, foram pesadas 0,5 g das amostras de terra digeridas por via úmida em sistema fechado em digestor MARS Xpress®, por 8 min e 40 s até atingir 175°C, utilizado o método SW-846 3051A (USEPA, 2007), aplicando a relação de 3 de HNO_3 para 1 de HCl. Após a manutenção da temperatura por 4 min e 30 s adicionais, foi realizado o resfriamento para avolumar os extratos a 25 mL com água milliQ, filtrados em papel filtro (filtração lenta) e armazenados em tubos tipo *falcon* de polietileno. Os extratos foram analisados em aparelho espectrofotômetro de absorção atômica Varian EspectrAA 55B.

Para validação do procedimento analítico foi utilizado o material de referência SRM 2709a *San Joaquin Soil* certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2003). O certificado que acompanha o material aponta que os teores são determinados com base em métodos de determinação do teor total, abertura com ácido fluorídrico (HF) para a solubilização dos silicatos do solo, ou mediante a utilização de métodos não destrutíveis, como fluorescência de raios X (NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2003). Como foi utilizada a digestão parcial (pseudo-total) na presente pesquisa, recomenda-se aplicar as recuperações baseadas em valores lixiviados (*leachable concentrations*). As recuperações foram consideradas satisfatórias por apresentarem-se acima de 70%.

Nas mesmas amostras, foi realizada a extração sequencial, obtendo-se cinco frações geoquímicas, de acordo com o método da *Community Bureau of Reference* – BCR (URE et al., 1993) com pequenas modificações, incluindo-se para primeira extração água destilada e deionizada. Posteriormente, procedeu-se de forma sequencial as seguintes extrações com as soluções listadas abaixo:

Solução A – ácido acético ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$);

Solução B – cloridrato e hidroxilamina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$);

Solução C – peróxido de hidrogênio ($8,8 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 2,0- 3,0) + HNO_3 e – acetado de amônio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Em todos os extractores, foram realizadas extrações em branco, que consistiram em extrações sem solo com 5 repetições.

A seguir serão descritas as etapas da extração sequencial:

Etapa 1: adicionou-se 40 mL de água destilada e deionizada sobre 1g de solo em tubo tipo *falcon* (para centrifugar) e depois estas substâncias foram colocadas em agitador de mesa horizontal para agitação por 20 h a temperatura ambiente. Após agitadas, as amostras foram centrifugadas por 15 min à 3000 RPM. Em seguida, separou-se a fase líquida e manteve-se a fase sólida no tubo, que foi “lavado” com água deionizada. A lavagem consistiu em adicionar o volume de 10 mL de água no sólido, agitando por 15 min em mesa agitadora, centrifugando-os a 3000 RPM. Na lavagem, a fase líquida resultante da lavagem foi retirada e adicionada em

recipiente até completar volume de 50 mL.

Etapa 2: adicionou-se 40 mL da solução A sobre o sólido resultante da centrifugação da Etapa 1 e, em agitador de mesa horizontal, agitaram-se as amostras por 20 h a temperatura ambiente. Após agitadas, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 3000 RPM. Em seguida, retirou-se a fase líquida e manteve-se a fase sólida no tubo, que foi “lavado” com água deionizada. A lavagem citada na Etapa 1 foi realizada e, após, retirou-se a fase líquida resultante da lavagem e colocou-se no recipiente, completando o volume para 50 mL.

Etapa 3: adicionou-se 40 mL da solução B sobre o sólido da etapa 1 e colocou-a em agitador de mesa horizontal para agitação por 20 h a temperatura ambiente. Após agitadas, as amostras foram centrifugadas por 15 min a 3000 RPM. Em seguida, retirou-se a fase líquida, alocando-a em recipiente apropriado e mantendo a fase sólida no tubo, lavando-o como realizado na Etapa 1 e, após, o recipiente foi preenchido até completar 50 mL.

Etapa 4: adicionou-se 10 mL da solução C ao sólido lavado da Etapa 2, descansando por 1 h com agitação esporádica. Após, mais 10 mL da solução C foram acrescentados e as amostras foram colocadas em banho-maria a 85°C até o volume do líquido chegar a 2 ou 3 mL marcados no tubo *falcon*. Posteriormente, foram adicionados 50 mL da solução de acetato de amônio e prosseguiu-se a agitação por 20 h em mesa agitadora a 3000 RPM, coletando-se a fase líquida até completar 50 mL. Foram determinadas as concentrações de elementos-traços nos extratos obtidos por espectrofotometria de absorção atômica, empregando-se o equipamento VARIAN- AA600. As frações geoquímicas definidas foram as seguintes:

F1: extração com água. **Fração hidrossolúvel;**

F2: extraído com ácido acético ($0,11 \text{ mol L}^{-1}$). Metais ligados eletrostaticamente e adsorvidos especificamente na superfície dos colóides minerais e precipitados com carbonatos.

Fração ácido solúvel;

F3: extraído com cloridrato de hidroxilamina ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). **Fração adsorvida, especificamente, associada predominantemente à superfície de óxidos de ferro e alumínio pouco cristalinos;**

F4: extraído com peróxido de hidrogênio ($8,8 \text{ mol L}^{-1}$) + HNO_3 . **Fração associada predominantemente a compostos orgânicos mais estáveis; e**

F5: Total das frações (F1; F2; F3 e F4). **Fração associada aos compostos de Fe com alto grau de cristalinidade e formas oclusas** (Fração residual).

3.4.6 Análise estatística

Para a elaboração de tabelas e análise estatística descritiva com os parâmetros de posição (média) e amplitude (valor mínimo e máximo), utilizou-se o programa *Microsoft Office Excel* (2013). Os coeficientes de correlação de Sperman foram feitos no programa SAS (SAS, 2010), ao nível de significância de 5%.

A análise de componentes principais (ACP) foi usada para identificar as principais variáveis responsáveis pelas alterações na variação dos teores de metais tóxicos nos solos amostrados. Para tal, utilizou-se os valores de metais tóxicos e dos demais atributos do solo e do relevo, no programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2010).

Para o agrupamento das amostras por similaridade, foi utilizada a análise de agrupamento pela distância euclidiana dos atributos selecionados, na qual a distância geométrica entre dois objetos no espaço multidimensional é considerada como medida de similaridade. O algoritmo de agrupamento escolhido foi o hierárquico de Ward (HAIR et al., 2005). A uniformização das variáveis de agrupamento foi feita através da padronização para média igual a 0 e a variância igual a 1.

3.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De forma geral, o pH dos solos do grupo de solos cultivados (representados com a letra **P**) apresentaram valores superiores aos dos solos de mata (**M**), descrito na Tabela 4.

Tabela 4. Valor de pH em água e teores de fósforo assimilável, potássio, cálcio, magnésio, alumínio, sódio trocáveis, acidez potencial (H+Al), carbono (C) e matéria orgânica (MO) e a altitude dos solos da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.

Área	pH H ₂ O	P mg kg ⁻¹	K	Ca	Mg cmolcdm ⁻³	Al	H+Al	Na	C %	MO %	Alt. m
Áreas com plantio de hortaliças											
P1	5,24	128,27	372,53	5,28	1,22	0,24	5,40	0,06	1,72	29,57	1246,45
P3	5,62	214,22	275,44	3,42	1,09	0,03	1,96	0,14	1,33	23,01	1031,77
P4	5,18	88,22	202,89	3,18	0,68	0,57	8,28	0,07	2,57	44,38	1308,82
P6	5,29	80,13	288,88	3,64	1,00	0,21	6,00	0,09	2,24	38,60	1062,67
P8	5,98	290,63	271,75	6,51	1,14	0,01	6,63	0,12	1,88	32,37	1088,93
P9	5,85	118,00	270,67	5,13	0,85	0,00	4,25	0,10	1,77	30,49	1069,64
P11	4,88	175,00	197,83	3,34	0,68	0,82	10,69	0,19	2,23	38,52	1249,40
P14	4,88	230,18	204,27	4,00	0,79	1,09	8,31	0,05	1,90	32,74	1219,05
P15	5,20	252,83	122,17	4,20	0,55	0,37	6,48	0,04	1,82	31,38	1062,83
P16	5,15	108,40	213,40	2,92	0,78	0,25	5,70	0,06	1,38	23,81	1101,19
Mín.	4,88	80,13	122,17	2,92	0,55	0	1,96	0,04	1,33	23,01	1031,77
Média	5,53	168,58	241,98	4,16	0,88	0,36	6,37	0,09	1,88	32,49	1144,07
Máx.	5,98	290,63	372,53	6,51	1,22	1,09	10,69	0,19	2,57	44,38	1308,82
Áreas com mata											
M1	5,50	102,00	144,00	12,10	1,60	0,00	7,00	0,04	2,79	48,10	1240,34
M4	4,50	12,00	52,00	0,40	0,20	2,60	20,00	0,02	3,29	56,72	1310,59
M6	4,70	14,00	86,00	1,60	0,50	1,40	10,50	0,01	2,21	38,10	1027,13
M8	5,20	32,00	93,00	8,10	1,60	0,10	8,30	0,04	2,42	41,72	1082,21
M9	5,00	2,00	55,00	0,50	0,30	0,60	6,20	0,02	1,21	20,86	1079,98
M11	4,90	18,00	98,00	0,40	0,40	2,40	12,40	0,02	2,64	45,51	1271,85
M12	4,90	24,00	110,00	0,70	0,40	1,30	9,30	0,08	1,83	31,55	1288,58
M14	4,90	13,00	117,00	1,50	0,50	1,20	5,90	0,02	2,14	36,89	1223,63
M15	4,50	3,00	55,00	0,10	0,10	2,20	11,60	0,02	2,14	36,89	1094,46
M16	4,70	4,00	52,00	1,00	0,40	1,70	10,70	0,01	1,89	32,58	1108,02
Mín.	4,5	2	52	0,1	0,1	0	5,9	0,01	1,21	20,86	1027,13
Média.	4,78	22,4	86,2	2,64	0,6	1,35	10,19	0,03	2,26	38,89	1172,68
Máx.	5,5	102	144	12,1	1,6	2,6	20	0,08	3,29	56,72	1310,59

Solos de áreas de cultivos com hortaliças (P) e solos de áreas contendo mata (M). pH em água; fósforo assimilável; potássio; cálcio; magnésio; alumínio trocáveis; acidez potencial (H+Al); carbono e matéria orgânica (MO). Valores mínimos (Mín.), Média e Máximo (Máx.) por uso do solo.

As áreas com plantio apresentaram maiores teores de fósforo assimilável (P), com média de 168,58, destacando-se a propriedade P8 (290,63 mg kg⁻¹). Entretanto, os locais com mata (M) apresentaram teores baixos de P assimilável, com média de 22,4, com destaque para M9, M15 e M16, com teores extremamente baixos, de 2 mg kg⁻¹; 3 mg kg⁻¹, e 4 mg kg⁻¹, respectivamente. A exceção foi a área de mata M1, com o teor elevado de P de 102 mg kg⁻¹, superando os valores de áreas com cultivo como P4 e P6, com 88,22 e 80,13 mg kg⁻¹, respectivamente. Um possível enriquecimento de nutrientes provocado pelo *runoff* na mata 8 (M8) pode, ocasionalmente, ocorrer, visto que se situa em declividade próxima à área de plantio

(

Figura 4A). Observa-se na Figura 4B a existência de um córrego no fragmento de mata, indicando menor altitude em relação à área com cultivo.

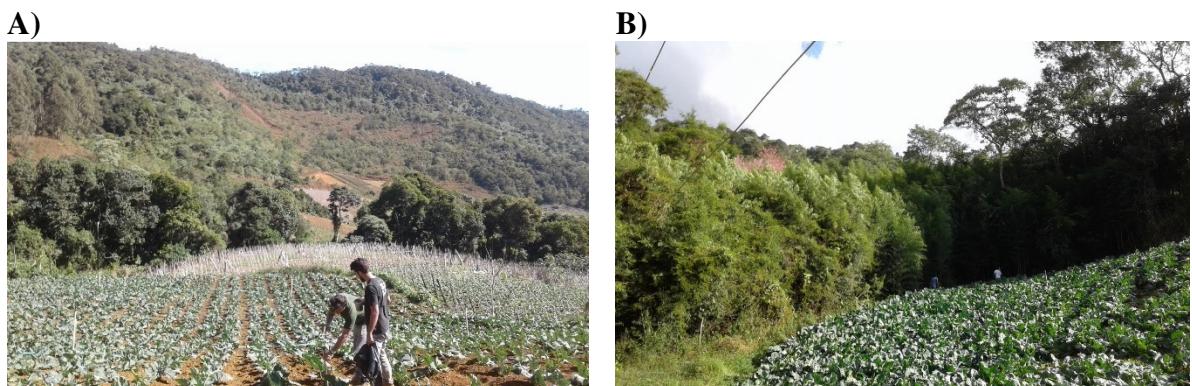


Figura 4. Microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ. (A) área 1 (M1 e P1) e (B) área 8 (P8 e M8) e seus diferentes usos (mata e plantio). Acervo pessoal, 2015.

As áreas cultivadas apresentaram maiores teores de fósforo assimilável (Tabela 4), sendo que em 100% das áreas de cultivo de hortaliças os teores podem ser classificados como muito alto, destacando-se a área P8 ($290,63 \text{ mg kg}^{-1}$). Entretanto, os locais com mata (M) apresentaram teores baixos de fósforo, variando da classe muito baixa à média, com destaque para M9, M15 e M16, com 2 mg kg^{-1} , 3 mg kg^{-1} e 4 mg kg^{-1} , respectivamente. Uma exceção foi a área de mata M1, com o teor elevado de fósforo de 102 mg kg^{-1} , conforme discutido, anteriormente, superando os valores de áreas com cultivo como P4 e P6, com $88,22$ e $80,13 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Para potássio, cálcio e magnésio trocáveis, os maiores valores encontram-se presentes nos solos de cultivos agrícolas, podendo ser considerados muito altos, com algumas exceções, como a mata 1. Porém, as áreas plantadas situadas na borda da microbacia de Barracão dos Mendes P1, P14, P15 e P16 apresentaram menores teores de bases trocáveis comparados às demais áreas cultivadas. Os maiores valores encontrados para alumínio trocável (Al^{+3}), acidez potencial ($\text{H}+\text{Al}$), carbono (C) e matéria orgânica do solo (MO) e os menores de pH (média de 4,88) (Tabela 4) foram observados nas amostras de mata. A área M4 apresentou os teores mais elevados de acidez, com $2,60 \text{ mg kg}^{-1}$ de Al, 20 mg kg^{-1} de $\text{H}+\text{Al}$, $3,29 \text{ mg kg}^{-1}$ de C e $56,72 \text{ mg kg}^{-1}$ de MO.

Com o objetivo de formar grupos mais homogêneos de acordo com as similaridades dos teores de metais tóxicos Ni, Cr, Pb, Cd, Zn, Mn (Tabela 5) das 20 amostras compostas coletadas em áreas de produção de hortaliças e de mata, foi realizada a análise de agrupamento.

Tabela 5. Teores pseudototais de cobre; níquel; cromo; cobalto; chumbo; cádmio; zinco e manganês nos solos das áreas com cultivo de hortaliças e com mata na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo.

Metais Tóxicos	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Cd	Zn	Mn
	mg kg^{-1}							
Área com plantio de hortaliça								
P1	20,8	8,1	8,6	11,0	17,2	0,7	81,3	316,3
P3	15,1	9,8	14,9	12,0	18,4	0,5	63,5	248,7

Continua...

Continuação da Tabela 6.

Metais Tóxicos	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Cd	Zn	Mn
	-----mg kg ⁻¹ -----							
Área com plantio de hortaliça								
P4	32,7	16,9	29,9	19,9	31,8	0,6	65,3	182,7
P6	10,7	12,6	32,1	11,9	29,1	0,1	46,3	214,9
P8	33,7	12,5	12,1	7,5	28,1	0,2	77,3	286,0
P9	26,5	10,6	9,8	2,6	24,5	0,2	48,4	289,8
P11	3,2	0,6	15,4	6,7	26,8	1,4	7,4	72,3
P14	16,6	9,2	9,5	7,5	22,0	0,3	114,8	669,6
P15	15,9	9,4	8,7	9,7	19,3	0,6	91,6	503,6
P16	5,0	1,2	1,1	10,1	25,2	0,1	62,4	264,6
Máx.	33,7	16,9	32,1	19,9	31,8	1,4	114,8	669,6
Média	18,0	9,09	14,2	9,9	24,2	0,5	65,8	304,8
Mín.	3,2	0,6	1,1	2,6	17,2	0,1	7,4	72,3
Áreas com mata								
M1	2,3	0,5	0,1	1,2	5,3	nd	4,0	34,7
M4	4,2	0,5	0,1	nd	2,5	nd	65,4	55,4
M6	3,1	0,5	0,1	nd	nd	nd	4,0	33,2
M8	1,0	0,5	0,1	nd	11,1	nd	nd	10,8
M9	3,7	0,5	0,1	nd	8,6	nd	8,7	34,1
M11	4,3	0,5	0,1	3,3	6,4	nd	15,4	29,7
M12	3,4	0,5	0,1	1,5	0,0	nd	3,4	102,4
M14	11,5	0,5	0,1	nd	5,1	nd	10,9	30,1
M15	1,6	0,5	0,1	0,1	13,1	nd	3,4	11,9
M16	4,6	0,5	0,1	6,0	20,6	nd	64,2	189,4
Máx.	11,5	0,5	0,1	6	20,6	nd	65,4	189,4
Média	4,0	0,5	0,1	1,21	7,27	nd	17,94	53,17
Mín.	1,0	0,5	0,1	nd	nd	nd	nd	10,8

nd : abaixo do limite de detecção.

A análise do dendograma (Figura 5) demonstra uma divisão em dois grandes grupos, considerando uma distância 0,4 de ligação de Ward por expor os primeiros grandes grupos. Estes grupos, pela identificação das áreas, têm como característica comum o uso do solo: Grupo 1 contendo as áreas com cultivo de hortaliças (P) e o Grupo 2 contendo mata (M).

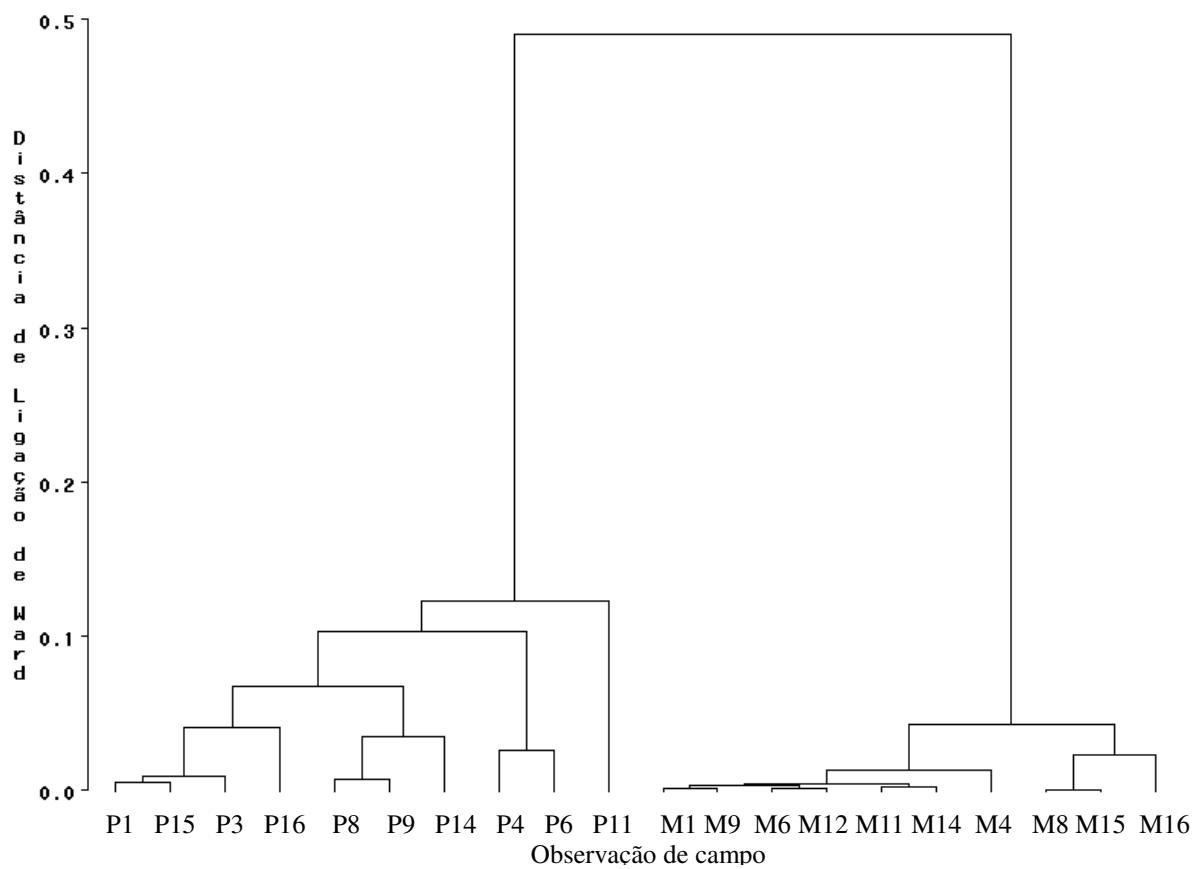


Figura 5. Dendograma formado pela análise de agrupamento dos atributos metais tóxicos com o método de Ward e distância Euclidiana.

Considerando a divisão em dois grandes grupos por uso do solo, observado no dendrograma (Figura 5), um gráfico foi elaborado no qual se ajustou a média ponderada das amostras a zero e o desvio +- 1 (

Figura 6). Esta figura apresenta as principais características encontradas nos solos dos dois grupos.

Na

Figura 6, o grupo "M", abrangendo as áreas cujo uso do solo é mata, apresenta a declividade (decl) acima da média, assim como o teor de matéria orgânica (MO) e baixos teores de Ca e Mg trocáveis, P assimilável e pH em água. Já no grupo "P", cujo uso do solo é o cultivo de hortaliças, destacam-se os valores acima da média, para os teores pseudototais de Al, Mn, Zn, Cd, Pb, Co, Cr, Ni, Cu, teor de areia e teores de Ca, Mg e K trocáveis e P assimilável.

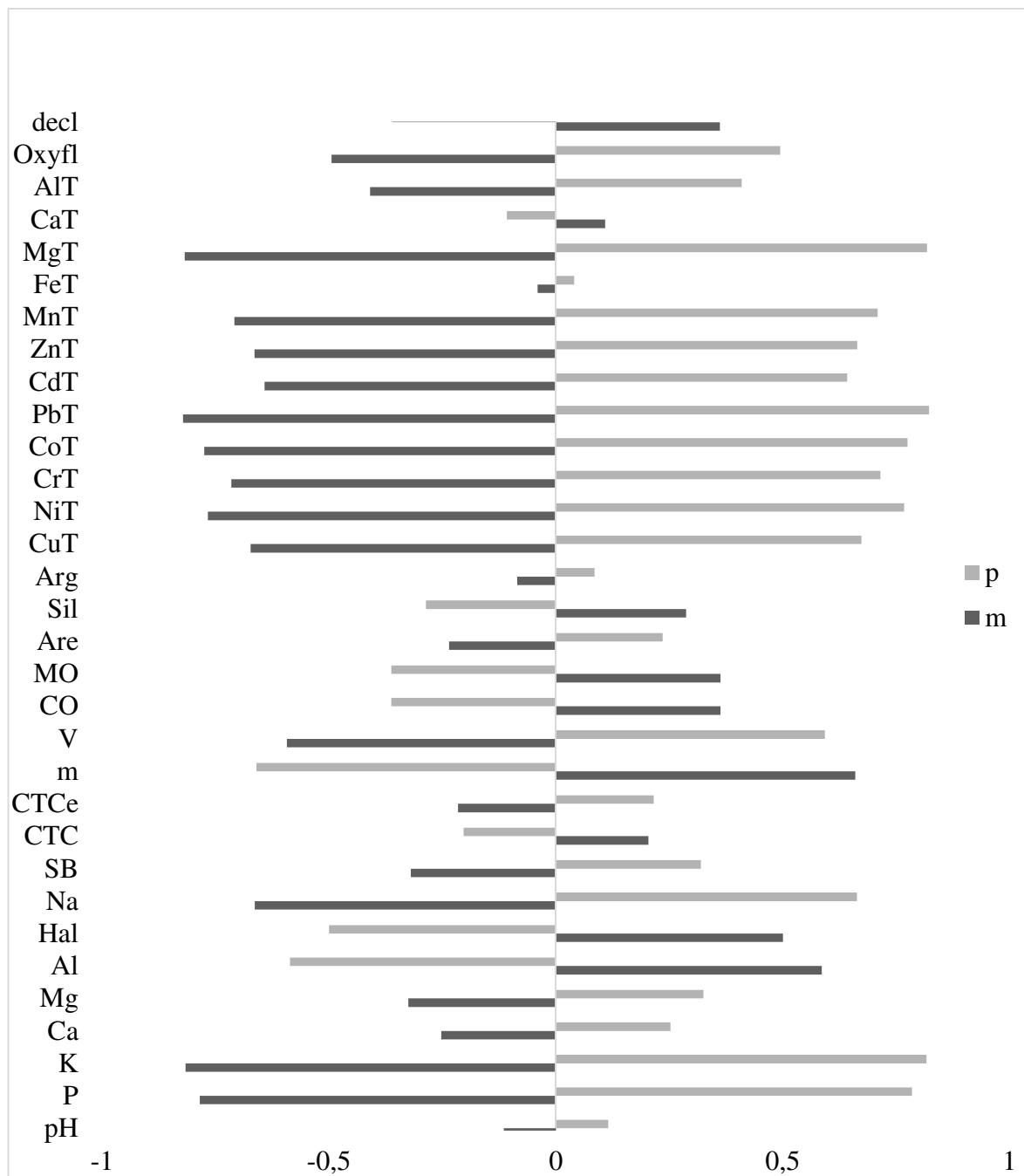


Figura 6. Média padronizada das características dos solos dos agrupamentos 1 (Grupo 1) de áreas com mata (m) e 2 (Grupo 2) de áreas com plantio e uso de agroquímicos (p), resultantes do dendrograma da Figura 5. Legenda: decl (declividade); ALT(alumínio pseudototal); CaT (cálcio pseudototal); MgT (magnésio pseudototal); FeT (ferro pseudototal); MnT (manganês pseudototal); ZnT (zinc pseudototal); CdT (cádmio pseudototal); PbT (chumbo pseudototal); CoT (cobalto pseudototal); CrT (cromo pseudototal); NiT (níquel pseudototal); CuT (cobre pseudototal); Arg (argila); Sil (silte); Are (areia); CO (teor de carbono orgânico); V (saturação por bases); m (saturação por Al); CTC (capacidade de troca de cátions); SB (soma de bases); Na (sódio); Hal (acidez potencial); Al (alumínio trocável); Mg (magnésio); Ca (cálcio); K (potássio); P (fósforo); pH (pH do solo em água).

Os teores de Cu, Ni, Cr, Co, Pb, Zn e Mn pseudototais foram superiores nos solos cultivados com hortaliças em relação às áreas de mata (Tabela 5). Dentre as áreas com plantio agrícola, os teores de níquel, chumbo e cobalto foram maiores na propriedade P4, 16,9 mg kg⁻¹ (Ni), 31,8 mg kg⁻¹ (Pb) e 19,9 mg kg⁻¹ (Co). O maior teor de Cu foi encontrado na amostra P8 com 33,7 mg kg⁻¹, Cd foi encontrado em todas as propriedades, com maior concentração na área P11 (1,4 mg kg⁻¹). A amostra P14 apresentou o maior teor pseudototal de Zn (114,8 mg kg⁻¹) e de Mn (669,6 mg kg⁻¹) em relação às as demais áreas coletadas.

O cobre foi encontrado em todas as áreas com mata, (Tabela 5). O cobalto, identificado nas áreas M1, M11, M12, M15 e M16, obteve neste último o maior teor (6 mg kg⁻¹). Os maiores teores de Pb foram encontrados na área M16, com 20,6 mg kg⁻¹ e o Zn, 64,2 mg kg⁻¹, na área M4. O elemento Cd não foi detectado nas áreas contendo mata.

Esses resultados corroboram com os encontrados por Silva et al. (2016), em que os teores foram superiores em áreas com cultivos de hortaliças, comparados às áreas com mata, em Latossolo Amarelo, com exceção do Ni, justificado pelos autores como proveniente do material de origem. No geral, isto se deve à adição de insumos agrícolas nas áreas plantadas como: fertilizantes minerais e orgânicos, fungicidas, inseticidas e herbicidas que podem conter impurezas como estes metais, ou participar como princípio ativo de alguns fungicidas como Mn, Zn e Cu (SILVA et al., 2016). Matos (2016), analisando o teor de metais tóxicos presentes em fertilizantes utilizados nas mesmas áreas em cultivos anteriores, encontrou os maiores teores de Zn, Pb, Cd, Ni e Cr em adubos minerais utilizados em cobertura, que são mais concentrados em N e K. Entretanto, os teores mais elevados de Cu foram observados nos adubos orgânicos, especialmente, na cama de ave. Contudo, as concentrações de metais encontravam-se dentro das normas brasileiras e norte-americana para fertilizantes, de acordo com Matos (2016).

Para uma melhor avaliação dos riscos associados à contaminação de corpos hídricos e introdução na cadeia alimentar com metais tóxicos nas áreas de cultivo com hortaliças, quando comparadas com as áreas de mata, realizou-se um fracionamento geoquímico desses metais. As Figuras 8, 9, 10, 11, 12 e 13 apresentam a distribuição percentual em relação ao total dos metais: Cu; Ni; Cr; Pb; Zn, e Cd nas amostras compostas de áreas de cultivo de hortaliças e de áreas de mata da região estudada.

Na Figura 7, a fração hidrossolúvel e a fração ácido solúvel de Cu (F1 e F2) de maior mobilidade e biodisponibilidade, observadas no solo das áreas de plantio com hortaliças (P), apresentam um percentual total superior à média geral (média). Nas áreas de mata, entretanto, este percentual foi inferior. Possivelmente, a aplicação de fungicidas cúpricos e, ou, a presença de impurezas nos adubos minerais solúveis em água contribuíram não só para o aumento, quando comparado com as áreas de mata, como também para a solubilidade (ALBERTH; DO, 2012; JIAO et al., 2012; KABATA-PENDIAS, 2011; MATOS, 2016; SANTOS; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2002; ZOFFOLI et al., 2013). No geral (média), a fração F3 associada, predominantemente, aos óxidos de Fe e Mn pela formação de complexos de esfera interna foi percentualmente maior nas áreas com plantio (P), com destaque para a área P16. Contudo, nas áreas com mata, a fração F3 foi encontrada apenas na área M1. Na fração F4, o metal está associado à matéria orgânica. Em relação à média geral (média), uma maior porcentagem foi encontrada nas áreas de plantio (P) quando comparada com as áreas de mata (M). A aplicação sistemática de adubos orgânicos (cama de ave), possivelmente, contribuiu para o incremento de Cu associado à fração orgânica. Praticamente, todas as amostras de solo coletadas em áreas de mata apresentaram um percentual alto na fração residual (F5) de maior recalcitrância e menor solubilidade, ao ser comparado com as áreas de cultivo de hortaliças.

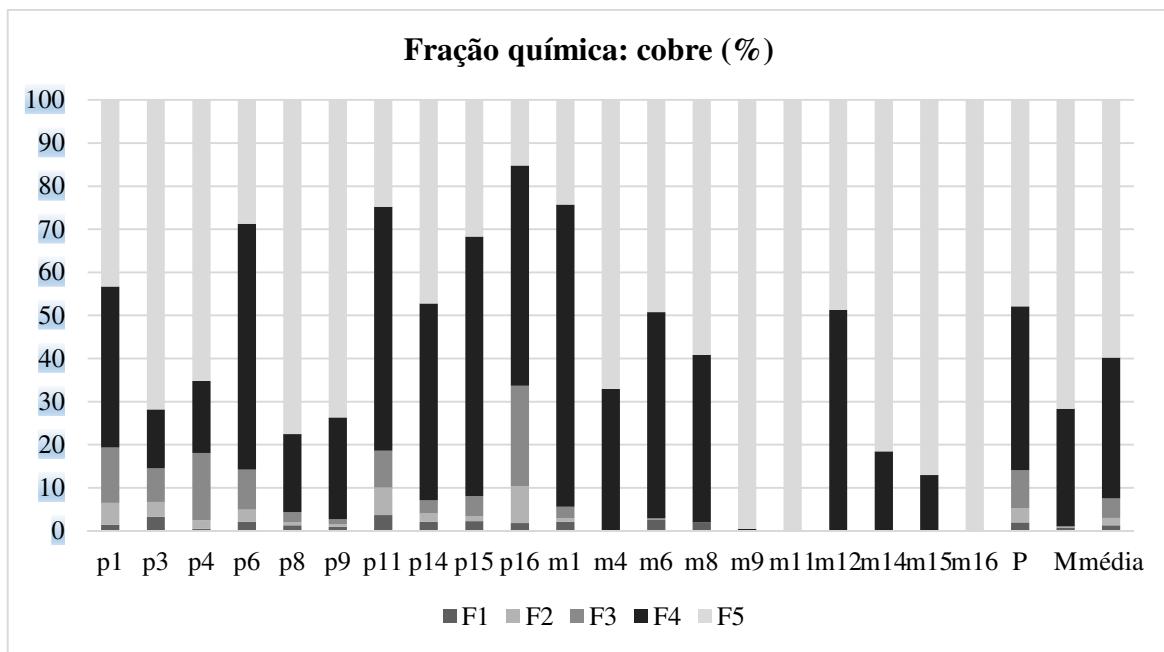


Figura 7. Distribuição porcentual de cobre nas frações químicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e áreas com mata (m). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: fração óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

Para o elemento níquel (Figura 8) verifica-se nas áreas com cultivo de hortaliças que esse metal apresenta uma pequena percentagem associada às frações hidrossolúvel e ácido solúvel. Contudo, nas áreas de mata não se verifica esse metal associado a essas duas frações de maior mobilidade e biodisponibilidade. Nas áreas de mata o Ni encontra-se expressivamente associado à fração orgânica (F4). A ocorrência de Ni nas frações mais solúveis, nas áreas de cultivo de hortaliças, provavelmente, está associada ao uso intensivo de agroquímicos de maior solubilidade (ALBERTH; DO, 2012; JIAO et al., 2012; KABATA-PENDIAS, 2011; MATOS, 2016; SANTOS; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2002; ZOFFOLI et al., 2013).

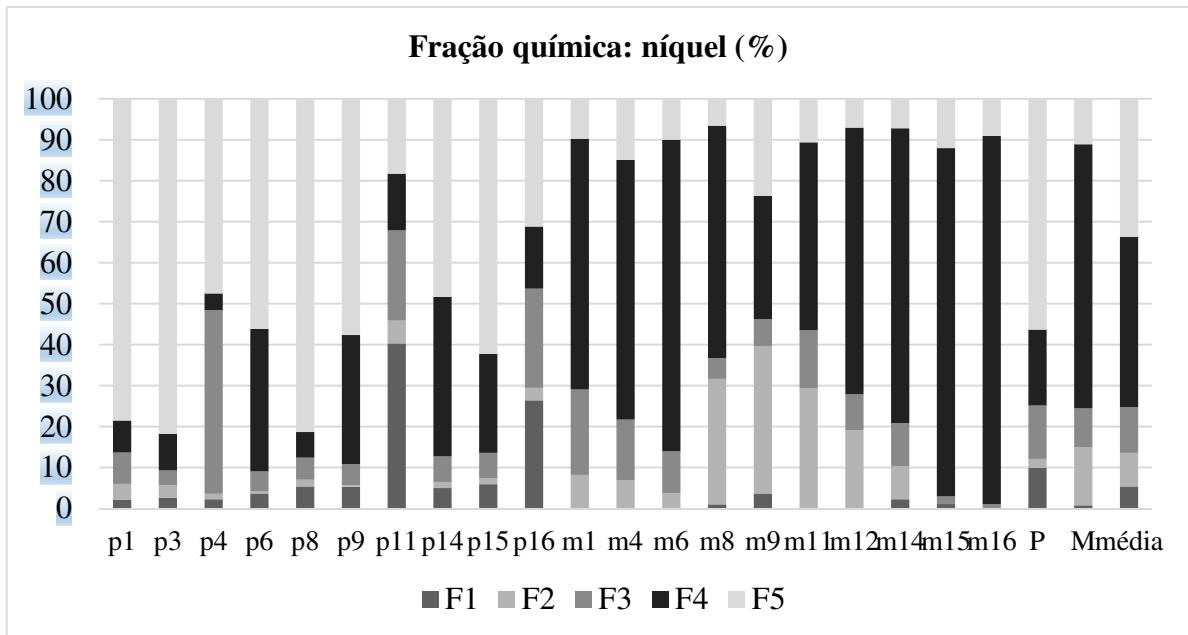


Figura 8. Distribuição porcentual de níquel nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

Na

Figura 9, verifica-se que a fração F1 para cobalto foi encontrada nas áreas M1, M4, M8 e M12. As áreas com mata apresentaram as maiores porcentagens de cobalto na fração F2, com destaque para a área M9. Na fração F3 a maior porcentagem de Co foi encontrada em M8, seguida de M14. Nas áreas P11, P15, M15 e M16 a fração F3 não foi encontrada. A fração F4 ligada a MO se destacou nos locais com mata (M) com teores maiores que a média geral (média) na área M15. De uma maneira geral, os solos das áreas com cultivo intensivo de hortaliças apresentam uma menor fração solúvel para cobalto no solo quando comparada com as áreas de mata.

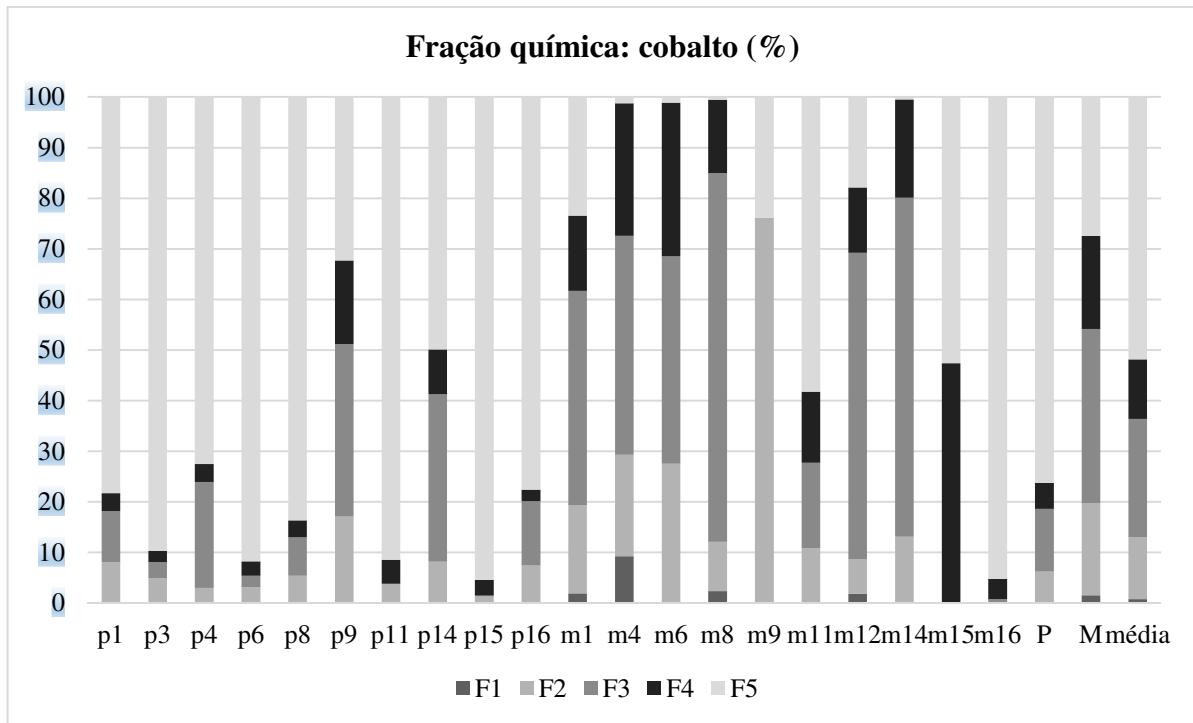


Figura 9. Distribuição porcentual de cobalto nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

Na

Figura 10, observa-se que as frações biodisponíveis (F1 e F2) de cromo não foram detectadas em nenhuma das áreas estudadas. Nas áreas de mata (M), a fração F3 de cromo foi maior que a média geral das amostras, não sendo detectada na maior parte das áreas com cultivo de hortaliças, excetuando-se as áreas P1, P3 e P14. Nas áreas contendo mata, M15 e M16, a fração F4 apresentou-se com pequenas percentagens da fração residual. Ressalta-se que em altas concentrações, o Cr passa de essencial à vida humana para cancerígeno (WEIL; BRADY, 2016a). O estado mais oxidado do Cr (hexavalente) é o mais solúvel e sua solubilidade aumenta em valor de pH maiores que 5,5, o oposto do visto no Cr trivalente, que forma óxido e hidróxido insolúveis acima deste valor de pH (KABATA-PENDIAS, 2011; WEIL; BRADY, 2016a). O Cr hexavalente pode ser reduzido com a MO para sua valência menos tóxica, o trivalente, em condição de anaerobiose ou também pode manter-se atóxico, imóvel e estável em pH acima de 5,5 (KABATA-PENDIAS, 2011; WEIL; BRADY, 2016a). Como observado na Tabela 4, os valores de pH em áreas de plantio são, em média, menores que 5,5 com excessão das áreas P3, P8 e P9. Os compostos orgânicos também influem fortemente nas formas e no comportamento no Cr (VI) para Cr (III) (KABATA-PENDIAS, 2011). Considerada a ponderação anterior, os teores de MO maiores que a média ($32,49 \text{ mg kg}^{-1}$) nas áreas com plantio (P) foram encontradas nas áreas P4, P6, P11 e P14. Nas áreas contendo mata (M), a média foi de $38,89 \text{ mg kg}^{-1}$, dado que pode justificar as maiores percentagens de Cr na fração F4, em relação ao total, nestas áreas ligadas a MO.

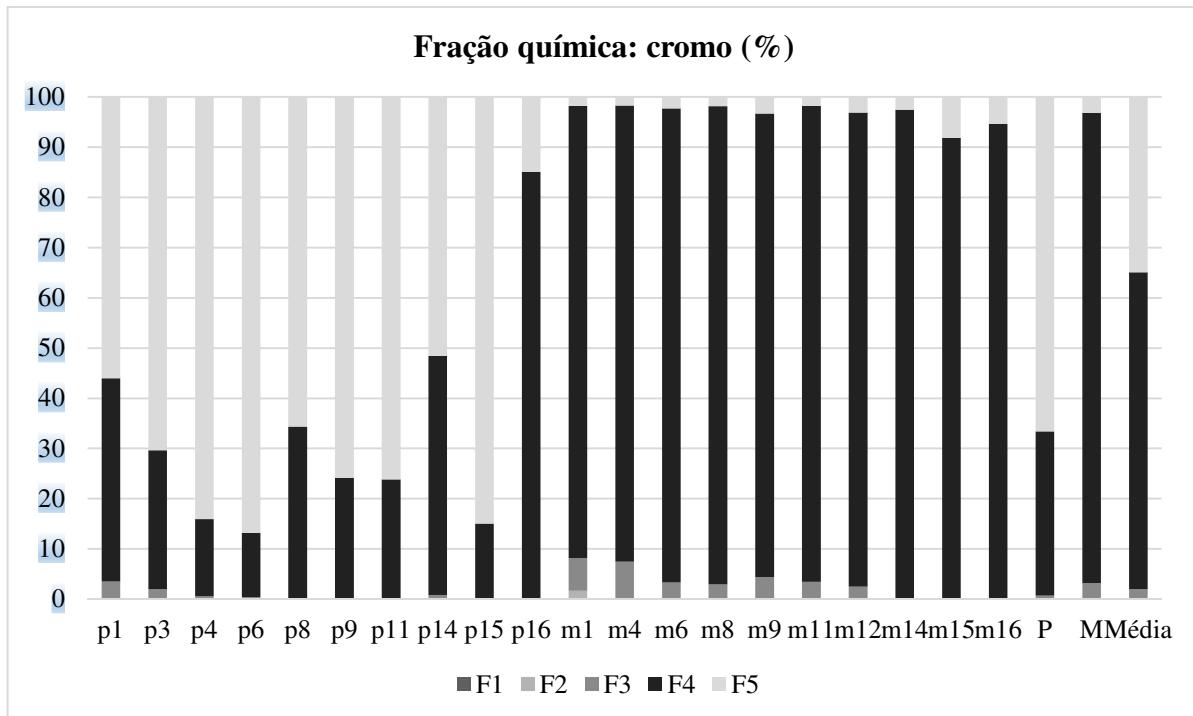


Figura 10. Distribuição porcentual de cromo nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

O chumbo na Figura 11, foi detectado na fração hidrossolúvel (F1) em quase todas as áreas de cultivo de hortaliças (P6 à P16) e fez-se ausente somente nas áreas P1, P3 e P4. Na F2, fração também móvel e biodisponível, foi observado em todas as áreas com plantio. Entretanto, nas áreas de mata este metal só foi detectado na área M9. Estes resultados demonstram de forma inequívoca a contribuição dos agroquímicos e do adubo orgânico (cama de ave) para as formas mais solúveis de chumbo. As áreas de mata (M) apresentaram as maiores percentagens de chumbo na fração F3 em relação à média geral (média), sendo percentualmente predominante na área M6. Ressalta-se que as áreas contíguas P9 e M9 demonstraram similaridade em várias frações. A fração F4 só não foi observada nas áreas de plantio de hortaliças P1 e P16. Estes resultados sugerem a influência dos adubos orgânicos na contaminação do solo por chumbo (CAMPOS et al., 2005; GONÇALVES JR et al., 2013; MARCHI; GIULIANO, 2000; MATOS, 2016). Nas áreas com mata não foi detectado Pb na fração F4, apenas nas áreas M9 e M15. Trabalhos desenvolvidos nas áreas de cultivo de couve-flor (MATOS, 2016) e tomate (SOUZA, 2017) na microbacia de Barracão dos Mendes têm demonstrado que a biodisponibilidade desse metal tóxico está associada à presença de substâncias húmicas, principalmente, aos ácidos fulvicos, que favoreceria uma maior absorção e translocação para a parte aérea. Estes pesquisadores inclusive verificaram que parte relevante dessas hortaliças encontrava-se imprópria para consumo humano segundo padrões nacionais e internacionais. Nas áreas de cultivo, essas substâncias húmicas são provenientes da transformação das altas quantidades anuais aplicadas de cama de ave (DIAS, 2009; SHI et al., 2018; WANG et al., 2010).

A fração residual (F5) foi encontrada em maior percentual em todas as amostras, com exceção da amostra M6. Isto pode estar relacionado à forte associação do Pb com os óxidos, oxi-hidróxidos e hidróxidos, especialmente de Fe e Mn (KABATA-PENDIAS, 2011).

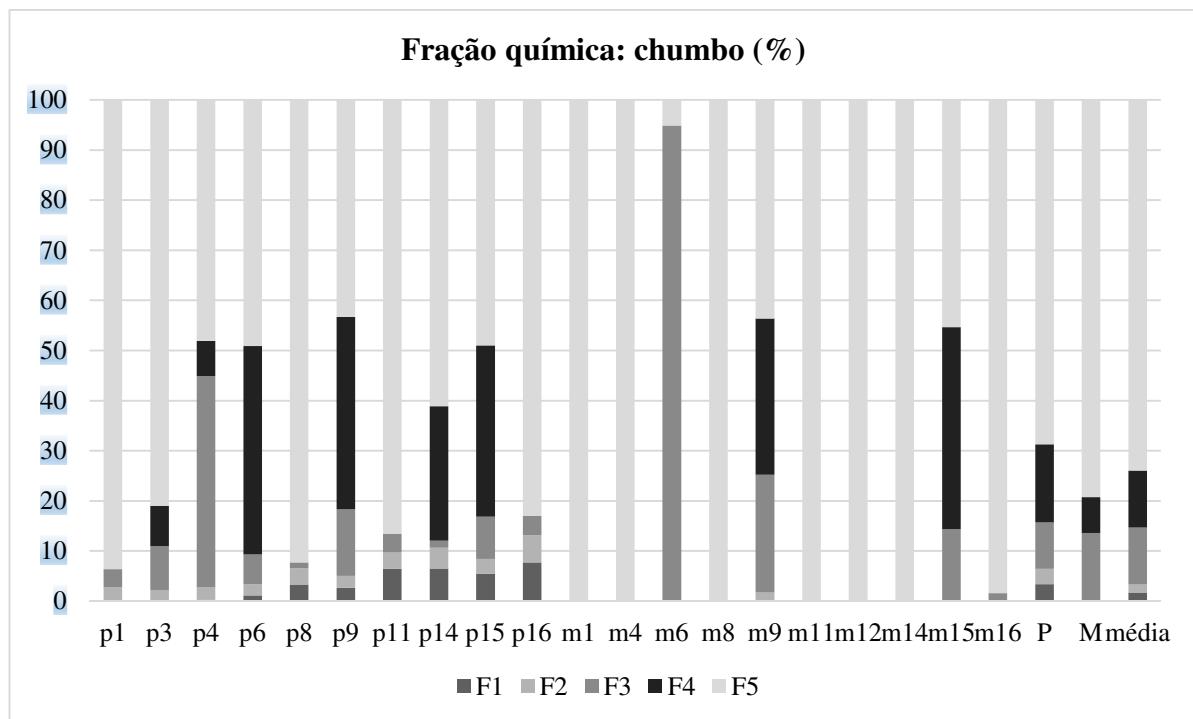


Figura 11. Distribuição porcentual de chumbo nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

Na

Figura 12, observa-se que o zinco nas frações mais solúveis (F1 e F2) está presente em todas as amostras de solo de áreas de cultivo de hortaliças com percentuais superiores ao das áreas de mata, principalmente, na área P11. A presença do Zn na parte superficial do solo com produção agrícola, possivelmente, está associada às formas mais solúveis adicionadas pelos fertilizantes fosfatados e pela cama de aviário. Em alguns solos, como os de plantio de Barracão dos Mendes, óxidos e hidróxidos de Al, Fe e Mn apresentam relevância para a sorção do Zn, especialmente a goetita como verificado por Kabata-Pendias (2011). Nas áreas com mata, complexos orgânicos podem ter atuado na solubilidade deste metal e propiciado até sua acumulação, como também visto por Kabata-Pendias (2011).

Na

Figura 13 observa-se que o cádmio não foi detectado nas áreas de mata, apenas nas áreas de cultivo de hortaliças, desta forma, sua detecção está associada à ação antropogênica, especialmente aos agroquímicos, em especial aos adubos fosfatados solúveis (GABE; RODELLA, 1999; LAVADO et al., 1998; THAWORNCHAISIT; POLPRASERT, 2009; VIEIRA DA SILVA et al., 2017; WU et al., 2012; XIE et al., 2016). O Cd foi encontrado em sua forma biodisponível (F1+F2) nas áreas com cultivo de hortaliças, corroborando com a hipótese de que sua origem está associada aos adubos solúveis.

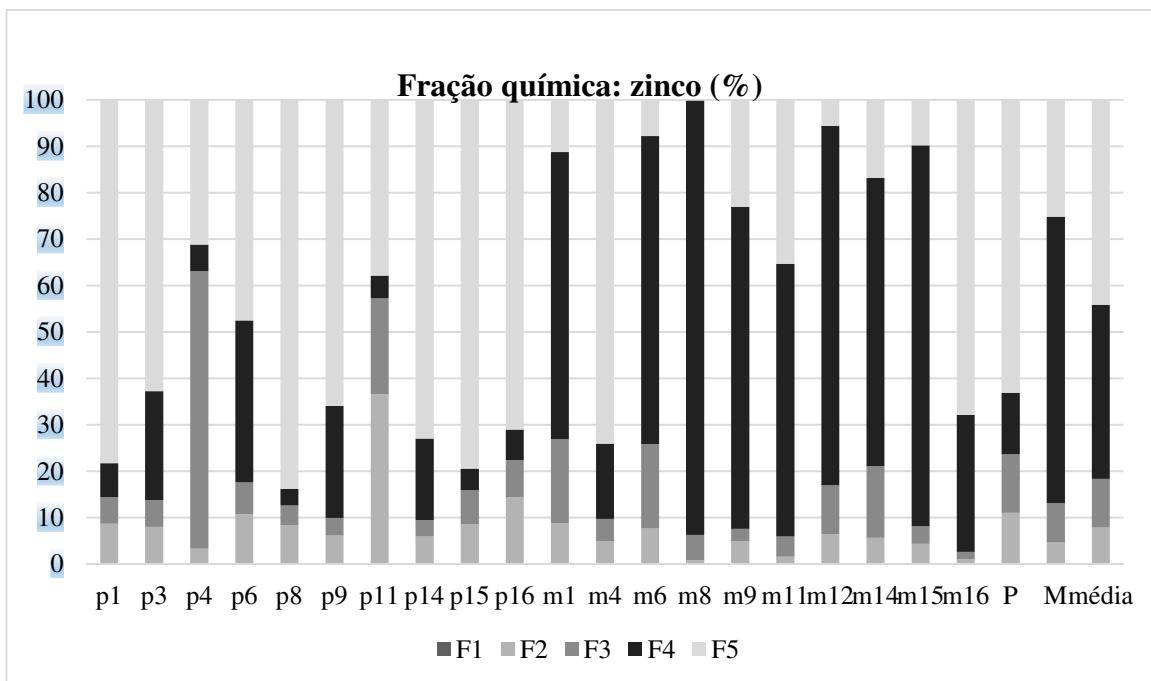


Figura 12. Distribuição porcentual de zinco nas frações geoquímicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: fração hidrossolúvel; F2: fração ácido solúvel; F3: óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

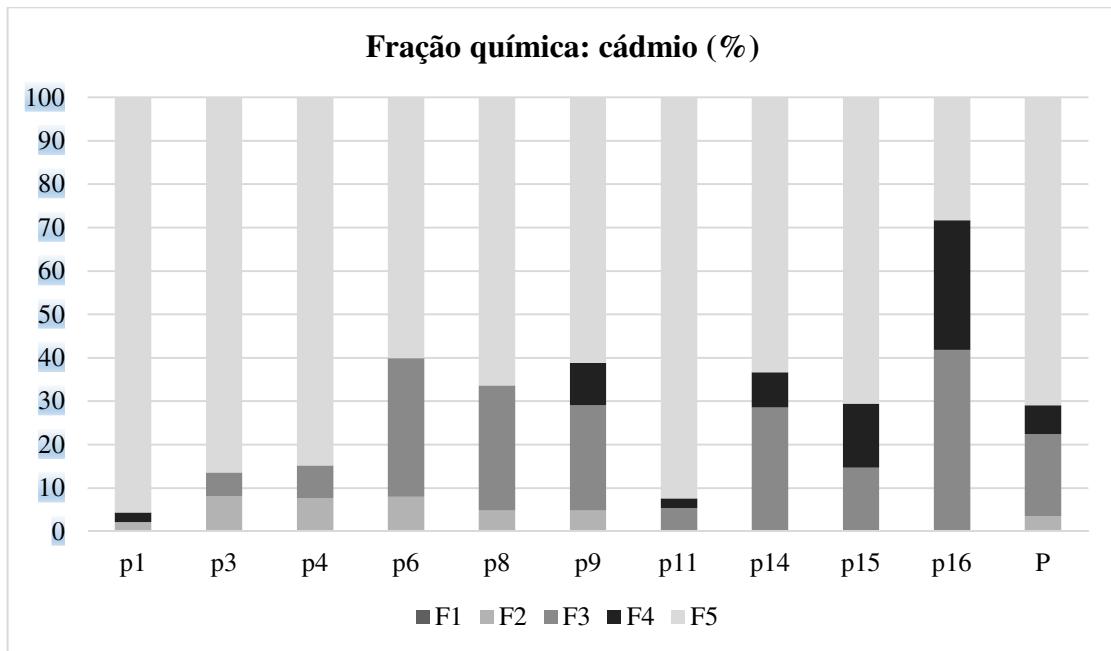


Figura 13. Distribuição porcentual de cádmio nas frações químicas do solo da microbacia de Barracão dos Mendes em áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (m). Média das áreas de plantio (P), das áreas de mata (M) e média geral (média). Fração F1: hidrossolúvel; F2: fração solúvel em ácido fraco; F3: fração óxido de Fe e Mn; F4: fração orgânica; F5: fração residual.

A Análise de Componentes Principais (ACP) foi utilizada para avaliar as relações entre as diferentes variáveis ambientais e as características dos solos nas áreas de propriedades com plantio de hortaliças (iniciada em P) e nas áreas com remanescentes de mata atlântica (iniciada em M) no município de Nova Friburgo-RJ. Os valores percentuais de variação da Componente Principal 1 (CP1), Componente Principal 2 (CP2) e Componente Principal 3 (CP3) para todos as ACP explicaram mais de 60% da variação total dos dados e, desta forma, foram considerados satisfatórios para a discussão dos resultados.

A ACP apresentada na

Figura 14 abrangeu todas as áreas com plantio de hortaliças e também as de mata e os teores pseudototais de alumínio (AIT) e de ferro (FeT), o relevo (decl), o pH do solo em água (pH), o teor de potássio trocável (K^+), o teor de cálcio (Ca^{+2}), o teor de carbono orgânico do solo (CO), o teor de fósforo assimilável (P), e os teores pseudototais dos metais pesados chumbo PbT, cobre (CuT), níquel (NiT), zinco (ZnT), manganês (MnT), cobalto (Co), cromo (CrT) e cádmio (CdT).

Para melhor elucidar as relações entre os teores de macronutrientes e metais tóxicos nas áreas de cultivo de hortaliças e de mata várias análises de componentes principais foram realizadas (Figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20).

Os resultados da ACP apresentados na

Figura 14 indicam uma relação estreita e positiva entre o teor de MO e a declividade, nas áreas com mata (M). Este resultado é, facilmente, explicado pela área de APP, que está relacionada à área de estudo contendo mata, por abranger topo de morros, montanhas e serras com o mínimo de cem metros e inclinação média superior a 25°(BRASIL, 2012). Este fato contribui para a relação da declividade.

As demais variáveis como teores pseudototais de metais tóxicos, potássio trocável, fósforo assimilável e pH apresentam uma relação estreita e positiva na CP1 das áreas de cultivo com hortaliças, ratificando a hipótese que a origem desses metais tóxicos é antropogênica. Estes teores provêm, possivelmente, de impurezas presentes nos insumos agrícolas que contém estes elementos e são utilizados na região, como verificado em literatura (ANDRADE, 2011; CAMARGO et al., 2000; INÁCIO et al., 2014; MATOS, 2016; RAMALHO; SOBRINHO; VELLOSO, 2000; SOARES et al., 2001; VIEIRA DA SILVA et al., 2017).

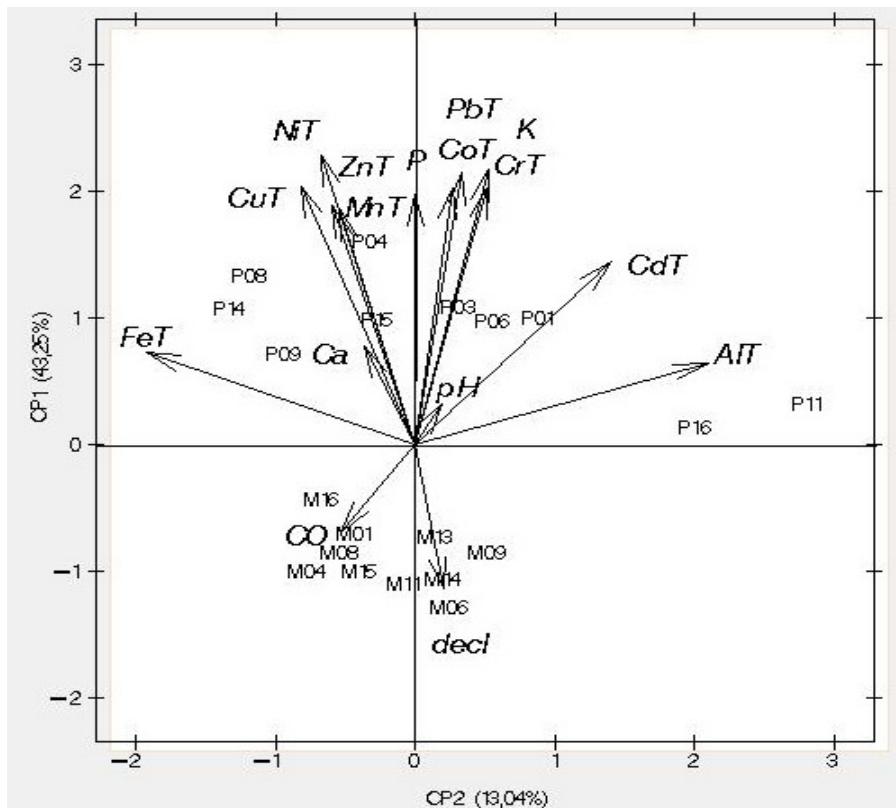


Figura 14. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e das características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com plantio de hortaliças (iniciada em P) e em áreas com remanescentes de mata atlântica (iniciada em M) no município de Nova Friburgo-RJ. Teor de alumínio pseudototal (ALT) e de ferro pseudototal (FeT), relevo (decl), valor do pH em água do solo (pH), teor de potássio total (K), teor de cálcio (Ca), teor de carbono orgânico do solo (CO), teor de fósforo total (P) e teores pseudototais dos metais tóxicos chumbo (Pb), cobre total (CuT), níquel total (NiT), zinco total (ZnT), manganês total (MnT), cobalto total (CoT), cromo total (CrT) e cádmio total (CdT).

Para avaliar as relações entre as variáveis foi feita a análise de componentes principais (ACP) em função do uso das áreas, isto é, plantio intensivo de hortaliças e área mata. Na

Figura 15A, a ACP para as áreas de plantio de hortaliças, observa-se uma proximidade das variáveis CdT e ALT na área P11, indicando uma possível relação entre estes metais e os óxidos, hidróxidos e oxi-hidróxidos de Al. Entretanto, os teores pseudototais dos metais Pb, Co e Cr apresentaram relação estreita e positiva com o carbono orgânico e foram inversamente proporcionais à declividade. Estes resultados corroboram com a discussão realizada, anteriormente, caracterizando a influência dos adubos orgânicos na biodisponibilidade de chumbo. Os metais NiT e CuT revelaram afinidade com os teores de FeT nas áreas de plantio. Os elementos MnT, ZnT, Ca trocável e P assimilável demonstraram relação muito estreita e positiva entre si, provavelmente, devido à adição dos adubos fosfatados solúveis. Esta relação provém, provavelmente, da adição de insumos agrícolas que contém estes elementos utilizados na região, como verificado em vasta literatura (ANDRADE, 2011; CAMARGO et al., 2000; INÁCIO et al., 2014; MATOS, 2016; RAMALHO; SOBRINHO; VELLOSO, 2000; SOARES et al., 2001; VIEIRA DA SILVA et al., 2017). Contudo, para as áreas de mata (

Figura 15B), verifica-se relação estreita e positiva entre os atributos CO, pH, K trocável, P assimilável e Ca e inversa com os metais tóxicos. O ZnT, MnT, CoT, e PbT apresentaram uma

relação estreita e positiva com AIT e FeT e inversa com CO, possivelmente, por estar associado ao material de origem, caracterizando uma origem litogênica. O cádmio pseudototal (CdT) não aparece na ACP por não ter sido detectado nas áreas de mata que, como visto no parágrafo anterior, está associado às áreas com cultivo intensivo de hortaliças pela adição de insumos.

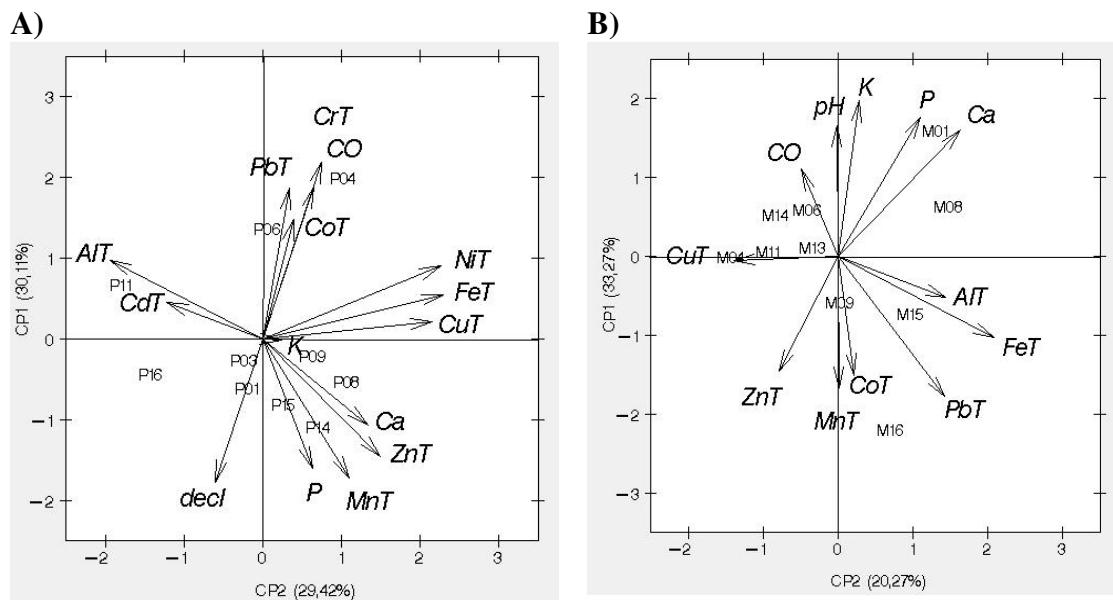


Figura 15. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo (P n°) de hortaliças (Figura 15A) e em áreas com remanescentes de mata atlântica (M n°) no município de Nova Friburgo-RJ (Figura 15B). Teor de alumínio total (AIT) e de ferro total (FeT), relevo (decl), teor de potássio total (K), teor de cálcio trocável, teor de carbono orgânico do solo (CO), teor de fósforo assimilável (P) e teores dos metais tóxicos nas frações chumbo (Pb), cobre Total (CuT), níquel total (NiT), zinco total (ZnT), manganês total (MnT), cobalto total (CoT), cromo total (CrT) e cádmio total (CdT).

As relações entre os atributos CO, pH, declividade e metais tóxicos nas frações biodisponíveis (F1+F2) foram também avaliadas. Na

Figura 16A, referente às áreas com plantio de hortaliças, observa-se na CP1 uma relação estreita e positiva entre a presença dos elementos Fe, Mn, Cu, Zn e Pb na fração biodisponível (F1+F2) com às variáveis pH e declividade (decl) e inversa com CO. Entretanto, as variáveis dos metais tóxicos biodisponíveis Co, Cd e Ni obtiveram uma relação direta e estreita com a variável CO e inversa com pH.

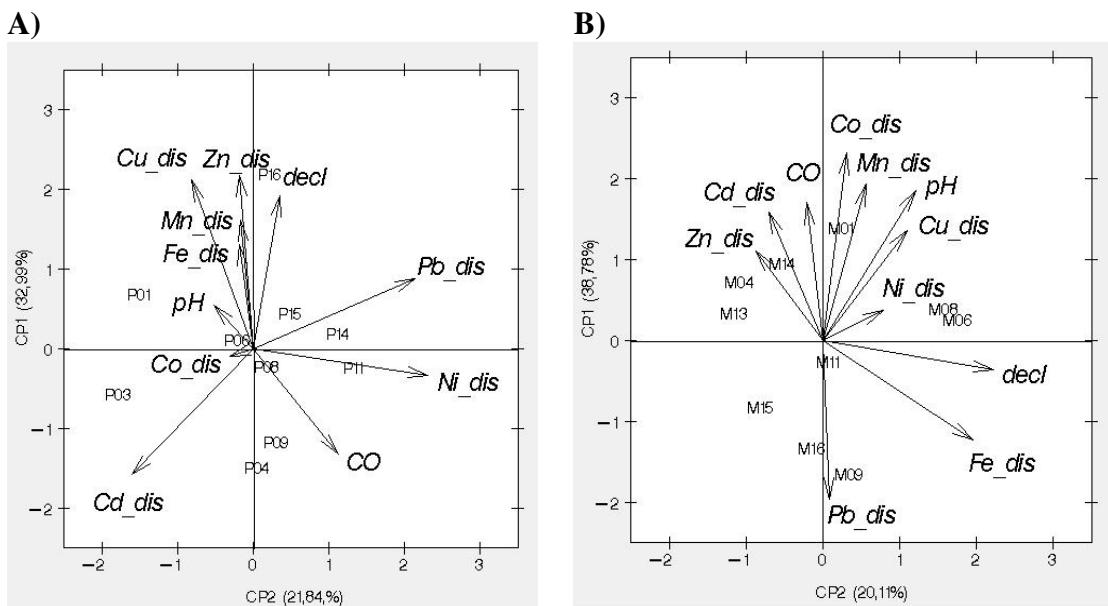


Figura 16. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo (P n°) de hortaliças (Figura 16A) e em áreas com remanescentes de mata atlântica (Mn°) no município de Nova Friburgo-RJ (Figura 16B). Teor de alumínio pseudototal (ALT) e de ferro pseudototal (FeT), relevo (decl), valor do pH em água do solo (pH), teor de potássio trocável (K), teor de cálcio trocável (Ca), teor de carbono orgânico do solo (CO), teor de fósforo assimilável (P) e teores biodisponíveis dos metais tóxicos chumbo (Pb_dis), cobre (Cu_dis), níquel (Ni_dis), zinco (Zn_dis), manganês (Mn_dis), cobalto (Co_dis), cromo (Cr_dis) e cádmio (Cd_dis).

Comparando os teores pseudototais de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn das áreas agrícolas com os das áreas de mata, observa-se enriquecimento desses metais no solo, apontando contribuição antropogênica, principalmente pelo uso indiscriminado de agroquímicos. Apesar da maior parte desses metais, em ambas as áreas, estar nas formas não-lábeis (F3, F4 e F5), verificou-se que a atividade agrícola promoveu o aumento nos teores biodisponíveis dos metais (F1 e F2) em relação às áreas de mata. Além disso, para os elementos Cu e Pb, foi evidenciado aumento dos teores na F4 (fração associada à matéria orgânica), enquanto para Zn e Ni na F3 (fração ligada aos óxidos de Fe e Mn), este comportamento deve-se à afinidade dos metais pelos sítios de ligação. Segundo Sposito (2008), o Cu e Pb, geralmente, estão associados à fração orgânica do solo, enquanto Zn e Ni, à fração mineral, especialmente aos óxidos. Verificou-se que a maior biodisponibilidade dos metais está diretamente ligada aos parâmetros de acidez (pH e H+Al), ao menor CTC e aos teores de Fe (AMARAL SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009; ARAÚJO; SOBRINHO, 2000; KABATA-PENDIAS, 2011; PEREIRA et al., 2015).

3.5 CONCLUSÕES

O uso intensivo do solo com cultivo de hortaliças promoveu aumento nos teores de nutrientes e de metais tóxicos pseudototais e biodisponíveis quando comparado com as áreas de mata.

A ACP demonstrou uma relação estreita e positiva entre os teores pseudototais de metais tóxicos com os teores de K trocável e P assimilável nas áreas de cultivo de hortaliças, demonstrando a contribuição dos fertilizantes minerais para a contaminação com esses elementos.

Nas áreas de cultivo intensivo de hortaliças o PbT apresentou uma relação muito estreita e positiva com o teor de matéria orgânica, demonstrando a ligação da cama de ave com a contaminação por esse elemento.

As frações biodisponíveis ($F_{BIO}=F_1+F_2$) dos metais Fe, Mn, Cu e Zn nas áreas com plantio de hortaliças relacionaram-se ao pH e à declividade.

As frações biodisponíveis de Pb, Co, Cd e Ni relacionaram-se com o teor de carbono orgânico.

As análises multivariadas mostraram-se eficientes para observação dos dados.

4 CAPÍTULO II

**DIVERSIDADE BACTERIANA NO SOLO E SUA RELAÇÃO COM
NUTRIENTES, METAIS TÓXICOS E HERBICIDA NA
MICROBACIA HIDROGRÁFICA DE BARRACÃO DOS MENDES,
NOVA FRIBURGO-RJ: ÁREA DE PRODUÇÃO DE HORTALIÇAS
VERSUS ÁREA DE MATA**

4.1 RESUMO

O solo é resultado das interações bióticas e abióticas do ambiente. A microbiota está contemplada entre os principais bioindicadores da dinâmica do solo, especialmente os relacionados aos compostos orgânicos e aos interferentes ambientais tóxicos provenientes de insumos, como os herbicidas e os metais pesados. Atributos ambientais como composição do solo, declividade e clima podem intensificar o carreamento dos insumos aplicados de forma inadequada, após chuvas intensas, por escoamento superficial para áreas à jusante e alterar a riqueza bacteriana do solo e, consequentemente, a sua dinâmica de ciclagem de nutrientes. Vale ressaltar que nem todas as bactérias são afetadas pela presença dos interferentes ambientais, visto que há espécies que apresentam resistência aos altos teores de metais tóxicos ou utilizam xenobiontes como fonte de carbono. Feitas estas considerações, este capítulo teve por objetivo avaliar a influência do teor de nutrientes, de metais tóxicos e do herbicida oxifluorfeno na diversidade bacteriana de solos utilizados para produção intensiva de hortaliças e nas matas adjacentes, na microrregião de Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ. Foram comparados estatisticamente os perfis de bandas dos géis de poliacrilamida das 20 amostras de DNA do solo obtidas após a realização da eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE) utilizando o programa *Bionumerics*, para o qual foi empregada a variável “bactérias totais”, baseada em uma matriz binária, em que a presença da banda correspondente a cada unidade taxonômica operacional (UTO) foi codificada como “1” e sua ausência como “0”. A estrutura da comunidade bacteriana foi avaliada com base no coeficiente “Dice” de similaridade e no método de UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic) para análise dos agrupamentos. Como resultado, observou-se que a diferença de usos do solo influenciou na diversidade bacteriana. O agrupamento com maior riqueza bacteriana foi encontrado nas áreas cultivadas com hortaliças, apresentando valores mais elevados de pH, P assimilável e K trocável localizados nas áreas de menor declividade e relação inversa da riqueza bacteriana com os teores de MO do solo.

Palavras-chave: DGGE. UTO. Oxifluorfeno.

4.2 ABSTRACT

The soil is the result of the biotic and abiotic interactions of the environment. The microbiota is considered among the main bioindicators of soil dynamics, especially those related to organic compounds and toxic environmental interferents from inputs such as herbicides and heavy metals. Environmental attributes such as soil composition, declivity and climate can intensify the carriage of inappropriately applied inputs after intense rainfall by surface runoff to downstream areas and alter soil bacterial richness and, consequently, its nutrient cycling dynamics. It is noteworthy that not all bacteria are affected by the presence of environmental interferents since there are species that are resistant to high levels of metals or use xenobionts as a source of carbon. The objective of this chapter was to evaluate the influence of nutrients, toxic metals and oxyfluorfen herbicide on the bacterial diversity of soils used for the intensive production of vegetables and adjacent forests in the Barracão dos Mendes microbasin in Nova Friburgo, state of Rio de Janeiro. According to this objective, it was compared the profiles of polyacrylamide gels bands of the 20 soil DNA samples obtained after denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE) using the Bionumerics software, where the variable “total bacteria” based on a binary matrix, in which the presence of the band corresponding to each operational taxonomic unit (UTO) was coded as “1” and its absence as “0”. The structure of the bacterial community was evaluated based on the “Dice” coefficient of similarity and on the UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic) method to analyze the clusters. As a result, it was observed that the differences in land use influenced the bacterial diversity. The group with the highest bacterial richness was found in the areas cropped with vegetables, showing higher values of pH, P assimilable, and exchangeable K located in the areas of the lower slope and inverse relationship between bacterial richness with the OM contents of the soil.

Key words: DGGE. OTU. Oxyfluorfen.

4.3. INTRODUÇÃO

O solo contém inúmeros seres vivos que auxiliam na ciclagem de nutrientes, como as bactérias. Estes seres são sensíveis às mudanças ambientais como: temperatura; variação de pH, nutrientes e competição inter e intraespecífica. Assim, mudanças nas populações bacterianas podem indicar impactos que ocorrem no ambiente.

No Brasil, o uso de agrotóxicos apresentou elevado crescimento entre os anos 1990 e 2015, liderado pela região Sudeste. A comercialização de agrotóxicos no país seguiu a mesma proporção, sendo necessário o manejo adequado desses produtos e o monitoramento para que os riscos ambientais e ao homem fossem minimizados (IBGE., 2015).

O manejo inadequado de insumos, como fertilizantes minerais fosfatados e herbicidas pode prejudicar o meio ambiente. A aplicação inadequada pode transportá-los, após chuvas intensas, por escoamento superficial para áreas de menor declividade através de colóides do solo ou em solução (OLIVEIRA; REGITANO, 2009).

Na cidade de Nova Friburgo, foi relatado o uso intensivo destes agrotóxicos por floricultores na região de Vargem Alta (LEVIGARD, 2010). Esta constatação desencadeou um alerta para a necessidade de se adotar um manejo correto, incluindo o descarte desses produtos pelos agricultores. O recolhimento de forma incorreta de recipientes, em desconformidade com o previsto no Decreto N.º4074 (Brasil, 2002), a utilização de agroquímicos não autorizados para determinadas culturas e a frequência de aplicação superior à recomendada podem acarretar sérios danos à saúde dos trabalhadores, como câncer e infertilidade e danos ao ambiente (LEVIGARD, 2010).

Os microrganismos se adaptam às mudanças ambientais. No entanto, a redução da cobertura vegetal implica menor quantidade de matéria orgânica no solo (MOS) e consequente diminuição da comunidade bacteriana. Outro fator que pode interferir nas populações de bactérias é a presença de metais tóxicos no solo (SPOSITO, 2008). Alguns microrganismos produzem alterações nos compostos que contêm estes metais e podem interferir no metabolismo de outras populações bacterianas, dificultando a recomendação de concentrações mínimas no ambiente que evitem a interferência nas funções ecológicas ou no ciclo biogeoquímico dos elementos (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Os agrotóxicos e os fertilizantes comumente apresentam em sua composição metais tóxicos que são introduzidos, de forma involuntária, como impurezas, não identificadas em seus rótulos, inserindo esses elementos no solo e, consequentemente, no ciclo bioquímico dos organismos (GEDEÃO; CARVALHO; WILLIAMS, 2012; MATOS, 2016; NÚÑEZ; AMARAL SOBRINHO; MAZUR, 2006; VIEIRA DA SILVA et al., 2017). Ressaltam-se os fertilizantes fosfatados, que segundo Jiao et al. (2012), são fontes potenciais de metais tóxicos nos agroecossistemas, especialmente de arsênio, cádmio e chumbo. Entretanto, a avaliação de forma isolada da concentração total de metais tóxicos no solo é insuficiente para relacioná-la às alterações na comunidade bacteriana do solo. Outros fatores também devem ser considerados como: biodisponibilidade, pH, textura do solo, teor de matéria orgânica do solo (MOS) e capacidade de troca catiônica (CTC) (GILLER et al., 2009).

Segundo Faissal et al. (2017), o incremento de fertilizantes contendo macronutrientes, principalmente, N e P, pode estimular a comunidade bacteriana presente no solo.

O herbicida cujo princípio ativo é o oxifluorfeno faz parte do grupo E¹⁴ de inibidores de protoporfirogênio oxidase (PPG ou Protox) (SENSEMAN, 2007). O oxifluorfeno pode contaminar as águas superficiais através de deriva e “runoff” (USEPA, 2002), sendo considerado muito tóxico para os organismos aquáticos (EFSA, 2010). A biodegradação da molécula do herbicida por ação bacteriana é baixa. A meia-vida de oxifluorfeno extraível foi de 294 dias em solo argiloso e de 596 dias em solo arenoso (SENSEMAN, 2007). Mantzos et al.

(2014), analisando a persistência de oxifluorfeno no solo e sua dispersão por “*runoff*”, solubilidade em água e adsorção em sedimentos em cultivo de girassol, observaram que houve a perda acumulativa de oxifluorfeno em sedimentos provenientes de solo cultivado e não cultivado.

Na região da microbacia de Barracão dos Mendes, na cidade de Nova Friburgo-RJ, há uma produção intensiva de hortaliças com o uso massivo de agroquímicos, incluindo fertilizantes minerais e orgânicos, inseticidas, fungicidas e herbicidas. Dentre estes, o herbicida pré-emergente mais utilizado é o oxifluorfeno. Nesta microbacia são avistados os picos que nomeiam o Parque Estadual dos Três Picos (PETP), unidade de conservação de gestão estadual que tem, entre as suas finalidades, a função de proteger a biota. O objetivo deste capítulo foi avaliar a influência do teor de nutrientes, metais tóxicos e oxifluorfeno na diversidade bacteriana de solos utilizados para a produção intensiva de hortaliças e nas matas adjacentes na microbacia de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.

4.4. MATERIAL E MÉTODOS

4.4.1 Caracterização da área de estudo

A área de estudo, caracterizada no Capítulo I (pag. 24), compreende os 20 pontos amostrais do solo da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, no município de Nova Friburgo – RJ (

Figura 17).

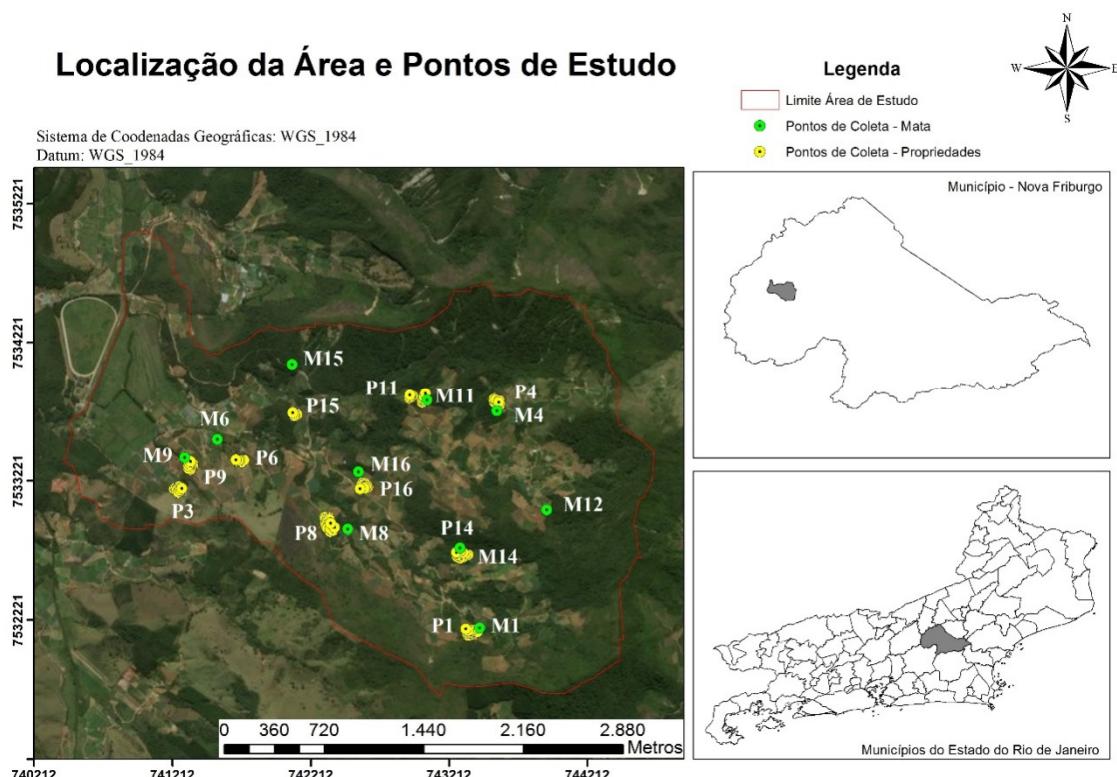


Figura 17. Localização da área amostrada na cidade de Nova Friburgo e da microbacia hidrográfica (delimitada pela linha vermelha). Os pontos verdes correspondem às 10 áreas contendo mata (M) e os pontos amarelos às 10 áreas de olericultura (P). Fonte: Guimarães (2018).

4.4.2 Amostragem

A amostragem encontra-se descrita no Capítulo I.

4.4.3 Fertilidade e carbono orgânico

A descrição das análises de fertilidade e carbono orgânico encontram-se no Capítulo I.

4.4.4 Herbicida

A escolha do analito considerou a disponibilidade técnica para análise (GONÇALVES, 2007). Foi observada também a frequência de uso na microbacia Nova Friburgo-RJ citada por Matos (2016) e confirmada por relato de uso pelos produtores locais, cuja molécula possui a característica de persistência no ambiente: oxifluorfeno (visto no Capítulo I, Tabela 3).

Após escolha, coleta e armazenamento em *freezer* (-20°C) por 48h, as amostras foram enviadas para análise no Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas-LARP (LARP, 2015), da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM, pela equipe do professor Renato Zanella, em métodos específicos para cada molécula residual escolhida, no dia 15/08/2016 e recebidas pelos pesquisadores dia 16/08/2016.

Tabela 6. Características químicas do herbicida oxifluorfeno (*oxyfluorfen*).

PE °C	PF mg/L	CS _{H2O} g/100mL 25°C	Dens g/L	Ea Pa	Kow 25°C	pK
201,7	76 a 80	0,1	Acetona: 6 Isoforona: 55,8	1,35	2,67 10-4	29,400 Não ionizável

Legenda: PE = ponto de ebulição; PF = ponto de fusão; CS_{H2O} = solubilidade em água; CSorg = solubilidade em solventes orgânicos (*mínimo e máximo); Dens.= densidade; ea = pressão-vapor; Kow = coeficiente octanol-água; Pk = constante de equilíbrio de ionização. Fonte de dados: Senseman, 2007.

Para detecção e quantificação do oxifluorfeno, foi utilizado o método de detecção de resíduos QuESChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) realizado e modificado pelo Laboratório de Análise de Resíduos de Herbicidas da Universidade Federal de Santa Maria - LARP-UFSM (LARP., 2015) com posterior análise por LC-MS/MS (PRESTES et al., 2009).

4.4.5 Diversidade bacteriana

A extração total de DNA das amostras de solo foi executada utilizando o kit de isolamento de DNA *PowerSoil* (MO Bio Laboratories INC), segundo protocolo fornecido pelo fabricante. Para a amplificação do gene 16S rDNA de *Bacteria*, foi utilizada na primeira reação de PCR os *primers* 27f (5'-AGAGTTGATCCTGGCTCAG-3') (SUZUKI & GIOVANNONI, 1996) e 1512r (5'-ACGGCTACCTTGTACGACT-3') (KANE et al., 1993). Utilizou-se o programa de amplificação: *Hot start*; 5 min a 94 °C; 30 ciclos com 1 min a 94 °C; 1 min a 65 °C; 1 min a 72 °C e extensão final de 5 min a 72° C. A primeira reação de PCR foi utilizada como molde para a segunda reação. Para tanto, utilizou-se os *primers* 338f (5'-ACTCCTACGGGAGGCAGCAG-3') e 518r (5'-ATTACCGCGGCTGCTGG-3') (MUYZER et al., 1993).

O grampo (5'-CGCCCGCCGCCGCGCGCGGGCGGGCGGGCACGGGGGG-3'), grupo CG, foi adicionado ao *primer* 338f. O programa utilizado iniciou com *Hot Start*; 5 min a 94 °C e 30 ciclos de 1 min a 94 °C; 1 min a 55 °C; 1 min a 72 °C e extensão final de 5 min a 72° C.

Os produtos da segunda reação de PCR foram separados em gel de poliacrilamida a 8% e gradiente de concentração entre 45% e 65% definidos a partir de mistura de uréia e de soluções de formamida deionizada. A eletroforese foi realizada a 70 V e 60 °C durante 16 horas no DcodeTM, *Universal Mutation Detection System* (Bio-Rad Laboratories INC, [S.d.]). As imagens dos géis foram digitalizadas e o número de UTOs para análise de riqueza foi mensurado utilizando o software GelQuant.NET (Biochem Lab Solutions, n.d.) e para a análise da diversidade bacteriana do solo foi usado o software *Bionumerics* (Applied Maths, NV).

Produtos de PCR, com os *primers* descritos acima, das bactérias *Pseudomonas aeruginosa*, *Enterobacter cloacae*, *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* e *Clostridium botulinum* foram utilizados como marcadores para a eletroforese em gel de gradiente desnaturante (DGGE).

A comparação estatística dos perfis de bandas dos géis das 20 amostras obtidas após a DGGE foi realizada utilizando o programa *Bionumerics* na sede da EMBRAPA Agrobiologia em Seropédica-RJ. A variável “bactérias totais” foi estimada com base em uma matriz binária,

na qual a presença da banda correspondente a cada unidade taxonômica operacional (UTO) foi codificada como “1” e sua ausência como “0”. A estrutura da comunidade bacteriana foi avaliada com base no coeficiente *Dice* de similaridade e no método de UPGMA (Unweighted Pair Group Method with Arithmetic) para análise dos agrupamentos. Os dados obtidos com o auxílio do programa *Bionumerics* foram utilizados para calcular a riqueza ou o número de bandas no gel do PCR-DGGE, que se refere às unidades taxonômicas operacionais (Operational Taxonomic Units – UTO).

4.4.6 Análise estatística

Para a elaboração de tabelas e de análise estatística descritiva contendo os parâmetros de posição (média) e amplitude (valor mínimo e máximo) utilizou-se o programa *Microsoft Office Excel* (2013).

Os coeficientes de correlação de Spearman foram feitos no programa SAS (2010), ao nível de significância de 5% de probabilidade para seleção das variáveis.

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para identificar as principais variáveis responsáveis pelas alterações nas unidades taxonômicas operacionais (UTOs) dos solos amostrados. Para tal, utilizou-se os valores de metais tóxicos, teor do herbicida oxifluorfeno e dos demais atributos do solo e do relevo, no programa estatístico SAS versão 8.2 (SAS, 2010).

Para o agrupamento das amostras por similaridade, foi utilizada a análise de agrupamento pela distância euclidiana dos atributos selecionados, em que a distância geométrica entre dois objetos no espaço multidimensional é considerada como medida de similaridade. O algoritmo de agrupamento escolhido foi o hierárquico de Ward (HAIR et al., 2005). A uniformização das variáveis de agrupamento foi feita por meio da padronização para média igual a 0 e a variância +1 e -1.

4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.5.1. Metais tóxicos

Os solos das áreas cultivadas com hortaliças na microbacia de Barracão dos Mendes apresentaram teores pseudototais de metais tóxicos mais elevados que os de mata, caracterizando a influência do tipo de uso na acumulação desses metais, conforme apresentado na Tabela 3 e discutido no Capítulo I.

4.5.2 Herbicida

Na análise do herbicida oxifluorfeno das amostras de cultivo intensivo de hortaliças e das de mata, foi verificado que a sua detecção ocorreu apenas nas propriedades P1 ($0,055 \text{ mg kg}^{-1}$), P4 ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$), P6 ($0,13 \text{ mg kg}^{-1}$), P8 ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) e P11 ($0,06 \text{ mg kg}^{-1}$), como observado na Tabela 7. As demais amostras de áreas com plantio e todas as amostras situadas em áreas com mata não apresentaram resíduo de oxifluorfeno e, ou, o valor encontrado foi menor que o limite de detecção do método (LQD) de $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ e do método MS/MS (LOQ) de $0,01$ a $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 7. Teor de herbicida oxifluorfeno (em mg kg^{-1}) em solos de áreas com cultivos na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.

Áreas:	P1	P3	P4	P6	P8	P9	P11	P14	P15	P16
Oxifluorfeno	0,055	nd	0,04	0,13	0,07	nd	0,06	nd	nd	nd

Amostras iniciadas com P representam as áreas com plantio de hortaliças (olericulturas) e nd = não detectado ou menor que o limite de detecção de $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$.

A prática de manejo que abrange a aplicação de herbicida contendo oxifluorfeno foi relatada pelos produtores das áreas P4, P6, P11 e P14 (Tabela 3). O último enfatizou não utilizar o oxifluorfeno há 2 anos por afetar o vizinho. As propriedades citadas apresentam uma relação estreita entre declividade e oxifluorfeno. O responsável pela área plantada P16 relatou que o herbicida oxifluorfeno do vizinho afetou sua área cultivada há alguns anos, contudo, não foi detectado herbicida em sua área (Tabela 7).

A sorção do herbicida pelo solo concomitante ao *runoff* contendo partículas de matéria orgânica provoca o carreamento de herbicida ao longo da área de acordo com sua declividade. O relevo muito acidentado e a alta declividade (

Figura 3A), associados aos solos predominantes na microbacia de Barracão dos Mendes (Cambissolos) de alta erodibilidade (

Figura 3C), junto ao manejo inadequado do solo com preparo a favor da pendente (“morro abaixo”) e a alta persistência do herbicida oxifluorfeno no solo (SENSEMAN, 2007), possivelmente, contribuíram para o transporte desse herbicida pela enxurrada.

Problemas resultantes do manejo inadequado do solo podem afetar processos ecológicos, a exemplo da aplicação de herbicida não recomendada, não considerando o tipo de solo e a declividade (MACHADO et al., 2012). O manejo adequado com herbicida previne a dominação de espécies daninhas no solo, incluindo as que afetam a recuperação das áreas degradadas porque aumenta a incidência de luminosidade solar no solo que estimula o crescimento das espécies nativas.

Resultados semelhantes foram obtidos por Mantzos et al. (2014) analisando perda de

oxifluorfeno no solo em culturas de girassol no Mediterrâneo através de *runoff* e sedimentos. Os pesquisadores observaram maior teor de resíduo do herbicida perdido por *runoff* no primeiro dia de amostragem. As concentrações de herbicida encontradas pelos autores não apontaram diferença significativa entre manejos distintos, solo exposto e cultivo, na perda cumulativa de oxifluorfeno em sedimento (MANTZOS et al., 2014). Seus resultados indicaram que o maior teor de oxifluorfeno foi perdido através dos sedimentos e não por *runoff* da água, algo que pode ser explicado pela baixa solubilidade em água e pelo alto valor de Koc para o solo, além do alto conteúdo de carbono orgânico contido no solo. Para alguns autores, este herbicida pode ser encontrado no solo meses após a aplicação (EXTOXNET NETWORK, 1993; GÓMEZ et al., 2014; MANTZOS et al., 2014; SATHYA PRIYA et al., 2017; SCRANO et al., 1999). Este atributo faz com que o risco de contaminação de corpos hídricos nas proximidades do cultivo seja muito baixo (MANTZOS et al., 2014).

Para minimizar este fator de contribuição de resíduos de herbicida no solo, Alves (2013) recomenda o treinamento intensivo e periódico para uma aplicação correta com base nas recomendações das bulas. A limpeza do tanque após uso do herbicida é importante para prevenir que resíduos interfiram na aplicação posterior e que sedimentos contribuam para a adsorção do herbicida (ALVES, 2013; GLEBER; SPADOTTO, 2008). A aplicação incorreta de agroquímicos afeta “espécies não-alvo” e provoca resistência (BURNSIDE, 1992; MACHADO et al., 2012), bem como partículas em suspensão ou sedimentos, visto que o produto não é prontamente absorvido pelas raízes (EXTOXNET NETWORK, 1993). A aplicação indevida de herbicida pode prejudicar sua eficiência e gerar resíduo indesejado. Equipamentos bem regulados e adequados se enquadram nos fatores responsáveis por essa eficiência. Em campo, contudo, Alves (2013) identificou diversas irregularidades em equipamentos como a falta de manômetro para identificação da pressão correta do bico, peças quebradas em pulverizadores, má distribuição nos bicos ou vazões diferentes no mesmo equipamento, jato não-uniforme, desgaste das mangueiras, entupimento nos bicos e barra de pulverização torta. Isto, segundo Gebler e Spadotto (2008), pode contribuir para a formação de gotas maiores que levam ao solo uma quantidade de herbicida acima do planejado, favorecendo o surgimento e o deslocamento de resíduos de forma mais veloz e contribuindo para a redução de sua degradação.

De fato, na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes – Nova Friburgo, a maneira como os produtores realizam a aplicação de herbicida com pontas inespecíficas, caldas diversificadas, sem EPI e em períodos não fixos de aplicação potencializa o risco de deriva e de contaminação do solo e dos recursos hídricos locais. Outro agravante é nas áreas cultivadas em que há reuso de água armazenada em lagoas para a irrigação com resíduos de agroquímicos, como herbicida e fertilizante. Esta água, segundo Gebler e Spadotto (2008), por conter sedimentos em suspensão como argila e MOS, inativa o ingrediente ativo através da adsorção. Apesar da inativação, este composto será disperso no solo contribuindo para a sua contaminação.

4.5.3 Riqueza bacteriana

Dois perfis bacterianos distintos a 45% de dissimilaridade (Figura 18) podem ser observados no dendograma construído a partir dos géis de poliacrilamida (DGGE): um de solos oriundos de áreas nas quais o cultivo de hortaliças (P) é feito, Grupo 1 e outro correspondendo às áreas de mata (M), Grupo 2. A 57% de dissimilaridade, dentre as amostras de mata, houve a formação de cinco grupos distintos para as áreas com mata e dois para as amostras de cultivo.

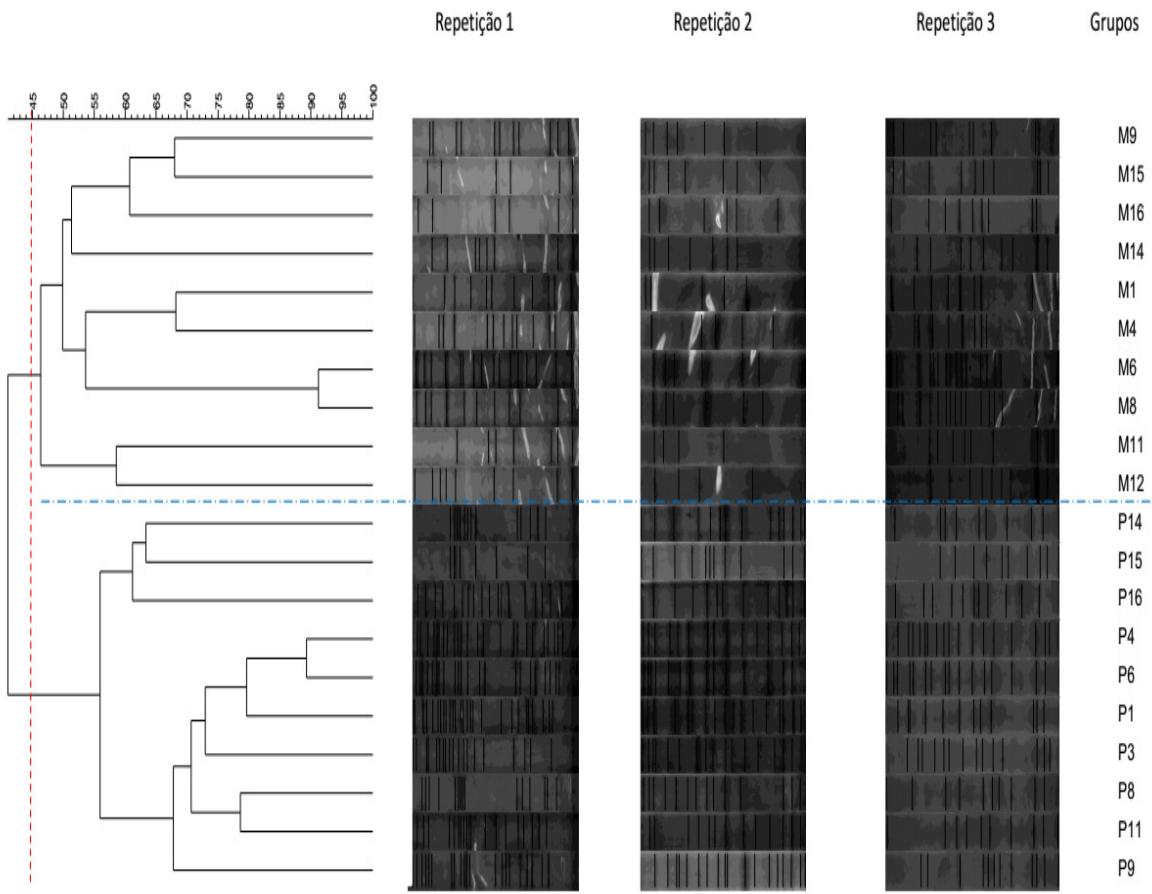


Figura 18. Dendograma de dissimilaridade entre as Unidades Taxonômicas Operacionais (UTO) das populações bacterianas de solos de áreas de olericultura (P) e áreas de mata (M) da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.

Observou-se na Figura 18 que o manejo do solo nas áreas cultivadas com hortaliças, na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes subdividiu a população bacteriana do solo em dois grandes grupos: o encontrado em áreas com mata e o outro em área com produção intensiva de hortaliças. Este resultado foi decorrente, possivelmente, da aplicação de agroquímicos como apresentado na Tabela 3. Como os fertilizantes são utilizados em grande quantidade nas áreas de cultivo, conforme pode ser verificado nos dados encontrados na análise de fertilidade, (Tabela 4), que revelaram teores mais elevados de fósforo assimilável nas áreas cultivadas com hortaliças, destacando-se a propriedade P8 ($290,63 \text{ mg kg}^{-1}$). O uso de “cama de aviário” (Tabela 3), por exemplo, como adubo orgânico pelos produtores agrícolas pode ter alterado a riqueza bacteriana do solo, como visto por Ferreira et al. (2009) com o aparecimento de grupos bacterianos caracterizados por bandas raras no gel de DGGE.

As áreas com cultivo intensivo de hortaliças (letra P) apresentaram maior riqueza bacteriana comparada às suas correspondentes áreas contendo mata (letra M), representada pelo maior número de Unidades Taxonômicas Operacionais (UTOs) (

Figura 19). A menor riqueza bacteriana foi encontrada na amostra M1, com média de 13 UTOs nos géis de DGGE. A maior riqueza bacteriana foi encontrada na amostra P6, com 27 UTOs.

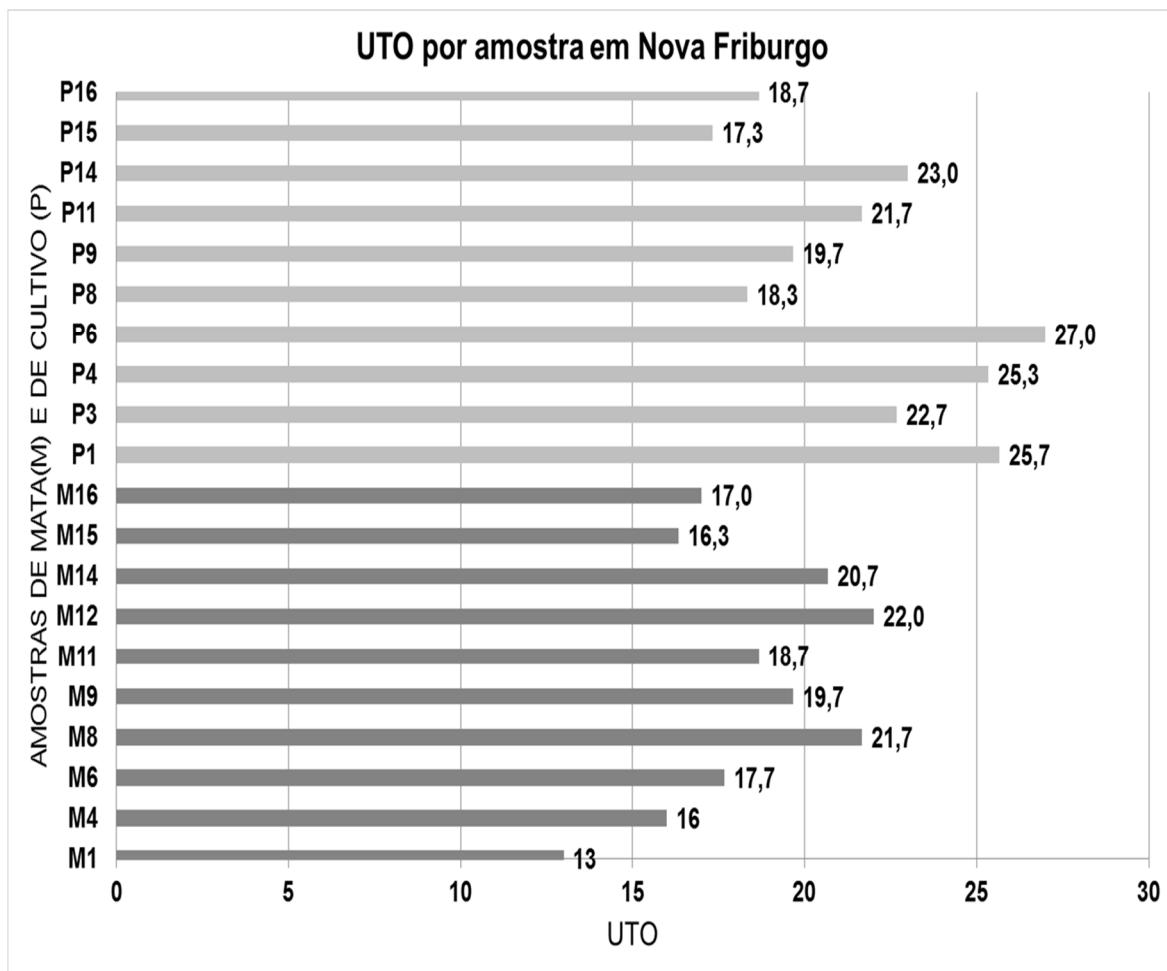


Figura 19. Média de unidades taxonômicas operacionais (UTOs) de três géis de DGGE (Eletroforese em Gel de Gradiente Desnaturante) em solos de áreas com plantio de hortaliças (P) e em áreas com mata (M) na microbacia Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ.

Nos solos, a riqueza bacteriana assegura a manutenção dos serviços ecossistêmicos, como equilíbrio dos ciclos biogeoquímicos dos nutrientes inorgânicos e orgânicos, através da degradação da MOS, além de formação do solo e promoção de biorremediação e biocontrole (CARDOSO; ANDREOTE, 2016). Com ampla capacidade de interação com o entorno, a diversidade bacteriana do solo pode ser afetada por qualquer distúrbio no ambiente, por isso é considerada importante parâmetro para se avaliar a qualidade deste ecossistema (CARDOSO; ANDREOTE, 2016; ZILLI et al., 2003). O número de bandas no gel desnaturante permitiu estimar a riqueza de espécies e a intensidade relativa de bandas, mostrando a abundância de cada espécie na comunidade bacteriana avaliada (AHN et al., 2009; EICHNER et al., 1999). Assim, considerando que solos semelhantes contém comunidades de microrganismos similares (EICHER et al., 1999), os resultados vistos na

Figura 19 referentes à variação de média de UTOs nas áreas amostradas apresentaram valores similares em P9 e M9 (19,7) mesmo com o solo sendo usado de formas distintas. A maior riqueza da comunidade bacteriana nas amostras de propriedade foi encontrada em P6 (27) e a menor riqueza na área de mata M1(13). A maior riqueza bacteriana foi vista em áreas com produção de hortaliças, provavelmente, devido ao acréscimo de insumos no manejo agrícola. A área com mata M1 obteve menor diversidade (13 UTOs), mesmo com alto teor de P assimilável para uma área com mata (102 mg kg^{-1}). A produção de hortaliças na área P16

apresentou uma riqueza maior (27 UTOs), possivelmente, relacionada ao tipo de adubação. Nesta área, foi observado o menor teor de Cr ($1,1 \text{ mg kg}^{-1}$). Além disso, observou-se maior declividade e teor de Al trocável, e menores valores para os elementos Cd, Fe e Ca.

A análise de médias padronizadas das características do solo apresentada nos gráficos de barras (

Figura 20) permite examinar melhor as diferenças entre os agrupamentos relacionados à riqueza bacteriana encontrados no dendrograma (Figura 18). Para os atributos declividade (decl), cálcio trocável (CaT), teor de silte (Sil), matéria orgânica (MO), carbono orgânico (CO), saturação de alumínio (m), capacidade de troca de cátions (CTC), alumínio trocável (H+Al) e alumínio total (Al), o grupo 1, cujas amostras pertencem às áreas com presença de mata, apresentou valores acima da média. Entretanto, no grupo 2, que abrange as áreas com produção intensiva de hortaliças, os atributos do solo que se encontram acima da média foram: presença de herbicida oxfifluorfeno (Oxyfl), magnésio trocável (MgT), ferro pseudototal (FeT), manganês pseudototal (MnT), zinco pseudototal (ZnT), cádmio pseudototal (CdT), chumbo pseudototal (PbT), cobalto pseudototal (CoT), cromo pseudototal (CrT), níquel pseudototal (NiT) e cobre pseudototal (CuT), argila (Arg), areia (Are), saturação por bases (V), capacidade de troca de cátions efetiva (CTCe), soma de bases (SB), sódio (Na), magnésio (Mg), cálcio (Ca), potássio trocável (K), fósforo assimilável (P) e pH em água (pH).

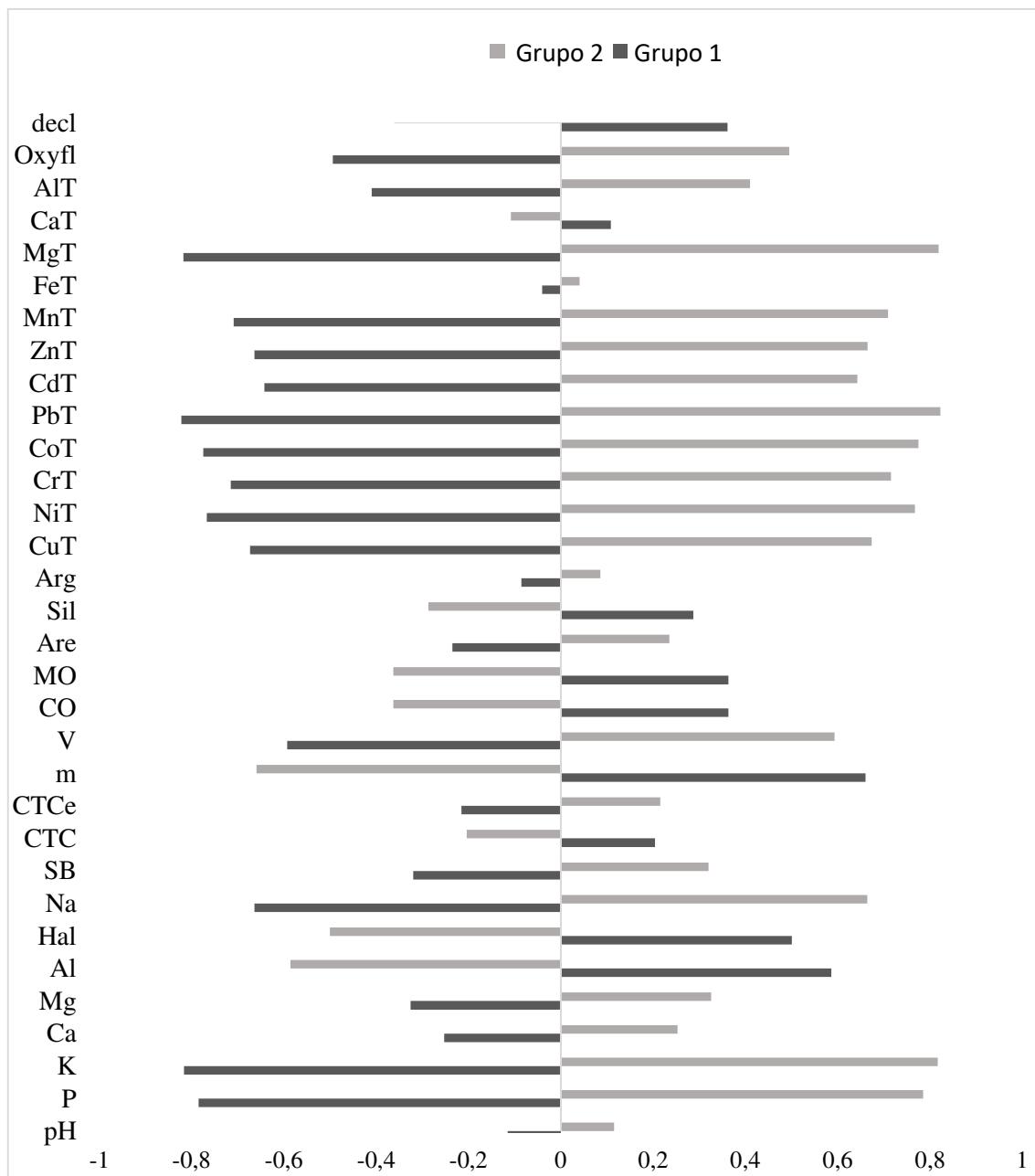


Figura 20. Médias padronizadas para média 0 e variância +1 com os valores das características declividade, herbicida, metais pesados, granulometria, fertilidade e pH do solo para os grupos formados na análise de agrupamentos do dendograma da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo - RJ.

Quanto à fertilidade do solo apresentado na Tabela 4, o pH encontrado nas áreas cultivadas foi maior quando comparado ao das áreas com mata. Algumas áreas cultivadas, em que não há relato da realização de calagem do solo, apresentaram valores de pH alto comparadas às demais, como P1 (5,24); P4 (5,18), P8 (5,98) e P9 (5,85). As áreas cultivadas P1, P14, P15 e P16, situadas em maiores altitude e declividade, às bordas da microbacia hidrográfica, apresentaram os menores de teores de Na. Em relação às áreas com mata, estas apresentaram maiores valores para H+Al (acidz potencial), C e MO, com destaque para a área M4, possivelmente pela localização, altitude elevada e baixa declividade.

4.5.4 Análise de componentes principais

As análises de componentes principais (ACP) apresentam as variáveis riqueza bacteriana (

Figura 21 e

Figura 22), descrita com o número total de UTOs (UTOMicro), relevo (declividade), valor do pH em água do solo (pH), teor total de argila (Argila), teor de potássio (K), matéria orgânica do solo (MO), teor de fósforo assimilável (P), metais tóxicos representados pelo teor chumbo (Pb) e a quantidade de herbicida (Oxifluorfeno).

Os escores do componente principal 1 (CP-1) na

Figura 21 abrangendo as áreas de uso do solo com cultivo intensivo de hortaliças (P) e com mata (M) respondem por 37% da variação, sendo a relação entre essas variáveis estreita e positiva com os teores de P assimilável, K trocável, herbicida (Oxifluorfeno), teor de argila (Argila), pH do solo (pH) e riqueza bacteriana do solo (UTOMicro), já com a declividade e a MO a relação das variáveis foi negativa. O Pb representa os metais tóxicos em geral (Cd, Pb, Cu, Ni, Zn), visto que o resultado da ACP apresentou-se bem similar ao exposto na

Figura 21. Houve relação estreita com as variáveis positivas P assimilável, herbicida oxifluorfeno e Pb nas amostras de cultivo intensivo de P1 a P16, observadas na CP1. Nas áreas de mata (M) em CP-1, houve uma relação adversa às variáveis citadas, anteriormente, no entanto, encontravam-se próximas às variáveis MO e declividade. A relação estreita e positiva entre teor de P assimilável e bactérias também foi encontrada por Vollú e colaboradores (VOLLÚ et al., 2018).

Na análise de componentes principais que abrange todos os usos do solo, vista na

Figura 21, nota-se a proximidade entre as variáveis UTOs, P assimilável, K trocável e metais tóxicos, possivelmente, incorporados ao solo através do adubo orgânico (cama de ave) conforme discutido no Capítulo I.

Núñez e Amaral Sobrinho (2000) em estudo sobre manejo diferenciado em microbacia hidrográfica observaram que manejos do tipo “aração morro abaixo” e “restos vegetais queimados” podem ocasionar grandes perdas por erosão de Cd, Ni, Pb, Zn e Mn. Estes tipos de manejo, comuns na região da microbacia de Barracão dos Mendes, pode provocar a contaminação dos recursos hídricos.

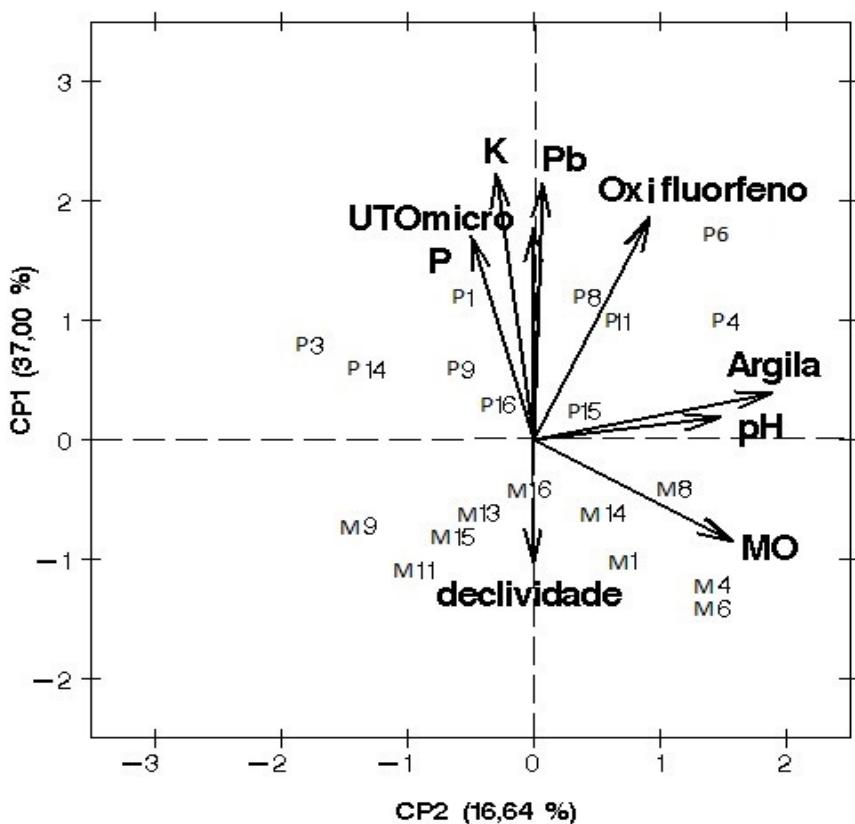


Figura 21. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo intensivo de hortaliças (P) e em áreas com remanescentes de mata atlântica (M) no município de Nova Friburgo-RJ. Número total de UTOs (UTOMicro), relevo (declividade), valor do pH em água do solo (pH), teor total de argila (Argila), teor de potássio (K), matéria orgânica do solo (MO), teor de fósforo total (P), metais representados pelo teor chumbo (Pb) e a quantidade de herbicida (Oxifluorfeno).

Os solos encontrados em Nova Friburgo-RJ são ricos Al trocável que pode provocar efeitos tóxicos a alguns microrganismos, como observado por Giller et al. (1998) em solos do Cerrado com o alto teor Al trocável. Contudo, os microrganismos podem excretar ácidos orgânicos para reduzir essa toxicidade, segundo os autores. As áreas com olericultura (P1 à P16) correlacionaram-se com as variáveis positivas da CP1 vistas em agroquímicos ou em seus resíduos, como teor de fósforo (P), herbicida oxifluorfeno e Pb. As áreas com mata, situadas em locais com maior declividade, apresentaram na CP-1 correlação inversa às variáveis relacionadas aos agroquímicos, possivelmente, devido ao transporte (*runoff*) proporcionado por este atributo. Destaca-se também na análise de CP-1 o maior teor de MO nas áreas contendo mata (M) em indicação oposta à maior riqueza bacteriana do solo (UTOMicro) (

Figura 21). Zhang et al. (2015) relataram que o Mn afeta a riqueza de bactérias no solo e que a MO e o Pb têm correlação positiva com a riqueza de espécies, dado que também foi observado na região de Barracão dos Mendes de forma parcial, já que a MO obteve uma relação negativa. Desta forma, a estabilidade bacteriana do solo pode estar ligada a MOS pela variabilidade de fontes de carbono como visto por Moura e colaboradores (MOURA et al., 2016).

A análise de componente principal (ACP) realizada apenas com as áreas cultivadas (Figura 22), nos escores do componente principal 1 (CP-1), correspondeu a 35,03% da variação. Observou-se uma relação positiva e estreita entre os teores de K trocável, UTOMicro, oxifluorfeno, MO e Argila e uma relação negativa com declividade, P assimilável e pH. Destaca-se a aproximação das variáveis herbicida oxifluorfeno com a MO e a relação inversa desta com a declividade. O oxifluorfeno apresentou uma relação inversa ao fósforo assimilável na CP-1, assim como, as variáveis K trocável e pH. Por outro lado, quando a concentração de sedimentos é alta, o transporte de pesticidas é significativo mesmo para aqueles pesticidas com Kd intermediário (LEONARD, 1990).

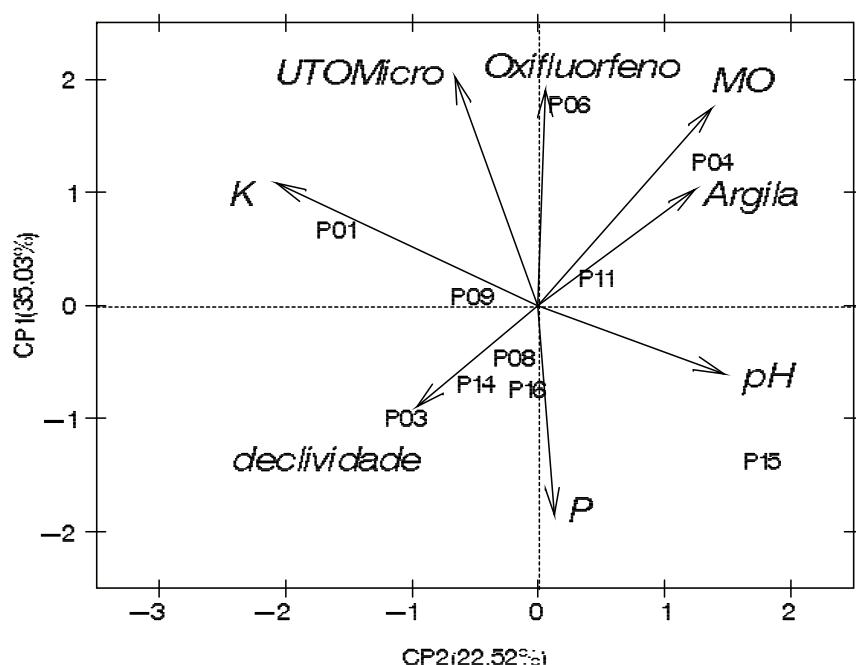


Figura 22. Análise de componentes principais (ACP) das variáveis ambientais e características dos solos nas amostras numeradas em áreas de propriedades com cultivo de olericulturas (iniciado em P) no município de Nova Friburgo-RJ. Número total de UTOs (UTOMicro), relevo (declividade), valor do pH em água do solo (pH), teor total de argila (Argila), teor de potássio (K), matéria orgânica do solo (MO), teor de fósforo total (P), elementos traço representados pelo teor chumbo (Pb) e quantidade de herbicida Oxifluorfeno.

O tipo de uso do solo afeta a comunidade bacteriana devido à interação com as propriedades químicas do solo, especialmente o conteúdo de carbono total (SUZUKI et al., 2009, 2012). O maior teor de C nos tratamentos sem o uso de herbicida oxifluorfeno (Tabela 4) pode ser justificado pela diminuição da emissão de CO₂ pelo herbicida, como visto por Garcia-Orenes et al. (2010). Segundo os autores, apenas a atividade de fosfatase que mineraliza o P orgânico foi maior em solo de vegetação natural (GARCÍA-ORENES et al., 2010).

Observa-se que há maior concentração de MO nas áreas com mata (

Figura 21), apesar da adubação e do maior valor de UTO se situar no quadrante com mais pontos de propriedades com olericultura. Estes resultados demonstram que a maior riqueza bacteriana pode não corresponder à maior quantidade de matéria orgânica presente no solo.

Os Cambissolos da região de Barracão dos Mendes são ácidos e têm teores elevados Al trocável. Os maiores teores dos metais tóxicos Cu, Ni, Pb e Fe, principalmente na área cultivada P4, podem estar relacionados à falta de calagem como visto também por Fernandez et al. (2007).

Houve maior teor de metais (Tabela 5) nas áreas em que o acréscimo de insumos é realizado, isto corrobora com dados observados por diversos autores (BIZARRO; MEURER; TATSCH, 2008; CHIEN et al., 2011; JIAO et al., 2012; ORDÓÑEZ FERNANDEZ et al., 2007). O maior teor de Cu foi encontrado na área cultivada P8 cujo valor foi 33 vezes maior que na área de mata próxima (M8), com 33,7 mg kg⁻¹ e 1 mg kg⁻¹, respectivamente.

O agrupamento das UTOs situadas em áreas de mata apresentou em comum, em relação às propriedades do solo, teores abaixo da média de metais óxicos (Al, Mg, Zn, Cd, Pb, Co e Ni) e de K trocável e P assimilável. Os metais tóxicos afetariam o metabolismo dos microrganismos por estresse da via oxidativa e por morte celular (FARINA et al., 2013; MOURA et al., 2016). As áreas com cultivo intensivo de hortaliças apresentaram teores de Pb e outros metais tóxicos superiores aos observados nas áreas de mata (

Figura 20). Bactérias específicas encontradas em locais com alto teor de Pb, estariam relacionadas à resistência (ZHANG et al., 2015).

Entretanto, a maior riqueza bacteriana foi observada nas áreas de cultivo intensivo de hortaliças. Isso demonstra que as concentrações de metais tóxicos presentes e sua distribuição nas diferentes frações geoquímicas nestas áreas, possivelmente, não afetaram a atividade bacteriana. A maior riqueza bacteriana observada nessas áreas é decorrente de um alto nível de fertilidade, principalmente, do pH mais elevado. Vários autores já verificaram que o pH ácido é um fator limitante para a atividade das bactérias (BRAGA et al., 2014; CRECCHIO et al., 2004; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006; ZAMPIERI et al., 2016).

A 57% de similaridade, é possível encontrar 5 subgrupos de mata no dendograma da Figura 18. Observadas as características dos solos das amostras na Tabela 4 e na Figura 5, o subgrupo de riqueza formado com as áreas M9, M15 e M16 caracteriza-se pelo baixo pH (5,0, 4,5 e 4,7), menores teores de MO comparados às demais áreas contendo mata, além de estar abaixo da média para FeT, ALT e PbT. A área com mata M14 apresenta o diferencial, neste tipo de uso de solo, de alto teor de Cu (11,5), de menor valor de H+Al (5,90) e em relação aos demais, os teores estão acima da média para CaT e CrT. As matas M1 e M4 demonstraram menor declividade em relação às demais com este uso do solo. As áreas M6 e M8 foram as que obtiveram menor valor de Al trocável e maior declividade (decl.). As áreas M11 e M12 destacaram-se, entre as áreas de mata, pelos maiores teores de Fe (FeT) no solo.

Nas áreas com cultivo intensivo de hortaliças apresentada no dendrograma da Figura 18, nota-se uma subdivisão em dois grandes subgrupos a 57% de similaridade, devido à declividade e à presença do herbicida oxifluorfeno. O subgrupo com áreas de cultivo de menor declividade e presença de herbicida abrange as áreas P3 e P9, em que não foi detectado o herbicida oxifluorfeno (Tabela 7). Por situarem-se na base da microbacia hidrográfica (

Figura 3), um possível *runoff* de sedimentos e lixiviação devido ao maior teor de areia destas áreas justificaria a presença de herbicida abaixo do limite de detecção do método nestes dois pontos. A relação estreita, porém, inversa, de oxifluorfeno associada à declividade na análise por componentes principais (ACP) da

Figura 21, condiz com o encontrado por Mantzos et al. (2014), no qual o herbicida adsorvido é levado por *run off* por meio de declividade e da erosão superficial, explicado pela baixa solubilidade em água e pelo alto valor de coeficiente de afinidade do carbono orgânico (*Koc*) para com o solo.

Em suma, na bacia hidrográfica da região de Barracão dos Mendes, nota-se a relação entre o manejo do solo e a alteração dos seus atributos, e consequentemente estes fatores estão ligados à riqueza bacteriana do solo.

,

4.5 CONCLUSÕES

As áreas de menor declividade apresentaram influência indireta na riqueza bacteriana, devido à relação com o maior acúmulo de nutrientes.

A riqueza bacteriana apresentou uma relação inversa com os teores de MO e direta com os teores de nutrientes e pH.

5 CAPÍTULO III

**MATÉRIA ORGÂNICA, ESTRUTURA E CADEIAS DE CARBONO
DOS ÁCIDOS HÚMICOS DOS SOLOS DA MICROBACIA
HIDROGRÁFICA DE BARRACÃO DOS MENDES, NOVA
FRIBURGO-RJ: ÁREA DE PRODUÇÃO DE HORTALIÇAS
VERSUS ÁREA DE MATA**

5.1 RESUMO

A parte orgânica do solo detém uma variedade de estruturas, desde os resíduos não-decompostos até a matéria orgânica em si, mais estável, que permeia os processos de decomposição, mineralização e humificação. Em relação ao último processo, este dá origem ao húmus composto por substâncias húmicas (SH) cujas frações subdividem-se de acordo com o grau de solubilidade: ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina (HU). Esta supramolécula SH, devido às suas características hidrofóbicas e hidrofílicas, além de incluir diversificados grupamentos de carbonos alifáticos e aromáticos, apresenta propriedades e interações ainda em processo de descobrimento. Ela também retrata a dinâmica das interações das diversas fontes de carbono, clima, manejo e atividade bacteriana, tornando-se um reflexo do manejo aplicado no solo. Além disso, as estruturas das SH elucidam possíveis origens e ligações com metais tóxicos e herbicida, contribuindo para a melhor compreensão da dinâmica destes compostos no ambiente. Considerando a perspectiva de se avaliar as alterações provocadas pelas mudanças no uso do solo nas características da MO, caracterizou-se as estruturas das substâncias húmicas no solo, relacionando-as às variáveis metais tóxicos, riqueza bacteriana, herbicida oxifluorfeno na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ, em áreas de produção de hortaliças comparadas às áreas de mata. Para tanto, além da quantificação e da caracterização das frações das substâncias húmicas, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{13}C -CP/MAS NMR) foi utilizada por fornecer informações sobre a estrutura da MOS, como solubilidade, aromaticidade, alifaticidade, indicando mudanças na molécula caracterizadas por alteração ambiental como o manejo do solo. Como resultado, foi observado que a porcentagem de COT nas áreas com mata apresentou-se maior quando comparada às áreas com plantio de hortaliças, bem como os teores de CO nas frações húmicas (AH, AF e HU) e a mobilidade (AH/AF) do CO no solo. A maior aromaticidade nos AH formados nos solos da região de mata (M) resultou de uma presença mais elevada (17,9%) de fragmentos aromáticos (CArm-H, R e CArm-O, N) na sua estrutura, comparados aos ácidos húmicos das áreas de cultivo de hortaliças (P) (15,4%). Também foi observada forte relação do herbicida oxifluorfeno com as cadeias alifáticas do AH. ACP dos metais tóxicos com as cadeias de carbono dos AH indicam, de uma maneira geral, uma relação estreita e positiva entre CdT e NiT com as cadeias aromáticas e o índice de aromaticidade, e do CrT, PbT e de Pb, Zn e Cu disponíveis com as cadeias alifáticas oxigenadas e com o índice de alifaticidade. Concluiu-se que ocorreram alterações nas características das substâncias húmicas provocadas e nas interações com metais tóxicos e com o herbicida oxifluorfeno pelo uso do solo na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ nas áreas de produção de hortaliças comparadas às áreas de mata.

Palavras-chave: Carbono orgânico. Substâncias húmicas. Oxifluorfeno. Metal pesado.

5.2 ABSTRACT

The organic part of the soil has a variety of structures, from the non-decomposed residues to the more stable organic matter, that permeates the processes of decomposition, mineralization, and humification. Concerning the latter process, it originates humus composed of humic substances (HS) whose fractions are subdivided according to the degree of solubility: humic acid (HA), fulvic acid (FA) and humin (HU). Due to its hydrophobic and hydrophilic characteristics, this HS supramolecule, besides including diverse groups of aliphatic and

aromatic carbons, has properties and interactions still in the process of discovery. It also portrays the dynamics of the interactions of the various sources of carbon, climate, management, and bacterial activity, becoming a reflection of soil management. Also, SH structures elucidate possible origins and connections with toxic metals and herbicide, contributing to a better understanding of the dynamics of these compounds in the environment. It also portrays the dynamics of the interactions of the various sources of carbon, climate, management, and bacterial activity, becoming a reflection of soil management. Besides, SH structures elucidate possible origins and connections with toxic metals and herbicide, contributing to a better understanding of the dynamics of these compounds in the environment. Considering the perspective of evaluating the changes caused by changes in land use in the characteristics of OM, the structures of the humic substances in the soil were characterized, relating them to the variables metals of toxic, bacterial richness, herbicide oxyfluorfen in the hydrographic basin of Barracão dos Mendes, in Nova Friburgo, state of Rio de Janeiro, in areas of vegetable production compared to forest areas. Therefore, in addition to quantification and characterization of fractions of humic substances, nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C-CP/MAS NMR) was used to provide information on the structure of SOM, such as solubility, aromaticity, aliphatic, indicating changes in the molecule characterized by environmental change as soil management. As a result, it was observed that the percentage of TOC in the forest areas was higher when compared to the areas cropped with vegetables, as well as the OC levels in the humic fractions (HA, FA and HU) and mobility (HA/FA) of OC in soil. The greater aromaticity in the HA formed in the soils of the forest (F) region resulted from a greater presence (17.9%) of aromatic fragments (CArm-H, R and CAr-O, N) in its structure, compared to humic acids of the vegetable cropped areas (P) (15.4%). It was also observed a strong correlation of the oxyfluorfen herbicide with the aliphatic HA chains. The HA structures of forest areas suggest to the high potentiality for sorption of oxyfluorfen herbicide in these soils, in the event of deforestation or management change in the area. Furthermore, for the toxic metals, the ACP with the functional groups of HA indicated correlation of Cd, Cr, Cu and Pb with the aromatic chains, and Zn with the aliphatic chain. It was concluded that changes occurred in the characteristics of the humic substances caused by the use of the soil in the watershed of Barracão dos Mendes, in Nova Friburgo, state of Rio de Janeiro, in areas of vegetable production compared to the forest areas.

Key words: Organic carbon. Humic substances. Oxyfluorfen. Heavy metal.

5.3 INTRODUÇÃO

O solo é um ambiente trifásico, constituído de uma fase gasosa, líquida e sólida. Esta última é composta de uma fração mineral e de outra orgânica. Na parte orgânica há presença de resíduos de origem viva (não sofreram decomposição), contudo, quando se trata de matéria orgânica do solo (MOS), são considerados os compostos orgânicos mais estáveis que passaram por processo de transformação (decomposição, mineralização e humificação) (BOTERO, 2010; MCCUALEY; JONES; OLSON-RUTZ, 2017; WEIL; BRADY, 2016b). A maior parte da MOS natural é composta por substâncias húmicas (SH) (BOTERO, 2010). Elas atuam no solo para a manutenção da umidade, aumento de CTC e estabilidade de agregados, contribuindo para a prevenção da erosão (STEVENSON, 1994, KARMAKAR, 2016).

As substâncias húmicas são formadas pelo processo de humificação, termo utilizado em Stevenson (1994), cujo processo abrange a transformação da biomassa em húmus (CANELLAS; SANTOS, 2005). Elas são consideradas registros da microbiota e da vegetação no solo através de ácidos orgânicos e metabólitos ativos em que a vegetação que a provê pode modificar a composição química das substâncias húmicas, como observado por Muscolo e colaboradores (2007). No entanto, a microbiota presente no solo não é capaz de degradar toda a MOS depositada, a exemplo dos compostos cujas moléculas sejam de decomposição lenta ou inexistente, chamadas de moléculas recalcitrantes (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). A mudança no uso do solo de mata nativa para sistema de produção agrícola pode acarretar a degradação da qualidade do solo, alterando a quantidade e a distribuição das frações químicas das substâncias húmicas (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Substâncias recalcitrantes sintéticas de origem antrópica, chamadas xenobióticos, podem ser inseridas na MOS através do manejo inadequado (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). Os resíduos orgânicos utilizados no manejo das áreas de cultivo intensivo, como a produção de hortaliças, interferem no comportamento de xenobiontes devido à presença da MO, que pode atuar adsorvendo herbicidas residuais, dependendo da sua característica molecular, tornando-os indisponíveis e pouco móveis (GOMES JR.; CHRISTOFFOLETI, 2008; MELO et al., 2010a). Também podem acelerar a biodegradação do herbicida pelo aumento de MO com energia e nutriente para microbiota (CHRISTOFFOLETI et al., 2005; TEERAKUN; SARAPHIROM; REUNGSANG, 2007). Entretanto, pode haver a difusão de herbicida na MOS e sua maior sorção durante o tempo de cultivo (LEONARD, 1990). Em alguns herbicidas não iônicos, como o oxifluorfeno, pode ocorrer sorção devido à sua alta afinidade pela MO (Kow 29.400) (SENSEMAN, 2007).

Em áreas em que são utilizados herbicidas, há relato de menor incidência de carbono microbiano associado ao efeito tóxico e a sua adsorção no solo, causado pela não adaptabilidade da microbiota (GARCIA-ORENES et al., 2010, SEBIOMO et al., 2011). Para Garcia-Orenes e colaboradores (2010), o manejo inadequado do solo agricultável diminui sua riqueza bacteriana. Os autores afirmam que uma área de controle contendo vegetação natural tem maior teor de carbono orgânico no solo (CO), comparada à área com manejo em palha de aveia, seguida pelo solo exposto (GARCIA-ORENES et al., 2010).

Com relação aos metais tóxicos, outros contaminantes comumente presentes na forma de impurezas nos insumos agrícolas, as substâncias húmicas podem formar complexos solúveis e insolúveis com estes cátions, de acordo com variáveis ambientais como pH, Eh, textura e quantidade e grupos funcionais da MO (STEVENSON, 1991). O grau de saturação para ligações entre íons metálicos e SH, de acordo com Stevenson (1991), pode chegar à mesma quantidade de grupos funcionais ácidos, especialmente com grupamentos carboxílicos (R-COOH).

A diversidade de grupos funcionais, peculiar ao complexo arranjo molecular

característico das substâncias húmicas, resultou na sua caracterização como supraestrutural ou supramolecular (BALDOCK; NELSON, 2000; CANELLAS; SANTOS, 2005; PICCOLO, 2001; PICCOLO; NARDIA; CONCHERIA, 1996a; STEVENSON, 1994). A estrutura supramolecular das SH é constituída por grupos carboxílicos resultantes da oxidação de biopolímero, tornando as SH anfifílicas, com atuação em ambas as formas hidrofílicas e hidrofóbicas (CANELLAS; SANTOS, 2005; PICCOLO; NARDIA; CONCHERIA, 1996b; SEMENOV et al., 2013; STEVENSON, 1994). Os ácidos húmicos, por exemplo, são predominantemente hidrofóbicos comparados aos ácidos fúlvicos. Consequentemente, a constituição do AH define suas características, como por exemplo os compostos polares (-OH, -COOH) que exibem hidrofilicidade, enquanto alcanos (hidrocarbonetos acíclicos), ácidos graxos (lipídeos) e ceras exibem hidrofobicidade (SEmenov, 2013). Com efeito, o arranjo estrutural das SH pode ser utilizado para melhor entendimento da interrelação da MO no ambiente, como nos vegetais e na microbiota (CANELLAS; SANTOS, 2005; MUSCOLO et al., 2007; SEMENOV et al., 2013). (CANELLAS; SANTOS, 2005; MUSCOLO et al., 2007).

Para elucidação dessas características das substâncias húmicas, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear é utilizada por fornecer informações sobre a estrutura da MOS, como solubilidade, aromaticidade, alifaticidade, indicando mudanças na molécula caracterizadas por alteração ambiental como manejo do solo (AL-FAIYZ, 2017; BAUMANN et al., 2012; CANELLAS et al., 2008; DESCHAUER; KGEL-KNABNER, 1992; DICK et al., 2009b; KROSSHAVN et al., 1992; PUGLISI et al., 2009, 2009).

Considerando a perspectiva de se avaliar as alterações provocadas pelas mudanças no uso do solo nas características da MO, caracterizou-se as estruturas das substâncias húmicas no solo, relacionando-as às variáveis metais tóxicos, riqueza bacteriana, herbicida oxifluorfeno na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ, em áreas de produção de hortaliças comparadas às áreas de mata.

5.4 MATERIAL E MÉTODOS

5.4.1 Área de estudo

O local estudado foi descrito no tópico 3.1. “Área de Estudo”.

5.4.2 Carbono orgânico das frações húmicas

A extração e o fracionamento quantitativo das substâncias húmicas seguiu o método simplificado desenvolvido por Benites et al. (2003).

5.4.3 Extração das substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram isoladas e purificadas a partir das amostras de solo coletadas na região e analisadas segundo o método recomendado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas – IHSS, com protocolo descrito por Swift (1996).

Após a remoção de raízes, as amostras de terra fina seca ao ar (TFSA) foram peneiradas em 2,0mm. Pesou-se 500g da amostra e fracionou-se a substância húmica inserindo HCl 1M a qual apresentou-se com pH entre 1 e 2 à temperatura ambiente, ajustado o volume da solução com HCl 0,1 M para obtenção de concentração final com proporção de 10mL de líquido / 1g de amostra seca. Agitou-se a suspensão durante 1h e, em seguida, separou-se o sobrenadante do resíduo por decantação, deixando a solução centrifugando a baixa velocidade (SWIFT, 1996). O sobrenadante (FA Extrato 1) foi guardado em recipiente de vidro para a próxima etapa.

Em seguida, foi neutralizado o resíduo do solo com NaOH 1 M a pH 7,0, e adicionou-se NaOH 0,1 M, sob atmosfera de N₂ para um extrato final de razão de solo de 10: 1. Extraída a suspensão sob atmosfera de N₂ com agitação intermitente durante um mínimo de 4h, deixou-se a suspensão alcalina decantando durante a noite e recolhendo o sobrenadante por meio de decantação ou centrifugação. Acidificou-se o sobrenadante com HCl 6 M, em agitação constante até atingir pH 1,0 e, deixando-se a suspensão em repouso por um período de 12 a 16h. A amostra foi centrifugada para separação das frações ácido húmico (precipitado) e ácido fúlvico (sobrenadante - FA Extrato 2) (SWIFT, 1996).

Depois desta etapa, dissolveu-se a fração de ácido húmico adicionando um volume mínimo de 0,1 M de KOH sob N₂. Adicionou-se KCl sólido para alcançar uma concentração de 0,3 M de [K⁺] e centrifugado a alta velocidade para remover os sólidos em suspensão. Em seguida, precipitou-se o ácido húmico por adição de HCl 6 M, através de agitação constante até pH 1,0 e permitiu-se que a suspensão repousasse novamente pelo tempo de 12 a 16h. Após este processo, a amostra foi centrifugada e descartou-se o sobrenadante. Suspendeu-se o precipitado ácido húmico em 0,1 M HCl / 0,3 M de HF em solução num recipiente de plástico, que foi agitado durante a noite a temperatura ambiente e foi centrifugado até que o teor de cinza fosse inferior a 1%. Posteriormente, o precipitado foi transferido para um tubo *falcon* no qual o ácido húmico seco foi congelado a -80°C para posterior liofilização (SWIFT, 1996).

Em etapa seguinte, foi passado o sobrenadante "FA Extrair 1" através de uma coluna de XAD-8 (0,15 mL de resina por grama de peso seco da amostra inicial a uma taxa de fluxo de 15 volumes de leito por hora). Eliminou-se o filtrado, foi lavada a coluna XAD-8 contendo ácido fúlvico sorvido com 0,65 volumes de H₂O destilada coluna. Voltou-se a eluir a coluna XAD-8, com 1 volume de coluna de NaOH 0,1 M, seguido por 2 a 3 volumes de coluna de H₂O destilada. Acidificou-se de imediato a solução com HCl 6 M até pH 1,0. HF concentrado foi adicionado a uma concentração final de 0,3 M HF. O volume da solução foi suficiente para manter a solução em ácido fúlvico (SWIFT, 1996).

Posteriormente, foi passado o sobrenadante designado "FA Extrair 2" através de uma coluna de XAD-8 (1,0 ml de resina por grama de peso seco da amostra inicial). Foi repetida a eluição anterior e a acidificação como "FA Extrair 1" acima. Combinados os eluatos finais de cada um dos extractos ácidos fúlvicos, foi passada a solução através de resina XAD-8 de uma coluna de vidro (o volume da coluna deve ser um quinto de volume de amostra). Enxaguou-se com 0,65 volumes de H₂O destilada coluna. Voltou-se a eluí-la com 1 volume de coluna de NaOH 0,1 M seguido de dois volumes de coluna de H₂O destilada. Passou-se o eluato através de H⁺ da resina de troca catiônica saturada. Liofilizou-se o produto de eluição, após armazenado em *freezer* em temperatura de -80°C, para se recuperar o H⁺ ácido fúlvico saturados (SWIFT, 1996).

5.4.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico (13C-CP/MAS RMN)

A espectroscopia de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP/MAS 13C-RMN foi realizada no aparelho *Bruker AVANCE II RMN* a 400 MHz, equipado com sonda de 4mm *Narrow MAS* e operando em sequência de ressonância de ¹³C a 100.163 MHz. Para a obtenção dos espectros, as amostras dos materiais humificados foram colocadas em um rotor (porta-amostra) de Dióxido de zircônio (ZrO₂) com tampas de Kel-F sendo a frequência de giro de 8 ± 1 kHz. Os espectros foram obtidos pela coleta de 2048 *data points* para igual número de *scans* a um tempo de aquisição de 34ms e com *recycle delay* de 5s. O tempo de contato para a sequência em rampa de 1H *ramp* foi de 2 ms. A coleta e a elaboração espectral foram realizadas utilizando o *Software Bruker Topspin 2.1*. Os decaimentos livres de indução (FID) foram transformados aplicando um zero *filling* igual a 4 k e posteriormente um ajuste por função exponencial (*line broadening*) de 70 Hz.

As regiões foram assinaladas como segue: alquilas C (CAIq-H,R): 0-46 ppm; metoxilas e N-alquil C (CAIq-O,N): 46-59 ppm; O-alquil C (CAIq-O): 59-91 ppm; di-Oalquil C (anoméricos) (CAIq-di-O): 91-110 ppm; aromático C (CAr-H,R): 110-142 ppm; Oaromático C (CAr-O): 142-156 ppm; carboxilas C (CCOO-H,R): 156-186 ppm e carbonilas C (CC=O): 186-230 ppm.

5.4.5 Análise de dados

A análise de componente principal quimiométrica (PCA) para 13C-CP/MAS-RMN-e para os dados espectrais de todas as frações húmicas foi realizada utilizando o programa *Unscrambler® X 10.3* (Camo Software AS Inc., Oslo, Noruega). O 13C-RMN (X =12x4000) dos espectros das frações húmicas foi carregado do *software* e normalizado de acordo com a normalização da área usando as ferramentas de transformação.

A faixa selecionada para conformidade com as matrizes de dados espectrais de 13C-RMN foi de -50 ppm para 250 ppm; valores fora deste intervalo foram descartados para evitar falsas contribuições nas análises. Uma análise estatística descritiva foi realizada utilizando os dados espectrais para obter os espectros médios (média) das três réplicas de cada espectro de HA (13C RMN).

A análise de componentes principais (PCA) de cada fração húmica foi realizada por meio do algoritmo NIPALS, método de validação cruzada com o número máximo de componentes. Oito regiões de deslocamentos químicos foram consideradas nos espectros, nomeadamente: C-alquilo (CAlk-H, R): 0-46 ppm; C-metoxil e N-alquil (CAk-O, N): 46-59 ppm; O-alquil-C (CAlk-O): 59-91 ppm; C di-O-alquil (anômeros; C-alquil-di-O): 91-110 ppm; C-aromíco (CAr-H, R): 110-142 ppm; C O, N-aromático (CAr-O, N): 142-156 ppm; C-

carboxilos (CCOO-H, R): 156-186 ppm; e C-carbonilo (C = O): 186-230 ppm (DESHMUKH et al., 2007; JOHNSON et al., 2005; SONG et al., 2008). Os índices de aromaticidade e de alifaticidade foram calculados de acordo com Song et al. (2008); aromaticidade $[(\text{CAr-H, R} + \text{CAr-O, N}) / (\text{área total})] \times 100$ e alifaticidade $= (100 - \text{aromaticidade})$. Um intervalo entre 400 cm^{-1} e 3800 cm^{-1} do PCA $^{13}\text{C-NMR}$ foi escolhido.

As relações entre os teores de metais tóxicos biodisponíveis e metais na fração ligada à matéria orgânica (F4, Capítulo I) foram realizadas através da ACP utilizando o *software* SAS como descrito nos Capítulos I e II.

5.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.5.1 Carbono orgânico total, frações húmicas e pH em água

Os solos da região da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ, apresentaram nas áreas de mata, teor de carbono médio superior às áreas de cultivo intensivo de hortaliças (Tabela 4). O manejo excessivo das áreas com cultivo intensivo de hortaliças envolve um preparo anual com várias operações como: aração, gradagem e uso de enxada rotativa, que acarreta uma forte pulverização do solo, favorecendo a mineralização da matéria orgânica oriunda dos adubos orgânicos (cama de ave) incorporados no solo a cada ciclo de hortaliça cultivada. Ressalta-se a desestruturação do solo, aumentando a sua erodibilidade e favorecendo a contaminação por metais tóxicos das áreas de acumulação (menor declividade) como discutido no Capítulo I. Observa-se também que a maior quantidade de matéria orgânica nas áreas de mata está associada à maior acidez potencial (Capítulo I).

Os resultados vistos na

Figura 23 nas áreas de cultivo de hortaliças demonstram o maior teor de carbono nas áreas com mata.

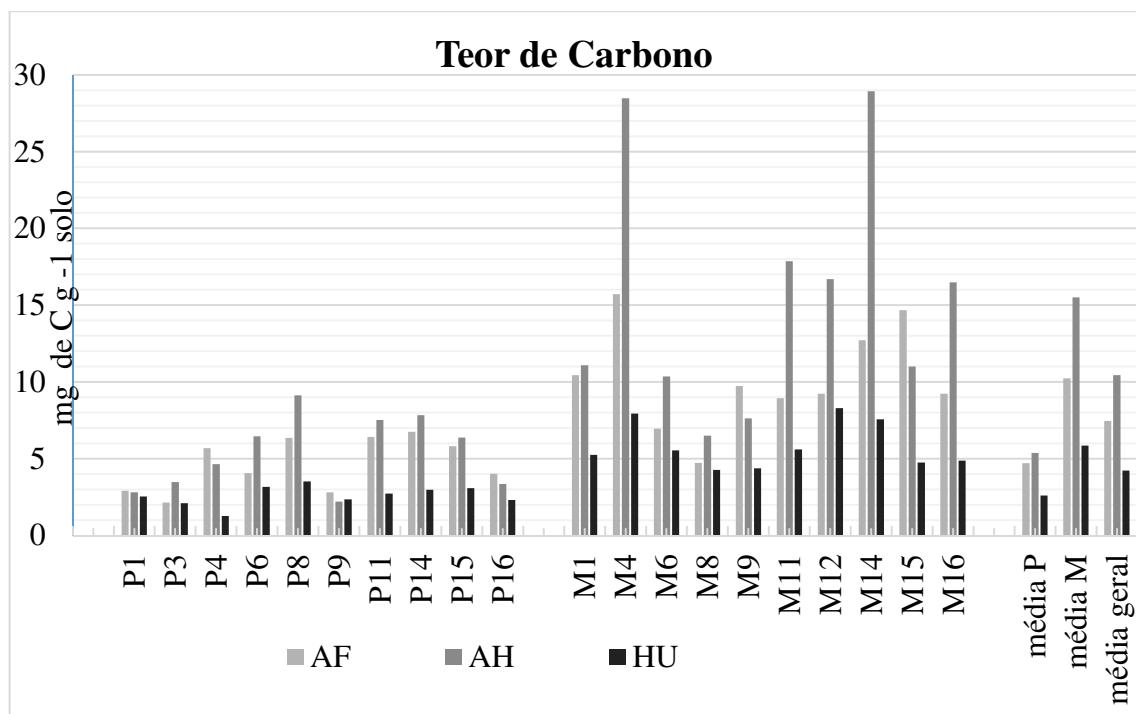


Figura 23. Teor de Carbono (em mg de C g⁻¹ solo) na fração ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU) nas áreas com plantio de hortaliças (P) e nas áreas com mata (M), média das áreas de plantio (média P), média das áreas com mata (M) e média de todas as amostras coletadas (média geral) na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

Esta observação condiz com o observado na mobilidade do CO no solo apresentado na Figura 24, isto é, a relação entre ácido húmico e ácido fúlvico. A maior relação AH/AF indica perda seletiva da fração mais solúvel de substância húmica (BENITES; MADAR; MACHADO, 2003).

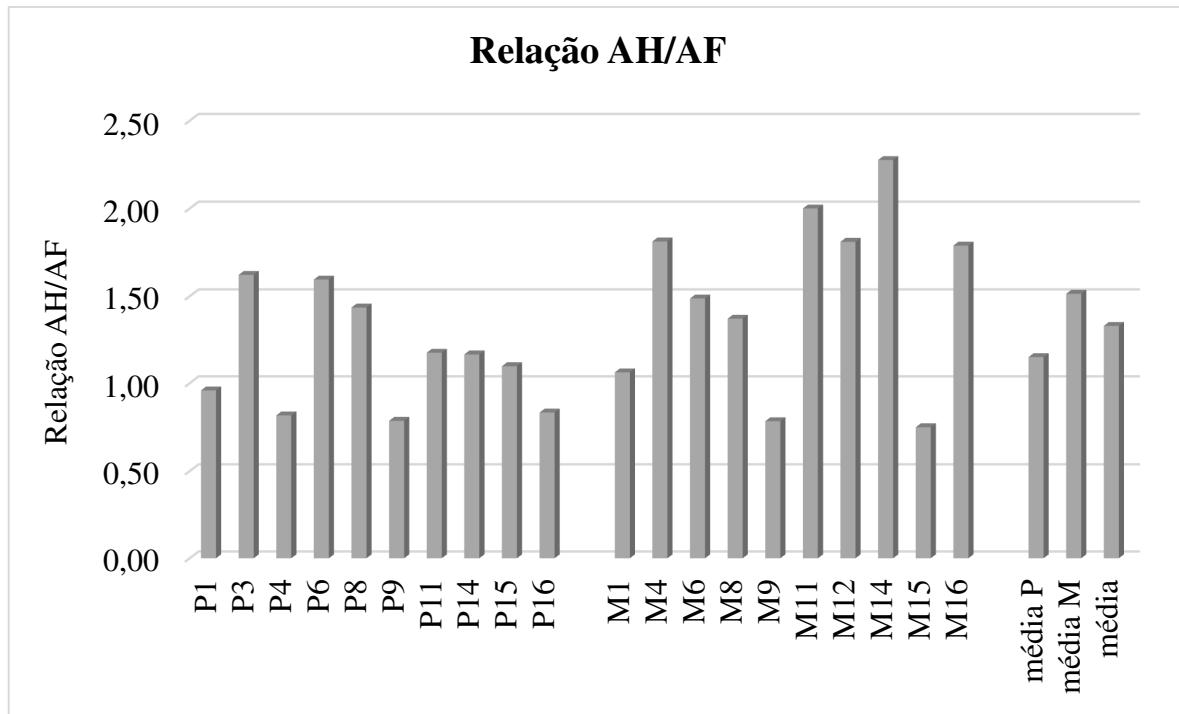


Figura 24. Mobilidade de CO (AH/AF) no solo da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, em Nova Friburgo-RJ.

As maiores perdas da fração solúvel são observadas nas áreas com maior declividade, tanto em áreas com plantio de hortaliças (P) quanto nas áreas de mata (M). Salienta-se que, geralmente, as áreas contendo mata estão situadas em áreas de APP, em uma altitude acima da área com plantio de hortaliças. Desta forma, a mobilidade reflete o indicado por Canellas (2005), em que os AH direcionam o processo de humificação e demonstram a origem, o manejo e as condições do solo, nitidamente visto nos diferentes usos em uma mesma propriedade como P16 e M16.

De uma maneira geral, a região tropical apresenta alta mineralização associada às restrições edáficas da biota havendo um predomínio da humina (CANELLAS, 2005).

A mobilidade menor que 1, que retrata maior mobilidade, foi observada tanto em área de cultivo de hortaliças como também nas áreas com mata na microbacia de Barracão dos Mendes (

Figura 24). Apenas quando os usos distintos do solo foram avaliados na mesma propriedade (área) pôde-se observar diferença, como na área P16, com menor mobilidade do solo e mobilidade maior que 1 na M16 (

Figura 24), demonstrando que o relevo da microbacia influenciou na mobilidade das substâncias húmicas.

5.5.2 Caracterização estrutural dos AH extraídos da mata (M) e do plantio agrícola (P)

A identificação dos diferentes grupos funcionais existentes na matéria orgânica do solo, assim como sua quantificação através de ^{13}C -CP/MAS NMR, permite analisar a interação com as demais variáveis do solo. Em geral, os grupamentos de carbono têm uma assinatura espectral que reflete sua provável origem, como visto na Tabela 8. A região com sinais aromáticos oxigenados, por exemplo, pode diminuir sua intensidade devido à degradação dos anéis aromáticos da lignina (GUGGENBERGER; CHRISTENSEN; ZECH, 1994).

Tabela 8. Grupamentos funcionais das substâncias húmicas e prováveis naturezas químicas.

Grupamento funcional	Mudança de região química (ppm)	Lábil	Natureza química provável	Referência
CAlk-H,R	0-46 ppm		C alquila cadeia longa: Origem vegetal e microbiana, metileno (30ppm) Estruturas parafínicas (C alquila 0-50 ppm) origem vegetal cutina suberina resistente a biodegradacao) origem neo síntese microbiana 10 e 25ppm: grupo metil terminal Metileno em cadeia alifática ex ácido graxo e resina(30ppm) Lipídeos, cutina e suberina.	Baldock,1992 Gonzalez Perez et al.,2004 Dignac,2002 Guggenberger, 1994. Helfrich,2006. Xu et al.,2017 Quideau,2001 Mathieu,1999 apud Canellas, 2005 Dignac 2002
CAlk-O,N	46-59ppm		Aminoacidos (53ppm), metoxila da lignina (58ppm). Lignina substituinte. Alcano alifático, ácido graxo e ceras.	Catroux e Schnitzr 1987 apud Gonzalez Perez et al., 2004 Xu, 2017
CAlk-O	59-91ppm	Sim	Carboidratos de celulose (72-75) e hemicelulose (105ppm) Outros carboidratos (64, 74, 85 e 105 ppm) cadeia de lignina alifatica(60-90ppm) . methoxila, alkyl amino	Mathieu 1999 apud Canellas, 2005 Guggenberger 1994 Gonzalez Perez et al, 2004 Helfrich 2006 Xu, 2017 Mathieu 1999 apud Canellas, 2005 Dignac 2002
CAlk-di-O	91-110ppm	Sim	Carboidrato de celulose (62-112ppm) O-alquila e di-O alkila. Oligo e polissacarídeos (99 e 104 ppm). Hemicelulose.	Gonzalez Perez et al, 2004. Guggenberger 1994 apud Ren et al.,2015 Xu, 2017
CAr-H,R	110-142ppm		Lignina modificada: grupo aromático oxigenado (112-120). Carbono olefinico Carbono aromático protonado originado de lignina (115ppm) Polifenol, lignina.	Preston 1996 apud Gonzalez Perez et al, 2004 Guggenberger 1994 apud Ren et al.,2015 Dignac 2002 Xu, 2017

Continua...

Continuação da Tabela 9.

Grupamento funcional	Mudança de região química (ppm)	Lábil	Natureza química provável	Referência
Car-O	142-156ppm		Estrutura de lignina (150ppm) Tanino condensado (145ppm) Polifenol, Grupo C-N	Preston, 1996 apud Gonzalez Perez et al, 2004 Gonzalez Perez et al.,2004 Xu, 2017 Dignac, 2002
CCOO-H,R	156-186ppm		Ácido graxo recalcitrante apesar de alifático. Esteres alifáticos, grupos carboxílicos e c-carboyl de lignina, hemicelulose, lipídeo e proteína (175ppm). Amida, ácido orgânico Aromáticos (fenóis) e esteres.	Gonzalez Perez et al., 2004 Guggenberger 1994 apud Ren et al.,2015 Helfrich, 2006 Xu, 2017
C=O	186-230ppm		Carbonila, grupos carboxílicos em ácidos alifáticos e acido carboxílico benzeno, aldeído, amida e ester, quinonas (160-220).	Mathieu, 1999 apud Canellas, 2005 Dignac, 2002
Aromaticidade	110-145 Ou 110-160ppm	Sim	Lignina: fenólico (145-160), aromático (112-124).	Guggenberger et al. 2004 Gonzalez Perez et al., 2004
Alifaticidade		Sim	Estrutura recalcitrante ou material decomposto: C alifático (0-50) e IC aromático alterado (124-145). Carboidrato de celulose: o-alquila e di-O-alquila (62-112ppm) Material protéico e lignina (metoxila ou C proteico 50-62 ppm).	Gonzalez Perez et al., 2004
Região alifática oxigenada	50-110ppm	Sim	Carboidrato de celulose (O-Alquila; di-o-alquila 62-112ppm); material proteico e lignina (metoxila, C proteico 50-62ppm).	Senesi, 1996 Kogel-Knabner, 1991 Guggenberger, 1994 apud Ren et al., 2015 Preston, 1996 Gonzalez Perez et al., 2004

A

Figura 25 mostra os espectros de ressonância magnética nuclear em estado sólido (^{13}C NMR CP/MAS) dos ácidos húmicos em área contendo mata (M) e em área com cultivo intensivo de hortaliças (P). Os espectros apresentaram um padrão espectral característico das substâncias húmicas (CANELLAS; SANTOS, 2005; DICK et al., 2002; DROSOS et al., 2017; LIMA et al., 2002; PICCOLO, 2002; PICCOLO; NARDIA; CONCHERIA, 1996a). Ambos os AH possuem picos nas regiões do espectro entre 0-45 ppm, correspondentes a carbonos alifáticos com baixa funcionalização química (-CH₃, -CH₂- e -CH-).

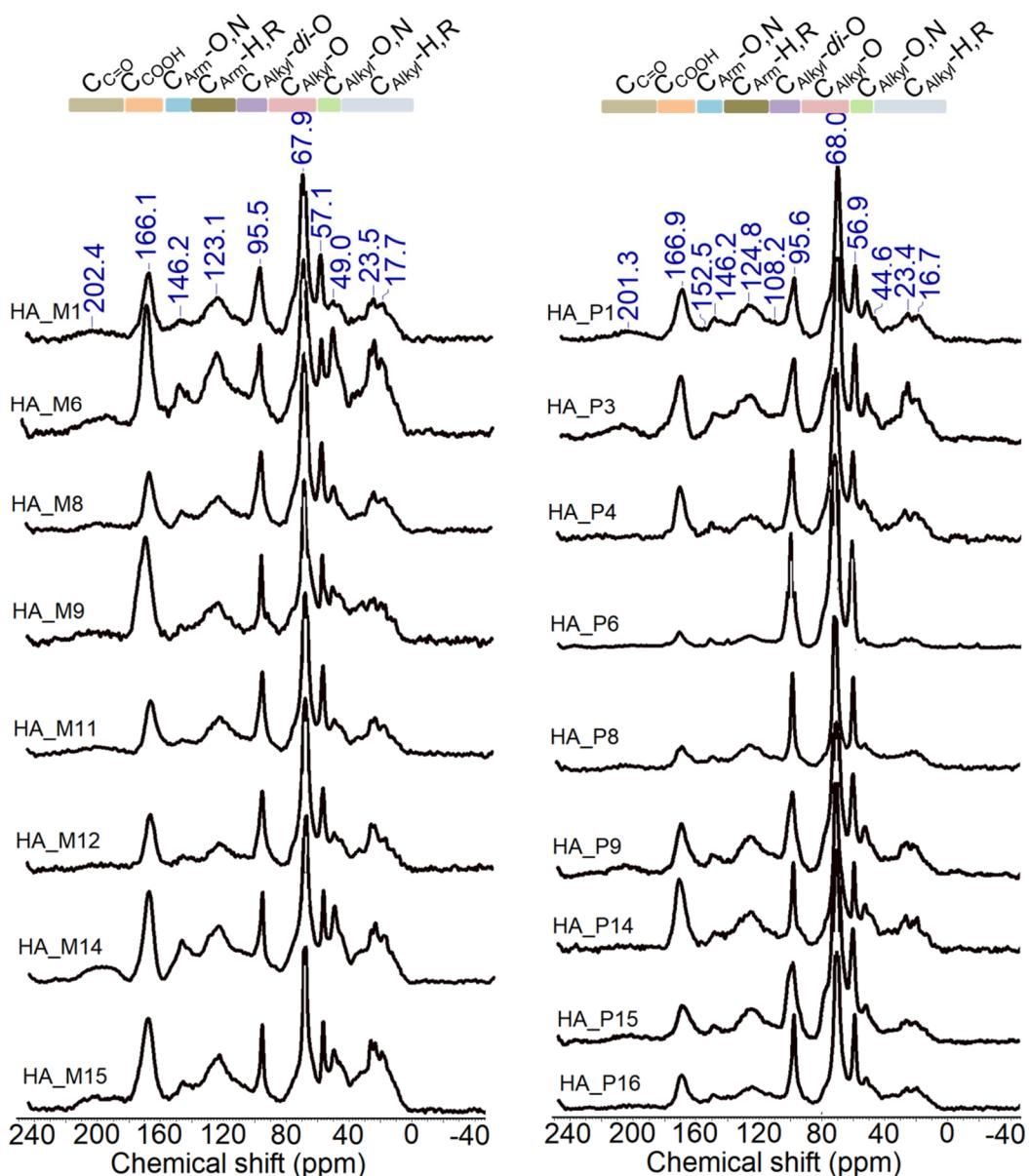


Figura 25. Espectros de ressonância magnética nuclear em estado sólido (^{13}C NMR CP/MAS) dos ácidos húmicos (HÁ) extraído do solo em área de mata (M) e de plantio de hortaliças (P) na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

A incorporação do carboidrato e da lignina no solo é mais rápida comparada à formação de anéis aromáticos do carbono, por ser um processo mais sensível. Neste contexto, na

Figura 25 nota-se que P6 foi a única amostra em que não houve uma transição para o

pico na frequência 44.6 (entre 44-49 ppm).

Os picos presentes na região entre 45-60 ppm correspondem a metoxilas e C-alfa pertencentes a polipeptídeos, como visto na Tabela 8. O pico mais intenso nos espectros dos AH (

Figura 25) aparece na região entre 60-90 ppm, pertencente a carbonos -¹³C-OH característicos de carboidratos (celulose e hemicelulose) e fragmentos de ligninas. A elevada presença de carboidratos fica comprovada pelo pico presente na região entre 90-110 ppm, que é característico de carbonos anoméricos de carboidratos. Os picos largos na região entre 110-140 ppm pertencem aos carbonos aromáticos com baixa funcionalização de estruturas lignínicas de guaiacil e siringil (VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993). Os picos entre 140-160 ppm também pertencem a carbonos aromáticos, porém funcionalizados, correspondentes a estruturas fundamentalmente fenólicas. O pico intenso na região entre 160-180 ppm presente na maioria dos espectros pertence a carbonos carboxílicos de diversas naturezas químicas e, na região entre 180-220 ppm, aparecem os carbonos carbonílicos, como visto na Tabela 8.

Com o avanço do processo de humificação, os conteúdos de grupos carboxílicos aumentam e os de metoxilas diminuem (NOVOTNY et al., 2009). Isso ocorre porque os grupos que se originam da lignina vão diminuindo com o processo de humificação (GONZÁLEZ PÉREZ et al., 2004; KOGEL-KNABNER, 2017; KROSSHAVN et al., 1992).

Os escores dos grupamentos funcionais presentes em cada AH analisado mostrados na Tabela 9 indicam que, independente das particularidades nas quantidades de estruturas para cada ácido húmico formado na região de mata (M) e a sua amostra correspondente de cultivo (P), é possível observar, de uma maneira geral, que os ácidos húmicos formados na região de mata (M) apresentam em média maior aromaticidade (18%) quando comparado com os formados na região de cultivo intensivo de hortaliças (P) (15%), como consequência, os ácidos húmicos em solo de cultivo de hortaliças (P) são mais alifáticos (84%).

A maior aromaticidade nos ácidos húmicos (Tabela 9) formados nos solos da região de mata (M) é consequência de uma maior presença (17,9%) na sua estrutura de fragmentos aromáticos (CArm-H,R e CArm-O,N), quando comparados aos ácidos húmicos em área de cultivo de hortaliças (P) (15,4%). Uma maior aromaticidade dos ácidos húmicos em área de mata (M) associada a uma presença maior de estruturas alifáticas com baixa funcionalização (18,8%) gera propriedades hidrofóbicas mais intensas nos ácidos húmicos formados em áreas de mata (M) (0,49), quando comparados com áreas de cultivo de hortaliças (P) (0,31). Piccolo et al. (2005) também observaram carbono aromático (105-160 ppm.) maior nas áreas florestadas.

Estes resultados estruturais observados nos ácidos húmicos de áreas de mata (M) são, especialmente, importantes porque alertam sobre os riscos de interação química entre estas estruturas com o herbicida oxifluorfeno no solo. Embora na área de mata (M) não haja aporte nem uso destas moléculas orgânicas devido a suas características químicas altamente hidrofóbicas, há uma elevada potencialidade para a sua fixação nestes solos caso ocorra desmatamento ou mudança do manejo no local (HALL et al., 2015; MANTZOS et al., 2014; MELO et al., 2010b; PRITCHARD; WARREN; DILLEY, 1980; SATHYA PRIYA et al., 2017; SENSEMAN, 2007) que possa provocar a contaminação por esse xenobionte de áreas de reserva permanente.

Tabela 9. Contribuição relativa (% da área total) das regiões de deslocamento químico (ppm).

	CAlk-H,R 0-46 ppm	CAlk-O,N 46-59	CAlk-O 59-91	CAlk-di-O 91-110	CAr-H,R 110-142	C/Ar-O 142-156	CCOO-H,R 156-186	C=O 186-230	Aromaticidade %	Alifaticidade	HI
Área com Mata											
HA_M1	18,00	11,00	27,00	12,00	14,00	4,00	10,00	4,00	18,00	82,00	0,47
HA_M6	21,21	11,11	18,18	10,10	17,17	5,05	12,12	5,05	22,22	77,78	0,62
HA_M8	17,00	12,00	29,00	12,00	13,00	3,00	11,00	3,00	16,00	84,00	0,42
HA_M9	21,43	9,18	24,49	7,14	12,24	3,06	17,35	5,10	15,31	84,69	0,50
HA_M11	16,00	12,00	28,00	12,00	14,00	4,00	10,00	4,00	18,00	82,00	0,42
HA_M12	20,41	12,24	28,57	12,24	10,20	3,06	10,20	3,06	13,27	86,73	0,44
HA_M14	15,31	14,29	22,45	10,20	16,33	6,12	10,20	6,12	22,22	77,78	0,45
HA_M15	23,23	9,09	19,19	8,08	15,15	6,06	14,14	5,05	21,21	78,79	0,62
Média	18,88	11,25	24,26	10,29	13,85	4,13	11,66	4,30	18,00	81,66	0,49
erro	2,70	1,59	3,99	1,84	2,10	1,22	2,46	1,02	3,14	3,14	0,08
Áreas com plantio de hortaliça											
HA_P16	14,14	11,11	25,25	11,11	15,15	7,07	10,10	6,06	22,22	77,78	0,41
HA_P3	16,00	10,00	26,00	11,00	15,00	5,00	11,00	6,00	20,00	80,00	0,44
HA_P4	15,15	13,13	33,33	12,12	10,10	3,03	10,10	3,03	13,13	86,87	0,33
HA_P6	3,96	14,85	51,49	18,81	4,95	1,98	2,97	0,99	6,93	93,07	0,09
HA_P8	9,90	16,83	30,69	12,87	11,88	2,97	6,93	3,96	15,46	84,54	0,29
HA_P9	14,29	13,27	29,59	13,27	13,27	4,08	9,18	3,06	17,35	82,65	0,38
HA_P14	18,00	10,00	29,00	10,00	15,00	3,00	13,00	2,00	18,00	82,00	0,49
HA_P15	10,89	13,86	34,65	14,85	11,88	2,97	7,92	2,97	14,85	85,15	0,29
HA_P1	10,89	20,79	34,65	13,86	11,88	2,97	6,93	0,99	14,42	85,58	0,28
Média	11,70	13,40	32,05	12,89	11,60	3,44	8,11	2,71	15,14	84,08	0,31
erro	3,95	3,27	7,37	2,48	3,03	1,44	2,74	1,76	4,15	4,15	0,11

HI: % de carbono hidrofílico.

Os ácidos húmicos formados em solos com cultivo de hortaliças (P) apresentaram na sua estrutura predomínio de carbonos alifáticos funcionalizados, pertencentes, principalmente, ao aporte de peptídeos, polipeptídeos e carboidratos (celulose e hemicelulose) com 58% como média quando comparados com estas estruturas nos ácidos húmicos de mata (M) (45%). É importante ressaltar que em 100% das propriedades a cama de aviário foi utilizada como adubo orgânico. Esse material em função da sua composição, provavelmente, influenciou na estrutura dos ácidos húmicos nas áreas de cultivo com hortaliças. Nos ácidos húmicos formados em áreas de cultivo de hortaliças (P) as estruturas que pertencem a carbinol ($^{\text{C}}\text{-OH}$) de carboidratos e fragmentos de ligninas são predominantes. Como estas estruturas são fundamentalmente alifáticas, elas contribuem para o maior grau de alifaticidade mostrado pelos ácidos húmicos de áreas de cultivo de hortaliças (P).

A

Figura 26 mostra a PCA considerando o carregamento dos espectros puros dos ácidos húmicos (AH) em área com mata (M) e em área com cultivo de hortaliças (P). Os escores da PCA mostram uma clara separação de dois grupos em dois componentes (PC1+PC2) que explicam 92% da variância. Na CP1 (64% da variância) os valores negativos se agrupam, fundamentalmente, nos ácidos húmicos formados nos solos com mata, além dos ácidos húmicos de área de plantio de hortaliças (AH_P3, HA_P16, HA_P14). Nos valores positivos da CP1 se agruparam os ácidos húmicos formados nos solos com manejo de plantio de hortaliças. Nestes valores subdivide-se ainda, neste grupo, o ácido húmico HA_P6, classificado como um *outlier*. Os *loadings* mostram nas duas componentes (CP 1+CP 2) o destaque das estruturas alifáticas na diferenciação dos grupos de ácidos húmicos.

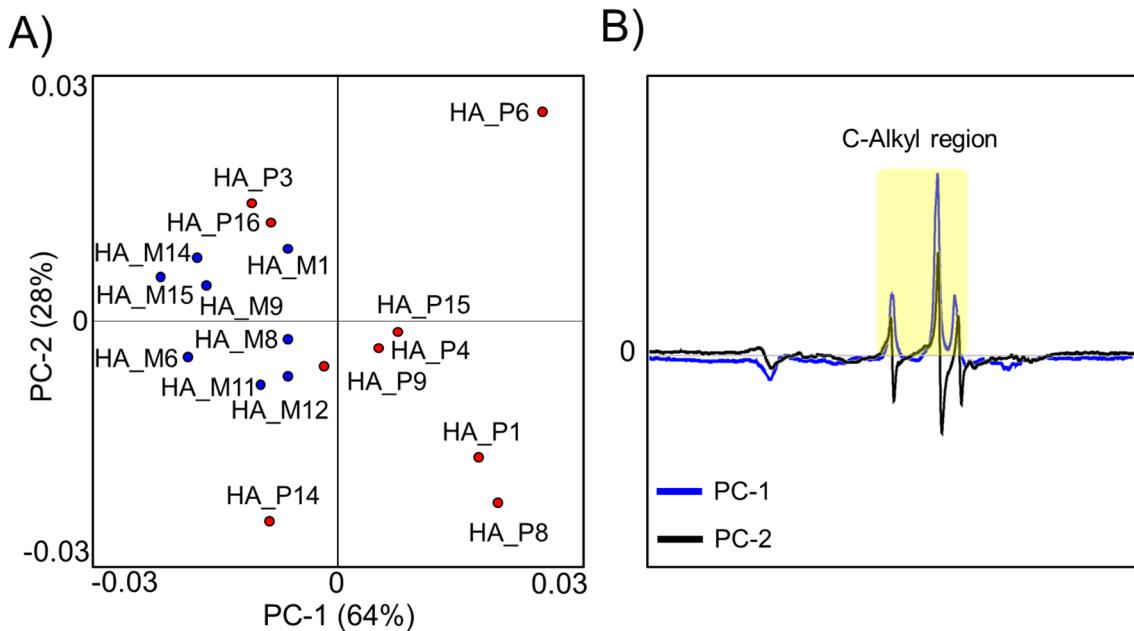


Figura 26. PCA dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS considerando a amostra HA-P6 (*outlier*). A) *scores* e B) *loadings*.

A

Figura 27 mostra a PCA sem a amostra P6, identificada como um *outlier*. Os resultados obtidos são semelhantes aos mostrados na figura anterior (Figura 26).

Dois grupos são bem definidos nos *scores* ACP distribuídos em dois componentes PC-1+PC-2 (90% da variância total explicada). Sem a inclusão da amostra P6, a PCA evidenciou as diferenças entre as estruturas presentes nos ácidos húmicos formados em

área de mata (M) e de cultivo de hortaliças (P). Entretanto, nota-se que apenas os ácidos húmicos formados em M8 e P8 mostraram relativa semelhança na PC-1 (82%). Novamente, os *loadings* confirmaram que as estruturas alifáticas definem as principais diferenças entre os ácidos húmicos formados em solo sob mata e nos formados sob manejo de cultivos.

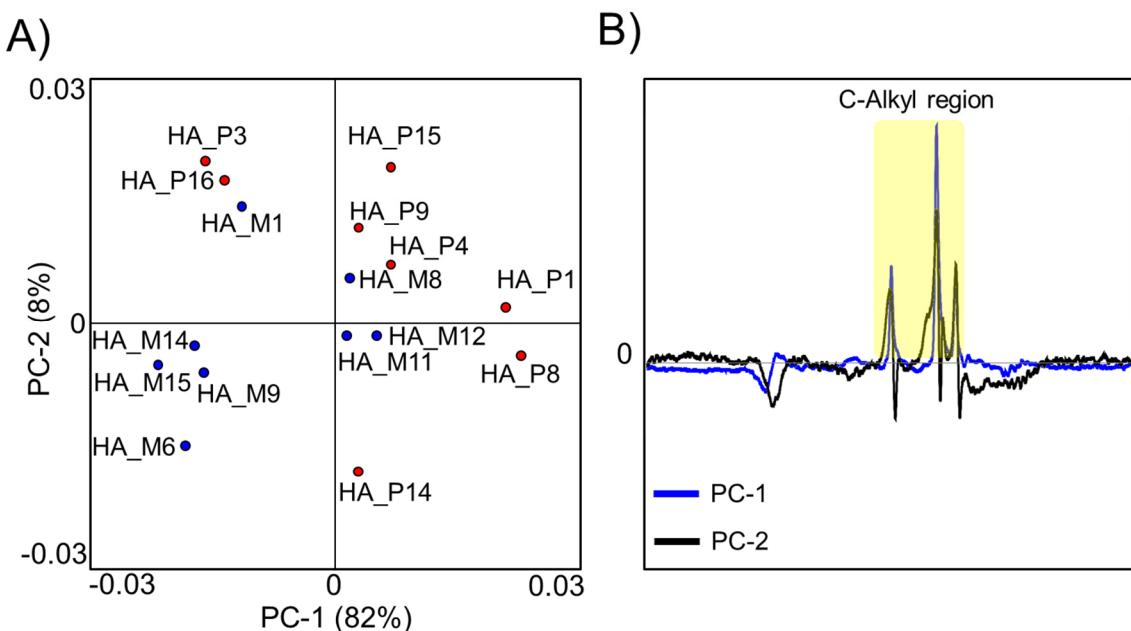


Figura 27. PCA dos espectros ^{13}C NMR CP/MAS excluída a amostra HA-P6 (*outlier*). A) *scores* e B) *loadings*.

O manejo que, possivelmente, contribuiu para a diferenciação do espectro do ponto P6 (*outlier*) em relação aos demais observados na Tabela 3 é o cultivo de milho, aliado ao maior teor de detecção do herbicida oxifluorfeno (Tabela 7). Este herbicida é fortemente adsorvido e não facilmente dessorvido do solo, sendo até irreversível em alguns solos (SENSEMAN, 2007). Helfrich et al. (2006) associou plantio de milho a maiores proporções de C-Aril e C-Carbonila. Mathieu (1999 apud CANELLAS, 2005) demonstrou que grupamento Alkil no AH é maior nas áreas cultivadas e O-Alquil é maior na área florestada, que também apresenta maior teor de C aromático.

Dignac et al. (2002) avaliando horizontes A, os espectros de ^{13}C NMR que mostraram sinal dominante na região O-alquil C, sugeriram haver estabilização das estruturas lignocelulósicas ou maior entrada de material radicular fresco no mineral. A região do O-Alquil-C (60-90ppm) indica enriquecimento de lignina relacionada aos polissacarídeos. O maior teor de C indicado na ACP dos Capítulos 1 e 2 nas áreas com mata confirma na composição da estrutura de C que nessas áreas a MO é mais estável, se comparada às áreas com plantio de hortaliças (DIGNAC; KNICKER; KÖGEL-KNABNER, 2002). (PARAÍBA; LUIZ; VIDAL PÉREZ, 2004). GONZÁLEZ PÉREZ et al. (2004) e Mathieu (1999 apud CANELLAS, 2005) encontraram maior porcentagem de AH aromático em área não-cultivada, comparada à área cultivada, inclusive com milho. Mathieu (1999 apud CANELLAS) relacionou a CTC do solo e à média de C orgânico.

A análise de PCA realizada com as quantidades de cada estrutura obtida a partir da integração das regiões nos espectros (

Figura 27) demonstrou que dois grupos de ácidos húmicos podem ser identificados nas duas componentes (PC-1+PC-2: 94% da variância total explicada). Um grupo composto, fundamentalmente, pelos ácidos húmicos formados no solo de área de mata (M), a valores

negativos da PC-1 (82% da variância explicada) semelhantes entre eles pela aromaticidade e pela presença de estruturas de tipo C_{Arm}-(H,R), C_{Arm}-(O,N), C_{COOH} e C_{C=O}. Outro grupo a valores positivos da PC-1 este composto, fundamentalmente, pelos ácidos húmicos formados nos solos com manejo de área de cultivo de hortaliças (P), semelhantes entre eles pela sua alifaticidade e pela presença de estruturas alifáticas funcionalizadas tipo C_{Alkyl}-(O,N), C_{Alkyl}-di-O, C_{Alkyl}-O.

As características estruturais dos ácidos húmicos formados em ambos os manejos mostram que o tipo de manejo influencia, diretamente, a estrutura das SH formadas. No caso do solo sob mata (M), o elevado aporte de fragmentos de ligninas facilita a incorporação deste tipo de estruturas nos ácidos húmicos e como consequência têm propriedades mais aromáticas. Por outro lado, o tipo de cultura desenvolvida no solo cultivado com hortaliças, assim como a ausência de vegetação arbórea, aporta ao solo maiores estruturas tipo carboidratos, proteínas, polipeptídeos, ácidos graxos, entre outros, que são incorporados às estruturas dos ácidos húmicos formados nestes solos, oriundas, predominantemente, da cama de aviário. Este resíduo da agroindústria, também é conhecido como cama de frango ou esterco de aviário, é definido como o produto da mistura de excrementos e penas de aves, com fragmentos do material da cama, acrescidos da ração desperdiçada dos comedouros, aves mortas e ovos quebrados (KELLEHER, 2002).

Muscolo et al. (2007) relataram diferenças significativas na estrutura química das SH entre uso de solo floresta e com grama, no qual o deslocamento do componente alifático foi observado nas frações húmicas da grama, enquanto os maiores índices de ácidos orgânicos e dos grupos COOH foram notados na área florestada. Assim, Muscolo et al. (2007) demonstraram que a vegetação fornece compostos ou substratos precursores para a síntese de substâncias biologicamente ativas pela biota heterotrófica do solo, refletida na estrutura química das SH, incluindo suas frações.

Na Figura 28 observa-se na CP1 a mineralização de carboidratos e proteínas no vetor (C Alkil ON para C Alquil HR), bem como a mineralização da lignina, dos vetores alifáticos para aromáticos. Entretanto, para a CP2, o quadrante positivo encontra-se mineralizado, enquanto o negativo em área com mata, possui CO mais conservado e recalcitrante, com destaque para a área M14. O processo de humificação mais intenso ocorre em área com menor mineralização.

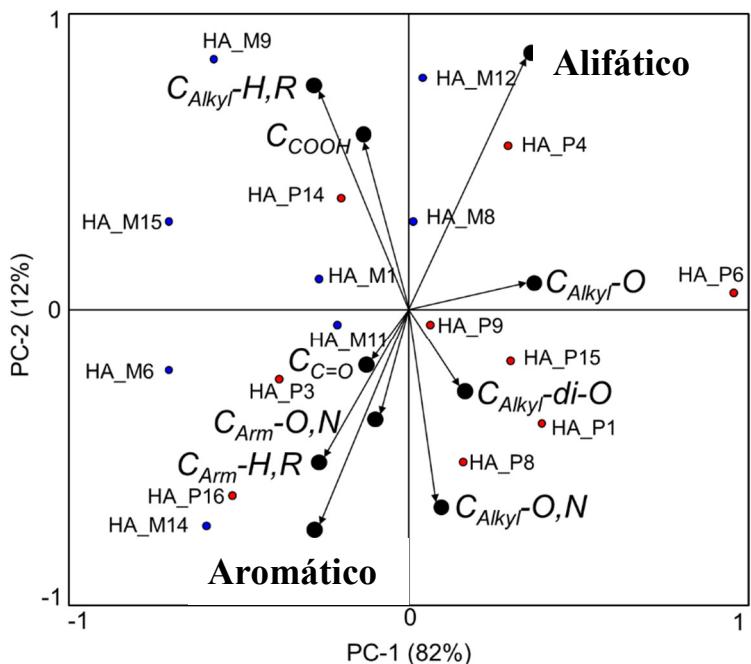


Figura 28. PCA do carregamento da quantidade relativa dos tipos de carbono obtidos pela integração das regiões nos espectros ^{13}C NMR CP/MAS considerando a amostra HA-P6 (*outlier*).

Sendo o herbicida oxifluorfeno não apenas apolar, esperava-se que ele se associasse à estrutura hidrofóbica, como às aromáticas. Contudo, a ACP (Figura 29) demonstra forte relação com as estruturas hidrofilicas. A ACP dividiu as áreas de plantio de hortaliças na CP2 com as estruturas recalcitrantes positivas e as lábeis negativas. A variação do espectro dentro dos pontos de mesmo uso do solo (plantio de hortaliça) pode ser justificada pelo manejo e pela aplicação diversificada de insumos, adubos (Tabela 3). Nesta perspectiva, observada a Figura 29, ressalta-se que os vetores que indicam cadeias extremamente lábeis e alifáticas oxigenadas (Alifa) C alk_O e Calk_di_O na CP1 (75, 89%) relacionaram-se fortemente com o herbicida (Oxyfl) e com a amostra P6. Esta amostra apresentou o maior teor de oxifluorfeno dentre as áreas de plantio de hortaliças (Tabela 7). Potencialmente, os derivados da degradação do herbicida pela luz ultravioleta são polares. Desta forma, a sorção de herbicida mesmo não-iônico, como o oxifluorfeno, poderia aumentar devido a parte hidrofóbica do ácido húmico nas áreas de mata.

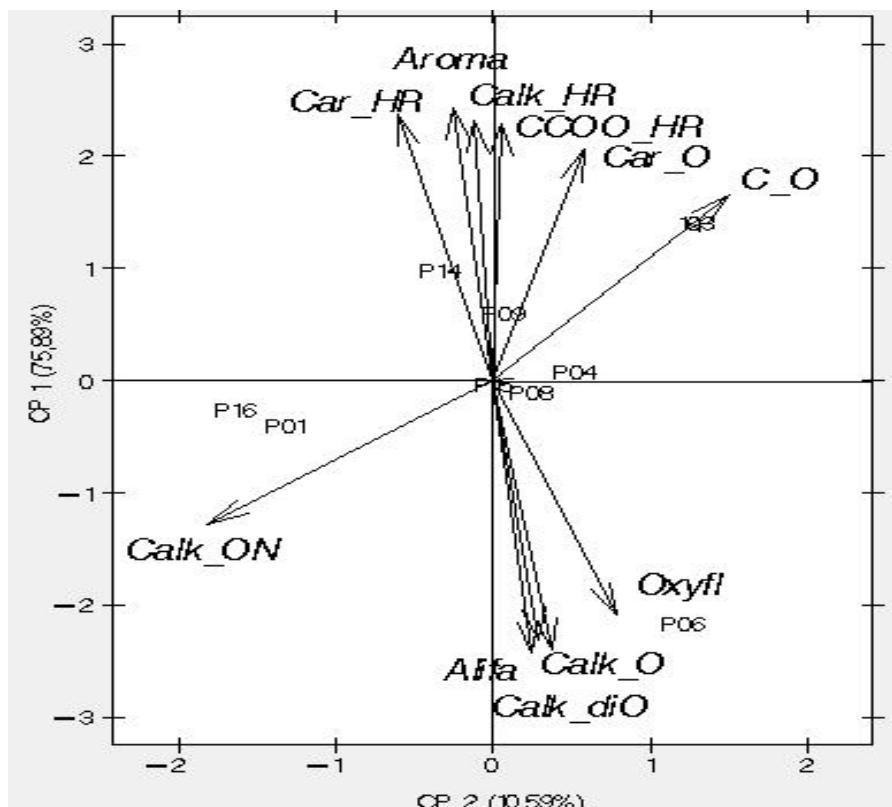


Figura 29. ACP dos carbonos com o herbicida oxifluorfeno (Oxyfl) nas áreas com plantio de hortaliças.

Helfrich (2006) avaliando espectros de raiz e material de milho encontrou picos distintos em O-Akyl-c e pequena fração de Alkyl, Aryl ou C-Carbonila (65-72ppm), e di oxigenados polissacáideos(105 ppm) de celulose e hemicelulose (KOGEL-KNABNER, 2002, 2017). Ahmad (2001) identificou como bom preditor de ligação química a relação entre a aromaticidade da MOS e Koc de herbicidas não iônicos. O autor disserta que componentes alifáticos com alto teor de proteínas podem influenciar na sorção de herbicida não iônico no solo, como o oxifluorfeno.

Desta forma, e a partir destas características estruturais nos ácidos húmicos, é possível entender os riscos de interação da MOS com o herbicida oxifluorfeno nos solos com cada tipo de manejo. O oxifluorfeno possui uma elevada hidrofobicidade, pouco ionizável e praticamente insolúvel em água (EXTOXNET NETWORK, 1993; SENSEMAN, 2007; USEPA, 2002), isto faz com que as interações e os mecanismos de fixação no solo ocorram pelas frações argilas e MOS, mediante mecanismos termodinâmicos de repulsão hidrofóbica que se originam na solução do solo. Sendo assim, o desmatamento nesta área poderia facilitar a fixação deste contaminante pela interação hidrofóbica com os ácidos húmicos presentes, também aromáticos, mais recalcitrantes e com maior índice de hidrofobicidade. Já nos solos com cultivo intensivo de hortaliças (P), o oxifluorfeno pode estabelecer também interações hidrofóbicas com a MOS. Porém, a elevada presença da molécula em solo com ácidos húmicos P6, poderia estar indicando que interações mediante ligações por hidrogênio, assim como formação de ligações covalentes mediante radicais orgânicos, possam estar dominando a fixação da molécula no solo. As interações hidrofóbicas com argilas não podem também ser descartadas.

Em relação aos metais tóxicos, Boechat et al. (2006) dissertam sobre a mobilidade provocada pelos AH devido à associação com as estruturas carboxílicas, fenóis e alcoólicas de hidroxila, metoxila, carbonila e quinona, que pode torná-los, prontamente, biodisponíveis para plantas.

Analizando as estruturas de C do AH das áreas com plantio de hortaliças da região da microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes em Nova Friburgo-RJ (Figura e 31), observa-se que o cádmio (Figura A) biodisponível (Cd_{dis}) e pseudototal (CdT) relacionou-se às cadeias aromáticas do AH, e a fração Cd_F4 apresentou relação estreita com a fração alifática, especialmente, ao C-Alkil-ON. Para o cromo (Figura B), sua fração pseudototal relacionou-se às cadeias alifáticas dos AH. A fração ligada a MO (Cr_F4) está relacionada às cadeias aromáticas. O cobre (Figura 1C) tanto na fração biodisponível quanto na ligada à estrutura orgânica relacionou-se com a cadeia alifática C-Akil-ON. O Cu pseudototal (CuT) relacionou-se à cadeia aromática, especificamente $C=O$ (C_O). O metal níquel (Figura D) em todas as três frações avaliadas apresentou-se próximo às cadeias alifáticas do AH, assim como o chumbo (Figura E). Para a ACP do metal tóxico Zn (Figura F), a fração biodisponível (Zn_{dis}) apresentou relação com a estrutura alifática C-Alkil-ON.

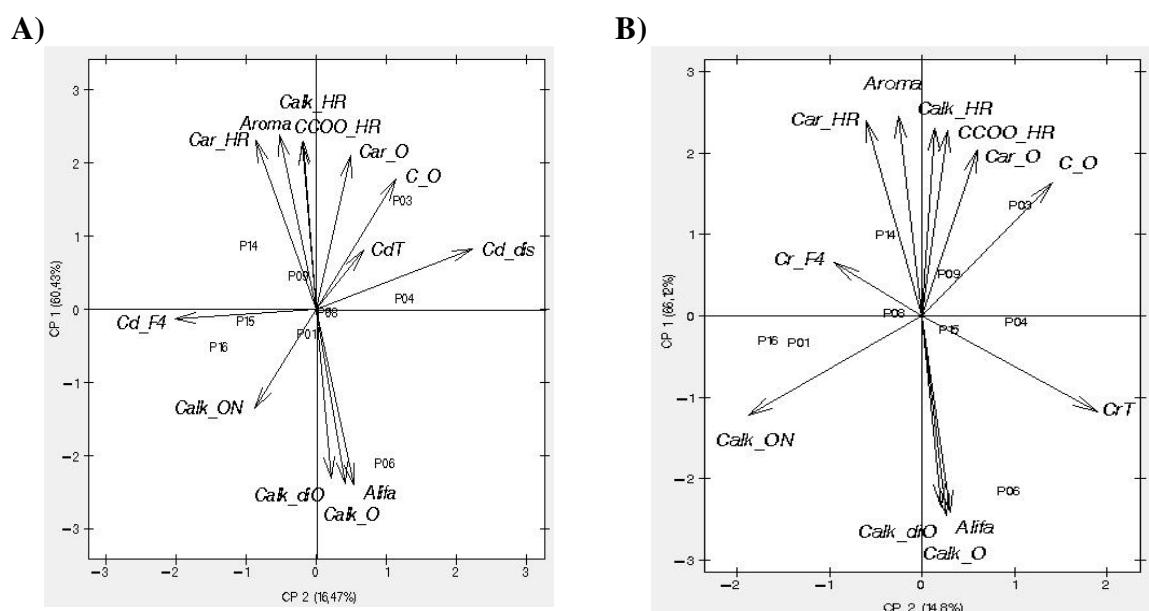


Figura 30. ACP das estruturas dos AH e dos metais tóxicos Cd (A) e Cr (B) e fração associada a MO (F4) nas áreas com plantio de hortaliças na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

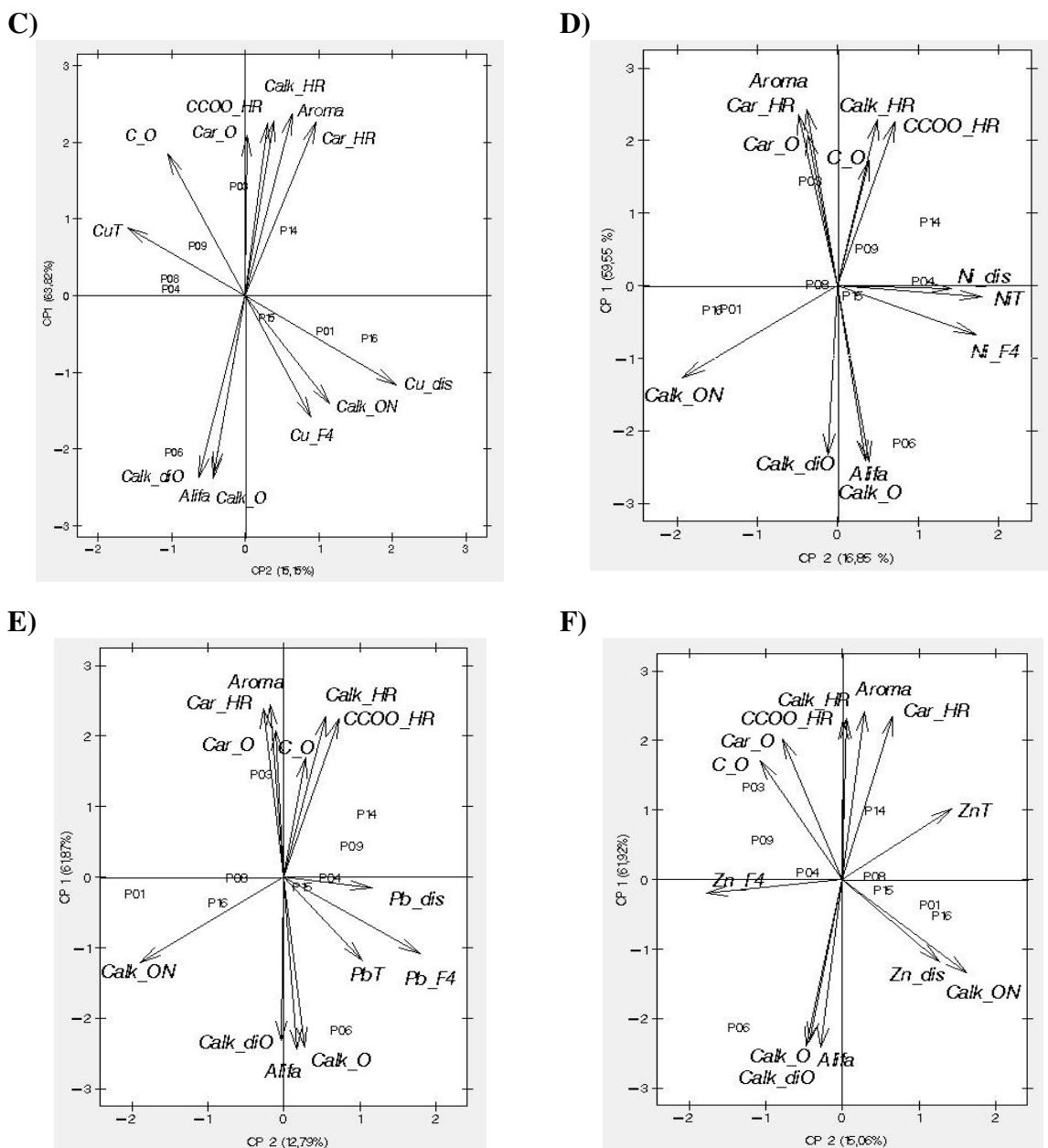


Figura 31. ACP das estruturas dos AH e dos metais tóxicos Cu (C), Ni (D), Pb (E) e Zn (F) nas frações biodisponível (dis), pseudototal (T) e fração associada a MO (F4) nas áreas com plantio de hortaliças na microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, Nova Friburgo-RJ.

Para cada metal, e suas respectivas frações, obteve-se uma associação diferente. Os autores Boechat et al. (2006) não encontraram influência do AH na alteração do pH do solo, contudo, observaram aumento na solubilidade de Cu, Zn, Ni, Cr, Cd e Pb no solo. Ressalta-se que há trabalhos (KULIKOWSKA et al., 2015; LI et al., 2017a) que apontam a associação do Cu com o AH eficiente para remediação do solo. Li et al. (2017a) tbm observaram associação do Zn com o AH, com maior força com passar do tempo devido a humificação.

5.6 CONCLUSÕES

A porcentagem de COT, CO-SH nas áreas com mata apresentou-se maior que nas áreas com plantio de hortaliças.

A maior aromaticidade nos AH na região de mata é consequência de uma maior presença (17,9%) na sua estrutura de fragmentos aromáticos (CArm-H,R e CArm-O,N) comparados às áreas de plantio de hortaliças (15,4%).

A ACP indicou forte relação do herbicida oxifluorfeno com as cadeia alifáticas do AH.

As estruturas dos AH de áreas com mata alertam para elevada potencialidade de sorção do herbicida oxifluorfeno nestes solos, caso haja desmatamento ou mudança do manejo na área.

ACP dos metais tóxicos com as cadeias de carbono dos AH indicam, de uma maneira geral, uma relação estreita e positiva entre CdT e NiT com as cadeias aromáticas e com o índice de aromaticidade, e do CrT, PbT e Pb, Zn e Cu disponíveis com as cadeias alifáticas oxigenadas e com o índice de alifaticidade.

6 CONCLUSÕES GERAIS

A avaliação dos efeitos do uso de agroquímicos na região produtora de hortaliças e na área de amortecimento do Parque Estadual dos Três Picos- PETP, na vertente de Nova Friburgo-RJ nos solos, quanto aos teores de herbicida residual, metais pesados, matéria orgânica do solo e riqueza bacteriana, apontou diferenças entre os manejos ao longo de toda a microbacia hidrográfica de Barracão dos Mendes, acentuada principalmente pela declividade da região e pelo manejo inadequado de insumos agrícolas.

Os ácidos húmicos encontrados em áreas com mata são, estruturalmente, propensos à sorção do herbicida oxifluorfeno. Este fato agrava-se devido à possibilidade de desmatamento ou mudança do manejo comumente observados na área.

O uso intensivo do solo com cultivo de hortaliças, há mais de 5 décadas, provocou alterações no teor de nutrientes, metais tóxicos, herbicida oxifluorfeno, na quantidade e na composição estrutural da matéria orgânica e da riqueza bacteriana.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIFINA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE QUÍMICA FINA, B. E E. **Estatísticas: importações química fina.** Disponível em: <http://www.abifina.org.br/estatisticas_importacoes.php>. Acesso em: 23 jan. 2019.
- AHN, J.-H.; KIM, Y.-J.; KIM, T.; SONG, H.-G.; KANG, C.; KA, J.-O. Quantitative improvement of 16S rDNA DGGE analysis for soil bacterial community using real-time PCR. **Journal of microbiological methods**, v. 78, n. 2, p. 216–222, 2009.
- AL-FAIYZ, Y. S. S. CPMAS¹³C NMR characterization of humic acids from composted agricultural Saudi waste. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S839–S853, 2017.
- ALBERTH, L.; DO, R. **Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos.** [s.l.] Universidade Federal de Lavras -UFLA, 2012.
- ALCÂNTARA, E. N.; FERREIRA, M. M. Efeitos de métodos de controle de plantas daninhas na cultura do cafeiro (*Coffea arabica* L.) sobre a qualidade física do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 1, p. 711–721, 2000.
- ALISTER, C. A.; GOMEZ, P. A.; ROJAS, S.; KOGAN, M. Pendimethalin and oxyfluorfen degradation under two irrigation conditions over four years application. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 44, n. 4, p. 337–343, 2009.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability.** 3. ed. [s.l.] Springer Science+Business Media Dordrecht 2013, 2013.
- ALVES, R. Projeto aplique certo supera 83 mil hectares. **Coplama**, p. 10–14, 2013.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. Química dos metais pesados no solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo.** 1^a ed. ed. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo- SBCS, 2009. p. 248–312.
- ANDRADE, M. G. DE. ELEMENTOS-TRAÇO As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se E Zn EM LATOSOLOS E PLANTAS DE MILHO APÓS TREZE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO. p. 105, 2011.
- ARAÚJO, W.; SOBRINHO, N. A. Influência das propriedades físicas e químicas de solos intemperizados na adsorção de chumbo, cobre e zinco. **Floresta e Ambiente**, v. 7, p. 167–180, 2000.
- BALDOCK, J. A.; NELSON, P. N. Soil organic matter. In: SUMNER, M. (Ed.). **Handbook of Soils and Climate in Agriculture.** Boca Raton, FL: CRC Prezz, 2000. p. 211–268.
- BARROS, F. A. DE. **Efeito de borda em fragmentos de Floresta Montana, Nova Friburgo-Rj.** [s.l.] Universidade Federal Fluminense - UFF, 2006.
- BASTOS, R. S.; DE SÁ MENDONÇA, E.; ALVAREZ V., V. H.; CORRÊA, M. M.; DA COSTA, L. M. Formação e estabilização de Agregados do solo influenciados por ciclos de umedecimento e secagem após adição de compostos orgânicos com diferentes características hidrofóbicas. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 29, n. 1, p. 21–31, 2005.
- BAUMANN, K.; DIGNAC, M. F.; RUMPEL, C.; BARDOUX, G.; SARR, A; STEFFENS, M.; MARON, P. A. Soil microbial diversity affects soil organic matter decomposition in a silty grassland soil. **Biogeochemistry**, v. 114, n. 1–3, p. 1–12, 2012.
- BENITES, V. M.; MADAR, B.; MACHADO, P. L. O. D. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo**Comunicado Técnico. Rio de Janeiro, RJ.: [s.n.].
- BERBARA, R. L. L.; GARCÍA, A. C. Humic substances and plant defense metabolism. In: AHMAD, P.; WAN, M. R. (Eds.). **Physiological Mechanisms and Adaptation Strategies in Plants Under Changing Environment.** 1. ed. New York: Springer Science+Business Media Dordrecht London, 2014. p. 298–316.
- BHANDARY, R. M.; WHITWELL, T.; JEANNE BRIGGS. Growth of containerized landscape

- plants is influenced by herbicides residues in irrigation water. **Weed Technology**, v. 11, n. 4, p. 793–797, 1997.
- BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, v. 38, n. 0103–8478, p. 247–250, 2008.
- BOTERO, W. G. **Substâncias húmidas: interações com nutrientes e contaminantes**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2010.
- BRAGA, R. R.; SILVA, D. V.; FERREIRA, E. A.; PEREIRA, G. A. M.; BIBIANO, C. S.; DOS SANTOS, J. B.; DIAMANTINA, S. S.; DE MATOS, C. DA C. Atividade microbiana do solo, controle de plantas daninhas e crescimento da mandioca após a aplicação de herbicidas. **Bioscience Journal**, v. 30, n. 4, p. 1050–1058, 2014.
- BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002**. Brasília, BRASILDOU de 8.1.2002., , 2002. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm>
- BRASIL. **Resolução CONAMA nº 420**BrasildOU nº 249, de 30/12/2009, pág. 81-84, , 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>
- BRASIL. **Lei nº 12.651, de 25 de maio 2012 . Dispõe sobre a proteção da vegetação nativa; altera as Leis nºs 6.938, de 31 de agosto de 1981, 9.393, de 19 de dezembro de 1996, e 11.428, de 22 de dezembro de 2006; revoga as Leis nºs 4.771, de 15 de setembro de 1965**,Brasil, 2012.
- BURNSIDE, O. Rationale for Developing Herbicide-Resistant Crops. **Weed Technology**, v. 6, n. 3, p. 621–625, 1992.
- CALEGARI, A.; MONDARDO, A.; BULIZANI, E. A.; COSTA, M. B. B. DA; MIYASAKA, S.; AMADO, T. J. C. Aspectos gerais de adubação verde. In: COSTA, M. B. B. DA; MONDARDO, A.; BULISANI, E. A.; WILDNER, F. DO P.; CALEGARI, A.; ALCANTARA, P. B.; MIYASAKA, S.; AMADO, T. J. C. (Eds.). . **Adubação verde no Sul do Brasil**. 2. ed. Rio de Janeiro, RJ.: [s.n.]. p. 1–55.
- CAMARGO, M. S. DE; ANJOS, A. R. M. DOS; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adubação Fosfatada E Metais Pesados Phosphate Fertilizers and Heavy Metals. **Scientia Agricola**, v. 57, n. 3, p. 513–518, 2000.
- CAMPOS, A. A. B.; SCOTTON, J. C.; INTO, D. F. P.; PICARELI, B.; LONGARESI, R. H.; HOMMA, S. K. FUNGOS MICORRÍZICOS ARBUSCULARES EM DOIS SISTEMAS DE CULTIVO DE MILHO. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável (RBAS)**, v. 5, n. 1, p. 137–142, 2015.
- CAMPOS, C. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. **Ambiência**, v. 6, n. 3, p. 547–565, 2010.
- CAMPOS, M. L.; DA SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUIMAR??ES GUILHERME, L. R.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361–367, 2005.
- CANEDO, P.; EHRLICH, M.; LACERDA, W. A. **Chuvas na Região Serrana do Rio de Janeiro: sugestões para ações de engenharia e planejamento**. Rio de Janeiro, RJ.: Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, 2011.
- CANELLAS, L. P.; BERNER, P. G.; SILVA, S. G. DA; SILVA, M. B. E; SANTOS, G. D. A. Frações da matéria orgânica em seis solos de uma topossequência no Estado do Rio de Janeiro. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 35, n. 1, p. 133–143, 2000.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmidas**. Campos dos Goytacazes: [s.n.].
- CANELLAS, L. P.; ZANDONODI, D. B.; BUSATO, J. G.; BALDOTTO, M. A.; SIMES, M. L.; MARTIN-NETO, L.; FAQONHO, A. R.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. Bioactivity and chemical characteristics of humic acid from tropical soils sequence. **Soil Science**, v. 173, n. 9,

- p. 624–637, 2008.
- CARDOSO, E. J. B. N.; ANDREOTE, F. D. **Microbiologia do Solo**. 2^a ed. Piracicaba: ESALQ, 2016.
- CARVALHO, D. F. DE; MONTEBELLER, C. A.; BERTOL, I.; VALCARCEL, R.; FRANCO, E. M. Rainfall patterns and erosion indices at Seropedica and Nova Friburgo, Rio de Janeiro - Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 9, p. 7–14, 2005.
- CASSAMASSIMO, R. E. **Dissipação e mobilidade dos herbicidas glifosato e oxifluorfen em um solo manejado no sistema de cultivo mínimo e florestado com Eucaliptus grandis**. [s.l.] Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “ Luiz de Queiroz, 2005.
- CHIEN, S. H.; PROCHNOW, L. I.; TU, S.; SNYDER, C. S. Agronomic and environmental aspects of phosphate fertilizers varying in source and solubility: An update review. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 89, n. 2, p. 229–255, 2011.
- CHRISTOFFOLETI, P. J.; LÓPEZ-OVEJERO, R. F.; NICOLAI, M.; CARVALHO, S. J. P. Manejo de plantas daninhas na cultura da cana-de-açúcar: novas moléculas herbicidas. **II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-Açúcar**, p. 11, 2005.
- CORINGA, J. E. S.; PEZZA, L.; CORINGA, E. A. O.; WEBER, O. L. S. Distribuição geoquímica e biodisponibilidade de metais traço em sedimentos no Rio Bento Gomes , Poconé - MT , Brasil. **Acta Amazonica**, v. 46, n. 2, p. 161–174, 2016.
- CRECCHIO, C.; GELSONIMO, A.; AMBROSOLI, R.; MINATI, J. L.; RUGGIERO, P. Functional and molecular responses of soil microbial communities under differing soil management practices. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 36, n. 11, p. 1873–1883, 2004.
- DESCHAUER, H.; KGEL-KNABNER, I. Binding of a herbicide to water-soluble soil humic substances. **The Science of the Total Environment**, v. 117/118, p. 393–401, 1992.
- DESHMUKH, A. P.; PACHECO, C.; HAY, M. B.; MYNENI, S. C. B. Structural environments of carboxyl groups in natural organic molecules from terrestrial systems . Part 2 : 2D NMR spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 71, p. 3533–3544, 2007.
- DEVESA-REY, R.; DÍAZ-FIERROS, F.; BARRAL, M. T. Assessment of enrichment factors and grain size influence on the metal distribution in riverbed sediments (Anllóns River, NW Spain). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 179, n. 1–4, p. 371–388, 2011.
- DIAS, B. DE O. **Compostagem de esterco de galinha: composição química da matéria orgânica e extração de substâncias húmidas**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras -UFLA, 2009.
- DICK, D. P.; MANGRICH, A. S.; MENEZES, S. M. C.; PEREIRA, B. F. Chemical and spectroscopical characterization of humic acids from two South Brazilian coals of different ranks. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, n. 2, p. 177–182, 2002.
- DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo: parte II - aplicações**. 1^aed. ed. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - SBCS., 2009a. p. 685.
- DICK, D. P.; SILVA, L. B. DA; INDA, A. V.; KNICKER, H. Estudo comparativo da matéria orgânica de diferentes classes de solos de altitude do Sul do Brasil por técnicas convencionais e espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2289–2296, 2009b.
- DIGNAC, M.; KNICKER, H.; KÖGEL-KNABNER, I. Effect of N content and soil texture on the decomposition of organic matter in forest soils as revealed by solid-state CPMAS NMR spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 1715–1726, 2002.
- DOW AGROSCIENCES INDUSTRIAL LTDA. **Goal BR** @São Paulo, SP, 2006. Disponível em:
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDAS/dh_092a/0901b8038092a776.pdf?filepath=/pubs/MSDS/013-05071.pdf&fromPage=GetDoc
- DROSOS, M.; NEBBIOSO, A.; MAZZEI, P.; VINCI, G.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A. A

- molecular zoom into soil Humeome by a direct sequential chemical fractionation of soil. **Science of The Total Environment**, n. February, 2017.
- EFSA. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance oxyfluorfen. v. 8, n. 11, p. 1–78, 2010.
- EICHNER, C. A.; ERB, R. W.; TIMMIS, K. N.; WAGNER-DOBBLER, I. Thermal gradient gel electrophoresis analysis of bioprotection from pollutant shocks in the activated sludge microbial community. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 65, n. 1, p. 102–109, 1999.
- EXTOXNET NETWORK, E. T. **Oxyfluorfen**. Disponível em: <<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/oxyfluorfen-ext.html>>. Acesso em: 23 nov. 2019.
- FAISSAL, A.; OUAZZANI, N.; PARRADO, J. R.; DARY, M.; MANYANI, H. Impact of fertilization by natural manure on the microbial quality of soil : Molecular approach. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 24, n. 6, p. 1437–1443, 2017.
- FARINA, M.; AVILA, D. S.; ROCHA, J. B. T. DA; ASCHNER, M. Metals, Oxidative Stress and Neurodegeneration: A focus on Iron, Manganese and Mercury. **Neurochem Int**, v. 62, n. 5, p. 575–594, 2013.
- FILGUEIRA, F. A. R. **Novo manual de olericultura: agroecologia moderna na produção e comercialização de hortaliças**. 3^a ed. rev ed. Viçosa-MG: UFV, 2013.
- GABE, U.; RODELLA, A. A. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, n. 5–6, p. 605–620, 1999.
- GAGNÉ, J.-P.; GOUTEUX, B.; SOUBANEH, Y. D.; BRINDLE, J.-R. Sorption of pesticides on natural geosorbents. **Pesticides - Formulations, Effects, Fate**, v. 2, p. 785–802, 2011.
- GARBEVA, P.; VAN VEEN, J. A.; VAN ELSAS, J. D. Microbial diversity in soil: selection of microbial populations by plant and soil type and implications for disease suppressiveness. **Annual Review of Phytopathology**, v. 42, n. 1, p. 243–270, 2004.
- GARCÍA-ORENES, F.; GUERRERO, C.; ROLDÁN, A.; MATAIX-SOLERA, J.; CERDÀ, A.; CAMPOY, M.; ZORNOZA, R.; BÁRCENAS, G.; CARAVACA, F. Soil microbial biomass and activity under different agricultural management systems in a semiarid Mediterranean agroecosystem. **Soil and Tillage Research**, v. 109, n. 2, p. 110–115, 2010.
- GEBLER, L.; SPADOTTO, C. A. Comportamento ambiental dos herbicidas. In: VARGAS, L.; ROMAN, E. S. (Eds.). **Manual de manejo e controle de plantas daninhas**. 5. ed. Bento Gonçalves -RS: EMBRAPA Uva e Vinho, 2000. p. 39–69.
- GEDEÃO, V.; CARVALHO, B. DE; WILLIAMS, C. Comissão 3 . 2 - Corretivos e Fertilizantes Potencial de Fertilizantes e Corretivos no. n. 1, p. 931–938, 2012.
- GOMES JR., F. G.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Biologia e manejo de plantas daninhas em áreas de plantio direto. **Planta Daninha**, v. 26, n. 4, p. 789–798, 2008.
- GÓMEZ, I.; RODRÍGUEZ-MORGADO, B.; PARRADO, J.; GARCÍA, C.; HERNÁNDEZ, T.; TEJADA, M. Behavior of oxyfluorfen in soils amended with different sources of organic matter. Effects on soil biology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 273, p. 207–214, 2014.
- GONÇALVES, F. F. **Estudo de métodos empregando Hplc-Dad e Lc-Ms/Ms para determinação de resíduos de herbicidase em água e solo do cultivo de arroz**. [s.l.] UFSM, 2007.
- GONÇALVES JR, A. C.; NACKE, H.; COELHO, G. F.; SCHWANTES, D.; CARVALHO, E. A. DE; MORAES, A. J. DE. Teores de nutrientes e metais em *Hyssopus officinalis* cultivado em solo argiloso com fertilização orgânica e mineral. **Científica**, v. 41, n. 2, p. 251–261, 2013.
- GONZÁLEZ PÉREZ, M.; MARTIN-NETO, L.; SAAB, S. C.; NOVOTNY, E. H.; MILORI, D. M. B. P.; BAGNATO, V. S.; COLNAGO, L. A.; MELO, W. J.; KNICKER, H. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, n. 3–4, p. 181–190, 2004.

- GREGÓRIO FILHO, G. **Transformações da estrutura produtiva : a questão ambiental na horticultura de Campo do Coelho - Nova Friburgo - Rj.** [s.l.] Universidade Federal Fluminense - UFF, 2006.
- GRISEL, P.; ASSIS, R. L. DE. Adoção de práticas agrícolas sustentáveis: estudo de caso de um sistema de produção. **Cadernos de Ciencia & Tecnología**, v. 29, n. 1, p. 133–158, 2012.
- GUGGENBERGER, G.; CHRISTENSEN, B. T.; ZECH, W. Land-use effects on the composition of organic matter in particle-size separates of soil : I . Lignin and carbohydrate signature. n. December, p. 449–458, 1994.
- HAIR, J. F. J.; TATHAM, R. L.; ANDERSON, R. E.; BLACK, W. C. Análise Multivariada dos Dados. **Bookman**, n. 27, p. 600, 2005.
- HALL, K. E.; RAY, C.; KI, S. J.; SPOKAS, K. A.; KOSKINEN, W. C. Pesticide sorption and leaching potential on three Hawaiian soils. **Journal of Environmental Management**, v. 159, p. 227–234, 2015.
- HELFRICH, M.; LUDWIG, B.; BUURMAN, P.; FLESSA, H. Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state C-13 NMR spectroscopy Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by. **Geoderma**, v. 136, p. 331–341, 2006.
- IBGE. **Indicadores de desenvolvimento sustentável:Brasil: 2015.** 10. ed. Rio de Janeiro, RJ.: IBGE, 2015.
- IBGE. **Cidades: Nova Friburgo.** Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/nova-friburgo/panorama>>. Acesso em: 19 jan. 2019.
- INÁCIO, M.; NEVES, O.; PEREIRA, V.; FERREIRA DA SILVA, E.; VEIGA, N. Acumulação de metais pesados em forragens e produtos agrícolas em Podzóis de um local industrial Português. **Comunicacoes Geologicas**, v. 101, p. 1019–1022, 2014.
- INEA. **Folder do Parque Estadual dos Três Picos.** Rio de Janeiro. Secretaria Estadual do Ambiente., , 2013. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zewew mdi2/~edisp/inea0026737.pdf>>
- INMET - INMET- INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. **Nova Friburgo: estação salinas. Dados meteorológicos do período de janeiro de 2016 à dezembro de 2016.** Disponível em: <www.inmet.gov.br>. Acesso em: 5 jan. 2017.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Mapa de Biomas do Brasil**IBGE, , 2004. Disponível em: <<https://brasilemsintese.ibge.gov.br/territorio.html>>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo Agropecuário, Florestal e Aquícola 2017,** 2017. Disponível em: <<https://censo.ibge.gov.br/agro/2017/>>. Acesso em: 29 jan. 2019
- IRVING, B. H.; WILLIAMS, R. J. P. The stability of transition-metal complexes. **Journal of the Chemistry Society**, n. 3192, p. 3192–3210, 1953.
- JIAO, W.; CHEN, W.; CHANG, A. C.; PAGE, A. L. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications : A review. **Environmental Pollution**, v. 168, p. 44–53, 2012.
- JOHNSON, C. E.; SMERNIK, R. J.; SICCAMA, T. G.; KIEMLE, D. K.; XU, Z.; VOGT, D. J. Using 13 C nuclear magnetic resonance spectroscopy for the study of northern hardwood tissues. **canadian journal for. res.**, v. 35, p. 1821–1831, 2005.
- KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants.** 4. ed. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2011.
- KALANTARY, R. R.; BADKOUBI, A. Effect of humic compounds on bacterial growth in bioremediation of pahs. **Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 3, n. 1, p. 31–38, 2006.
- KELLEHER, B. P. Advances in poultry litter disposal technology – a review. **Bioresouce**

Technology, v. 83, p. 27–36, 2002.

KOGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 34, n. 2, p. 139–162, 2002.

KOGEL-KNABNER, I. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter : Fourteen years on. **Soil Biol. Biochem.**, v. 105, p. 3–8, 2017.

KRISHNA, A. K.; GOVIL, P. K. Soil contamination due to heavy metals from an industrial area of Surat, Gujarat, Western India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 124, n. 1–3, p. 263–275, 2007.

KROSSHAVN, M.; KOGEL-KNABNER, I.; SOUTHON, T.; STEINNES, E. The influence of humus fractionation on the chemical composition of soil organic matter studied state by solid-state ¹³CNMR. **Journal of Soil Science**, v. 43, p. 473–483, 1992.

KULIKOWSKA, D.; GUSIATIN, Z. M.; BUŁKOWSKA, K.; KLIK, B. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. **Journal of Hazardous Materials**, v. 300, p. 882–891, 2015.

LARP. **Laboratório de Análises de Resíduos de Pesticidas • UFSM**. Disponível em: <http://w3.ufsm.br/larp/index.php?option=com_content&task=view&id=1>. Acesso em: 13 set. 2015.

LAVADO, R. S.; RODRIGUEZ, M. B.; SCHEINER, J. D.; TABOADA, M. A; RUBIO, G.; ALVAREZ, R.; ALCONADA, M.; ZUBILLAGA, M. S. Heavy metals in soils of Argentina: comparison between urban and agricultural soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 29, n. October, p. 1913–1917, 1998.

LEITA, L.; MARGON, A.; PASTRELLO, A.; ARČON, I.; CONTIN, M.; MOSETTI, D. Soil humic acids may favour the persistence of hexavalent chromium in soil. **Environmental Pollution**, v. 157, n. 6, p. 1862–1866, 2009.

LEONARD, R. A. Movement of Pesticides into Surface Waters. In: CHENG, E. H. H. (Ed.). . **Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling**. Madison, WI: Soil Science Society of America, 1990. p. 303–349.

LEVIGARD, Y. E. **O perfume e a náusea: dilemas no cotidiano dos agricultores familiares de flores**. [s.l.] UFRJ, 2010.

LI, X.; MENG, D.; LI, J.; YIN, H.; LIU, H.; LIU, X.; CHENG, C.; XIAO, Y.; LIU, Z.; YAN, M. Response of soil microbial communities and microbial interactions to long-term heavy metal contamination. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 908–917, 2017a.

LI, X.; MENG, D.; LI, J.; YIN, H.; LIU, H.; LIU, X.; CHENG, C.; XIAO, Y.; LIU, Z.; YAN, M. Response of soil microbial communities and microbial interactions to long-term heavy metal contamination. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 908–917, 2017b.

LIMA, HEDINALDO N.; SCHAEFER, CARLOS E R; MELLO, JAIME W V; GILKES, ROBERT J.; KER, JOÃO C.; SILVA, MELLISSA A S D; GRIEBELER, NORI P; BORGES, LINO C; RODRÍGUEZ, FRANCISCO J.; SCHLENGER, PATRICK; GARCÍA-VALVERDE, MARÍA .A comprehensive structural evaluation of humic substances using several fluorescence techniques before and after ozonation. Part II: Evaluation of structural changes following ozonation. **Geoderma**, v. 33, n. 1, p. 739–749, 2002.

LIU, D.; HUANG, Y.; AN, S.; SUN, H.; BHOPLE, P.; CHEN, Z. Soil physicochemical and microbial characteristics of contrasting land-use types along soil depth gradients. **Catena**, v. 162, n. September 2017, p. 345–353, 2018.

LOGANATHAN, P.; MACKAY, A. D.; LEE, J.; HEDLEY, M. J. Cadmium distribution in hill pastures as influenced by 20 years of phosphate fertilizer application and sheep grazing. **Australian Journal of Soil Research**, v. 33, n. 5, p. 859–871, 1995.

- MACHADO, V. M.; SANTOS, J. B.; PEREIRA, I. M.; CABRAL, C. M.; LARA, R. O.; AMARAL, C. S. Controle químico e mecânico de plantas daninhas em áreas em recuperação. **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 11, n. 2, p. 139, 2012.
- MAIA, S. M. F.; CARVALHO, J. L. N.; CERRI, C. E. P.; LAL, R.; BERNOUX, M.; GALDOS, M. V.; CERRI, C. C. Contrasting approaches for estimating soil carbon changes in Amazon and Cerrado biomes. **Soil and Tillage Research**, v. 133, n. August 2015, p. 75–84, 2013.
- MALIK, A.; KHAN, I. F.; ALEEM, A. Plasmid incidence in bacteria from agricultural and industrial soils. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 18, n. 9, p. 827–833, 2002.
- MANCUSO, M. A. C.; NEGRISOLI, E.; PERIM, L. Efeito residual de herbicidas no solo (“Carryover”). **Revista Brasileira de Herbicidas**, v. 10, n. 2, p. 151–164, 2011.
- MANTZOS, N.; KARAKITSOU, A.; HELA, D.; PATAKIOUTAS, G.; LENETI, E.; KONSTANTINOU, I. Persistence of oxyfluorfen in soil, runoff water, sediment and plants of a sunflower cultivation. **Science of the Total Environment**, v. 472, n. May, p. 767–777, 2014.
- MARCHI, L. R. G.; GIULIANO, G. **Metais em Fertilizantes Inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação**. São Paulo, SP: ANDA - Associação Nacional para difusão de adubos, 2000.
- MATOS, T. **Insumos utilizados nas propriedades em Nova Friburgo produtoras de tomate e couve-flor**. Seropédica-RJ, 2015.
- MATOS, T. DE S. **Fatores de Transferência de Elementos-Traço do Nova Friburgo-RJ**. [s.l.] UFRRJ, 2016.
- MCCAULEY, A.; JONES, C.; OLSON-RUTZ, K. **Soil ph and organic matter**. Bozeman, MT: MSU Extension Communications & Publications, 2017.
- MEADOWS, M. E. Soil erosion in the Swartland, Western Cape Province, South Africa: Implications of past and present policy and practice. **Environmental Science and Policy**, v. 6, n. 1, p. 17–28, 2003.
- MELO, A. S.; ALEGRE, P. O que ganhamos ‘confundindo’ riqueza de espécies e equabilidade em um índice de diversidade ? Introdução. v. 8, n. 3, 2008.
- MELO, C. A. D.; MEDEIROS, W. N.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRAS, F. A.; TIBURCIO, R. A. S.; FERREIRA, L. R. Leaching of Sulfentrazone , Isoxaflutole and Oxyfluorfen in Three Soil Profiles. p. 385–392, 2010a.
- MELO, C.; MEDEIROS, W.; TUFFI SANTOS, L. D.; FERREIRA, F.; FERREIRA, G.; PAES, F. A. S. V.; REIS, M. R. Residual effect of sulfentrazone, isoxaflutole and oxyfluorfen in three soils. **Planta Daninha**, v. 28, p. 835–842, 2010b.
- MENDES, C. A. R.; MAHLER, C. F.; DE ANDRADE, A. G. Erosão superficial em argissolo amarelo sob cultivo perene e com pousio florestal em área de relevo montanhoso. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 35, n. 4, p. 1387–1396, 2011.
- MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e Biotecnologia do Solo**. Editora UFLA, v. ed. 2, p. 729, 2006.
- MOURA, A. C. D. E.; SAMPAIO, S. C.; REMOR, M. B.; SILVA, A. P. D. A.; PEREIRA, P. A. M. Long-term effects of swine wastewater and mineral fertilizer association on soil microbiota. v. 4430, p. 318–328, 2016.
- MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; ATTINÀ, E.; FRANCIOSO, O.; TUGNOLI, V.; NARDI, S. Biological Activity of Humic Substances Is Related to Their Chemical Structure. **Soil Science Society of America Journal**, v. 71, n. 1, p. 75, 2007.
- NEBBIOSO, A.; PICCOLO, A. **Analytica Chimica Acta Advances in humeomics : Enhanced structural identification of humic molecules after size fractionation of a soil humic acid**. **Analytica Chimica Acta**, v. 720, p. 77–90, 2012.
- NIES, D. H. Resistance to cadmium, cobalt, zinc, and nickel in microbes. **Plasmid**, v. 27, n. 1, p. 17–28, 1992.

- NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Standard Reference Materials -SRM 2709 - San Joaquin Soil.** Baseline Trace Element Concentrations. Certificate Issue Date: 18 July 2003., , 2003.
- NOVOTNY, E. H.; BONAGAMBA, T. J.; DE AZEVEDO, E. R.; HAYES, M. H. B. Solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance characterisation of humic acids extracted from Amazonian Dark Earths (Terra Preta de Índio). **Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision**, p. 373–391, 2009.
- NÚÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO; MAZUR, N. Sistemas de preparo de solo e acúmulo de metais pesados no solo e na cultura do pimentão (*Capsicum Annum L.*). **Ciência Rural**, v. 36, n. 1, p. 113–119, 2006.
- NÚÑEZ, J. E. V.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; PALMIERI, F.; MESQUITA, A. A. Conseqüências de diferentes sistemas de preparo do solo sobre a contaminação do solo, sedimentos e água por metais pesados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 4, p. 981–990, 1999.
- OLIVEIRA, R. S. DE; REGITANO, J. B. Dinâmica de pesticidas no solo. In: MELO, V. DE F.; ALLEONI, L. R. F. (Eds.). **Química e Mineralogia do Solo**. 1^a ed. ed. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo- SBCS, 2009. p. 187–248.
- OLIVEIRA, L. S. S.; GALINDO, IZABEL CRISTINA DE LUNA NASCIMENTO, C. W. A. DO; GIOMES, R. P.; CAMPOS, M. C. C.; FREITAS, L. DE; OLIVEIRA, I. A. DE. Heavy metal contents in Latosols cultivated with vegetable crops 1. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 46, n. 4, p. 391–400, 2016.
- ORDÓÑEZ FERNANDEZ, R.; GIRÁLDEZ CERVERA, J. V.; VANDERLINDEN, K.; CARBONELL BOJOLLO, R.; GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, P. Temporal and spatial monitoring of the pH and heavy metals in a soil polluted by mine spill. post cleaning effects. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 178, n. 1–4, p. 229–243, 2007.
- PALLUD, C.; DECHESNE, A.; GAUDET, J.; DEBOUZIE, D.; GRUNDMANN, G. Modification of spatial distribution of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degrader microhabitats during growth in soil columns. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 70, n. 5, p. 2709–2716, 2004.
- PARAÍBA, L. C.; LUIZ, A. J. B.; VIDAL PÉREZ, D. Estimativa da superfície específica de solos e do coeficiente de sorção de pesticidas. **Boletim de pesquisa e desenvolvimento da Embrapa Meio Ambiente**, v. 29, p. 18, 2004.
- PEREIRA, A. C. C.; LIMA, E. S. A.; SANTOS, A. M. DOS; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. DO. Análise E Monitoramento De Metais Pesados No Solo. **Valores Orientadores de Qualidade de Solos no Espírito Santo**, n. December, p. 71–89, 2015.
- PICCOLO, A. the Supramolecular Structure of Humic Substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810–832, 2001.
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, n. January, p. 57–134, 2002.
- PICCOLO, A.; NARDIA, S.; CONCHERIA, G. Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. n. September, p. 319–328, 1996a.
- PICCOLO, A.; NARDIA, S.; CONCHERIA, G. Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. **European Journal of Soil Science**, v. 47, n. September, p. 319–328, 1996b.
- PIERRE-NICOLAS, G. **Dinâmica agrária da Região Sudoeste do município de Nova Friburgo e os atuais desafios de sua produção hortícola familiar**: Documentos. Seropédica-RJ: [s.n.].
- PRESTES, O. D.; FRIGGI, C. A.; ADAIME, M. B.; ZANELLA, R. QuEChERS - Um método moderno de preparo de amostra para determinação multirresíduo de pesticidas em alimentos

- por métodos cromatográficos acoplados à espectrometria de massas. **Quimica Nova**, v. 32, n. 6, p. 1620–1634, 2009.
- PRITCHARD, M. K.; WARREN, G. F.; DILLEY, R. A. Sites of Action of Oxyfluorfen. **Weed Science**, v. 28, n. 6, p. 640–645, 1980.
- PUGLISI, E.; FRAGOULIS, G.; RICCIUTI, P.; CAPPA, F.; SPACCINI, R.; PICCOLO, A.; TREVISAN, M.; CRECCHIO, C. Effects of a humic acid and its size-fractions on the bacterial community of soil rhizosphere under maize (*Zea mays L.*). **Chemosphere**, v. 77, n. 6, p. 829–837, 2009.
- RAMALHO, J. F. G. P.; SOBRINHO, N. M. B. D. A; VELLOSO, A. C. X. Contamina????o da microbacia de Caet??s com metais pesados pelo uso de agroqu??micos. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 35, n. 7, p. 1289–1303, 2000.
- RESENDE, A. S. DE; LELES, P. S. DOS S. **Controle de plantas daninhas em restauração florestal**. Brasília, DF: EMBRAPA, 2017.
- RICE, J. A.; MACCARTHY, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 5, p. 635–648, 1991.
- RILEY, M. B.; KEESE, R. J.; CAMPER, N. D.; WHITWELL, T.; CHRIS, P.; RILEY, M. B.; KEESE, R. J.; CAMPER, N. D.; WHITWELL, T. E. D.; WILSON, P. C. Pendimethalin and Oxyfluorfen Residues in Pond Water and Sediment from Container Plant Nurseries Published by : Cambridge University Press on behalf of the Weed Science Society of America Stable URL : <https://www.jstor.org/stable/3988107>. v. 8, n. 2, p. 299–303, 2019.
- RIO DE JANEIRO. Lei nº 6573 de 31 de outubro de 2013. Redefine os limites do Parque Estadual dos Três Picos e extinge a Estação Ecológica Estadual do Paraíso e a Área de Proteção Ambiental do Jacarandá.** Diário Oficial do Estado do Rio de Janeiro: Ano XXXIX n° 205.Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/cs/groups/public/documents/document/zeww/mdu5/~edisp/inea0059148.pdf>>
- ROSA, H. **Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. [s.l.] UNESP, 2001.
- ROSE, M. T.; CAVAGNARO, T. R.; SCANLAN, C. A.; ROSE, T. J.; VANCOV, T.; KIMBER, S.; KENNEDY, I. R.; KOOKANA, R. S.; VAN ZWIETEN, L. **Impact of Herbicides on Soil Biology and Function**. [s.l.] Elsevier Inc., 2016. v. 136
- ROUSK, J.; ACKERMANN, K.; CURLING, S. F.; JONES, D. L. Comparative toxicity of nanoparticulate CuO and ZnO to soil bacterial communities. **PLoS ONE**, v. 7, n. 3, 2012.
- SANTANA, G. S.; DICK, D. P.; JACQUES, A. V. Á.; DA SILVA CHITARRA, G. Substâncias húmicas e suas interações com Fe e Al em latossolo subtropical sob diferentes sistemas de manejo de pastagem. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 35, n. 2, p. 461–472, 2011.
- SANTOS, R. D. DOS; LEMOS, R. C. DE; SANTOS, H. G. DOS; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. DOS. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**, 2005.
- SANTOS, F. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N. Influência de diferentes manejos agrícolas na distribuição de metais pesados no solo e em plantas de tomate. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 26, n. 2, p. 535–543, 2002.
- SATHYA PRIYA, R.; JANAKI ASSOCIATE PROFESSOR, P.; MURALI ARTHANARI ASSISTANT PROFESSOR, P.; SATHYA PRIYA, C. R.; CHINNUSAMY, C.; JANAKI, P.; MURALI ARTHANARI, P. Persistence and carryover effect of oxyfluorfen residues in red sandy clay loam soil. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry JPP**, v. 527, n. 63, p. 527–532, 2017.
- SCHNEIDER, J. Influência de diferentes sistemas de manejo. **Ciência & Agrotecnologia**, v. 35, n. 4, p. 701–709, 2011.
- SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Eds.). **Soil Organic Matter**. vol. 8 ed. [s.l.] Elsevier, 1978. p. 1–64.

- SCRANO, L.; BUFO, S. A.; D'AURIA, M.; EMMELIN, C. Photochemical behaviour of oxyfluorfen: a diphenyl-ether herbicide. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 129, n. 1–2, p. 65–70, dez. 1999.
- SEMENOV, V. M.; TULINA, A. S.; SEMENOVA, N. A.; IVANNIKOVA, L. A. Humification and Nonhumification Pathways of the Organic Matter Stabilization in Soil : A Review. **Eurasian Soil Science**, v. 46, n. 4, p. 355–368, 2013.
- SENSEMAN, S. **Herbicide handbook**. 9 th ed. Lawrence, KS. USA.: Weed Science Society of America, 2007.
- SHI, M.; WEI, Z.; WANG, L.; WU, J.; ZHANG, D.; WEI, D.; TANG, Y.; ZHAO, Y. Response of humic acid formation to elevated nitrate during chicken manure composting. **Bioresource Technology**, v. 258, n. March, p. 390–394, 2018.
- SILVA, I. R. DA; MENDONÇA, E. DE S. VI- Matéria Orgânica. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. DE; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Eds.). . **Fertilidade do Solo**. 1. ed. Viçosa-MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - SBCS., 2007. p. 275–374.
- SILVE, E. M. **Ocorrência e diversidade de fungos micorrízicos arbusculares em um ecossistema cafeeiro submetido a diferentes métodos de controle de plantas daninhas**. [s.l.] Universidade Federal de Itajuba, 2011.
- SIQUEIRA, R. DA S.; FERREIRA, M. M.; ALCANTARA, E. N. DE; CARVALHO, R. C. DA S. AGREGAÇÃO DE UM LATOSOLO VERMELHO-AMARELO SUBMETIDO A MÉTODOS DE CONTROLE DE PLANTAS INVASORAS NA CULTURA DO CAFÉ (1). **R. Bras. Ci. Solo**, n. 4, p. 1128–1134, 2014.
- SOARES, F.; RAIMUNDA, M.; SILVA, D.; MESQUITA, R. A.; MOURA, N.; SOBRINHO, A.; MAZUR, N. Metais pesados em solos e plantas em função de diferentes manejos agrícolas. **Anais da XI Jornada de Iniciação Científica da UFRRJ**, p. 7–10, 2001.
- SONG, G.; NOVOTNY, E. H.; SIMPSON, A. J.; CLAPP, C. E.; HAYES, M. H. B. Sequential exhaustive extraction of a Mollisol soil , and characterizations of humic components , including humin , by solid and solution state NMR. **European Journal of Soil Science**, v. 59, n. June, p. 505–516, 2008.
- SOUZA, F. F. DE. **Fatores de transferência de metais pesados do solo para plantas de tomate cultivadas na região de Nova Friburgo_RJ**. [s.l.] UFRRJ, 2017.
- ST.CLAIR, S. B.; LYNCH, J. P. The opening of Pandora's Box: Climate change impacts on soil fertility and crop nutrition in developing countries. **Plant and Soil**, v. 335, n. 1, p. 101–115, 2010.
- STEVENSON, F. . Humus chemistry. **Genesis, composition, reactions**, p. 443, 1994.
- STEVENSON, F. J. Organic Matter-Micronutrient. In: MORTVEDT, J. J. (Ed.). . **Micronutrients in Agriculture**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 145–186.
- SUZUKI, C.; NAGAOKA, K.; SHIMADA, A.; TAKENAKA, M. Bacterial communities are more dependent on soil type than fertilizer type, but the reverse is true for fungal communities. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 55, n. 1, p. 80–90, 2009.
- SUZUKI, C.; TAKENAKA, M.; OKA, N.; NAGAOKA, K. Soil Science and Plant Nutrition A DGGE analysis shows that crop rotation systems influence the bacterial and fungal communities in soils A DGGE analysis shows that crop rotation systems influence the bacterial and fungal communities in soils. v. 0768, n. May 2016, 2012.
- SWIFT, R. . Organic matter characterization. In: D.L. SPARK. (Ed.). . **Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods**. Madison, WI: Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am., 1996. p. 1018–1020.
- TANG, J. L.; ZHANG, B.; GAO, C.; ZEPP, H. Hydrological pathway and source area of nutrient losses identified by a multi-scale monitoring in an agricultural catchment. **Catena**, v.

- 72, n. 3, p. 374–385, 2008.
- TAVARES, S. R. D. L.; MELO, A. D. S.; ANDRADE, A. G. DE; ROSSI, C. Q.; CAPECHE, C. L. Curso de recuperação de áreas degradadas. **Embrapa Solos**, v. 2, n. 2, p. 228, 2008.
- TEERAKUN, M.; SARAPHIROM, P.; REUNGSANG, A. Optimization of Paraquat Degradation by Microbial Consortium from Rhizosphere Soil. **EAU HERITAGE JOURNAL: Science and Technology**, v. 11, n. 2, p. 90–99, 2007.
- TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de métodos de análise de solo**. 3^a revista ed. Brasilia: EMBRAPA, 2017.
- THAWORNCHAISIT, U.; POLPRASERT, C. Evaluation of phosphate fertilizers for the stabilization of cadmium in highly contaminated soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 1109–1113, 2009.
- TILLER, K. G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: STEWART, B. (Ed.). **Advances in Soil Science**. vol 9 ed. New York: [s.n.]. p. 113–137.
- TUPINAMBÁ, M. **Geologia e Recursos Minerais Da Folha Nova Friburgo SF.23-Z-BII Escala 1:100.000**. Rio de Janeiro, RJ.: CPRM-Serviço Geológico do Brasil, 2012.
- URE, A. M.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, P.; GRIEPINK, B. Speciation of heavy metals in soils and sediments an account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the bcr of the commission of the european communities. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1–4, p. 135–151, 1993.
- USEPA, U. S. E. P. A. **Registration eligibility decision (RED): oxyfluorfen**: EPA783-R-02-014. [s.l: s.n.].
- VELOSO, D. P.; NASCIMENTO, E. A. DO; MORAIS, S. A. L. DE. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435–448, 1993.
- VIEIRA DA SILVA, BRUNO FERNANDO; NASCIMENTO, CLÍSTENES WILLIAMS ARAÚJO DO; ARAUJO, PAULA RENATA MUNIZ. Environmental risk of trace elements in P-containing fertilizers marketed in Brazil. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 17, n. 3, p. 635–647, 2017.
- VOLLÚ, R. E.; COTTA, S. R.; JURELEVICIUS, D.; LEITE, D. C. A.; PARENTE, C. E. T.; MALM, O.; MARTINS, D. C.; RESENDE, Á. V.; MARRIEL, I. E.; SELDIN, L. Response of the bacterial communities associated with maize rhizosphere to poultry litter as an organomineral fertilizer. **Frontiers in Environmental Science**, v. 6, n. OCT, p. 1–13, 2018.
- WANG, X. D.; CHEN, X. N.; ALI, A. S.; LIU, S.; LU, L. L. Dynamics of Humic Substance-Complexed Copper and Copper Leaching During Composting of Chicken Manure. **Pedosphere**, v. 20, n. 2, p. 245–251, 2010.
- WEIL, R. R.; BRADY, N. C. **Elementos da natureza e propriedade dos solos**. 15. ed. [s.l.] Pearson, 2016a.
- WEIL, R. R.; BRADY, N. C. **The Nature and Functions**. 15. ed. Columbus: Pearson, 2016b.
- WERSHAW, R. L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. **Journal of Contaminant Hidrology**, v. 1, p. 29–45, 1986.
- WU, L.; TAN, C.; LIU, L.; ZHU, P.; PENG, C.; LUO, Y.; CHRISTIE, P. Cadmium bioavailability in surface soils receiving long-term applications of inorganic fertilizers and pig manure. **Geoderma**, v. 173–174, p. 224–230, 2012.
- XIE, Y.; FAN, J.; ZHU, W.; AMOMBO, E.; LOU, Y.; CHEN, L.; FU, J. Effect of Heavy Metals Pollution on Soil Microbial Diversity and Bermudagrass Genetic Variation. **Frontiers in plant science**, v. 7, n. May, p. 755, 2016.
- ZABALOY, M. C.; ZANINI, G. P.; BIANCHINOTTI, V.; GOMEZ, M. A.; GARLAND, J. L.; SUR, N.; CORP, D. Herbicides in the Soil Environment : Linkage between Bioavailability and Microbial Ecology. **Herbicides, Theory and Applications**, n. January 2016, 2011.

- ZAMPIERI, B. D. B.; PINTO, A. B.; SCHULTZ, L.; DE OLIVEIRA, M. A.; DE OLIVEIRA, A. J. F. C. Diversity and distribution of heavy metal-resistant bacteria in polluted sediments of the Araçá Bay, São Sebastião (SP), and the relationship between heavy metals and organic matter concentrations. **Microbial Ecology**, v. 72, n. 3, p. 582–594, 2016.
- ZHANG, J.; WANG, L. H.; YANG, J. C.; LIU, H.; DAI, J. L. Health risk to residents and stimulation to inherent bacteria of various heavy metals in soil. **Science of the Total Environment**, v. 508, p. 29–36, 2015.
- ZILLI, J. É.; RUMJANEK, N. G.; XAVIER, G. R.; CRISTINA, M.; NEVES, P. Diversidade microbiana como indicador de qualidade do solo. **Cadernos de Ciência & Tecnologia/**ciencia, v. 20, n. 3, p. 391–411, 2003.
- ZOFFOLI, H. J. O.; DO AMARAL-SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LUISI, M. V.; MARCON, G.; TOLÓN-BECERRA, A. Inputs of heavy metals due to agrochemical use in tobacco fields in Brazil's Southern Region. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 3, p. 2423–2437, 2013.