

Samya Uchoa Bordallo

**ATRIBUTOS QUÍMICOS NO SOLO E FRAÇÕES
HÚMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA EM VINHEDOS
NA REGIÃO SUL DE SANTA CATARINA**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Agroecossistemas
da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Agroecossistemas
Orientador: Prof. Dr. Cledimar Rogério
Lourenzi

Florianópolis
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bordallo, Samya Uchoa

Atributos químicos no solo e frações húmicas da
matéria orgânica em vinhedos na região sul de Santa
Catarina / Samya Uchoa Bordallo ; orientador,
Cledimar Rogério Lourenzi, 2019.

89 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias,
Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas,
Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Agroecossistemas. 2. Química do solo. 3.
Matéria orgânica no solo. 4. Cobre e Zinco . 5.
Contaminação ambiental . I. Lourenzi, Cledimar
Rogério. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Agroecossistemas. III. Título.

**“Atributos Químicos no Solo e Frações
Húmicas da Matéria Orgânica em
Vinhedos na Região Sul de Santa
Catarina”**

Por

Samya Uchôa Bordallo

Dissertação julgada adequada, em 22/02/2019, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e Membros da Banca Examinadora, para obtenção do título de Mestre em Agroecossistemas. Área de Concentração Agroecologia, no Programa de Pós-Graduação em Agroecossistemas, Centro de Ciências Agrárias/UFSC.

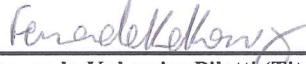


Prof. Dr. Arcângelo Loss (Coordenador do Programa)

Banca Examinadora:



Cledimar Rogério Lourenzi, (Presidente / Orientador)



Fernanda Kokowicz Pilatti (Titular Externo/PNPD/RGV/UFSC)



Arcângelo Loss (Titular Interno /PPGA/UFSC)

Candidata ao título:



Samya Uchôa Bordallo

Florianópolis, 22 de fevereiro de 2019

À minha família e aos amigos que fiz dentro desta universidade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela provisão e sustento em todos os momentos.

Aos meus pais, Sergiane e Marcelo, por todo amor dado em meio as dificuldades de morar longe, e por sempre terem me mostrado a importância dos estudos e sempre acreditarem nos meus esforços. Amo muito vocês!

Aos meus irmãos, tios e avós, que nunca me negaram ajuda e incentivo.

Ao meu orientador Cledimar Rogério Lourenzi, pela ajuda, pelos ensinamentos e por toda a paciência em me fazer ver o lado positivo das coisas. Serei eternamente grata pelo apoio e amizade nos momentos difíceis.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Núcleo de Ensino, Pesquisa e Extensão em Agroecologia (NEPEA), professores e alunos, pela oportunidade de adquirir conhecimento em conjunto, pelos ensinamentos dentro e fora do laboratório e pelo acolhimento. Fiz muitos amigos nessa fase e agradeço de coração pela ajuda na pesquisa e pela parceria.

Aos amigos de longa data e aos que fiz a pouco tempo, todos sempre se fizeram presente e nunca deixaram de me apoiar em qualquer situação. Obrigada pelos momentos de descontração e pelos eternos rolês aleatórios.

Gratidão!

RESUMO

A região Sul do Brasil é a principal responsável pelo cultivo de videiras (*Vitis* sp) com, aproximadamente, 68% da produção nacional. Para a implantação de um vinhedo, é necessário a realização da calagem e de adubação pré-plantio, conforme análise de solo previamente feita. Além disso, as videiras são bastante suscetíveis a doenças fúngicas e, por isso, são submetidas às sucessivas aplicações de fungicidas. Todas essas práticas de manejo podem modificar os atributos físicos e químicos do solo ao longo do tempo. Além disso, o uso continuado de fungicidas à base de cobre (Cu) e zinco (Zn) pode adicionar ao sistema de produção altas quantidades desses metais, podendo ocorrer o acúmulo nas camadas superficiais do solo. O objetivo do trabalho foi avaliar os atributos químicos do solo, a distribuição das frações húmicas da matéria orgânica do solo e a interação dessas com cobre e zinco em áreas de vinhedos com diferentes históricos de condução na região de Urussanga (SC). O estudo foi realizado com amostras de solo coletadas em três vinhedos na região vitivinícola de Urussanga, sul de Santa Catarina. Os vinhedos foram selecionados de acordo com seu tempo de cultivo, sendo: um vinhedo com 22 anos de cultivo (V22); um vinhedo com 36 anos de cultivo (V36); e um vinhedo com 60 anos de cultivo (V60). Também foi selecionada uma área de mata (M), adjacente aos vinhedos, para ser utilizada como referência às condições naturais do solo da região. O solo das áreas de estudo foi classificado como Cambissolo Húmico. As amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm e divididas em duas partes. A primeira parte do solo foi seco, preparado e submetido a determinações dos atributos físicos e químicos: areia, silte e argila; pH em água; H⁺Al; teores disponíveis de P, K, Cu e Zn; teores trocáveis de Al, Ca e Mg; matéria orgânica do solo (MOS); saturação por bases e por Al; capacidade de troca de cátions potencial (CTC_{pH7.0}); e limite crítico ambiental do P (LCA-P) utilizando a fórmula $LCA-P = 40 + \% \text{argila}$. A segunda parte do solo foi congelada a -2°C e, posteriormente, submetida ao fracionamento químico da MOS, obtendo-se as seguintes frações: matéria orgânica particulada (MOP), substâncias não húmicas extraíveis em HCl (HCl), ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU). Nas frações HCl, AF, AH e HU foram determinados os teores de carbono (C), Cu e Zn. Para avaliar a interação dos metais com a fração AH, foi realizada a análise de espectroscopia de emissão de fluorescência. As áreas com maiores tempos de cultivo de videiras apresentaram maiores alterações nos atributos químicos do solo, especialmente na camada 0-5 cm, atribuídos às aplicações superficiais de calcário e fertilizantes

solúveis ao longo dos anos de cultivo como práticas de manejo, e maiores teores de MOS, atribuídos a manutenção de plantas de cobertura nas entrelinhas das videiras. As áreas de vinhedos cultivadas há mais tempo também apresentaram maiores teores de Cu e Zn, especialmente na camada de 0-5 cm, devido ao histórico de aplicação de fungicidas e consequente depósito desses elementos na superfície do solo. Em relação às frações húmicas da MOS, os teores de C em todas as frações avaliadas foram maiores na camada superficial nas áreas M, V22 e V36. O V60 apresentou maior teor de Cu e Zn em todas as camadas avaliadas, sendo que os maiores teores foram observados na camada superficial, com decréscimo nas camadas mais profundas. Nas frações húmicas, o Cu apresentou maior afinidade com as frações AF e HU, enquanto que o Zn encontrou-se na maior parte ligado à fração HU. Todas as áreas apresentaram uma maior intensidade de fluorescência nas camadas mais profundas do solo, uma vez que a presença de Cu e Zn nas camadas superficiais inibe a emissão de fluorescência pelos compostos orgânicos, especialmente nos vinhedos com maior histórico de cultivo. A manutenção da MOS em áreas de vinhedos através de práticas conservacionistas favorece o aumento dos teores de C e a retenção de metais pesados no solo.

Palavras-chave: Acidez do solo. Ácido Fúlvico. Ácido Húmico. Cobre. Zinco. Espectrometria de fluorescência.

ABSTRACT

The southern region of Brazil is mainly responsible for the cultivation of vines (*Vitis* sp) with approximately 68% of the national production. For the implementation of a vineyard, it is necessary to perform the liming and pre-planting fertilization, according to soil analysis previously made. In addition, vines are quite susceptible to fungal diseases and, therefore, undergo successive fungicide applications. All these management practices can modify the physical and chemical attributes of the soil over time. In addition, the continuous use of copper (Cu) and zinc (Zn) fungicides can add to the production system high amounts of these metals and may accumulate in the superficial layers of the soil. The objective of this work was to evaluate soil chemical attributes, the distribution of humic fractions of soil organic matter and the interaction of these with copper and zinc in vineyard areas with different conduction histories in the region of Urussanga (SC). The study was carried out with soil samples collected in three vineyards in the wine region of Urussanga, south of Santa Catarina. The vineyards were selected according to their cultivation time, being: a vineyard with 22 years of cultivation (V22); a vineyard with 36 years of cultivation (V36); and a vineyard with 60 years of cultivation (V60). An area of forest (M), adjacent to the vineyards, was also selected to be used as a reference to the natural soil conditions of the region. The soil of the study areas was classified as Humic Cambisol. Soil samples were collected in the 0-5, 5-10, 10-20 and 20-40 cm layers and divided into two parts. The first part of the soil was dry, prepared and subjected to determinations of the physical and chemical attributes: sand, silt and clay; pH in water; H+Al; available P, K, Cu and Zn contents; exchangeable Al, Ca and Mg contents; soil organic matter (SOM); base and Al saturation; potential cation exchange capacity ($CTC_{pH7.0}$); and the critical environmental limit of P (CEL-P) using the formula $CEL-P = 40 + \% \text{clay}$. The second part of the soil was frozen at -2°C and then subjected to the chemical fractionation of MOS, obtaining the following fractions: particulate organic matter (POM), extractable non-humic substances in HCl (HCl), fulvic acid (FA), humic acid (HA) and humin (HU). In the fractions HCl, FA, HA and HU the carbon (C), Cu and Zn contents were determined. To evaluate the interaction of the metals with the HA fraction, fluorescence emission spectroscopy analysis was performed. The areas with higher grape growing times presented greater changes in soil chemical attributes, especially in the 0-5 cm layer, attributed to the superficial applications of limestone and soluble fertilizers throughout the years of cultivation as management practices, and higher levels of SOM,

attributed to the maintenance of cover plants between the lines of the vines. The areas of vineyards cultivated for a longer time also presented higher levels of Cu and Zn, especially in the 0-5 cm layer, due to the history of fungicide application and consequent deposition of these elements on the soil surface. In relation to the humic fractions of MOS, the C contents in all the fractions evaluated were higher in the superficial layer in the M, V22 and V36 areas. The V60 presented higher Cu and Zn content in all the evaluated layers, and the higher contents were observed in the superficial layer, with a decrease in the deeper layers. In the humic fractions, the Cu showed higher affinity with the fractions FA and HU, whereas the Zn was found to be mostly bound to the HU fraction. All areas showed a higher intensity of fluorescence in the deeper layers of the soil, since the presence of Cu and Zn in the superficial layers inhibits the emission of fluorescence by the organic compounds, especially in the vineyards with the longest cultivation history. The maintenance of SOM in vineyard areas through conservation practices favors the increase of C contents and the retention of heavy metals in the soil.

Keywords: Acidity of soil. Fulvic Acid. Humic Acid. Cooper. Zinc. Fluorescence spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Teores de P disponível (a) com a respectiva média do Limite Crítico Ambiental - LCA (área em cinza), K disponível (b), Ca trocável (c) e Mg trocável (d) em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	40
Figura 2 - Teores de Matéria Orgânica do Solo (MOS) em camadas de solos de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	42
Figura 3 - Teores de Cu (a) e Zn (b) extraídos por Mehlich 1 em solos de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	44
Figura 4 - Teores de carbono orgânico total (COT) em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	55
Figura 5 - Distribuição percentual de carbono orgânico total (COT) nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC). (a) Mata; (b) Vinhedo 1; (c) Vinhedo 2; (d) Vinhedo 3. Fonte: Elaborada pela autora (2019).	59
Figura 6 - Cobre (a) e zinco (b) total em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	60
Figura 7 - Distribuição percentual do cobre nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de mata (a), vinhedo 1 (b), vinhedo 2 (c) e vinhedo 3 (d) em Urussanga (SC). Fonte: Elaborada pela autora (2019).	64
Figura 8 - Distribuição percentual do zinco nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de mata (a), vinhedo 1 (b), vinhedo 2 (c) e vinhedo 3 (d) em Urussanga (SC). Fonte: Elaborada pela autora (2019).	66
Figura 9 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de uma área de mata em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).	67
Figura 10 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de um vinhedo de 22 anos em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).	68
Figura 11 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de um vinhedo de 36 anos em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).	69
Figura 12 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de um vinhedo de 60 anos em	

Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d)..... 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produtos químicos, doses e número de aplicações foliares realizadas nos vinhedos V22, V36 e V60, no município de Urussanga (SC).	34
Tabela 2 - Teores de areia, silte e argila em solos de áreas de vinhedos e mata nativa em Urussanga (SC).	35
Tabela 3 - Valores de pH em água, acidez potencial (H+Al) e saturação por alumínio (Al %) em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	36
Tabela 4 - Saturação por bases (V%) e Capacidade de Troca de Cátions (CTC) em solos de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	43
Tabela 5 - Produtos químicos utilizados para o controle de doenças fúngicas e plantas espontâneas em vinhedos no município de Urussanga (SC).	52
Tabela 6 - Carbono nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	58
Tabela 7 - Teor de cobre nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	63
Tabela 8 - Teor de zinco nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral.....	21
2.2	Objetivos específicos.....	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1	Atributos químicos do solo em áreas de vinhedos.....	23
3.2	Acúmulo de metais pesados em solos de vinhedos.....	24
3.3	Matéria orgânica do solo e técnicas de análise.....	25
3.4	Interação do Cu e Zn com a fração orgânica do solo.....	27
4	ESTUDO 1 - ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO EM ÁREAS DE VINHEDOS NA REGIÃO SUL DE SANTA CATARINA	29
4.1	Introdução.....	31
4.2	Material e métodos.....	32
4.2.1	Área de estudo.....	32
4.2.2	Coleta de solo e análises químicas.....	34
4.2.3	Análise estatística.....	35
4.3	Resultados e discussão.....	35
4.4	Conclusões.....	45
5	ESTUDO 2 – CARBONO, COBRE E ZINCO NAS FRAÇÕES HÚMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM VINHEDOS NA REGIÃO SUL DE SANTA CATARINA	47
5.1	Introdução.....	49
5.2	Material e métodos.....	50
5.2.1	Área de estudo.....	50
5.2.2	Coleta de solo e análises químicas.....	52
5.2.3	Análise estatística.....	54
5.3	Resultados e discussão.....	54
5.3.1	COT no solo.....	54
5.3.2	Carbono nas frações químicas da MOS.....	56

5.3.3	Cu e Zn total no solo.....	60
5.3.4	Cu e Zn nas frações químicas da MOS.....	61
5.3.5	Espectros de fluorescência	67
5.4	CONCLUSÕES.....	70
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

A região Sul do Brasil é a principal responsável pelo cultivo de videiras (*Vitis* sp) com, aproximadamente, 68% da produção nacional. De acordo com os números da agropecuária catarinense, o estado produziu cerca de 33.245 toneladas de uva em 2016, o que corresponde 3,4% na participação nacional, subindo para 65.196 toneladas no ano seguinte em uma área de 4.426 ha (IBGE, 2018). As uvas produzidas no Planalto Sul Catarinense apresentam características próprias e distintas das demais regiões do país, pela proximidade ao oceano e altitudes de 800 a 1.400 m acima do nível do mar (BURIN et al., 2011; MALINOVSKI et al., 2016; BRIGHENTI et al., 2014, 2015; MUNIZ et al., 2015).

O município de Urussanga, localizado na porção sul do litoral catarinense e no início das elevações da Serra Geral, foi fundado por colonos italianos no ano de 1878. Desde seu primeiro ano, as videiras trazidas da Europa foram cultivadas e na primeira colheita iniciou-se a produção de vinho. O auge da vitivinicultura na região ocorreu na década de 40, quando o governo de Vargas decidiu apoiar a pesquisa e fundou o Instituto de Fermentação, atualmente dirigido pela Empresa de Pesquisa e Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). A uva ‘ foi trazida pelos italianos e sofreu mutação ao ser inserida, tornando-se uma variedade bem característica da região. Na mesma década, após o início da exploração do carvão, os colonos migraram da produção agrícola para a atividade mineradora, o que contribuiu para o declínio da produção de uva na região. Somente a partir da década de 80 que os órgãos públicos voltaram a incentivar a produção através do resgate da cultura, de realizações de novas pesquisas e elaboração de projetos de lei afim de liberar subsídios aos produtores. Nos últimos anos, os produtores da região formaram uma associação e implantaram o selo de indicação geográfica, buscando o reconhecimento de qualidade para os vinhos produzidos no município. Existe no município de Urussanga e na colônia de Azambuja, fundada pelos italianos um ano antes, vinhedos com mais de 50 anos (VALES DA UVA GOETHE, 2013).

Para a implantação de um parreiral, é necessário a realização da calagem e adubação de correção, para aumentar o pH do solo, neutralizar o alumínio potencialmente tóxico às plantas e aumentar a disponibilidade de nutrientes no solo. Após o plantio das mudas, novas adubações ao longo dos anos precisam ser realizadas para manutenção dos nutrientes no solo. Além disso, as videiras são bastante suscetíveis a doenças fúngicas, como por exemplo, o míldio (MENDES, 2002; GARRIDO & SÓNEGO, 2002), sendo submetidas às sucessivas aplicações de

fungicidas que podem conter metais, como o cobre (Cu) e o zinco (Zn), em sua composição (FREIRE et al., 1992). Todas essas práticas de manejo podem modificar os atributos físicos e químicos do solo ao longo do tempo (TERRA, 2003; FRÁGUAS et al., 2002; TECCHIO et al., 2012).

Nesta região, como também em outros polos vitícolas do sul do Brasil, os produtores costumam efetuar adubações nas áreas de vinhedos sem levar em conta as análises de solo, ou seja, sem ter conhecimento da capacidade de fornecimento de nutrientes pelo solo e a real necessidade das plantas. Isto pode ocasionar desequilíbrio de nutrientes (TECCHIO et al., 2007), prejuízos econômicos ao produtor e contaminação ambiental (TEIXEIRA et al., 2011). Além disso, o uso continuado de fungicidas à base de Cu e Zn pode adicionar ao sistema de produção altas quantidades desses metais que, devido à baixa mobilidade desses elementos no solo, podem acumular nas camadas superficiais, especialmente ligados a matéria orgânica do solo (MOS) (BRUN et al., 1988; PARAT et al., 2002; ARIAS et al., 2004; BRUNETTO et al., 2014; COUTO et al., 2015). Estes elementos chegam à superfície do solo pela unidirecionabilidade das aplicações nas plantas, pelo escoamento das folhas durante precipitações ou ainda pela queda das folhas senescentes.

O acúmulo excessivo de Cu e Zn no solo pode trazer prejuízos ao desenvolvimento das videiras, como a perda de produtividade e de qualidade dos frutos, através da diminuição do teor de pigmentos fotossintéticos e modificação da estrutura das raízes, reduzindo a absorção de água e nutrientes (AMBROSINI et al., 2015). Além disso, pode ocasionar toxidez às plantas de cobertura do solo utilizadas nas entrelinhas das videiras para proteção do solo, comprometendo o seu crescimento e desenvolvimento (SANTANA et al., 2015; TIECHER et al., 2016a).

Dessa forma, é importante avaliar as modificações ocasionadas nos atributos químicos do solo ao longo do tempo em áreas de vinhedos, objetivando-se obter subsídios para racionalizar o uso de fertilizantes e fungicidas, que podem provocar o acúmulo de nutrientes e metais pesados no solo, ocasionando poluição ambiental a partir da contaminação de águas superficiais e subsuperficiais, além de problemas para a replantação de vinhedos e no cultivo de plantas de cobertura que protegem o solo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho foi avaliar os atributos químicos do solo, a distribuição das frações húmicas da matéria orgânica do solo e a interação dessas com cobre e zinco em áreas de vinhedos com diferentes históricos de condução na região de Urussanga (SC).

2.2 Objetivos específicos

- 1) Avaliar a alteração nos atributos químicos do solo de áreas de vinhedos na região de Urussanga;
- 2) Estabelecer o Limite Crítico Ambiental do Fósforo para solos de áreas de vinhedos na região de Urussanga;
- 3) Avaliar a distribuição de C, Cu e Zn nas frações húmicas da matéria orgânica do solo;
- 4) Avaliar a interação do Cu e Zn na fração ácido húmico em solos de áreas de vinhedos através da espectroscopia de fluorescência.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Atributos químicos do solo em áreas de vinhedos

A videira apresenta melhores condições de desenvolvimento em pH igual a 6,0 (CQFS-RS/SC, 2016) e, pelo fato dos solos da região Sul do Brasil serem naturalmente ácidos, é necessário a aplicação de calcário para elevação do pH. Assim como outros produtos para a mesma finalidade, o calcário possui em sua composição substâncias que modificam os atributos químicos do solo, como a neutralização do Al tóxico, aumento da disponibilidade de alguns nutrientes, além de ser fonte de cálcio (Ca) e magnésio (Mg).

Em estudo avaliando áreas de vinhedos em diferentes regiões do estado de São Paulo, Tecchio et al. (2012) observaram que os maiores valores de pH e os maiores teores de fósforo (P), enxofre (S), potássio (K), Ca, MOS e capacidade de troca de cátions (CTC) se encontram na camada superficial do solo na entrelinha de plantio, devido as adubações realizadas anualmente antes da poda de inverno. Desde o século XX, alguns autores avaliaram o estado nutricional de vinhedos de SP, SC e MG e observaram que as áreas apresentavam altos teores de P e baixa saturação de bases trocáveis em SP (HIROCE et al., 1989); altos teores de K e baixos teores de Mg em SC (DAL BÓ et al., 1989); e elevados níveis de acidez e P em MG (REGINA et al., 1998). Foi observado também, em vinhedos da Espanha, deficiência de K nas folhas em função de altos teores de Ca e Mg no solo (ALTEMIR, 2001).

As plantas apresentam maior demanda por N e K do que P e, por isso, é comum aplicar mais P do que o necessário no solo, quando se quer suprir a demanda de N, especialmente, com adubação orgânica (GATIBONI et al., 2007). O P possui pouca mobilidade no solo, pois se liga fortemente as partículas coloidais do solo, assim, a perda ocorre principalmente por erosão (HARVIN et al., 2005). Além disso, aumenta também a presença de P na solução do solo, podendo ser transferido, principalmente, por escoamento superficial para os cursos d'água próximos as áreas de vinhedos. Por ser um nutriente essencial para as algas, o aumento de concentração de P favorece o desenvolvimento de algas nos mananciais hídricos, causando a eutrofização do sistema aquático. As consequências desse fenômeno são a degradação da qualidade da água e a morte dos peixes (GIROTTI et al., 2013). Desta maneira, um dos principais impactos ambientais das atividades agrícolas é a poluição das águas com P e, por isso, muitos países limitam o uso de fertilizantes nos solos, baseando suas recomendações na quantidade de P

que potencialmente pode ser liberada para os sistemas aquáticos. Em Santa Catarina, para limitar as aplicações de P nos solos, Gatiboni et al (2014) estabeleceram o Limite Crítico Ambiental para o P (LCA-P) que, na prática, significa que quando a análise de solo indicar teor de P disponível acima do LCA-P, significa que esse solo apresenta grande potencial de liberar quantidades significativas de P para o ambiente, contribuindo para a poluição ambiental (GATIBONI, et al., 2014).

3.2 Acúmulo de metais pesados em solos de vinhedos

Em Santa Catarina, a região de Urussanga se destaca como produtora de uva, sendo o segundo município com maior produção no sul do estado. Essa região está localizada em altitude média de 49 metros acima do nível do mar. Apresenta predomínio do clima subtropical úmido, segundo Köppen, com temperaturas variando de -4,6 a 42,2 °C, com uma média de 19,2 °C. As chuvas são bem distribuídas durante as estações do ano, não ocasionando longos períodos de secas, com médias anuais de 1.540 mm ano⁻¹ de precipitação e 81,5% de umidade relativa do ar (URUSSANGA, 2014).

Devido às grandes precipitações que ocorrem nessa região, há grande incidência de doenças fúngicas nas áreas de vinhedos, forçando os produtores a realizarem várias aplicações de fungicidas ao longo do ciclo da cultura, buscando minimizar os efeitos das doenças sobre a qualidade dos frutos e produtividade das videiras (JERMINI et al., 2010; MACKIE et al., 2012). Os principais fungicidas utilizados contêm em sua composição elementos como o Cu, encontrado na calda bordalesa [Ca(OH)₂ + CuSO₄] e no oxiclureto de cobre [CuCl₂.3Cu(OH)₂], e o Zn, encontrado no Mancoseb [(C₄H₆N₂S₄Mn)_x(Zn)].

A ocorrência das precipitações pluviométricas é o fator que governa a frequência das aplicações dos fungicidas. Isso ocorre pelo fato das precipitações provocarem uma remoção parcial do fungicida anteriormente aplicado, que se encontra sobre a superfície das folhas, ramos, caules e frutos. Além disso, as precipitações geram condição de alta umidade no dossel vegetativo das videiras, o que favorece o aparecimento e desenvolvimento das doenças fúngicas. Dessa forma, é necessária a realização de novas aplicações de fungicidas a base de Cu ou Zn após cada precipitação, especialmente se a videira se encontra em estágio de floração e frutificação.

O Cu e Zn aplicados via fungicidas são depositados sobre as superfícies dos órgãos das videiras e, com a incidência das precipitações, são carregados ao solo onde podem acumular em diversas formas, desde

as mais disponíveis para as plantas até formas mais estáveis, associados às fases mineral e orgânica dos constituintes do solo (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2008; CASALI et al., 2008; TOSELLI et al., 2009; FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2010; NOGUEIROL et al., 2010). A deposição das folhas e ramos das videiras sobre o solo, seja pela senescência das folhas ou pela poda das videiras, também pode carregar consigo e depositar no solo o Cu e Zn aderidos a esses órgãos pelas aplicações de fungicidas. Além disso, durante as aplicações dos fungicidas pode ocorrer a deriva dos mesmos e o consequente depósito desses elementos diretamente sobre o solo.

O Cu e o Zn são dois elementos-traço adsorvidos por ligações físico-químicas cuja labilidade é dependente do ligante, como do conteúdo de minerais, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, carbonatos e MOS (BRADL, 2004), mas também do valor de pH do solo (CHAIGNON & HINSINGER, 2003), da CTC e da composição da MOS (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2010). Comumente, a adsorção dos dois elementos-traço no solo ocorre primeiramente nos sítios de ligação mais ávidos, formando, sobretudo, complexos de esfera interna com a superfície dos óxidos de Fe e, em seguida, são redistribuídos em frações retidas com menor energia, por consequência, de maior disponibilidade e mobilidade. As aplicações frequentes de fungicidas aumentam o teor de Cu e Zn no solo e podem modificar a distribuição das suas frações e aquelas mais lábeis podem potencializar a toxidez às plantas (NAGAJYOTI et al., 2010). O aumento da labilidade desses elementos também pode aumentar suas transferências pela solução escoada na superfície do solo e lixiviada no perfil (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012).

3.3 Matéria orgânica do solo e técnicas de análise

O termo matéria orgânica do solo (MOS) refere-se a todos os compostos que contém carbono orgânico no solo, incluindo os microrganismos vivos e mortos, resíduos de plantas e animais parcialmente decompostos, produtos da sua decomposição e substâncias orgânicas microbiologicamente e/ou quimicamente alteradas (SILVA et al., 2004). Pode ser adicionada ao solo através da incorporação de resíduos vegetais e animais ao solo. Desempenha várias funções importantes, como fornecimento de nutrientes às plantas, retenção de cátions, complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, estabilidade da estrutura do solo, infiltração e retenção de água, aeração e atividade da biomassa microbiana, constituindo assim um componente

fundamental da capacidade produtiva dos solos (BAYER & MIELNICZUK, 2008).

A composição química da MOS apresenta grande importância na sua dinâmica no solo. De acordo com Dick et al. (2008), a composição química da MOS é condicionada, principalmente, pelo ambiente pedogênico, vegetação e uso do solo. Segundo Canellas et al. (2001), a MOS pode ser dividida em dois grandes compartimentos, sendo o primeiro composto pela fração não-humificada, representada pelos restos vegetais e animais pouco decompostos e pelos compostos orgânicos com categoria bioquímica definida (proteínas, açúcares, ceras, graxas, resinas), e o segundo compartimento formado pelas substâncias humificadas ou substâncias húmicas (SH), que podem ser divididas, de acordo com a solubilidade, em huminas (HU), ácidos fúlvicos (AF) e ácidos húmicos (AH). De acordo com Piccolo (2002), os AF são definidos como produto da associação de moléculas pequenas e hidrofílicas com uma quantidade de grupos funcionais acídicos suficiente para manter os agregados dispersos a qualquer valor de pH. Já os AH, foram definidos como associações nas quais predominam compostos hidrofóbicos (cadeias polimetilênicas, ácidos graxos, esteroides) estabilizados em pH neutro por forças hidrofóbicas dispersivas.

As características das substâncias húmicas dependem dos fatores de formação do solo e são intensamente modificadas pela atividade antropogênica (DOBBSS et al., 2009), como o sistema de manejo do solo, a aplicação de fertilizantes químicos e utilização de fontes orgânicas de nutrientes. Na MOS, as frações AH e AF são as que apresentam maior reatividade, devido a maior proporção de grupos funcionais, como carboxílicos e fenólicos, contribuindo para as propriedades químicas do solo, principalmente na capacidade de troca de cátions, complexação com metais e contaminantes do solo (STEVENSON, 1994). Segundo Hernández et al. (2006), a capacidade complexante dos AH em relação ao Cu e Zn apresenta considerável valor em prever o comportamento desses elementos no solo. Esses autores estudaram a composição dos AH pela técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) em solo com adição de grandes quantidades de Cu e Zn e verificaram redução da atividade destes no solo, o que pode ser explicado pela ocupação dos sítios de ligação dos ácidos húmicos pelos metais. Essa justificativa foi utilizada por Canellas et al. (1999) para explicar a redução na adsorção de Cu em ácidos húmicos na medida em que as concentrações desse elemento eram aumentadas.

A qualidade da MOS pode ser avaliada por meio da proporção dos principais grupos funcionais presentes (CANELLAS et al., 2007). O

fracionamento químico da MOS baseia-se nas diferentes propriedades físico-químicas da matéria orgânica, como solubilidade, carga de superfície e sorção. Esse fracionamento, em geral, é utilizado em estudos para caracterização química e estrutural dos componentes húmicos, e avaliação do grau de decomposição e reatividade dos compartimentos químicos (DICK et al., 2009). Para a caracterização das substâncias húmicas da MOS são utilizados diversos métodos, dependendo do objetivo do estudo. Dentre os principais métodos utilizados está a Espectroscopia de Fluorescência, utilizada para avaliar a interação das substâncias húmicas com íons metálicos (DOBBSS et al., 2009).

A espectroscopia de fluorescência vem sendo utilizada com sucesso para estabelecer grau de humificação das substâncias húmicas determinado pelo incremento de estruturas conjugadas com ressonância de elétrons, tais como anéis aromáticos e radicais livres do tipo semiquinonas (MILORI et al., 2002), e também para avaliar a interação entre as substâncias húmicas e metais em solos (HERNANDEZ et al., 2006).

3.4 Interação do Cu e Zn com a fração orgânica do solo

A ligação entre metal e MOS, embora possa ser vista como troca iônica entre H^+ de grupos funcionais e os íons metálicos, o alto grau de seletividade das substâncias húmicas por certos metais parece ser a causa de sua coordenação direta com aqueles grupos funcionais, formando complexos de esfera interna. Uma sequência típica de seletividade tende a ser decrescente: $Cu > Fe = Al > Mn = Co > Zn$ (ALLOWAY, 1995). São quatro os mecanismos envolvidos na adsorção de metais pela MOS, incluindo adsorção física, atração eletrostática, ligações de hidrogênio e formação de complexos coordenados estáveis (STEVENSON, 1994). A MOS no solo pode formar quelatos com metais pesados ou servir como um forte adsorvente dentro de sua fração húmus.

Na MOS o Cu é retido, principalmente, pelos ácidos húmicos e fúlvicos (SILVA & MENDONÇA, 2007), sendo que o alto grau de seletividade entre ela e o Cu se deve à formação de complexos de esfera interna, resultante de adsorção específica. A alta afinidade do Cu com a fração orgânica do solo foi observada por Giroto et al. (2010) em um Argissolo Vermelho Distrófico arênico, que recebeu 17 aplicações das doses de 0, 20, 40 e 80 $m^3 ha^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos. Esses autores realizaram extração sequencial de Cu no solo dos tratamentos sem e com a aplicação de 80 $m^3 ha^{-1}$ de dejetos, e verificaram que a fração orgânica apresentou maior incremento nos teores de Cu em relação ao solo que não

recebeu aplicação de dejetos, sendo responsável por 37,1 % do total de Cu acumulado.

A estabilidade de complexos orgânicos é fortemente influenciada pela variação de pH do solo. Em valores baixos de pH, a maioria dos metais encontra-se na forma iônica, porém com o aumento no pH há a tendência de se formarem complexos com ácidos húmicos. Os complexos metal-orgânicos podem se formar a partir de compostos orgânicos presentes na solução do solo ou de grupos funcionais presentes nas superfícies dos componentes húmicos. O aumento do pH do solo causa a desprotonação e, conseqüentemente, um aumento das cargas negativas nos grupos funcionais dos compostos orgânicos do solo, isso favorece a adsorção de Cu e Zn. Araújo et al. (2002), em estudo com isotermas de adsorção, verificaram uma correlação positiva entre a adsorção de Zn e o conteúdo de carbono orgânico no solo (COT). Segundo esses autores, a adsorção do Zn nos componentes orgânicos do solo se dá através da adsorção não-específica pela formação de complexos de esfera externa, de menor estabilidade. No entanto, os principais responsáveis pela adsorção de Zn no solo são os componentes minerais, podendo ser responsáveis pela adsorção de até 60 % do Zn aplicado ao solo (GIROTTI et al., 2010).

Dentre as diferentes características químicas da MOS, as substâncias húmicas compõem a fração mais importante, devido a capacidade dessas substâncias de interagir com íons metálicos, de equilibrar o pH do solo e de agir como uma fonte potencial de nutrientes para as plantas (HSU & LO, 2001). A interação das SH com íons metálicos se dá através da formação de complexos, envolvendo vários grupos funcionais. Os AH e AF são considerados as principais frações, pois contribuem para as reações da MOS com íons e minerais devido a abundância de grupos funcionais oxigenados, como carboxilas e hidroxilas (DICK et al., 2009).

A capacidade de complexação do Cu e Zn pela fração orgânica do solo pode ser afetada pela composição das SH e pela concentração desses elementos no solo. Hernández et al. (2006), estudando a complexação de Cu^{2+} e Zn^{2+} por AH verificaram que, com a adição destes íons, houve redução na capacidade de complexação desses elementos pelos AH. Os autores sugerem que a capacidade de complexação dos AH dependem da natureza dos átomos ligantes, da relação metal-AH, do tipo de grupos funcionais dos AH envolvidos na complexação dos metais e do arranjo tridimensional das macromoléculas dos AH.

4 ESTUDO 1 - ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO EM ÁREAS DE VINHEDOS NA REGIÃO SUL DE SANTA CATARINA

Resumo: Solos de vinhedos podem ser submetidos a aplicações de corretivos e fertilizantes em quantidades nem sempre preconizadas às videiras, o que pode modificar os atributos químicos do solo e, inclusive, incrementar os teores de nutrientes, como o fósforo (P), acima da necessidade da cultura e do potencial de adsorção dos solos, potencializando a contaminação ambiental, que pode ser mensurada pela estimativa do nível crítico ambiental de P (LCA-P). O estudo objetivou avaliar as alterações nos atributos químicos do solo e estabelecer o limite crítico ambiental para o fósforo (LCA-P) em solos de vinhedos da região de Urussanga, SC. O estudo foi realizado com amostras de solo coletadas em três vinhedos na região vitivinícola de Urussanga, sul de Santa Catarina. Os vinhedos foram selecionados de acordo com seu tempo de cultivo, sendo: vinhedo 1 (V22), com 22 anos de cultivo; vinhedo 2 (V36), com 36 anos de cultivo; e vinhedo 3 (V60) com 60 anos de cultivo. Também foi selecionada uma área de mata (M), adjacente aos vinhedos, para ser utilizada como referência às condições naturais do solo da região. O solo das áreas de estudo foi classificado como Cambissolo Húmico. As amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm. O solo foi seco, moído, passado em peneira com malha de 2 mm e submetido a determinações dos atributos físicos e químicos: areia, silte e argila; pH em água; H+Al; teores disponíveis de P, K, Cu e Zn; teores trocáveis de Al, Ca e Mg; matéria orgânica do solo (MOS); saturação por bases e por Al; e capacidade de troca de cátions potencial ($CTC_{pH7,0}$). Com base nos teores de P disponível e teores de argila, foi estimado o limite crítico ambiental do P (LCA-P) para as áreas de estudo. As áreas com maiores históricos de cultivos de videiras apresentaram as maiores alterações nos atributos químicos do solo, com maiores valores de pH, maiores teores de P, K, Ca e Mg, além de maiores teores de MOS. Os elevados teores de P encontrados nas áreas de vinhedos se caracterizam como potencial poluente, com alto risco de contaminação ambiental quando interpretados conforme critérios estabelecidos pelo LCA-P. Os maiores teores de Cu e Zn foram observados nas áreas com maior histórico de cultivo e, especialmente o Cu, apresentou teores elevados que podem ser considerados impedimentos ao desenvolvimento de novas culturas a serem implantadas nessas áreas.

Palavras-chave: acidez do solo, metais pesados, fósforo.

STUDY 1 - SOIL CHEMICAL ATTRIBUTES IN VINEYARD AREAS IN THE SOUTH REGION OF SANTA CATARINA

Abstract: Vineyard soils can be submitted to corrective and fertilizer applications in amounts not always recommended for vines, which can modify soil chemical attributes and even increase nutrient contents, such as phosphorus (P), above the need for and potential of soil adsorption, potentializing environmental contamination, which can be measured by the estimation of the critical environmental level of P (CEL-P). The objective of this study was to evaluate the changes in soil chemical attributes and to establish the critical environmental limit for phosphorus (CEL-P) in vineyard soils of Urussanga region, SC. The study was carried out with soil samples collected in three vineyards in the wine region of Urussanga, south of Santa Catarina. The vineyards were selected according to their cultivation time, being: vineyard 1 (V22), with 22 years of cultivation; vineyard 2 (V36), with 36 years of cultivation; and vineyard 3 (V60) with more than 60 years of cultivation. An area of forest (M), adjacent to the vineyards, was also selected to be used as a reference to the natural soil conditions of the region. The soil of the study areas was classified as Humic Cambisol. Soil samples were collected in the 0-5, 5-10, 10-20 and 20-40 cm layers. The soil was dry, ground, sieved with a 2 mm mesh and subjected to determinations of physical and chemical attributes: sand, silt and clay; pH in water; H+Al; available P, K, Cu and Zn contents; exchangeable Al, Ca and Mg contents; soil organic matter (MOS); base and Al saturation; and potential cation exchange capacity (CTC_{pH7,0}). Based on the levels of available P and clay content, the critical environmental limit of P (CEL-P) was estimated for the study areas. The areas with the highest historical levels of vines presented the greatest changes in soil chemical attributes, with higher pH values, higher levels of P, K, Ca and Mg, as well as higher levels of SOM. The high levels of P found in the vineyard areas are characterized as polluting potential, with a high risk of environmental contamination when interpreted according to the criteria established by the CEL-P. The highest levels of Cu and Zn were observed in the areas with the highest cultivation history and, especially Cu, presented high levels that could be considered as impediments to the development of new crops to be implanted in these areas.

Keywords: soil acidity, heavy metals, phosphorus.

4.1 Introdução

A região Sul do Brasil possui a maior área cultivada com videira do país, sendo os estados do Rio Grande do Sul (RS) e Santa Catarina (SC) responsáveis pela produção de, aproximadamente, 68% da uva nacional (EMBRAPA, 2016). A maioria dos solos são ácidos e possuem baixa fertilidade natural, por isso, quando diagnosticada a necessidade através da análise de solo, corretivos da acidez do solo e fertilizantes são aplicados na adubação de pré-plantio. Mas também, ao longo da produção de uva, quando estabelecida a necessidade, por exemplo, pela análise de folhas e expectativa de produtividade, fertilizantes são aplicados sobre a superfície do solo, normalmente sem incorporação para evitar danos mecânicos ao sistema radicular (BRUNETTO et al., 2011). Porém, nem sempre as recomendações oficiais de calagem e adubação para a cultura da videira, como aquelas propostas pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo (CQFS-RS/SC, 2016), são seguidas. Assim, algumas vezes, corretivos da acidez do solo são aplicados em doses excessivas ou em outras situações abaixo da necessidade e, nem sempre, as doses são incorporadas homogêneas na camada de 0-20 cm ou são ajustadas corretamente para serem aplicadas na camada de 0-30 cm, quando do plantio. Com isso, quando as doses de calcário aplicadas são menores que as recomendadas e a incorporação não é realizada homogêneas na camada de solo diagnóstica, os valores de pH do solo não são elevados até 6,0, que é preconizado às videiras (CQFS-RS/SC, 2016), o que não aumenta os teores de Ca e Mg até níveis adequados, refletindo em menores valores de saturação por base (V%); mantendo os valores de Al^{+3} tóxico elevados, bem como os valores de saturação por Al (Al%), o que pode causar a toxidez de Al às videiras ou espécies de plantas de cobertura do solo em vinhedos.

Os fertilizantes potássicos e fosfatados algumas vezes, especialmente nas adubações de pré-plantio e produção, são aplicados acima da necessidade da videira (SCHMITT, et al., 2014). Com isso, pode-se esperar o incremento desses dois nutrientes no perfil do solo, por causa da saturação dos grupos funcionais de partículas reativas do solo, especialmente em solos arenosos e com baixos teores de matéria orgânica do solo (MOS), que é o caso dos solos de vinhedos da região Sul de Santa Catarina. No caso do P, o seu potencial de contaminação em solos, inclusive em vinhedos, pode ser mensurado pelo limite crítico ambiental para o P (LCA-P) (GATIBONI et al., 2014). Este limite é calculado a partir do teor de P extraído por Mehlich 1 no solo e teor de argila. Valores de LCA-P em solos de vinhedos no Sul do Brasil ainda não são

conhecidos. Justamente porque os solos de vinhedos do Sul de SC são predominantemente arenosos.

Em geral, são cultivadas plantas de cobertura nas linhas ou entrelinha dos vinhedos, com manutenção dos resíduos vegetais sobre a superfície do solo, o que pode aportar carbono ao solo, sendo parte transferida para a atmosfera na forma de CO₂ (MELO; ZALAMENA, 2016). Caso aconteça a manutenção dos teores de MOS ou incremento dos seus teores, especialmente, nos solos de vinhedos degradados, se espera maior disponibilidade de N as videiras ou plantas de cobertura, complexação de Al⁺³ e aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo. Porém, em vinhedos com longo tempo de cultivo no Brasil estes resultados não são suficientemente conhecidos.

O aumento ou manutenção de MOS em áreas de vinhedos é desejável, porque anualmente os vinhedos no Sul do Brasil são submetidos a aplicações continuadas de fungicidas que normalmente possuem Cu e Zn para o controle preventivo de doenças fúngicas foliares, especialmente o míldio (BRUNETTO et al., 2017). Com isso, parte destes dois elementos poderão ser complexados/adsorvidos, diminuindo o potencial de toxidez as videiras ou espécies de plantas de cobertura do solo (GIROTTO et al., 2014, 2016; MIOTTO et al., 2014; TIECHER et al., 2016a, 2016b, 2016c, 2017). Além disso, também diminui o potencial de transferência para águas superficiais adjacentes aos vinhedos e águas subterrâneas (BRUNETTO et al., 2014; 2017). Dessa forma, o estudo objetivou avaliar as alterações nos atributos químicos do solo e estabelecer o limite crítico ambiental para o fósforo (LCA-P) em solos de vinhedos da região de Urussanga, SC.

4.2 Material e métodos

4.2.1 Área de estudo

Os vinhedos utilizados no estudo estão localizados no município de Urussanga (28°31'04" S e 49°19'15" W), região Sul do Estado de Santa Catarina (SC). O solo foi classificado como Cambissolo Húmico (SANTOS et al., 2013) e o clima da região é do tipo Cfa, mesotérmico úmido, sem estação seca definida e com verões quentes, conforme classificação de Köppen. Apresenta temperatura média anual de 19,2°C e precipitação pluviométrica de 1.540 mm ano⁻¹.

Para a realização do estudo foram selecionadas as seguintes áreas: V22 – vinhedo que possuía 22 anos de histórico de cultivo com videiras no momento da coleta, sendo que o primeiro vinhedo foi plantado em

1995 e erradicado em 2010 e o segundo vinhedo nesta mesma área foi plantado em 2012; V36 – vinhedo que possuía 36 anos de histórico de cultivo de videiras, sendo que o primeiro vinhedo foi plantado em 1981 e erradicado em 2004 e o segundo vinhedo nesta mesma área foi plantado em 2006; V60 – vinhedo que possuía um histórico de cultivo de 60 anos com um único plantio; e área de mata nativa (M), que foi selecionada adjacente aos vinhedos para ser usada como referência. A cultivar de videira nos V22 e V36 foi a *Niágara Rosa* e no V60 a cultivar foi a *Goethe*, ambas enxertadas sobre o porta-enxerto *Paulsen* e conduzidas no sistema latada. O espaçamento entre plantas nos três vinhedos foi de 1,5 x 3,0 m, totalizando 2400 plantas por hectare. Os vinhedos V22 e V36 possuíam nos meses de inverno predomínio de azevém (*Lolium multiflorum*) e nabo (*Brassica rapa* L.), cultivadas como plantas de cobertura, enquanto que nos meses do verão não era efetuado cultivo de plantas, permanecendo as plantas espontâneas, com predomínio de milhã (*Digitaria ciliaris*), picão branco (*Galinsoga* spp) e língua de vaca (*Rumex obtusifolius*). Já o vinhedo V60 possuía raras plantas espontâneas em todo o período do ano. A vegetação das entrelinhas normalmente era roçada no mês de setembro, sendo os resíduos depositados sobre o solo. A vegetação da linha era dessecada com herbicida não residual, também no mês de setembro de cada ano. Ramos podados na poda de inverno eram depositados sobre o solo ao longo dos anos nos três vinhedos.

As áreas de vinhedos receberam aplicações de calcário (PRNT = 85%) para elevar o pH a 6,0, sendo que no V22 foi realizada aplicação de calcário no ano de 2010, após a erradicação do primeiro plantio e anterior ao segundo plantio. Já no V36 foram realizadas duas aplicações de calcário, a primeira em 1985 e a segunda em 2005, após a erradicação do primeiro vinhedo plantado e anterior ao segundo plantio das videiras. O calcário foi aplicado na superfície do solo e incorporado até 20 cm do solo. No V60 foram realizadas, aproximadamente, 5 aplicações superficiais de calcário ao longo do cultivo. Além disso, são realizadas para todas as áreas de vinhedos aplicações periódicas de fertilizantes, sendo utilizado um manejo convencional seguindo os tratos culturais previstos para a cultura.

Aplicações de fungicidas e caldas foliares foram realizadas ao longo dos anos para o controle de doenças fúngicas foliares. Na Tabela 1 são apresentados os produtos, doses e número de aplicações realizadas em cada vinhedo.

Tabela 1 - Produtos químicos, doses e número de aplicações foliares realizadas nos vinhedos V22, V36 e V60, no município de Urussanga (SC).

Área	Produto	Composição	Dose ha ⁻¹	Aplicações ano ⁻¹
V22/V36/V60	Roundup	C ₃ H ₈ NO ₅ P	2,0 L	1
V22/V36	Tiofanatometílico	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	0,4 kg	4
V22/V36	Clorotalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	1,0 kg	4
V22/V36	Aliette	C ₆ H ₁₈ AlO ₉ P ₃	2,5 L	3
V22/V36	Mancozeb	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Mn) _x Zn	2,4 kg	3
V22/V36	Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	0,25 L	3
V60	Calda bordalesa	CuSO ₄ + CaO	750,0 L	Indeterminado

*Este histórico foi construído a partir das informações fornecidas pelo Sr. Emilio Dela Bruna, extensionista rural da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI) do município de Urussanga- SC.

Fonte: Elaborada pela autora (2019).

4.2.2 Coleta de solo e análises químicas

Em agosto de 2017, amostras deformadas de solo foram coletadas com o auxílio de uma pá de corte nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm. As amostras foram coletadas em três trincheiras de 30 x 30 x 40 cm abertas aleatoriamente em cada uma das áreas (V22, V36, V60, M). As amostras foram secas ao ar, moídas e passadas em peneira com malha de 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). Na TFSA foram determinados os seguintes parâmetros físicos e químicos: areia, silte e argila, pelo método da pipeta (EMBRAPA, 1997); pH em água (relação 1:1); Índice SMP; teores disponíveis de P, K, Cu e Zn (extraídos por Mehlich 1); teores trocáveis de Al, Ca e Mg (extraídos por KCl 1 mol L⁻¹), conforme descrito em Tedesco et al. (1995). Na solução obtida, os teores de P foram determinados por colorimetria, conforme Murphy & Riley (1962), em Espectrofotômetro UV Visível (UV – 1600, PRO-TOOLS). Os teores de K foram determinados em fotômetro de chama (DM-62, DIGIMED). Os valores de Al foram obtidos por titulação com NaOH 0,00125 mol L⁻¹. Os teores de Ca, Mg, Cu e Zn foram determinados em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Analyst 200, PERKINELMER). A partir dos dados obtidos calculou-se a acidez

potencial (H+Al), saturação por bases (V%), saturação por Al (Al%) e capacidade de troca de cátions potencial ($CTC_{pH\ 7,0}$), conforme equações apresentadas pela CQFS-RS/SC (2016). Também foram determinados os teores de carbono orgânico total (COT), com posterior transformação para teores de matéria orgânica do solo (MOS) (EMBRAPA, 1997).

Os dados da análise granulométrica estão apresentados na Tabela 2, sendo utilizados como base para posterior cálculo do limite crítico ambiental de P (LCA-P) para as áreas de vinhedos, conforme a equação 1 (GATIBONI et al., 2014).

$$LCA-P \text{ (mg dm}^{-3}\text{)} = 40 + \% \text{ argila} \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 2 - Teores de areia, silte e argila em solos de áreas de vinhedos e mata nativa em Urussanga (SC).

Prof., cm	Areia (g kg ⁻¹)				Silte (g kg ⁻¹)				Argila (g kg ⁻¹)			
	M	V22	V36	V60	M	V22	V36	V60	M	V22	V36	V60
0-5	670	588	529	482	122	132	255	272	208	280	216	246
5-10	598	526	495	464	120	184	140	250	282	290	395	286
10-20	597	517	512	414	108	163	130	249	295	320	358	337
20-40	450	444	418	377	123	161	143	217	427	395	439	406

M= Mata; V22= Vinhedo com 22 anos de histórico de cultivo; V36= Vinhedo com 36 anos de histórico de cultivo; V60= Vinhedo com 60 anos de histórico de cultivo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

4.2.3 Análise estatística

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e, quando observadas diferenças significativas, entre a mesma profundidade nas diferentes áreas e nas diferentes profundidades na mesma área, foram submetidos ao teste de média Tukey (0,05), utilizando o programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2003).

4.3 Resultados e discussão

Todos os atributos químicos avaliados apresentaram diferenças entre as áreas avaliadas. Para o pH do solo, o V60 apresentou os maiores valores de pH em todas as camadas, enquanto que o M e V22 apresentaram os menores valores e não diferiram entre si, exceto para a camada de 5-10 cm (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores de pH em água, acidez potencial (H+Al) e saturação por alumínio (Al %) em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).

Prof, cm	Área				CV, %
	M	V22	V36	V60	
pH do solo					
0-5	4,90 aC ⁽¹⁾	5,13 aC	5,60 aB	6,11 cA	3,18
5-10	4,52 bD	4,85 abC	5,49 aB	6,33 aA	1,88
10-20	4,63 bC	4,66 abC	5,53 aB	6,24 bA	1,03
20-40	4,61 bC	4,50 bC	5,22 bB	5,95 dA	0,83
CV, %	1,28	3,95	1,18	0,54	
H+Al (cmolc dm ⁻³)					
0-5	5,66 cA	4,13 bBC	5,02 aAB	3,64 aC	11,18
5-10	8,50 aAB	10,44 abA	5,52 aBC	3,16 aC	16,86
10-20	6,86 bAB	12,82 aA	4,99 aB	2,86 aB	33,90
20-40	6,82 bB	13,17 aA	4,67 aB	3,34 aB	9,80
CV, %	5,96	26,27	7,42	11,22	
Al%					
0-5	10,58 bA	2,45 dB	1,58 bB	0,80 aB	22,35
5-10	60,00 aA	27,77 cB	2,83 bC	0,64 aC	20,60
10-20	67,16 aA	52,33 bB	2,49 bC	0,70 aC	11,62
20-40	68,05 aA	75,22 aA	9,24 aB	0,97 aB	11,22
CV, %	8,48	14,59	33,49	29,11	

⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna ou pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Tukey 5%; M= Mata; V22= Vinhedo com 22 anos de histórico de cultivo; V36= Vinhedo com 36 anos de histórico de cultivo; V60= Vinhedo com 60 anos de histórico de cultivo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os solos da região Sul do Brasil são naturalmente ácidos (ERNANI et al., 2000; MOREIRA et al., 2001) e a maioria das culturas são sensíveis

a solos com elevados níveis de acidez. Por isso é necessária a correção através da prática de calagem, na qual aplica-se produtos capazes de neutralizar os íons H^+ e Al^{3+} presentes na solução do solo e adsorvidos às cargas negativas das partículas. É possível atribuir os menores valores de pH encontrados em M aos processos de acidificação natural dos solos da região, enquanto nos solos de vinhedos foi realizada a aplicação de calcário para elevação do pH até 6,0, o qual é recomendado para o cultivo de videiras (CQFS-RS/SC, 2016). Os maiores valores de pH foram encontrados em V60, provavelmente, devido ao maior número de aplicações de calcário durante os anos de cultivo.

O fato das áreas de cultivo apresentarem maiores valores de pH até a profundidade de 20 cm, especialmente nas áreas V36 e V60, pode ser justificado pela aplicação de calcário e posterior incorporação no solo. É importante destacar que na área V36 a última aplicação de calcário foi realizada na forma incorporada, até 20 cm, o que justifica maiores valores de pH nas camadas até 20 cm, com decréscimo na camada 20-40. Já na área V60, as aplicações de corretivos da acidez foram feitas em superfície, sem incorporação, ao longo dos últimos 60 anos. Nessa área os valores de pH apresentam-se superiores a 5,5 em todas as camadas avaliadas. De acordo com Kaminski et al. (2005), quando há a incorporação do calcário os efeitos se restringem a camada incorporada, no entanto, quando as aplicações são superficiais, sem o revolvimento do solo, a manutenção dos bioporos favorece a percolação de compostos orgânicos hidrossolúveis, o deslocamento de ânions resultantes da hidrólise do calcário e a migração de partículas finas de calcário, permitindo a ação de neutralização da acidez em profundidade.

Na área V22, onde os valores de pH foram semelhantes aos valores observados na mata, indica que a calagem realizada no ano de 2010 não foi eficiente para elevar o pH até 6,0 e mantê-lo por um longo período. Todas as camadas de V22 apresentaram valor de pH menor que 5,5, o que é um indicativo da presença de Al^{+3} no solo em níveis potencialmente tóxicos para as plantas. Segundo a CQFS-RS/SC (2016), quando a saturação por Al apresenta valores acima de 10% poderá causar danos às plantas. A presença desse elemento químico na solução do solo pode causar toxidez às videiras e plantas de cobertura, afetando seu crescimento e, conseqüentemente, a ciclagem de nutrientes e a proteção do solo (VIEIRA et al., 2009; VEIGA et al., 2012).

Os maiores valores de acidez potencial (H+Al) foram observados na área M até os 20 cm e em V22 a partir de 5 cm de profundidade (Tabela 3). Os valores de H+Al nas áreas V36 e V60 não diferiram em profundidade. Essa maior acidez potencial observada nas áreas M e V22

pode estar relacionada aos baixos valores de pH, bem como a presença do Al, uma vez que a Al% foi maior nessas áreas, especialmente nas camadas abaixo de 5 cm de profundidade do solo (Tabela 3). Isso ocorre, pois a medida que aumenta a acidez do solo, aumentam também as formas fitotóxicas de Al^{+3} na solução do solo, podendo chegar a níveis que afetam o desenvolvimento radicular das plantas e, conseqüentemente, da parte aérea. Baixas concentrações de íons de Ca^{+2} e Mg^{+2} na solução do solo aumentam a probabilidade do Al^{+3} causar toxidez, já que as raízes encontrarão mais facilmente esse íon em vez das bases trocáveis de interesse agrônômico (SAMAC & TESFAYE, 2003; JOVANOVIC et al., 2006; 2007).

Os teores de P disponível foram maiores na camada superficial (0-5 cm) em todas as áreas avaliadas, sendo que o V36 apresentou os maiores valores quando comparado com as demais áreas (Figura 1a). Esse comportamento do P apresentar maior concentração nas camadas superficiais do solo, deve-se a sua alta capacidade de adsorção a sítios adsorptivos de partículas inorgânicas do solo, além de que a aplicação das fontes de nutrientes nas áreas de vinhedos ser feita em superfície e sem incorporação, afim de evitar danos mecânicos às raízes das videiras (KORBOULEWSKY et al., 2002). O V36 apresentou os maiores valores de P para todas as camadas avaliadas, sendo que na camada de 0-5 cm os teores foram superiores em 23, 4 e 2 vezes aos valores encontrados em M, V22 e V60, respectivamente.

A área M apresentou os menores valores de P para todas as camadas avaliadas e demonstrou menor variação ao longo do perfil do solo comparativamente as áreas cultivadas (Figura 1a). Isso pode ter acontecido por causa da adição deste nutriente nos solos dos vinhedos pelas adubações de fertilizantes fosfatados ao longo dos anos e utilização de produtos (fungicidas e herbicidas) que contém o P em sua composição. Além disso, em solos com valores baixos de pH, como em M e V22, há o predomínio de cargas positivas e, conseqüentemente, maior adsorção dos fosfatos (PO_4^-) com maior energia de ligação, ou seja, são mais fortemente retidos nas partículas (HARVIN et al., 2005).

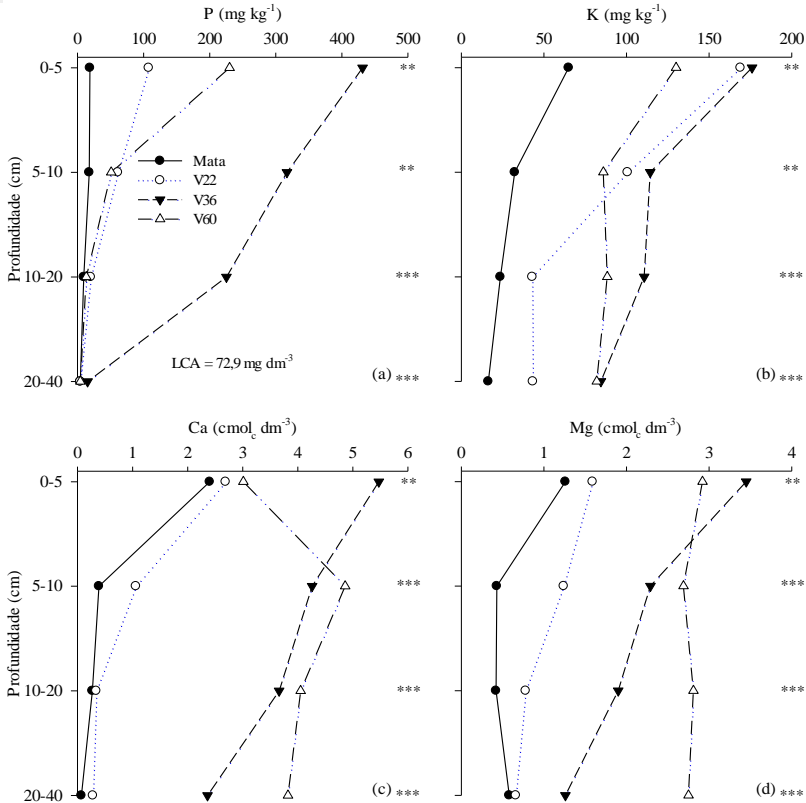
De acordo com o Manual de Calagem e Adubação para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (CQFS-RS/SC, 2016), todas as áreas de vinhedos apresentam teores considerados “muito alto” de P para a videira, até os 20 cm de profundidade, indicando que há um excesso desse elemento no solo. Isso pode ser explicado em parte, porque as aplicações de fertilizantes fosfatados normalmente são realizadas com doses acima da necessidade da cultura (GATIBONI et al., 2007; SANTOS et al., 2008; SCHMITT et al., 2014). Mas também, porque a

videira exporta pequenas quantidades de P pelos cachos, sendo apenas maior que a quantidade acumulada de Ca, Mg, S e dos micronutrientes (TECCHIO et al., 2007). O aumento significativo no teor de P nas camadas superficiais do solo pode provocar poluição ambiental através da contaminação de cursos d'água, provocado pelo carregamento de P via escoamento superficial ou pela transferência através da solução percolada, potencializando a eutrofização de águas superficiais e subsuperficiais (PIZZEGHELLO et al., 2011; GIROTTO et al., 2013).

Devido ao elevado potencial poluente do P em áreas agrícolas, Gatiboni et al. (2014) propuseram teores para indicação do limite crítico ambiental para o P (LCA-P) no estado de SC. Aplicando a equação estabelecida pelos autores às áreas de vinhedos, foi encontrado como LCA-P o valor médio de 72,9 mg kg⁻¹ (extraído por Mehlich 1), ou seja, sempre que o teor de P dos solos das áreas avaliadas estiver acima desse valor há um elevado risco de contaminação ambiental. Desta forma, é possível verificar que, exceto na área de M, todas as demais áreas apresentam teores de P acima do LCA em pelo menos uma das camadas avaliadas (Figura 1a), indicando que são áreas com alto potencial de contaminação ambiental por P, sendo recomendada a adoção de práticas que minimizem as transferências de P para mananciais hídricos como, por exemplo, a cobertura do solo com espécies de plantas de cobertura e a suspensão das aplicações de fertilizantes fosfatados nestas áreas.

Os maiores teores de K disponível foram observados na camada de 0-5 cm no V22 e V36, com teores de 169 e 176 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto que M apresentou os menores teores em todas as camadas avaliadas (Figura 1b). Isso pode ser atribuído à aplicação de fertilizantes nos vinhedos durante a adubação de pré-plantio e de produção das videiras. Além disso, o K é o nutriente mais exportado pelos cachos de uva, junto com o N (TECCHIO et al., 2007). Por causa disso, menores quantidades de K podem ter migrado no perfil do solo, o que explica em parte os menores teores de K em profundidade. Os teores de K em 20 cm de solo foram interpretados como “baixo” em M e “alto” em todos os vinhedos, considerando a faixa de CTC_{pH7,0} 7,6 a 15,0 para frutíferas (CQFS-RS/SC, 2016).

Figura 1 - Teores de P disponível (a) com a respectiva média do Limite Crítico Ambiental - LCA (área em cinza), K disponível (b), Ca trocável (c) e Mg trocável (d) em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).



*Significativo com valor de $p \leq 0,05$ e $> 0,01$; **Significativo com valor de $p \leq 0,01$ e $> 0,001$; ***Significativo com valor de $p \leq 0,001$. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os maiores teores de Ca e Mg foram observados na camada 0-5 cm do V36 (Figura 1c e Figura 1d). Nas demais camadas, os maiores teores de Ca e Mg foram verificados no V60. Esses resultados são atribuídos ao histórico de aplicações de calcário nas duas áreas ao longo do ciclo das videiras e, apesar do V22 também ter recebido uma aplicação de calcário, pode não ter sido suficiente para elevar os teores de Ca e Mg no solo. De acordo com o CQFS-RS/SC (2016) os teores de Ca são

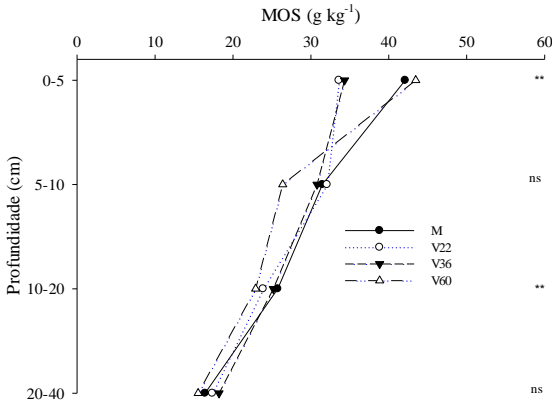
interpretados como “baixo” em M e V22 ($< 2,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$) e “alto” em V36 e V60 ($> 4,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$), indicando que em V36 e V60 há uma adequada disponibilidade de Ca as videiras. Em relação ao Mg, a área M apresenta teores “médios” ($0,5 - 1,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$), enquanto todas as áreas de vinhedos apresentam teores considerados “altos” ($> 1,0 \text{ cmolc dm}^{-3}$), ou seja, adequados para o bom desempenho agrônômico das videiras (CQFS-RS/SC, 2016). Em trabalho desenvolvido por Kaminski et al. (2005), no qual os autores avaliaram o efeito da aplicação superficial e incorporada de calcário em um Argissolo Vermelho, os resultados evidenciam migração de Ca e Mg até 15 e 17,5 cm de profundidade, respectivamente, quando o calcário foi aplicado superficialmente. Quando o calcário foi incorporado até 20 cm, os incrementos de Ca e Mg não ultrapassaram a profundidade de 20 cm. Segundo os autores, o não revolvimento do solo favorece a manutenção dos bioporos e, conseqüentemente, a migração de partículas finas de calcário, carregando consigo elementos como Ca e Mg para camadas mais profundas de solo.

Os teores de MOS nas áreas avaliadas variaram entre 15,5 e 43,5 g kg^{-1} em todas as camadas. Os maiores teores de MOS foram observados na camada de 0-5 cm em todas as áreas, quando comparados com as demais camadas da mesma área, no entanto, na camada 0-5 cm a área V22 apresentou os menores teores quando comparada com as demais áreas (Figura 2). Esses resultados podem ser atribuídos à adição de resíduos vegetais na superfície do solo oriundos da própria cultura através da deposição de folhas senescentes, de ramos podados no inverno e da queda de frutos, além do surgimento de plantas espontâneas e do uso de plantas de cobertura, uma prática muito comum entre os viticultores para aumentar a proteção física e melhorar os atributos químicos do solo (SIX et al., 2002). Esse acúmulo de MOS na superfície tende a aumentar com o não revolvimento do solo, o que contribui com a menor taxa de mineralização da MOS, incremento nos valores de CTC e menor potencial de toxidez por alumínio. É importante destacar que a MOS é fonte de N, P e S, onde grande parte do N absorvido pelas videiras é derivado da mineralização da MOS, o que justifica a manutenção desse elemento nos ecossistema em questão (BRUNETTO et al., 2011; 2014).

Os maiores valores de saturação por bases (V%) em todas as camadas de solo foram observados nas áreas cultivadas, especialmente no V60 (Tabela 4). Isso aconteceu, especialmente, porque este vinhedo possui o maior histórico de aplicação de calcário, que é fonte de Ca e Mg (PRADO & NATALE, 2004; NATALE et al., 2007; RAIJ, 2011). Mas também, possivelmente, por causa de aplicações de resíduos orgânicos, que também possuem Ca, Mg e K na composição, resultando na saturação

da CTC por estes nutrientes devido ao aumento do pH e redução da acidez potencial (FRANCHINI et al., 2001). Por outro lado, os menores valores de V% em todas as camadas foram observados na M e V22, muito provavelmente, por causa do menor histórico de aplicações de fontes de Ca, Mg e K e dos menores valores de pH que contribuem com menor adsorção destes nutrientes.

Figura 2 - Teores de Matéria Orgânica do Solo (MOS) em camadas de solos de vinhedos e mata em Urussanga (SC).



*Significativo com valor de $p \leq 0,05$ e $> 0,01$; **Significativo com valor de $p \leq 0,01$ e $> 0,001$; ***Significativo com valor de $p \leq 0,001$. ns = não significativo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os valores de $CTC_{pH7,0}$ oscilaram entre 7,2 e 14,40 $cmolc\ dm^{-3}$, sendo o maior valor observado na camada 0-5 cm do V36 (Tabela 4). Os maiores valores de $CTC_{pH7,0}$ encontrados nas áreas cultivadas, especialmente até 20 cm, se deve ao aumento do pH e da MOS. Com o aumento do pH, ocorre desprotonação dos sítios de adsorção, com consequente liberação dos íons H^+ e aumento de cargas negativas do solo. O maior teor de MOS também contribui com o aumento de cargas negativas através da dissociação de seus grupos funcionais (STEVENSON & ARDAKANI, 1972).

Tabela 4 - Saturação por bases (V%) e Capacidade de Troca de Cátions (CTC) em solos de vinhedos e mata em Urussanga (SC).

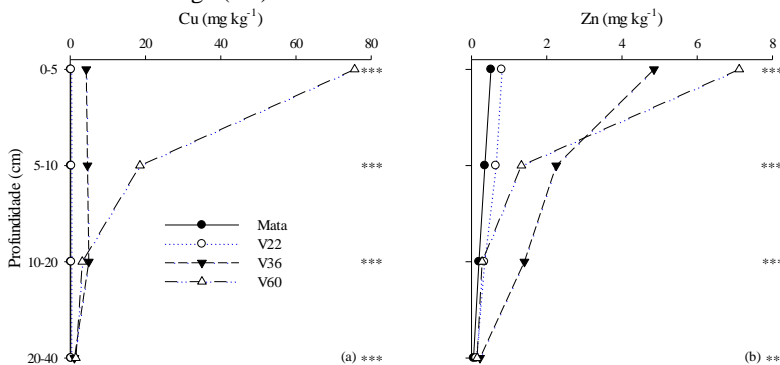
Prof., cm	Áreas				CV, %
	M	V22	V36	V60	
	V%				
0-5	40,34 aC ⁽¹⁾	53,33 aB	65,13 aA	63,06 aA	6,82
5-10	9,69 bC	20,22 bC	55,37 bB	71,13 aA	12,85
10-20	10,00 bC	9,79 bC	53,92 bB	71,14 aA	9,03
20-40	9,26 bC	7,46 bC	45,95 cB	67,10 aA	5,88
CV, %	9,06	24,94	4,46	5,24	
	CTC _{pH7,0} (cmol _c dm ⁻³)				
0-5	9,48 aB	8,84 aB	14,40 aA	9,91 aB	7,16
5-10	9,41 aB	12,99 aA	12,35 bA	10,93 aBA	7,02
10-20	7,63 bB	14,04 aA	10,83 cBA	9,94 aBA	20,63
20-40	7,52 bC	14,23 aA	8,51 dCB	10,13 aB	7,19
CV, %	5,04	19,32	4,36	4,91	

⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna ou pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Tukey 5%; M= Mata; V22= Vinhedo com 22 anos de histórico de cultivo; V36= Vinhedo com 36 anos de histórico de cultivo; V60= Vinhedo com 60 anos de histórico de cultivo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os maiores teores de Cu disponível foram observados nas camadas mais superficiais das áreas V36 e V60, enquanto no V22 e M não se verificou incremento dos teores de Cu em profundidade (Figura 3a). Os maiores teores de Cu nos vinhedos com maior tempo de cultivo pode ser atribuído ao maior histórico de aplicação de fungicidas que na sua composição possuem Cu para o controle preventivo de doenças fúngicas foliares (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2008; CASALI et al., 2008; TOSELLI et al., 2009; FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2010; NOGUEIROL et al., 2010). Parte do Cu aplicado, por causa da unidirecionalidade das aplicações, pode entrar diretamente em contato com o solo e parte depositado nas folhas e demais órgãos da parte aérea pode ser lavado com as precipitações e adicionado no solo. Além disso, o

incremento do Cu pode estar associado a deposição de resíduos orgânicos, aplicados como fonte de nutrientes, que na composição possuem o Cu. Também, o incremento de Cu na superfície acontece porque ele possui orbital “d” vazio, e configuração eletrônica [Ar]3d104s1 (CASALI et al., 2008), o que confere alta reatividade com os grupos funcionais da MOS, diminuindo a sua mobilidade no perfil (CROUÉ et al., 2003).

Figura 3 - Teores de Cu (a) e Zn (b) extraídos por Mehlich 1 em solos de vinhedos e mata em Urussanga (SC).



*Significativo com valor de $p \leq 0,05$ e $> 0,01$; **Significativo com valor de $p \leq 0,01$ e $> 0,001$; ***Significativo com valor de $p \leq 0,001$; ns = não significativo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

É possível observar que houve migração de Cu no perfil do solo em V60 (Figura 3a), o que pode ter ocorrido pela saturação dos sítios de adsorção das partículas reativas na camada superficial (CROUÉ et al., 2003; COUTO et al., 2015), assim como pela diminuição do pH do solo ao longo do perfil, o que dificulta a formação de complexos estáveis do metal com os grupos funcionais da MOS e dos argilominerais (GIROTTO, 2010). Outro processo que estimula a migração do Cu é quando este se liga à ácidos orgânicos dissolvidos na solução, derivados da mineralização da MOS e outros resíduos em decomposição depositados sobre o solo. A alta concentração de ligantes como os ácidos orgânicos em relação a concentração de metais pesados, tende a diminuir a adsorção destes devido à competição entre a complexação e a superfície do mineral (MATTIAZZO et al., 2001; SHAN et al., 2003).

Os maiores teores de Zn foram observados na camada de 0-5 cm no V60 (Figura 3b). Nas camadas de 5-10 e 10-20 cm os maiores teores de Zn foram verificados no V36 (Figura 3b). Os teores de Zn na camada

de 20-40 cm não diferiram estatisticamente entre as áreas. Os maiores teores de Zn no V60 provavelmente se deve ao maior histórico de aplicações de fungicidas que possuem o elemento na composição, como o Mancozeb e também na calda bordalesa. Mas também, resíduos orgânicos depositados sobre o solo ou mesmo fertilizantes minerais possuem Zn na composição e podem ter contribuído para o seu aumento em superfície. Por outro lado, os maiores teores de Zn no solo do V36 se deve provavelmente ao maior teor de argila (Tabela 2). Isso acontece porque o Zn possui maior afinidade pela ligação com grupos funcionais de argilominerais (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2012), o que é comprovado em fracionamento químico do elemento, como o apresentado por Brunetto et al. (2014). É importante destacar que a migração de Zn em profundidade pode ter acontecido pelo incremento de Cu em superfície, pois a afinidade de adsorção de Cu com grupos funcionais de partículas orgânicas e inorgânicas é maior comparativamente ao Zn (BRUNETTO et al., 2014). Com isso, acontece uma competição do Cu com o Zn, estimulando uma dessorção, seguida de migração no perfil do solo, através fluxo descendente da solução (TIECHER et al., 2016a).

O incremento de Cu e Zn na superfície do solo, especialmente em solos arenosos que possuem baixa capacidade de adsorção dos dois metais, pode estimular a toxidez em plantas, sejam videira ou plantas de cobertura do solo (NAGAJYOTI et al., 2014; TIECHER et al., 2016a). Mas também, a presença em camadas superficiais do solo, pode estimular a transferência pela solução escoada, potencializando a contaminação de águas superficiais adjacentes a vinhedos (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2008; 2012)

4.4 Conclusões

As áreas com maiores históricos de cultivos de videiras apresentaram as maiores alterações nos atributos químicos do solo, com maiores valores de pH, maiores teores de P, K, Ca, Mg e MOS.

Os elevados teores de P encontrados nas áreas de vinhedos se caracterizam como potencial poluente, com alto risco de contaminação ambiental quando interpretados conforme critérios estabelecidos pelo LCA-P.

Os maiores teores de Cu e Zn foram observados nas áreas com maior histórico de cultivo, podendo serem considerados impedimentos ao desenvolvimento de novas culturas a serem implantadas nessas áreas, especialmente em relação ao Cu.

5 ESTUDO 2 – CARBONO, COBRE E ZINCO NAS FRAÇÕES HÚMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO EM VINHEDOS NA REGIÃO SUL DE SANTA CATARINA

Resumo: As regiões produtoras de videiras no estado de Santa Catarina apresentam um longo histórico de aplicações de fungicidas à base de Cu e Zn para o controle de doenças fúngicas foliares. O uso continuado dessas caldas pode adicionar ao sistema de produção altas quantidades desses elementos, principalmente nas camadas superficiais do solo, devido a maior afinidade com a matéria orgânica (MO). O objetivo deste estudo foi avaliar a distribuição e a interação do Cu e Zn com as frações húmicas da MO do solo em áreas de vinhedos no sul de SC. O estudo foi realizado com amostras de solo coletadas em três vinhedos na região vitivinícola de Urussanga/SC. Os vinhedos foram selecionados de acordo com seu tempo de cultivo, sendo: vinhedo 1 (V22), com 22 anos; vinhedo 2 (V36), com 36 anos; e vinhedo 3 (V60) com 60 anos. Também foi selecionada uma área de mata (M), adjacente aos vinhedos, para ser utilizada como referência às condições naturais do solo da região. O solo das áreas de estudo foi classificado como Cambissolo Húmico. As amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm. O solo foi congelado, e, posteriormente, foi submetido ao fracionamento químico da matéria orgânica, obtendo-se as seguintes frações: matéria orgânica particulada (MOP), substâncias não húmicas extraíveis em HCl (HCl), ácido fúlvico (AF), ácido húmico (AH) e humina (HU). Nas frações HCl, AF, AH e HU foram determinados os teores de carbono (C), Cu e Zn. Foi realizada a análise de espectroscopia de emissão de fluorescência na fração AH. As áreas manejadas sem o revolvimento do solo, favoreceram incrementos de C nas camadas superficiais, assim como de Cu e Zn provenientes das aplicações de fungicidas. O Cu apresentou maior afinidade pelas frações HU e AF da MO nas áreas M e V22, enquanto que nas áreas V36 e V60 a fração HCl apresentou maior proporção desse elemento, o que evidencia maior biodisponibilidade e, conseqüentemente, maior probabilidade de tornar-se potencialmente tóxico às plantas. Já o Zn apresentou maior proporção associado a fração HU, indicando baixa biodisponibilidade. Os espectros de fluorescência de todas as áreas apresentaram maior intensidade nas camadas mais profundas, com exceção da V22 que não apresentou diferença entre as camadas avaliadas. Isso demonstra a interação de Cu e Zn com os compostos orgânicos do solo, evidenciando que a manutenção de MO é uma importante prática para reduzir problemas com fitotoxicidez de Cu e Zn em áreas que recebem aplicações sucessivas desses elementos.

Palavras-chave: complexação de metais, interação organometálica, espectrometria de fluorescência.

STUDY 2 - CARBON, COPPER AND ZINC IN HUMAN FRACTIONS OF ORGANIC SOIL MATTERS IN VINEYARDS IN THE SOUTH REGION OF SANTA CATARINA

Abstract: The grape producing regions in the state of Santa Catarina have a long history of Cu and Zn fungicide applications for the control of foliar fungal diseases. The continuous use of these silts can add to the production system high amounts of these elements, mainly in the superficial layers of the soil, due to the greater affinity with organic matter (OM). The objective of this study was to evaluate the distribution and interaction of Cu and Zn with the humic fractions of soil MO in vineyard areas in southern SC. The study was carried out with soil samples collected in three vineyards in the wine region of Urussanga/SC. The vineyards were selected according to their cultivation time, being: vineyard 1 (V22), with 22 years; vineyard 2 (V36), with 36 years; and vineyard 3 (V60) with more than 60 years. An area of forest (M), adjacent to the vineyards, was also selected to be used as a reference to the natural soil conditions of the region. The soil of the study areas was classified as Humic Cambisol. Soil samples were collected in the 0-5, 5-10, 10-20 and 20-40 cm layers. The soil was frozen and then subjected to chemical fractionation of the organic matter, obtaining the following fractions: particulate organic matter (POM), extractable non-humic substances in HCl (HCl), fulvic acid (FA), humic acid (HA) and humin (HU). In the fractions HCl, FA, HA and HU the carbon (C), Cu and Zn contents were determined. The analysis of fluorescence emission spectroscopy in the HA fraction was performed. The areas managed without soil rotation favored C increases in the superficial layers, as well as Cu and Zn from the fungicide applications. Cu showed higher affinity for the F and HU fractions of MO in areas M and V22, whereas in areas V36 and V60 the HCl fraction presented a higher proportion of this element, which shows greater bioavailability and, consequently, a greater probability of becoming potentially toxic to plants. Zn presented higher proportion associated with HU fraction, indicating low bioavailability. Fluorescence spectra of all areas showed higher intensity in the deeper layers, with the exception of V22, which showed no difference between the evaluated layers. This demonstrates the interaction of Cu and Zn with the organic compounds of the soil, evidencing that the maintenance of MO is an

important practice to reduce problems with phytotoxicity of Cu and Zn in areas that receive successive applications of these elements.

Keywords: metal complexation, organometallic interaction, fluorescence spectrometry.

5.1 Introdução

A região Sul do Brasil é a principal responsável pelo cultivo de videiras (*Vitis* sp) e o estado de SC apresenta grande destaque nessa produção. As regiões produtoras do estado apresentam um longo histórico de aplicações de fungicidas à base de Cu e Zn para o controle de doenças fúngicas foliares nas videiras (FREIRE et al, 1992). O uso continuado dessas caldas pode adicionar ao sistema de produção altas quantidades de Cu e Zn, principalmente nas camadas superficiais, devido à grande afinidade desses elementos com a MOS (BRUNETTO et al., 2014; COUTO et al., 2015).

A MOS compreende os compostos orgânicos presentes em componentes vivos e não-vivos no solo, depositado na forma de resíduos vegetais, fração leve, biomassa microbiana, micro e meso fauna, substâncias orgânicas solúveis e matéria orgânica estabilizada (PRIMO et al., 2011). Cada compartimento apresenta uma suscetibilidade diferenciada ao ataque de microrganismos e são utilizadas para a compreensão da dinâmica do C no solo (BALDOCK & NELSON, 2000). A porção estabilizada é representada por compostos húmicos amorfos de elevado peso molecular e alta estabilidade (ZECH et al., 1997), sendo classificada de acordo com a sua solubilidade em ácido fúlvico (solúvel em meio básico e ácido), ácido húmico (solúvel apenas em meio básico) e humina (insolúvel) (STEVENSON, 1994).

A MOS exerce efeito nas propriedades químicas do solo, servindo de fonte de nutrientes para as plantas e para a biomassa microbiana, e contribuindo com a menor biodisponibilidade de íons tóxicos. Participa ativamente na imobilização de elementos potencialmente tóxicos pela presença dos grupamentos fenólicos e carboxílicos, os quais se distribuem nas frações humificadas do solo (STEVENSON, 1994). As alterações no uso do solo alteram a quantidade e as frações da MOS no solo, alterando as proporções da MOS lábil em relação a não lábil (CANELLAS et al., 2003). De acordo com Buurman (1985), a complexação de metais é um processo de interação importante para a dinâmica desses elementos, pois os metais podem ficar em solução ou precipitarem, se tornando mais ou menos disponíveis para as plantas.

Estudos individuais são necessários para a elucidação das reações de complexação que ocorrem em um determinado ambiente. Dentre estes estudos, destaca-se o da interação da MOS, especialmente as substâncias húmicas, com os íons metálicos presentes no meio, a qual tem um efeito marcante sobre a especiação e toxicidade dos metais para a biota (SÁNCHEZ-MARÍN, 2007; VOELKER, 2001; STUMM, 1992; STUMM & MORGAN, 1996).

O acúmulo excessivo de Cu e Zn no solo, causado pelo uso repetitivo de fungicidas à longo prazo, pode trazer prejuízos ao desenvolvimento das videiras como perda de produtividade e de qualidade dos frutos (JERMINI et al., 2010), especialmente se esses metais se encontrarem em frações mais lábeis no solo (BRUNETTO et al., 2014). Dessa forma, é interessante se estudar o comportamento desses elementos no solo e nas frações da MOS, afim de avaliar a qualidade da MOS dos solos de vinhedos quanto a sua funcionalidade e capacidade de reter metais, como o Cu e Zn. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi avaliar quantitativamente e qualitativamente a distribuição e a interação do cobre e zinco com as frações húmicas da matéria orgânica do solo em áreas de vinhedos no sul de Santa Catarina.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Área de estudo

Os vinhedos utilizados no estudo estão localizados no município de Urussanga (28°31'04" S e 49°19'15" W), região Sul do Estado de Santa Catarina (SC). O solo foi classificado como Cambissolo Húmico (SANTOS et al., 2013) e o clima da região é do tipo Cfa, mesotérmico úmido, sem estação seca definida e com verões quentes, conforme classificação de Köppen. Apresenta temperatura média anual de 19,2°C e precipitação pluviométrica de 1.540 mm ano⁻¹.

Para a realização do estudo foram selecionadas as seguintes áreas: V22 – vinhedo que possuía 22 anos de histórico de cultivo com videiras no momento da coleta, sendo que o primeiro vinhedo foi plantado em 1995 e erradicado em 2010 e o segundo vinhedo nesta mesma área foi plantado em 2012; V36 – vinhedo que possuía 36 anos de histórico de cultivo de videiras, sendo que o primeiro vinhedo foi plantado em 1981 e erradicado em 2004 e o segundo vinhedo nesta mesma área foi plantado em 2006; V60 – vinhedo que possuía um histórico de cultivo de 60 anos com um único plantio; e área de mata nativa (M), que foi selecionada adjacente aos vinhedos para ser usada como referência. A cultivar de

videira nos V22 e V36 foi a *Niágara Rosa* e no V60 a cultivar foi a *Goethe*, ambas enxertadas sobre o porta-enxerto *Paulsen* e conduzidas no sistema latada. O espaçamento entre plantas nos três vinhedos foi de 1,5 x 3,0 m, totalizando 2400 plantas por ha⁻¹. Os vinhedos V22 e V36 possuíam nos meses de inverno predomínio de azevém (*Lolium multiflorum*) e nabo (*Brassica rapa* L.), cultivadas como plantas de cobertura, enquanto que nos meses do verão não era efetuado cultivo de plantas, permanecendo as plantas espontâneas, com predomínio de milhã (*Digitaria ciliaris*), picão branco (*Galinsoga* spp) e língua de vaca (*Rumex obtusifolius*). Já o vinhedo V60 possuía raras plantas espontâneas em todo o período do ano. A vegetação das entrelinhas normalmente era roçada no mês de setembro, sendo os resíduos depositados sobre o solo. A vegetação da linha era dessecada com herbicida não residual, também no mês de setembro de cada ano. Ramos podados na poda de inverno eram depositados sobre o solo ao longo dos anos nos três vinhedos.

As áreas de vinhedos receberam aplicações de calcário (PRNT = 85%) para elevar o pH a 6,0, sendo que no V22 foi realizada aplicação de calcário no ano de 2010, após a erradicação do primeiro plantio e anterior ao segundo plantio. Já no V36 foram realizadas duas aplicações de calcário, a primeira em 1985 e a segunda em 2005, após a erradicação do primeiro vinhedo plantado e anterior ao segundo plantio das videiras. O calcário foi aplicado na superfície do solo e incorporado até 20 cm do solo. No V60 foram realizadas, aproximadamente, 5 aplicações superficiais de calcário ao longo do cultivo. Além disso, são realizadas para todas as áreas de vinhedos aplicações periódicas de fertilizantes, sendo utilizado um manejo convencional seguindo os tratos culturais previstos para a cultura.

Aplicações de fungicidas e caldas foliares foram realizadas ao longo dos anos para o controle de doenças fúngicas foliares. Na Tabela 1 são apresentados os produtos, doses e número de aplicações realizadas em cada vinhedo.

Tabela 5 - Produtos químicos utilizados para o controle de doenças fúngicas e plantas espontâneas em vinhedos no município de Urussanga (SC).

Área	Produto	Composição	Dose ha ⁻¹	Aplicações ano ⁻¹
V22/V36/V60	Roundup	C ₃ H ₈ NO ₅ P	2,0 L	1
V22/V36	Tiofanatometílico	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₄ S ₂	0,4 kg	4
V22/V36	Clorotalonil	C ₈ Cl ₄ N ₂	1,0 kg	4
V22/V36	Aliette	C ₆ H ₁₈ AlO ₉ P ₃	2,5 L	3
V22/V36	Mancozeb	(C ₄ H ₆ N ₂ S ₄ Mn) _x Zn	2,4 kg	3
V22/V36	Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	0,25 L	3
V60	Calda bordalesa	CuSO ₄ + CaO	750,0 L	Indeterminado

*Este histórico foi construído a partir das informações fornecidas pelo Sr. Emilio Dela Bruna, extensionista rural da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI) do município de Urussanga- SC. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

5.2.2 Coleta de solo e análises químicas

A coleta de solo foi realizada em agosto de 2017, sendo que em cada uma das áreas foram abertas três trincheiras e coletadas amostras de solo deformadas nas camadas de 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm de profundidade, com auxílio de uma pá de corte, um trado holandês e uma faca. Após a coleta, as amostras foram ensacadas, etiquetadas e transportadas para o Laboratório de Solo, Água e Tecidos Vegetais do Núcleo de Ensino, Pesquisa e Extensão em Agroecologia (NEPEA) do Departamento de Engenharia Rural da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Aproximadamente metade do volume de cada amostra coletada foi seco em estufa de ar forçado a 60°C, destorroado e passado em peneira de malha 2 mm para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA) e o restante das amostras foram congeladas para impedir a ação microbiana e manter o teor de carbono.

Para o fracionamento químico da MOS foram pesadas 10 gramas do solo congelado, conforme método descrito por Almeida (2011), e adicionados em tubos tipo falcon de 50 mL. Para a remoção da matéria orgânica particulada (MOP), com densidade < 1,0 g cm⁻³, e para a extração simultânea das substâncias não-húmicas, foram adicionados 30

mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, a suspensão agitada por 2 h e centrifugada por 10 min a 3.500 rpm. O sobrenadante foi filtrado através de uma membrana de papel (0,45 µm), sendo o procedimento repetido por três vezes. A MOP retida no filtro foi quantificada e descartada e o extrato contendo as substâncias não-húmicas extraíveis em HCl foi mensurado e armazenado a 4 °C.

Para a obtenção das frações húmicas da MOS foram adicionados 30 mL de solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ à mesma amostra de solo, a suspensão agitada por 3h e, posteriormente, centrifugada por 10 min á 3500 rpm. Esse procedimento foi repetido até o sobrenadante ficar límpido (entre 10 e 14 extrações), sendo o volume total do extrato alcalino (EA) mensurado e uma alíquota (50 mL) armazenada a 4 °C. O restante da solução foi acidificada até pH 2,0 com solução de HCl 4,0 mol L⁻¹ e a suspensão deixada em repouso por 24 h para precipitação do ácido húmico (AH). O AH precipitado foi separado do ácido fúlvico (AF) por centrifugação durante 10 min á 3500 rpm, submetido a lavagem com 30 mL de água destilada em triplicata e seco em estufa de circulação de ar forçado a 60 °C até peso constante, obtendo-se a fração sólida do AH. A solução contendo o AF foi armazenada à 4 °C.

Após as extrações das substâncias húmicas, o solo restante que contém a fração humina (HU) foi submetido a lavagem com 30 mL de água destilada em triplicata e seco em estufa de circulação de ar forçado a 60 °C até peso constante. Após seco, foi moído com auxílio do almofariz e armazenado.

O teor de C na MOP (C-MOP) foi obtido pela divisão do teor da MOP por 1,724 (fator de Van Bemmelen). Já os teores de C nos extratos líquidos armazenados das soluções EA (C-EA), AF (C-AF) e das substâncias não húmicas da MOS (C-HCl) foram determinados conforme descrito por Dick et al. (1998), adicionando 2 mL de dicromato de potássio em tubos de ensaio contendo 2 mL de amostra (EA, AF ou HCl). Após 4 h em estufa à 60 °C, a absorbância foi determinada em espectrofotômetro UV visível configurado com comprimento de onda de 580 nm. O teor de C no AH (C-AH) foi obtido pela diferença entre C-EA e C-AF (C-AH= C-EA – C-AF). Os teores de C na HU (C-HU) bem como os teores de C orgânico total (COT) na TFSA foram determinados utilizando metodologia descrita por Embrapa (2017).

Nas frações da MOS obtidas também foram determinados os teores de Cu e Zn. Para isso, as soluções de HCl (Cu-HCl e Zn-HCl), EA e AF (Cu-AF e Zn-AF) foram submetidas a leituras de Cu e Zn utilizando o espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) (Analyst 200, PERKINELMER). A obtenção dos teores de Cu e Zn no AH (C-AH e Zn-

AH) foi através da diferença entre os teores obtidos no EA daqueles obtidos no AF ($AH = EA - AF$). Para a obtenção dos teores de Cu e Zn na fração HU (Cu-HU e Zn-HU) e os teores totais na TFSA, as amostras foram submetidas à uma digestão ácida conforme método 3050B da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998) e, posteriormente, os teores de Cu e Zn nos extratos obtidos foram determinados em EAA.

Nas amostras de AH foi realizada a análises de espectroscopia de emissão de fluorescência, sendo preparadas soluções com concentrações de 20 mg L^{-1} de AH. Para isso, foram adicionados 50 mL de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em 1 g de AH moído, dissolvido com auxílio de ultrassom, e o pH ajustado para 8,0. Os espectros de fluorescência tridimensional foram adquiridos no modo de emissão em um Espectrofluorímetro (Modelo FP-8600, Fabricante: Jasco) utilizando a seguinte configuração: slit de 5 nm para excitação, 10 nm para emissão, velocidade de leitura de 20 nm s^{-1} , comprimento de onda de emissão de 300-600 nm, e comprimento de onda de excitação de 200-450 nm. Os gráficos foram elaborados utilizando o software Origin®.

5.2.3 *Análise estatística*

Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância e, quando observadas diferenças significativas, entre a mesma profundidade nas diferentes áreas e nas diferentes profundidades na mesma área, foram submetidos ao teste de média Tukey (0,05), utilizando o programa estatístico Sisvar (FERREIRA, 2003).

5.3 **Resultados e discussão**

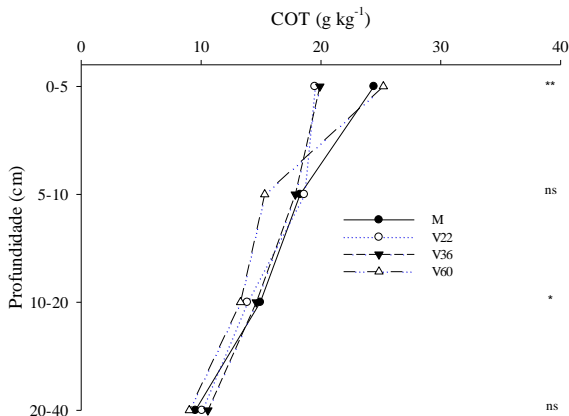
5.3.1 *COT no solo*

Os maiores teores de COT foram observados na camada superficial (0-5 cm) em todas as áreas avaliadas (Figura 4). Ocorreu diminuição em profundidade da camada de 0-5 para 5-10 cm de 4,6%, 10,3% e 39,3% em V22, V36 e V60, respectivamente. Na comparação entre as áreas avaliadas, o V22 apresentou menores teores de COT na camada de 0-5 cm e o V60 apresentou menores teores na camada de 10-20 cm, já nas demais camadas não ocorreram diferenças significativas. Em geral, os teores de COT nas áreas cultivadas foram semelhantes aos teores de COT na área de referência, demonstrando que ocorreu manutenção de COT nos

vinhedos e baixa degradação da MOS através das práticas de manejo utilizadas.

Em áreas manejadas sem o revolvimento do solo, como é o caso de cultivos sob sistema de plantio direto e também pomares de frutíferas, onde o revolvimento do solo pode provocar danos ao sistema radicular das plantas, os teores de COT tendem a ser maiores nas camadas superficiais, decrescendo com o aumento da profundidade, como observado em trabalhos desenvolvidos por Loss et al. (2015) e Lourenzi et al. (2016). Em vinhedos não são utilizadas práticas convencionais ao longo do cultivo, como o revolvimento do solo, o que ajuda na manutenção dos teores de COT dentro do sistema, especialmente nas camadas superficiais do solo. Estudando o efeito do preparo de solo nos estoques de carbono do solo sob rotação de culturas de longo prazo na região do cerrado brasileiro, Jantalia et al. (2007) verificaram que todos os tipos de preparo do solo tiveram efeito negativo nos estoques de carbono do solo até 30 cm de profundidade em relação à área de cerrado nativo, utilizada como referência.

Figura 4 - Teores de carbono orgânico total (COT) em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).



*Significativo com valor de $p \leq 0,01$ e $> 0,001$; **Significativo com valor de $p \leq 0,001$. ns = não significativo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Em trabalho realizado no município de Guariba (SP), comparando o COT entre áreas de mata nativa, áreas de reflorestamento e áreas cultivadas por cana-de-açúcar, Freitas et al. (2018) verificaram a perda de carbono no solo em 22,9% e 33,6% na área reflorestada e no cultivo de

cana, respectivamente, demonstrando que a intervenção humana através de práticas agropecuárias reduz os teores de C no solo a patamares inferiores ao encontrado em condições de mata nativa.

Dortzbach et al. (2017), com o intuito de verificar as mudanças no estoque de C e no índice de manejo de C em áreas de vinhedos implantados nas regiões de altitudes de SC, observaram que as áreas de vinhedos apresentaram menores valores de COT do que a área de floresta, indicando que o manejo adotado contribuiu com a redução dessas frações, pois ocorreu baixo aporte ou redução no armazenamento de C nas áreas cultivadas com videiras. Entretanto, nesse estudo, a área M apresentou valores próximos aos vinhedos, devido a introdução de plantas espontâneas e de cobertura na superfície do solo de V22 e V36, respectivamente, aumentando o aporte de resíduos e demonstrando a importância do uso de práticas conservacionistas para a melhoria da qualidade do solo.

5.3.2 *Carbono nas frações químicas da MOS*

Em relação às frações químicas da MOS, os teores de C-MOP variaram de 0,41 a 2,35 g kg⁻¹, sendo maior na camada superficial nas áreas M, V22 e V36 (Tabela 6). A área M apresentou teores de C-MOP iguais ou maiores que as áreas de vinhedos em todas as camadas avaliadas, exceto na camada 5-10 cm, indicando que a presença constante de vegetação influencia diretamente nesse atributo. Considerando somente as áreas de vinhedos (V22, V36 e V60), os maiores teores de C-MOP foram observados nas camadas 0-5 e 5-10 cm das áreas V22 e V36, sendo que em ambas as áreas são mantidas plantas de cobertura do solo, o que reforça a importância da presença de plantas de cobertura para elevação/manutenção dos teores de C-MOP no solo.

Em trabalho avaliando as frações granulométricas da MOS em áreas submetidas a manejo orgânico sob diferentes sistemas de uso do solo, Loss et al. (2009) obtiveram como resultado maiores teores de C-MOP nas áreas manejadas sob Sistema de Plantio Direto (SPD) e com rotação de culturas como berinjela e milho no verão e feijão no inverno. A partir dos resultados obtidos, os autores verificaram que este parâmetro se mostrou eficiente para evidenciar diferenças entre as áreas analisadas, principalmente na profundidade de 0-5 cm. Nicoloso (2005) também constatou que a fração C-MOP foi a mais eficaz para avaliar modificações nos teores de COT decorrentes de manejo, em especial nos primeiros 5 cm de solo, por ser mais sensível quando comparado ao COT e dependente da adição de resíduos.

Para a fração HCl não houve diferença nos teores de C-HCl entre camadas e nem entre tratamentos, apenas na camada de 5-10 cm nas áreas V22 e V60 onde os teores foram menores quando comparados com as áreas M e V36 (Tabela 6). Os teores de C-HCl variaram entre 0,97 a 2,40 g kg⁻¹ e diminuíram em profundidade da camada 0-5 para 10-20 cm em 14, 33 e 25% em M, V22 e V36, respectivamente, e aumentou em 34% em V60 (Tabela 2). Esta fração está relacionada à atividade microbiana, já que o C extraído com HCl 0,1 mol L⁻¹ está relacionado aos compostos orgânicos oriundos da decomposição da MOS, o qual serve de fonte de energia para os microrganismos (POTES et al., 2010). Dessa forma, o comportamento observado evidenciou uma semelhante atividade microbiana entre as áreas, pois as mesmas compartilham o mesmo tipo de solo e as mesmas condições climáticas.

Os maiores teores de C-AF foram observados nas camadas superficiais das áreas avaliadas, sendo que na camada 0-5 cm a área V36 apresentou os maiores teores, não diferindo de M e V60, enquanto que os menores teores foram observados em V22 (Tabela 6). Entretanto, quando considerada a camada 20-40 cm, a área V22 apresenta os maiores teores de C-AF quando comparada com as demais áreas. Da camada 0-5 para 10-20 cm, a área M e V22 não apresentaram decréscimo nos teores de C-AF, enquanto que as áreas V36 e V60 apresentaram redução de 55 e 59%, respectivamente (Tabela 6). Para o C-AH, os maiores teores foram observados na camada 0-5 cm na maioria das áreas, sendo a área V22 a exceção, e decresceram com o aumento da profundidade em 97, 85 e 85%, respectivamente em M, V36 e V60 da camada 0-5 para a 10-20 cm (Tabela 6). Comparando as áreas avaliadas, a V60 apresentou maiores teores de C-AH na camada 0-5 cm e as áreas M e V22 apresentaram maiores teores na camada 5-10 cm, que são as camadas de solo mais afetadas pelo manejo do solo, especialmente quando não há revolvimento. O uso de práticas mais conservacionistas, que auxiliam na manutenção da MOS, contribuiu com os maiores teores de compostos humificados nas camadas superficiais nas áreas mais antigas.

Os teores de C-HU, semelhante as demais frações húmicas, apresentou maiores teores nas camadas superficiais (Tabela 6). Entretanto, as diferenças entre as áreas avaliadas foram observadas apenas até 10 cm de profundidade, onde a área V36 apresentou maiores teores na camada 0-5 cm e a área V22 na camada 5-10 cm. O aumento de C-HU nas camadas mais superficiais pode estar relacionado ao manejo da adubação, que é realizada superficialmente e sem incorporação ao solo.

Tabela 6 - Carbono nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).

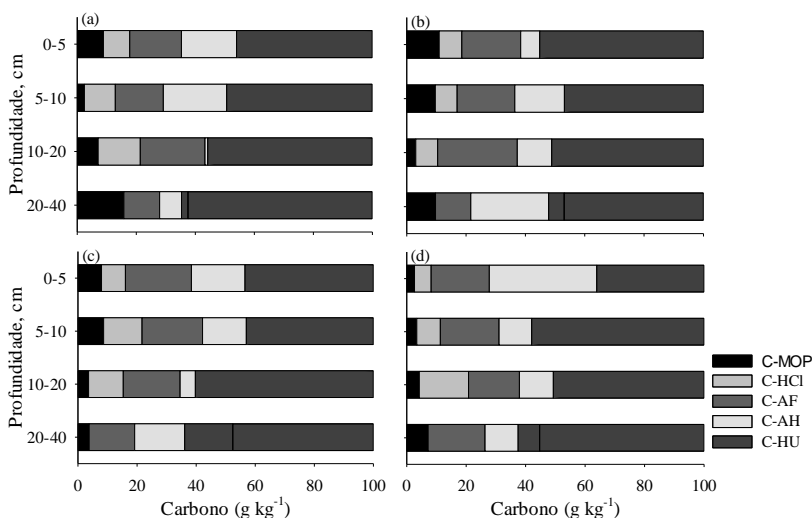
Prof. (cm)	M	V22	V36	V60	CV (%)
C-MOP (g kg ⁻¹)					
0-5	2,33 aA ⁽¹⁾	2,16 aA	1,89 aAB	0,63 aB	32,20
5-10	0,48 bC	2,35 aA	1,59 abB	0,41 aC	22,29
10-20	0,99 bA	0,43 cB	0,43 bB	0,49 aAB	35,89
20-40	1,71 aA	1,20 bAB	0,44 bC	0,66 aBC	24,94
CV (%)	15,28	25,14	21,23	33,63	-
C-HCl (g kg ⁻¹)					
0-5	2,40 aA	1,51 aA	1,88 abA	1,36 aA	35,83
5-10	2,09 aAB	1,79 aB	2,40 aA	0,97 aC	6,94
10-20	2,06 aA	1,01 bA	1,40 bA	1,83 aA	26,64
20-40	1,31 aA	1,47 abA	1,65 abA	1,76 aA	31,66
CV (%)	35,59	13,15	16,59	31,20	-
C-AF (g kg ⁻¹)					
0-5	4,60 aAB	3,91 aB	5,11 aA	4,70 aAB	9,66
5-10	3,29 aAB	4,74 aA	3,77 bAB	2,42 bB	20,73
10-20	3,13 aA	3,77 aA	2,30 cA	1,92 bcA	27,93
20-40	0,81 bC	3,24 aA	1,81 cB	1,02 cC	15,67
CV (%)	24,15	19,05	12,90	16,49	-
C-AH (g kg ⁻¹)					
0-5	4,92 aB	1,26 bC	4,20 aB	8,68 aA	17,64
5-10	4,28 aA	4,06 aA	2,74 bB	1,35 bC	12,50
10-20	0,13 bA	1,65 bA	0,62 cA	1,29 bA	92,40
20-40	0,24 bB	0,65 bB	1,69 bcA	0,65 bB	21,58
CV (%)	15,28	25,14	21,23	33,63	-
C-HU (g kg ⁻¹)					
0-5	12,15 aA	10,83 aAB	10,07 aAB	8,67 aB	10,45
5-10	9,89 bAB	11,48 aA	7,92 abB	7,14 abB	12,85
10-20	7,79 cA	7,03 bAB	7,21 abAB	5,68 bB	10,15
20-40	6,79 cA	5,78 bA	5,31 bA	5,02 bA	18,64
CV (%)	6,84	11,83	16,64	15,83	-

⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna ou pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Tukey 5%; M= Mata; V22= Vinhedo com 22 anos de histórico de cultivo; V36= Vinhedo com 36 anos de histórico de cultivo; V60= Vinhedo com 60 anos de histórico de cultivo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A Figura 5 apresenta a distribuição percentual do C nas frações húmicas da MOS, onde é possível observar que a fração HU apresentou maior proporção de C, em relação as demais frações, em todas as áreas e camadas avaliadas. Considerando a camada 0-5 cm, as áreas M, V22, V36 e V60 apresentam, respectivamente, 46, 55, 43 e 36% de C-HU, 18, 20, 22, 20% de C-AF e 19, 6, 18 e 36% de C-AH. No geral, a HU detém maior concentração deste elemento, sendo 50,5% a média entre todas as camadas e áreas avaliadas, seguido do AF e do AH, com média 18,9% e 12,7%, respectivamente.

A HU apresenta-se como a fração das substâncias húmicas mais estável no solo, podendo permanecer por muitos anos. Em um estudo comparando uma área de plantio de soja/braquiária com uma de soja/sorgo, verificou-se o predomínio da fração HU (ROSSI et al., 2011), assim como em outros trabalhos realizados em solos tropicais (CONTEH & BLAIR, 1998; ASSIS et al. 2006). Os elevados valores desta fração podem estar relacionados ao tamanho das moléculas e ao maior grau de estabilidade da HU, quando comparada ao AH e ao AF, além de altamente desenvolvidas e resistentes à ação microbiana (STEVENSON, 1994; SPARKS, 2001).

Figura 5 - Distribuição percentual de carbono orgânico total (COT) nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC). (a) Mata; (b) Vinhedo 1; (c) Vinhedo 2; (d) Vinhedo 3. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

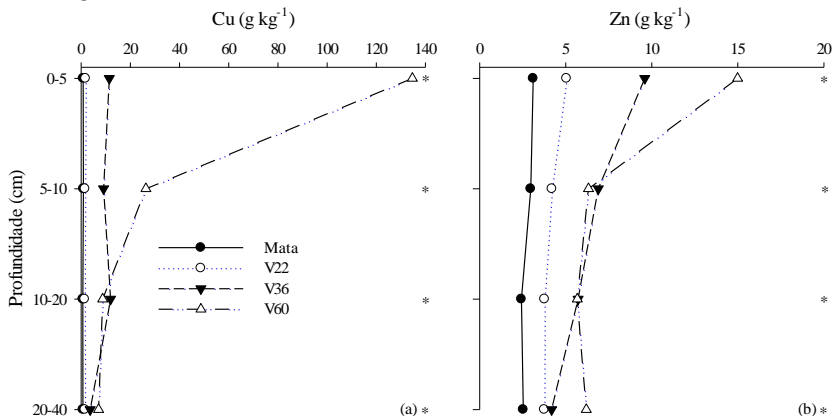


As frações húmicas são responsáveis por cerca de 82,08% da MOS das áreas avaliadas neste estudo (Figura 5), sendo a camada 0-5 responsável por 82, 81, 84 e 92% nas áreas M, V22, V36 e V60, respectivamente; na camada 5-10, responsável por 87, 83, 78 e 89%; na camada 10-20, responsável por 79, 90, 85 e 79%; e na camada 20-40, responsável por 72, 78, 81 e 74%. Por serem os componentes mais estáveis, representam parte significativa da MOS e do C (MILORI et al., 2002).

5.3.3 Cu e Zn total no solo

Os teores de Cu e Zn total nas áreas avaliadas variaram de 0,63 a 134,68 mg L⁻¹ e 2,43 a 14,99 mg L⁻¹, respectivamente (Figura 6). O V60 apresentou maiores teores de Cu e Zn em todas as camadas avaliadas, demonstrando que ocorreu acúmulo destes ao longo do tempo nos vinhedos, a partir de sucessivas aplicações de fungicidas à base desses metais. O acúmulo de Cu foi bem maior que o de Zn nesta área, sendo 900, 430, 150 e 120 % superior nas camadas 0-5, 5-10, 10-20 e 20-40 cm, respectivamente, o que se deve ao fato de que apenas V60 recebeu aplicações de calda bordalesa ao longo dos anos de cultivo.

Figura 6 - Cobre (a) e zinco (b) total em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).



*Significativo com valor de $p \leq 0,001$. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Os vinhedos V22 e V36 recebem aplicações de outros produtos químicos não cúpricos, conforme apresentado na tabela 5, porém, na

composição da calda bordalesa também são encontrados outros metais pesados, como o Zn, contribuindo para o aumento do teor desse elemento no solo (MIRLEAN et al., 2007). Como não há revolvimento do solo e assim que estes metais atingem à superfície do solo, eles são adsorvidos pelos sítios de maior afinidade nos colóides do solo, concentrando-se nas camadas superficiais e ficando poucos disponíveis. Após sucessivas aplicações de fontes de Cu e Zn, os sítios de adsorção dos colóides diminuem a capacidade de formar complexos com esses elementos, podendo ocorrer saturação dos mesmos e redução na capacidade de adsorção destes metais, por isso, eles ficam em solução do solo, tornando-se mais disponíveis e migrando para camadas mais profundas (TIECHER et al., 2013; HUANG, et al., 2014; COUTO et al., 2015). A redução do pH em profundidade, que por sua vez diminui a CTC do solo e a capacidade de adsorção de metais, também contribui para uma maior migração ao longo do perfil (HOUBEN et al., 2013; HUANG, et al., 2014).

5.3.4 *Cu e Zn nas frações químicas da MOS*

Em relação à concentração de Cu nas frações químicas da MOS, o Cu-HCl apresentou maiores teores na área V60 em todas as camadas avaliadas, exceto na camada 10-20 cm onde o maior valor foi obtido em V36 (Tabela 7). Considerando a camada 0-5 cm, os teores de Cu-HCl na área V60 foram 417, 203 e 17 vezes superiores aos teores observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente. Na média de todas as camadas avaliadas, os teores de Cu-HCl foram 159, 85 e 5 vezes superiores aos teores observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente.

Os maiores teores de Cu-AF foram observados nas áreas V36 e V60, sendo que apenas houve diferença entre essas duas áreas na camada 0-5 cm, com maiores valores no V60 (Tabela 7). Em relação as profundidades, as áreas M e V60 apresentaram maiores teores na camada 0-5 cm, enquanto em V22 e V36 não houve diferença nos teores de Cu-AF entre as camadas avaliadas. Considerando a camada 0-5 cm, os teores de Cu-AF na área V60 foram 10,2, 8,0 e 2,2 vezes superiores aos teores observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente.

Para o Cu-AH, os maiores teores foram observados na camada 0-5, sendo que nessa camada as áreas M, V22 e V60 não diferiram entre si e apresentaram maiores teores em relação a área V36 (Tabela 7). Considerando a camada 0-5 cm, os teores de Cu-AH na área M, que apresentou os maiores teores, mas não diferiu das áreas V22 e V60, foram 184% superiores aos valores observados na área V36.

Os teores de Cu-HU foram maiores na área V60 em todas as camadas avaliadas quando comparadas com as demais áreas (Tabela 7). Na camada 0-5 cm da área V60, os teores de Cu-HU foram 2.169, 918 e 459% maiores aos observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente, enquanto que na camada 20-40 os teores de Cu-HU foram 713, 315 e 302% superiores aos observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente. Em relação as camadas, apenas em V60 foram observadas diferenças para os teores de Cu-HU entre as camadas, com maiores valores na camada 0-5 cm, não havendo diferença entre as demais camadas.

De modo geral, o Cu apresentou maior acúmulo nas camadas superficiais do solo e diminuiu em profundidade, principalmente na área V60, com maior histórico de cultivo. Os maiores teores de Cu presentes nas frações químicas do V60 podem ser atribuídos às quantidades deste metal adicionadas via calda bordalesa ao longo dos anos. Vários estudos realizados comprovam a alta afinidade do Cu com os grupos funcionais da MOS e, por isso, são rapidamente adsorvidos quando atingem o solo (CROUÉ et al., 2003; GIROTTO et al., 2010).

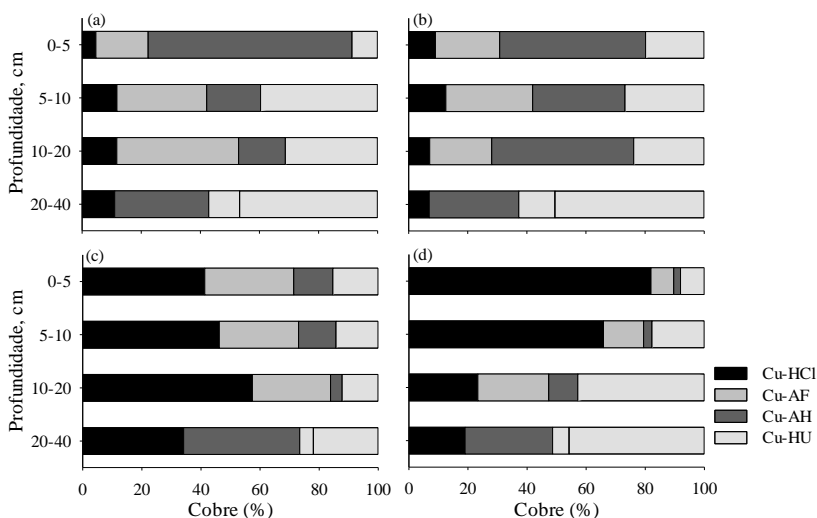
Na distribuição do Cu nas frações químicas da MOS, observou-se maior acúmulo deste metal nas frações HU e AF, nas áreas M e V22, e um aumento na fração extraída por HCl em V36 e V60 (Figura 7). Este último pode ser explicado pela maior extração do metal adsorvido com menor energia de ligação, pois o HCl diminui o pH do solo, acarretando na protonação dos grupos funcionais. Após longo período de adição deste metal, os sítios de adsorção das partículas são saturados e a energia de ligação metal-MOS e metal-argilominerías diminui (GIROTTO, 2013). O Cu extraído pelo HCl representa cerca de 41% e 81% na camada 0-5 cm de V36 e V60, respectivamente (Figura 7). Isso acontece em todas as camadas dessas áreas, com exceção das camadas de 10-20 e 20-40 cm de V60 em que Cu apresenta maior associação com a fração HU (42 e 45%). Considerando a média de todas as camadas, a distribuição do Cu nas frações da MOS nas diferentes áreas avaliadas apresentou o seguinte comportamento: HU>AH>AF>HCl, para a área M; AF>HU>AH>HCl, para a área V22; HCl>AH>HU>AF, para a área V36; e HCl>HU>AH>AF, para a área V60.

Tabela 7 - Teor de cobre nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).

Prof., cm	M	V22	V36	V60	CV (%)
Cu-HCl (mg kg ⁻¹)					
0-5	0,19 aB ⁽¹⁾	0,39 aB	4,57 bB	79,39 aA	23,82
5-10	0,18 abB	0,40 aB	5,06 bB	18,73 bA	32,73
10-20	0,14 bcC	0,26 bC	6,97 aA	2,12 cB	20,78
20-40	0,13 cB	0,17 bB	1,94 cA	1,57 cA	24,38
CV (%)	11,65	15,45	13,36	21,25	-
Cu-AF (mg kg ⁻¹)					
0-5	0,73 aC	0,93 aC	3,33 aB	7,46 aA	19,55
5-10	0,46 bcC	0,94 aBC	2,93 aAB	3,85 bA	37,31
10-20	0,49 bB	0,76 aB	3,21 aA	2,17 bA	25,41
20-40	0,36 cB	0,72 aB	2,24 aA	2,44 bA	24,41
CV (%)	8,86	11,59	23,01	22,31	-
Cu-AH (mg kg ⁻¹)					
0-5	2,84 aA	2,12 aAB	1,4 7 aB	2,22 aAB	17,83
5-10	0,27 bC	1,00 bcAB	1,39 aA	0,81 bB	21,84
10-20	0,19 bD	1,74 abA	0,48 bC	0,89 bB	13,44
20-40	0,12 bB	0,29 cAB	0,26 bB	0,46 bA	23,19
CV (%)	30,88	22,22	12,74	17,44	-
Cu-HU (mg kg ⁻¹)					
0-5	0,36 bB	0,85 aB	1,70 aB	7,81 aA	32,63
5-10	0,60 aB	0,86 aB	1,57 aB	5,04 bA	22,99
10-20	0,37 bC	0,86 aBC	1,48 aB	3,88 bA	14,81
20-40	0,53 abC	1,20 aB	1,25 aB	3,78 bA	4,71
CV (%)	16,06	14,84	15,30	19,19	-

⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna ou pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Tukey 5%; M= Mata; V22= Vinhedo com 22 anos de histórico de cultivo; V36= Vinhedo com 36 anos de histórico de cultivo; V60= Vinhedo com 60 anos de histórico de cultivo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Figura 7 - Distribuição percentual do cobre nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de mata (a), vinhedo 1 (b), vinhedo 2 (c) e vinhedo 3 (d) em Urussanga (SC). Fonte: Elaborada pela autora (2019).



Em relação ao Zn nas frações químicas da MOS, os teores de Zn-HCl foram maiores na camada 0-5 cm nas áreas V36 e V60 (Tabela 8), sendo 7,3 e 9,5 vezes superiores aos teores observados na área M. Para o Zn-AF, os maiores teores foram observados na área V36 em todas as camadas, com exceção da camada 20-40 cm, onde os maiores teores foram observados em V22. Considerando a camada 0-5 cm, os teores de Zn-AF na área V36 foram 67, 79 e 112% superiores aos teores observados nas áreas M, V22 e V60, respectivamente.

Os maiores teores de Zn-AH foram observados na camada 0-5 cm da área M, a qual apresentou teores 398, 1286 e 234% superiores aos observados nas áreas V22, V36 e V60, respectivamente. Em relação ao Zn-HU, os maiores teores foram observados na área V60, em todas as camadas avaliadas, as quais não diferiram entre si (Tabela 8). Considerando a camada 0-5 cm, os teores de Zn-HU na área V60 foram 86, 12 e 25% superiores aos teores observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente. Na média de todas as camadas avaliadas, os teores de Zn-HU foram 77, 26 e 49% superiores aos teores observados nas áreas M, V22 e V36, respectivamente.

Tabela 8 - Teor de zinco nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de vinhedos e mata em Urussanga (SC).

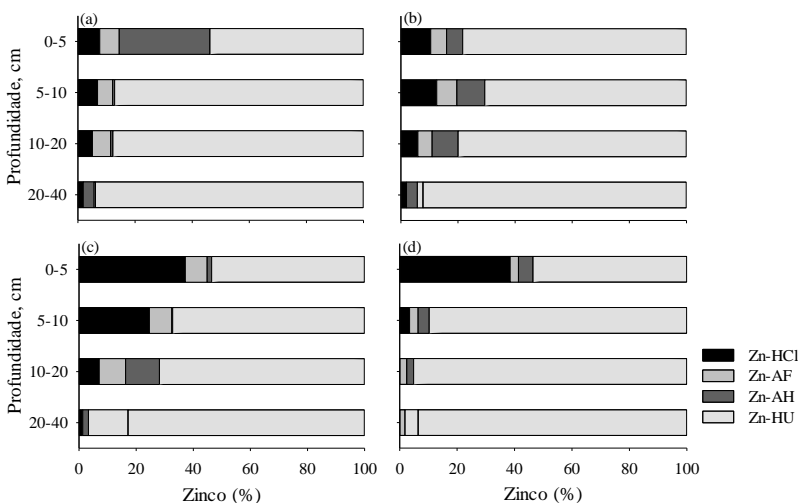
Prof., cm	M	V22	V36	V60	CV (%)
Zn-HCl (mg kg ⁻¹)					
0-5	0,46 aB ⁽¹⁾	0,73 aB	3,38 aA	4,39 aA	18,04
5-10	0,32 bC	0,65 aB	1,68 bA	0,24 bC	7,10
10-20	0,19 cAB	0,35 bA	0,36 cA	0,00 cB	33,71
20-40	0,07 cA	0,13 cA	0,05 cA	0,00 cA	78,91
CV (%)	19,00	17,25	28,93	7,86	-
Zn-AF (mg kg ⁻¹)					
0-5	0,42 aB	0,39 aB	0,70 aA	0,33 aB	7,61
5-10	0,24 bC	0,37 abB	0,54 bA	0,21 bC	10,47
10-20	0,23 bB	0,29 abB	0,47 bA	0,17 bB	17,80
20-40	0,14 cB	0,25 bA	0,09 cB	0,12 bB	17,97
CV (%)	6,44	15,69	9,30	17,27	-
Zn-AH (mg kg ⁻¹)					
0-5	1,94 aA	0,39 abB	0,14 bB	0,58 aB	26,56
5-10	0,03 bC	0,50 aA	0,02 bC	0,27 abB	39,80
10-20	0,03 bB	0,53 aA	0,61 aA	0,16 bB	19,38
20-40	0,02 bB	0,13 bB	0,58 aA	0,29 abAB	47,20
CV (%)	30,93	28,22	27,30	45,05	-
Zn-HU (mg kg ⁻¹)					
0-5	3,28 abB	5,47 abA	4,87 aA	6,11 aA	10,14
5-10	4,00 aC	3,64 cC	4,59 aB	6,33 aA	4,81
10-20	3,22 bC	4,66 bcB	3,70 bBC	6,38 aA	10,41
20-40	3,50 abB	6,01 aA	3,49 bB	6,04 aA	6,13
CV (%)	7,99	9,05	7,76	7,56	-

⁽¹⁾Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna ou pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste Tukey 5%; M= Mata; V22= Vinhedo com 22 anos de histórico de cultivo; V36= Vinhedo com 36 anos de histórico de cultivo; V60= Vinhedo com 60 anos de histórico de cultivo. Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Assim como o Cu, o Zn acumulou-se na camada superficial e nas áreas cultivadas há mais tempo. No V36 foi utilizado o Mancozeb, fungicida à base de Zn, e no V60 a calda bordalesa, onde também são encontrados outros metais pesados, dentre eles o Zn, contribuindo para o aumento do teor deste elemento. Os altos teores de Zn ligados à HU evidenciam a influência desta fração na retenção do Zn, já que este apresenta alta afinidade aos grupamentos minerais do solo (PÉREZ-NOVO et al., 2011).

A distribuição do Zn nas frações da MOS mostra que o mesmo apresentou baixa afinidade pelas frações AF e AH, estando preferencialmente associado a fração HU, atingindo cerca de 90% nas camadas mais profundas de todas as áreas avaliadas (Figura 8). Assim como o Cu, o Zn-HCl apresentou maiores proporções nas camadas superficiais dos vinhedos com maior tempo de cultivo, pois as aplicações sucessivas desse elemento via fungicidas aumentam a quantidade de Zn retido em sítios adsorptivos com menor energia de ligação, o que facilita a extração via HCl. Considerando a média de todas as camadas, a distribuição do Zn nas frações da MOS nas diferentes áreas avaliadas apresentou o seguinte comportamento: HU>AF>AH>HCl, para a área M; HU>HCl>AF>AH, para a área V22; HU>HCl>AF>AH, para a área V36; e HU>HCl>AF>AH, para a área V60.

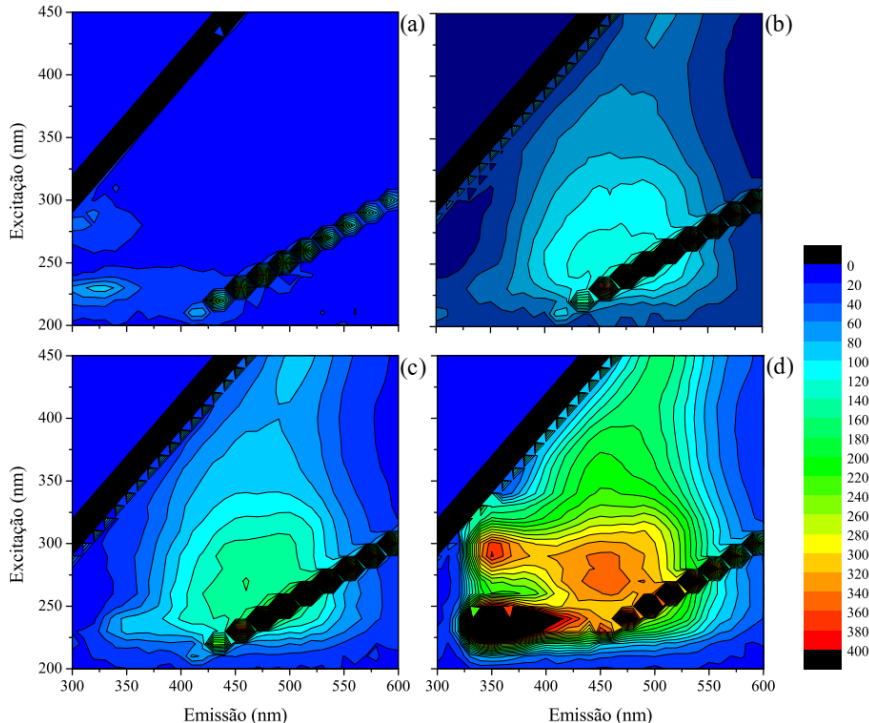
Figura 8 - Distribuição percentual do zinco nas frações químicas da matéria orgânica em solos de áreas de mata (a), vinhedo 1 (b), vinhedo 2 (c) e vinhedo 3 (d) em Urussanga (SC). Fonte: Elaborada pela autora (2019).



5.3.5 Espectros de fluorescência

Os espectros de fluorescência tridimensional foram obtidos das amostras de AH extraídos a partir do fracionamento químico da MOS. A partir do espectro da área de mata, é possível observar o aumento da intensidade de fluorescência com o decorrer da profundidade (Figura 9). Verificou-se baixa intensidade de fluorescência na camada superficial e picos de intensidade máxima na região de $\lambda_{exc}/\lambda_{em} = 250 \text{ nm}/450 \text{ nm}$ após 5 cm de profundidade.

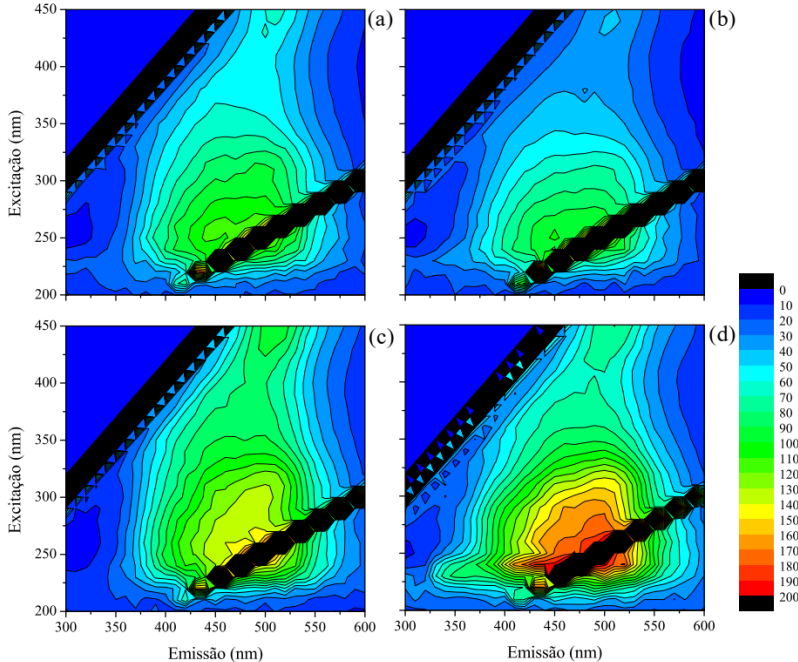
Figura 9 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de uma área de mata em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Em V22 os espectros apresentaram picos de fluorescência em todas as camadas na região de $\lambda_{exc}/\lambda_{em} = 250 \text{ nm}/490 \text{ nm}$, aumentando a intensidade em profundidade (Figura 10). Na camada de 0-5 cm os picos foram de 100 nm, atingindo 200 nm na camada mais profunda.

Figura 10 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de um vinhedo de 22 anos em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).

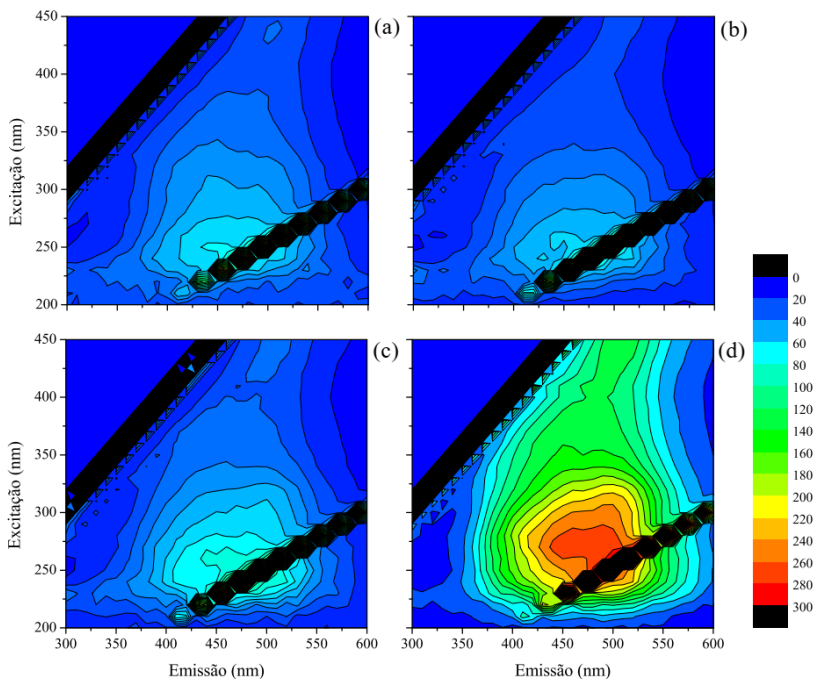


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

Em V36 observou-se baixa fluorescência até os 20 cm de profundidade (Figura 11). Na camada de 20-40 cm, ocorreu picos de intensidade máxima de até 300 nm na região de $\lambda_{exc}/\lambda_{em} = 250 \text{ nm}/500 \text{ nm}$. Foi possível observar que no vinhedo mais antigo, a intensidade de fluorescência foi menor nas camadas mais superficiais e em menor grau comparado com os vinhedos mais novos (Figura 12). Os picos de intensidade chegaram a 200 nm na mesma região que as demais áreas (Figura 10 e 11).

De maneira geral, observou-se que a excitação de 250 nm levou a um máximo de emissão de cerca de 500 nm, para os espectros de fluorescência das camadas mais profundas dos três vinhedos avaliados. Todas as áreas apresentaram uma maior intensidade de fluorescência nas camadas mais profundas do solo, com exceção do V22 que apresentou maior intensidade desde a primeira camada avaliada (Figura 10).

Figura 11 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de um vinhedo de 36 anos em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).

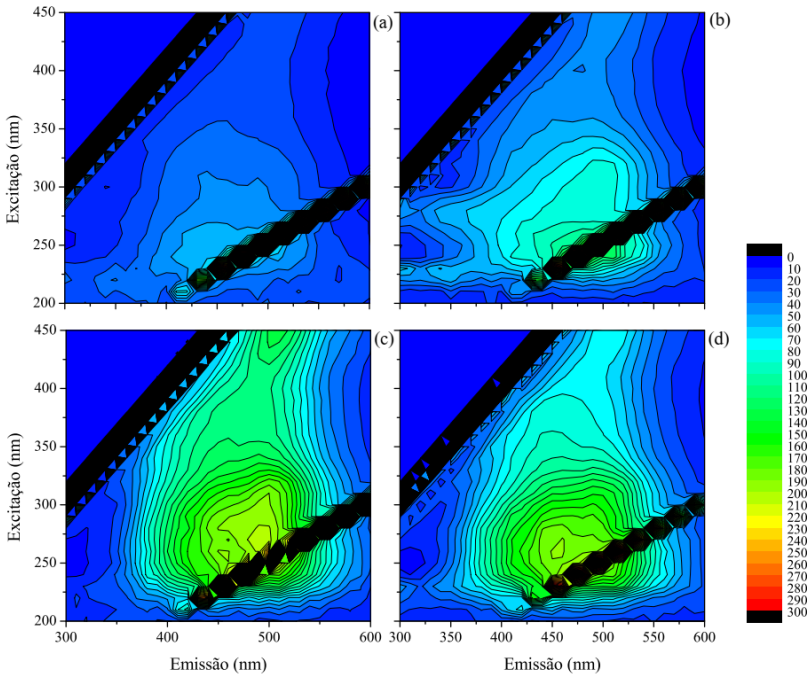


Fonte: Elaborada pela autora (2019).

A supressão ou decréscimo da intensidade da fluorescência nas camadas superficiais nas áreas estudadas pode ser explicada pela presença de espécies metálicas. Íons metálicos como o Cu e o Zn, entram em contato com as frações mais humificadas do solo e formam complexos, os quais possuem um rendimento quântico de fluorescência menor do que o ligante se estivesse em seu estado livre (MOUNIER et al., 2011).

A MOS possui fluoróforos e por isso, a técnica de fluorescência é importante para obtenção de informações a respeito de suas características. Porém, nesse estudo, não foi realizada nenhuma análise estatística para reconhecimento dos componentes que mais contribuíram para a emissão de fluorescência em cada área.

Figura 12 - Espectros de fluorescência na modalidade emissão-excitação para amostras de ácido húmico do solo de um vinhedo de 60 anos em Urussanga (SC). Camada de 0-5 cm (a), 5-10 cm (b), 10-20 cm (c) e 20-40 cm (d).



Fonte: Elaborada pela autora (2019).

5.4 CONCLUSÕES

As áreas avaliadas, manejadas sem o revolvimento do solo, favoreceram incrementos de COT nas camadas superficiais, especialmente 0-5 cm, assim como de Cu e Zn provenientes das aplicações de fungicidas.

O Cu apresentou maior afinidade pelas frações HU e AF da MOS nas áreas M e V22, enquanto que nas áreas V36 e V60 a fração HCl apresentou maior proporção desse elemento, o que evidencia maior biodisponibilidade e, conseqüentemente, maior probabilidade de tornar-se potencialmente tóxico às plantas. Já o Zn apresentou maior proporção

associado a fração HU, indicando baixa biodisponibilidade no ambiente avaliado.

Os espectros de fluorescência de todas as áreas apresentaram maior intensidade nas camadas mais profundas, com exceção da V22 que não apresentou diferença entre as camadas avaliadas. Isso demonstra a interação de Cu e Zn com os compostos orgânicos do solo, evidenciando que a manutenção de MOS é uma importante prática para reduzir problemas com fitotoxidez de Cu e Zn em áreas que recebem aplicações sucessivas desses elementos, como é o caso das áreas de vinhedos no sul do Brasil.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As áreas com maiores históricos de cultivos de videiras apresentaram as maiores alterações nos atributos químicos do solo. Isso demonstra que ao longo do tempo, ocorre o acúmulo do P e dos metais Cu e Zn, especialmente nas camadas superficiais do solo, e caracterizam-se como potencial poluente, com alto risco de contaminação ambiental aos sistemas aquáticos. Além disso, os maiores teores de Cu podem ser considerados impedimentos ao desenvolvimento de novas culturas a serem implantadas nessas áreas.

As práticas de manejo conservacionistas como o não revolvimento do solo e o uso de plantas de cobertura contribuem para a manutenção da matéria orgânica na superfície do solo, a qual diminui a biodisponibilidade desses nutrientes e, conseqüentemente, menor será a probabilidade de tornarem-se potencialmente tóxico às plantas e ao ambiente. Os resultados dos espectros de fluorescência demonstraram a interação do Cu e Zn com os compostos orgânicos do solo, evidenciando novamente que a manutenção da matéria orgânica é uma importante prática para reduzir problemas com fitotoxidez de Cu e Zn em áreas que recebem aplicações sucessivas desses elementos, como é o caso das áreas de vinhedos no sul do Brasil.

Assim, o uso de práticas conservacionistas nos vinhedos é importante para que se reduza os problemas com a fitotoxidez por metais pesados e a contaminação dos sistemas aquáticos com fósforo. Com o tempo, os sítios adsorptivos da MOS podem ser saturados por estes elementos, por isso, é necessário à sua manutenção constante sob a superfície do solo. Como os metais avaliados possuem maior afinidade com as frações mais estáveis da matéria orgânica, a manutenção de plantas de cobertura nas áreas de vinhedos, com constante aporte de material vegetal sobre o solo, proporciona manutenção ou incrementos nos teores de MOS, aumentando a capacidade de adsorção e complexação do Cu e Zn pela fração orgânica do solo e, conseqüentemente, diminuindo o potencial fitotóxico desses elementos quando presentes em grandes concentrações nos solos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B. J. Heavy Metals in Soils. 2nd. Glasgow: **Blackie Academic & Professional**, 1995. 368 p.

ALMEIDA, H. C. **Estoques e composição química dos diferentes compartimentos da matéria orgânica do solo afetados pela introdução do monocultivo de *Pinus*** [tese]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2011.

ALTEMIR, M. J. Caracterización del estado nutritivo de la variedad Monastrel em la denominacion de origem Somontano. **Georgica**, n.8, p.61-73, 2001.

AMBROSINI, V. G. et al. Reduction of copper phytotoxicity by liming: a study of the root anatomy of young vines (*Vitis labrusca* L.). **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 96, p. 270-280, 2015.

ARAÚJO, W. S.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; MAZUR, N.; GOMES, P. C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.17-27, 2002.

ARIAS, M.; LÓPEZ, E.; FERNÁNDEZ, D. & SOTO, B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. **Soil Science**, 169:796-805, 2004.

ASSIS, C.P.; JUCKSCH, I.; SÁ MENDONÇA, E.; NEVES, J.C.L. Carbono e nitrogênio em agregados de Latossolo submetido a diferentes sistemas de uso e manejo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.41, p.1541-1550, 2006.

BALDOCK, J.A.; NELSON, P.N. Soil organic matter. In: SUMNER, M. E. (Eds.) **Handbook of Soil Science**. Boca Raton: CRC Press, p. 25–84, 2000.

BAYER, C.E.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. (Eds) Fundamentos da Matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre. **Metrópole**, 2008. p. 7-18.

BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. **Colloid and Interface Science**, v.277, p.1-18, 2004.

BRIGHENTI, A.F.; DA SILVA, A.L.; BRIGHENTI, E.; PORRO, D.; STEFANINI, M. Desempenho de variedades autóctones italianas em condições de elevada altitude no Sul do Brasil. **Pesquisa agropecuária brasileira**, Brasília, v.49, n.6, p.465-474, jun. 2014.

BRIGHENTI, A.F.; MALINOVSKI, L.I.; STEFANINI, A.; VIEIRA, H.J.; SILVA, A.L. Comparação entre as regiões vitícolas de São Joaquim-SC, Brasil e SAN Michele all'Adige- TN, Itália. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal - SP, v. 37, n. 2, p. 281-288, 2015.

BRUN, L. A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P. & REMY, J. C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environ. Pollut.**, 10:151-161, 1998.

BRUNETTO, G. et al. Frações de cobre e zinco em solos de vinhedos no Meio Oeste de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 8, 2014.

BRUNETTO, G. et al. Heavy metals in vineyards and orchard soils. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 39, p. 263–274, 2017.

BRUNETTO, G.; MIOTTO, A.; CERETTA, C. A.; SCHMITT, D. E.; HEINZEN, J.; MORAES, M. P de.; CANTON, L.; TIECHER, T. L.; COMIN, J. J.; GIROTTTO, E. Mobility of copper and zinc fractions in fungicide-amended vineyard sandy soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 60, n. 5, p. 609-624, 2014.

BRUNETTO, G.; VENTURA, M.; SCANDELLARI, F.; CERETTA, C. A.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. de; TAGLIAVINI, M. Nutrients release during the decomposition of mowed perennial ryegrass and white clover and its contribution to nitrogen nutrition of grapevine. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 90, p. 299-308, 2011.

BURIN, V. M.; SILVA, A. L.; MALINOVSKI, L. I.; ROSIER, J. P.; FALCÃO L. D.; BORDIGNONLUIZ, M. T. Characterization and multivariate classification of grapes and wines of two Cabernet

Sauvignon clones. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 46: 474-481, 2011.

BUURMAN, P. Carbon/sesquioxide ratios in organic complexes and the transition albic-spodic horizon. **J. Soil Sci.**, 36:255- 260, 1985.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana. **Pesquisa agropecuária brasileira**, v.36, n.12, p.1529-1538, 2001.

CANELLAS, L.P.; A.C.X.; VELLOSO, A.C.X.; MARCIANO, C.R.; RAMALHO, J.F.G.P.; RUMJANEK, V.M.; REZENDE, C.E.; SANTOS, G.A. Propriedades químicas de um Cambissolo cultivado com cana-de-açúcar, com preservação do palhico e adição de vinhaça por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 5, p. 935-944, 2003.

CANELLAS, L.P.; BALDOTTO, M.A.; BUSATO, J.G.; MARCIANO, C.R.; MENEZES, S.C.; SILVA, N.M.; RUMJANEK, V.M.; VELLOSO, A.C.X.; SIMÕES, M.L.; MARTIN-NETO, L. Estoque e qualidade da matéria orgânica de um solo cultivado com cana-de-açúcar por longo tempo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.31-340, 2007.

CANELLAS, L.P.; NELSON, G.A.S.; SOBRINHO, M.B.A.; MORAES, A.A.; RUMJAMEK, V.M. Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, v.29, p.21-26, 1999.

CASALI, C. A.; MOTERLE, D. F.; RHEINHEIMER, D. S.; BRUNETTO, G.; CORCINI, A. L. M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.1479-1487, 2008.

CHAIGNON, V.; HINSINGER, P. A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. **Journal of Environmental**, v.32, p.824-833, 2003.

CONTEH, A.; BLAIR, G.J. The distribution and relative losses of soil organic carbon fractions in aggregate size fractions from cracking clay

soils (vertisols) under cotton production. **Australian Journal of Soil Research**, v.36, p.257-271,1998.

COUTO, R. R.; BENEDET, L.; COMIN, J. J.; BELLI FILHO, P.; MARTINS, S. R.; GATIBONI, L. C.; RADETSKI, M.; VALOIS, C. M.; AMBROSINI, V. G.; BRUNETTO, G. Accumulation of copper and zinc fractions in vineyard soil in the mid-western region of Santa Catarina, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, 2015.

CQFS – Comissão de Química e Fertilizada do solo. Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina. SBCS-NRS: Brasil, v. 11 2016. 376p.

CROUÉ, J.-P. et al. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: evidence for the presence of nitrogenous binding site. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 2, p. 328-336, 2003.

DAL BÓ, M. A; BECKER, M.; BASSO, C.; STUKER, H. Levantamento do estado nutricional da videira em Santa Catarina por análise de solo e tecido. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, n.3, p.335-340, 1989.

DICK, D. P.; GOMES, J.; ROSINHA, P. B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Rev. Bras. Ci. Solo**, 1998; v. 22, p. 603-611.

DICK, D. P.; NOVOTNY, E. H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. **Química da matéria orgânica do solo**. In: MELO, V.F.; ALLEONI, L.R.F. (Eds.) Química e mineralogia do solo. 1ª ed. Viçosa: SBCS, 2009. p. 1-67.

DICK, D.P.; SILVA, L.B.; INDA Jr., 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 Ciência do Solo**, v.32, p.2289-2296, 2008.

DOBBSS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscópica de ácidos húmicos e fúlvicos isolados da camada superficial de latossolos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.51-63, 2009.

DORTZBACH, D.; ASSUNÇÃO, S. A.; PEREIRA, M. G.; SILVA NETO, E. C. da. Fractions of soil organic matter in the vineyards of altitude regions in Santa Catarina. **Ciências Agrárias**, Londrina, v. 38, n. 4, p. 1799-1812, jul./ago. 2017.

EMBRAPA. Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997.

EMBRAPA. Uva e Vinho. **Desempenho da vitivinicultura brasileira em 2015**. Artigo em periódico indexado (ALICE), 2016.

ERNANI, P. R. et al. Influência da combinação de fósforo e calcário no rendimento de milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, n. 3, 2000.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; PATEIRO-MOURE, M.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; ARIAS-ESTÉVEZ, M.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C. Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). **European Journal of Soil Science**, v.59, p.315-326, 2008.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; PATEIRO-MOURE, M.; NÓVOA-MUÑOZ, J. C.; GARRIDO-RODRÍGUEZ, B.; ARIAS-ESTÉVEZ, M. Zinc distribution and acid-base mobilisation in vineyard soil and sediments. **Science of the Total Environment**, v.414, p.470-479, 2012.

FERNANDEZ-CALVIÑO, D.; SOLER-ROVIRA, P.; Polo, A.; DIAZ-RAVINA, M.; ARIAS-ESTEVEZ, M.; PLAZA, C. Enzyme activities in vineyard soils long-term treated with copper-based fungicides. **Soil Biology & Biochemistry**, v.42, p.2119-2127, 2010.

FERREIRA, D. F. SISVAR 4, 6 - programa de análise estatística. Lavras: Universidade Federal de Lavras, v. 1, 2003.

FRÁGUAS, J. C.; REGINA, M. A.; ALVARENGA, A. A.; ABRAHÃO, E.; ANTUNES, L. E. C.; FADINI, M. A. M. **Calagem e adubação para videira e fruteiras de clima temperado**. Belo Horizonte: Epamig, 2002. 44 p. (Boletim Técnico, 65).

FRANCHINI, J.C.; GONZALEZ-VILA, F.J.; CABRERA, F.; MIYAZAWA, M. & PAVAN, M.A. Rapid transformations of plant water-soluble organic compounds in relation to cation mobilization in an acid Oxisol. **Plant Soil**, 231:55- 63, 2001.

FREIRE, L. M. M.; FREIRE, J. M.; CALDART, V.Z. **Transformação na estrutura produtiva dos viticultores da Serra Gaúcha: 1985- 1991**. Bento Gonçalves: EMBRAPA-CNPUV, 1992. 44p. (Documento, 7).

FREITAS, L. de; OLIVEIRA, I. A. de; CASAGRANDE, J. C.; SILVA, L. S.; CAMPOS, M. C. C. Estoque de carbono de latossolos em sistemas de manejo natural e alterado. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 28, n. 1, p. 228-239, jan.-mar., 2018.

GARRIDO, L.R.; SÔNEGO, O.R. Míldio da Videira. **Revista Cultivar Hortaliças e Frutas**, 2(11): 22-23. 2002.

GATIBONI, L. C. et al. **Proposta de limites críticos ambientais de fósforo para solos de Santa Catarina**. Lages: UDESC/CAV, 2014.

GATIBONI, L. C.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; FLORES, J. P. C. Biodisponibilidade de formas de fósforo acumuladas em solo sob sistema plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.31, p.691-669, 2007.

GIROTTO, E. **Alterações fisiológicas e bioquímicas em plantas cultivadas em solos com acúmulo de cobre e zinco**. Santa Maria: UFSM, 2010. 147p. Tese Doutorado.

GIROTTO, E. et al. Biochemical changes in black oat (*Avena strigosa* Schreb) cultivated in vineyard soils contaminated with copper. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 103, p. 199–207, 2016.

GIROTTO, E. et al. Copper availability assessment of Cu-contaminated vineyard soils using black oat cultivation and chemical extractants. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 12, p. 9051-9063, 2014.

GIROTTO, E. et al. Nutrient transfers by leaching in a no-tillage system through soil treated with repeated pig slurry applications. **Nutrient cycling in agroecosystems**, v. 95, n. 1, p. 115-131, 2013.

HARVIN, J. et al. **Soil fertility and fertilizers: An introduction to nutrient management**. 7 ed. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Ha, 2005. 515 p.

HERNÁNDEZ, D.; PLAZA, C.; SENESI, N.; POLO, A. Detection of Copper(II) and zinc(II) binding to humic acids from pig slurry and amended soils by fluorescence spectroscopy. **Environmental Pollution**, v.143, p.212–220, 2006.

HIROCE, R.; TERRA, M. M.; GREGORI, P. T. Levantamento nutricional de videiras de Itupeva, Região de Jundiaí, SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 10., 1989, Fortaleza. Anais. Fortaleza: **Sociedade Brasileira de Fruticultura**, 1989. p.480-486.

HOUBEN, D.; EVRARD, L.; SONNET, P. Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1450-1457, 2013.

HSU, J. H.; LO, S. L. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese, and zinc from swine manure. **Environmental Pollution**, v.114, p.119–127, 2001.

HUANG, B. et al. Adsorption characteristics of Cu and Zn onto various size fractions of aggregates from red paddy soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 264, p. 176-183, 2014.

IBGE - **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Produção Agrícola Municipal** 2017. Rio de Janeiro: IBGE, 2018. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/bra-sil/sc/pesquisa/15/12066>>. Acesso em: 20 jan 2019.

JANTALIA, C. P.; RESCK, D. V. S.; ALVES, B. J. R.; ZOTARELLI, L.; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Tillage effect on C stocks of a clayey Oxisol under a soybean-based crop rotation in the Brazilian Cerrado region. **Soil and Tillage Research**, v.95, p.97-109, 2007.

JERMINI, M.; BLAISE. P.; GESSLER, C. Quantification of the influence of the downy mildew (*Plasmopara viticola*) epidemics on the

compensatory capacities of *Vitis vinifera* 'Merlot' to limit the qualitative yield damage. **Vitis**, v. 49, n. 4, p. 153-160, 2010.

JOVANOVIĆ, Z.; DJALOVIC, I.; TOLIMIR, M. & CVIJOVIĆ, M. (2007). Influence of growing system and NPK fertilization on maize yield on pseudogley of Central Serbia. **Cereal Res. Commun.**, 35, 1325-1329.

JOVANOVIĆ, Z.; DJALOVIC, I.; KOMLJENOVIC, I.; KOVACEVIC, V. & CVIJOVIĆ, M. (2006). Influences of liming on vertisol properties and yields of the field crops. **Cereal Res. Commun.**, 34, 517-520.

KAMINSKI, J.; DOS SANTOS, D.R.; GATIBONI, L.C.; BRUNETTO, G.; DA SILVA, L.S. Eficiência da calagem superficial e incorporada precedendo o sistema plantio direto em um Argissolo sob pastagem natural. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29:573-580, 2005.

KORBOULEWSKY, N.; DUPOYET, S.; BONIN, G. Environmental risks of applying sewage sludge compost to vineyards: Carbon, heavy metals, nitrogen and phosphorus accumulation. **Journal Environmental Quality**, v.31, p.1522-1527, 2002.

LOSS, A.; BASSO, A.; OLIVEIRA, B. S.; KOUCHER, L. de P.; OLIVEIRA, R. A. de, KURTZ, C.; LOVATO, P. E.; CURMI, P. BRUNETTO, G.; COMIN, J. J. Carbono orgânico total e agregação do solo em sistema de plantio direto agroecológico e convencional de cebola. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 39:1212-1224, 2015. DOI: 10.1590/01000683rbc20140718.

LOSS, A.; PEREIRA, M. G.; SCHULTZ, N.; ANJOS, L. H. C. dos; SILVA, E. M. R. da. Carbono e frações granulométricas da matéria orgânica do solo sob sistemas de produção orgânica. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.39, n.4, p.1077-1082, 2009.

LOURENZI, C.R.; SCHERER, E.E.; CERETTA, C.A.; TIECHER, T.L.; CANCIAN, A.; FERREIRA, P.A.A.; BRUNETTO, G. Atributos químicos de Latossolo após sucessivas aplicações de composto orgânico de dejetos líquidos de suínos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 51:233-242, 2016. DOI: 10.1590/S0100-204X2016000300005.

MACKIE, K. A.; MUELLER, T.; KANDELER, E. Remediation of copper in vineyards: a mini review. **Environmental Pollution**, v.167, p.16-26, 2012.

MALINOVSKI, L. I.; BRIGHENTI, A. F.; BORGHEZAN, M.; GUERRA, M. P.; SILVA, A. L.; PORRO, D.; STEFANINI, M.; VIEIRA, H. J. Viticultural performance of Italian grapevines in high altitude regions of Santa Catarina state, Brazil. **Acta Horticulturae**, 1115: 203–210, 2016.

MATTIAZZO, M. E.; BERTON, R. S.; CRUZ, M. C. P. **Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos**. In: Ferreira, M. E. (Ed). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal: CNPQ, FAPESP, POTAFOS, 2001. 509 p.

MELO, G. W. B. de; ZALAMENA, J. **Retrato da fertilidade de solos cultivados com videira nas regiões da serra e campanha Gaúcha**. Bento Gonçalves, RS: Embrapa Uva e Vinho, 2016. (Embrapa Uva e Vinho. Comunicado Técnico, 181).

MENDES, C.S. **Flutuação de inoculo no ar, desenvolvimento e validação de um sistema de previsão do míldio da videira**. 2002. 123f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, 2002.

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

MIOTTO, A. et al. Copper uptake, accumulation and physiological changes in adult grapevines in response to excess copper in soil. **Plant and Soil**, v. 374, p. 593–610, 2014.

MIRLEAN, N.; ROISENBERG, A.; CHIES, J. O. Metal contamination of vineyard soils in wet subtropics (southern Brazil). **Environmental Pollution**, v. 149, n. 1, p. 10-17, Sep. 2007.

MOREIRA, S. G. et al. Calagem em sistema de semeadura direta e efeitos sobre a acidez do solo, disponibilidade de nutrientes e produtividade de milho e soja. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, 2001.

MOUNIER, S.; ZHAO, H.; GARNIER, C.; REDON, R. Cooper complexing properties dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. **Biogeochemistry**, v. 106, p. 107-116, 2011.

MUNIZ, J.N.; SIMON, S.; BRIGHENTI, A.F.; MALINOVSKI, L.I.; PANCERI, C.P.; VANDERLINDE, G.; WELTER, J.; DAL ZOTTO, D.; SILVA, A.L. Viticultural performance of Merlot and Cabernet Sauvignon (*Vitis viníferas*) cultivated in high altitude regions of southern Brazil. **Journal of Life Sciences**, 9, 399-410, 2015.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica chimica acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

NAGAJYOTI, P. C.; LEE, K. D.; SREEKANTH, S. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. **Environmental Pollution**, v.8, p.199-216, 2010.

NATALE, W.; PRADO, R. M.; ROZANE, D. E.; ROMUALDO, L. M. Efeitos da calagem na fertilidade do solo e na nutrição e produtividade da goiabeira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 31, n. 6, p. 1.475-1.485, 2007.

NICOLOSO, R.S. **Dinâmica da matéria orgânica do solo em áreas de integração lavoura-pecuária sob sistema de plantio direto**. 2005. 150f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria.

NOGUEIROL, R.C.; ALLEONI, L. R. F.; NACHTIGALL, G. R.; MELO, G. W. Sequential extraction and availability of copper in Cu fungicide-amended vineyard soils from Southern Brazil. **Journal of Hazardous Materials**, v.181, p.931-937, 2010.

PARAT, C.; CHAUSSOD, R.; LÉVÊQUE, J.; DOUSSET, S. & ANDREUX, F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. **Eur. J. Soil Sci.**, 53:663-669, 2002.

PÉREZ-NOVO, C.; BERMÚDEZ-COUSO, E.; LÓPEZ-PERIAGO, E.; FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D.; ARUAS-ESTÉVES, M. Zinc adsorption in acid soils: Influence of phosphate. **Geoderma**, v. 162, N. 3-4, p. 358-364, 2011.

PICCOLO, A. The Supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v.75, p.57-134, 2002.

PIZZEGHELLO, D.; BERTI, A.; NARDI, S.; MORARI, F. Phosphorus forms and P-sorption properties in three alkaline soils after longterm mineral and manure applications in north-eastern Italy. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v.141, p.58-66, 2011.

POTES, M. D. L. et al. Matéria orgânica em Neossolo de altitude: influência do manejo da pastagem na sua composição e teor. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 1, p. 23-32, 2010.

PRADO, R. M.; NATALE, W. A calagem na nutrição e no desenvolvimento do sistema radical da caramboleira. **Revista de Ciências Agroveterinárias**. Lages, v.3, n.1, p.3-8, 2004.

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

RAIJ, B. van. **Fertilidade do solo e manejo de nutrientes**. Piracicaba: IPNI, 2011. 420 p.

REGINA, M. A; ALVARENGA, A. A; CHALFUN, N. J; CHALFUN Júnior, A. Levantamento nutricional e diagnóstico agrônômico dos vinhedos de caldas. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Cruz das Almas, v.20, n.1, p.15-20, ab. 1998.

ROSSI, C. Q.; PEREIRA, M. G.; GIACOMO, S. G.; BETTA, M.; POLIDORO, J. C. Frações húmicas da matéria orgânica do solo cultivado com soja sobre palhada de braquiária e sorgo. **Bragantia**, Campinas, v. 70, n. 3, p.622-630, 2011.

SAMAC, D. A. & TEFAYE, M. (2003). Plant improvement for tolerance to aluminium in acid soils. **Plant Cell, Tissue and Organ Culture**, 75, 189-207.

SÁNCHEZ-MARÍN, P.; LORENZO, J. I.; BLUST, R.; BEIRAS, R. 2007. Humic Acids Increase Dissolved Lead Bioavailability for Marine Invertebrates. **Environmental Science Technology**, 41(16): 5679- 5684.

SANTANA, N. A. et al. Interaction between arbuscular mycorrhizal fungi and vermicompost on copper phytoremediation in a sandy soil. **Applied Soil Ecology**, v. 96, p. 172-182, 2015.

SANTOS, H. G. dos et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília: Embrapa, 2013. 353 p.

SANTOS, J. Z. L.; FURTINI, A. E. N.; RESENDE, Á. V.; Curi, N.; CARNEIRO, L. F.; COSTA, S. E. V. G. A. Frações de fósforo em solo adubado com fosfatos em diferentes modos de aplicação e cultivado com milho. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.705-714, 2008.

SCHMITT, D. E.; GATIBONI, L. C.; GIROTTO, E.; LORENSINI, F.; Melo, G. W. B.; BRUNETTO, G. Phosphorus fractions in the vineyard soil of the Serra Gaúcha of Rio Grande do Sul, Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.2, p.134–140, 2014. ISSN 1807-1929.

SHAN, X.; WANG, Z.; WANG, W.; ZHANG, S.; WEN, B. Labile rhizosphere soil solution fraction for prediction of bioavailability of heavy metal and rare earth elements to plants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Dordrecht, v. 375, p. 400-407, 2003.

SILVA, I. R.; SÁ MENDONÇA, E. **Matéria orgânica do solo**. In: NOVAIS, R. F. et al., (Eds) Fertilidade do Solo. Viçosa, MG. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. n. 1, p. 275 – 374.

SILVA, L. S.; CAMARGO, F. A. O.; CERETTA, C. A. **Composição da fase sólida orgânica do solo**. In: MEURER, E.J. Fundamentos de química do solo. 2ª ed. Porto Alegre: Gênese, 2004, p.73-99.

SIX, J.; FELLER, C.; DENEFF, K.; OGLE, S.M.; MORAES, J.C. & ALBRECHT, A. Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils – Effects of no-tillage. **Agronomie**, 22:755-775, 2002.

SPARKS, D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. **Geoderma**, v.100, p.303-319, 2001.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. John Wiley, New York, USA. 1994. 496 p.

STEVENSON, F. J.; ARDAKANI, M. S. **Organic matter reactions involving micronutrients in soils**. In: MORTVEDT.J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L., ed. Micronutrients in agriculture. Madison, Soil Science Society of America, 1972. p.79-114.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. 1996. **Aquatic chemistry – chemical equilibria and rates in natural waters**. John Wiley & Sons, New York, USA. 1022pp.

STUMM, W.1992. **Chemistry of the solid water interface - processes at the mineral - water and particle-water-interface in natural systems**. John Wiley & Sons, New York, USA. 428pp.

TECCHIO, M. A.; PIRES, E. J. P.; TERRA, M. M.; TEIXEIRA, L. A. J.; LEONEL, S. Características físicas e acúmulo de nutrientes pelos cachos de ‘*Niagara Rosada*’ em vinhedos na região de Jundiáí. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 29, n. 3, p. 621-625, 2007.

TECCHIO, M. A.; TEIXEIRA, L. A. J.; MOURA, M. F.; PIRES, E. J. P.; TERRA, M. M. Atributos químicos do solo em vinhedos de ‘*Niagara Rosada*’ nas regiões de Jundiáí, São Miguel Arcanjo e Jales. **Ambiência Guarapuava** (PR) v.8 n.2 p. 345 - 359 Maio/Ago. 2012. ISSN 1808 – 0251.

TEDESCO, M. J. et al. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Ufrgs, 1995.

TEIXEIRA, L. A. J.; TECCHIO, M. A.; MOOURA, M. F.; TERRA, M. M.; PIRES, E. J. P.; HERNANDES, J. L. Alterações em atributos químicos de um solo submetido à adubação e cultivado com videira

'Niagara Rosada'. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 33, n. 3, p. 983-992, 2011.

TERRA, M.M. **Nutrição, calagem e adubação. In: POMMER, C.V. Uva: tecnologia de produção, póscolheita, mercado.** Porto Alegre: Cinco Continentes, 2003. cap. 7, p. 405-476.

TIECHER, T.L. et al. Effects of zinc addition to a copper-contaminated vineyard soil on sorption of Zn by soil and plant physiological responses. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 109–119, 2016b.

TIECHER, T.L. et al. Physiological and nutritional status of black oat (*Avena strigosa* Schreb.) grown in soil with interaction of high doses of copper and zinc. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 106, p. 253–263, 2016c.

TIECHER, T.L. et al. The potential of *Zea mays* L. in remediating copper and zinc contaminated soils for grapevine production. **Geoderma**, v. 262, p. 52–61, 2016a.

TIECHER, T.L. et al. Tolerance and translocation of heavy metals in young grapevine (*Vitis vinifera*) grown in sandy acidic soil with interaction of high doses of copper and zinc. **Scientia Horticulturae**, v. 222, p. 203–212, 2017.

TIECHER, T.L.; CERETTA, C.A.; COMIN, J.J.; GIROTTO, E.; MIOTTO, A.; MORAES, M.P. de; BENEDET, L.; FERREIRA, P.A.A.; LORENZI, C.R.; COUTO, R. da R.; BRUNETTO, G. Forms and accumulation of copper and zinc in a Sandy Typic Hapludalf soil after long-term application of pig slurry and deep litter. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.37, p.812-824, 2013. DOI: 10.1590/S0100-06832013000300028.

TOSELLI, M.; SCHIATTI, P.; ARA, D.; BERTACCHINI, A.; QUARTIERI, M. The accumulation of copper in soils of the Italian region Emilia-Romagna. **Plant, Soil and Environment**, v.55, p.74- 79, 2009.

URUSSANGA. **Geografia**. 2014. Disponível em: <<http://www.urussanga.sc.gov.br/cms /pagina/ver/codMapaltem/30103>>. Acesso: 31 jul. 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Microwave assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils** – Method 3050B, 1998.

VALES DA UVA GOETHE. **Histórico**. Ano 2013. Disponível em: <<http://www.valesdauvagoethe.com.br/historico.php?id=1>>. Acesso em: 28 jan 2019.

VEIGA, M. da; PANDOLFO, C.M.; BALBINOT JUNIOR, A.A.; SPAGNOLLO, E. Chemical attributes of a Hapludox soil after nine years of pig slurry application. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.12, p.1766-1773, 2012. DOI: 10.1590/S0100- 204X2012001200013.

VIEIRA, F.C.B.; HE, Z.L.; WILSON, C.; BAYER, C. Speciation of aluminum in solution of an acidic sandy soil amended with organic composts. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.40, p.2094-2110, 2009. DOI: 10.1080/00103620902960617.

VOELKER, B. M.; KOGUT, M. B. 2001. Interpretation of metal speciation data in coastal waters: the effects of humic substances on copper binding as a test case. **Marine Chemistry**, 74 (4): 303-318.

ZECH, Z.; SENESI, N.; GUGGENBERGER, G.; et al. Factors controlling humification and mineralization of soil organic matter in the tropics. **Geoderma**, v.79, p.69-116, 1997.