

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**DINÂMICA QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DE UM LATOSSOLO COM  
APLICAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL ORGÂNICO-SALINO**

**Gustavo Frosi**  
**(Dissertação de MESTRADO)**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
FACULDADE DE AGRONOMIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO

**DINÂMICA QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DE UM LATOSSOLO COM  
APLICAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL ORGÂNICO-SALINO**

GUSTAVO FROSI  
Engenheiro-Agrônomo (IFPR-Campus Palmas)

Dissertação apresentada como um  
dos requisitos à obtenção do Grau  
de Mestre em Ciência do Solo

Porto Alegre (RS) Brasil  
Março de 2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Frosi, Gustavo  
DINÂMICA QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DE UM  
LATOSSOLO COM APLICAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL  
ORGÂNICO-SALINO / Gustavo Frosi. -- 2022.  
64 f.  
Orientador: Alberto Vasconcellos Inda Junior.

Coorientador: Jessé Rodrigo Fink.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência do Solo, Porto Alegre, BR-RS,  
2022.

1. Solo subtropical. 2. Descarte de resíduo. 3.  
Carbono orgânico. 4. Sódio trocável. I. Inda Junior,  
Alberto Vasconcellos, orient. II. Fink, Jessé  
Rodrigo, coorient. III. Título.

GUSTAVO FROSI  
*Engenheiro Agrônomo (IFPR)*

## **DISSERTAÇÃO**

Submetida como parte dos requisitos  
para obtenção do Grau de

### **MESTRE EM CIÊNCIA DO SOLO**

Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo

Faculdade de Agronomia

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Porto Alegre (RS), Brasil

Aprovado em: **30/03/2022**  
Pela Banca Examinadora

Homologado em: **25/08/2022**  
Por



ALBERTO VASCONCELLOS INDA JUNIOR  
Orientador-PPG Ciência do Solo



ALBERTO VASCONCELLOS INDA JUNIOR  
Coordenador do  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciência do Solo

ANTONIO RAFAEL SÁNCHEZ-RODRÍGUES  
Universidad de Córdoba/Espanha  
(MConf UFRGS)

PAULO CÉSAR DO NASCIMENTO  
PPG Ciência do Solo/UFRGS  
(MConf UFRGS)



TALES TIECHER  
PPG Ciência do Solo/UFRGS  
(MConf UFRGS)

CARLOS ALBERTO BISSANI  
Diretor da Faculdade  
de Agronomia

*“Toda a nossa ciência comparada com a realidade, é primitiva e infantil – e, no entanto, é a coisa mais preciosa que temos.”*

*Albert Einstein*

*Dedico à minha mãe e ao meu pai,  
Anice e Valdecir (in memoriam)*

## **AGRADECIMENTOS**

A todas as pessoas que investem tempo e dinheiro para desbravar os limites do conhecimento e assim contribuir com nosso avanço como civilização.

Ao meu pai, Valdecir Frosi, que não está mais presente, mas foi fundamental na formação do meu caráter e foi o principal responsável a me fazer buscar por conhecimento e crescer como pessoa.

A minha mãe Anice Lopes Frosi e meu irmão Leonardo Frosi, que sempre me apoiaram em todas as minhas decisões e sempre estão do meu lado nos momentos mais difíceis.

A minha namorada, Dayana Eckert, por estar sempre ao meu lado, por todo o companheirismo, amor e ajuda na trajetória acadêmica.

Ao meu orientador, Alberto Vasconcellos Inda, pela dedicação, pelos ensinamentos, confiança e todas as conversas.

Ao meu coorientador, Jessé Rodrigo Fink, pelo apoio e incentivo desde a graduação, pelos ensinamentos, paciência e dedicação.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRGS, pelos ensinamentos e todo auxílio.

Ao professor Clésio Gianello e o Laboratório de Análise de Solos da UFRGS pelas análises realizadas.

Ao meu amigo Kayn, pela ajuda no desenvolvimento dos meus trabalhos desde a minha graduação, e principalmente pelas boas conversas que temos.

Aos amigos que fiz na graduação e que até hoje fazem parte da minha vida. Obrigado pelo apoio, incentivo e por entenderem a distância e os poucos encontros.

A UFRGS pela oportunidade de ensino público, pela infraestrutura e pelo apoio no projeto.

A CAPES pela concessão da minha bolsa que possibilitou a minha permanência no programa.

Ao IFPR – Palmas pela oportunidade de ensino e a continuidade da realização de partes das minhas análises no Laboratório de Solos do campus.

A todos que de alguma forma contribuíram com o desenvolvimento do meu trabalho e me ajudaram a chegar até aqui.

# DINÂMICA QUÍMICA, FÍSICA E MINERALÓGICA DE UM LATOSSOLO COM APLICAÇÃO DE RESÍDUO INDUSTRIAL ORGÂNICO-SALINO <sup>1</sup>

**Autor:** Gustavo Frosi

**Orientador:** Prof. Alberto Vasconcellos Inda

**Coorientador:** Prof. Dr. Jessé Rodrigo Fink

## RESUMO

Com o aumento populacional tem-se também o crescimento da geração de resíduos de indústrias, como do setor farmacêutico. A adição de resíduos no solo pode levar a alterações em todas as suas características. O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos da aplicação de doses crescentes de Resíduo industrial orgânico-salino (RIOS) da produção de heparina, em profundidade nas propriedades microbiológicas, físicas, químicas e mineralógicas de um Latossolo, no sudoeste do Paraná. Dois ensaios foram realizados, o primeiro em um experimento implantado em 2017 que consiste na adição anual do RIOS como única fonte de nutrientes, nas doses de 0, 10, 20, 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. A coleta de solo para as análises químicas, físicas e mineralógicas foi realizada em 6 camadas de solo até 60 cm. Uma segunda coleta para análise de densidade, porosidade e condutividade hidráulica foi realizada em anéis volumétricos nas profundidades de 0 - 6 cm e de 6 – 12 cm, e em duas épocas, logo após a aplicação e 60 dias depois da aplicação. O segundo estudo em ambiente controlado, as amostras receberam as mesmas doses do estudo um, e foram incubadas por 47 dias na presença de NaOH para captação do CO<sub>2</sub> emitido. A emissão de CO<sub>2</sub> pela respiração microbiana apresentou relação linear com as doses do RIOS, mas o teor de C<sub>org</sub> no solo reduziu. Após a incubação o pH do solo reduziu e os teores de Na, K e a condutividade elétrica aumentaram com as doses. No experimento de campo, nas propriedades físicas apenas foi observado aumento da dispersão das partículas com o aumento das doses do RIOS nas camadas superficiais. A granulometria do solo apresentou diferença apenas em profundidade, com aumento do teor de argila diretamente proporcional a profundidade. Foi observado aumento dos componentes de acidez com a aplicação das doses e com o aumento da profundidade. A abundância de Na e S no RIOS promoveu aumento dos teores no solo, bem como em profundidade. Ocorreu redução de Ca, Mg e da V% tanto com o aumento das doses quanto em profundidade, mas houve aumento da CTC com a aplicação das doses. As doses de RIOS aumentaram também o teor de P e dos micronutrientes Cu, Zn, Mn e B, principalmente na camada superficial, e apenas o para Cu se observou aumento em profundidade. Nenhuma alteração mineral foi constatada devido ao uso do RIOS. A aplicação do RIOS aumenta a atividade microbiana no solo e reduz C<sub>org</sub>. Em condição de campo causa a dispersão do solo nas camadas superficiais, com efeito contrastante na disponibilidade de nutrientes e aumento dos componentes de acidez.

**Palavras-chave:** Solo subtropical, descarte de resíduo, carbono orgânico, sódio trocável

---

<sup>1</sup> Dissertação de Mestrado em Ciência do Solo. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. (48p) Março de 2022.

## CHEMICAL, PHYSICAL AND MINERALOGICAL DYNAMICS IN AN OXISOL WITH APPLICATION OF ORGANIC-SALINE INDUSTRIAL RESIDUE <sup>2</sup>

**Author:** Gustavo Frosi

**Adviser:** Prof. Dr. Alberto Vasconcellos Inda

**Coadviser:** Prof. Dr. Jessé Rodrigo Fink

### ABSTRACT

With the increase in population, there is also an increase in waste generation from industries, including the pharmaceutical sector. The addition of waste can lead to changes in all soil characteristics. Given this scenario, this study aimed to evaluate the effects of the application of increasing doses of industrial organic-saline wastewater (IOSW) from heparin production, in depth, on the microbiological, physical, chemical, and mineralogical properties of a Oxisol in southwestern Paraná. Two studies were conducted; the first one was in an experiment in 2017 that consisted of annually adding IOSW as the only source of nutrients at doses of 0, 10, 20, 40, and 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. For chemical, physical, and mineralogical analyses, soil collection was performed in six soil layers up to 60 cm. A second collection for density, porosity, and hydraulic conductivity was performed in volumetric rings at 0-6 and 6-12 cm depths and in two different moments: immediately after application and 60 days after application. The second experiment was conducted in a controlled environment, the samples received the same doses as in study one and were incubated for 47 days in NaOH presence to capture the emitted CO<sub>2</sub>. The CO<sub>2</sub> emission by microbial respiration showed a linear relationship with the IOSW doses, although the C<sub>org</sub> content in the soil decreased. After incubation, soil pH decreased, and Na, K, and electrical conductivity increased with the doses. In the field experiment and for the physical properties, only an increase in particle dispersion was observed with increasing doses of IOSW in the superficial layers. The soil's granulometry only showed a difference in depth, with the higher clay content being directly proportional to the depth. We observed an increase of the acidity components with the application of the doses and increased depths. The abundance of Na and S in IOSW promoted an increase in the soil contents and in depth. A Ca, Mg, and V% reduction occurred both with higher doses and lower depths, albeit there was an increase of cation exchange capacity with the application of the doses. The IOSW doses also increased the P content and the micronutrients Cu, Zn, Mn, and B, especially in the superficial layer, and only Cu increased in depth. No mineral alteration was observed due to OSW use; IOSW application increased the microbial activity in the soil and reduced C<sub>org</sub>. Under field conditions, it caused soil dispersion in the superficial layers, contrasting effects in available nutrients and increasing acidity components.

**Keywords:** Subtropical soil, waste disposal, organic carbon, exchangeable sodium.

---

<sup>2</sup>Master's Dissertation in Soil Science. Graduate Program in Soil Science, Faculty of Agronomy, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (48p.) March, 2022

## SUMÁRIO

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....   | <b>3</b>  |
| <b>3</b> | <b>HIPÓTESE</b> .....  | <b>8</b>  |
| <b>4</b> | <b>OBJETIVO</b> .....  | <b>9</b>  |
| <b>5</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....  | <b>10</b> |
| 5.1      | Localização, desenho experimental e coleta das amostras .....  | 10        |
| 5.2      | Caracterização do resíduo industrial orgânico-salino .....   | 11        |
| 5.3      | Análises físicas do experimento em campo.....  | 13        |
| 5.4      | Análises químicas do experimento em campo .....  | 14        |
| 5.5      | Análises mineralógicas do experimento em campo.....  | 14        |
| 5.6      | Análise da respiração microbiana e componentes químicos em ambiente controlado .....                     | 15        |
| 5.7      | Análise estatística.....   | 16        |
| <b>6</b> | <b>RESULTADOS</b> .....  | <b>17</b> |
| 6.1      | Respiração microbiana e parâmetros químicos em amostras incubadas em ambiente controlado.....            | 17        |
| 6.2      | Análises nas amostras de solo do experimento a campo .....   | 18        |
| 6.2.1    | Análises físicas .....   | 18        |
| 6.2.2    | Análises químicas .....  | 21        |
| 6.2.3    | Análises mineralógicas.....  | 27        |
| <b>7</b> | <b>DISCUSSÃO</b> .....   | <b>29</b> |
| 7.1      | Respiração microbiana e química do solo incubado com resíduo orgânico-salino em ambiente controlado..... | 29        |
| 7.2      | Análises nas amostras de solo do experimento a campo .....   | 31        |
| 7.2.1    | Análise físicas .....  | 31        |
| 7.2.2    | Análises químicas .....  | 32        |
| 7.2.3    | Análises mineralógicas.....  | 35        |
| <b>8</b> | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | <b>37</b> |
| <b>9</b> | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....  | <b>38</b> |
|          | <b>REFERÊNCIAS</b> .....   | <b>39</b> |

## RELAÇÃO DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| <b>Tabela 1.</b> Composição química do resíduo industrial orgânico salino oriundo da produção de heparina. ....   | 12 |
| <b>Tabela 2.</b> Condutividade hidráulica (CH), macroporosidade (Macro), microporosidade (Mic), porosidade total (Pt) e densidade (Ds) do solo em função de aplicação das doses do RIOS, profundidade e épocas de avaliação. .... | 19 |
| <b>Tabela 3.</b> Granulometria do solo em função da profundidade. ....  | 20 |

## RELAÇÃO DE FIGURAS

- Figura 1.** Localização do experimento de campo..... 10
- Figura 2.** Carbono da respiração microbiana total (A);  $C_{org}$  do solo após o período de incubação (B); Carbono do  $CO_2$  acumulado da respiração microbiana do solo ao longo do período de incubação..... 17
- Figura 3.** pH em água (A); teores de Na e K (B e C) e condutividade elétrica (D) do solo em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino após a incubação das amostras. .... 18
- Figura 4.** Relação argila fina / argila total (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.....21
- Figura 5.** pH em água (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.....22
- Figura 6.** Teor de Al, saturação de Al (m%) e H+Al em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino (A, C e E, respectivamente) ou em função da profundidade (B, D e F, respectivamente). p-valor indica significância do modelo de regressão e significância da ANOVA para as camadas. Letras minúsculas comparam profundidades independente da dose, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).....23
- Figura 7.** Teor de Na trocável (A) e PST% (B) (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade.

Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.....24

**Figura 8.** Teores de Ca e Mg, CTC e V% em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino (A, C e E, e G respectivamente) ou em função da profundidade (B, D e F e H, respectivamente). p-valor indica significância do modelo de regressão e significância da ANOVA para as camadas. Letras minúsculas comparam profundidades independente da dose, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).....25

**Figura 9.** K disponível (A) e  $C_{org}$  (B) no solo em função da profundidade.....25

**Figura 10.** Teores de P (A) e S disponíveis (B) (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.....26

**Figura 11.** Teores de Cu (A), Zn (B) e Mn (C) (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses. ns indica ausência de significância estatística. Teor de B em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino (D) ou da profundidade (E), onde p-valor indica significância da ANOVA para as doses ou a profundidade. Letras minúsculas em E comparam as profundidades independente da dose, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). .....27

**Figura 12.** Difratoograma da fração argila para as doses de 0, 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Hm: hematita e Qz: quartzo. Difratoogramas diferenciais entre dose 40 e dose 0 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> e entre as doses 60 e 0 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. .....28

**Figura 13.** Sucetibilidade magnética em baixa frequência (A) e baixa frequência (B) em função da profundidade. \*Letras minúsculas comparam camadas, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).....28

## **RELAÇÃO DE ABREVIATURAS**

RIOS – Resíduo Industrial Orgânico Salino

C<sub>org</sub> – Carbono Orgânico

PST – Saturação de Sódio

CH – Condutividade Hidráulica

Macro – Macroporosidade

Mic – Microporosidade

Pt – Porosidade total

Ds – Densidade do solo

SM – Suscetibilidade Magnética

## 1 INTRODUÇÃO

O homem exerce diversas ações sobre o solo, e desde que passou a dominar a agricultura sua interação com o solo só aumentou. Inúmeras atividades ligadas ao setor agrícola são realizadas todos os anos, como por exemplo cultivo de florestas, lavouras, preparo do solo, calagem, fertilização, descarte de rejeitos, queimadas, entre outros. Todas essas atividades podem ou não, alterar o equilíbrio do solo, a depender dos limiares de amortização deste. Se extrapolados esses limiares um novo equilíbrio é atingido onde mudanças morfológicas, químicas, mineralógicas, físicas e biológicas são provocadas e possivelmente detectadas.

O uso de resíduos no solo é uma prática utilizada a muito tempo. Os resíduos orgânicos de origem animal ou vegetal são mais comumente utilizados. Com o crescimento e avanço do setor industrial, outros tipos de resíduos surgiram, e uma alternativa por vezes explorada é a deposição desses resíduos no solo agrícola. Um dos segmentos industriais mais importantes da atualidade é o farmacêutico. Dentre a infinidade de fármacos existentes está a heparina, um medicamento muito importante com ação anticoagulante e antitrombótica, empregada em diversos procedimentos médicos. No entanto, a cadeia produtiva deste fármaco tem como subproduto uma grande quantidade de resíduo de caráter orgânico-salino, que se acumula na indústria produtora e é utilizado via aplicação direta no solo.

No mundo contemporâneo, a busca por sistemas de produção mais seguros, eficientes, sustentáveis e rentáveis, faz com que mudanças ocorram frequentemente. Nesse sentido a prática de deposição de resíduos em solos agrícolas é essencial. O solo tem papel fundamental nesse processo, pois é o corpo responsável por armazenar esses resíduos. No entanto, o solo deve ser capaz de inibir ou mitigar os efeitos adversos que a adição possa ocasionar, e

ainda, se beneficiar da adição de nutrientes e compostos que possam melhorar alguma de suas características químicas, físicas ou biológicas.

Esse estudo segue a linha de pesquisa denominada “ações antrópicas sobre a dinâmica de solos tropicais e subtropicais”. Nessa temática já foram investigadas várias intervenções antrópicas sobre o sistema solo, como a correção da acidez do solo com calcário (Azevedo; Kämpf; Bohnen, 1996), a mudança no sistema de manejo do solo sobre a química do solo e a mineralogia dos óxidos de ferro e de argilominerais 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas (Inda *et al.*, 2010; Silva Neto *et al.*, 2008), o efeito de diferentes usos e manejos do solo (Tomasi *et al.*, 2012a; Tomasi; Inda; Dick, 2012b), a disposição de resíduos animais sobre o solo (Fink *et al.*, 2014), e sobre o sistema de integração lavoura-pecuária (Bertolazi *et al.*, 2017).

Diante disso, esse estudo tem a finalidade de observar os impactos da fertilização e o descarte de um resíduo industrial de origem farmacêutica nas propriedades de um Latossolo argiloso em uma região de clima subtropical úmido, com alta precipitação e baixa temperatura média anual. Com isso, identificar as potencialidades de se utilizar este resíduo no solo, tornando o sistema mais sustentável. O estudo traz achados da ação do resíduo nas principais características químicas, físicas, microbiológicas e minerais do solo a curto-médio prazo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A população mundial está em pleno crescimento, e até 2050 estima-se que ocorra um aumento de 26%, chegando à marca de 9,7 bilhões de pessoas (UNITED NATIONS, 2019). A indústria farmacêutica é um dos setores mais importantes da sociedade atualmente. Com o aumento das comorbidades e enfermidades que a humanidade está sujeita, como a crise gerada pela pandemia da Covid-19, o ramo farmacêutico ganha cada vez mais destaque. O Brasil é um dos países mais importantes no mercado de fármacos, ocupando atualmente a 7ª posição no ranking, com estimativas que apontam até 2025 o alcance da 5ª posição (INTERFARMA *et al.*, 2020).

Entre os fármacos de maior importância, está a heparina, um polissacarídeo sulfatado que possui ação anticoagulante e antitrombótica e que é o mais utilizado atualmente com essa finalidade (Lever; Mulloy; Page, 2012). A heparina é o medicamento biológico mais antigo ainda em uso e o segundo mais utilizado, atrás apenas da insulina (Jin *et al.*, 1997; Mulloy *et al.*, 2016). O composto heparina pode ser obtido de várias fontes animais, como de mamíferos, aves, peixes e até de malacostracas (Bianchini *et al.*, 1997; Fu *et al.*, 2013b; Van Der Meer *et al.*, 2017). Atualmente, a maior parte da heparina utilizada no mundo é extraída da mucosa intestinal de suínos, com uma pequena fração sendo obtida de bovinos (Keire *et al.*, 2015).

Mais de 80% de toda a heparina é fabricada na China, maior produtor de suínos do mundo. O mercado de heparina está em plena ascensão e crescimento, com estimativas de ultrapassar os 16 bilhões de dólares em 2025 (TRANSPARENCY MARKET RESEARCH'S, 2020). Isso ocorre frente aos problemas de escassez desse medicamento, como a que ocorreu no ano 2019 nos Estados Unidos e na Austrália (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 2019; FDA, 2019). Essa escassez é impulsionada por alguns

fatores como: o aumento populacional, doenças que podem acometer os plantéis suínos no mundo e pela baixa eficiência dos processos de extração (ONU, 2019; Vilanova; Tovar; Mourão, 2019). Segundo Van Der Meer et al. (2017), para atender o mercado mundial, é necessário processar as vísceras de mais de 1 bilhão de suínos todos os anos. Porém, dados do USDA mostram que a média anual de animais abatidos nos últimos 20 anos foi de 1,1 bilhão (USDA, 2020). Em média são utilizados aproximadamente 0,8 kg de mucosa intestinal de suínos para a extração e purificação de no máximo 260 mg de heparina (Bianchini *et al.*, 1997; Van Der Meer *et al.*, 2017). Por conta da baixa relação, é necessário realizar o processamento de uma quantidade grande de material orgânico, gerando um acúmulo expressivo de resíduo industrial orgânico-salino (RIOS) nas indústrias produtoras (Andréo Filho, 2009).

Embora os processos de extração e de fabricação de heparina tenham avançado nos últimos anos, o RIOS que se acumula na indústria é, em sua totalidade, destinado ao descarte (Baytas; Linhardt, 2020; Taylor *et al.*, 2019). Estudos que visam entender os impactos ambientais ocasionados por processos produtivos de fármacos são importantes, mas escassos. Segundo Belkhir & Elmeligi (2019), que estudaram a emissão de carbono entre as principais fabricantes de fármacos do mundo, o setor foi responsável pela emissão de 52 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> só em 2015. Isso representa uma quantidade que é 55% superior a emissão por todo o setor automobilístico do mundo, para o mesmo período. Ainda, segundo Gao et al. (2019), as emissões de CO<sub>2</sub> do setor farmacêutico da China, segunda maior economia do mundo, aumentaram em mais de 140% de 2000 a 2016.

Desenvolver estratégias para tornar os processos produtivos mais sustentáveis é fundamental. O descarte de resíduos no solo agrícola pode ser uma alternativa barata, segura e eficiente em reduzir impactos ambientais (Aleisa; Alsulaili; Almuzaini, 2021). Na união europeia, cerca da metade de todo o resíduo urbano já é reutilizado através da disposição em solos agrícolas (Collivignarelli *et al.*, 2019; EUROSTAT, 2022). A disposição no solo pode ser uma alternativa viável de destino para o RIOS, que já vem sendo utilizada por agricultores e pecuaristas do sudoeste do estado do Paraná, no sul do Brasil. Além do descarte, a aplicação do RIOS no solo se deve a

presença de nutrientes em sua composição (Fink *et al.*, 2021), com teores variáveis de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K); quantidades baixas ou indetectáveis de metais pesados e microrganismos. Porém, o RIOS possui alta concentração de sódio (Na) e carbono orgânico dissolvido (COD). As altas concentrações de Na no RIOS se devem a adição de metabissulfito de Na nas vísceras de suínos para preservar o material da decomposição. Já o COD se deve a origem e tipo de resíduo, que é exclusivamente formado por tecido orgânico.

A prática de utilizar o solo para o descarte de resíduos não é nova, com diversos setores da indústria tendo desenvolvido soluções que tiveram como foco a disposição de seus subprodutos no solo. O exemplo clássico na agricultura é o do gesso agrícola, um resíduo da indústria produtora de fertilizante fosfatado que não tinha finalidade e era acumulado. Com os avanços das pesquisas sobre sua aplicação ao solo passou a ser considerado um importante condicionante do solo e fonte de Ca e S (Caires; Joris; Churka, 2011). A vinhaça, subproduto da cana de açúcar e considerado por muito tempo um problema sério no setor, atualmente é utilizado no desenvolvimento de novos fertilizantes (Cerri *et al.*, 2020). Resíduos menos convencionais também têm no solo destinos eficientes. São os casos da escoria da indústria metalúrgica (Mouedhen *et al.*, 2019); dos resíduos de curtumes de couros (Bavaresco *et al.*, 2019); dos restos de laticínios (Ahmad *et al.*, 2019); de subprodutos de frigoríficos de aves (Romaniw *et al.*, 2021) e até mesmo de resíduos de origem da indústria farmacêutica (Cucina *et al.*, 2019). Em meio aos diversos tipos de resíduos, os orgânicos são os mais difundidos e utilizados, como por exemplo aqueles derivados de sistemas de produção animal e vegetal (Oliveira Filho *et al.*, 2021; Qaswar *et al.*, 2020).

O solo é o maior reservatório de carbono do mundo, podendo conter cerca de 2 vezes mais carbono que a atmosfera e a vegetação (Ramesh *et al.*, 2019). Resíduos orgânicos como o RIOS são importantes fontes para prover carbono ao solo, manter o estoque e mitigar as emissões de CO<sub>2</sub> (Lal, 2004). Quando adicionados no solo, os resíduos causam modificações nas propriedades químicas, físicas, biológicas e até mineralógicas. Conhecer os impactos que a adição de resíduos promove no solo é fundamental para um manejo adequado. Em geral, as alterações

químicas ocorrem em menor período de tempo e incluem: mudanças de pH, na composição da solução do solo e disponibilidade de nutrientes, na complexação de metais e no aumento do carbono orgânico ( $C_{org}$ ) e da capacidade de troca de cátions (CTC) (Barcellos *et al.*, 2015; Cai *et al.*, 2019; Kalsi; Sikka; Singh, 2016; Lourenzi *et al.*, 2016). O carbono é componente vital de toda a vida, no solo é utilizado como substrato e fonte de energia dos microrganismos. A adição de compostos orgânicos leva a aumento da atividade e da respiração do solo, onde diferentes tipos de compostos orgânicos são responsáveis pela diversidade de espécies da microbiota do solo (Hungria *et al.*, 2009; Soares *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2016; Ye *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021). Os grupos funcionais químicos presentes nos compostos orgânicos podem ainda agir como ligantes com partículas inorgânicas e promover a dissolução de minerais (Lazo; Dyer; Alorro, 2017; Wu *et al.*, 2021).

Na física do solo, algumas das alterações que estão relacionadas a aplicação de resíduos orgânicos são a melhoria na formação e estabilidade de agregados, aumento da porosidade, a redução da densidade e o melhor armazenamento e disponibilidade de água (Dai *et al.*, 2021; Lin *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2017).

No entanto, a presença de altas concentrações de Na no RIOS pode vir a ser preocupante, tornando necessário um aprofundamento sobre os possíveis impactos que podem ser causados. No solo, o Na é classificado como um elemento de alta mobilidade relativa nas mais diferentes condições ambientais (oxidante, redutora, ácida, neutra e alcalina) (Levinson, 1974). A maior mobilidade do Na frente aos demais nutrientes e elementos encontrado em maior concentração no solo se dá pelas características química do elemento. Em sua forma iônica, o Na possui apenas uma carga elétrica, além disso, o raio iônico hidratado do elemento é relativamente grande (0,358 nm), e devido essas características, a adsorção de Na nos colóides é baixa em relação aos demais cátions (Baraza; Hasenmueller, 2020). O Na é facilmente removido por lixiviação pela água que infiltra no solo, tornando o Na um elemento com potencial de contaminação de recursos hídricos, quando em excesso. Solos sódicos são caracterizados por possuir porcentagem de sódio trocável (PST)  $\geq 15\%$ , condutividade elétrica  $< 4 \text{ ds m}^{-1}$  e pH  $> 8,5$  (Santos *Et Al.*, 2018; Zaman; Shahid; Heng, 2018). A sodicidade provocada pela adição

excessiva de Na, pode ocasionar problemas de germinação de sementes pelo efeito osmótico que o sal proporciona (De La Reguera *et al.*, 2020; Parihar *et al.*, 2015).

Devido suas características químicas, o Na é agente químico ativo na dispersão das partículas, e comumente utilizado em metodologias analíticas para quantificar as frações granulométricas do solo (Teixeira *et al.*, 2017). Em teores elevados no solo, o Na pode ser agente causal de alterações importantes nas propriedades físicas. A dispersão das partículas promove a degradação da estrutura, com impacto no sistema de poros, dificultando a drenagem e condutividade hidráulica do solo (Awedat *et al.*, 2021; Fei *et al.*, 2019; Frenkel; Goertzen; Rhoades, 1978). Essas mudanças são importantes e uma vez que ocorram, perdas de solo por processos erosivos são favorecidas.

Considerando a produção de 35 milhões de litros de RIOS em média nos últimos anos na região sudoeste do Paraná - Sul do Brasil, e a possibilidade de dispor esse material no solo como forma de reduzir seu impacto ambiental e, possivelmente, gerar melhorias na qualidade do solo, é importante que se investigue e melhor se compreendam os efeitos da utilização do RIOS nas características físicas, químicas, microbiológicas e mineralógicas do solo.

### **3 HIPÓTESE**

O presente estudo pressupõe que a adição anual no solo do resíduo orgânico-salino oriundo da cadeia produtiva da heparina pode alterar a atividade microbiana do solo; causa a dispersão das partículas do solo e a translocação de argila; altera a distribuição de poros e a densidade do solo; altera o complexo sortivo do solo, aumentando a oferta de nutrientes bem como a saturação de Na; e promove dissoluções complexativas de minerais pedogênico em função dos ácidos orgânicos presentes no resíduo.

#### **4 OBJETIVO**

Avaliar os efeitos a médio prazo da aplicação de resíduo industrial orgânico-salino da produção de heparina (RIOS), como fonte de nutrientes em doses crescentes, nas propriedades microbiológicas, físicas, químicas e mineralógicas, em distintas camadas de um Latossolo, no sudoeste do Paraná.

## 5 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Localização, desenho experimental e coleta das amostras

O estudo foi realizado na área experimental do Instituto Federal do Paraná – Campus Palmas (26° 30' 42,408" S 51° 58' 59,563" W), em um experimento implantado no ano de 2017 (Figura 1). O clima do local é do tipo Cfb, temperado e úmido segundo a classificação de Köopen (Alvares *et al.*, 2013). A altitude média é de 1100 m, com precipitação média anual de 2142 mm (IAPAR-EMATER, 2020). O solo da área é classificado como um Latossolo Bruno (Santos *et al.*, 2018) de classe textural argilo-siltoso, com teores de argila, silte e areia na camada 0 a 20 cm de 447 g kg<sup>-1</sup>, 438 g kg<sup>-1</sup> e 115 g kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

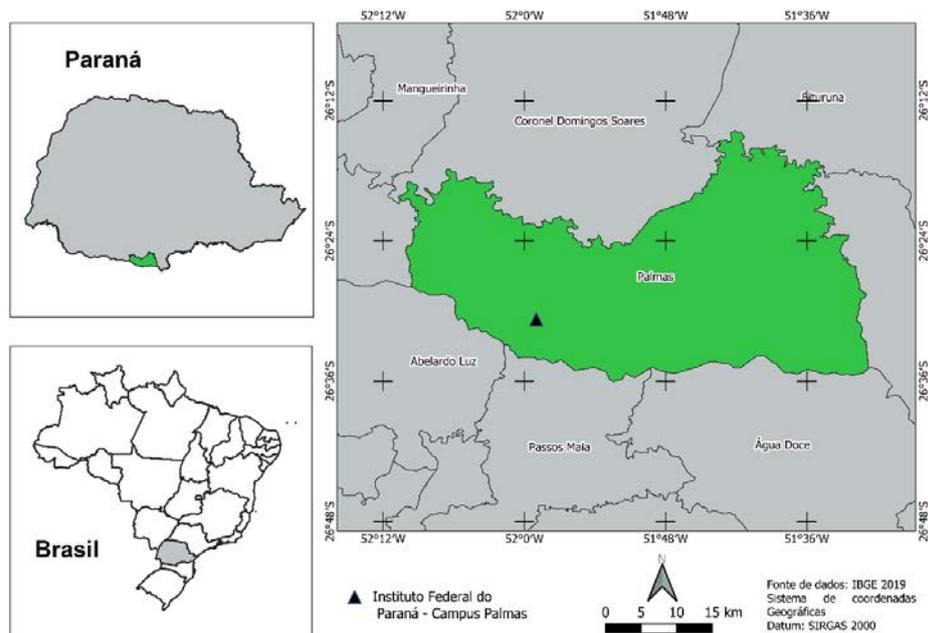


Figura 1. Localização do experimento de campo.

No experimento foram aplicadas anualmente doses crescentes do resíduo industrial orgânico-salino (RIOS) como única fonte de nutrientes, sendo elas: 0, 10, 20, 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso com 4 repetições, totalizando 20 unidades experimentais com dimensões de 2 x 4 m (8 m<sup>2</sup>). As aplicações do RIOS no experimento foram realizadas sempre antes da semeadura das culturas de verão. Para o primeiro cultivo (2017/2018) foi adicionado 160 kg ha<sup>-1</sup> do fertilizante formulado NPK 09-33-12 para o cultivo de milho e a partir disso a fertilização ocorreu exclusivamente por nutrientes que estão presentes no RIOS.

Anterior a instalação do experimento a área se encontrava como área de cultivo por apenas 7 anos, e anterior área de campo nativo. Desde 2017, os cultivos vêm sendo conduzidos sob plantio direto conforme segue: cultivo de milho (*Zea mays* cv. Dow 2a620pw) no primeiro ano (2017/2018), com densidade de semeadura de 6,5 plantas m<sup>2</sup> em espaçamento de 0,45 cm entre linhas. Do segundo ao quarto ano (2018-2019; 2019-2020; 2020-2021) foi realizado o cultivo da soja (*Glycine max* L. cv TMG7062) na densidade de 25 plantas m<sup>2</sup> com 0,45 cm de espaçamento entre linhas. Durante os períodos de inverno foi realizada a semeadura de aveia preta (*Avena sativa*) como cultura de cobertura, sem adição de fertilizantes. Todos os tratamentos fitossanitários foram realizados conforme a necessidade, de acordo com o monitoramento.

A coleta das amostras para as análises de granulometria, relação argila fina / argila total, análises químicas e mineralógicas, foi realizada em agosto de 2020, nove meses após a última aplicação e em pleno desenvolvimento da cultura de cobertura. Em cada parcela foram coletadas amostras nas seguintes camadas do solo: 0-5; 5-10; 10-20; 20-30; 30-40 e 40-60 cm. As amostras foram secas ao ar, moídas e peneiradas em malha de 2 mm para obtenção da fração terra seca ao ar (TFSA).

## **5.2 Caracterização do resíduo industrial orgânico-salino**

O RIOS proveniente da produção de heparina, é um líquido viscoso de coloração amarelada. Possui valor de pH próximo a neutralidade, com valor médio de 6,4. Em sua composição são encontrados teores de todos os macronutrientes essenciais as plantas, como nitrogênio (N), cálcio (Ca), magnésio (Mg), fósforo (P), potássio (K) e enxofre (S), em teores médios

expressivos. Contudo, é encontrado uma concentração alta de Na devido os processos de conservação para fabricação da heparina. Além da presença em menor concentração de alguns micronutrientes como zinco (Zn), ferro (Fe) e cobre (Cu). Devido sua origem ser de material orgânico, o resíduo é rico em carbono orgânico ( $C_{org}$ ), com diversos ácidos orgânicos, tais como: oxálico, cítrico, ascórbico, málico, succínico, acético, propiônico e butírico. Em geral, a contagem de microrganismos é baixa e os teores de metais pesados não são detectáveis (Tabela 1).

**Tabela 1.** Composição química do resíduo industrial orgânico salino oriundo da produção de heparina e total aplicado em cada dose.

| Parâmetro                     | Concentração<br>mg L <sup>-1</sup> | Total aplicado (kg ha <sup>-1</sup> )            |      |      |      |      |
|-------------------------------|------------------------------------|--|------|------|------|------|
|                               |                                    | Doses do RIOS (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |
|                               |                                    | 0  | 10   | 20   | 40   | 60   |
| N <sub>total</sub>            | 11940                              | 0  | 119  | 239  | 478  | 716  |
| P <sub>total</sub>            | 1205                               | 0  | 12   | 24   | 48   | 72   |
| S <sub>total</sub>            | 13970                              | 0  | 140  | 279  | 559  | 838  |
| K                             | 595                                | 0  | 6    | 12   | 24   | 36   |
| Ca                            | 120                                | 0  | 1    | 2    | 5    | 7    |
| Mg                            | 443                                | 0  | 4    | 9    | 18   | 27   |
| Na                            | 2400                               | 0  | 24   | 48   | 96   | 144  |
| Zn                            | 4,28                               | 0  | 0,04 | 0,09 | 0,17 | 0,26 |
| Fe                            | 7,63                               | 0  | 0,08 | 0,15 | 0,31 | 0,46 |
| Cu                            | 0,22                               | 0  | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,01 |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 10935                              | 0  | 109  | 219  | 437  | 656  |
| Sólidos totais                | 137664                             | 0  | 1377 | 2753 | 5507 | 8260 |
| Carbono orgânico              | 83594                              | 0  | 836  | 1672 | 3344 | 5016 |
| Ác. oxálico                   | 875                                | 0  | 9    | 18   | 35   | 53   |
| Ác. cítrico                   | 3420                               | 0  | 34   | 68   | 137  | 205  |
| Ác. málico                    | 915                                | 0  | 9    | 18   | 37   | 55   |
| Ác. succínico                 | 3545                               | 0  | 35   | 71   | 142  | 213  |
| Ác. acético                   | 4085                               | 0  | 41   | 82   | 163  | 245  |
| Ác. propiônico                | 11848                              | 0  | 118  | 237  | 474  | 711  |
| Ác. butírico                  | 1011                               | 0  | 10   | 20   | 40   | 61   |

### 5.3 Análises físicas do experimento em campo

Amostras de solo indeformadas em anéis volumétricos ( $\varnothing = 7,2$  cm e  $h = 6$  cm) foram coletadas em duplicatas nas profundidades de 0 – 6 cm e 6 – 12 cm. Essa amostragem foi realizada em duas épocas distintas. Época A - logo após a aplicação do RIOS em novembro de 2019. E época B - em fevereiro de 2020, na fase reprodutiva da soja, cerca de 60 dias após a aplicação do RIOS período observado por Fink et al. (2021) em que o Na é lixiviado da camada 0 – 10 cm. Para evitar perda de material ou destruição das amostras, todas tiveram a fixação de um tecido poroso na extremidade inferior do anel.

As amostras nos anéis foram submetidas a saturação de água por 24 horas. Metade das amostras foi destinada para determinação da macroporosidade, microporosidade, porosidade total e densidade. A macroporosidade, foi obtida pela diferença na massa da amostra saturada e após ser submetida a mesa de tensão com 60 cm de coluna de água. A microporosidade foi estimada pela massa de água obtida pela diferença da massa da amostra após a tensão de 60 cm H<sub>2</sub>O e a massa da amostra seca. Já a porosidade total foi estimada pelo somatório da macroporosidade e da microporosidade (Teixeira et al., 2017).

Na outra metade das amostras em anéis foi analisada a condutividade hidráulica do solo. Cada amostra foi submetida a uma pressão constante com lâmina de água de 2 cm de espessura. A água percolada na amostra foi coletada nos tempos: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120 e 180 minutos após início da percolação. A condutividade hidráulica foi obtida conforme Teixeira et al. (2017).

A análise granulométrica das amostras foi realizada pelo método da pipeta (Teixeira et al., 2017). A areia foi separada por peneiramento úmido ( $\varnothing < 53$   $\mu\text{m}$ ), a argila foi extraída de acordo com o tempo de sedimentação das partículas conforme a Lei de Stokes e o silte foi obtido pela diferença da fração areia e argila total. A fração argila foi ainda, separada em argila fina ( $\varnothing < 0,05$   $\mu\text{m}$ ) e argila grossa ( $\varnothing = 0,10 - 2,00$   $\mu\text{m}$ ), por centrifugação conforme Jackson (1969). Com as diferentes frações da argila foi determinado a relação entre a

argila fina e a argila total pela expressão,

$$\text{Argila fina/argila total} = \frac{\text{argila fina}}{(\text{argila fina} + \text{argila grossa})}$$

#### 5.4 Análises químicas do experimento em campo

Nas amostras da fração TFSA procedeu-se a caracterização química. O pH do solo foi determinado em uma suspensão solo:água de 1:1. Em seguida, adicionou-se 5 mL de solução tampão SMP para determinação do índice SMP e estimativa da acidez potencial do solo (H+Al) pela equação propostas por Kaminski et al. (2001).

O P e o K disponíveis foram extraídos com solução Mehlich-I. Os elementos Ca, Mg, Al, Mn e Na trocáveis foram extraídos com solução de NH<sub>4</sub>Cl 1 mol L<sup>-1</sup>. O S do SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> foi extraído em meio ácido com solução CaHPO<sub>4</sub> (500 mg L<sup>-1</sup> de P). Os micronutrientes Zn e Cu foram extraídos com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e o B com água quente (Tedesco *et al.*, 1995). Todos os elementos foram determinados através da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O teor de C<sub>org</sub> foi determinado pelo método da digestão úmida com oxidação por dicromato de potássio 0,0667 mol L<sup>-1</sup> (Teixeira *et al.*, 2017). As determinações realizadas serviram de base para o cálculo da capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC) através da expressão:  $CTC = Na + K + Ca + Mg + (H + AL)$ ; da saturação por cátions (V%):  $V\% = \frac{(Ca+Mg+K+Na)}{CTC} * 100$ , e da saturação por Na (PST):  $PST = \frac{Na}{CTC} * 100$  (Teixeira *et al.*, 2017).

#### 5.5 Análises mineralógicas do experimento em campo

As análises por DRX foram realizadas em equipamento Bruker D2 Phaser, com catodo Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As lâminas foram confeccionadas com material em pó e sem orientação (0,42 g) apenas da fração argila, nas amostras correspondentes as doses de 0, 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> da camada 0 – 5 cm. A faixa de varredura para todas as amostras foi de 4 a 50 °2 $\theta$ , com incremento de 0,004°, e com tempo de leitura de 2 s em cada incremento. A identificação dos minerais foi realizada conforme os dados de difração descritos por Brown & Brindley (1980).

A análise da suscetibilidade magnética do solo (SM) foi realizada em todas as amostras e com 2 g de solo. A SM foi determinada em baixa (SM<sub>Low</sub>) e alta (SM<sub>High</sub>) frequências utilizando um susceptibilímetro Bartington MS2B equipado com sensor de frequência dual (Dearing *et al.*, 1996). Em cada amostra a SM foi determinada pela média de três leituras corrigidas pela leitura intercalada de uma amostra em branco.

### **5.6 Análise da respiração microbiana e componentes químicos em ambiente controlado**

Um estudo sobre atividade microbiana foi realizado em ambiente controlado concomitantemente ao experimento de campo. Para isso, foram coletadas amostras de solo da camada 0 – 20 cm em uma área ao lado do experimento de campo, em local que nunca recebeu adição do resíduo. Os tratamentos foram os mesmos do experimento de campo, com a aplicação das 5 doses de RIOS (0, 10, 20, 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>). O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com 4 repetições.

Para o experimento, não foi realizada a secagem das amostras, com a finalidade de não reduzir a atividade microbiana do solo pelo processo de secagem. A umidade do solo foi determinada secando uma pequena subamostra do solo coletado. O valor de umidade foi utilizado como métrica para definir o peso de solo seco a ser utilizado no experimento. Com isso, amostras de 76 g (convertidas em solo seco) de solo foram adicionadas em frascos com vedação hermética. A quantidade de RIOS foi calculada em conjunto com a de água destilada necessária para elevar e padronizar a umidade em 60% da capacidade de campo. A temperatura do ambiente foi padronizada em 25° C.

No recipiente onde as amostras de solo foram incubadas, além do solo, um pequeno recipiente (copo plástico) foi colocado contendo 10 mL de NaOH 1 mol L<sup>-1</sup> para captar o CO<sub>2</sub> liberado. A quantificação e determinação da respiração microbiana do solo seguiu o procedimento descrito em Silva *et al.* (2007) e foi realizada por 47 dias. Ao final do período de incubação, as amostras foram secas em estufa e a determinação de alguns parâmetros químicos foi realizada. Análises de pH em H<sub>2</sub>O, P e K disponíveis e Na trocável foram realizadas seguindo a metodologia descrita em Tedesco *et al.* (1995). Já

o teor de  $C_{org}$  foi realizado por oxidação úmida e a condutividade elétrica com auxílio de condutímetro digital, ambos conforme (Teixeira *et al.*, 2017).

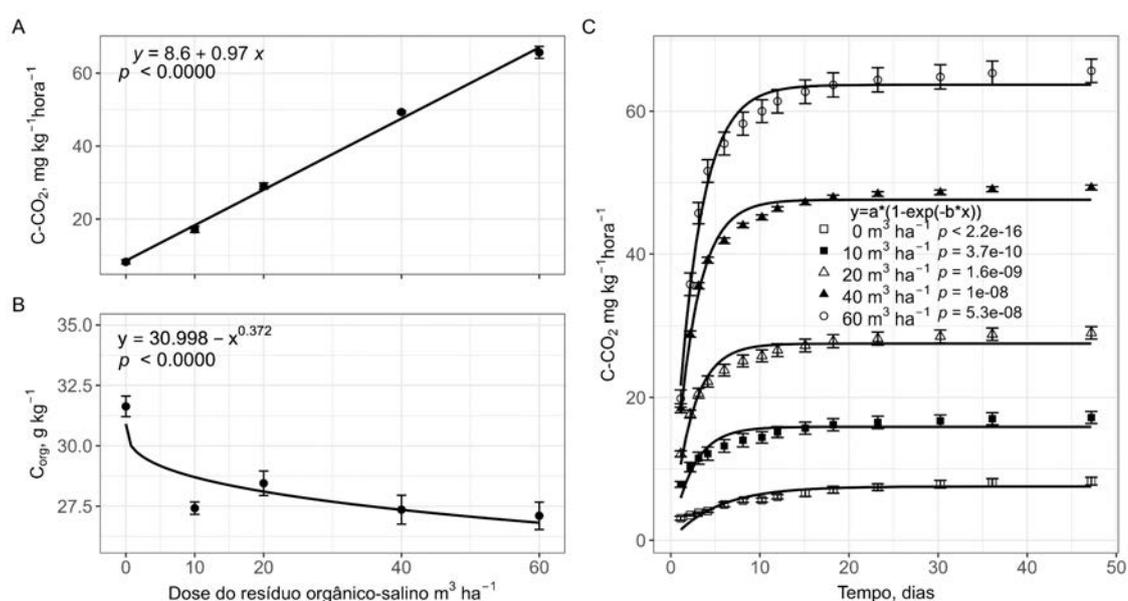
### **5.7 Análise estatística**

Para todos os atributos químicos do solo, granulometria, relação argila fina / argila total e suscetibilidade magnética, foi realizada ANOVA de duas vias, considerando dois fatores, sendo: 5 doses do RIOS e as 6 camadas de solo amostradas. Para os demais parâmetros físicos foi realizada a ANOVA com 3 fatores (5 doses; 2 épocas de coleta e 2 profundidades). A respiração microbiana do solo e todos os atributos químicos determinados nas amostras incubadas foram submetidos a ANOVA de uma via, considerando as doses o único fator. Todas as análises foram feitas considerando 5% de probabilidade de erro. Quando os dados foram significativos ( $p < 0,05$ ), teste de Tukey foi realizado para comparar o fator profundidade e o fator época. Já para as doses, modelos de regressão foram ajustados. Todas as análises foram realizadas com o software R versão 4.1.0 (R Core Team, 2021) utilizando para as análises estatísticas o pacote ExpDes.pt (Ferreira; Cavalcanti; Nogueira, 2021), e para os componentes gráficos o pacote ggplot2 (Wickham, 2016).

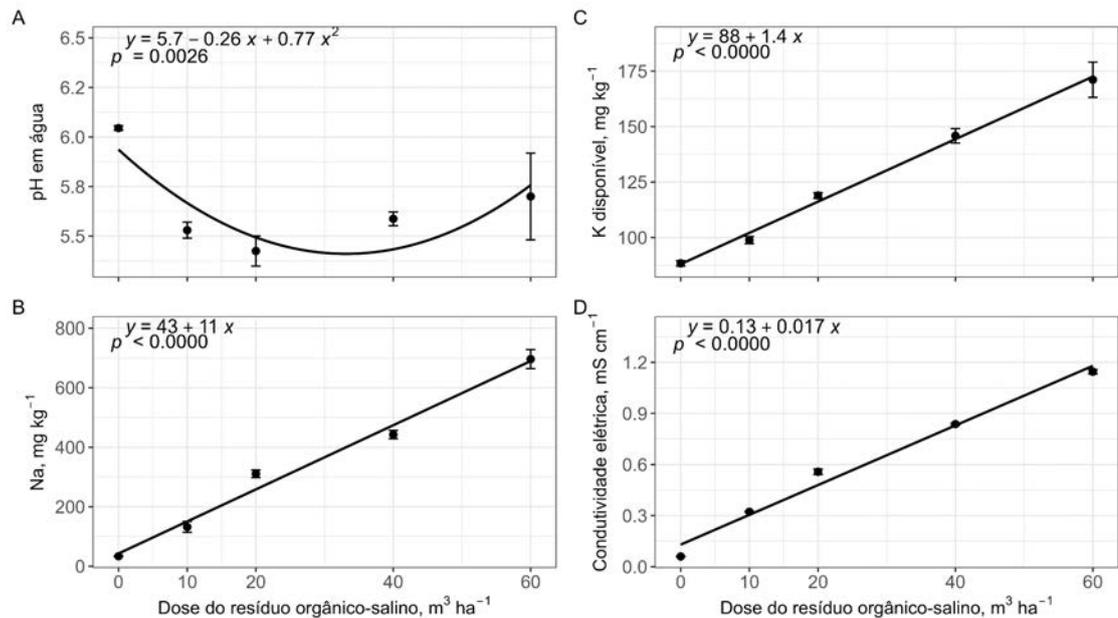
## 6 RESULTADOS

### 6.1 Respiração microbiana e parâmetros químicos em amostras incubadas em ambiente controlado

Considerando o final do tempo de incubação, a emissão de CO<sub>2</sub> pela respiração microbiana apresentou uma relação linear com o aumento da dose do RIOS aplicado as amostras, enquanto o teor de C<sub>org</sub> no solo incubado diminuiu com o aumento da dose (Figura 2A, B). A taxa de emissão de C obedeceu a um ajuste exponencial, com uma rápida taxa de emissão entre o 10<sup>o</sup> - 15<sup>o</sup> dia em todas as doses aplicadas, a partir do que a emissão se estabilizou em patamares crescentes conforme o aumento da dose aplicada (Figura 2C). As análises do solo após o período de incubação apresentaram uma redução do pH em água, e incrementos de Na, K e condutividade elétrica (Figura 3A, B, C e D).



**Figura 2.** Carbono da respiração microbiana total (A); C<sub>org</sub> do solo após o período de incubação (B); Carbono do CO<sub>2</sub> acumulado da respiração microbiana do solo ao longo do período de incubação.



**Figura 3.** pH em água (A); teores de Na e K (B e C) e condutividade elétrica (D) do solo em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino após a incubação das amostras.

## 6.2 Análises nas amostras de solo do experimento a campo

### 6.2.1 Análises físicas

A densidade do solo apresentou alteração pelas doses ou pelas épocas avaliadas (Tabela 2). As doses ocasionaram redução na densidade do solo, sendo maior na época A (após a aplicação do RIOS em novembro de 2019) do que em B (60 dias após a aplicação na fase reprodutiva da soja em fevereiro de 2020). Os parâmetros de condutividade hidráulica, macroporosidade e microporosidade não foram influenciados pelas doses, apenas apresentaram alteração pela época de avaliação (Tabela 2). A condutividade hidráulica e a macroporosidade foram menores na época A, já a microporosidade foi maior na época B. E a porosidade total não apresentou diferença de nenhum fator.

**Tabela 2.** Condutividade hidráulica (CH), macroporosidade (Macro), microporosidade (Mic), porosidade total (Pt) e densidade (Ds) do solo em função de aplicação das doses do RIOS, profundidade e épocas de avaliação.

| <b>Fator</b>                                       | <b>CH</b>          | <b>Macro</b>  | <b>Pt</b> | <b>Mic</b>    | <b>Ds</b>          |
|--|--------------------|---------------|-----------|---------------|--------------------|
|  | cm h <sup>-1</sup> | -----%-----   |           |               | g dm <sup>-3</sup> |
| Dose de resíduo (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ) |                    |               |           |               |                    |
| 0  | 3.89               | 0.09          | 0.64      | 0.55          | 1.59               |
| 10   | 4.87               | 0.10          | 0.65      | 0.55          | 1.57               |
| 20   | 4.46               | 0.09          | 0.64      | 0.55          | 1.57               |
| 40   | 3.96               | 0.09          | 0.63      | 0.54          | 1.57               |
| 60   | 5.14               | 0.10          | 0.65      | 0.55          | 1.51               |
| Valor p*   | 0,3051             | 0,4822        | 0,4737    | 0,8769        | <b>0,0171</b>      |
| Profundidade (cm)                                  |                    |               |           |               |                    |
| 0-6  | 4.31               | 0.09          | 0.64      | 0.55          | 1.57               |
| 6-12   | 4.62               | 0.10          | 0.64      | 0.55          | 1.56               |
| Valor p  | 0,4887             | 0,0844        | 0,9380    | 0,1786        | 0,4123             |
| Época <sup>1</sup>                                 |                    |               |           |               |                    |
| A  | <b>1.99 b*</b>     | <b>0.06 b</b> | 0.64      | <b>0.58 a</b> | <b>1.59 a</b>      |
| B  | <b>6.94 a</b>      | <b>0.13 a</b> | 0.65      | <b>0.52 b</b> | <b>1.53 b</b>      |
| Valor p  | <b>0,0000</b>      | <b>0,0000</b> | 0,1433    | <b>0,0000</b> | <b>0,0001</b>      |
| Valor p - interação                                |                    |               |           |               |                    |
| Dose x Prof  | 0,8605             | 0,1398        | 0,5259    | 0,8679        | 0,7427             |
| Dose x Época                                       | 0,2878             | 0,2104        | 0,7070    | 0,0733        | 0,7459             |
| Prof x Dose  | 0,8405             | 0,5813        | 0,7558    | 0,4362        | 0,5992             |
| Dose x Prof x Época                                | 0,9070             | 0,2630        | 0,9547    | 0,1973        | 0,7104             |

\*Letras minúsculas comparam épocas, letras iguais não diferem pelo teste de Tukey (α = 0,05).

<sup>1</sup>Época de coleta, onde: A - logo após a aplicação do RIOS em novembro de 2019. E, B - em fevereiro de 2020, na fase reprodutiva da soja, cerca de 60 dias após a aplicação do RIOS.

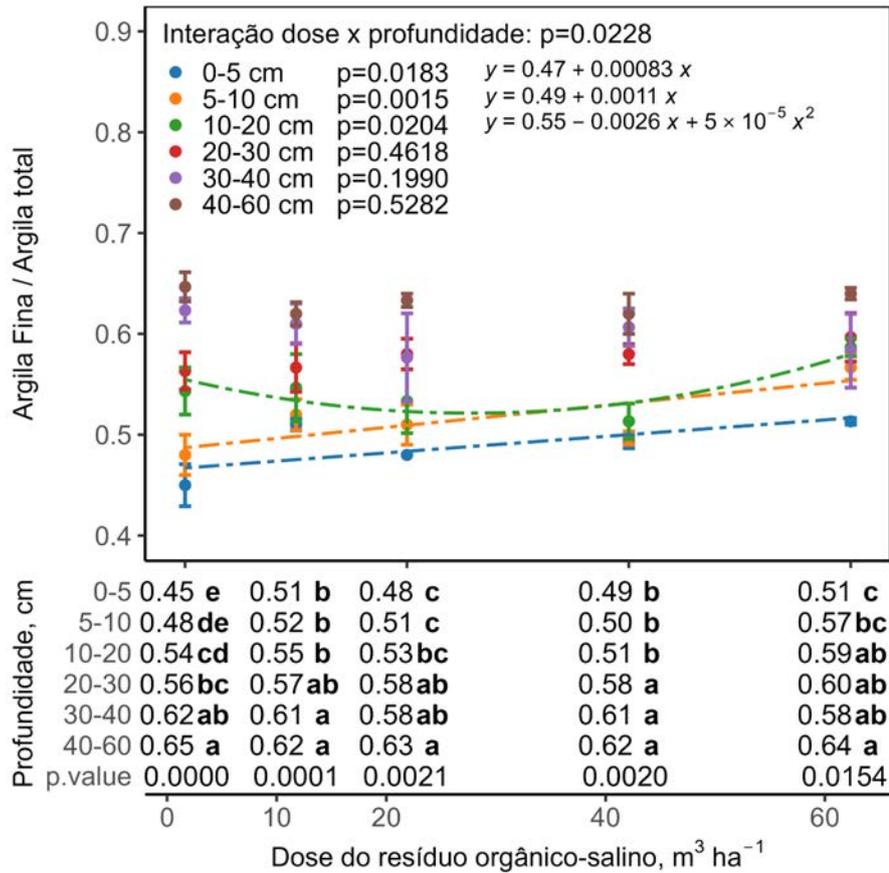
A distribuição granulométrica do solo foi influenciada apenas pela profundidade do solo (Tabela 3). O teor de argila foi menor na camada superficial e aumentou com a profundidade, com uma diferença de 23% entre as camadas superficial (0 – 5 cm) e mais profunda (40 – 60 cm). Já nos teores de silte e de areia dinâmica inversa foi observada, com valores maiores na camada superficial e decréscimo com o aumento da profundidade.

**Tabela 3.** Granulometria do solo em função da profundidade.

| Profundidade (cm) | Argila                         | Areia | Silte  |
|-------------------|--------------------------------|-------|--------|
|                   | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |       |        |
| 0 – 5             | 485 cd*                        | 67 a  | 448 a  |
| 5 – 10            | 482 d                          | 52 ab | 465 a  |
| 10 – 20           | 491 cd                         | 43 bc | 466 a  |
| 20 – 30           | 522 c                          | 34 cd | 444 ab |
| 30 – 40           | 561 b                          | 31 cd | 408 bc |
| 40 - 60           | 600 a                          | 25 d  | 375 c  |

\*Letras minúsculas comparam profundidades, letras iguais não diferem pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).

A proporção de argila fina sobre argila total mostrou interação entre as doses do RIOS e a profundidade (Figura 4). Foi observado que a relação argila fina sobre argila total aumentou com o aumento das doses nas camadas de 0 – 5, 5 – 10 e 10 – 20 cm, porém com maior expressão nas duas primeiras. Para todas as doses do RIOS adicionadas foi observado aumento da proporção argila fina sobre argila total com o aumento da profundidade (Figura 4).

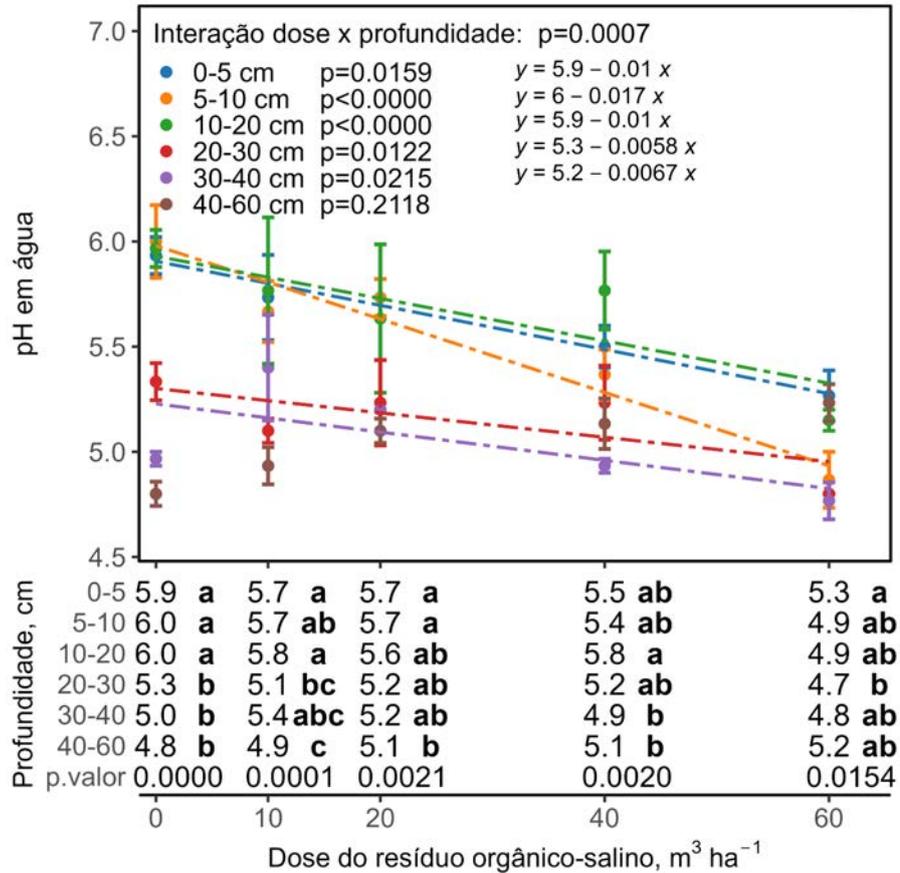


**Figura 4.** Relação argila fina / argila total (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.

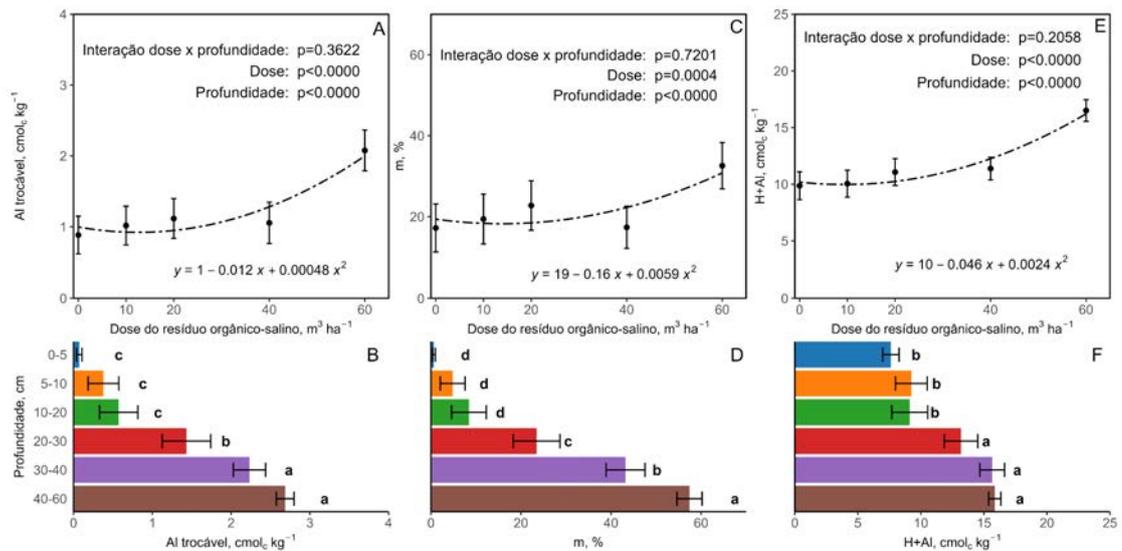
### 6.2.2 Análises químicas

Dos componentes da acidez do solo, o pH em água mostrou interação entre as doses do RIOS e a profundidade do solo, e os teores de Al e H+Al, e a saturação por alumínio (m%) apresentaram apenas efeito simples de dose e profundidade. O pH em água do solo reduziu linearmente com a adição das doses do RIOS, com efeito em todas as camadas com exceção da 40 – 60 cm (Figura 5). Já em profundidade, foi observado que para as doses de 0, 10 e 20  $m^3 ha^{-1}$ , ocorreu redução do pH com o aumento da profundidade, mas nas doses de 40 e 60  $m^3 ha^{-1}$  o pH das camadas superficiais não foi diferente estatisticamente das camadas mais profundas (Figura 5). Os teores de Al, H+Al e a m% aumentaram com a adição das doses do RIOS (Figura 6A, C e E), e

todos os parâmetros de acidez foram maiores com o aumento da profundidade (Figura 6B, D e F).

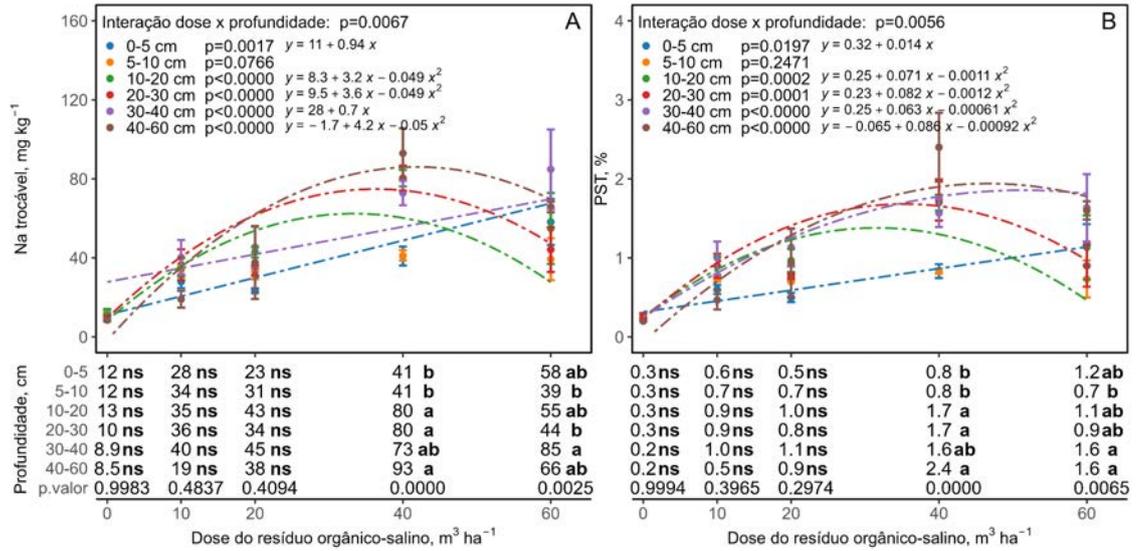


**Figura 5.** pH em água (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.

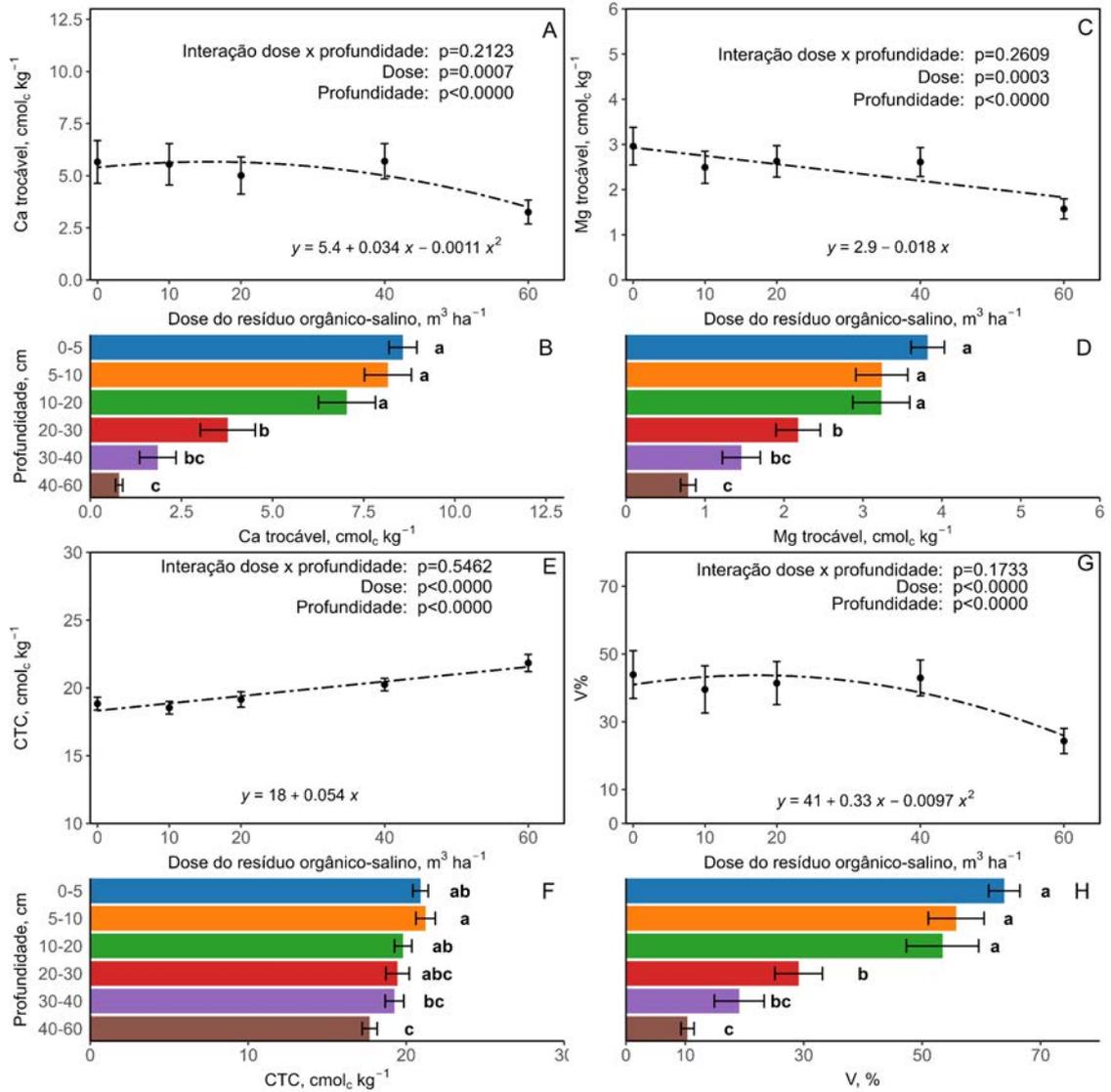


**Figura 6.** Teor de Al, saturação de Al (m%) e H+Al em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino (A, C e E, respectivamente) ou em função da profundidade (B, D e F, respectivamente). p-valor indica significância do modelo de regressão e significância da ANOVA para as camadas. Letras minúsculas comparam profundidades independente da dose, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).

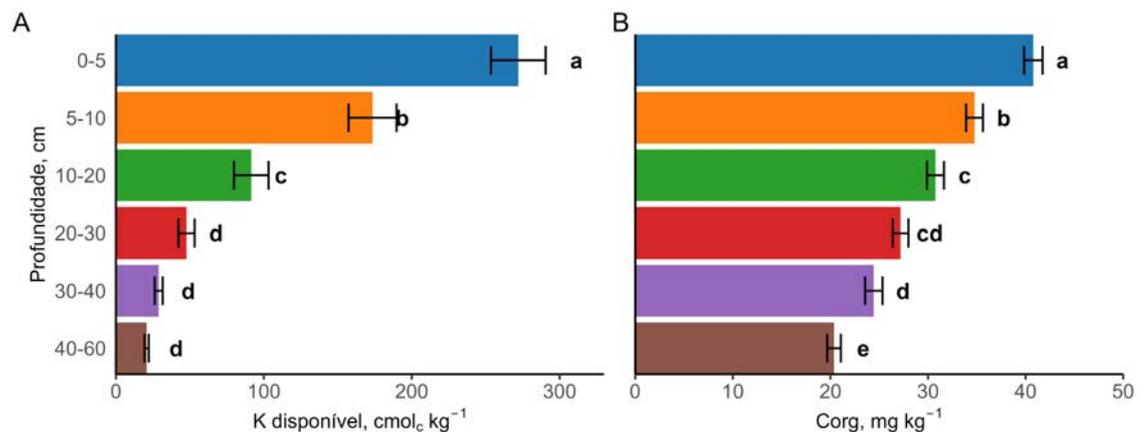
O teor de Na e a saturação por Na (PST) apresentaram interação entre a dose e a profundidade (Figura 7), já os teores de Ca, Mg a CTC e a V% foram influenciados por efeito simples de dose e profundidade (Figura 8). Os teores de K e C<sub>org</sub> foram influenciados apenas por efeito de profundidade (Figura 9). O Na e a PST aumentaram com a adição das doses em todas as camadas, exceto na camada 5 – 10 cm. Em profundidade, somente nas doses de 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> foi observada diferença com aumento de Na e a PST com o aumento da profundidade. Os teores de Ca, Mg e a V% reduziram com a adição das doses do RIOS, em contrapartida a CTC aumentou (Figura 8A, C, E e G). Os teores de Ca e Mg determinados foram classificados como altos segundo a Comissão de Química e Fertilidade do solo (2016), no entanto com a adição da maior dose (60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>) o teor de Ca ficou abaixo do nível crítico (<4 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>). Em relação a profundidade avaliada, foi observado redução com o aumento da profundidade dos teores de Ca, Mg (Figura 8B e D), K, C<sub>org</sub> (Figura 9A e B), e da CTC e V% (Figura 8F e H).



**Figura 7.** Teor de Na trocável (A) e PST% (B) (média de n = 4) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.

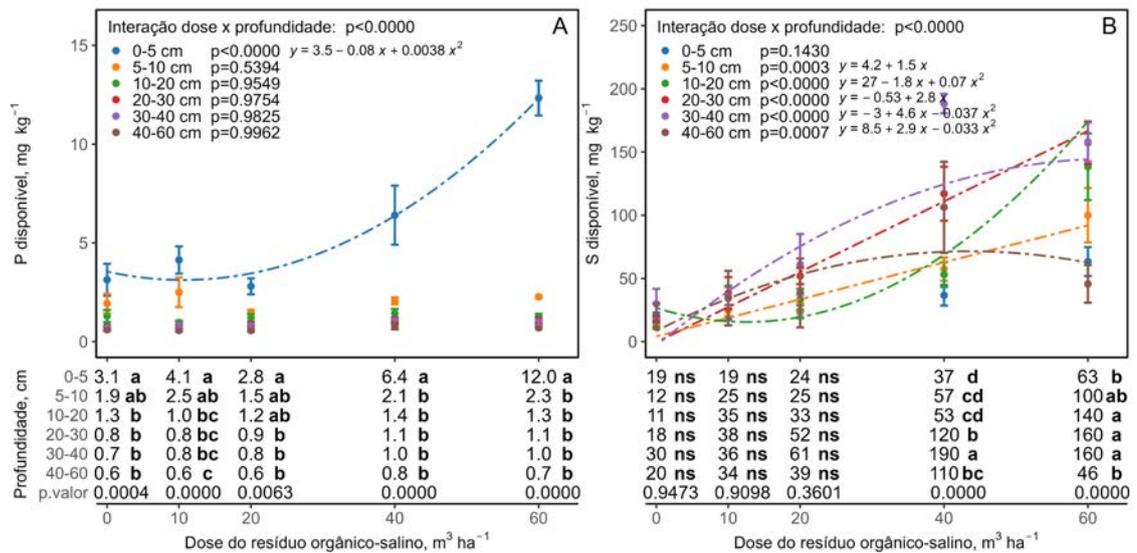


**Figura 8.** Teores de Ca e Mg, CTC e V% em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino (A, C e E, e G respectivamente) ou em função da profundidade (B, D e F e H, respectivamente). p-valor indica significância do modelo de regressão e significância da ANOVA para as camadas. Letras minúsculas comparam profundidades independente da dose, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).



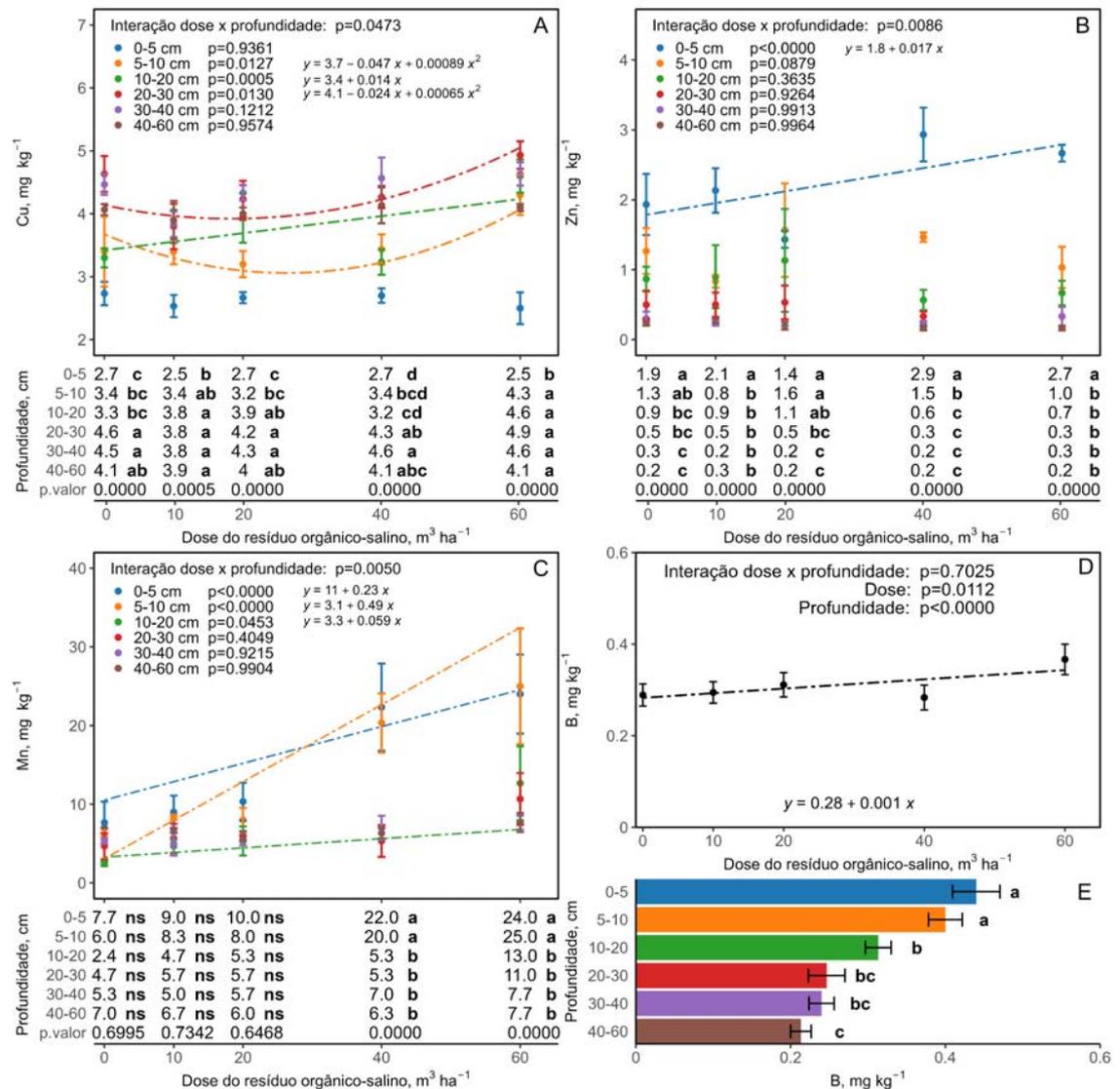
**Figura 9.** K disponível (A) e C<sub>org</sub> (B) no solo em função da profundidade.

O P e o S disponíveis apresentaram interação entre a dose do RIOS e a profundidade (Figura 10). O teor de P aumentou com a adição das doses apenas na camada superficial de 0 – 5 cm (Figura 10A), enquanto o teor de S aumentou com a adição das doses em todas as camadas com exceção da camada 0 – 5 cm (Figura 10B). Independente da dose, o teor de P foi maior em geral na camada de 0 – 5 cm. O S em profundidade só apresentou diferença nas duas maiores doses de 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>, com aumento em profundidade.



**Figura 10.** Teores de P (A) e S disponíveis (B) (média de n = 4) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses.

Os micronutrientes Cu, Zn e Mn apresentaram interação entre a dose e a profundidade (Figura 11A, B e C). O B foi influenciado apenas pela dose ou pela profundidade (Figura 11D e E). A adição das doses do RIOS aumentou os teores de Cu apenas nas camadas de 5 – 10, 10 – 20 e 20 – 30, para Zn ocorreu aumento apenas na camada de 0 – 5 cm e para o Mn o aumento foi nas camadas de 0 – 5, 5 – 10 e 10 – 20 cm. O teor de Cu em profundidade aumentou para todas as doses aplicadas, em contrapartida o teor de Zn reduziu em profundidade também em todas as doses. Para o Mn, foi observado redução do teor com o aumento da profundidade nas doses de 40 e 60 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>. Para o B, também ocorreu aumento do teor com o aumento da dose, o qual foi reduzindo em profundidade (Figura 11D e 11E).

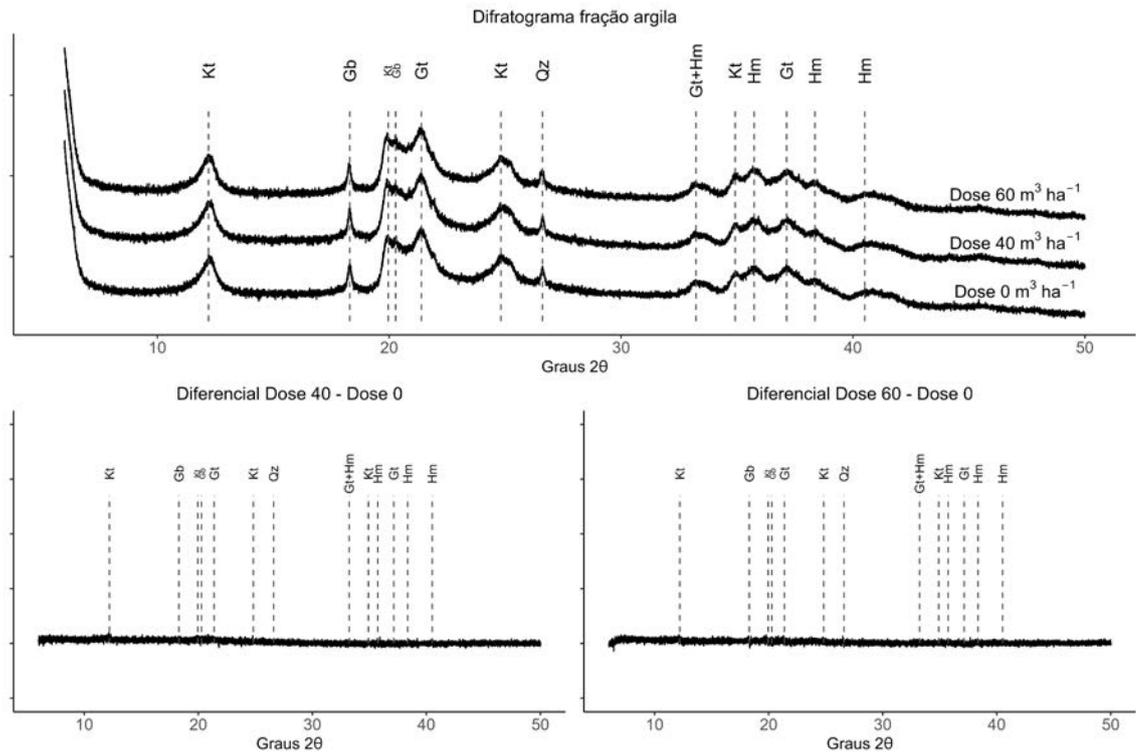


**Figura 11.** Teores de Cu (A), Zn (B) e Mn (C) (média de  $n = 4$ ) em função da interação entre as doses do resíduo industrial orgânico-salino e a profundidade. Letras minúsculas comparam profundidades dentro de uma mesma dose, letras diferentes indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ). p-valor na parte superior mostram significância das curvas de regressão em cada uma das camadas e p-valor na parte inferior mostram significância da ANOVA em cada uma das doses. ns indica ausência de significância estatística. Teor de B em função das doses do resíduo industrial orgânico-salino (D) ou da profundidade (E), onde p-valor indica significância da ANOVA para as doses ou a profundidade. Letras minúsculas em E comparam as profundidades independente da dose, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).

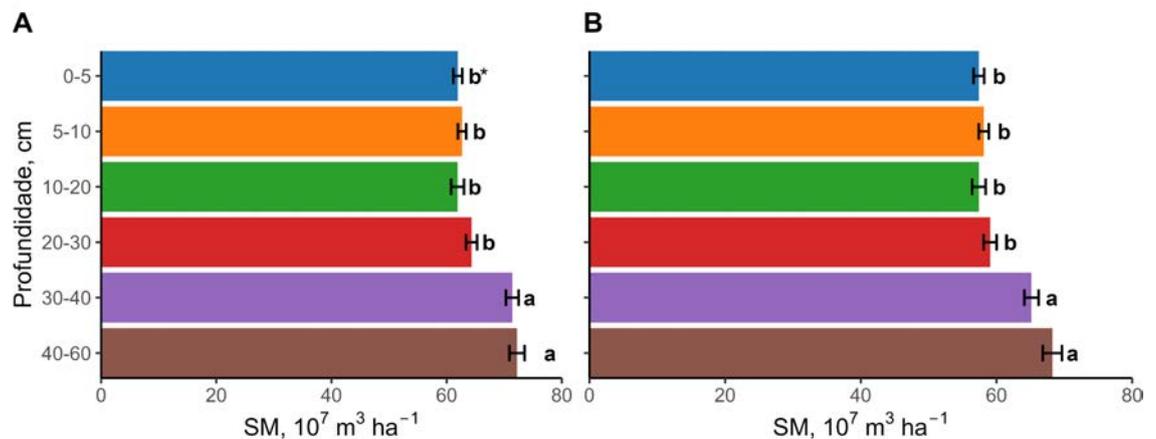
### 6.2.3 Análises mineralógicas

A composição mineralógica da fração argila analisada por difratometria de raios X foi formada pelos minerais: caulinita (Kt), óxido de alumínio gibbsita (Gb), óxidos de ferro goethita (Gt) e hematita (Hm) e de silício

quartzo (Qz) (Figura 12). Os difratogramas diferenciais entre a dose  $0 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  e as doses  $40$  e  $60 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  não indicaram nenhuma alteração mineralógica devido a aplicação do RIOS. A susceptibilidade magnética (SM) do solo apresentou diferença apenas em função da profundidade (Figura 13). Em ambas as frequências analisadas a SM foi menor nas camadas superficiais e aumentou com a profundidade.



**Figura 12.** Difratograma da fração argila para as doses de  $0$ ,  $40$  e  $60 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ . Kt: caulinita; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Hm: hematita e Qz: quartzo. Difratogramas diferenciais entre dose  $40$  e dose  $0 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$  e entre as doses  $60$  e  $0 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ .



**Figura 13.** Suscetibilidade magnética em baixa frequência (A) e alta frequência (B) em função da profundidade. \*Letras minúsculas comparam camadas, letras diferentes indicam diferença estatística pelo teste de Tukey ( $\alpha = 0,05$ ).

## 7 DISCUSSÃO

### 7.1 Respiração microbiana e química do solo incubado com resíduo orgânico-salino em ambiente controlado

A adição de compostos orgânicos e de nutrientes via RIOS foi responsável pela ativação microbiana e aumento da respiração do solo (Figura 2A). É consenso que a atividade microbiana aumenta com a quantidade de C e de nutrientes que são adicionados ao solo. Como observado na Tabela 1, o RIOS é rico em compostos carbônicos e nutrientes, principalmente o N e P. A adição de N no solo é responsável por aumentar ou suprimir a atividade microbiana, a depender de fatores como a dose de N e a quantidade de  $C_{org}$  no solo (Lo Cascio *et al.*, 2017). Em ambientes com baixa quantidade de  $C_{org}$ , a adição de altas doses de N leva a supressão microbiológica (LI *et al.*, 2021). No entanto, nas condições do presente estudo, onde as características climáticas e geográficas da região favorecem o acúmulo de  $C_{org}$  no solo, o limitante passa a ser o teor de N. Além disso, por ser um ambiente não fertilizado, a entrada de N e P via RIOS supre a necessidade microbiológica (Liu *et al.*, 2021; Subedi *et al.*, 2021).

Visto que a adição do RIOS aumentou o teor de Na do solo (Figura 3A), era esperado efeito tóxico na população microbiana e redução da respiração (Rath; Rousk, 2015; Wong *et al.*, 2010). Mas como visto por Yang *et al.* (2018), há um limiar entre a o teor de Na e a redução da respiração, e conforme observado as doses do RIOS não atingiram esse limiar para o solo em estudo. O aumento da respiração foi também responsável por reduzir o teor de  $C_{org}$  do solo (Figura 2B). As frações mais lábeis do carbono podem ter sido utilizadas pelos microrganismos como fonte de energia. Como esperado, a taxa de emissão de C pela respiração microbiana aumentou rapidamente no início

da incubação, proporcional a dose do RIOS por conta do incremento de nutrientes. Porém, a partir do 15º dia a competição por nutrientes entre a microbiota passa a prevalecer, e com isso a população microbiana começa a se estabilizar com posterior queda reduzindo assim a respiração e emissão de C. O  $C_{org}$  do solo também pode ter sido degradado como efeito da adição e permanência do Na nas amostras no ambiente controlado, por meio de uma dispersão das partículas. No solo, frações orgânicas podem estar protegidas fisicamente em microagregados que quando dispersos tornam as mesmas disponíveis a ação dos microrganismos (Adhikari *et al.*, 2019; Lavalley; Soong; Cotrufo, 2020).

A redução do pH devido a dose do RIOS ocorreu por conta do aumento da respiração. Durante a quebra e oxidação dos compostos carbônicos para a respiração ocorre a perda do  $CO_2$  e a liberação de íons  $H^+$  (Raza *et al.*, 2021). A adição de uma grande quantidade de N, K e Na também interferem na acidez do solo. O N do RIOS é encontrado majoritariamente na forma orgânica, mas quando no solo, é rapidamente convertido a formas oxidadas como o nitrato ( $NO_3^-$ ). Nesse processo de nitrificação ocorre a liberação de  $H^+$  (Chen *et al.*, 2020; Hao *et al.*, 2020). Já a adição de altas concentração de K e Na faz com que esses cátions exerçam um efeito de massa deslocando parte de  $H^+$  adsorvido no complexo de troca, fenômeno esse utilizado por metodologias analíticas para quantificar cátions do solo (Teixeira *et al.*, 2017).

O aumento dos teores de K e de Na são decorrentes da alta concentração existente no RIOS (Tabela 1). Esses cátions foram responsáveis também por aumentar a condutividade elétrica do solo. Embora tenha sido encontrado um aumento linear, a condutividade elétrica máxima foi de  $1,2 \text{ mS cm}^{-1}$ , e utilizando-a em conjunto com o pH, ambos os parâmetros não estão de acordo com o necessário para classificar o solo como afetado por sais (Zaman; Shahid; Heng, 2018; Santos *et al.*, 2018).

## 7.2 Análises nas amostras de solo do experimento a campo

### 7.2.1 Análise físicas

Embora o teor de Na do RIOS seja elevado, a dinâmica do elemento no solo e a facilidade com que a maior parte do elemento seja removido do sistema (Figura 7A) foi determinante para que os atributos físicos não fossem modificados com a adição das doses (Tabela 2) a curto prazo. Além disso, como observado, o RIOS causou alteração no complexo sortivo do solo com aumento de Al, que é um cátion que possui 3 cargas elétricas e atua como agregador do solo contrabalanceando o efeito dispersivo do Na (Chairunnisya; Suryaningtyas; Iskandar, 2021).

A época de coleta interferiu nos parâmetros físicos do solo (Tabela 2), pois na época B onde foi observado maior condutividade hidráulica e macroporosidade era em pleno desenvolvimento da cultura da soja. O sistema radicular das plantas é responsável por modificar o espaço poroso do solo. Ao se desenvolverem, as raízes criam bioporos que aumentam a macroporosidade e melhoram a capacidade de drenagem (Yu *et al.*, 2016). Além disso o cultivo de plantas de cobertura anterior ao cultivo da soja pode auxiliar na melhoria das propriedades físicas, e a cultura de interesse se desenvolve melhor (Bertollo *et al.*, 2021).

O incremento de argila em profundidade observado se deve ao processo natural de lessivagem que ocorre ao longo do tempo (Tabela 3) (Calabrese; Richter; Porporato, 2018). No entanto, embora as doses do RIOS não tenham ocasionado incremento de argila, o aumento da relação argila fina / argila total indica que há dispersão das partículas principalmente nas camadas superficiais que estão em maior contato com o RIOS (Figura 4). A adição de teores elevados de Na ao solo está promovendo a dispersão das partículas primárias do solo. Mesmo que grande parte do Na seja removido através da lixiviação, verificamos que ao longo do tempo está se acumulando Na no complexo sortivo do solo (Figura 7A). A permanência de Na no sistema coloidal do solo causa aumento da dupla camada difusa e faz com que as partículas que formam os microagregados sejam repelidas, dispersando-as (Awedat *et al.*, 2021; Javaheri *et al.*, 2022).

Embora as demais propriedades físicas do solo não tenham se alterado como efeito do RIOS (Tabela 2), as alterações na argila fina / argila total indicam que até Latossolos que naturalmente possuem alta estabilidade (Bonetti *et al.*, 2017; Nunes *et al.*, 2021), são propensos a degradação física a médio-longo prazo. Essas partículas dispersas poderão ao longo do tempo ser transportadas pelo perfil, com efeitos no sistema de poros, na densidade e na capacidade de infiltração (Awedat *et al.*, 2021).

### 7.2.2 Análises químicas

A redução do pH no experimento de campo ocorreu principalmente devido à alta concentração de N presente no RIOS, que é convertido de N orgânico para N mineral pela nitrificação, processo que libera  $H^+$  como já discutido (Hao *et al.*, 2020). Esse processo é favorecido em ambientes oxidados e com precipitações regulares como ocorre na região do estudo. O  $NO_3^-$  formado a partir da nitrificação é uma molécula com alta mobilidade no solo. Com a lixiviação de  $NO_3^-$  ocorre um desbalanço no solo, onde há a redução do pH. Além disso, a lixiviação é um dos principais processo de perda do N disponível as plantas, sendo um importante processo no ciclo do nutriente (Padilla; Gallardo; Manzano-Agugliaro, 2018). Há também o efeito do deslocamento de cátions ( $H^+$  e  $Al^{3+}$ ) que a adição excessiva de Na proveniente do RIOS pode provocar. O cultivo de plantas, embora atue de forma lenta, pode impactar em menor escala no pH uma vez que o RIOS promove maior produtividade das culturas e maior absorção de K e Na também devido os cultivos sucessivos com a soja que é uma planta leguminosa e que possui maior potencial na acidificação pela maior absorção de ânions em relação aos cátions (Fink *et al.*, 2021; Goulding, 2016; Kuzyakov; Razavi, 2019).

A redução do pH que as doses do RIOS proporcionaram foi responsável por aumentar os componentes da acidez, como o teor de Al, a m% e o  $H+Al$  (Figura 6A, C e E). Nas doses de 40 e 60  $m^3 ha^{-1}$ , o pH do solo ficou abaixo de 5,5 onde se observa o aparecimento de  $Al^{3+}$  que é tóxico para as plantas (Faria *et al.*, 2021). Mas, embora o RIOS tenha aumentado a acidez, as camadas superficiais tiveram menor acidez devido a correção realizada anterior ao experimento.

O aumento nos teores de Na trocável e S disponível assim como a PST, se deve a alta concentração desses elementos no RIOS. O RIOS aumentou os teores de Na e S em profundidade, o que evidencia a mobilidade desses elementos no solo (Figura 7A e Figura 10B). A lixiviação do íon  $\text{Na}^+$  ocorre devido a formação de par iônico com o  $\text{SO}_4^{2-}$  formando assim o sulfato de sódio ( $\text{NaSO}_4^-$ ) que é móvel. O movimento do  $\text{Na}^+$  em profundidade foi observado por de Fink *et al.* (2021) - eles demonstraram que o Na da camada 0 – 10 cm foi removido em até 60 dias após a aplicação de RIOS. As alterações químicas como deslocamento de cátions que o RIOS promove favoreceu a permanência de Na no complexo sortivo, como observado na Figura 7A. Mas mesmo com esse aumento, a PST de maior valor foi observada na camada 40 – 60 cm e foi de 2,4%, o que é muito abaixo do limite de 15% estabelecido para classificar o solo como salino (Zaman; Shahid; Heng, 2018; Santos *et al.*, 2018).

A redução de Ca e Mg se dá pelo deslocamento desses elementos pela entrada de altas concentrações de Na pelas doses de RIOS. O Na adicionado ao longo dos anos de aplicação ocasiona o desprendimento de outros cátions adsorvido no complexo sortivo do solo, os deixando suscetíveis a movimentação no perfil do solo. Essa movimentação pode ser favorecida pelo RIOS devido a entrada de S que pode formar par iônico com os cátions deslocados (Caires *et al.*, 2011). A redução do pH pelo RIOS também favorece a diminuição da disponibilidade desses nutrientes. Ainda, a redução de Ca e Mg está relacionada com a necessidade das culturas, como visto por Fink *et al.* (2021), o rendimento das culturas com o RIOS foi maior que a média para o estado do Paraná e Brasil. Embora tenha se observado uma redução com a adição do RIOS, os teores de Ca e Mg nas camadas superficiais ainda está muito acima do nível crítico estabelecido pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo (2016), principalmente devido ao alto teor de  $\text{C}_{\text{org}}$  (Figura 9B) e matéria orgânica desse solo que atua como um tampão no fornecimento desses nutrientes.

O aumento da CTC ocorreu possivelmente pela concentração de compostos orgânicos na composição do RIOS. Os grupos funcionais destes compostos são responsáveis por expressar cargas elétricas no solo e aumentar a CTC. Em solos altamente intemperizados, como o Latossolo do estudo, a

contribuição dos compostos orgânicos na CTC é de até 80% (Ramos *et al.*, 2018). Diferente do estudo em ambiente controlado, no campo não se observou redução do  $C_{org}$ . No campo experimental as entradas de C via deposição dos cultivos e as saídas via a respiração podem se anular fazendo com que não sejam observadas diferenças no teor de  $C_{org}$  até o momento (3 anos). Entretanto, podem estar ocorrendo alterações nas formas de C no solo, conforme constatado por Cai *et al.* (2019) em experimento de longo prazo com adição de compostos orgânicos. Neste sentido, formas mais reativas eletricamente podem estar se acumulando, expressando assim maior CTC.

A redução da V% ocorreu devido à redução nos teores de Ca e de Mg (Figuras 8A e C) e devido ao aumento da acidez (Figuras 5 e 6A, C e E) que foi observado com a aplicação das doses do RIOS. O mesmo ocorreu em profundidade, pois a V% reduziu como consequência da redução dos cátions e do aumento dos componentes de acidez em profundidade (Figuras 5; 6B, D e F, Figura 7A e Figura 8B e D).

A adição do RIOS faz com que as plantas absorvam mais K (Fink *et al.*, 2021), o que pode ter influenciado na ausência de resposta desse nutriente em relação às doses e evidenciando o alto grau de fornecimento as plantas e armazenamento de K pelo solo. A alta afinidade do K na CTC é observada pela baixa mobilidade do elemento que se concentrou nas camadas superficiais (Figura 9A).

O P proveniente do RIOS foi responsável por aumentar o teor do nutriente no solo na camada 0 – 5 cm. Na superfície foi observado o maior teor de  $C_{org}$ , sendo esse um importante fator que contribui com a disponibilidade de P. Os compostos orgânicos no solo expressam cargas de caráter negativo e competem com o fosfato pelos sítios de adsorção nos minerais (Fu *et al.*, 2013a; Yang; Chen, 2019). Os ácidos orgânicos presentes no RIOS também contribuem positivamente com a disponibilidade de P, pois também competem com o P na adsorção, sendo a produção desses ácidos um mecanismo importante na absorção de P por plantas e microrganismos (Kalayu, 2019; Rawat *et al.*, 2020; Wang; Lambers, 2020; Wei *et al.*, 2018). No entanto devido à baixa mobilidade do P, nas demais camadas não foi observado efeito da dose. Os óxidos de ferro goethita e hematita, juntamente com o óxido de alumínio gibbsita, os quais foram identificados na análise mineralógica (Figura

12), são os principais responsáveis pela adsorção do P. O fosfato possui uma grande afinidade com esses óxidos e sua interação é específica e de caráter covalente, e ao longo do tempo o P pode passar de formas lábeis para formas de menor labilidade para as plantas, em um processo de troca de ligantes entre os óxidos e o fosfato (Fink *et al.*, 2016; Fink *et al.*, 2016). A hipótese de interação entre o P e o S pode ser levantada neste estudo. Na camada 0 - 5 cm o S não respondeu às doses de RIOS, no entanto em todas as demais houve aumento do S com as doses. Embora o P em relação ao S seja preferencialmente adsorvido na fração mineral do solo, a quantidade de S adicionada via o RIOS é maior que a de P e isso pode ter interferido na adsorção de P, atrasando-a.

A maior disponibilidade dos micronutrientes Cu, Zn e Mn se dá pela redução do pH do solo com o aumento das doses do RIOS (Figura 11A, B e C). A mobilidade desses micronutrientes é relativamente baixa, o que pode ser observado pelo maior teor de Zn e Mn em superfície, uma vez que o Zn possui alta afinidade com a fase mineral do solo, principalmente com os óxidos de Fe (Dash; Dash; Rath, 2020). Já o Mn, assim como o Al não se movimenta no solo é e um elemento tóxico para as plantas quando em alta concentração (Faria *et al.*, 2021). Entretanto, a mobilidade pode ser influenciada pela concentração e pela interação do elemento com as fases minerais e orgânicas do solo. Diferentemente do Zn e do Mn, o Cu pode ter formado par iônico com o S e migrado para subsuperfície. O aumento no teor de B em função das doses do RIOS pode estar relacionado com a adição de  $C_{org}$  via o RIOS que competem com o B pelos sítios de adsorção nos minerais do solo uma vez que os minerais são os principais locais de adsorção de B em solos ácidos (Van Eynde; Weng; Comans, 2020)

### **7.2.3 Análises mineralógicas**

Os minerais identificados na fração argila são compatíveis com a composição mineralógica da Ordem do solo do estudo. Latossolos são caracterizados pelo alto grau de intemperismo, concentrando minerais 1:1 como a caulinita e óxidos cristalinos como a gibbsita, goethita e hematita e também minerais mais resistentes como o quartzo (Figura 12). A adição do RIOS não afetou essa composição mineralógica (Figura 12), possivelmente

devido ao curto tempo do experimento, já que alterações mineralógicas são, em geral, lentas e as últimas a serem observadas. Mas, é possível que a longo prazo sejam observadas modificações por conta dos ácidos orgânicos e por modificações físico-químicas que o RIOS ocasiona no solo.

Devido o RIOS ser constituído por diversos tipos de ácidos orgânicos (Tabela 1), é provável que com o tempo ocorram dissoluções ou transformações de minerais pedogenicos por reações complexativas (Schwertmann, 1991). No entanto essa dinâmica é influenciada por alguns fatores como o tempo de contato entre o ácido orgânico com o solo bem como o tipo de ácido orgânico. Segundo Jones *et al.* (2001), o tempo de vida dos ácidos orgânicos é curto, e pode variar de 30 minutos a 12 horas, e a adição frequente do RIOS pode promover maior tempo de contato. Já em relação ao tipo de ácido, estudos mostram que os ácidos cítrico e málico são responsáveis por uma solubilização de Fe e Al maior em relação aos demais ácidos (Gerke; Römer; Jungk, 1994; Hou *et al.*, 2018), embora evidências apontem que efeito sinérgico entre os ácidos possa ocorrer (Lin *et al.*, 2020). E a existência desses ácidos no RIOS reforça a necessidade de estudo a longo prazo, para investigar alterações mineralógicas.

A SM do solo é dependente dos teores de argila e Fe presente no solo (Mello *et al.*, 2020), e esses parâmetros não foram alterados pelo RIOS o que reflete na susceptibilidade magnética que também não apresentou diferença. No entanto, foi observado aumento de argila em profundidade (Tabela 3), e com isso o teor de Fe, a SM foi maior nas camadas mais profundas (Figura 13).

## 8 CONCLUSÕES

A aplicação de resíduo industrial orgânico-salino da produção de heparina fornece nutrientes e promove aumento da atividade microbiana em ambiente controlado.

Em condição de campo, a curto prazo (3 anos) o resíduo promove a dispersão de partículas finas ( $\varnothing < 0,05 \mu\text{m}$ ) do solo em camadas superficiais. Ainda, promove a acidificação do solo, com efeitos contrastantes na disponibilidade de nutrientes. A composição mineralógica do solo não é altera pela adição anual do resíduo orgânico-salino há curto prazo.

## 9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O descarte do resíduo da produção de heparina no solo não traz problemas de contaminação ambiental em solo subtropical. Ainda, pode ser uma fonte extra de nutrientes principalmente de N desde que as práticas básicas como a calagem sejam regularmente realizadas.

No entanto, há necessidade de acompanhamento a longo prazo para observar se a dispersão do solo vai aumentar e se haverá translocação das partículas dispersas no perfil, o que levaria a uma série de alterações físicas. Para isso análise de micromorfologia deve ser empregada, melhorando a observação e conclusão dos resultados.

Maior tempo é importante também para as alterações mineralógicas. Um estudo de maior período é fundamental para se observar possíveis alterações minerais que o RIOS pode ocasionar no solo. As análises mineralógicas devem avançar com análises de difratometria de argila em lâminas orientadas, e com as dissoluções seletivas em oxalato de amônio e ditionito-citrato-bicarbonato que forneceram mais evidências dessas alterações.

## REFERÊNCIAS

ADHIKARI, Dinesh *et al.* Aerobic respiration of mineral-bound organic carbon in a soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 651, pt. 1, p. 1253–1260, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.271>. Acesso em: 10 jun. 2021.

AHMAD, Talha *et al.* Treatment and utilization of dairy industrial waste : a review. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 88, p. 361–372, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.04.003>. Acesso em: 29 set. 2021.

ALEISA, Esra; ALSULAILI, Abdalrahman; ALMUZAINI, Yasmeen. Recirculating treated sewage sludge for agricultural use: life cycle assessment for a circular economy. **Waste Management**, New York, v. 135, p. 79–89, Nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.08.035>. Acesso em: 27 set. 2021.

ALVARES, Clayton Alcarde *et al.* Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, Stuttgart, v. 22, n. 6, p. 711–728, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>. Acesso em: 6 jun. 2019.

ANDRÉO FILHO, Newton. Desafios na qualidade de heparinas. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 306–307, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s1516-84842009000500004>. Acesso em: 12 maio 2021.

AUSTRALIAN GOVERNMENT. Department of Health. Therapeutic Goods Administration. **Heparin sodium - medicine shortage information**. [Canberra], 2019. Disponível em: <https://apps.tga.gov.au/Prod/msi/Search/Details/heparin-sodium>. Acesso em: 26 ago. 2021.

AWEDAT, Awedat Musbah *et al.* The impact of clay dispersion and migration on soil hydraulic conductivity and pore networks. **Geoderma**, Amsterdam, v. 404, [art.] 115297, Dec. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2021.115297>. Acesso em: 29 set. 2021.

AZEVEDO, A.; KÄMPF, N.; BOHNEN, H. Alterações na dinâmica evolutiva de latossolo bruno pela calagem. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 20, n. 2, p. 191–198, 1996.

BARAZA, Teresa; HASENMUELLER, Elizabeth A. Road salt retention and transport through vadose zone soils to shallow groundwater. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 755, [art.] 142240, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142240>. Acesso em: 11 out. 2020.

BARCELLOS, Milena *et al.* Atributos químicos de Latossolo sob plantio direto

adubado com esterco de bovinos e fertilizantes minerais. **Comunicata Scientiae**, Bom Jesus, v. 6, n. 3, p. 263–273, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.14295/CS.v6i3.527>. Acesso em: 29 set. 2021.

BAVARESCO, Jovana *et al.* Chromium from hydrolyzed leather affects soybean growth and nodulation. **Pedosphere**, Beijing, v. 29, n. 1, p. 95–101, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(17\)60360-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(17)60360-6). Acesso em: 25 set. 2020.

BAYTAS, Sultan N.; LINHARDT, Robert J. Advances in the preparation and synthesis of heparin and related products. **Drug Discovery Today**, London, v. 25, n. 12, p. 2095–2109, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2020.09.011>. Acesso em: 27 ago. 2021.

BELKHIR, Lotfi; ELMELIGI, Ahmed. Carbon footprint of the global pharmaceutical industry and relative impact of its major players. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 214, p. 185–194, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.204>. Acesso em: 12 maio 2021.

BERTOLAZI, Vanessa Thoma *et al.* Impact of an integrated no-till soybean–beef cattle production system on Oxisol mineralogy in southern Brazil. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 149, p. 67–74, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.08.028>. Acesso em: 28 fev. 2022.

BERTOLLO, Altamir Mateus *et al.* Precrops alleviate soil physical limitations for soybean root growth in an Oxisol from southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 206, [art.] 104820, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2020.104820>. Acesso em: 8 jan. 2022.

BIANCHINI, Pietro *et al.* Heterogeneity of unfractionated heparins studied in connection with species, source, and production processes. **Seminars in Thrombosis and Hemostasis**, New York, v. 23, n. 1, p. 3–10, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1055/s-2007-996063>. Acesso em: 24 ago. 2021.

BONETTI, João de Andrade *et al.* Resilience of soils with different texture, mineralogy and organic matter under long-term conservation systems. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 174, p. 104–112, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.06.008>. Acesso em: 7 jan. 2022.

BROWN, G; BRINDLEY, G. W. Identification of clay minerals by X-ray diffraction analysis. **Clays and Clay Minerals**, Long Island City, v. 1, n. 1, p. 119–129, 1980. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/ccmn.1952.0010116>. Acesso em: 8 nov. 2019.

CAI, Andong *et al.* Manure acts as a better fertilizer for increasing crop yields than synthetic fertilizer does by improving soil fertility. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 189, p. 168–175, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.12.022>. Acesso em: 27 set. 2021.

CAIRES, E. F.; JORIS, H. A. W.; CHURKA, S. Long-term effects of lime and gypsum additions on no-till corn and soybean yield and soil chemical properties in southern Brazil. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 45–53, Mar. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2010.00310.x>. Acesso em: 14 out. 2021.

CAIRES, E. F. *et al.* Surface application of gypsum in low acidic Oxisol under no-till cropping system. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 68, n. 2, p. 209–216, mar./abr. 2011. Acesso em: 14 maio 2020.

CALABRESE, Salvatore; RICHTER, Daniel D.; PORPORATO, Amilcare. The formation of clay-enriched horizons by leaching. **Geophysical Research Letters**, Washington, DC, v. 45, n. 15, p. 7588–7595, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1029/2018GL078778>. Acesso em: 14 out. 2021.

CERRI, Bianca Carreiro *et al.* Evaluation of new environmental friendly particulate soil fertilizers based on agroindustry wastes biopolymers and sugarcane vinasse. **Waste Management**, New York, v. 108, p. 144–153, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.04.038>. Acesso em: 27 set. 2021.

CHAIRUNNISYA, R. A.; SURYANINGTYAS, D. T.; ISKANDAR, I. Clay flocculation level with multivalent cations on some paddy soils in Bogor District, West Java, Indonesia. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, Bristol, v. 824, [art.] 012004, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1755-1315/824/1/012004>. Acesso em: 30 maio 2022.

CHEN, Jungang *et al.* Nitrogen addition has contrasting effects on particulate and mineral-associated soil organic carbon in a subtropical forest. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 142, [art.] 107708, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2020.107708>. Acesso em: 7 out. 2021.

COLLIVIGNARELLI, Maria Cristina *et al.* Legislation for the reuse of biosolids on agricultural land in Europe: overview. **Sustainability**, Basel, v. 11, n. 21, [art.] 6015, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su11216015>. Acesso em: 27 set. 2021.

CQFS. **Manual de adubação e calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 11. ed. Porto Alegre: NRS/SBCS, 2016.

CUCINA, Mirko *et al.* Benefits and risks of long-term recycling of pharmaceutical sewage sludge on agricultural soil. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 695, [art.] 133762, Dec. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133762>. Acesso em: 26 set. 2020.

DAI, Wei *et al.* Changes in soil organic carbon fractions in response to wheat straw incorporation in a subtropical paddy field in China. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, Athens, v. 184, n. 2, p. 198–207, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jpln.202000200>. Acesso em: 29 set. 2021.

DASH, Bibek; DASH, Barsha; RATH, Swagat S. A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation. **Separation and Purification Technology**, Boca Raton, v. 240, [art.] 116649, June 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116649>. Acesso em: 14 out. 2021.

DE LA REGUERA, Elizabeth *et al.* The effects of saltwater intrusion on germination success of standard and alternative crops. **Environmental and Experimental Botany**, Amsterdam, v. 180, [art.] 104254, Dec. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2020.104254>. Acesso em: 29 set. 2021.

DEARING, J. A. *et al.* Magnetic susceptibility of soil: an evaluation of conflicting theories using a national data set. **Geophysical Journal International**, Oxford, v. 127, n. 3, p. 728–734, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1996.tb04051.x>. Acesso em: 6 out. 2021.

EUROSTAT - STATISTICAL OFFICE OF THE EUROPEAN UNION. **Sewage sludge production and disposal from urban wastewater (in dry substance (d.s))**. Brussels: European Commission, 12 jan. 2022.

FARIA, Jorge M. S. *et al.* Aluminium, iron and silicon subcellular redistribution in wheat induced by manganese toxicity. **Applied Sciences**, Basel, v. 11, n. 18, [art.] 8745, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3417/11/18/8745>. Acesso em: 14 out. 2021.

FDA - U.S. FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **FDA drug shortages: current and resolved drug shortages and discontinuations reported to FDA**. Silver Spring: FDA, 2019. Disponível em: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/drugshortages/>. Acesso em: 20 set. 2020.

FEI, Yuanhang *et al.* Micro-CT assessment on the soil structure and hydraulic characteristics of saline/sodic soils subjected to short-term amendment. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 193, p. 59–70, Oct. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.05.024>. Acesso em: 19 set. 2021.

FERREIRA, Eric Batista; CAVALCANTI, Portya Piscitelli; NOGUEIRA, Denismar Alves. **ExpDes.pt: pacote experimental designs (português)**. Vienna: The R Foundation, 5 Oct. 2021. Disponível em: <https://cran.r-project.org/package=ExpDes.pt>. Acesso em: 20 out. 2021.

FINK, Jessé Rodrigo *et al.* Industrial saline wastewater in a corn-soybean rotation to enhance crop yield without compromising soil health in a subtropical soil. **Journal of Environmental Management**, London, v. 296, [art.] 113341, Oct. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113341>. Acesso em: 14 out. 2021.

FINK, Jessé Rodrigo *et al.* REVIEW Iron oxides and organic matter on soil

phosphorus availability Óxidos de ferro e matéria orgânica na disponibilidade de fósforo no solo. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 40, n. 4, p. 369–379, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1413-70542016404023016>. Acesso em: 14 out. 2021.

FINK, Jessé Rodrigo *et al.* Adsorption and desorption of phosphorus in subtropical soils as affected by management system and mineralogy. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 155, p. 62–68, 2016b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.07.017>. Acesso em: 14 out. 2021.

FINK, Jessé Rodrigo *et al.* Chemical and mineralogical changes in a Brazilian rhodic paleudult under different land use and managements. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 4, p. 1304–1314, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000400026>. Acesso em: 28 fev. 2022.

FRENKEL, H.; GOERTZEN, J. O.; RHOADES, J. D. Effects of clay type and content, exchangeable sodium percentage, and electrolyte concentration on clay dispersion and soil hydraulic conductivity. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 42, n. 1, p. 32–39, 1978. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj1978.03615995004200010008x>. Acesso em: 29 set. 2021.

FU, Zhiyou *et al.* Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 36, p. 125–131, 2013a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.05.015>. Acesso em: 14 out. 2021.

FU, LI *et al.* Structural characterization of pharmaceutical heparins prepared from different animal tissues. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, New York, v. 102, n. 5, p. 1447–1457, 2013b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jps.23501> Acesso em: 24 ago. 2021.

GAO, Ziyang *et al.* Analysis of energy-related CO<sub>2</sub> emissions in China's pharmaceutical industry and its driving forces. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 223, n. 2019, p. 94–108, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.092>. Acesso em: 10 set. 2021

GERKE, Jörg; RÖMER, Wilhelm; JUNGK, Albrecht. The excretion of citric and malic acid by proteoid roots of *Lupinus albus* L.; effects on soil solution concentrations of phosphate, iron, and aluminum in the proteoid rhizosphere in samples of an oxisol and a luvisol. **Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde**, Hoboken, v. 157, n. 4, p. 289–294, 1994. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jpln.19941570408>. Acesso em: 8 out. 2021.

GOULDING, K. W. T. Soil acidification and the importance of liming agricultural soils with particular reference to the United Kingdom. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 390–399, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/sum.12270>. Acesso em: 14 out. 2021.

HAO, Tianxiang *et al.* Impacts of nitrogen fertilizer type and application rate on soil acidification rate under a wheat-maize double cropping system. **Journal of Environmental Management**, London, v. 270, [art.] 110888, Sept. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110888>. Acesso em: 14 out. 2021.

HOU, Enqing *et al.* Solubility of phosphorus in subtropical forest soils as influenced by low-molecular organic acids and key soil properties. **Geoderma**, Amsterdam, v. 313, p. 172–180, Mar. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.10.039>. Acesso em: 8 out. 2021.

HUNGRIA, Mariangela *et al.* Soil microbial activity and crop sustainability in a long-term experiment with three soil-tillage and two crop-rotation systems. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 42, n. 3, p. 288–296, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2009.05.005>. Acesso em: 29 set. 2021.

IAPAR-EMATER - INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO RURAL DO PARANÁ. **Dados meteorológicos históricos e atuais**: [Estação: Palmas: Per.: 1979-2017]. Curitiba: IAPAR, 2020. Disponível em: <https://www.idrparana.pr.gov.br/system/files/publico/agrometeorologia/medias-historicas/Palmas.pdf>. Acesso em: 15 set. 2021.

INDA, Alberto Vasconcellos *et al.* Aluminum hydroxy-interlayered minerals and chemical properties of a subtropical Brazilian oxisol under no-tillage and conventional tillage. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, Viçosa, MG, v. 34, n. 1, p. 33–41, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-06832010000100004>. Acesso em: 28 fev. 2022.

INTERFARMA - ASSOCIAÇÃO DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA DE PESQUISA. **Guia 2020 Interfarma**. [Monções, SP]: INTERFARMA, 2020.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis advanced course**. Madison: M. L. Jackson, 1969.

JAVAHERI, F. *et al.* Counterions, smectite, and palygorskite increase microstructural stability of saline-sodic soils. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 216, [art.] 105258, Feb. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2021.105258>. Acesso em: 7 jan. 2022.

JIN, L. E. I. *et al.* The anticoagulant activation of antithrombin by heparin. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, DC, v. 94, n. 26, p. 14683–14688, 1997.

JONES, David L. *et al.* Aluminium effects on organic acid mineralization in a Norway spruce forest soil. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 33, n. 9, p. 1259–1267, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(01\)00032-3](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(01)00032-3). Acesso em: 8 out. 2021.

KALAYU, Girmay. Phosphate solubilizing microorganisms: Promising approach

as biofertilizers. **International Journal of Agronomy**, London, v. 2019, [art.] ID 4917256, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2019/4917256>. Acesso em: 14 out. 2021.

KALSI, A.; SIKKA, R.; SINGH, D. Influence of organic and inorganic amendments on the bioavailability of lead and micronutrient composition of Indian mustard (*Brassica juncea* (L.) Czern) in a lead-contaminated soil. **Environmental Earth Sciences**, Heidelberg, v. 75, n. 18, p. 1–10, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6050-2>. Acesso em: 28 set. 2021.

KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D. S.; BARTZ, H. R. Proposta de nova equação para determinação do valor de H+Al pelo uso de índice SMP em solos do RS e SC. *In*: REUNIÃO ANUAL DA ROLAS, 23., 2001, Frederico Westphalen. **Anais [...]**. Frederico Westphalen: ROLAS/SBCS, 2001. p. 21-26.

KEIRE, David *et al.* Diversifying the global heparin supply chain: reintroduction of bovine heparin in the United States? **BioPharm International**, Duluth, v. 28, n. 11, p. 36-42, Nov. 2015. Disponível em: <https://www.biopharminternational.com/view/diversifying-global-heparin-supply-chain-reintroduction-bovine-heparin-united-states-0>. Acesso em: 20 set. 2021.

KUZYAKOV, Yakov; RAZAVI, Bahar S. Rhizosphere size and shape: temporal dynamics and spatial stationarity. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 135, p. 343–360, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2019.05.011>. Acesso em: 14 out. 2021.

LAL, R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change. **Geoderma**, Amsterdam, v. 123, n. 1/2, p. 1–22, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.032>. Acesso em: 28 set. 2021.

LAVALLEE, Jocelyn M.; SOONG, Jennifer L.; COTRUFO, M. Francesca. Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century. **Global Change Biology**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 261–273, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/gcb.14859>. Acesso em: 7 out. 2021.

LAZO, Daniel Eduardo; DYER, Laurence G.; ALORRO, Richard Diaz. Silicate, phosphate and carbonate mineral dissolution behaviour in the presence of organic acids: a review. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 100, p. 115–123, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.013>. Acesso em: 29 set. 2021.

LEVER, Rebecca; MULLOY, Barbara; PAGE, Clive P. **Heparin-a century of progress**. [Berlin]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 207.

LEVINSON, A. A. **Introduction to exploration geochemistry**. Calgary: Applied Publishing, 1974. 612 p.

LI, Kunyu *et al.* Water-dominated negative effects of nitrogen enrichment on soil respiration in a temperate steppe. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 165, [art.] 104023, Sept. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2021.104023>. Acesso em: 7 out. 2021.

LIN, Shao Min *et al.* The synergistic mechanisms of citric acid and oxalic acid on the rapid dissolution of kaolinite. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 196, [art.] 105756, Oct. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105756>. Acesso em: 8 out. 2021.

LIN, Yongxin *et al.* Long-term manure application increases soil organic matter and aggregation, and alters microbial community structure and keystone taxa. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 134, p. 187–196, July 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2019.03.030>. Acesso em: 29 set. 2021.

LIU, Yinzhan *et al.* Short-term phosphorus addition augments the effects of nitrogen addition on soil respiration in a typical steppe. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 761, [art.] 143211, Mar. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143211>. Acesso em: 7 out. 2021.

LO CASCIO, Mauro *et al.* Contrasting effects of nitrogen addition on soil respiration in two Mediterranean ecosystems. **Environmental Science and Pollution Research**, Berlin, v. 24, n. 34, p. 26160–26171, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8852-5>. Acesso em: 7 out. 2021.

LOURENZI, Cledimar Rogério *et al.* Atributos químicos de Latossolo após sucessivas aplicações de composto orgânico de dejetos líquido de suínos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 51, n. 3, p. 233–242, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-204X2016000300005>. Acesso em: 29 set. 2021.

MELLO, Danilo César de *et al.* Soil magnetic susceptibility and its relationship with naturally occurring processes and soil attributes in pedosphere, in a tropical environment. **Geoderma**, Amsterdam, v. 372, [art.] 114364, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114364>. Acesso em: 8 out. 2021.

MOUEDHEN, Ikbél *et al.* Prediction of physical separation of metals from soils contaminated with municipal solid waste ashes and metallurgical residues. **Waste Management**, New York, v. 93, p. 138–152, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.05.031>. Acesso em: 3 mar. 2021.

MULLOY, Barbara *et al.* Pharmacology of heparin and related drugs. **The American Society for Pharmacology and Experimental Therapeutics**, London, v. 68, n. 1, p. 76–141, 2016.

NUNES, Márcio R. *et al.* Inherent and dynamic effects on the structural stability of Brazilian Oxisols. **Geoderma Regional**, Amsterdam, v. 27, [art.] e00426,

Dec. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00426>. Acesso em: 12 out. 2021.

OLIVEIRA FILHO, José de Souza *et al.* Assessing the effects of harvesting with and without burning and vinasse application in sugarcane crops: evaluation of soil fertility and phosphorus pools in different ethanol production systems. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, Amsterdam, v. 307, [art.] 107233, Feb. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.agee.2020.107233>. Acesso em: 28 set. 2021.

PADILLA, Francisco M.; GALLARDO, Marisa; MANZANO-AGUGLIARO, Francisco. Global trends in nitrate leaching research in the 1960–2017 period. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 643, n. 2, p. 400–413, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.215>. Acesso em: 2 jun. 2022.

PARIHAR, Parul *et al.* Effect of salinity stress on plants and its tolerance strategies: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, Berlin, v. 22, n. 6, p. 4056–4075, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3739-1>. Acesso em: 29 set. 2021.

QASWAR, Muhammad *et al.* Soil nutrients and heavy metal availability under long-term combined application of swine manure and synthetic fertilizers in acidic paddy soil. **Journal of Soils and Sediments**, Landsberg, v. 20, n. 4, p. 2093–2106, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11368-020-02576-5>. Acesso em: 27 set. 2021.

R CORE TEAM. **R: a language and environment for statistical computing**. Vienna, Austria: The R Foundation, 2021. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 20 out. 2021.

RAMESH, Thangavel *et al.* Soil organic carbon dynamics: impact of land use changes and management practices: a review. *In*: SPARKS, D. L. (ed.). **Advances in agronomy**. San Diego: Elsevier, 2019. (Book series, v. 156). cap. 1, p. 1-107. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.02.001>. Acesso em: 28 set. 2021.

RAMOS, Fabricio T. *et al.* Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 98, n. 9, p. 3595–3602, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jsfa.8881>. Acesso em: 14 dez. 2021.

RATH, Kristin M.; ROUSK, Johannes. Salt effects on the soil microbial decomposer community and their role in organic carbon cycling: a review. **Soil Biology and Biochemistry**, Amsterdam, v. 81, p. 108–123, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2014.11.001>. Acesso em: 6 out. 2021.

RAWAT, Pratibha *et al.* Phosphate-solubilizing microorganisms: mechanism and their role in phosphate solubilization and uptake. **Journal of Soil Science**

**and Plant Nutrition**, Chilán, v. 21, n. 1, p. 49–68, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42729-020-00342-7>. Acesso em: 14 out. 2021.

RAZA, Sajjad *et al.* Inorganic carbon losses by soil acidification jeopardize global efforts on carbon sequestration and climate change mitigation. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 315, [art.] 128036, Sept. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128036>. Acesso em: 7 out. 2021.

ROMANIW, Jucimare *et al.* C-offset and crop energy efficiency increase due industrial poultry waste use in long-term no-till soil minimizing environmental pollution. **Environmental Pollution**, Barking, v. 275, [art.] 116565, Apr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116565>. Acesso em: 27 set. 2021.

SANTOS, Humberto Gonçalves dos. *et al.* **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 5. ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant and Soil**, The Hague, v. 130, n. 1/2, p. 1–25, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00011851>. Acesso em: 1º mar. 2022.

SILVA, Edmilson Evangelista da; AZEVEDO, Peddro Henrique Sabadin de; DE-POLLI, H. Determinação da respiração basal (RBS) e quociente metabólico do solo (qCO<sub>2</sub>). Seropédica: Embrapa, 2007. 4 p. (Comunicado técnico, 99). Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPAB-2010/34390/1/cot099.pdf>. Acesso em: 27 set. 2021.

SILVA NETO, Luís de França da Silva *et al.* Óxido de ferro em Latossolos tropicais e subtropicais brasileiros em plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, n. 1, p. 1873–1881, 2008.

SOARES, Daiane dos Santos *et al.* How diversity of crop residues in long-term no-tillage systems affect chemical and microbiological soil properties. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 194, [art.] 104316, Nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2019.104316>. Acesso em: 29 set. 2021.

SUBEDI, Praveen *et al.* The effects of nutrient limitations on microbial respiration and organic matter decomposition in a Florida Spodosol as influenced by historical forest management practices. **Forest Ecology and Management**, Amsterdam, v. 479, [art.] 118592, Jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2020.118592>. Acesso em: 7 out. 2021.

SUN, RuiBo *et al.* Fungal community composition in soils subjected to long-term chemical fertilization is most influenced by the type of organic matter. **Environmental Microbiology**, Oxford, v. 18, n. 12, p. 5137–5150, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13512>. Acesso em: 29 set. 2021.

TAYLOR, Sarah L *et al.* By-products of heparin production provide a diverse source of heparin-like and heparan sulfate glycosaminoglycans. **Scientific Reports**, London, [s. l.], v. 9, [art.] 2679, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39093-6>. Acesso em: 27 ago. 2021.

TEDESCO, M. J. *et al.* **Análises de solo, planta e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 1995.

TEIXEIRA, Paulo César *et al.* (ed.). **Manual de métodos de análise de solo**. 3. ed. rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/181717/1/Manual-de-Metodos-de-Analise-de-Solo-2017.pdf>. Acesso em: 27 set. 2021.

TOMASI, Cristiano Albino *et al.* Atributos químicos e área superficial específica em Latossolo subtropical de altitude sob usos e manejos distintos. **Ciencia Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 12, p. 2172–2179, 2012a. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782012005000095>. Acesso em: 28 fev. 2022.

TOMASI, Cristiano Albino; INDA, Alberto Vasconcellos; DICK, Deborah Pinheiro. Substâncias húmicas em Latossolo subtropical de altitude sob usos e manejos distintos. **Ciencia Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 12, p. 2180–2184, 2012b. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-84782012005000101>. Acesso em: 28 fev. 2022.

TRANSPARENCY MARKET RESEARCH'S. **Heparin market insights, 2019-2027**. Albany, NY: Transparency Market Research, Oct. 2020. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/heparin-market.html>. Acesso em: 8 out. 2021.

UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. Population Division. **World population prospects 2019: highlights**. New York: United Nations, 2019. Disponível em: [https://population.un.org/wpp/publications/files/wpp2019\\_highlights.pdf](https://population.un.org/wpp/publications/files/wpp2019_highlights.pdf). Acesso em: 26 set. 2020.

USDA - UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Official USDA estimates**. Washington, DC: USDA, 2020. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/advQuery>. Acesso em: 20 ago. 2021.

VAN DER MEER, Jan-Ytzen *et al.* From farm to pharma: an overview of industrial heparin manufacturing methods. **Molecules**, Basel, v. 22, n. 6, [art.] 1925, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules22061025>. Acesso em: 24 ago. 2021.

VAN EYNDE, Elise; WENG, Liping; COMANS, Rob N.J. Boron speciation and extractability in temperate and tropical soils: a multi-surface modeling approach. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 123, [art.] 104797, Dec. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104797>. Acesso em: 8 mar.

2022.

VILANOVA, Eduardo; TOVAR, Ana M F; MOURÃO, Paulo A S. Imminent risk of a global shortage of heparin caused by the African Swine Fever afflicting the Chinese pig herd. **Journal of Thrombosis and Haemostasis**, Oxford, v. 17, n. 2, p. 254–256, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jth.14372>. Acesso em: 25 ago. 2021.

WANG, Yanliang; LAMBERS, Hans. Root-released organic anions in response to low phosphorus availability: recent progress, challenges and future perspectives. **Plant and Soil**, The Hague, v. 447, n. 1/2, p. 135–156, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11104-019-03972-8>. Acesso em: 16 fev. 2022.

WEI, Yuquan *et al.* Effect of organic acids production and bacterial community on the possible mechanism of phosphorus solubilization during composting with enriched phosphate-solubilizing bacteria inoculation. **Bioresource Technology**, Barking, v. 247, p. 190–199, Jan. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.092>. Acesso em: 16 fev. 2022.

WICKHAM, Hadley. **ggplot2: elegant graphics for data analysis**. New York: Springer-Verlag, 2016. *E-book*.

WONG, V. N. L. *et al.* Soil carbon dynamics in saline and sodic soils: a review. **Soil Use and Management**, Oxford, v. 26, n. 1, p. 2–11, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2009.00251.x>. Acesso em: 6 out. 2021.

WU, Hao *et al.* Mechanisms for the dissolved biochar promoted iron dissolution and consequential chromium release. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 796, [art.] 148923, Nov. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148923>. Acesso em: 29 set. 2021.

YANG, Jisong *et al.* Effect of salinity on soil respiration in relation to dissolved organic carbon and microbial characteristics of a wetland in the Liaohe River estuary, Northeast China. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 642, n. 186, p. 946–953, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.121>. Acesso em: 6 out. 2021.

YANG, Xiaoyan; CHEN, Xiangwei; YANG, Xitian. Effect of organic matter on phosphorus adsorption and desorption in a black soil from Northeast China. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 187, p. 85–91, Apr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2018.11.016>. Acesso em: 14 out. 2021.

YE, Guiping *et al.* Long-term application of manure over plant residues mitigates acidification, builds soil organic carbon and shifts prokaryotic diversity in acidic Ultisols. **Applied Soil Ecology**, Amsterdam, v. 133, p. 24–33, Jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2018.09.008>. Acesso em: 29 set. 2021.

YU, Yang *et al.* Estimation of runoff mitigation by morphologically different cover crop root systems. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 538, p. 667–676, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.04.060>. Acesso em: 8 jan. 2022.

ZAMAN, Mohammad; SHAHID, Shabbir A.; HENG, Lee. **Guideline for salinity assessment, mitigation and adaptation using nuclear and related techniques**. Cham: Springer, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-96190-3>. Acesso em: 7 out. 2021.

ZHANG, Huanjun *et al.* Linking organic carbon accumulation to microbial community dynamics in a sandy loam soil: result of 20 years compost and inorganic fertilizers repeated application experiment. **Biology and Fertility of Soils**, Berlin, v. 51, n. 2, p. 137–150, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00374-014-0957-0>. Acesso em: 29 set. 2021.

ZHANG, Shaobo *et al.* Linking soil carbon availability, microbial community composition and enzyme activities to organic carbon mineralization of a bamboo forest soil amended with pyrogenic and fresh organic matter. **Science of The Total Environment**, Amsterdam, v. 801, [art.] 149717, Dec. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149717>. Acesso em: 29 set. 2021.

ZHAO, Jinsong *et al.* Aggregate stability and size distribution of red soils under different land uses integrally regulated by soil organic matter, and iron and aluminum oxides. **Soil and Tillage Research**, Amsterdam, v. 167, p. 73–79, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.11.007>. Acesso em: 29 set. 2021.