

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE LEMOS DO PRADO

BIOMARCADORES NO SOLO E PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E  
NUTRIENTES VIA ESCOAMENTO SUPERFICIAL EM PLANTIO DIRETO COM  
APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO

CURITIBA

2025

LUCIANE LEMOS DO PRADO

BIOMARCADORES NO SOLO E PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E  
NUTRIENTES VIA ESCOAMENTO SUPERFICIAL EM PLANTIO DIRETO COM  
APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em  
Ciência do Solo, Setor de Ciências Agrárias,  
Universidade Federal do Paraná, como requisito  
parcial à obtenção do título de Doutor em Ciência  
do Solo, Área de Concentração Solo e Ambiente.

Orientadora: Profa. Dra. Nerilde Favaretto  
Coorientadoras: Profa. Dra. Beatriz Helena L. de  
Noronha Sales Maia (UFPR)  
Profa. Dra. Deborah Pinheiro Dick (UFRGS)

CURITIBA  
2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS

Prado, Luciane Lemos do  
Biomarcadores no solo e perdas de água, sedimento e  
nutrientes via escoamento superficial em plantio direto com  
aplicação de dejetos líquido bovino / Luciane Lemos do Prado. –  
Curitiba, 2025.  
1 recurso online: PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência do  
Solo.

Orientadora: Profª. Dra. Nerilde Favaretto  
Coorientadora: Profª. Dra. Beatriz Noronha  
Coorientadora: Profª. Dra. Deborah Dick

1. Cultivo do Solo. 2. Dejetos. 3. Bovino. I. Favaretto, Nerilde.  
II. Noronha, Beatriz. III. Dick, Deborah. IV. Universidade Federal  
do Paraná. Programa Pós-Graduação em Ciência do Solo. V.  
Título.

Bibliotecária: Talita Nunes Silva Gonçalves CRB-9/2244



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO CIÊNCIA DO SOLO -  
40001016014P4

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação CIÊNCIA DO SOLO da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUCIANE LEMOS DO PRADO**, intitulada: **BIOMARCADORES NO SOLO E PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E NUTRIENTES VIA ESCOAMENTO SUPERFICIAL EM PLANTIO DIRETO COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO**, sob orientação da Profa. Dra. **NERILDE FAVARETTO**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua A PROVA no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Abril de 2025.

NERILDE FAVARETTO  
Presidente da Banca Examinadora

JOSILÉIA ACORDI ZANATTA  
Avaliador Externo (EMBRAPA FLORESTAS)

GABRIEL BARTH  
Avaliador Externo (FUNDAÇÃO ABC)

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Á todas as mulheres que são mães e abraçaram a ciência. É preciso administrar o tempo com sabedoria e resiliência.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus pela vida. À minha família, em especial minha mãe Roseli e minhas filhas Bruna e Beatriz. Por vezes me distanciei delas para me dedicar aos estudos.

À minha orientadora Profa. Dra. Nerilde Favaretto. Minha admiração e gratidão pelo aprendizado e amizade que construímos durante esta jornada.

Às amigas e colegas de formação e profissão Fabiana Gavelaki e Carla Albuquerque. Todo caminho se torna mais fácil e compreensível quando apoiado e trilhado com nossos amigos.

Aos alunos de iniciação científica pela ajuda e por permitir que eu repassasse meu conhecimento (João Leinecker, Paloma Santana, Fatima Motelewski e Eduardo Rissardi). Espero ter contribuído na formação de vocês.

Ao departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR por apoiar meu afastamento durante os 4 anos de dedicação ao doutoramento. Meu agradecimento, em especial aos profs. Cristovão Fernandes e Heloise Knapki. O apoio de vocês foi fundamental.

Às coorientadoras Profa. Beatriz Noronha (Química/UFPR) e Profa. Deborah Dick (URFGS) pelos conhecimentos adquiridos e contribuições.

Ao prof. Sandro Froehner e Aluana Schleder pela contribuição e auxílio durante os experimentos no laboratório de geoquímica ambiental e do petróleo LAGEP (UFPR). À Grazielli Rocha do laboratório de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (UFPR) pelo auxílio e análises. À profa. Beatriz Noronha e demais colegas pela pesquisa desenvolvida no laboratório de Produtos Naturais e Ecologia Química LAPNEQ e no laboratório multiusuário de Cromatografia Gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (UFPR). À Fabiana e Gisele do Laboratório de Nutrição de Plantas do Departamento de Solo e Engenharia Agrícola (DSEA-UFPR). Às profas. Deborah Dick e Fabiane Machado pelas análises realizadas na UFRGS.

Aos professores (as) e técnicos (as) do departamento de Solo e Engenharia Agrícola DSEA-UFPR.

À Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

*"Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar os indivíduos. Para esse fim, cada um de nós deve trabalhar para o seu próprio aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, compartilhar uma responsabilidade geral por toda a humanidade"*

– Marie Curie.

## RESUMO

A aplicação de dejetos líquidos de bovino (DLB) no solo oferece vantagem para os sistemas agrícolas. No entanto, ela pode contribuir com a hidrofobicidade do solo comprometendo a infiltração e a disponibilidade hídrica para as plantas. Neste estudo, buscamos identificar biomarcadores associados à hidrofobicidade do solo em distintas condições: no próprio DLB, em solos com aplicações de DLB de curto e longo prazo, e em solos sem aplicação de DLB. Adicionalmente, avaliamos as perdas de água, solo e nutrientes por escoamento superficial em sistema de plantio direto que recebeu DLB consecutivamente por 15 anos. A metodologia para análise e identificação dos biomarcadores do solo e do DLB envolveu a extração da fração lipídica de amostras, seguida por análise em cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. Os grupos funcionais orgânicos presentes foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de cromatografia permitiram a identificação de grupos de compostos como terpenoides, ácidos graxos, n-alcanos, esteroides e fitoesteroides. Notavelmente, no DLB e nos solos com DLB submetidos a 5 dias de incubação, os esteroides e ácidos graxos apresentaram os maiores percentuais de abundância. Para responder sobre o transporte via escoamento superficial, quantificamos a concentração de nutrientes em diferentes frações, bem como as perdas de água, solo e nutrientes sob precipitação natural e diferentes doses de DLB (0, 60, 120 e 180 (0, 60, 120 e 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>). Este monitoramento ocorreu entre 2015 e 2021 em um Latossolo Vermelho distroférrico, sob sistema plantio direto com adição contínua de DLB na superfície do solo (sem incorporação) desde 2005. Observou-se um efeito positivo da aplicação de DLB nas classes de precipitação de baixo e médio volume. No entanto este benefício não tenha sido mantido em classes de alta precipitação. Embora a aplicação de DLB tenha aumentado a concentração de nutrientes, ela reduziu as perdas na fração biodisponível e, portanto, reduziu o risco ambiental a curto prazo. O resíduo de soja, por sua vez, apresentou o pior desempenho na mitigação das perdas de água e sedimentos.

Palavras-chave: Hidrofobicidade; Esteroides; N-alcanos; Ácidos graxos; Dejetos animais; Escoamento superficial.

## ABSTRACT

Application of dairy liquid manure (DLM) to soil offers advantages to agricultural systems. However, it may contribute to soil hydrophobicity, thereby impairing infiltration and water availability for plants. In this study, we aimed to identify biomarkers associated with soil hydrophobicity under different conditions: within the DLM itself, in soils with short- and long-term DLM application, and in soils without DLM application. Additionally, we evaluated water, soil, and nutrient losses via surface runoff in a no-till system that received consecutive DLM applications over a period of 15 years. The methodology for analyzing and identifying soil and DLM biomarkers involved lipid fraction extraction from samples, followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The presence of organic functional groups was characterized using Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Chromatographic results enabled the identification of compound groups such as terpenoids, fatty acids, n-alkanes, steroids, and phytosteroids. Notably, in DLM and soils subjected to 5 days of incubation, steroids and fatty acids exhibited the highest abundance percentages. To address nutrient transport via surface runoff, we quantified nutrient concentrations in different fractions, as well as water, soil, and nutrient losses under natural precipitation and varying DLM doses (0, 60, 120, and 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>). This monitoring was conducted between 2015 and 2021 in a dystrophic red Latosol under a no-till system with continuous surface application of DLM (without incorporation) since 2005. A positive effect of DLM application was observed in low and medium precipitation classes; however, this benefit was not maintained under high precipitation conditions. Although DLM application increased nutrient concentrations, it reduced losses in the bioavailable fraction, thereby decreasing short-term environmental risk. Conversely, soybean residue demonstrated the poorest performance in mitigating water and sediment losses.

**Keywords:** Hydrophobicity; Steroids; N-alkanes; Fatty acids; Animal manure; Surface runoff.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1 - Amostra de solo com extrator DCM:MeOH (A). Extratos da fração lipídica total (ELT) (B). Extração sequencial em coluna de sílica (C). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 27 |
| FIGURA 2. Espectros de FTIR das amostras (1, 2 e 3) de dejetos líquidos bovinos (DLB). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 30 |
| FIGURA 3. Espectros de FTIR do experimento de curto prazo. A: Espectros do solo franco argilo-arenoso sem aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) (ARE_CP_DLB0) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias; B: Espectros do solo arenoso com aplicação de DLB (ARE_CP_DLB 100% <sub>C<sub>MAP</sub></sub> ) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias; C: Espectros do solo argiloso sem aplicação de DLB (ARG_CP_DLB0) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias; D: Espectros do solo argiloso com aplicação de DLB (ARG_CP_DLB 100% <sub>C<sub>MAP</sub></sub> ) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias. .... | 31 |
| FIGURA 4. Espectros de FTIR do experimento de curto prazo no período de incubação de 5 dias do solo franco argilo-arenoso (ARE) com e sem aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) (ARE_CP_DLB 0 e ARE_CP_DLB 100% <sub>C<sub>MAP</sub></sub> ) e do solo argiloso (ARG) com e sem aplicação de DLB (ARG_CP_DLB 0 e ARG_CP_DLB 100% <sub>C<sub>MAP</sub></sub> ) e do DLB 2. ....                                                                                                                                                                                                                                                   | 32 |
| FIGURA 5. Espectros de FTIR do experimento de longo prazo nas profundidades de 0-5 cm e 10-15cm do solo franco argilo-arenoso (ARE) sem aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) (ARE_LP_DLB 0 0-5 e 10-15cm) e com aplicação de DLB (180 m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) (ARE_LP_DLB 180 0-5 e 10-15cm). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 33 |
| FIGURA 6. Biomarcadores no Dejetos Líquidos Bovinos (DLB 1, DLB 2 e DLB 3). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 34 |
| FIGURA 7. Biomarcadores em solo franco argilo-arenoso incubado por 5 e 180 dias sem aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB 0) e com aplicação de DLB 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo (C <sub>MAP</sub> ) (DLB 100% C <sub>MAP</sub> ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 35 |
| FIGURA 8. Biomarcadores em solo argiloso incubado por 5 e 180 dias sem aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB 0) e com aplicação de DLB 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo (C <sub>MAP</sub> ) (DLB 100% C <sub>MAP</sub> ). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 36 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 9. Biomarcadores em solo arenoso sem aplicação de DLB e aplicação de DLB ( $180 \text{ m}^3\text{ha}^{-1}\text{ano}^{-1}$ ) nas profundidades 0-5 e 10-15 cm. ....                                                                                                                                                                                                                                         | 37 |
| FIGURA 10 – Parcela experimental localizada na Fundação ABC – Ponta Grossa (PR). Fonte: A autora (2021). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 53 |
| FIGURA 11 – Série de dados de precipitação e escoamento superficial (43 eventos) durante o período de 2015-2021 em solo com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio. Cada linha representa a média de quatro blocos para cada tratamento em cada evento de escoamento. Ponta Grossa – PR. ....                                                                                               | 57 |
| FIGURA 12 – Box Plot das concentrações de carbono orgânico total (COT) e sedimentos no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                                                          | 58 |
| FIGURA 13 – Box plot das concentrações de nitrogênio (N) total, particulado e na forma de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) e de amônio ( $\text{N-NH}_4^+$ ) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                    | 59 |
| FIGURA 14 – Box plot das concentrações de fósforo (P) total, particulado, biodisponível e dissolvido reativo no escoamento superficial, no período 2015-2021, com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                      | 61 |
| FIGURA 15 – Percentuais das perdas de fósforo (P) particulado, particulado biodisponível ( $\text{P}_{\text{BIO}}$ ), particulado não biodisponível ( $\text{P}_{\text{PNBIO}}$ ), biodisponível ( $\text{P}_{\text{BIO}}$ ) e dissolvido reativo ( $\text{P}_{\text{DR}}$ ) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR. .... | 62 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1 – Atributos físicos e químicos das amostras de solo das áreas de vegetação nativa antes do experimento de incubação. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 24 |
| TABELA 2 - Identificação das amostras e análises correspondentes. Amostras de dejetos líquido bovino (DLB) e de solo com textura franco argilo-arenosa (ARE) e muito argilosa (ARG) com aplicação de DLB de curto prazo (CP) incubado por 5 (5D) e 180 (180D) dias com 0 e 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), e com aplicação de DLB de longo prazo (LP) na profundidade de 0-5 cm e 10-15 cm. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS). Espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR). Análise de carbono orgânico total e nitrogênio total (CT e NT). .... | 25 |
| TABELA 3 - Teor de carbono total (CT), nitrogênio total (NT) e relação C/N das amostras de dejetos líquido bovino (DLB) e de solo com textura franco argilo-arenosa (ARE) e muito argilosa (ARG) com aplicação de DLB de curto prazo (CP) incubado por 5 (5D) e 180 (180D) com 0 e 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo e de longo prazo (LP) na profundidade de 0-5 cm e 10-15 cm. ....                                                                                                                                                                                                                            | 29 |
| TABELA 4 - Cultura, semeadura e aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) no período 2015-2021, Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 51 |
| TABELA 5 – Atributos do solo no início do experimento (0 – 20 cm), Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 51 |
| TABELA 6 – Quantidade média anual aplicada de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) via adubação mineral e via dejetos líquido bovino (DLB) no período 2015-2021, Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 52 |
| TABELA 7 – Perdas anuais de água, sedimento e carbono orgânico total (COT) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 58 |
| TABELA 8 - Perdas anuais de nitrogênio (N) total, particulado e na forma de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) e de amônio ( $\text{N-NH}_4^+$ ) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 60 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 9 – Perdas anuais de fósforo (P) total ( $P_T$ ), particulado ( $P_P$ ), dissolvido ( $P_D$ ), biodisponível ( $P_{BIO}$ ), particulado biodisponível ( $P_{PBIO}$ ) e particulado não biodisponível ( $P_{PNBIO}$ ) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR..... | 61 |
| TABELA 10 – Perdas anuais de água, sedimentos, nitrogênio (N) total e fósforo (P) total no escoamento superficial, no período 2015-2021, separados por classes de volume de precipitação, com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistema plantio direto, Ponta Grossa-PR.....                                                                         | 63 |
| TABELA 11 – Média aritmética de pH, turbidez e condutividade elétrica no escoamento superficial, no período 2015-2021, com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.....                                                                                                                                            | 64 |
| TABELA 12 – Médias do coeficiente de escoamento superficial (CE) e perda de sedimentos em eventos de elevado volume de escoamento separados em duas fases (Fase I: até 30 dias da semeadura; Fase II: após 30 dias da semeadura) com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.....                                  | 64 |

## SUMÁRIO

|            |                                                                                                                                  |           |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>                                                                                                    | <b>16</b> |
| 1.1        | REFERÊNCIAS .....                                                                                                                | 17        |
| <b>2</b>   | <b>CAPÍTULO I: BIOMARCADORES NO SOLO EM SISTEMA PLANTIO<br/>DIRETO COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO .....</b>              | <b>20</b> |
| <b>2.1</b> | <b>RESUMO.....</b>                                                                                                               | <b>20</b> |
| <b>2.2</b> | <b>ABSTRACT .....</b>                                                                                                            | <b>20</b> |
| <b>2.3</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                          | <b>21</b> |
| <b>2.4</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                                                                  | <b>23</b> |
| 2.4.1      | ÁREA EXPERIMENTAL .....                                                                                                          | 23        |
| 2.4.2      | PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E DE DLB                                                                           | 25        |
| 2.4.3      | EXTRAÇÃO LIPÍDICA TOTAL.....                                                                                                     | 26        |
| 2.4.4      | CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTÔMETRO DE<br>MASSA (CG/MS) .....                                                          | 27        |
| 2.4.5      | TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SOLO COM ÁCIDO FLUORÍDRICO ...                                                                        | 28        |
| 2.4.6      | ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE<br>FOURIER (FTIR).....                                                       | 28        |
| 2.4.7      | ANÁLISE DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL ....                                                                        | 28        |
| <b>2.5</b> | <b>RESULTADOS .....</b>                                                                                                          | <b>29</b> |
| 2.5.1      | FTIR_DEJETO LÍQUIDO BOVINO .....                                                                                                 | 29        |
| 2.5.2      | FTIR_EXPERIMENTO DE CURTO PRAZO .....                                                                                            | 30        |
| 2.5.3      | FTIR_EXPERIMENTO DE LONGO PRAZO .....                                                                                            | 32        |
| 2.5.4      | CGMS_DEJETO LÍQUIDO BOVINO.....                                                                                                  | 33        |
| 2.5.5      | GCMS_EXPERIMENTO DE CURTO PRAZO .....                                                                                            | 34        |
| 2.5.6      | GCMS_EXPERIMENTO DE LONGO PRAZO .....                                                                                            | 36        |
| <b>2.6</b> | <b>DISCUSSÃO .....</b>                                                                                                           | <b>37</b> |
| <b>2.7</b> | <b>CONCLUSÃO .....</b>                                                                                                           | <b>40</b> |
| <b>2.8</b> | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                                                         | <b>40</b> |
| <b>3</b>   | <b>CAPÍTULO II: PERDAS DE ÁGUA, SOLO E NUTRIENTES EM SISTEMA<br/>PLANTIO DIRETO COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO .....</b> | <b>46</b> |
| <b>3.1</b> | <b>RESUMO.....</b>                                                                                                               | <b>46</b> |
| <b>3.2</b> | <b>ABSTRACT .....</b>                                                                                                            | <b>47</b> |
| <b>3.3</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                          | <b>48</b> |
| <b>3.4</b> | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                                                                  | <b>50</b> |

|            |                                                                                                                   |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4.1      | CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO DE LONGO PRAZO .....                                                           | 50        |
| 3.4.2      | COMPOSIÇÃO DO DEJETO LÍQUIDO BOVINO E ADUBAÇÃO MINERAL                                                            | 51        |
| 3.4.3      | VOLUME DE CHUVA E DE ESCOAMENTO .....                                                                             | 52        |
| 3.4.4      | AMOSTRAGEM DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL .....                                                                        | 52        |
| 3.4.5      | ANÁLISES QUÍMICAS DO SEDIMENTO E NUTRIENTES .....                                                                 | 53        |
| 3.4.6      | SELEÇÃO DE EVENTOS DE ELEVADO VOLUME DE PRECIPITAÇÃO ...                                                          | 55        |
| 3.4.7      | CÁLCULO DAS PERDAS .....                                                                                          | 56        |
| 3.4.8      | ANÁLISES ESTATÍSTICA .....                                                                                        | 56        |
| <b>3.5</b> | <b>RESULTADOS</b> .....                                                                                           | 56        |
| 3.5.1      | CONCENTRAÇÃO E PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E CARBONO<br>ORGÂNICO .....                                              | 56        |
| 3.5.2      | CONCENTRAÇÕES E PERDAS DE NITROGÊNIO .....                                                                        | 59        |
| 3.5.3      | CONCENTRAÇÕES E PERDAS DE FÓSFORO.....                                                                            | 61        |
| 3.5.4      | PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTOS E NITROGÊNIO E FÓSFORO TOTAL<br>COM BASE NAS CLASSES DE VOLUME DE CHUVA .....          | 63        |
| 3.5.5      | INFLUÊNCIA DA CULTURA NAS PERDAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS ...                                                         | 64        |
| <b>3.6</b> | <b>DISCUSSÃO</b> .....                                                                                            | 65        |
| 3.6.1      | EFEITO DO DLB NAS PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E NUTRIENTES<br>NAS CLASSES DE CHUVA.....                             | 65        |
| 3.6.2      | EFEITO DO DLB NA BIODISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES .....                                                           | 66        |
| 3.6.3      | COBERTURA DO SOLO E PERDAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS .....                                                             | 66        |
| <b>3.7</b> | <b>CONCLUSÃO</b> .....                                                                                            | 67        |
| <b>3.8</b> | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                                                                          | 67        |
|            | <b>ANEXO 1 – IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO DLB 1, 2 E 3.....</b>                                                 | <b>83</b> |
|            | <b>ANEXO 2 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO SOLO ARENO DE CURTO<br/>PRAZO COM E SEM APLICAÇÃO DE DLB .....</b>    | <b>84</b> |
|            | <b>ANEXO 3 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO SOLO ARGILOSO DE<br/>CURTO PRAZO COM E SEM APLICAÇÃO DE DLB .....</b> | <b>86</b> |
|            | <b>ANEXO 4 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO SOLO ARGILOSO DE<br/>LONGO PRAZO COM E SEM APLICAÇÃO DE DLB.....</b>  | <b>88</b> |

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Biomarcadores do solo são compostos orgânicos originários de plantas, animais ou biota edáfica que estão associados a processos ou atributos do solo, e que são utilizados como marcadores, imprimindo uma assinatura de condições específicas (Wiltshire et al., 2023). Diversas pesquisas associam moléculas da fração lipídica do solo como biomarcadores de hidrofobicidade do solo (Ma'Shum et al., 1988; Horne e McIntosh, 2000).

A aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) no solo em áreas agrícolas pode contribuir com os compostos hidrofóbicos causando repelência da água e podendo afetar a estabilidade de agregados, causar selamento superficial e reduzir a infiltração de água. A redução da capacidade de infiltração com a aplicação de dejetos animais ocorre principalmente pelo mecanismo físico com o entupimento dos poros pela matéria seca do próprio dejetos (Cherobim et al., 2019). Estudos indicam que o intervalo de sete dias entre a aplicação do dejetos líquidos bovinos e o evento de precipitação pode minimizar os efeitos negativos sobre a infiltração de água no solo (Cherobim et al., 2018). No entanto, a redução da infiltração pode ocorrer também pelo mecanismo químico com a repelência da água pelos compostos hidrofóbicos do solo. Em solos agrícolas, por exemplo, os n-alcanos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos fornecem indicativos sobre hidrofobicidade e redução da infiltração de água no solo (Atanassova e Doerr, 2010).

Para avaliar o grau de hidrofobicidade do solo é preciso identificar os compostos hidrofóbicos (Hallett, 2007) bem como determinar a razão entre os compostos hidrofóbicos (CH) e hidrofílicos (CO). Os compostos hidrofóbicos nos solos agrícolas são predominantemente derivados da decomposição biológica dos resíduos vegetais (cultivo comercial ou vegetação nativa), porém uma pequena fração é proveniente dos exsudatos radiculares (Horne e McIntosh, 2000; Hansel et al., 2008; Mao et al., 2016; Zhang et al., 2019). Para caracterizar os compostos hidrofóbicos do solo e suas transformações, métodos analíticos podem ser aplicados, como: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS) (Dick e Novotny, 2015; Dvorski et al., 2016; Mangalgiri et al., 2017; Xiao et al., 2019).

A aplicação do DLB de longo prazo pode promover melhoria na qualidade do solo e reduzir a perda de nutrientes via escoamento superficial. Melhorias nos

atributos físicos como densidade e porosidade do solo, estabilidade dos agregados, condutividade hidráulica e infiltração de água (Mellek et al., 2010) foram associadas com o aumento da matéria orgânica do solo (MOS) (Cavalcante et al., 2020). A melhor qualidade do solo reflete na redução do escoamento superficial e consequentemente das perdas de poluentes associados como sedimento, fósforo, nitrogênio e carbono (Favaretto et al., 2022). Entretanto, a aplicação de DLB no solo pode resultar em efeitos negativos no transporte de poluentes, principalmente quando seguida de chuva (Cherobim et al., 2019; Cherobim et al., 2017; Zanon et al., 2020).

O presente trabalho foi estruturado em 2 capítulos. O capítulo I trata dos biomarcadores no solo em sistema plantio direto com aplicação de dejetos líquido bovino e o capítulo II trata das perdas de água, solo e nutrientes, via escoamento superficial, em área de plantio direto com aplicação consecutiva por 15 anos de dejetos líquido bovino.

## 1.1 REFERÊNCIAS

- Atanassova, I., & Doerr, S. (2010). Organic compounds of different extractability in total solvent extracts from soils of contrasting water repellency. *European Journal of Soil Science*, 61(2), 298-313.
- Cavalcante, J. S., Favaretto, N., Dieckow, J., Cherobim, V. F., & Barth, G. (2020). Long-term surface application of dairy liquid manure to soil under no-till improves carbon and nitrogen stocks. *European Journal of Soil Science*, 71(6), 1132-1143.
- Cherobim, V. F., Huang, C. H., & Favaretto, N. (2017). Tillage system and time post-liquid dairy manure: effects on runoff, sediment and nutrients losses. *Agricultural Water Management*, 184, 96-103.
- Cherobim, V. F., Favaretto, N., Barth, G., & Huang, C. H. (2018). Soil surface sealing by liquid dairy manure affects saturated hydraulic conductivity of Brazilian Oxisols. *Agricultural Water Management*, 203, 193-196.
- Cherobim, V. F., Favaretto, N., Rumbelsperger, A. M. B., & Huang, C. H. (2019). Soil surface sealing by liquid dairy manure as analysed by X-ray computed tomography. *Agricultural water management*, 213, 742-748.
- Dick, D. P., & Novotny, E. H. (2016). Contribuição da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para a Ciência do Solo.

- Dvorski, S. E. M., Gonsior, M., Hertkorn, N., Uhl, J., Müller, H., Griebler, C., & Schmitt-Kopplin, P. (2016). Geochemistry of dissolved organic matter in a spatially highly resolved groundwater petroleum hydrocarbon plume cross-section. *Environmental science & technology*, 50(11), 5536-5546.
- Favaretto, N., Cherobim, V. F., de Medeiros Silveira, F., Timofiecsyk, A., Skalitz, R., Barth, G., ... & Vezzani, F. M. (2022). Can application of liquid dairy manure onto no-tillage oxisols reduce runoff, sediment, phosphorus, and nitrogen losses over 9 years of natural rainfall? *Geoderma*, 405, 115406.
- Hallett, P. D., & Gaskin, R. E. (2007, August). An introduction to soil water repellency. In *Proceedings of the 8th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals (ISAA2007)* (Vol. 6, No. 9). International Society for Agrochemical Adjuvants (ISAA) Columbus, Ohio, USA.
- Hansel, F. A., Aoki, C. T., Maia, C. M., Cunha Jr, A., & Dedeczek, R. A. (2008). Comparison of two alkaline treatments in the extraction of organic compounds associated with water repellency in soil under *Pinus taeda*. *Geoderma*, 148(2), 167-172.
- Horne, D. J., & McIntosh, J. C. (2000). Hydrophobic compounds in sands in New Zealand—extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. *Journal of Hydrology*, 231, 35-46.
- Ma'Shum, M., Tate, M. E., Jones, G. P., & Oades, J. M. (1988). Extraction and characterization of water-repellent materials from Australian soils. *Journal of Soil Science*, 39(1), 99-110.
- Mangalgiri, K. P., Timko, S. A., Gonsior, M., & Blaney, L. (2017). PARAFAC modeling of irradiation-and oxidation-induced changes in fluorescent dissolved organic matter extracted from poultry litter. *Environmental Science & Technology*, 51(14), 8036-8047.
- Mellek, J. E., Dieckow, J., Da Silva, V. L., Favaretto, N., Pauletti, V., Vezzani, F. M., & De Souza, J. L. M. (2010). Dairy liquid manure and no-tillage: Physical and hydraulic properties and carbon stocks in a Cambisol of Southern Brazil. *Soil and Tillage Research*, 110(1), 69-76.
- Mao, J., Nierop, K. G., Rietkerk, M., Damsté, J. S. S., & Dekker, S. C. (2016). The influence of vegetation on soil water repellency-markers and soil hydrophobicity. *Science of the total environment*, 566, 608-620.

- Wiltshire, C., Waite, T. W., Grabowski, R. C., Meersmans, J., Thornton, B., Addy, S., & Glendell, M. (2023). Assessing n-alkane and neutral lipid biomarkers as tracers for land-use specific sediment sources. *Geoderma*, 433, 116445.
- Xiao, X., Xi, B. D., He, X. S., Zhang, H., Li, D., Zhao, X. Y., & Zhang, X. H. (2019). Hydrophobicity-dependent electron transfer capacities of dissolved organic matter derived from chicken manure compost. *Chemosphere*, 222, 757-765.
- Zhang, J., Chi, F., Wei, D., Zhou, B., Cai, S., Li, Y., ... & Li, L. J. (2019). Impacts of long-term fertilization on the molecular structure of humic acid and organic carbon content in soil aggregates in black soil. *Scientific reports*, 9(1), 11908.
- Zanon, J. A., Favaretto, N., Goularte, G. D., Dieckow, J., & Barth, G. (2020). Manure application at long-term in no-till: effects on runoff, sediment and nutrients losses in high rainfall events. *Agricultural Water Management*, 228, 105908.

## **2 CAPÍTULO I: BIOMARCADORES NO SOLO EM SISTEMA PLANTIO DIRETO COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO**

### **2.1 RESUMO**

A aplicação de dejetos líquidos de bovino (DLB) no solo de áreas agrícolas contribui com o aumento da matéria orgânica do solo podendo interferir nos biomarcadores do solo associados a hidrofobicidade. O objetivo geral foi identificar os biomarcadores associados com a hidrofobicidade do solo provenientes diretamente do DLB, do solo com aplicação de DLB em curto e longo prazo e do solo sem aplicação de DLB. E com isso responder as seguintes perguntas: (i) A aplicação de dejetos aumenta a hidrofobicidade do solo? (ii) O tempo de aplicação de dejetos interfere na hidrofobicidade do solo? Para analisar e identificar os biomarcadores do solo e do DLB foi realizada a extração da fração lipídica das amostras e analisadas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa. Os grupos funcionais orgânicos presentes nas amostras foram analisados por espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier. Foi possível identificar grupos de compostos como os terpenóides, ácidos graxos, *n*-alcanos, esteróides e fitoesteróides. No DLB os grupos com maiores percentuais de abundância foram os esteróides e ácidos graxos, o que também ocorreu nos solos com DLB e incubação de 5 dias. A aplicação de dejetos líquidos de bovino aumentou a hidrofobicidade do solo sendo a constituição dos compostos hidrofóbicos tanto do solo franco argilo-arenoso como o do argiloso muito similares com a constituição do próprio DLB principalmente com aplicação a curto prazo, no período de 5 dias. Aplicação de DLB de longo prazo (15 anos) também infere mudanças na composição hidrofóbica do solo, com predomínio de compostos hidrofóbicos comparado ao solo sem aplicação de DLB, principalmente na camada superficial do solo.

Palavras chave: Hidrofobicidade; Rotação de culturas; *N*-alcanos; Cromatografia Gasosa; Esteróides.

### **2.2 ABSTRACT**

The application of liquid dairy manure (LDM) to soil in agricultural areas contributes to the increase of soil organic matter, which may interfere with soil biomarkers associated with hydrophobicity. The general objective was to identify the biomarkers associated with soil hydrophobicity that directly originate from LDM, from soil with short- and long-term LDM application, and from soil without LDM application. This aims to answer the following questions: (i) Does the application of waste increase soil hydrophobicity? (ii) Does the duration of waste application interfere with soil hydrophobicity? To analyze and identify the soil and LDM biomarkers, the lipid fraction of the samples was extracted and analyzed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The organic functional groups present in the samples were analyzed by Fourier-transform infrared spectroscopy. It was possible to identify groups of compounds such as terpenoids, fatty acids, *n*-alkanes, steroids, and phytosterols. In BLW, the groups with the highest percentages of abundance were steroids and fatty acids, which also occurred in soils with LDM and a 5-day incubation. The application of liquid dairy manure increased soil hydrophobicity, with the composition of

hydrophobic compounds in both sandy clay loam and clay soils being very similar to that of the LDM itself, especially with short-term application over a period of 5 days. Long-term LDM application (15 years) also infers changes in the hydrophobic composition of the soil, with a predominance of hydrophobic compounds compared to soil without LDM application, particularly in the topsoil layer.

Keywords: Hydrophobicity; Crop rotation; N-alkanes; Gas chromatography; Steroids.

## 2.3 INTRODUÇÃO

Biomarcadores do solo são compostos orgânicos originários de plantas, animais ou biota edáfica que estão associados a processos ou atributos do solo, e que são utilizados como marcadores, imprimindo uma assinatura de condições específicas (Wiltshire et al., 2023). Diversas pesquisas associam moléculas da fração lipídica do solo como biomarcadores de hidrofobicidade do solo, entre estes os alcanos, ácidos graxos e seus sais e ésteres, fitanos, fitóis e esteróis (Ma'Shum et al., 1988; Horne e McIntosh, 2000; Jansen et al., 2007). Os compostos hidrofóbicos no solo são predominantemente derivados da decomposição dos resíduos vegetais pela atividade microbiana (cultivo comercial ou vegetação nativa), porém uma pequena fração é proveniente de exsudados radiculares (Horne e McIntosh, 2000; Hansel et al., 2008; Mao et al., 2016; Zhang et al., 2019). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) provenientes de fontes naturais (erupções vulcânicas, por exemplo) ou antrópicas (indústrias e exaustão veicular, por exemplo), encontrados no solo, além de estarem associados a hidrofobicidade são indicativos de risco ambiental (Ukalska-Jaruga et al., 2020). Esses compostos são persistentes no solo e podem acumular nos organismos e, se encontrados em altas concentrações, podem influenciar na atividade dos organismos edáficos e/ou no crescimento das plantas (Cachada et al., 2018).

Na matéria orgânica do solo (MOS) além dos compostos hidrofóbicos, são encontrados compostos hidrofílicos, os quais interagem com a molécula de água, e os compostos anfipáticos, que apresentam polos hidrofóbicos e hidrofílicos (Horne e McIntosh, 2000). A presença de compostos hidrofóbicos no solo aumenta a repelência a água podendo afetar a infiltração e a disponibilidade de água para as plantas (Morley et al., 2005; Vogelmann et al., 2015). E por sua vez, a redução da infiltração pode desencadear o escoamento superficial e consequentemente o processo de erosão

(Horne e McIntosh, 2000; Hansel et al., 2008; Vogelmann et al., 2013; Mao et al., 2016; Zhang et al., 2019) aumentando o transporte de poluentes associados ao escoamento.

Estudos relacionados à repelência de água no solo indicam relação da hidrofobicidade com o manejo adotado (Simon et al., 2009; Rope et al., 2013; Zhang et al., 2023). Simon et al. (2009) monitoraram, por 12 anos, quatro sistemas de manejo do solo. Eles observaram aumento do carbono orgânico, nitrogênio total e carbono da biomassa microbiana nos sistemas conservacionistas quando comparado ao sistema convencional. Concluíram maior hidrofobicidade nos sistemas conservacionistas, pelo maior número de compostos hidrofóbicos e correlações significativas entre o carbono orgânico com o carbono da biomassa microbiana e nitrogênio total. Zhang et al. (2023) por sua vez observaram que a hidrofobicidade está associada positivamente com a estabilidade dos agregados. Eles identificaram estruturas C-H alifáticas presentes nos macroagregados o que indica hidrofobicidade. Eles também avaliaram sistemas de culturas, e concluíram que na rotação trigo-milho a hidrofobicidade foi menor comprovada pelo aumento de bandas hidrofílicas C-O que nas áreas de cultivo contínuo de trigo. Isso pode ser explicado pela constituição dos resíduos vegetais, no caso o milho tem menos lignina, um polímero complexo com propriedade hidrofóbica, quando comparado ao trigo. E que o sistema trigo-milho apresentou maior mineralização do carbono quando comparado com o sistema contínuo de trigo, resultando em menor hidrofobicidade.

A hidrofobicidade do solo é também aumentada com a aplicação de dejetos uma vez que compostos hidrofóbicos como os lipídios estão presentes na sua própria composição (Boe et al., 2012). Além da entrada direta destes compostos, a adição de dejetos aumenta a matéria orgânica do solo (Cavalcante et al., 2020) pela via direta e indireta de entrada de carbono orgânico formando compostos hidrofóbicos (Calderón et al., 2006; He e Ohno, 2012). A entrada indireta de carbono orgânico no sistema com a adição de dejetos de animais ocorre em função da melhoria da qualidade do solo o que resulta no aumento da produção vegetal (Barth et al., 2020), incorporando MOS e aumentando a hidrofobicidade.

O presente trabalho tem como objetivo geral identificar os biomarcadores associados com a hidrofobicidade do solo provenientes diretamente do dejetos líquido bovino (DLB), do solo com aplicação de DLB em curto e longo prazo e do solo sem aplicação de DLB. E com isso responder as seguintes perguntas: (i) A aplicação de dejetos aumenta a hidrofobicidade do solo? (ii) O tempo de aplicação de dejetos interfere

na hidrofobicidade do solo? Nossa hipótese é que a aplicação de dejetos aumenta a hidrofobicidade, e na aplicação de DLB de curto prazo existe uma relação próxima com a constituição do próprio dejetos e na aplicação de DLB de longo prazo tenha relação com o aumento da matéria orgânica do solo principalmente na camada superficial do solo.

## **2.4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.4.1 ÁREA EXPERIMENTAL**

#### **EXPERIMENTO DE LONGO PRAZO**

A área de estudo refere-se ao experimento de longo prazo com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) sob plantio direto com rotação de culturas (aveia e trigo no inverno e milho e soja no verão). O experimento consiste em 4 tratamentos, 3 com aplicação de DLB nas doses 60, 120 e 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> e um controle (0 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>), com delineamento em blocos ao acaso e quatro repetições. O experimento está localizado na estação de pesquisa da Fundação ABC, em Ponta Grossa/PR (25°00'53" S, 50°09'16" W, 890 m altitude). O solo foi caracterizado como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico de textura franco-argilo arenosa, com 13 % de declividade (EMBRAPA – FUNDAÇÃO ABC, 2001). O clima da região do experimento foi caracterizado como subtropical úmido mesotérmico (Cfb, Köppen) e precipitação média anual de 1552 mm (EMBRAPA, 2022). A aplicação de DLB iniciou em 2005 e continuou sendo aplicado todas as safras (inverno e verão) até o presente. A coleta das amostras de solo foi realizada em cada parcela experimental, em março de 2015, sendo novembro de 2014 a última aplicação do DLB antes da coleta. Para a coleta foram abertas duas pequenas trincheiras (0,15m x 0,15m x 0,15m) e as amostras de solo coletadas em três profundidades (0-0,05; 0,05-0,10 e 0,10-0,15m), formando uma amostra composta por duas subamostras em cada profundidade e para cada parcela experimental. As amostras foram secas em estufa a 40°C e passadas em peneira de 2 mm de malha (TFSE). A partir das amostras secas e peneiradas, os métodos analíticos foram aplicados conforme o protocolo recomendado descrito adiante. Os dados de atributos químicos e físicos do solo estão descritos na Tabela 4, Capítulo II seção 3.4.1 (página 51).

## EXPERIMENTO DE CURTO PRAZO

As coletas de solo foram realizadas nas áreas de vegetação nativa, nos municípios de Ponta Grossa – PR e Castro – PR, abrangendo os horizontes A e B, na profundidade de 0 - 0,55 m (campo nativo) em Ponta Grossa e na profundidade de 0 – 0,7 m (floresta nativa) em Castro, próximas aos experimentos de longa duração com aplicação de DLB. Os solos das áreas de vegetação nativa de Ponta Grossa e Castro foram caracterizados como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico de textura franco-argilo arenosa e Castro como Latossolo Bruno Distrófico típico, textura muito argilosa (Tabela 1) (EMBRAPA – FUNDAÇÃO ABC, 2001). Os experimentos de curto prazo são referentes aos solos incubados em laboratório com data de implementação em 25/04/2019. Para a incubação, 600 g de solo foram acondicionados em sacos plásticos e adicionado DLB seco a 45 °C passado em malha de 1 mm. As amostras foram mantidas com umidade de 80% da capacidade de campo de cada solo e, em temperatura ambiente. Para as análises dos biomarcadores foram utilizadas as amostras com 100 % da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) com DLB e nos tempos de incubação de 5 e 180 dias. A CMAP foi de 350 mg kg<sup>-1</sup> de P no solo de textura franco-argiloarenosa e 1784 mg kg<sup>-1</sup> de P no solo de textura argilosa. Maiores detalhes do experimento de incubação dos solos de área nativa estão descritos em Celante (2021). As amostras foram secas em estufa a 40°C e passadas em peneira de malha de 2 mm (TFSE). A partir das amostras secas e peneiradas, os métodos analíticos foram aplicados conforme o protocolo recomendado para cada análise específica.

TABELA 1 – Atributos físicos e químicos das amostras de solo das áreas de vegetação nativa antes do experimento de incubação.

| Solo                        | Atributos Químicos  |                      |                   | Atributos Físicos              |       |       |
|-----------------------------|---------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|-------|-------|
|                             | pH <sub>CaCl2</sub> | P <sub>Mehlich</sub> | C                 | Argila                         | Silte | Areia |
|                             |                     | mg kg <sup>-1</sup>  | g dm <sup>3</sup> | ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |       |       |
| <b>Franco Argiloarenoso</b> | 4,2                 | 8                    | 13,9              | 228                            | 33    | 739   |
| <b>Argiloso</b>             | 4,0                 | 2                    | 16,2              | 701                            | 111   | 188   |

Argila, silte e areia (método do hidrômetro); C: Carbono orgânico total (combustão seca) e P extraídos por Mehlich1 (nutrientes disponíveis). Análises físicas e químicas realizadas de acordo com descritivo em EMBRAPA (2017). Fonte: Abboud et al. (2018) e Celante (2021).

## AMOSTRAS DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO

Foram analisadas três amostras de DLB aplicado nos experimentos de longo prazo, provenientes de esterqueiras próximas ao local do experimento, que estavam

armazenados no freezer desde o ano de sua aplicação. As amostras foram secas em estufa a 40°C e passadas em peneira de malha de 2 mm. As amostras de DLB são referentes às datas de 08 de janeiro de 2015 (DLB 1), 16 de junho de 2015 (DLB 2) e 28 de julho de 2022 (DLB 3). A composição do DLB e adubação mineral estão descritos na Tabela 5, Capítulo II seção 3.2.1. Maiores detalhes estão descritos em Celante (2021).

#### 2.4.2 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS NAS AMOSTRAS DE SOLO E DE DLB

Para analisar e identificar os biomarcadores do solo e do DLB (Tabela 2) foi realizada a extração da fração lipídica das amostras e analisadas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS). Os grupos funcionais orgânicos presentes nas amostras foram analisados por espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR).

TABELA 2 - Identificação das amostras e análises correspondentes. Amostras de dejetos líquido bovino (DLB) e de solo com textura franco argilo-arenosa (ARE) e muito argilosa (ARG) com aplicação de DLB de curto prazo (CP) incubado por 5 (5D) e 180 (180D) dias com 0 e 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP), e com aplicação de DLB de longo prazo (LP) na profundidade de 0-5 cm e 10-15 cm. Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS). Espectroscopia de infravermelho por transformadas de Fourier (FTIR). Análise de carbono orgânico total e nitrogênio total (CT e NT).

| Experimento do Curto Prazo           |                                                                     |                      |                    |
|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------|--------------------|
| Identificação do solo                | Tempo de Incubação (dias)                                           | DLB                  | Análise            |
| ARE_CP_DLB 0 5D                      | 5                                                                   | 0                    | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARE_CP_DLB 0 180D                    | 180                                                                 | 0                    | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARE_CP_DLB 100% <sub>CMAP</sub> 5D   | 5                                                                   | 100% da CMAP         | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARE_CP_DLB 100% <sub>CMAP</sub> 180D | 180                                                                 | 100% da CMAP         | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARG_CP_DLB 0 5D                      | 5                                                                   | 0                    | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARG_CP_DLB 0 180D                    | 180                                                                 | 0                    | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARG_CP_DLB 100% <sub>CMAP</sub> 5D   | 5                                                                   | 100% da CMAP         | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARG_CP_DLB 100% <sub>CMAP</sub> 180D | 180                                                                 | 100% da CMAP         | FTIR, CGMS,CT e NT |
| Experimento do Longo Prazo           |                                                                     |                      |                    |
| Identificação do Solo                | Dose de DLB<br>(m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) | Profundidade<br>(cm) | Análise            |
| ARE_LP_DLB 180                       | 180                                                                 | 0-5                  | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARE_LP_DLB 0                         | 0                                                                   | 0-5                  | FTIR, CGMS,CT e NT |
| ARE_LP_DLB 180                       | 180                                                                 | 10-15                | FTIR, CGMS,CT e NT |

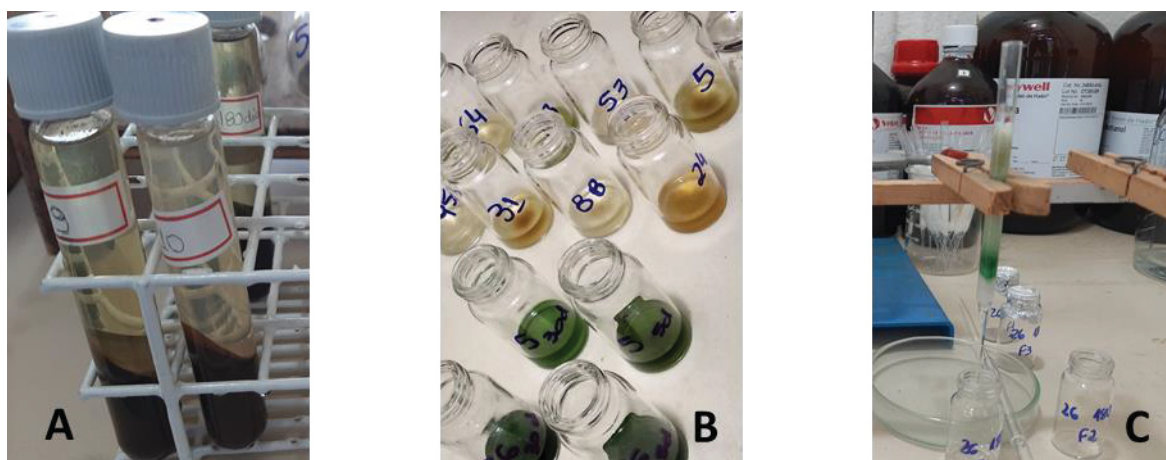
|                             |   |       |                    |
|-----------------------------|---|-------|--------------------|
| ARE_LP_DLB 0                | 0 | 10-15 | FTIR, CGMS,CT e NT |
| Dejeto Líquido Bovino (DLB) |   |       |                    |
| DLB 1                       |   |       | FTIR, CGMS,CT e NT |
| DLB 2                       |   |       | FTIR, CGMS,CT e NT |
| DLB 3                       |   |       | FTIR, CGMS,CT e NT |

Fonte: a autora (2025).

### 2.4.3 EXTRAÇÃO LIPÍDICA TOTAL

A extração lipídica total do solo (ELT) foi feita a partir de 5 g de TFSA para as amostras arenosas (ARE) e 3 g para as amostras argilosas (ARG) que estavam secas, moídas e peneiradas em malha < 0,2 mm. Após pesagem, a amostra foi transferida para tubo de vidro com tampa de rosca de 15 mL previamente preparado para as análises cromatográficas. Foi adicionado 8 mL da mistura diclorometano:metanol (DCM:MeOH) (grau HPLC) na proporção 2:1. A amostra foi homogeneizada com auxílio de vortex e na sequência sonicada por 30 min. Após centrifugação, por 5 min a 3000 rpm, o sobrenadante foi transferido para balão de fundo redondo. O processo de extração foi realizado por mais duas vezes. Após reservar o volume das três extrações, foram adicionados fios de cobre para precipitar as possíveis moléculas de enxofre presentes na amostra. O extrato foi totalmente seco à temperatura ambiente (Galoski et al., 2019). Após secagem, a amostra foi fracionada em dois grupos. Na fração 1 (F1) foi utilizado hexano (Hx) (grau HPLC) para extração dos n-alcenos. Foi preparada uma coluna, em pipeta pasteur de vidro, contendo sílica ativada e sulfato de sódio no topo. A coluna foi ativada com pequenas porções de Hx (6 a 8 mL) e, antes que a coluna secasse, foram adicionados 250 µL da ELT que foi ressuspensa em 500 µL com a mistura DCM:MeOH (2:1). A partir deste momento os fracionamentos foram sequenciais, sempre cuidando para que a coluna não secasse. Para obter a F1 foram adicionados cerca de 4 mL de Hx e para F2 4 mL de Hx:DCM. Os extratos foram recolhidos nos respectivos frascos de armazenamento (Figura 1). Os dados da F2 não foram apresentados na tese em função da não identificação dos compostos de interesse, neste caso os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

FIGURA 1 - Amostra de solo com extrator DCM:MeOH (A). Extratos da fração lipídica total (ELT) (B). Extração sequencial em coluna de sílica (C).



Fonte: a autora (2025).

#### 2.4.4 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTÔMETRO DE MASSA (CG/MS)

Para análise da F1 por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/MS), aproximadamente 0,40 mL da amostra foi ressuspensa com hexano, transferida para vial contendo insert, e analisada nas condições: coluna capilar 5 MS (5% difenil + 95% dimetilpolisiloxano (30m x 0,25mm x 0,25µm). O gás de arraste foi o hélio com vazão de 1,02 mL min<sup>-1</sup>, modo splitless, injetor à 250°C. A amostra foi injetada na seguinte rampa de aquecimento: temperatura inicial 40°C 3 min<sup>-1</sup>, 8°C min<sup>-1</sup> até 290°C permanecendo por 17 min. Tempo total de análise de 51 min. Os compostos foram identificados a partir do tempo de retenção de cada pico do cromatograma, calculado o índice aritmético (IA) pela equação 1 e comparados com a biblioteca NIST e literatura (Adams, 2017). As análises foram realizadas no laboratório multiusuário de cromatografia do Departamento de Química da UFPR e suporte analítico do Laboratório de produtos naturais e ecologia química (Lapneq – Química).

$$IA = 100 \cdot (C_n - C_{n-1}) \cdot ((T_x - T_{n-1}) / (T_n - T_{n-1})) + 100 \cdot C_{n-1}$$

Equação 1

Em que:

C<sub>n</sub> = número de carbonos do alcano posterior;

$C_{n-1}$  = número de carbonos do alcano anterior;

$T_x$  = tempo de retenção do composto;

$T_n$  = tempo de retenção do  $C_n$

$T_{n-1}$  = tempo de retenção do  $C_{n-1}$

#### 2.4.5 TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE SOLO COM ÁCIDO FLUORÍDRICO

O tratamento das amostras de solo com ácido fluorídrico (HF) foi realizado para concentrar a fração orgânica por meio da solubilização da fração mineral (Schmidt et al., 1997). Cerca de 10 g de amostra de solo foram tratados com 35 mL de HF 10% (v/v) sob agitação por 2 h a 100 rpm. O sobrenadante foi separado por centrifugação a 3000 rpm por 10 min e descartado. Este procedimento foi repetido oito vezes para cada amostra. O residual, contendo a matéria orgânica concentrada, foi lavada quatro vezes com água ultrapura, com intercalações de centrifugação a 3000 rpm por 10 min e descarte do sobrenadante. As amostras foram secas, moídas e passadas por peneira de malha <0,02mm.

#### 2.4.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para a identificação das funções orgânicas presentes no solo, as amostras do solo tratado com ácido fluorídrico para concentrar a fração orgânica foram secas, moídas e peneiradas em malha <0,2mm. Foram misturadas com KBr para o preparo de pallets. A análise foi realizada por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) em um espectrômetro BRUKER alfa II (modo de absorvância), faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras. Os espectros foram obtidos com correção de linha de base usando o software OPUS 8.5 da Bruker (Alemdar e Sain, 2008; Báder et al., 2020). As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia de Infravermelho do Departamento de Química da UFPR.

#### 2.4.7 ANÁLISE DE CARBONO ORGANICO TOTAL E NITROGÊNIO TOTAL

As análises de carbono total (CT) e nitrogênio total (NT) foram realizadas em equipamento Elementar Vario EL III. As amostras foram moídas e peneiradas em

malha < 0,2 mm. Os teores de CT e NT e relação C/N do DLB e das amostras de solo dos experimentos de curto e longo prazo encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3 - Teor de carbono total (CT), nitrogênio total (NT) e relação C/N das amostras de dejetos líquido bovino (DLB) e de solo com textura franco argilo-arenosa (ARE) e muito argilosa (ARG) com aplicação de DLB de curto prazo (CP) incubado por 5 (5D) e 180 (180D) com 0 e 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo e de longo prazo (LP) na profundidade de 0-5 cm e 10-15 cm.

| Experimento do Curto Prazo |        |        |      |
|----------------------------|--------|--------|------|
| Amostra de Solo            | NT (%) | CT (%) | C/N  |
| ARE_CP_DLB 0 5D            | 0,1    | 2,1    | 15,6 |
| ARE_CP_DLB 0 180D          | 0,1    | 2,1    | 15,1 |
| ARE_CP_DLB 100% CMAP 5D    | 0,2    | 2,9    | 15,7 |
| ARE_CP_DLB 100% CMAP 180D  | 0,2    | 2,5    | 13,1 |
| ARG_CP_DLB 0 5D            | 0,2    | 3,4    | 16,2 |
| ARG_CP_DLB 0 180D          | 0,2    | 3,2    | 16,6 |
| ARG_CP_DLB 100% CMAP 5D    | 0,5    | 7,2    | 14,8 |
| ARG_CP_DLB 100% CMAP 180D  | 0,6    | 6,5    | 11,4 |
| Experimento do Longo Prazo |        |        |      |
| Amostra de Solo            | NT (%) | CT (%) | C/N  |
| ARE_LP_DLB 0 (0-5 cm)      | 0,19   | 2,40   | 12,4 |
| ARE_LP_DLB 180 (0-5 cm)    | 0,35   | 4,00   | 11,5 |
| ARE_LP_DLB 0 (10-15cm)     | 0,08   | 1,08   | 13,0 |
| ARE_LP_DLB 180 (10-15 cm)  | 0,07   | 0,95   | 13,8 |
| Dejetos líquido bovino     |        |        |      |
| Amostra de Dejetos         | NT (%) | CT (%) | C/N  |
| DLB 1                      | 1,90   | 31,05  | 16,4 |
| DLB 2                      | 2,50   | 34,03  | 13,6 |
| DLB 3                      | 1,40   | 29,42  | 20,9 |

Fonte: a autora (2025).

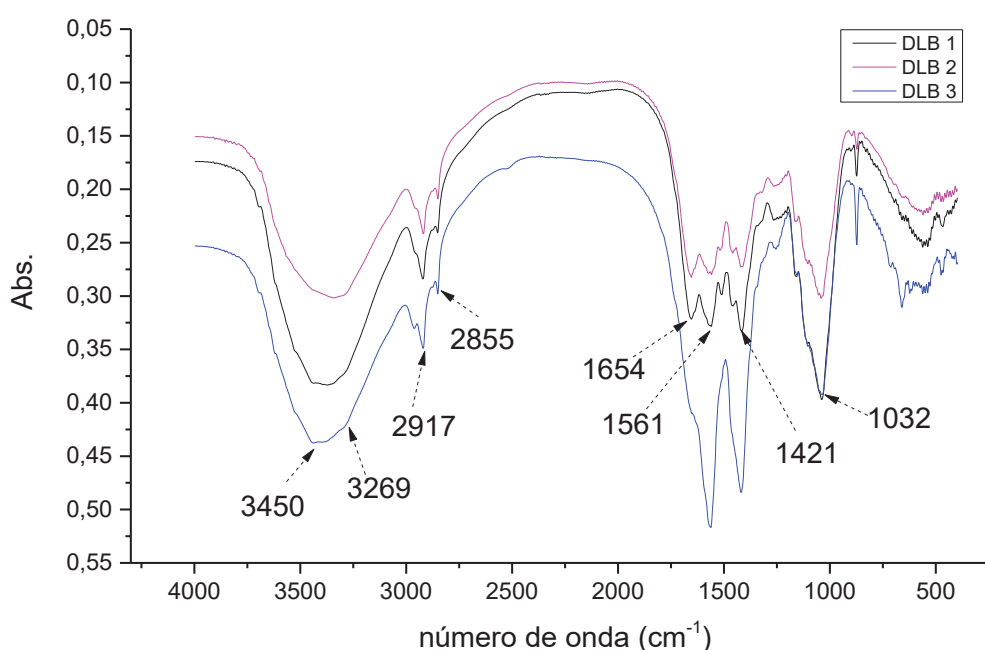
2.5 RESULTADOS

2.5.1 FTIR\_DEJETO LÍQUIDO BOVINO

Os espectros de FTIR das amostras de dejetos líquido bovino (DLB) apresentaram as seguintes bandas principais e respectivas atribuições (Figura 2): a) uma banda larga em torno de 3450 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento O-H na ligação de

hidrogênio; b) bandas em 2917 e 2855  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-H em estruturas alifáticas; c) uma banda em 1654  $\text{cm}^{-1}$  atribuída principalmente ao C=C aromático; d) uma banda em 1561  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C-N da Amida II; e) uma banda em 1421  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação C-H; f) um ombro em 1110/1080  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento C-O de carboidratos; j) uma banda em 1032  $\text{cm}^{-1}$ , que é atribuída ao estiramento Si-O de impurezas minerais (Tan, 2005). Com base nesses dados, as amostras de DLB analisadas são ricas em compostos de N, carboidratos e estruturas alifáticas. No entanto, a amostra DLB 3 é comparativamente mais rica em compostos de N do que as outras duas amostras de DLB (1 e 2), conforme indicado pela banda proporcionalmente mais intensa em torno de 1561  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, um ombro em torno de 1733  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2) atribuído ao trecho C=O de amida I e/ou grupos carboxílicos.

FIGURA 2. Espectros de FTIR das amostras (1, 2 e 3) de dejetos líquido bovino (DLB).



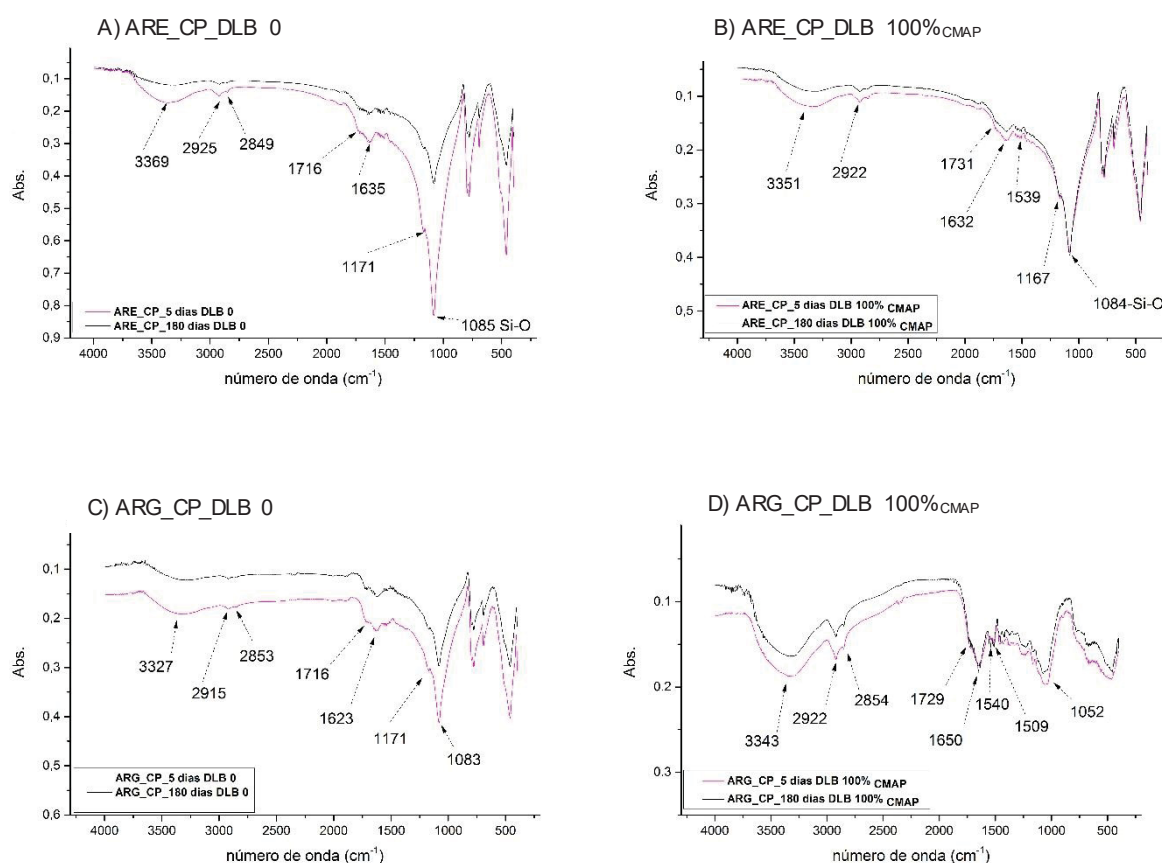
Fonte: a autora (2025)

## 2.5.2 FTIR\_EXPERIMENTO DE CURTO PRAZO

Os espectros de FTIR da MOS do solo franco argilo-arenoso de curto prazo, com e sem aplicação de DLB (Figura 3A e 3B), em geral, apresentam padrões similares aos determinados no DLB e são dominados por uma banda intensa em 1084  $\text{cm}^{-1}$  devido à abundância de impurezas minerais em função da composição textural,

levando a uma resolução menor das bandas orgânicas. Na região entre 4000 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ , os espectros da amostra ARE\_CP\_5D e ARE\_CP\_180D com e sem DLB, mostraram um padrão semelhante ao observado para MOS de solo argiloso (Figura 3C e 3D). O mesmo padrão com relação ao dejetos puro foi observado para as amostras do solo argiloso (ARG) com e sem aplicação de DLB. Nos dois solos, a identificação da composição da MOS foi baseada no tempo de 5 dias considerando que as faixas orgânicas atribuídas no tempo de 180 dias foram de difícil identificação.

FIGURA 3. Espectros de FTIR do experimento de curto prazo. A: Espectros do solo franco argilo-arenoso sem aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) (ARE\_CP\_DLB0) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias; B: Espectros do solo arenoso) com aplicação de DLB (ARE\_CP\_DLB 100% CMAP) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias; C: Espectros do solo argiloso sem aplicação de DLB (ARG\_CP\_DLB0) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias; D: Espectros do solo argiloso com aplicação de DLB (ARG\_CP\_DLB 100% CMAP) para os períodos de incubação de 5 e 180 dias.

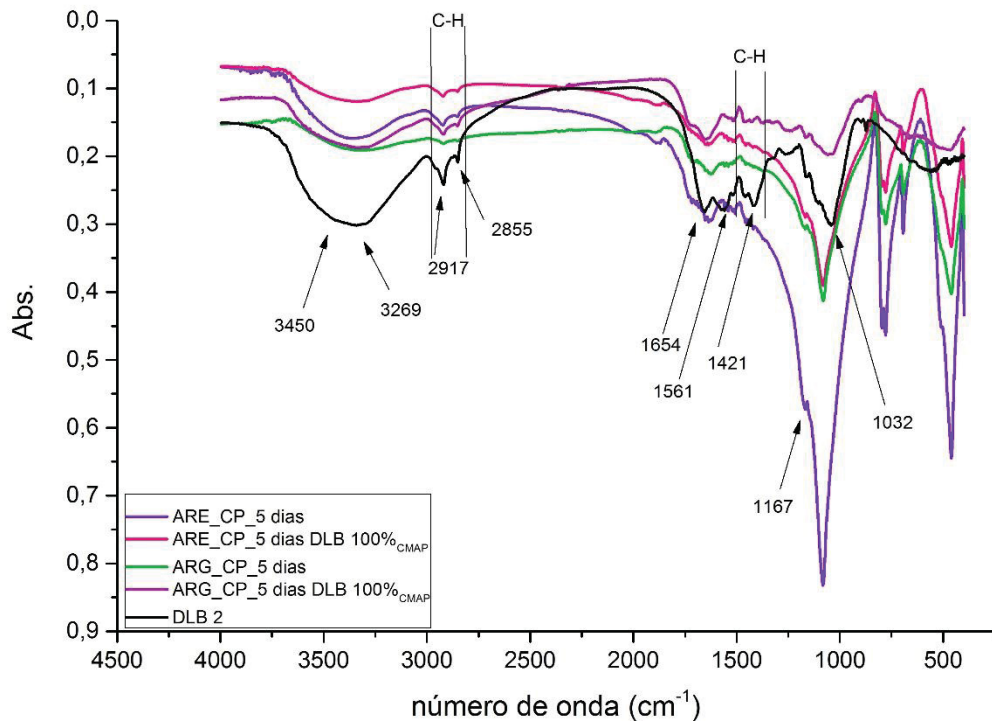


Fonte: a autora (2025).

Na comparação entre os tratamentos com 5 dias de incubação, nas amostras de solo franco-argilo arenoso (ARE) sem aplicação de DLB fica evidente sinal de alta intensidade na região identificada para impurezas minerais, enquanto no solo argiloso (ARG) essa diferença existe, mas não muito evidente. No tratamento com aplicação

de DLB é possível observar os padrões anteriormente citados (Figura 4). Entre barras estão destacadas as bandas de estruturas C-H nas regiões entre 2917 e 2855  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento C-H em estruturas alifáticas e uma banda em 1421  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à deformação C-H que são atribuídas à compostos hidrofóbicos (Zhang et al., 2023).

FIGURA 4. Espectros de FTIR do experimento de curto prazo no período de incubação de 5 dias do solo franco argilo-arenoso (ARE) com e sem aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) (ARE\_CP\_DLB 0 e ARE\_CP\_DLB 100%<sub>C<sub>MAP</sub></sub>) e do solo argiloso (ARG) com e sem aplicação de DLB (ARG\_CP\_DLB 0 e ARG\_CP\_DLB 100%<sub>C<sub>MAP</sub></sub>) e do DLB 2.



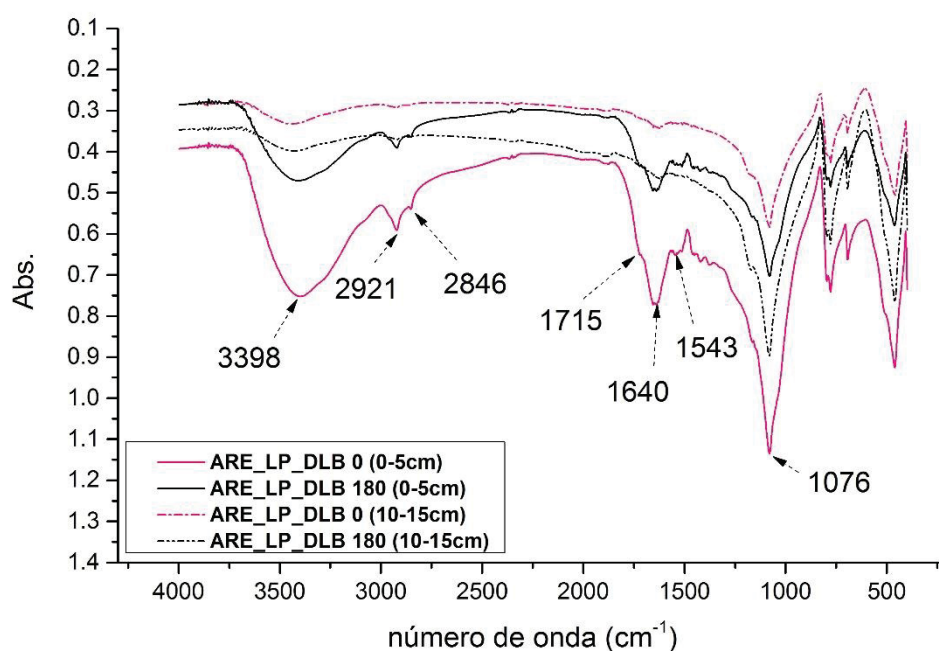
Fonte: a autora (2025).

### 2.5.3 FTIR\_ EXPERIMENTO DE LONGO PRAZO

No experimento de longo prazo, no solo franco argilo-arenoso, similar ao de curto prazo, foi identificada banda intensa em 1084  $\text{cm}^{-1}$  devido à abundância de impurezas minerais em função da composição textural. Os espectros de MOS apresentaram, em geral, um padrão similar ao das amostras de DLB, com algumas diferenças quanto às posições das bandas (Figura 5). Para a MOS da camada de 0-5 cm de ambos os tratamentos (0 e 180 DLB), as atribuições na região entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , feitas para os espectros de DLB, também são aplicáveis ao solo franco

argilo-arenosos. Na região de números de onda mais baixos ( $<1800\text{ cm}^{-1}$ ), as seguintes bandas e respectivas atribuições foram identificadas em ambos os espectros: a) uma banda em  $1716\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento  $\text{C}=\text{O}$  do grupo  $\text{COOH}$ ; b) uma banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  atribuída principalmente ao aromático  $\text{C}=\text{C}$ ; c) uma banda em  $1543\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\text{C}-\text{N}$  da Amida II; d) uma banda em  $1076\text{ cm}^{-1}$  sobreposta à banda em  $1032\text{ cm}^{-1}$  atribuída principalmente ao estiramento  $\text{Si}-\text{O}$  de impurezas minerais (Tan, 2005). Com o aumento da profundidade do solo não foi possível identificar a composição da MOS.

FIGURA 5. Espectros de FTIR do experimento de longo prazo nas profundidades de 0-5 cm e 10-15cm do solo franco argilo-arenosos (ARE) sem aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) (ARE\_LP\_DLB 0 0-5 e 10-15cm) e com aplicação de DLB ( $180\text{ m}^3\text{ ha}^{-1}\text{ ano}^{-1}$ ) (ARE\_LP\_DLB 180 0-5 e 10-15cm).



Fonte: a autora (2025).

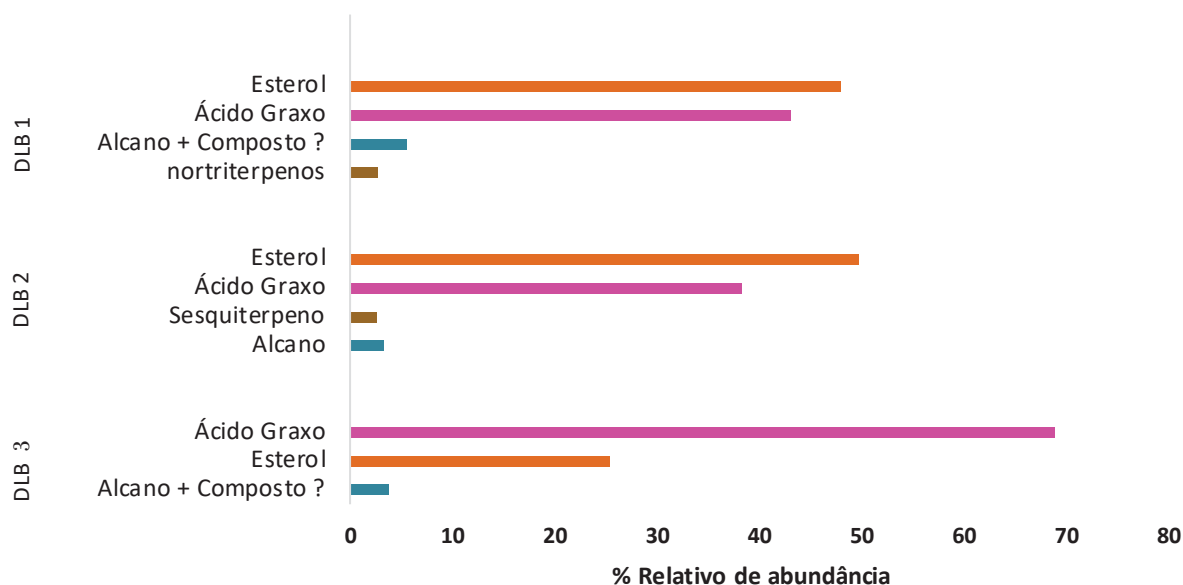
#### 2.5.4 CGMS\_ DEJETO LÍQUIDO BOVINO

A caracterização da F1 das amostras de DLB 1 e 2 apresentaram composição constituída pelo grupo esteroides (48-50%), grupo ácidos graxos (38-43%), e os outros grupos (9-12%). A amostra DLB 3 apresentou a seguinte composição: 69% grupo ácidos graxos, 25% grupo esteroides e 6% outros grupos. A fração da ELT

extraída com hexano indica, em geral, composição principal formada pelos grupos dos esteroides e dos ácidos graxos.

Os biomarcadores identificados (Figura 6) nas amostras de DLB 1 e 2 indicam predominância de compostos dos grupos: a) esterol (48-50%): 3, *Colestanol* ( $3\alpha$ ,  $5\beta$ ), 3 *Colestanona* ( $5\beta$ ),  $\gamma$  *Sitosterol*, *Cholestano 2,3-epoxy* ( $2\alpha, 3\alpha, 5\alpha$ ), *Stigmastanol* e 4,22 *Stigmastadienona* 3; b) ácidos graxos (38-43%): *ácido esteárico*, *ácido pentadecanóico* e *ácido hexadecanóico*; c) sesquiterpenos e nortriterpenos são compostos do grupo dos terpenóides. O DBL 3 tem a predominância de ácidos graxos (69%) e esterol (25%), sendo os mesmos compostos identificados nas amostras DLB1 e DLB2. No Anexo 1 estão descritos os compostos identificados individualmente nas amostras acima descritas.

FIGURA 6. Biomarcadores no Dejeto Líquido Bovino (DLB 1, DLB 2 e DLB 3).



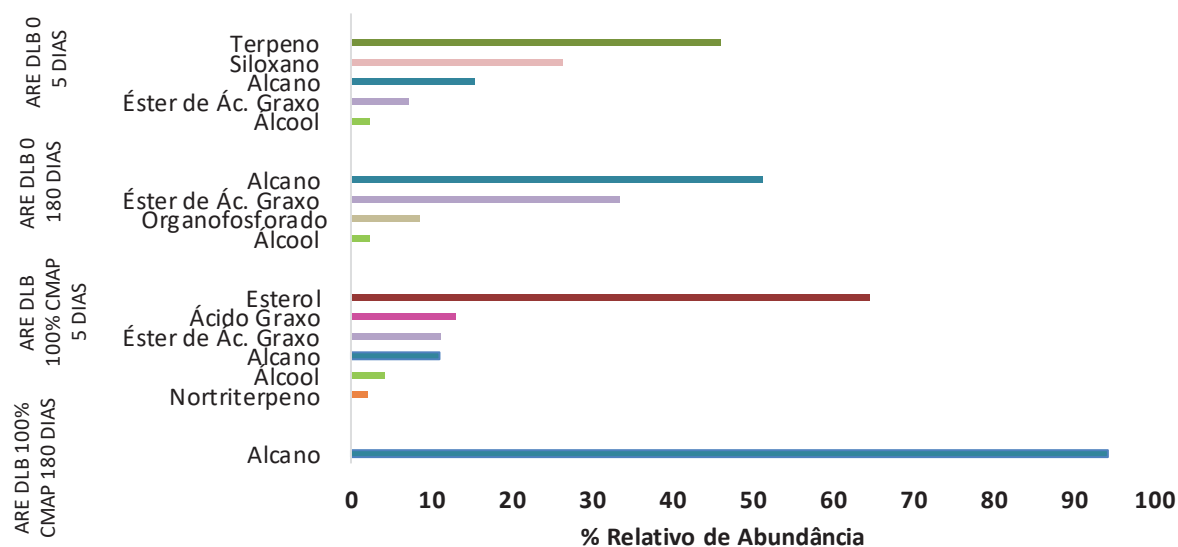
Fonte: a autora (2025).

## 2.5.5 GCMS\_EXPERIMENTO DE CURTO PRAZO

Os biomarcadores identificados no solo franco argilo- arenoso sem aplicação de DLB (5 dias de incubação) indicam predominância dos grupos: a) terpenos (46%): ( $\alpha$ -*pineno*,  $\beta$ -*pineno*, *limoneno* e *eucaliptol*); b) ciclosiloxanos (26%): *cicloheptasiloxano tetradecametil*, *ciclooctasiloxano hexadecametil*, *ciclononasiloxano*

*octadecametil entre outros; c) n-alcanos (15%) a partir de C<sub>22</sub>, sendo: n-heptacosano e n-nonacosano com maiores áreas de pico. No solo arenoso sem aplicação de DLB (180 dias de incubação) os biomarcadores com predominância são dos grupos: a) n-alcanos (51%) a partir de C<sub>16</sub>: n-eicosano, n-docosano, n-tetracosano, n-hexacosano e n-octacosano com maiores áreas de pico; b) éster de ácido graxo (34%): ácido ftálico 2 metilbutil nonil éster e ácido ftálico butil tridecil éster. No solo franco argilo-arenoso com aplicação de DLB com 5 dias de incubação (100% CMAP - 5 dias), o grupo predominante é esterol (65%): 3,Colestanol (3 $\alpha$ , 5 $\beta$ ), Stigmastadieno 4,22, Stigmastanol. Já no mesmo solo com DLB e 180 dias de incubação predominou a fração do grupo n-alcanos (94%) (C<sub>16</sub> a C<sub>33</sub>) (Figura 7). No anexo 2 estão descritos os compostos identificados individualmente nas amostras do solo franco argilo-arenoso de curto prazo.*

FIGURA 7. Biomarcadores em solo franco argilo-arenoso incubado por 5 e 180 dias sem aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB 0) e com aplicação de DLB 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) (DLB 100% CMAP).

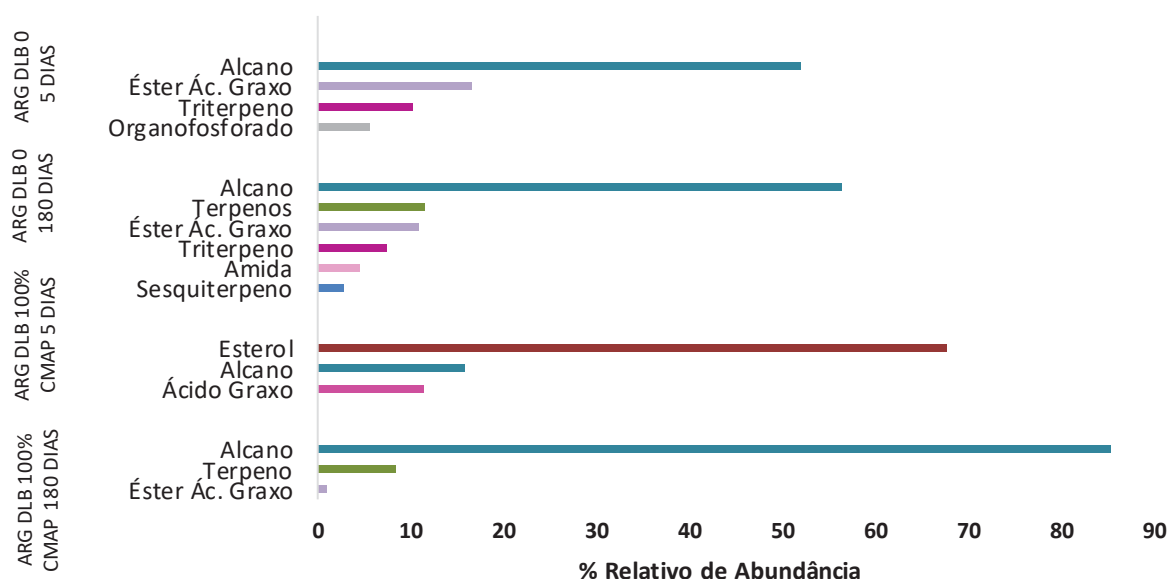


Fonte: a autora (2025).

Diferente do solo franco argilo-arenoso, no solo argiloso (Figura 8) os biomarcadores nos tratamentos sem aplicação de DLB com 5 e 180 dias de incubação são predominantemente do grupo de n-alcanos (média de 54%) (C<sub>18</sub>-C<sub>31</sub>): n-eicosano, n-docosano, n-tetracosano e n-hexacosano no período de 5 dias e no maior tempo (180 dias) n-eicosano, n-docosano, n-tetracosano e n-heptacosano e n-octacosano.

No solo argiloso com aplicação de DLB e 5 dias de incubação, o grupo de compostos predominante é o esterol (68%): *3,Coletanol* ( $3\alpha$ ,  $5\beta$ ), *Stigmastadieno* 4,22, *Stigmastanol*. Enquanto no solo argiloso com DLB e 180 dias de incubação predominou compostos da fração *n*-alcanos  $C_{16}$  a  $C_{33}$  (Figura 8). No Anexo 3 estão descritos individualmente os compostos identificados no solo argiloso de curto prazo.

FIGURA 8. Biomarcadores em solo argiloso incubado por 5 e 180 dias sem aplicação de dejetos líquido bovino (DLB 0) e com aplicação de DLB 100% da capacidade máxima de adsorção de fósforo (CMAP) (DLB 100% CMAP).



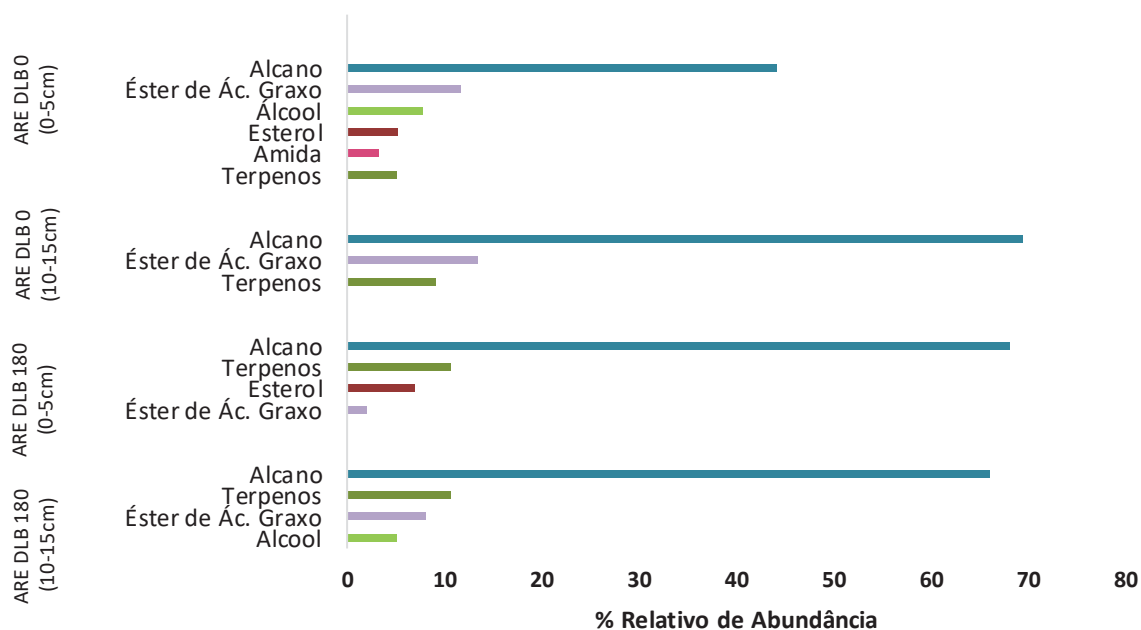
Fonte: a autora (2025).

## 2.5.6 GCMS\_ EXPERIMENTO DE LONGO PRAZO

Os biomarcadores identificados nas amostras no solo franco argilo-arenoso sem aplicação de DLB nas profundidades 0-5 e 10-15cm indicam predominância do grupo de *n*-alcanos (44 e 70%, respectivamente) com número de C a partir de  $C_{18}$ , sendo: *n-nonacosano* com maior área de pico (10%) na superfície e, em profundidade os compostos *n-docosano*, *n-tetracosano*, *n-hexacosano*, *n-octacosano* e *n-nonacosano* com maiores % de áreas de pico (6-8%). No solo franco argilo-arenoso com DLB 180 ( $m^3ha^{-1}ano^{-1}$ ) nas profundidades 0-5 e 10-15 cm os biomarcadores com predominância são os *n*-alcanos (>66%) a partir de  $C_{16}$ : *n-nonacosano* e *n-untriacontano* (12%) em 0-5 cm e *n-eicosano*, *n-docosano*, *n-tetracosano* e *n-hexacosano* com maiores % de áreas de pico (5-7%) (Figura 9). No Anexo 4 estão

descritos individualmente os compostos identificados no solo franco argilo-arenoso de longo prazo.

FIGURA 9. Biomarcadores em solo arenoso sem aplicação de DLB e aplicação de DLB (180 m<sup>3</sup>ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup>) nas profundidades 0-5 e 10-15 cm.



Fonte: a autora (2025).

## 2.6 DISCUSSÃO

Os biomarcadores predominantes na fração lipídica no DLB diferem dos identificados nos solos sem aplicação de DLB, seja nos experimentos de curto ou longo prazo, bem como nos diferentes solos (argiloso e franco argilo-arenoso). Mais de 90 % da abundância dos biomarcadores identificados no DLB da fração analisada são compostos hidrofóbicos dos grupos de esteróides e de ácidos graxos, e indicam contribuição para o aumento da hidrofobicidade no solo. Lloyd et al. (2012) avaliaram a composição da matéria orgânica do dejetos bovino, incluído a fração lipídica, e observaram grande diferença na contribuição de grupos hidrofóbicos (*n*-alcanóis, *n*-alcanos e esteróides) principalmente na superfície do solo (0-5 cm). Os ácidos graxos com maiores percentuais de abundância no DLB do presente estudo foram os ácidos hexadecanóico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O) e o ácido octadecanóico (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) e, são considerados ácidos graxos de cadeia longa (C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>). Estudos como os de Ma'shum et al. (1988), Horne and McIntosh (2000) e Morley et al. (2005) atribuem a condição de repelência de água no solo, ou seja, hidrofobicidade, à presença de ácidos graxos de cadeia

longa. Ácidos graxos de homólogos de carbono par entre C<sub>16</sub>-C<sub>28</sub> estão presentes em cera epicuticulares de plantas superiores e são encontrados em extratos lipídicos do solo (Wiesenberg et al., 2004). O ácido octadecanoico é um dos ácidos graxos mais comuns e existe como um éster de glicerol na maioria das gorduras animais e vegetais (Beare-Rogers, Dieffenbacher e Holm, 2001).

Os biomarcadores do grupo esterol identificados no solo podem ser de origem animal ou de plantas, entretanto, espera-se que sejam essencialmente devido a aplicação de DLB. Em geral, os esteróis de origem vegetal são classificados como fitoesteróis com abundância de identificação dos compostos  $\beta$ -sisterol, sitosterol, campesterol e o estigmasterol (Marangoni e Poli, 2010). Simpson *et al.* (1999), observaram os grupos esterol e ácidos graxos no dejetos bovino. Os autores também compararam com o dejetos suíno com relação a persistência destes compostos no solo. No nosso estudo, nos dois solos avaliados de curto prazo, foram observados que estes grupos estavam presentes nas amostras com 5 dias de incubação, com percentuais de aproximadamente 65% (solo arenoso) e 68% (solo argiloso), por tanto, isso nos permite concluir que a aplicação de DLB de curto prazo no tempo de incubação de 5 dias interfere na hidrofobicidade do solo. Com 180 dias de incubação estes grupos de compostos não foram identificados.

Simon (2007) avaliou solos com aplicação de dejetos bovino, fertilização mineral e um controle (sem fertilização) a longo prazo (1972-2004). O estudo demonstrou que a adubação com dejetos aumentou o teor de carbono no solo e contribuiu com a hidrofobicidade do solo (determinada pelo índice de hidrofobicidade) porém, quando a fertilização (orgânica ou mineral) foi encerrada, observou-se diminuição da hidrofobicidade do solo. Além disso, a maior razão hidrofóbico/hidrofílico foi observada nos solos com aplicação de dejetos indicando contribuição para repelência à água. Liang et al. (2021) avaliaram solos com aplicação de dejetos animal (suíno e bovino) a longo prazo (>30 anos) e observaram que o tipo de dejetos aplicado afeta o coeficiente de retenção de carbono (CRC) no solo e a variabilidade no dejetos pode afetar positivamente ou negativamente o CRC. No nosso estudo, também observamos maior hidrofobicidade com aplicação de DLB de longo prazo (15 anos) no solo franco argilo-arenoso na profundidade de 0-5cm. A aplicação do DLB aumentou o carbono orgânico do solo aumentando a hidrofobicidade, podendo essa ser uma contribuição de forma direta pela adição de carbono do próprio

dejeito, ou indireta pela melhoria da qualidade do solo e consequentemente aumento da produção vegetal com adição extra de carbono.

Em geral, outros compostos da fração lipídica podem contribuir com a hidrofbicidade natural do solo. O grupo dos terpenóides, por exemplo, é explicado por ser o maior grupo de compostos naturais provenientes de plantas (Christianson, 2017). Os n-alcanos no solo tem como fonte os resíduos de plantas (raízes, caules e folhas). N-alcanos de cadeia longa predominante  $C_{\text{ímpar}}$  (n-C<sub>29</sub> – n-C<sub>31</sub>) foram identificados no solo sob as culturas de trigo e milho indicando fontes naturais destes compostos. Os ácidos graxos também fazem parte dos compostos de origem natural vegetal e, em geral identificado por cadeias de  $C_{\text{par}}$ , podendo ter cadeias de carbono (C) média (n-C<sub>16</sub>- n-C<sub>18</sub>) ou longa (n-C<sub>22+</sub>) entretanto, a predominância de ácidos graxos proveniente de plantas é de cadeias de C média (Wiesenberg *et al*, 2004).

Os espectros de FTIR para as amostras de DLB foram semelhantes entre eles com diferença para o DLB 3 que apresentou bandas com maiores intensidades em 3450 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento de hidrogênio de O-H, 1560 cm<sup>-1</sup> relativo ao estiramento C-N do grupo amida II e 1420 cm<sup>-1</sup> atribuída a deforção do C-H alifático indicando que o dejeito tem um padrão de ocorrência de grupos funcionais orgânicos com variações de composição, como observado pela predominância de grupos e compostos orgânicos da fração lipídica identificados na análise cromatográfica. He e Ohno (2012) avaliaram 22 amostras de dejeito bovino de áreas de sistema convencional e orgânico. Eles obtiveram espectros muito parecidos com o do nosso estudo. A maior presença de compostos alifáticos hidrofóbicos no dejeito bovino com manejo orgânico foi devido à maior presença de forrageiras, indicando que a alimentação do animal pode estar relacionada com a contribuição de compostos hidrofóbicos.

Calderón *et al.* (2006) observou similaridade das bandas identificadas nas amostras de solo com e sem aplicação de DLB indicando que uma possível influência da alimentação do gado leiteiro que pode conter mistura de grãos, silagem e minerais. A composição mineral do solo, presença e intensidade das bandas (por exemplo bandas na região 1030-1090 cm<sup>-1</sup>) e menores percentuais de matéria orgânica na amostra também podem influenciar na determinação das funções orgânicas (Margenot *et al.*, 2019) como observado nas amostras do solo franco argilo-arenoso com a diminuição das bandas anteriormente identificadas no tempo de incubação de 5 dias (curto prazo) e na superfície (longo prazo).

A grande variabilidade dos grupos funcionais da MOS e suas intensidades estão relacionadas à vários fatores como concentração de nitrogênio e carbono no solo, manejo do solo, resíduo de cobertura e práticas de fertilização (Calderón et al., 2006; Ding et al., 2006; Calderón et al., 2013; Vavlas et al., 2024) somado a isso o uso da técnica FTIR não permite conclusões efetivas sobre a hidrofobicidade.

## 2.7 CONCLUSÃO

A aplicação de dejetos líquido bovino aumentou a hidrofobicidade do solo sendo a constituição dos compostos hidrofóbicos tanto do solo franco argilo-arenoso como o do argiloso muito similares com a constituição do próprio DLB principalmente com aplicação a curto prazo, no período de 5 dias. Aplicação de DLB de longo prazo (15 anos) também infere mudanças na composição hidrofóbica do solo, com predomínio de compostos hidrofóbicos comparado ao solo sem aplicação de DLB, principalmente na camada superficial do solo.

## 2.8 REFERÊNCIAS

- Adams, R. P. (2017). Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 5 online ed. *Gruver, TX USA: Texensis Publishing*, 46-52.
- Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, 99(6), 1664-1671.
- Báder, M., Németh, R., Sandak, J., Sandak, A., 2020. FTIR analysis of chemical changes in wood induced by steaming and longitudinal compression. *Cellulose* 27(12):6811-6829. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03131-8>
- Barth, G., Gotz, L. F., Favaretto, N., & Pauletti, V. (2020). Does dairy liquid manure complementary to mineral fertilization increase grain yield due to changes in soil fertility?. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63(spe), e20190537.
- Beare-Rogers, J. L., Dieffenbacher, A., & Holm, J. V. (2001). Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 73(4), 685-744.
- Boe, K., Kougias, P. G., Pacheco, F., O-Thong, S., & Angelidaki, I. (2012). Effect of substrates and intermediate compounds on foaming in manure digestion systems. *Water Science and Technology*, 66(10), 2146-2154.

- Cachada, A., Coelho, C., Gavina, A., Dias, A. C., Patinha, C., Reis, A. P., ... & Pereira, R. (2018). Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons to earthworms in urban soils and its implications for risk assessment. *Chemosphere*, 191, 196-203.
- Calderón, F. J., McCarty, G. W., & Reeves III, J. B. (2006). Pyrolysis-MS and FT-IR analysis of fresh and decomposed dairy manure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 14-23.
- Calderón, F., Haddix, M., Conant, R., Magrini-Bair, K., & Paul, E. (2013). Diffuse-reflectance Fourier-transform mid-infrared spectroscopy as a method of characterizing changes in soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 77(5), 1591-1600.
- Cavalcante, J. S., Favaretto, N., Dieckow, J., Cherobim, V. F., & Barth, G. (2020). Long-term surface application of dairy liquid manure to soil under no-till improves carbon and nitrogen stocks. *European Journal of Soil Science*, 71(6), 1132-1143.
- Celante, L. S. Fracionamento de fósforo e avaliação do risco ambiental em solos com aplicação de dejetos líquidos bovinos a curto e a longo prazo. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2021.
- Christianson, D. W. (2017). Structural and chemical biology of terpenoid cyclases. *Chemical reviews*, 117(17), 11570-11648.
- Ding, G., Liu, X., Herbert, S., Novak, J., Amarasinghe, D., & Xing, B. (2006). Effect of cover crop management on soil organic matter. *Geoderma*, 130(3-4), 229-239.
- EMBRAPA – FUNDAÇÃO ABC. Levantamento semi detalhado de solos município de Castro - Estado do Paraná. In: FASOLO, P. J. et al. (Eds.). Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2001.
- EMBRAPA, M. por satélite. Banco de dados climáticos do Brasil. Disponível em: <<https://www.cnpm.embrapa.br/projetos/bdclima>>. Acesso em: 20 abr. 2022.
- Galoski, C. E., Martínez, A. E. J., Schultz, G. B., Dos Santos, I., & Froehner, S. (2019). Use of n-alkanes to trace erosion and main sources of sediments in a watershed in southern Brazil. *Science of the Total Environment*, 682, 447-456.
- Hansel, F. A., Aoki, C. T., Maia, C. M., Cunha Jr, A., & Dedeczek, R. A. (2008). Comparison of two alkaline treatments in the extraction of organic compounds associated with water repellency in soil under Pinus taeda. *Geoderma*, 148(2), 167-172.

- He, Z., & Ohno, T. (2012). Fourier transform infrared and fluorescence spectral features of organic matter in conventional and organic dairy manure. *Journal of environmental quality*, 41(3), 911-919.
- Horne, D. J., & McIntosh, J. C. (2000). Hydrophobic compounds in sands in New Zealand—extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. *Journal of Hydrology*, 231, 35-46.
- Jansen, B., Nierop, K. G., Tonneijck, F. H., van der Wielen, F. W., & Verstraten, J. M. (2007). Can isoprenoids in leaves and roots of plants serve as biomarkers for past vegetation changes? A case study from the Ecuadorian Andes. *Plant and soil*, 291, 181-198.
- Liang, C., Hao, X., Schoenau, J., Ma, B. L., Zhang, T., MacDonald, J. D., ... & Angers, D. (2021). Manure-induced carbon retention measured from long-term field studies in Canada. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 321, 107619.
- Lloyd, C. E., Michaelides, K., Chadwick, D. R., Dungait, J. A., & Evershed, R. P. (2012). Tracing the flow-driven vertical transport of livestock-derived organic matter through soil using biomarkers. *Organic Geochemistry*, 43, 56-66.
- Ma'Shum, M., Tate, M. E., Jones, G. P., & Oades, J. M. (1988). Extraction and characterization of water-repellent materials from Australian soils. *Journal of Soil Science*, 39(1), 99-110.
- Mao, J., Nierop, K. G., Rietkerk, M., Damsté, J. S. S., & Dekker, S. C. (2016). The influence of vegetation on soil water repellency-markers and soil hydrophobicity. *Science of the total environment*, 566, 608-620.
- Marangoni, F., & Poli, A. (2010). Phytosterols and cardiovascular health. *Pharmacological research*, 61(3), 193-199.
- Margenot, A. J., Parikh, S. J., & Calderón, F. J. (2019). Improving infrared spectroscopy characterization of soil organic matter with spectral subtractions. *Journal of Visualized Experiments (JoVE)*, (143), e57464.
- Morley, C. P., Mainwaring, K. A., Doerr, S. H., Douglas, P., Llewellyn, C. T., & Dekker, L. W. (2005). Organic compounds at different depths in a sandy soil and their role in water repellency
- Roper, M. M., Ward, P. R., Keulen, A. F., & Hill, J. R. (2013). Under no-tillage and stubble retention, soil water content and crop growth are poorly related to soil water repellency. *Soil and Tillage Research*, 126, 143-150.

- Šimon, T. (2007). Characterisation of soil organic matter in long-term fallow experiment with respect to the soil hydrophobicity and wettability.
- Šimon, T., Javůrek, M., Mikanova, O., & Vach, M. (2009). The influence of tillage systems on soil organic matter and soil hydrophobicity. *Soil and Tillage Research*, 105(1), 44-48.
- Simpson, I. A., van Bergen, P. F., Perret, V., Elhmmali, M. M., Roberts, D. J., & Evershed, R. P. (1999). Lipid biomarkers of manuring practice in relict anthropogenic soils. *The Holocene*, 9(2), 223-229.
- Schmidt, M. W. I., Knicker, H., Hatcher, P. G., & Kogel-Knabner, I. (1997). Improvement of <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. *European Journal of Soil Science*, 48(2), 319-328.
- Tan, K. H. (2005). *Soil sampling, preparation, and analysis*. CRC press.
- Ukalska-Jaruga, A., & Smreczak, B. (2020). The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils. *Molecules*, 25(11), 2470.
- Wiesenberg, G. L., Schwarzbauer, J., Schmidt, M. W., & Schwark, L. (2004). Source and turnover of organic matter in agricultural soils derived from n-alkane/n-carboxylic acid compositions and C-isotope signatures. *Organic Geochemistry*, 35(11-12), 1371-1393.
- Wiesenberg, G. L., Schwark, L., & Schmidt, M. W. (2004). Improved automated extraction and separation procedure for soil lipid analyses. *European Journal of Soil Science*, 55(2), 349-356.
- Wiltshire, C., Waite, T. W., Grabowski, R. C., Meersmans, J., Thornton, B., Addy, S., & Glendell, M. (2023). Assessing n-alkane and neutral lipid biomarkers as tracers for land-use specific sediment sources. *Geoderma*, 433, 116445.
- Vavlas, N. C., Porre, R., Meng, L., Elhakeem, A., van Egmond, F., Kooistra, L., & De Deyn, G. B. (2024). Cover crop impacts on soil organic matter dynamics and its quantification using UAV and proximal sensing. *Smart Agricultural Technology*, 9, 100621.
- Vogelmann, E. S., Reichert, J. M., Prevedello, J., Awe, G. O., & Mataix-Solera, J. (2013). Can occurrence of soil hydrophobicity promote the increase of aggregates stability?. *Catena*, 110, 24-31.

Vogelmann, E. S., Reichert, J. M., Prevedello, J., Awe, G. O., & Reinert, D. J. (2015). Soil hydrophobicity: comparative study of usual determination methods. *Ciência Rural*, 45, 260-266.

Zhang, J., Chi, F., Wei, D., Zhou, B., Cai, S., Li, Y., ... & Li, L. J. (2019). Impacts of long-term fertilization on the molecular structure of humic acid and organic carbon content in soil aggregates in black soil. *Scientific reports*, 9(1), 11908.

Zhang, X., Shen, S., Xue, S., Hu, Y., & Wang, X. (2023). Long-term tillage and cropping systems affect soil organic carbon components and mineralization in aggregates in semiarid regions. *Soil and Tillage Research*, 231, 105742.

*“E bem mais difícil julgar a si mesmo do que julgar os outros. Se consegues fazer um bom julgamento de ti, és um verdadeiro sábio” – Antoine de Saint-Exupéry*

## **3 CAPÍTULO II: PERDAS DE ÁGUA, SOLO E NUTRIENTES EM SISTEMA PLANTIO DIRETO COM APLICAÇÃO DE DEJETO LÍQUIDO BOVINO**

### **3.1 RESUMO**

A aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) associado à adubação mineral em sistemas agrícolas têm apresentado resultados benéficos ao solo com relação aos atributos químicos, físicos e biológicos, bem como no rendimento das culturas, porém, em algumas condições, pode representar um risco ambiental. Nossas questões de pesquisa são: i) A aplicação de DLB a longo prazo (15 anos) em sistema plantio direto resulta em menor perda de água, sedimentos e nutrientes em eventos de alta precipitação? ii) A aplicação de DLB aumenta a fração biodisponível de nutrientes no escoamento superficial? iii) A cultura que antecede o plantio, que fornece cobertura do solo com resíduos vegetais, influencia as perdas de água e sedimentos? Para responder a essas questões, avaliamos a concentração de nutrientes em diferentes frações, bem como as perdas de água, sedimento e nutrientes via escoamento superficial sob precipitação natural e aplicação de DLB (0, 60, 120 e 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) durante o período de 2015-2021 em um Latossolo Vermelho distroférrico sob sistema plantio direto com adição contínua de DLB à superfície do solo (sem incorporação), desde 2005. Um efeito positivo da aplicação de DLB foi observado nas classes de precipitação de baixo (<21mm) e médio volume (21-41mm). No entanto, esse efeito não foi sustentado na classe de alta precipitação. A aplicação de DLB aumentou a concentração, mas reduziu as perdas de nutrientes na fração biodisponível e, portanto, reduziu o risco ambiental em curto prazo. O resíduo de soja apresentou o pior desempenho na redução de perdas de água e sedimentos.

Palavras chave: Chuva natural; Sistema plantio direto; Fósforo biodisponível; Dejetos líquidos bovinos; Adubação orgânica.

### 3.2 ABSTRACT

The application of liquid dairy manure (LDM) associated with mineral fertilization in agricultural systems has shown beneficial results for soil regarding chemical, physical, and biological attributes, as well as crop yield. However, under certain conditions, it may pose an environmental risk. Our research questions are: i) Does long-term (15 years) application of LDM in no-till systems result in lower loss of water, sediments, and nutrients during high precipitation events? ii) Does the application of LDM increase the bioavailable fraction of nutrients in surface runoff? iii) Does the preceding crop, which provides soil cover with plant residues, influence water and sediment losses? To answer these questions, we evaluated the concentration of nutrients in different fractions, as well as the losses of water, sediment, and nutrients via surface runoff under natural rainfall and LDM application (0, 60, 120, and 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> year<sup>-1</sup>) during the period from 2015 to 2021 in a dystrophic Red Latosol under a no-till system with continuous surface application of LDM (without incorporation) since 2005. A positive effect of LDM application was observed in low and medium precipitation classes. However, this effect was not sustained in the high precipitation class. The application of LDM increased the concentration but reduced nutrient losses in the bioavailable fraction, thereby reducing the environmental risk in the short term. Soybean residue showed the worst performance in reducing water and sediment losses.

Keywords: Natural rainfall; No-till system; Bioavailable phosphorus; Liquid dairy manure; Organic fertilization.

### 3.3 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a produção leiteira global cresceu significativamente, inclusive no Brasil, onde o estado do Paraná é o segundo maior produtor nacional de leite (Varma et al., 2021; Hott et al., 2023). A aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistemas agrícolas é uma alternativa para dar destino ao resíduo e um substituto equivalente ou superior aos fertilizantes minerais (Haynes e Naidu, 1998; Chadwick e Chen, 2002; Rui et al., 2020). O DLB tem efeitos positivos nos atributos químicos, físicos e biológicos e, portanto, no rendimento agrícola das culturas (Mellek et al., 2010; Abboud et al., 2016; Cavalcante et al., 2020; Barth et al., 2020; Barth et al., 2021; Soares et al., 2021). Embora sejam necessárias aplicações contínuas de DLB para sustentar o seu benefício na produção agrícola, quando excessivas, sem observar a exigência nutricional das culturas e análise química do solo ou com base apenas na recomendação de nitrogênio (N), pode tornar-se fonte de poluição hídrica (Rui et al., 2020; Li et al., 2022). O fósforo (P) e o N são elementos essenciais para a produção agrícola, mas em altas concentrações nos corpos d'água ocasionam problemas, entre eles a eutrofização (Hooda et al., 2000; Kay et al., 2009; Scott e McCarthy, 2010). Em corpos d'água, o N na forma de nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) está relacionado com câncer e metahemoglobinemia infantil (síndrome do bebê-azul), enquanto o N na forma de amônio ( $\text{N-NH}_4^+$ ) é prejudicial para a vida aquática (Camargo e Alonso, 2006; Ward et al., 2018). Em sistemas de tratamento de água para abastecimento humano, o carbono orgânico dissolvido (COD) causa a formação de compostos cancerígenos (trihalometanos) durante o processo de cloração (Kay et al., 2009).

A aplicação de DLB de longo prazo tem apresentado efeitos positivos no controle do escoamento superficial e processo erosivo e conseqüentemente nas perdas de nutrientes, embora a concentração dos nutrientes no escoamento superficial pode ser aumentada (Tomer et al., 2016; Favaretto et al., 2022). Por outro lado, efeitos negativos podem ocorrer dependendo da dose, forma de aplicação (superficial ou incorporado ao solo), intervalo entre aplicação do DLB e ocorrência de chuva e da intensidade da chuva. O DLB aplicado na superfície do solo pode causar o selamento, reduzindo a infiltração e aumentando o escoamento superficial (Cherobim et al., 2015). Gilley et al. (2007) estudando o transporte de nutrientes via escoamento superficial em experimento com aplicação do dejetos animal (DLB ou DLS) em SPD na cultura do milho sob chuva simulada de alta intensidade ( $70 \text{ mm ha}^{-1}$ ), observaram que as menores concentrações de P solúvel,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{N-NH}_4^+$  e N total

foram obtidas após 1 ano de aplicação do DLB. O intervalo de 24 horas após a aplicação do DLB no solo sem cobertura vegetal foi responsável pelo maior selamento superficial (Cherobim et al., 2018). Para reduzir esse efeito negativo, é recomendado um intervalo de 7 dias entre a aplicação do DLB seguida de chuva, bem como a presença de cobertura no solo (Cherobim et al., 2018; Cherobim et al., 2019).

O manejo adequado do solo associado ao uso de fertilizante orgânico pode minimizar as perdas de sedimentos e nutrientes até em elevadas intensidades de precipitação >60mm. Tomer et al. (2016) observaram reduções nas perdas de P, via escoamento superficial, mesmo para condições extremas quando comparado com eventos de média precipitação em experimento com mais de 11 anos de monitoramento. Eles atribuíram o efeito positivo à rotação de cultura e culturas de cobertura, além do cuidado com a aplicação de dejetos animais.

Em geral, o efeito positivo do dejetos animais é observado principalmente em chuvas de menor intensidade (Gholami et al., 2016). Em chuvas de alta intensidade, o efeito negativo da intensidade da chuva, mesmo em SPD, possivelmente se sobrepõe aos efeitos positivos dos dejetos animais, resultando em aumento nas perdas de sedimentos e nutrientes (Zanon et al., 2020). Estes autores observaram maiores concentrações de P solúvel comparado ao P particulado, enquanto as concentrações predominantes de N foram nas formas  $\text{N-NO}_3^-$  e  $\text{N-NH}_4^+$ . Em sistemas conservacionistas, como o SPD e, independente da dose de dejetos animais, é esperada uma menor proporção da forma particulada em relação à solúvel (Lourenzi et al., 2021).

Estudos mundiais têm sido intensamente desenvolvidos para determinar os impactos da aplicação do DLB no escoamento superficial e nas perdas de solo. No entanto, poucos estudos quantificaram esses impactos em condições de campo e a longo prazo (15 anos), o que é muito importante considerando a natureza variável e a efemeridade dos eventos de precipitação e escoamento. Esse trabalho é uma continuação do trabalho desenvolvido por Favaretto et al. (2022) em experimento com aplicação contínua de DLB durante 15 anos em SPD avaliando as perdas de água, sedimento e nutrientes nas diferentes frações via escoamento superficial. Nossa hipótese é que as concentrações dos poluentes transportados via escoamento sejam maiores com a aplicação de DLB, porém as perdas sejam menores devido ao menor volume de escoamento. O efeito benéfico da aplicação de DLB ocorre principalmente em eventos de precipitação de menor volume. Com relação às frações espera-se maior contribuição do P biodisponível bem como maior contribuição de  $\text{N-NH}_4^+$  em

relação ao  $\text{N-NO}_3^-$  com aplicação de dejetos. As nossas questões de pesquisa são: i) A aplicação do DLB de longo prazo (15 anos) em sistema plantio direto proporcionou menores perdas de água, sedimento e nutrientes em eventos de chuva de alto volume?; ii) A aplicação do DLB aumentou a fração biodisponível dos nutrientes no escoamento superficial? iii) A cultura antecedente ao plantio, a qual proporciona cobertura do solo pelos resíduos vegetais, influencia as perdas de água e sedimentos? Para responder essas questões, avaliou-se a concentração de nutrientes em diferentes frações (dissolvida e particulada) bem como as perdas de água, sedimentos e nutrientes via escoamento superficial sob chuva natural e aplicação de dejetos líquido bovino (0, 60, 120 e 180  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$ ) durante o período de 2015-2021 em Latossolo de textura franco argilo-arenosa em SPD com adição ininterrupta de DLB na superfície do solo (sem incorporação), desde 2005.

### 3.4 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁREAS DE ESTUDO DE LONGO PRAZO

Área experimental de longo prazo com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) sob plantio direto com rotação de culturas. A área foi cultivada sob rotação de culturas com soja (*Glycine max*) e milho (*Zea mays*) no verão e aveia (*Avena spp*) e trigo (*Triticum aestivum*) no inverno (Tabela 4), manejo com sistema plantio direto (SPD) há mais de 15 anos e aplicação de DLB desde 2005. Os dados dos nove primeiros anos de aplicação do DLB (2005 a 2015) estão disponíveis em Favaretto et al. (2022).

O delineamento experimental foi em blocos ao acaso com quatro repetições. Os tratamentos com aplicações de três taxas de DLB: 60, 120 e 180  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$  e um controle (sem aplicação de DLB). Essas taxas foram baseadas na taxa de 60  $\text{m}^3 \text{ha}^{-1} \text{ano}^{-1}$  comumente aplicada pelos agricultores locais. A taxa de DLB foi dividida pela metade entre a safra de verão e inverno. A aplicação foi realizada manualmente na superfície do solo (sem incorporação). As quantidades de N, P e K aplicada pelo DLB e adubação mineral estão apresentadas na Tabela 5.

O experimento foi conduzido na estação de pesquisa da Fundação ABC, em Ponta Grossa/PR (25°00'53" S, 50°09'16" W, 890 m altitude). O solo da região foi caracterizado como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico típico de textura franco-argilo arenosa (Tabela 4), com 13 % de declividade (EMBRAPA – FUNDAÇÃO ABC,

2001). O clima da região foi caracterizado como subtropical úmido mesotérmico (Cfb, Köppen) e precipitação média anual de 1552 mm (EMBRAPA, 2022).

TABELA 4 - Cultura, semeadura e aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) no período 2015-2021, Ponta Grossa-PR.

| Solo franco argilo-arenoso |             |            |                  |
|----------------------------|-------------|------------|------------------|
| Safrano/ano                | Cultura     | Semeadura  | Aplicação do DLB |
| Verão 15/16                | Soja        | 19/11/2015 | 01/02/2016       |
| Inverno 2016               | Aveia Preta | 17/05/2016 | 19/07/2016       |
| Verão 16/17                | Milho       | 23/09/2016 | 28/10/2016       |
| Inverno 2017               | Trigo       | 26/06/2017 | 24/08/2017       |
| Verão 17/18                | Soja        | 15/11/2017 | 25/01/2018       |
| Inverno 2018               | Aveia Preta | 23/05/2018 | 16/08/2018       |
| Verão 18/19                | Soja        | 05/11/2018 | 06/12/2018       |
| Inverno 2019               | Aveia Preta | 13/05/2019 | 16/07/2019       |
| Verão 19/20                | Soja        | 31/10/2019 | 26/12/2019       |
| Inverno 2020               | Aveia Preta | 01/04/2020 | 20/05/2020       |
| Verão 20/21                | Milho       | 16/09/2020 | 16/10/2020       |
| Inverno 2021               | Trigo       | 24/06/2021 | 05/08/2021       |

Fonte: a autora (2025).

TABELA 5 – Atributos do solo no início do experimento (0 – 20 cm), Ponta Grossa-PR.

| Atributos Químicos             |                                                 |                                   |                  |                    |                |                      |                    |
|--------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------|--------------------|----------------|----------------------|--------------------|
| pH <sub>CaCl2</sub>            | Al <sup>3+</sup>                                | Al <sup>3+</sup> + H <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup>   | K <sup>+</sup> | P <sub>Mehlich</sub> | C                  |
|                                | ----- cmol <sub>cl</sub> dm <sup>-3</sup> ----- |                                   |                  |                    |                | mg kg <sup>-1</sup>  | g kg <sup>-1</sup> |
| 5,1                            | 0                                               | 3,5                               | 3,7              | 0,7                | 0,2            | 19                   | 13,2               |
| Atributos Físicos              |                                                 |                                   |                  |                    |                |                      |                    |
| Argila                         | Silte                                           | Areia                             | DMP              | DS                 | Porosidade (%) |                      |                    |
| ----- g kg <sup>-1</sup> ----- |                                                 |                                   | mm               | g cm <sup>-3</sup> | Micro          | Macro                |                    |
| 228                            | 33                                              | 739                               | 1,33             | 1,5                | 28             | 15                   |                    |

Argila, silte e areia (método do hidrômetro); DMP: Diâmetro Médio Ponderado (úmido); DS: Densidade do solo (anel volumétrico); Macro: Macroporosidade; Micro: Microporosidade (mesa de tensão); C: Carbono orgânico total (combustão seca); Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup> extraídos por KCl; K<sup>+</sup> e P extraídos por Mehlich1 (nutrientes disponíveis). Análises físicas e químicas realizadas de acordo com descritivo em EMBRAPA (2017). Fonte: Abboud et al. (2018) e Cherobim et al. (2018).

### 3.4.2 COMPOSIÇÃO DO DEJETO LÍQUIDO BOVINO E ADUBAÇÃO MINERAL

Na tabela 6 estão apresentadas as quantidades médias anuais de nitrogênio, fósforo e potássio via fertilização mineral e dejetos líquido bovino nas doses aplicadas.

TABELA 6 – Quantidade média anual aplicada de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) via adubação mineral e via dejetos líquido bovino (DLB) no período 2015-2021, Ponta Grossa-PR.

|                                     | DLB (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) |      |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------|----------------------------------------------------------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                     | Adubação Mineral                                         |      |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
|                                     |                                                          |      |       | 60    |      |       | 120   |       |       | 180   |       |       |
|                                     | kg ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup>                    |      |       |       |      |       |       |       |       |       |       |       |
|                                     | N                                                        | P    | K     | N     | P    | K     | N     | P     | K     | N     | P     | K     |
| Adubação Mineral (AM)               | 84,1                                                     | 51,2 | 128,6 | 84,1  | 51,2 | 128,6 | 84,1  | 51,2  | 128,6 | 84,1  | 51,2  | 128,6 |
| Adubação Orgânica <sup>1</sup> (AO) | 0,0                                                      | 0,0  | 0,0   | 188,7 | 37,6 | 162,1 | 377,4 | 75,2  | 324,3 | 566,1 | 112,8 | 486,4 |
| AM + AO                             | 84,1                                                     | 51,2 | 128,6 | 272,8 | 88,8 | 290,8 | 461,5 | 126,4 | 452,9 | 650,2 | 164,0 | 615,1 |

Fonte: a autora (2025).

### 3.4.3 VOLUME DE CHUVA E DE ESCOAMENTO

Os dados de precipitação foram obtidos em estações meteorológicas localizadas adjacentes à área experimental. No período de 2015 a 2021 a soma do volume acumulado de precipitação foi de 8.942 mm. No mesmo período ocorreram 43 eventos de escoamento com volume de chuva acumulado de 1.429 mm. Foram contabilizados 6 safras de verão e 6 safras de inverno. Somente na safra de verão de 2016/2017 foram 12 eventos com coletas, sendo o período com maiores ocorrências de escoamento. A média de eventos de precipitação para as safras de verão foram de 3,4 e 2,8 para as safras de inverno.

Com base nos volumes de precipitação que resultaram escoamento superficial, foram analisados os dados de concentrações (mg L<sup>-1</sup>) e perdas (kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>) de água, sedimentos e nutrientes de forma integrada, sem distinção de volume escoado ou de precipitação. O volume de precipitação para cada período foi registrado para calcular o coeficiente de escoamento.

Para avaliar as perdas com base nas intensidades de precipitação, os volumes de precipitação que causaram o escoamento do dia da coleta foram organizados em ordem crescente e divididos em três partes, resultando as seguintes classes: a) baixo volume de precipitação (< 21mm); b) médio volume de precipitação (21-41 mm); c) alto volume de precipitação (>41mm).

### 3.4.4 AMOSTRAGEM DO ESCOAMENTO SUPERFICIAL

O escoamento superficial foi coletado durante seis anos (2015-2021), após cada evento de precipitação que gerou volume mínimo de 500 mL e em pelo menos uma das parcelas. Cada parcela (29,75 m<sup>2</sup>) foi delimitada por chapas de zinco (5 cm inserido no solo e 5 cm acima do solo) e na parte inferior foi instalado uma calha

conectada a um galão plástico de 60 L, o qual recebeu o volume escoado (Figura 10). Após contabilizar o volume coletado, a amostra foi homogeneizada e separada uma alíquota de 1 L para realização das análises físico-químicas.

FIGURA 10 – Parcela experimental localizada na Fundação ABC – Ponta Grossa (PR). Fonte: A autora (2021).



Fonte: a autora (2025).

#### 3.4.5 ANÁLISES QUÍMICAS DO SEDIMENTO E NUTRIENTES

Assim que chegaram no laboratório, as amostras foram identificadas e homogeneizadas. O volume de 50 mL, de cada amostra, foi separado para medir os parâmetros de pH, turbidez e condutividade elétrica, conforme descrito em APHA, 2012.

A determinação da concentração de sedimentos foi a partir de uma alíquota representativa de 50 mL do escoamento superficial foi seca a 105°C até peso constante (APHA, 2012). A perda foi calculada multiplicando a concentração de sedimento pelo volume de escoamento, e transformado em perda por kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup>.

Para as análises dos nutrientes das amostras foram separadas nas frações dissolvida e total. A fração dissolvida das amostras foram a partir de alíquotas filtradas em membrana de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm. Para esta fração foram analisados o nitrogênio amoniacal (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) pelo método do fenato, o nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) pelo método da redução com Zn metálico e o fósforo dissolvido reativo pelo método do ácido ascórbico. Para determinar o N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, a 5 mL da amostra foi adicionado 0,2

mL de fenol, 0,2 mL de nitroprussiato e 0,5 mL de solução oxidativa. Após 1 hora ocorreu o desenvolvimento da cor azul, característico do método. A leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 640 nm (APHA, 2012). Para determinar o  $\text{N-NO}_3^-$ , foram separadas duas alíquotas de 5 mL da amostra filtrada. As duas alíquotas receberam 0,2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 % e, em uma delas, foi acrescentado cerca de 0,1 g de zinco metálico (20 mesh). Após 24 horas, as amostras foram lidas em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 210 nm. A concentração de nitrato foi obtida pela diferença entre as duas leituras (Heinzmann et al., 1984; Norman & Stucki, 1981). O fósforo dissolvido reativo ( $\text{P}_{\text{DR}}$ ) foi determinado a partir de 5 mL da amostra filtrada com adição de 0,8 mL de reativo mix. Após desenvolvimento da cor azul, a leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 880 nm (APHA, 2012).

A partir das amostras não filtradas, foram analisados o fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl (NTK), o carbono orgânico total (TOC) e o fósforo biodisponível ( $\text{P}_{\text{Bio}}$ ). O NTK foi determinado pela digestão sulfúrica, contendo sulfato de cobre e sulfato de potássio dissolvidos em ácido sulfúrico. O processo de digestão da amostra foi realizado em bloco digestor, em que 10 mL da amostra bruta homogeneizada foi transferida para tubo apropriado para a digestão sulfúrica e foi adicionado 5 mL da solução digestora. A temperatura inicial de aquecimento foi de 90 °C e gradativamente se aumentou até 350 °C, em rampas pré-definidas conforme o método. Após redução do volume e completa digestão da amostra, a amostra foi transferida para balão volumétrico de 50 mL e o tubo lavado com pequenas porções de água para transferência completa da amostra. O conteúdo foi avolumado até o menisco e o homogeneizado. A determinação do NTK foi pelo método do fenato, conforme descrito anteriormente, uma vez que o nitrogênio orgânico é convertido à  $\text{NH}_4^+$  (APHA, 2012). No entanto, para a possibilidade das reações, o pH das amostras, após digestão, foi ajustado para ficar próximo a 7. O cálculo para determinar o nitrogênio total foi obtido com a soma das concentrações finais de NTK mais a concentração de nitrato. O nitrogênio particulado foi obtido pela subtração da concentração final de NTK da concentração de  $\text{N-NH}_4^+$ . O fósforo total foi determinado pelo método EPA 3015a (USEPA, 2007), em que 18 mL da amostra bruta homogeneizada foi transferida para tubo de teflon, adicionados 2 mL de ácido nítrico (P.A.) e 0,4 mL de ácido clorídrico (P.A.). Os tubos foram lacrados e colocados em forno micro-ondas para a digestão. A rampa de temperatura de aquecimento seguiu conforme o método, com temperatura

final de 170 °C. Após digestão a amostra foi transferida para balão volumétrico e aferido o volume final para 25 mL ou 50 mL, quando necessário. A determinação da concentração de fósforo foi realizada em ICP-OES. A determinação do  $P_{\text{BIO}}$  foi realizada pelo método da membrana impregnada com óxido de ferro. O volume de 80 mL da amostra bruta homogeneizada foi transferido para erlenmeyer de 125 mL e a membrana impregnada com ferro, por meio de solução de cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_3$  0,65 mol  $\text{L}^{-1}$ ) adicionada na amostra, que ficou sob agitação pelo período de 16 horas. Ao final, a membrana foi transferida para outro erlenmeyer contendo 50 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , ficando sob agitação por 1 hora (Myers & Pierzynski, 2000) seguindo as adaptações de Sharpley (1993). Após agitação a solução foi filtrada em papel de filtro faixa azul. A determinação do  $P_{\text{BIO}}$  foi realizada em ICP-OES. As frações fósforo particulado ( $P_{\text{P}}$ ), fósforo biodisponível particulado ( $P_{\text{PBIO}}$ ) e fósforo particulado não biodisponível ( $P_{\text{PNB}}$ ) foram obtidos, respectivamente, pela diferença entre o  $P_{\text{T}}$  e  $P_{\text{DR}}$ ,  $P_{\text{BIO}}$  e  $P_{\text{DR}}$  e o  $P_{\text{P}}$  e  $P_{\text{PBIO}}$ .

O carbono orgânico total foi determinado pelo método da oxidação por dicromato (APHA, 2012; Boyd & Tucker, 1992; Tedesco et al., 1995). O volume de amostra foi de 5 mL e, a ela, adicionado 2,5 mL de solução de dicromato de potássio (a concentração normal foi preparada de acordo com a concentração esperada para cada amostra, podendo variar de 0,025 a 1 N) e 7,5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura ficou por 30 minutos reagindo (realizado em capela com exaustão). Foi adicionado 3,75 mL de água deionizada e a mistura foi titulada com sulfato de ferro amoniacal até ponto de viragem do verde/amarelo para laranja. O volume gasto na titulação foi utilizado para os cálculos de concentração do carbono orgânico total. Os parâmetros pH, condutividade elétrica e turbidez foram determinados nas amostras não filtradas conforme APHA (2012).

#### 3.4.6 SELEÇÃO DE EVENTOS DE ELEVADO VOLUME DE PRECIPITAÇÃO

Foram selecionados 16 eventos com maior volume de escoamento. Os eventos foram divididos em duas fases: Fase I - Resíduo/Cultura com escoamento até 30 dias da semeadura; Fase II - Cultura/Resíduo com escoamento após 30 dias da semeadura. Na Fase I o objetivo foi avaliar a influência da proteção do solo considerando o resíduo da cultura. Na fase II, o feito do dossel da cultura considerando que existe um predomínio do dossel em relação ao resíduo na proteção do solo.

### 3.4.7 CÁLCULO DAS PERDAS

As cargas de transporte foram calculadas multiplicando a concentração analisada do nutriente/sedimento pelo volume escoado. Este resultado foi dividido pela área da parcela. Os eventos foram somados obtendo-se o valor acumulado do período (2015-2021). No cálculo de  $\text{kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , dividiu-se o valor acumulado das perdas pelo tempo em anos (6 anos).

Para responder o objetivo 3, o coeficiente de escoamento foi calculado considerando a proporção de escoamento em relação ao volume de precipitação que gerou o escoamento, esse valor do coeficiente foi multiplicado por 1000. As perdas de sedimentos foram calculadas multiplicando a concentração de sedimentos pelo volume escoado (massa\*volume) e dividida pela área da parcela, transformando em  $\text{kg ha}^{-1}$ .

### 3.4.8 ANÁLISES ESTATÍSTICA

As concentrações da série de nitrogênio e fósforo foram analisadas em Box Plot. As perdas de água, sedimento e nutrientes foram analisadas considerando o delineamento experimental em blocos ao acaso (4 doses com 4 repetições totalizando  $n=16$ ). Para avaliar as perdas de água, sedimento e nutrientes nas classes de volume de precipitação, o delineamento foi em blocos ao acaso (4 doses e 4 repetições totalizando  $n=16$ ) para cada classe. Para as perdas de água e sedimentos considerando as fases I e II separadamente, o delineamento experimental foi fatorial em blocos ao acaso (4 doses, 3 culturas, 4 repetições totalizando  $n=42$ ).

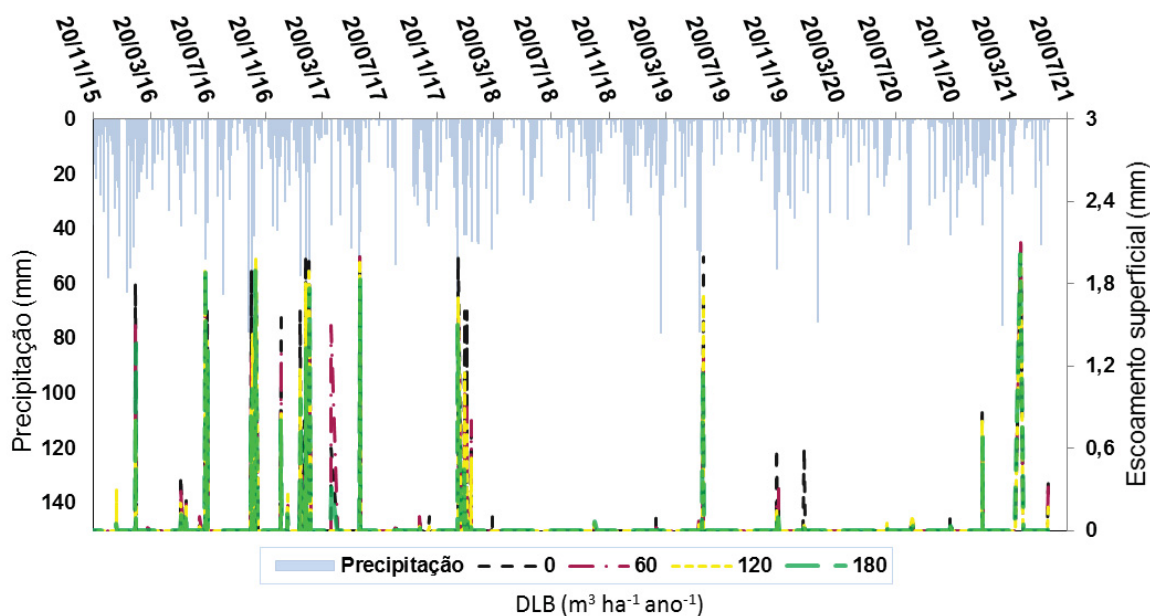
Todos os dados foram submetidos ao teste de normalidade (Ryan Joiner, similar ao Shapiro-Wilk) e homogeneidade de variância (Bartlett). Verificados esses critérios, os dados foram submetidos à ANOVA, quando necessário foram transformados e quando  $H_0$  foi rejeitado, aplicou-se o teste de Tukey para comparação das medias ( $p<0.10$ ). O software estatístico para todas as análises foi o Minitab 17.

## 3.5 RESULTADOS

### 3.5.1 CONCENTRAÇÃO E PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E CARBONO ORGÂNICO

Os dados de precipitação e volume escoado (Figura 11) indicam que as distribuições dos eventos de precipitação não foram homogêneas para o período avaliado, com maior número de eventos até março de 2018. Entre 2015 e 2018 foram 31 eventos de precipitação com geração de escoamento em pelo menos uma parcela, resultando 1053 mm de precipitação. A maior frequência de eventos com geração de escoamento ocorreu na safra de verão 2016/2017 com 12 eventos totalizando um volume de precipitação de 361 mm. Para o período de 2019 a 2021 foram 12 eventos que geraram escoamento superficial e volume total de 376 mm, o que corresponde apenas 35% do volume registrado para o período de 2015 a 2018.

FIGURA 11 – Série de dados de precipitação e escoamento superficial (43 eventos) durante o período de 2015-2021 em solo com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistema plantio. Cada linha representa a média de quatro blocos para cada tratamento em cada evento de escoamento. Ponta Grossa – PR.



Fonte: a autora (2025).

A aplicação de DLB reduziu a perda de água (Tabela 7). No tratamento com a maior dose de DLB ( $180 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ ) as perdas de água foram 43% menores que no controle. As maiores perdas de sedimentos também foram observadas no controle, sendo 51% superior à perda observada na maior dose de DLB.

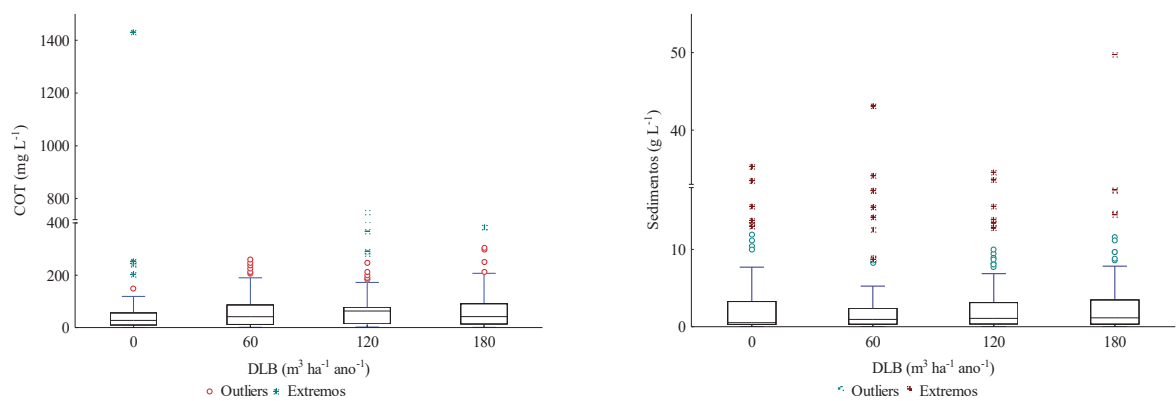
TABELA 7 – Perdas anuais de água, sedimento e carbono orgânico total (COT) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquidos de bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

|                            | DLB <sup>1</sup> (m³ ha⁻¹ ano⁻¹) |              |              |              |
|----------------------------|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                            | 0                                | 60           | 120          | 180          |
| Água (mm ano⁻¹)            | 5,6 ± 0,5 a                      | 4,1 ± 0,7 b  | 4,0 ± 0,6 b  | 3,2 ± 0,4 b  |
| Sedimentos (kg ha⁻¹ ano⁻¹) | 142 ± 59 a                       | 76 ± 19 ab   | 76 ± 32 b    | 69 ± 9 b     |
| COT (kg ha⁻¹ ano⁻¹)        | 3,1 ± 1,3 ns                     | 3,0 ± 1,0 ns | 2,8 ± 0,6 ns | 3,0 ± 0,7 ns |

<sup>1</sup>Médias ± desvio padrão seguidas pela mesma letra na linha não são diferentes significativamente pelo teste de Tukey (*p* <0,10); ns: não significativo.

Há um incremento nas concentrações de carbono orgânico total de 34% na maior dose de DLB em relação ao controle (Figura 12), porém as perdas anuais de COT não foram afetadas pela aplicação de DLB, uma vez que não apresentaram diferença significativa entre os tratamentos (Tabela 7). Elas representam 2% da perda de sedimento para o controle e em média 4% para os tratamentos com DLB.

FIGURA 12 – Box Plot das concentrações de carbono orgânico total (COT) e sedimentos no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquidos de bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

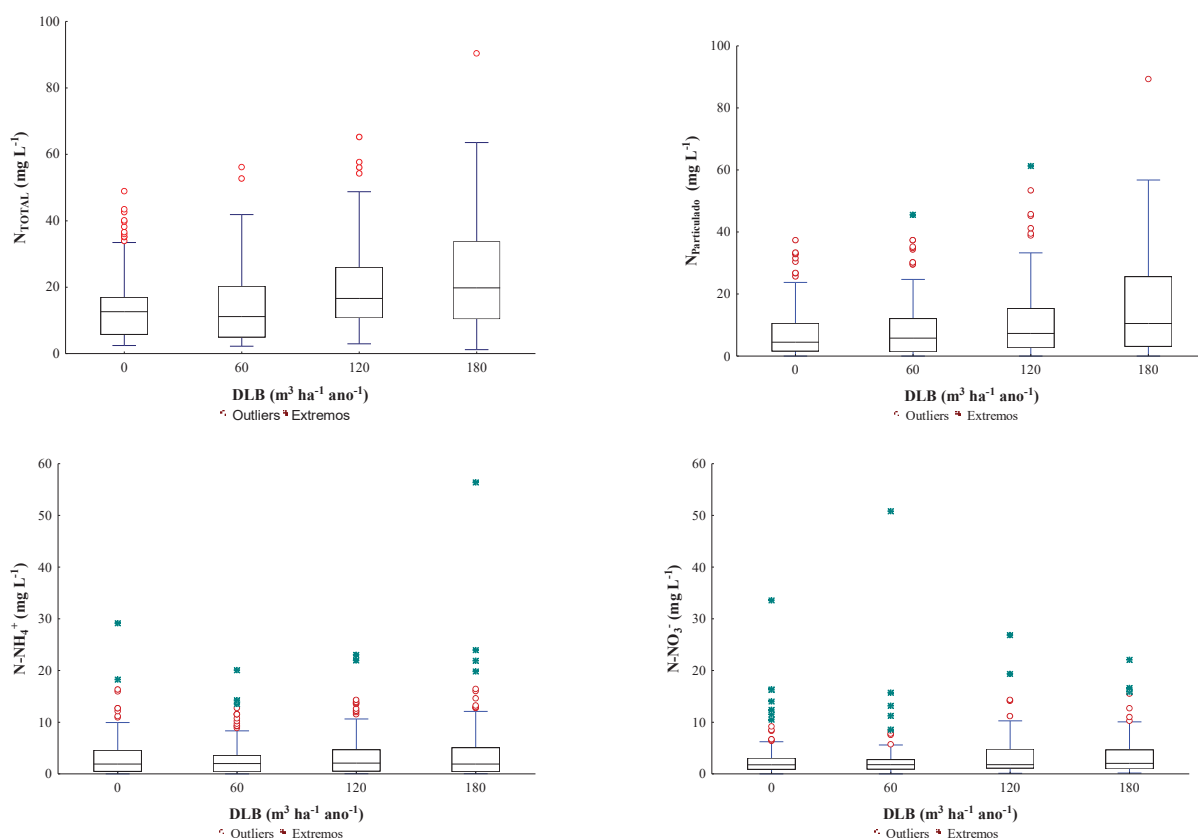


Fonte: a autora (2025).

### 3.5.2 CONCENTRAÇÕES E PERDAS DE NITROGÊNIO

As medianas das concentrações de N total variaram de 12,63 a 19,79 mg L<sup>-1</sup> e de N particulado de 4,49 a 10,79 mg L<sup>-1</sup>, sendo o menor valor referente ao tratamento controle e o maior valor para a dose de DLB de 180 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup>ano<sup>-1</sup> (Figura 13). As frações de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tiveram medianas de concentrações de 1,75 até 2,09 mg L<sup>-1</sup>.

FIGURA 13 – Box plot das concentrações de nitrogênio (N) total, particulado e na forma de nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e de amônio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquidos bovinos (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.



Fonte: a autora (2025).

Embora as concentrações sejam crescentes à medida que há aumento na aplicação de DLB (Figura 13), as perdas anuais (Tabela 8) foram maiores no tratamento controle, exceto N total que não teve diferença significativa.

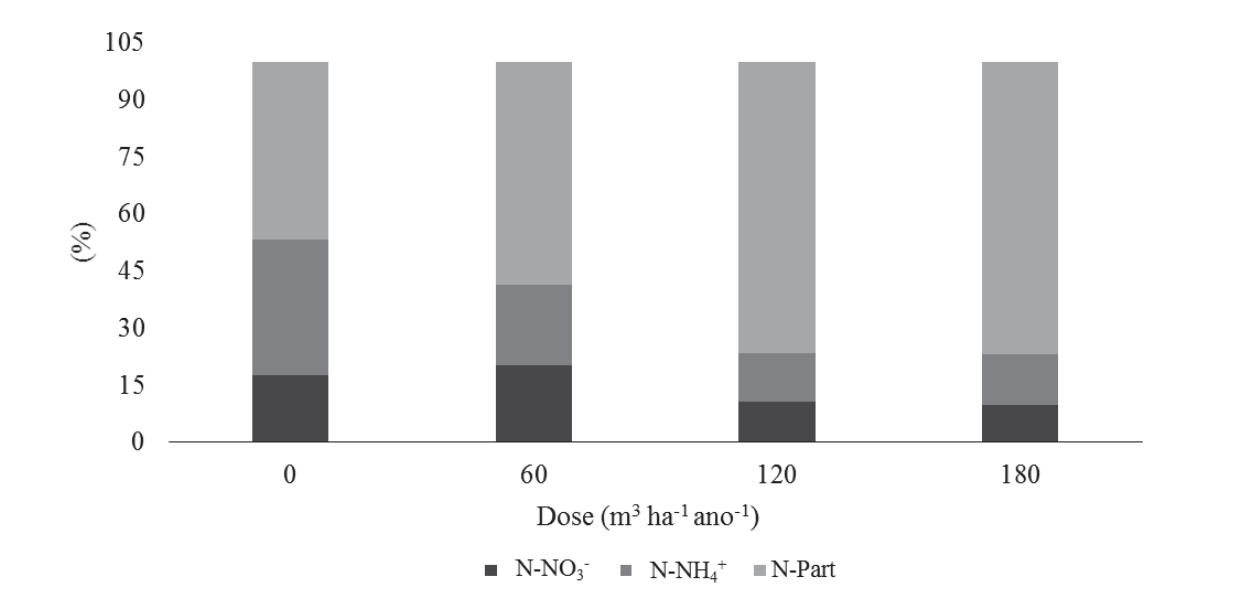
TABELA 8 - Perdas anuais de nitrogênio (N) total, particulado e na forma de nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e de amônio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

|                                | DLB <sup>1</sup> (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) |              |              |              |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|                                | 0                                                                     | 60           | 120          | 180          |
| N Total                        | 671 ± 161 ns                                                          | 450 ± 100 ns | 665 ± 143 ns | 635 ± 100 ns |
| N Particulado                  | 327 ± 97 ab                                                           | 271 ± 99 b   | 515 ± 140 a  | 488 ± 96 a   |
| N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 258 ± 77 a                                                            | 95 ± 37 b    | 82 ± 7 b     | 85 ± 30 b    |
| N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 127 ±44 a                                                             | 89 ± 8 ab    | 68 ± 10 bc   | 62 ± 11 c    |

<sup>1</sup> Médias ± desvio padrão seguidas pela mesma letra na linha não são diferentes significativamente pelo teste de Tukey (*p* <0,10); ns: não significativo.

Os percentuais de perda correspondentes às frações de nitrogênio indicam maior valor para o N particulado, com 46% no controle e 77% para a maior dose de DLB (Figura 5). O nitrogênio na forma amoniacal corresponde a segunda fração com perdas de 36% no controle e 14% na maior dose e o nitrogênio na forma de nitrato foi a fração com menores percentuais de perdas, sendo 18% no controle e 10% na maior dose.

FIGURA 5 – Percentuais das perdas de nitrogênio (N) particulado e nas formas de nitrato (N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e de amônio (N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

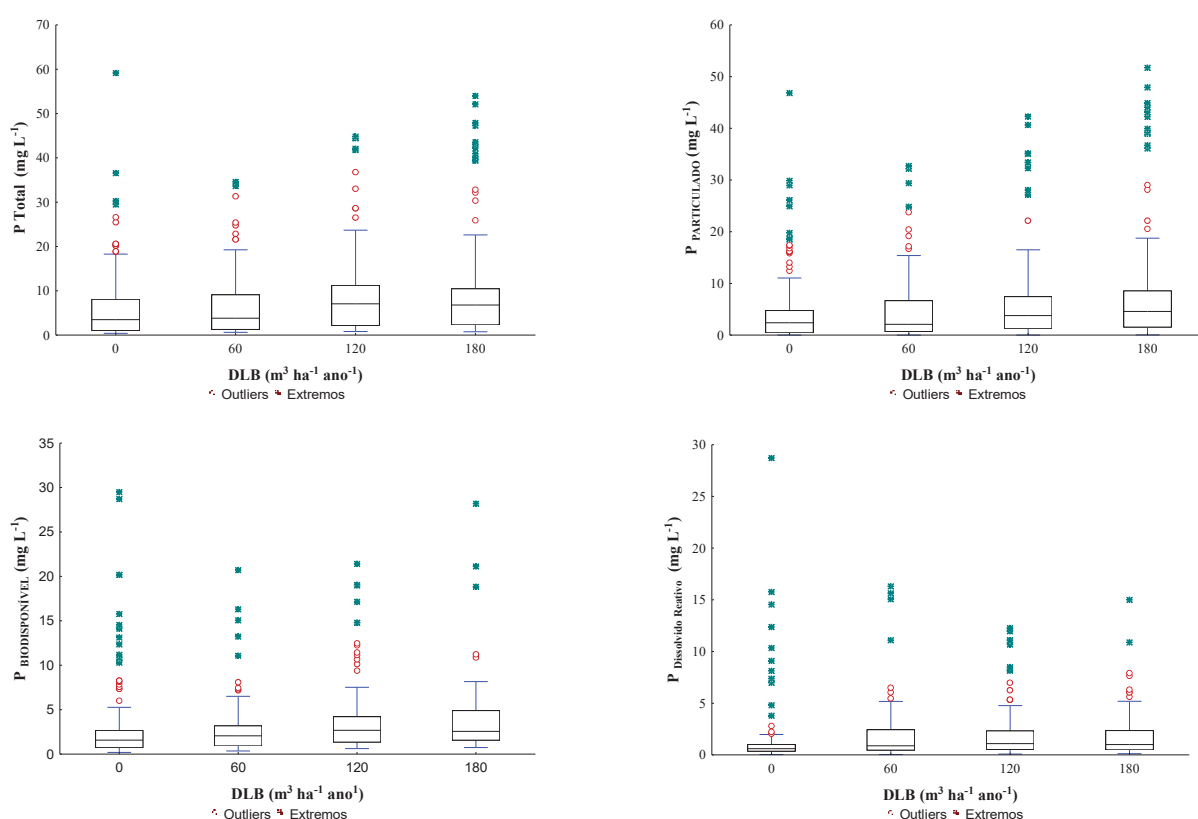


Fonte: a autora (2025).

### 3.5.3 CONCENTRAÇÕES E PERDAS DE FÓSFORO

As medianas das concentrações do P total variaram de 3,49 até 7,06 mg L<sup>-1</sup>, (Figura 6). O P particulado foi a fração mais representativa com medianas de 2,38 mg L<sup>-1</sup> para o controle e 4,59 mg L<sup>-1</sup> para a maior dose de DLB. Seguido do P<sub>P</sub> está o P<sub>BIO</sub>, com medianas de concentrações variando de 1,58 a 2,69 mg L<sup>-1</sup>.

FIGURA 14 – Box plot das concentrações de fósforo (P) total, particulado, biodisponível e dissolvido reativo no escoamento superficial, no período 2015-2021, com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.



Fonte: a autora (2025).

Com relação às perdas anuais, similar ao nitrogênio, o fósforo indica tendência a diminuir as perdas nos tratamentos com aplicação de DLB (Tabela 9).

TABELA 9 – Perdas anuais de fósforo (P) total (P<sub>T</sub>), particulado (P<sub>P</sub>), dissolvido (P<sub>D</sub>), biodisponível (P<sub>BIO</sub>), particulado biodisponível (P<sub>PBIO</sub>) e particulado não biodisponível (P<sub>PNBIO</sub>) no escoamento

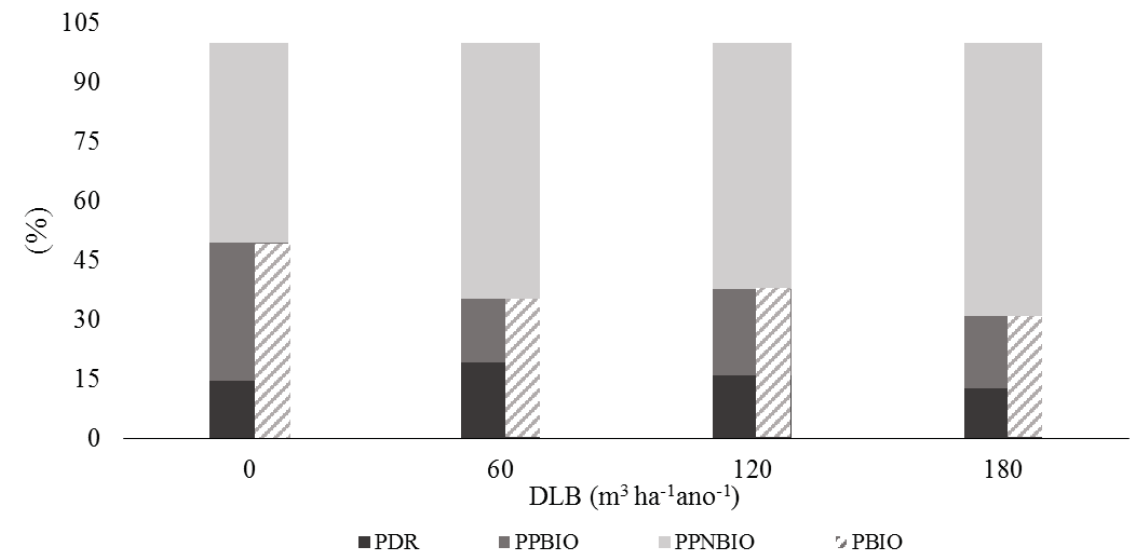
superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

|                    | DLB <sup>1</sup> (m³ ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) |          |          |          |
|--------------------|-----------------------------------------------------------|----------|----------|----------|
|                    | 0                                                         | 60       | 120      | 180      |
| P <sub>T</sub>     | 306±55ns                                                  | 271±52ns | 279±53ns | 284±85ns |
| P <sub>P</sub>     | 262±48ns                                                  | 227±47ns | 235±48ns | 251±85ns |
| P <sub>PNBIO</sub> | 159±44ns                                                  | 156±46ns | 174±34ns | 202±82ns |
| P <sub>BIO</sub>   | 146±13a                                                   | 115±13b  | 105±25bc | 82±8c    |
| P <sub>PBIO</sub>  | 102±8a                                                    | 71±11b   | 62±20b   | 49±7b    |
| P <sub>DR</sub>    | 44±8ns                                                    | 44±8ns   | 44±7ns   | 33±1ns   |

<sup>1</sup>Médias ± desvio padrão seguidas pela mesma letra na linha não são diferentes significativamente pelo teste de Tukey (*p* <0,10); ns: não significativo.

A fração de P<sub>P</sub> representa a maior perda de P, com percentuais de 88% para a maior dose de DLB e 85% no controle. Do P<sub>P</sub>, a fração P<sub>PBIO</sub> corresponde a 20% e 39%, respectivamente para a maior dose de DLB e controle. O P biodisponível, o qual representa o P<sub>DR</sub> mais o P<sub>PBIO</sub>, corresponde a 29% e 48% para a maior dose de DLB e controle respectivamente (Figura 15).

FIGURA 15 – Percentuais das perdas de fósforo (P) particulado, particulado biodisponível (P<sub>PBIO</sub>), particulado não biodisponível (P<sub>PNBIO</sub>), biodisponível (P<sub>BIO</sub>) e dissolvido reativo (P<sub>DR</sub>) no escoamento superficial (2015-2021) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.



Fonte: a autora (2025).

### 3.5.4 PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTOS E NITROGÊNIO E FÓSFORO TOTAL COM BASE NAS CLASSES DE VOLUME DE CHUVA

Em geral, os dados de perdas de água, sedimentos, N total e P total indicam decréscimos com a aplicação de DLB para as classes de menor (<21mm) e médio volume de precipitação (21-41mm). Para a classe de maior volume de precipitação (>41mm) o comportamento inverte, a aplicação de DLB aumenta as perdas, exceto na perda de água (Tabela 10).

TABELA 10 – Perdas anuais de água, sedimentos, nitrogênio (N) total e fósforo (P) total no escoamento superficial, no período 2015-2021, separados por classes de volume de precipitação, com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto, Ponta Grossa-PR.

|  |         | DLB <sup>1</sup> (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) |              |              |              |
|--|---------|-----------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
|  |         | 0                                                                     | 60           | 120          | 180          |
|  | < 21mm  | 1,5±0,4ns                                                             | 1,1±0,2ns    | 0,9±0,2ns    | 0,9±0,2ns    |
|  | 21-41mm | 1,2±0,04a                                                             | 0,8±0,3ab    | 0,6 ± 0,2b   | 0,5±0,2b     |
|  | >41mm   | 2,6±0,3a                                                              | 2,0±0,5ab    | 2,5±0,3ab    | 1,8±0,4b     |
|  | < 21mm  | 30,7±18,5ns                                                           | 14,8±7,0ns   | 19,0±14,6ns  | 8,4±4,2ns    |
|  | 21-41mm | 75,7±36,6a                                                            | 23,1±13,1ab  | 19,3± 16,5b  | 9,8±4,3b     |
|  | >41mm   | 34,7±12,2ns                                                           | 37,7±23,5ns  | 37,7±6,3ns   | 50,6±8,3ns   |
|  | < 21mm  | 277,4±63,1a                                                           | 146,9±49,9ab | 127,0±58,1b  | 215,2±81,6ab |
|  | 21-41mm | 81,7±7,4ns                                                            | 79,6±34,5ns  | 44,4±22,3ns  | 66,3±30,0ns  |
|  | >41mm   | 290,7±94,3b                                                           | 220,6±52,0b  | 477,0±88,4a  | 298,6 ±85,3b |
|  | < 21mm  | 102,9±35,2a                                                           | 57,8±17,5ab  | 47,9±13,7b   | 34,0±17,5b   |
|  | 21-41mm | 84,4±11,9a                                                            | 51,5±24,9ab  | 46,7±24,4ab  | 37,4±10,0b   |
|  | >41mm   | 58,7±44,3a                                                            | 147,7±65,6ab | 172,3±28,9ab | 197,5±98,1b  |

<sup>1</sup> Médias ± desvio padrão seguidas pela mesma letra na linha não são diferentes significativamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,10$ ); ns: não significativo.

Os parâmetros de pH e turbidez, diferente da condutividade elétrica, foram afetados com aplicação de DLB, resultando em maiores valores comparado ao tratamento controle (Tabela 11).

TABELA 11 – Média aritmética de pH, turbidez e condutividade elétrica no escoamento superficial, no período 2015-2021, com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

|                                      | Controle                                                              | 60          | 120        | 180         |
|--------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------|------------|-------------|
|                                      | DLB <sup>1</sup> (m <sup>3</sup> ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> ) |             |            |             |
| pH                                   | 6,80±1,4b                                                             | 8,15±0,9ab  | 8,2±0,60ab | 9,23±1,15a  |
| Turbidez (NTU)                       | 192±27c                                                               | 333±59ab    | 272±28b    | 366±17a     |
| Condutividade (µS cm <sup>-1</sup> ) | 166,5±73ns                                                            | 327,7±128ns | 286,2±89ns | 506,5±332ns |

<sup>1</sup> Médias ± desvio padrão seguidas pela mesma letra na linha não são diferentes significativamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ); ns: não significativo.

### 3.5.5 INFLUÊNCIA DA CULTURA NAS PERDAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS

A Fase I avalia o escoamento até 30 dias da semeadura e, portanto, considera basicamente a influência da proteção do solo pelo resíduo da cultura anterior pois a cultura atual foi recentemente semeada, ou seja, o dossel não está completamente formado. Nessa Fase I, a maior perda de água foi observada no resíduo da soja (Tabela 12). Este percentual foi aproximadamente 20 vezes superior ao do resíduo de aveia, independente com soja ou milho recém semeado.

A Fase II avalia o escoamento após 30 dias da semeadura e, portanto, o dossel da cultura atual é o principal fator de proteção do solo, considerando que a semeadura foi efetuada a mais de 30 dias. Para esta Fase II, as perdas de água não foram diferentes (Tabela 9), no entanto, observa-se uma tendência de maiores perdas também com a cultura da soja.

O transporte de sedimento (Tabela 12) na Fase I foi maior no resíduo de aveia com a cultura atual de milho e na Fase II na cultura atual de trigo com resíduo de soja.

TABELA 12 – Médias do coeficiente de escoamento superficial (CE) e perda de sedimentos em eventos de elevado volume de escoamento separados em duas fases (Fase I: até 30 dias da semeadura; Fase II: após 30 dias da semeadura) com aplicação de dejetos líquido bovino (DLB) em sistema plantio direto. Ponta Grossa-PR.

| Resíduo da cultura anterior/Cultura atual | CE*1000 <sup>1</sup> | Sedimentos <sup>1</sup> (kg ha <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------|
| Soja/Aveia                                | 113,5±14,0a          | 9,0±2,6b                                       |
| Aveia/Milho                               | 8,2±27,0b            | 15,4±1,5a                                      |
| Aveia/Soja                                | 4,0±6,4c             | 7,7±2,8b                                       |
| Cultura atual/Resíduo da cultura anterior | CE*1000 <sup>1</sup> | Sedimentos <sup>1</sup> (kg ha <sup>-1</sup> ) |
| Soja/Trigo                                | 52,7±31,0ns          | 40,1±8,3a                                      |
| Aveia/Soja                                | 37,3±7,6ns           | 19,9±15,4b                                     |
| Milho/Aveia                               | 37,9±10,1ns          | 7,2±3,9c                                       |

<sup>1</sup> Médias ± desvio padrão seguidas pela mesma letra na coluna dentro de cada Fase não são diferentes significativamente pelo teste de Tukey ( $p < 0,10$ ); ns: não significativo

### 3.6 DISCUSSÃO

#### 3.6.1 EFEITO DO DLB NAS PERDAS DE ÁGUA, SEDIMENTO E NUTRIENTES NAS CLASSES DE CHUVA

Dados de escoamento superficial e poluentes associados em experimentos de longo prazo com aplicação de DLB em sistema plantio direto permitem avaliar a influência do DLB em eventos de precipitação com diferentes volumes. Eventos de precipitação considerando frequência, volume e intensidade interferem nos mecanismos de transporte (Ramos et al., 2019; Ma et al., 2016). Favaretto et al. (2022), na mesma área experimental do nosso estudo, avaliaram as perdas de água, sedimento e nutrientes também em classes de volume de chuva. No nosso estudo, avaliamos as classes < 21 mm, 21-41 mm e > 41 mm, enquanto Favaretto et al. (2022) utilizaram as classes < 35 mm, 35-50 mm e > 50 mm. O volume de precipitação, para nosso período de avaliação (6 anos) representa 44% do volume observado no período do estudo anterior (9 anos). No período de 2015-2021 ocorreram em média 7 eventos ano<sup>-1</sup>, enquanto para o período de 2006-2015 a média foi de 16 eventos ano<sup>-1</sup>. Grimm et al. (2020) indicam períodos de estiagem a partir de 2017 até 2020 para a região sul do Brasil, local em que nosso experimento foi conduzido. Como reflexo, foram observadas diferenças na obtenção das classes de precipitação do nosso estudo em relação ao de Favaretto et al. (2022).

O efeito positivo da aplicação do DLB, no nosso estudo, diferente de Favaretto et al. (2022) no qual observaram em todas as classes de precipitação, foi notado somente nas classes < 21 mm e 21-41 mm, indicando que o efeito positivo do DLB não se sustenta em eventos de maior volume de precipitação. Esses resultados estão de acordo com Sherman et al. (2021) que avaliaram as perdas de  $P_T$ ,  $N_T$  e C total em experimento com chuva simulada de média precipitação (42 mm h<sup>-1</sup> por 30 min) com diferença significativa para menores perdas nos tratamentos com dejetos líquido bovino comparado ao controle. Tomer et al. (2016) que avaliaram as perdas, principalmente de P, em experimento de 11 anos com aplicação de dejetos suíno em três condições de precipitação (<20mm, 20-40mm e >40mm) observaram menores perdas para os escoamentos de baixa precipitação. Zanon et al. (2020) também concluíram que o efeito positivo na qualidade do solo pela aplicação de dejetos não foi suficiente para reduzir as perdas de água, sedimento e nutrientes em chuvas de elevada precipitação.

### 3.6.2 EFEITO DO DLB NA BIODISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES

O aumento nas concentrações de N e P no escoamento superficial é esperado visto que o DLB é rico em nutrientes e matéria orgânica. De modo geral, os estudos mostram maiores concentrações de nutrientes tanto na fração solúvel como particulada com aplicação de DLB, no entanto, também se observa redução das perdas de nutrientes devido ao efeito positivo da aplicação de dejetos na redução do escoamento superficial (Favaretto et al., 2022; Zanon et al., 2020).

Sistemas conservacionistas tendem a apresentar maiores perdas de nutrientes na fração solúvel (Sharpley et al., 1992; Zanon et al., 2020, Ramos et al., 2019), no entanto, no nosso estudo, observamos maiores frações de nutrientes na forma particulada, independente, da aplicação ou não de DLB. Sherman et al. (2021) em experimento com chuva simulada de  $42 \text{ mm h}^{-1}$  por 30 min em diferentes manejos do solo também observaram maiores perdas da fração de N particulado, independentemente do tipo de manejo. A aplicação de DLB no nosso estudo, por outro lado reduziu a biodisponibilidade. De modo geral a % de fração particulada em relação ao total, foi maior com aplicação de DLB comparado ao tratamento controle. Leytem et al. (2005) concluíram que culturas que recebem adubação orgânica estimulam a atividade da biomassa microbiana, reduzindo o P dissolvido nos solos superficiais e, portanto, reduzindo as perdas de P biodisponível no escoamento superficial. Nitrogênio biodisponível é representado pelo  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  e o P biodisponível é constitui pelo  $\text{P}_{\text{DR}}$  e  $\text{P}_{\text{BIO}}$  e representam risco ambiental de curto prazo (Sharpley, 1993).

### 3.6.3 COBERTURA DO SOLO E PERDAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS

A cobertura do solo, seja pela palhada ou dossel, influencia as perdas de água e sedimento (Tang et al., 2021). A decomposição e taxa de mineralização são responsáveis pela permanência da palhada na cobertura do solo (Wisniewski e Holtz, 1997). Na Fase I onde avaliamos o escoamento até 30 dias após a semeadura, a palhada se torna essencial para a proteção do solo. Nessa fase I as perdas de água chegam a ser de 15 a 30% superior na condição da palhada de soja comparado com a palhada de milho e aveia. Na fase II, onde avaliamos o escoamento após 30 dias após a semeadura o dossel tem uma grande importância, e nessa Fase II, também observamos tendência de maiores perdas na cultura da soja comparado com aveia e milho. Maiores valores de erodibilidade do solo ocorreram durante a cultura da soja

comparado com a cultura do trigo indicando que o dossel na cultura do trigo é mais eficiente na proteção do solo (Amaral et al, 2008). Hernani e Fabricio (1999) compararam quatro sistemas de manejos, sendo um deles o plantio direto, com semeadura de soja e trigo por 10 anos. Os resultados indicam que associar a prática de manejo à cultura podem reduzir as perdas de água e sedimentos. O sistema plantio chegou a mais de 80% no controle das perdas e em geral as maiores perdas foram observadas na cultura da soja.

### **3.7 CONCLUSÃO**

O efeito positivo da aplicação de DLB de longo prazo (15 anos) no solo em sistema plantio direto nas perdas de água, sedimento e nutrientes no período de 2015 a 2021 foram observados nas classes de precipitação de baixo e médio volume, não se sustentando na classe de alta precipitação.

A aplicação de DLB aumentou a concentração, porém reduziu as perdas de nutrientes na fração biodisponível e, portanto, diminuiu o risco ambiental a curto prazo.

A cultura antecedente a semeadura a qual resulta no resíduo de cobertura do solo e proporciona proteção ao mesmo influenciou as perdas de água e sedimentos, sendo o resíduo da soja, o de pior desempenho.

### **3.8 REFERÊNCIAS**

- Abboud, F. Y., Favaretto, N., Motta, A. C. V., Barth, G., Goularte, G. D., 2018. Phosphorus mobility and degree of saturation in oxisol under no-tillage after long-term dairy liquid manure application. *Soil and Tillage Res.*, 177, 45–53.
- Addiscott, T. M., & Benjamin, N. (2004). Nitrate and human health. *Soil use and management*, 20(2), 98-104.
- Amaral, A. J. D., Bertol, I., Cogo, N. P., & Barbosa, F. T. (2008). Redução da erosão hídrica em três sistemas de manejo do solo em um Cambissolo Húmico da região do Planalto Sul-Catarinense. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 2145-2155.
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (1917). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 3). American Public Health Association.

APHA (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (23rd ed.). Washington DC: American Public Health Association.

Barth, G., Gotz, L. F., Favaretto, N., & Pauletti, V. (2020). Does dairy liquid manure complementary to mineral fertilization increase grain yield due to changes in soil fertility?. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63(spe), e20190537.

Barth, G., Gotz, L. F., Favaretto, N., Pauletti, V., & Melo, L. (2021). Long-term dairy manure application in a no-tillage system: crop yield and soil fertility. *Soil Research*, 60(1), 1-10.

Boyd, C. E., & Tucker, C. S. (1992). Water quality and pond soil analyses for aquaculture.

Camargo, J. A., & Alonso, Á. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment international*, 32(6), 831-849.

Cavalcante, J. S., Favaretto, N., Dieckow, J., Cherobim, V. F., & Barth, G. (2020). Long-term surface application of dairy liquid manure to soil under no-till improves carbon and nitrogen stocks. *European Journal of Soil Science*, 71(6), 1132-1143.

Chadwick, D. R., & Chen, S. (2002). Manures. In *Agriculture, hydrology and water quality* (pp. 57-82). Wallingford UK: CABI Publishing.

Cherobim, V. F., Favaretto, N., Armindo, R. A., Barth, G., Dieckow, J., & Pauletti, V. (2015). Water infiltration post-liquid dairy manure application in no-till Oxisol of Southern Brazil. *Soil and Tillage Research*, 153, 104-111.

Cherobim, V. F., Huang, C. H., & Favaretto, N. (2017). Tillage system and time post-liquid dairy manure: effects on runoff, sediment and nutrients losses. *Agricultural Water Management*, 184, 96-103.

Cherobim, V. F., Favaretto, N., Barth, G., & Huang, C. H. (2018). Soil surface sealing by liquid dairy manure affects saturated hydraulic conductivity of Brazilian Oxisols. *Agricultural Water Management*, 203, 193-196.

Cherobim, V. F., Favaretto, N., Rumbelsperger, A. M. B., & Huang, C. H. (2019). Soil surface sealing by liquid dairy manure as analysed by X-ray computed tomography. *Agricultural water management*, 213, 742-748.

EMBRAPA – FUNDAÇÃO ABC. Levantamento semi detalhado de solos município de Castro - Estado do Paraná. In: FASOLO, P. J. et al. (Eds.). Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2001.

EMBRAPA, M. por satélite. Banco de dados climáticos do Brasil. Disponível em: <<https://www.cnpem.embrapa.br/projetos/bdclima>>. Acesso em: 20 abr. 2022.

Epa, U. S. (2007). Method 3015A (SW-846). Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. *Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

Favaretto, N., Cherobim, V. F., de Medeiros Silveira, F., Timofiecsyk, A., Skalitz, R., Barth, G., ... & Vezzani, F. M. (2022). Can application of liquid dairy manure onto no-tillage oxisols reduce runoff, sediment, phosphorus, and nitrogen losses over 9 years of natural rainfall?. *Geoderma*, 405, 115406.

Gilley, J. E., Eghball, B., & Marx, D. B. (2007). Nutrient concentrations of runoff during the year following manure application. *Transactions of the ASABE*, 50(6), 1987-1999.

Gholami, L., Sadeghi, S. H. R., & Homaei, M. (2016). Different effects of sheep manure conditioner on runoff and soil loss components in eroded soil. *Catena*, 139, 99-104.

Grimm, A. M., Almeida, A. S., Beneti, C. A. A., & Leite, E. A. (2020). The combined effect of climate oscillations in producing extremes: the 2020 drought in southern Brazil. *RBRH*, 25, e48.

Hansen, N. C., Daniel, T. C., Sharpley, A. N., & Lemunyon, J. L. (2002). The fate and transport of phosphorus in agricultural systems. *Journal of Soil and Water Conservation*, 57(6), 408-417.

Haynes, R. J., & Naidu, R. (1998). Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 51, 123-137.

Heinzmann, F. X., Miyazawa, M., & Pavan, M. A. (1984). Determinação de nitrato em extratos de solos ácidos por espectrofotometria de absorção ultravioleta.

Hernani, L. C., & Fabricio, A. C. (1999). Perdas de solo e água por erosão: dez anos de pesquisa.

Hooda, P. S., Edwards, A. C., Anderson, H. A., & Miller, A. (2000). A review of water quality concerns in livestock farming areas. *Science of the total environment*, 250(1-3), 143-167.

Hott, M. C.; Andrade, R. W. C. P de. (2023) Produção de leite no Brasil por Estados e regiões. In: Anuário Leite 2023: leite: baixo carbono. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite. p. 12-14.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção agropecuária de bovinos. 2021. Disponível em

<https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/bovinos/br>. Acesso em: 26 jun. 2023.

Kay, P., Edwards, AC, & Foulger, M. (2009). Uma revisão da eficácia das medidas contemporâneas de administração agrícola para melhorar os problemas de poluição da água de grande preocupação para a indústria de água do Reino Unido. *Agricultural systems*, 99 (2-3), 67-75.

Kozak, C. (2020). *Non point source pollution assessment based on event driven influence* (Doctoral dissertation, Doctoral Dissertation, Federal University of Parana, Brazil). Federal University of Parana Research Repository. <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/70367>).

Leytem, A. B., Turner, B. L., Raboy, V., & Peterson, K. L. (2005). Linking manure properties to phosphorus solubility in calcareous soils: importance of the manure carbon to phosphorus ratio. *Soil Science Society of America Journal*, 69(5), 1516-1524.

Li, Y., Wang, M., Chen, X., Cui, S., Hofstra, N., Kroeze, C., ... & Strokal, M. (2022). Multi-pollutant assessment of river pollution from livestock production worldwide. *Water research*, 209, 117906.

Lourenzi, C. R., Ceretta, C. A., Ciancio, N. H. R., Tiecher, T. L., da Silva, L. O. S., De Conti, L., ... & Brunetto, G. (2021). Forms of nitrogen and phosphorus transfer by runoff in soil under no-tillage with successive organic waste and mineral fertilizers applications. *Agricultural Water Management*, 248, 106779.

Ma, X., Li, Y., Li, B., Han, W., Liu, D., & Gan, X. (2016). Nitrogen and phosphorus losses by runoff erosion: Field data monitored under natural rainfall in Three Gorges Reservoir Area, China. *Catena*, 147, 797-808.

McCracken, D. V., Smith, M. S., Grove, J. H., MacKown, C. T., & Blevins, R. L. (1994). Nitrate leaching as influenced by cover cropping and nitrogen source. *Soil Science Society of America Journal*, 58(5), 1476-1483.

Mellek, J. E., Dieckow, J., Da Silva, V. L., Favaretto, N., Pauletti, V., Vezzani, F. M., & De Souza, J. L. M. (2010). Dairy liquid manure and no-tillage: Physical and hydraulic properties and carbon stocks in a Cambisol of Southern Brazil. *Soil and Tillage Research*, 110(1), 69-76.

Myers, R. G., & Pierzynski, G. M. (2009). Using the iron oxide method to estimate bioavailable phosphorus in runoff. *Methods of phosphorus analysis for soils*,

*sediments, residuals, and waters. Southern Cooperative Series Bulletin*, (408), 118-121.

Norman, R. J., & Stucki, J. W. (1981). The determination of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 347-353.

OECD - FAO Agricultural Outlook 2020-2029, FAO, Rome/OECD Publishing, Paris, 2020. <https://doi.org/10.1787/11112c23b-en>.

Pierzynski, G. M., Sims, J. T., & Vance, G. F. (2000). Soils and environmental quality. Ramos, M. C., Lizaga, I., Gaspar, L., Quijano, L., & Navas, A. (2019). Effects of rainfall intensity and slope on sediment, nitrogen and phosphorous losses in soils with different use and soil hydrological properties. *Agricultural Water Management*, 226, 105789.

Rui, Y., Sanford, GR, Hedtcke, JL, & Ruark, MD (2020). Efeitos de legado do esterco líquido de laticínios em sistemas de produção de grãos. *Agricultural Systems*, 181, 102825.

Scott, J. T., & McCarthy, M. J. (2010). Nitrogen fixation may not balance the nitrogen pool in lakes over timescales relevant to eutrophication management. *Limnology and Oceanography*, 55(3), 1265-1270.

Sharpley, A. N. (1993). *An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper* (Vol. 22, No. 3, pp. 597-601). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.

Sharpley, A. N. (1999). Agricultural phosphorus and eutrophication. *Agricultural Research Service*, 149, 1-36.

Sherman, J. F., Young, E. O., & Cavadini, J. (2021). Tillage and liquid dairy manure effects on overland flow nitrogen and phosphorus loss potential in an upper Midwest corn silage-winter triticales cropping system. *Agronomy*, 11(9), 1775.

Smith, D. R., Owens, P. R., Leytem, A. B., & Warnemuende, E. A. (2007). Nutrient losses from manure and fertilizer applications as impacted by time to first runoff event. *Environmental Pollution*, 147(1), 131-137.

Soares, S. da Costa, Barizão, C. S., Vezzani, F. M., Favaretto, N., Cherobim, V. F., Dieckow, J., ... & Barth, G. (2021). Biota of subtropical Oxisols under no-tillage with application of liquid cattle manure. *Soil Research*, 60(4), 423-433.

Tang, M., Liu, R., Luo, Z., Zhang, C., Kong, J., & Feng, S. (2023). Straw returning measures enhance soil moisture and nutrients and promote cotton growth. *Agronomy*, 13(7), 1850.

Tedesco, M. J. (1995). *Análises de solo, plantas e outros materiais*. Ufrgs.

Tomer, M. D., Moorman, T. B., Kovar, J. L., Cole, K. J., & Nichols, D. J. (2016). Eleven years of runoff and phosphorus losses from two fields with and without manure application, Iowa, USA. *Agricultural Water Management*, 168, 104-111.

US EPA (2007). Method 3015A (SW-846). Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. *Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

Varma, V. S., Parajuli, R., Scott, E., Canter, T., Lim, T. T., Popp, J., & Thoma, G. (2021). Dairy and swine manure management—Challenges and perspectives for sustainable treatment technology. *Science of The Total Environment*, 778, 146319.

Ward, M. H., Jones, R. R., Brender, J. D., De Kok, T. M., Weyer, P. J., Nolan, B. T., ... & Van Breda, S. G. (2018). Drinking water nitrate and human health: an updated review. *International journal of environmental research and public health*, 15(7), 1557.

Wisniewski, C., & Holtz, G. P. (1997). Decomposição da palhada e liberação de nitrogênio e fósforo numa rotação aveia-soja sob plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 32(11), 1191-1197.

Yin, Y., Li, G., Xia, Y., Wu, M., Huang, M., Zhai, L., ... & Riaz, M. (2024). Como reduzir efetivamente a perda de nutrientes em terras agrícolas inclinadas e erosões do solo na área do reservatório Three Gorges. *Agricultural Water Management*, 304, 109084.

Zanon, J. A., Favaretto, N., Goularte, G. D., Dieckow, J., & Barth, G. (2020). Manure application at long-term in no-till: effects on runoff, sediment and nutrients losses in high rainfall events. *Agricultural Water Management*, 228, 105908.

#### 4. CONCLUSÃO GERAL

A constituição dos compostos hidrofóbicos tanto do solo franco argilo-arenoso como o do argiloso muito similares com a constituição do próprio DLB principalmente com aplicação a curto prazo, no período de 5 dias indicou aumento da hidrofobicidade do solo pela prática da aplicação de dejetos líquidos bovinos. Aplicação de DLB de longo prazo (15 anos) também infere mudanças na composição hidrofóbica do solo, com predomínio de compostos hidrofóbicos comparado ao solo sem aplicação de DLB, principalmente na camada superficial do solo.

Por outro lado, houve efeito positivo da aplicação de DLB de longo prazo (15 anos) no solo em sistema plantio direto nas perdas de água, sedimento e nutrientes. No período de 2015 a 2021 foram observadas menores perdas de água, sedimento e nutrientes nas classes de precipitação de baixo e médio volume, não se sustentando na classe de alta precipitação. Embora a aplicação de DLB promova o aumento das concentrações de nutrientes, houve redução das perdas de nutrientes na fração biodisponível e, portanto, diminuiu o risco ambiental a curto prazo. A cultura antecedente a semeadura a qual resulta no resíduo de cobertura do solo e proporciona proteção ao mesmo influenciou as perdas de água e sedimentos, sendo o resíduo da soja, o de pior desempenho.

#### 5. REFERENCIA GERAL

- Abboud, F. Y., Favaretto, N., Motta, A. C. V., Barth, G., Goularte, G. D., 2018. Phosphorus mobility and degree of saturation in oxisol under no-tillage after long-term dairy liquid manure application. *Soil and Tillage Res.*, 177, 45–53.
- Adams, R. P. (2017). Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectrometry. 5 online ed. *Gruver, TX USA: Texensis Publishing*, 46-52.
- Addiscott, T. M., & Benjamin, N. (2004). Nitrate and human health. *Soil use and management*, 20(2), 98-104.
- Alemdar, A., & Sain, M. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—Wheat straw and soy hulls. *Bioresource technology*, 99(6), 1664-1671.
- Amaral, A. J. D., Bertol, I., Cogo, N. P., & Barbosa, F. T. (2008). Redução da erosão

hídrica em três sistemas de manejo do solo em um Cambissolo Húmico da região do Planalto Sul-Catarinense. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 32, 2145-2155.

American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, & Water Environment Federation. (1917). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 3). American Public Health Association.

APHA (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). Washington DC: American Public Health Association.

Atanassova, I., & Doerr, S. (2010). Organic compounds of different extractability in total solvent extracts from soils of contrasting water repellency. *European Journal of Soil Science*, 61(2), 298-313.

Báder, M., Németh, R., Sandak, J., Sandak, A., 2020. FTIR analysis of chemical changes in wood induced by steaming and longitudinal compression. *Cellulose* 27(12):6811-6829. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03131-8>

Barth, G., Gotz, L. F., Favaretto, N., & Pauletti, V. (2020). Does dairy liquid manure complementary to mineral fertilization increase grain yield due to changes in soil fertility?. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 63(spe), e20190537.

Barth, G., Gotz, L. F., Favaretto, N., Pauletti, V., & Melo, L. (2021). Long-term dairy manure application in a no-tillage system: crop yield and soil fertility. *Soil Research*, 60(1), 1-10.

Beare-Rogers, J. L., Dieffenbacher, A., & Holm, J. V. (2001). Lexicon of lipid nutrition (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 73(4), 685-744.

Boe, K., Kougias, P. G., Pacheco, F., O-Thong, S., & Angelidaki, I. (2012). Effect of substrates and intermediate compounds on foaming in manure digestion systems. *Water Science and Technology*, 66(10), 2146-2154.

Boyd, C. E., & Tucker, C. S. (1992). Water quality and pond soil analyses for aquaculture.

Cachada, A., Coelho, C., Gavina, A., Dias, A. C., Patinha, C., Reis, A. P., ... & Pereira, R. (2018). Availability of polycyclic aromatic hydrocarbons to earthworms in urban soils and its implications for risk assessment. *Chemosphere*, 191, 196-203.

Calderón, F. J., McCarty, G. W., & Reeves III, J. B. (2006). Pyrolysis-MS and FT-IR analysis of fresh and decomposed dairy manure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76(1-2), 14-23.

- Calderón, F., Haddix, M., Conant, R., Magrini-Bair, K., & Paul, E. (2013). Diffuse-reflectance Fourier-transform mid-infrared spectroscopy as a method of characterizing changes in soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, 77(5), 1591-1600.
- Camargo, J. A., & Alonso, Á. (2006). Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: a global assessment. *Environment international*, 32(6), 831-849.
- Cavalcante, J. S., Favaretto, N., Dieckow, J., Cherobim, V. F., & Barth, G. (2020). Long-term surface application of dairy liquid manure to soil under no-till improves carbon and nitrogen stocks. *European Journal of Soil Science*, 71(6), 1132-1143.
- Chadwick, D. R., & Chen, S. (2002). Manures. In *Agriculture, hydrology and water quality* (pp. 57-82). Wallingford UK: CABI Publishing.
- Celante, L. S. Fracionamento de fósforo e avaliação do risco ambiental em solos com aplicação de dejetos líquido bovino a curto e a longo prazo. Tese de doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2021.
- Cherobim, V. F., Favaretto, N., Armindo, R. A., Barth, G., Dieckow, J., & Pauletti, V. (2015). Water infiltration post-liquid dairy manure application in no-till Oxisol of Southern Brazil. *Soil and Tillage Research*, 153, 104-111.
- Cherobim, V. F., Huang, C. H., & Favaretto, N. (2017). Tillage system and time post-liquid dairy manure: effects on runoff, sediment and nutrients losses. *Agricultural Water Management*, 184, 96-103.
- Cherobim, V. F., Favaretto, N., Barth, G., & Huang, C. H. (2018). Soil surface sealing by liquid dairy manure affects saturated hydraulic conductivity of Brazilian Oxisols. *Agricultural Water Management*, 203, 193-196.
- Cherobim, V. F., Favaretto, N., Rumbelsperger, A. M. B., & Huang, C. H. (2019). Soil surface sealing by liquid dairy manure as analysed by X-ray computed tomography. *Agricultural water management*, 213, 742-748.
- Christianson, D. W. (2017). Structural and chemical biology of terpenoid cyclases. *Chemical reviews*, 117(17), 11570-11648.
- Dick, D. P., & Novotny, E. H. (2016). Contribuição da espectroscopia de ressonância magnética nuclear para a Ciência do Solo.
- Ding, G., Liu, X., Herbert, S., Novak, J., Amarasiriwardena, D., & Xing, B. (2006). Effect of cover crop management on soil organic matter. *Geoderma*, 130(3-4), 229-239.

Dvorski, S. E. M., Gonsior, M., Hertkorn, N., Uhl, J., Müller, H., Griebler, C., & Schmitt-Kopplin, P. (2016). Geochemistry of dissolved organic matter in a spatially highly resolved groundwater petroleum hydrocarbon plume cross-section. *Environmental science & technology*, 50(11), 5536-5546.

Epa, U. S. (2007). Method 3015A (SW-846). Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. *Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

EMBRAPA – FUNDAÇÃO ABC. Levantamento semi detalhado de solos município de Castro - Estado do Paraná. In: FASOLO, P. J. et al. (Eds.). Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2001.

EMBRAPA, M. por satélite. Banco de dados climáticos do Brasil. Disponível em: <<https://www.cnpm.embrapa.br/projetos/bdclima>>. Acesso em: 20 abr. 2022.

Favaretto, N., Cherobim, V. F., de Medeiros Silveira, F., Timofiecsyk, A., Skalitz, R., Barth, G., ... & Vezzani, F. M. (2022). Can application of liquid dairy manure onto no-tillage oxisols reduce runoff, sediment, phosphorus, and nitrogen losses over 9 years of natural rainfall? *Geoderma*, 405, 115406.

Galoski, C. E., Martínez, A. E. J., Schultz, G. B., Dos Santos, I., & Froehner, S. (2019). Use of n-alkanes to trace erosion and main sources of sediments in a watershed in southern Brazil. *Science of the Total Environment*, 682, 447-456.

Gilley, J. E., Eghball, B., & Marx, D. B. (2007). Nutrient concentrations of runoff during the year following manure application. *Transactions of the ASABE*, 50(6), 1987-1999.

Gholami, L., Sadeghi, S. H. R., & Homaei, M. (2016). Different effects of sheep manure conditioner on runoff and soil loss components in eroded soil. *Catena*, 139, 99-104.

Grimm, A. M., Almeida, A. S., Beneti, C. A. A., & Leite, E. A. (2020). The combined effect of climate oscillations in producing extremes: the 2020 drought in southern Brazil. *RBRH*, 25, e48.

Hallett, P. D., & Gaskin, R. E. (2007, August). An introduction to soil water repellency. In *Proceedings of the 8th International Symposium on Adjuvants for Agrochemicals (ISAA2007)* (Vol. 6, No. 9). International Society for Agrochemical Adjuvants (ISAA) Columbus, Ohio, USA.

Hansel, F. A., Aoki, C. T., Maia, C. M., Cunha Jr, A., & Dedeczek, R. A. (2008). Comparison of two alkaline treatments in the extraction of organic compounds associated with water repellency in soil under *Pinus taeda*. *Geoderma*, 148(2), 167-172.

- Hansen, N. C., Daniel, T. C., Sharpley, A. N., & Lemunyon, J. L. (2002). The fate and transport of phosphorus in agricultural systems. *Journal of Soil and Water Conservation*, 57(6), 408-417.
- Haynes, R. J., & Naidu, R. (1998). Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review. *Nutrient cycling in agroecosystems*, 51, 123-137.
- He, Z., & Ohno, T. (2012). Fourier transform infrared and fluorescence spectral features of organic matter in conventional and organic dairy manure. *Journal of environmental quality*, 41(3), 911-919.
- Heinzmann, F. X., Miyazawa, M., & Pavan, M. A. (1984). Determinação de nitrato em extratos de solos ácidos por espectrofotometria de absorção ultravioleta.
- Hernani, L. C., & Fabricio, A. C. (1999). Perdas de solo e água por erosão: dez anos de pesquisa.
- Hooda, P. S., Edwards, A. C., Anderson, H. A., & Miller, A. (2000). A review of water quality concerns in livestock farming areas. *Science of the total environment*, 250(1-3), 143-167.
- Horne, D. J., & McIntosh, J. C. (2000). Hydrophobic compounds in sands in New Zealand—extraction, characterisation and proposed mechanisms for repellency expression. *Journal of Hydrology*, 231, 35-46.
- Hott, M. C.; Andrade, R, W. C. P de. (2023) Produção de leite no Brasil por Estados e regiões. In: Anuário Leite 2023: leite: baixo carbono. Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite. p. 12-14.
- IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produção agropecuária de bovinos. 2021. Disponível em <https://www.ibge.gov.br/explica/producao-agropecuaria/bovinos/br>. Acesso em: 26 jun. 2023.
- Jansen, B., Nierop, K. G., Tonneijck, F. H., van der Wielen, F. W., & Verstraten, J. M. (2007). Can isoprenoids in leaves and roots of plants serve as biomarkers for past vegetation changes? A case study from the Ecuadorian Andes. *Plant and soil*, 291, 181-198.
- Kay, P., Edwards, AC, & Foulger, M. (2009). Uma revisão da eficácia das medidas contemporâneas de administração agrícola para melhorar os problemas de poluição da água de grande preocupação para a indústria de água do Reino Unido. *Agricultural systems*, 99 (2-3), 67-75.

Kozak, C. (2020). *Non point source pollution assessment based on event driven influence* (Doctoral dissertation, Doctoral Dissertation, Federal University of Parana, Brazil). Federal University of Parana Research Repository. <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/70367>).

Leytem, A. B., Turner, B. L., Raboy, V., & Peterson, K. L. (2005). Linking manure properties to phosphorus solubility in calcareous soils: importance of the manure carbon to phosphorus ratio. *Soil Science Society of America Journal*, 69(5), 1516-1524.

Li, Y., Wang, M., Chen, X., Cui, S., Hofstra, N., Kroeze, C., ... & Strokal, M. (2022). Multi-pollutant assessment of river pollution from livestock production worldwide. *Water research*, 209, 117906.

Liang, C., Hao, X., Schoenau, J., Ma, B. L., Zhang, T., MacDonald, J. D., ... & Angers, D. (2021). Manure-induced carbon retention measured from long-term field studies in Canada. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 321, 107619.

Lloyd, C. E., Michaelides, K., Chadwick, D. R., Dungait, J. A., & Evershed, R. P. (2012). Tracing the flow-driven vertical transport of livestock-derived organic matter through soil using biomarkers. *Organic Geochemistry*, 43, 56-66.

Lourenzi, C. R., Ceretta, C. A., Ciancio, N. H. R., Tiecher, T. L., da Silva, L. O. S., De Conti, L., ... & Brunetto, G. (2021). Forms of nitrogen and phosphorus transfer by runoff in soil under no-tillage with successive organic waste and mineral fertilizers applications. *Agricultural Water Management*, 248, 106779.

Ma, X., Li, Y., Li, B., Han, W., Liu, D., & Gan, X. (2016). Nitrogen and phosphorus losses by runoff erosion: Field data monitored under natural rainfall in Three Gorges Reservoir Area, China. *Catena*, 147, 797-808.

Ma'Shum, M., Tate, M. E., Jones, G. P., & Oades, J. M. (1988). Extraction and characterization of water-repellent materials from Australian soils. *Journal of Soil Science*, 39(1), 99-110.

Mangalgi, K. P., Timko, S. A., Gonsior, M., & Blaney, L. (2017). PARAFAC modeling of irradiation-and oxidation-induced changes in fluorescent dissolved organic matter extracted from poultry litter. *Environmental Science & Technology*, 51(14), 8036-8047.

Mao, J., Nierop, K. G., Rietkerk, M., Damsté, J. S. S., & Dekker, S. C. (2016). The influence of vegetation on soil water repellency-markers and soil hydrophobicity. *Science of the total environment*, 566, 608-620.

- Marangoni, F., & Poli, A. (2010). Phytosterols and cardiovascular health. *Pharmacological research*, 61(3), 193-199.
- Margenot, A. J., Parikh, S. J., & Calderón, F. J. (2019). Improving infrared spectroscopy characterization of soil organic matter with spectral subtractions. *Journal of Visualized Experiments (JoVE)*, (143), e57464.
- McCracken, D. V., Smith, M. S., Grove, J. H., MacKown, C. T., & Blevins, R. L. (1994). Nitrate leaching as influenced by cover cropping and nitrogen source. *Soil Science Society of America Journal*, 58(5), 1476-1483.
- Mellek, J. E., Dieckow, J., Da Silva, V. L., Favaretto, N., Pauletti, V., Vezzani, F. M., & De Souza, J. L. M. (2010). Dairy liquid manure and no-tillage: Physical and hydraulic properties and carbon stocks in a Cambisol of Southern Brazil. *Soil and Tillage Research*, 110(1), 69-76.
- Morley, C. P., Mainwaring, K. A., Doerr, S. H., Douglas, P., Llewellyn, C. T., & Dekker, L. W. (2005). Organic compounds at different depths in a sandy soil and their role in water repellency.
- Myers, R. G., & Pierzynski, G. M. (2009). Using the iron oxide method to estimate bioavailable phosphorus in runoff. *Methods of phosphorus analysis for soils, sediments, residuals, and waters. Southern Cooperative Series Bulletin*, (408), 118-121.
- Norman, R. J., & Stucki, J. W. (1981). The determination of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry. *Soil Science Society of America Journal*, 45(2), 347-353.
- OECD - FAO Agricultural Outlook 2020-2029, FAO, Rome/OECD Publishing, Paris, 2020. <https://doi.org/10.1787/11112c23b-en>.
- Olorunfemi, I. E., Ogunrinde, T. A., & Fasinmirin, J. T. (2014). Soil hydrophobicity: an overview. *Journal of Scientific Research and Reports*, 3(8), 1003-1037.
- Roper, M. M., Ward, P. R., Keulen, A. F., & Hill, J. R. (2013). Under no-tillage and stubble retention, soil water content and crop growth are poorly related to soil water repellency. *Soil and Tillage Research*, 126, 143-150.
- Pierzynski, G. M., Sims, J. T., & Vance, G. F. (2000). Soils and environmental quality.
- Ramos, M. C., Lizaga, I., Gaspar, L., Quijano, L., & Navas, A. (2019). Effects of rainfall intensity and slope on sediment, nitrogen and phosphorous losses in soils with different use and soil hydrological properties. *Agricultural Water Management*, 226, 105789.

- Rui, Y., Sanford, GR, Hedtcke, JL, & Ruark, MD (2020). Efeitos de legado do esterco líquido de laticínios em sistemas de produção de grãos. *Agricultural Systems*, 181, 102825.
- Schmidt, M. W. I., Knicker, H., Hatcher, P. G., & Kogel-Knabner, I. (1997). Improvement of <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N CPMAS NMR spectra of bulk soils, particle size fractions and organic material by treatment with 10% hydrofluoric acid. *European Journal of Soil Science*, 48(2), 319-328.
- Scott, J. T., & McCarthy, M. J. (2010). Nitrogen fixation may not balance the nitrogen pool in lakes over timescales relevant to eutrophication management. *Limnology and Oceanography*, 55(3), 1265-1270.
- Sharpley, A. N. (1993). *An innovative approach to estimate bioavailable phosphorus in agricultural runoff using iron oxide-impregnated paper* (Vol. 22, No. 3, pp. 597-601). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Sharpley, A. N. (1999). Agricultural phosphorus and eutrophication. *Agricultural Research Service*, 149, 1-36.
- Sherman, J. F., Young, E. O., & Cavadini, J. (2021). Tillage and liquid dairy manure effects on overland flow nitrogen and phosphorus loss potential in an upper Midwest corn silage-winter triticale cropping system. *Agronomy*, 11(9), 1775.
- Šimon, T. (2007). Characterisation of soil organic matter in long-term fallow experiment with respect to the soil hydrophobicity and wettability.
- Šimon, T., Javůrek, M., Mikanova, O., & Vach, M. (2009). The influence of tillage systems on soil organic matter and soil hydrophobicity. *Soil and Tillage Research*, 105(1), 44-48.
- Simpson, I. A., van Bergen, P. F., Perret, V., Elhmmali, M. M., Roberts, D. J., & Evershed, R. P. (1999). Lipid biomarkers of manuring practice in relict anthropogenic soils. *The Holocene*, 9(2), 223-229.
- Smith, D. R., Owens, P. R., Leytem, A. B., & Warnemuende, E. A. (2007). Nutrient losses from manure and fertilizer applications as impacted by time to first runoff event. *Environmental Pollution*, 147(1), 131-137.
- Soares, S. da Costa, Barizão, C. S., Vezzani, F. M., Favaretto, N., Cherobim, V. F., Dieckow, J., ... & Barth, G. (2021). Biota of subtropical Oxisols under no-tillage with application of liquid cattle manure. *Soil Research*, 60(4), 423-433.
- Tan, K. H. (2005). *Soil sampling, preparation, and analysis*. CRC press.

Tang, M., Liu, R., Luo, Z., Zhang, C., Kong, J., & Feng, S. (2023). Straw returning measures enhance soil moisture and nutrients and promote cotton growth. *Agronomy*, 13(7), 1850.

Ukalska-Jaruga, A., & Smreczak, B. (2020). The impact of organic matter on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) availability and persistence in soils. *Molecules*, 25(11), 2470.

Tedesco, M. J. (1995). *Análises de solo, plantas e outros materiais*. Ufrgs.

Tomer, M. D., Moorman, T. B., Kovar, J. L., Cole, K. J., & Nichols, D. J. (2016). Eleven years of runoff and phosphorus losses from two fields with and without manure application, Iowa, USA. *Agricultural Water Management*, 168, 104-111.

US EPA (2007). Method 3015A (SW-846). Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts. *Environmental Protection Agency, Washington, DC*.

Varma, V. S., Parajuli, R., Scott, E., Canter, T., Lim, T. T., Popp, J., & Thoma, G. (2021). Dairy and swine manure management—Challenges and perspectives for sustainable treatment technology. *Science of The Total Environment*, 778, 146319.

Vavlas, N. C., Porre, R., Meng, L., Elhakeem, A., van Egmond, F., Kooistra, L., & De Deyn, G. B. (2024). Cover crop impacts on soil organic matter dynamics and its quantification using UAV and proximal sensing. *Smart Agricultural Technology*, 9, 100621.

Vogelmann, E. S., Reichert, J. M., Prevedello, J., Awe, G. O., & Mataix-Solera, J. (2013). Can occurrence of soil hydrophobicity promote the increase of aggregates stability?. *Catena*, 110, 24-31.

Vogelmann, E. S., Reichert, J. M., Prevedello, J., Awe, G. O., & Reinert, D. J. (2015). Soil hydrophobicity: comparative study of usual determination methods. *Ciência Rural*, 45, 260-266.

Ward, M. H., Jones, R. R., Brender, J. D., De Kok, T. M., Weyer, P. J., Nolan, B. T., ... & Van Breda, S. G. (2018). Drinking water nitrate and human health: an updated review. *International journal of environmental research and public health*, 15(7), 1557.

Wiesenberg, G. L., Schwarzbauer, J., Schmidt, M. W., & Schwark, L. (2004). Source and turnover of organic matter in agricultural soils derived from n-alkane/n-carboxylic acid compositions and C-isotope signatures. *Organic Geochemistry*, 35(11-12), 1371-1393.

- Wiesenberg, G. L., Schwark, L., & Schmidt, M. W. (2004). Improved automated extraction and separation procedure for soil lipid analyses. *European Journal of Soil Science*, 55(2), 349-356.
- Wiltshire, C., Waite, T. W., Grabowski, R. C., Meersmans, J., Thornton, B., Addy, S., & Glendell, M. (2023). Assessing n-alkane and neutral lipid biomarkers as tracers for land-use specific sediment sources. *Geoderma*, 433, 116445.
- Wisniewski, C., & Holtz, G. P. (1997). Decomposição da palhada e liberação de nitrogênio e fósforo numa rotação aveia-soja sob plantio direto. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 32(11), 1191-1197.
- Yin, Y., Li, G., Xia, Y., Wu, M., Huang, M., Zhai, L., ... & Riaz, M. (2024). Como reduzir efetivamente a perda de nutrientes em terras agrícolas inclinadas e erosões do solo na área do reservatório Three Gorges. *Agricultural Water Management*, 304, 109084.
- Xiao, X., Xi, B. D., He, X. S., Zhang, H., Li, D., Zhao, X. Y., & Zhang, X. H. (2019). Hydrophobicity-dependent electron transfer capacities of dissolved organic matter derived from chicken manure compost. *Chemosphere*, 222, 757-765.
- Zhang, J., Chi, F., Wei, D., Zhou, B., Cai, S., Li, Y., ... & Li, L. J. (2019). Impacts of long-term fertilization on the molecular structure of humic acid and organic carbon content in soil aggregates in black soil. *Scientific reports*, 9(1), 11908.
- Zhang, X., Shen, S., Xue, S., Hu, Y., & Wang, X. (2023). Long-term tillage and cropping systems affect soil organic carbon components and mineralization in aggregates in semiarid regions. *Soil and Tillage Research*, 231, 105742.
- Zanon, J. A., Favaretto, N., Goularte, G. D., Dieckow, J., & Barth, G. (2020). Manure application at long-term in no-till: effects on runoff, sediment and nutrients losses in high rainfall events. *Agricultural Water Management*, 228, 105908.

## ANEXO 1 – IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO DLB 1, 2 E 3

| DEJETO LÍQUIDO BOVINO 08 JANEIRO 2015 (DLB 1) |                |      |          |                                                                                          |     |                    |                                               |
|-----------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------|-----------------------------------------------|
| Nº                                            | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %   | Grupo              | mz                                            |
| 1                                             | 13.096         | 1118 | NI       | Cyclohexanecarboxylic acid                                                               | 1   | Ácid. Graxo        | 55, 73, 43, 83, 110, 99, 128                  |
| 2                                             | 24.491         | 1830 | NI       | icosanoic acid                                                                           | 1   | Ácid. Graxo        | 57, 41, 43, 73, 97, 69, 185, 60, 129          |
| 3                                             | 24.656         | 1843 | NI       | 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-                                                      | 0,3 | Cetona             | 43, 57, 41, 71, 95, 69, 109                   |
| 4                                             | 25.703         | 1925 | NI       | Hexadecanoic acid, methyl ester                                                          | 0,4 | Éster de Ác. Graxo | 74, 87, 57, 43, 143, 69, 227, 129             |
| 5                                             | 26.140         | 1961 | NI       | n-Hexadecanoic acid                                                                      | 10  | Ácid. Graxo        | 73, 60, 43, 57, 129, 69, 87, 157, 213         |
| 6                                             | 28.234         | 2139 | NI       | Oleic Acid                                                                               | 1   | Ácid. Graxo        | 57, 41, 55, 69, 97, 111                       |
| 7                                             | 28.326         | 2147 | NI       | 22-Tricosenoic acid                                                                      | 4   | Ácid. Graxo        | 55, 69, 83, 41, 97, 111                       |
| 8                                             | 28.512         | 2163 | 2170     | Octadecanoic acid (ac. estearico)                                                        | 27  | Ácid. Graxo        | 73, 57, 43, 60, 129, 55, 87, 185              |
| 9                                             | 33.887         | 2700 | 2700     | n-Nonacosane + mz207                                                                     | 1   | alcano + mistura   | 57, 71, 85, 43, 207, 99, 113, 281             |
| 10                                            | 35.795         | 2900 | 2900     | Tetrapentacotane + mz 207                                                                | 2   | alcano + mistura   | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 207, 97, 127, 141    |
| 11                                            | 38.283         | 3100 | 3100     | Tetrapentacotane + mz 207                                                                | 3   | alcano + mistura   | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 207, 127,            |
| 12                                            | 38.571         | 3118 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.beta.,5.beta.)-                                                       | 5   | esterol            | 215, 207, 95, 81, 107, 355, 373, 149          |
| 13                                            | 39.165         | 3155 | NI       | Cholestane, 2,3-epoxy-, (2.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)-                                    | 3   | esterol            | 207, 161, 316, 57, 281, 41, 231, 95, 81       |
| 14                                            | 40.318         | 3223 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)-                                                      | 4   | esterol            | 215, 207, 95, 216, 43, 81, 281, 107, 147      |
| 15                                            | 40.837         | 3250 | NI       | Ergost-25-ene-3,5,6,12-tetrol, (3.beta.,5.alpha.,6.beta.,12.beta.)-                      | 2   | esterol            | 207, 81, 55, 95, 83, 147, 281, 107, 135       |
| 16                                            | 41.995         | 3308 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)-                                                      | 24  | esterol            | 215, 216, 81, 95, 107, 161, 149, 43, 121, 233 |
| 17                                            | 42.730         | 3340 | NI       | beta.-Sitosterol                                                                         | 1   | esterol            | 207, 57, 43, 281, 41, 95, 145, 133            |
| 18                                            | 42.834         | 3344 | NI       | Cholestane, 2,3-epoxy-, (2.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)-                                    | 4   | esterol            | 207, 161, 344, 231, 43, 81, 95, 162, 57       |
| 19                                            | 43.009         | 3351 | NI       | Stigmastanol                                                                             | 5   | esterol            | 215, 233, 207, 95, 81, 107, 57, 43, 147, 216  |
| 20                                            | 48.381         | 3539 | NI       | 24-Norursa-3,12-dien-11-one (232) + 207 (Betulinaledehyde)                               | 3   | nortriterpenos     | 232, 207, 217, 174, 281, 133, 57, 119         |

| DEJETO LÍQUIDO BOVINO 16 JUNHO 2015 (DLB 2) |                |      |          |                                                                                          |    |                     |                                                      |
|---------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|---------------------|------------------------------------------------------|
| Nº                                          | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %  | Grupo               | mz (ordem crescente)                                 |
| 1                                           | 24.381         | 1821 | NI       | Ácido Pentadecanóico                                                                     | 1  | Ácid. Graxo         | 57, 43, 73, 60, 129, 83, 199, 143                    |
| 2                                           | 24.490         | 1830 | NI       | Ácido Eicosanóico                                                                        | 1  | Ácid. Graxo         | 57, 41, 73, 185, 69, 97, 129, 111, 87                |
| 3                                           | 24.654         | 1843 | NI       | 2-Pentadecanona, 6,10,14-trimetil                                                        | 1  | Sesquiterpenoide    | 43, 58, 71, 95, 85, 109, 124                         |
| 4                                           | 25.700         | 1925 | 1921     | Ácido hexadecanóico, éster metílico                                                      | 1  | Éster de ácd. Graxo | 74, 87, 43, 57, 143, 227, 129, 171                   |
| 5                                           | 26.139         | 1960 | NI       | Ácido hexadecanóico                                                                      | 14 | Ácid. Graxo         | 73, 60, 57, 43, 129, 87, 97, 157, 213, 171           |
| 6                                           | 28.232         | 2139 | NI       | Ácido Oleico                                                                             | 1  | Ácid. Graxo         | 57, 41, 69, 83, 97, 111,                             |
| 7                                           | 28.322         | 2147 | NI       | Ácido Oleico                                                                             | 2  | Ácid. Graxo         | 55, 69, 83, 41, 97, 111                              |
| 8                                           | 28.503         | 2163 | NI       | Ácido Octadecanóico                                                                      | 19 | Ácid. Graxo         | 73, 57, 43, 60, 129, 87, 185, 241                    |
| 9                                           | 33.884         | 2700 | 2700     | Heptacosano + (mz 207)                                                                   | 1  | alcano + mistura    | 57, 71, 85, 43, 207, 99, 113, 281, 127               |
| 10                                          | 35.792         | 2900 | 2900     | Nonacosano + (mz207)                                                                     | 3  | alcano + mistura    | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 207, 127, 141               |
| 11                                          | 35.861         | 2906 | NI       | 17-Pentatriaconteno (mz 207)                                                             | 1  | alceno              | 57, 207, 97, 83, 43, 69, 111, 281, 125               |
| 12                                          | 38.279         | 3100 | 3100     | Untriacontano                                                                            | 3  | alcano              | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 207, 127, 141               |
| 13                                          | 38.575         | 3118 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)                                                       | 7  | esterol             | 215, 95, 81, 215, 107, 149, 105, 233, 355, 161       |
| 14                                          | 39.164         | 3155 | NI       | Cholestane, 2,3-epoxy-, (2.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)                                     | 3  | esterol             | 161, 207, 316, 231, 95, 81, 55, 162, 107, 159        |
| 15                                          | 40.316         | 3223 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)                                                       | 3  | esterol             | 215, 95, 207, 107, 81, 43, 147, 161, 149             |
| 16                                          | 40.841         | 3250 | NI       | Stigmasta-4,22-diene                                                                     | 3  | esterol             | 81, 55, 95, 207, 107, 147, 135, 161, 69              |
| 17                                          | 41.994         | 3308 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)                                                       | 23 | esterol             | 215, 81, 95, 107, 161, 149, 398, 55, 43, 121, 135    |
| 18                                          | 42.735         | 3340 | NI       | gamma.-Sitosterol                                                                        | 1  | esterol             | 207, 57, 43, 281, 81, 95, 107, 133, 145, 161, 159    |
| 19                                          | 42.829         | 3344 | NI       | Cholestane, 2,3-epoxy-, (2.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)                                     | 5  | esterol             | 161, 344, 231, 95, 81, 207, 43, 162, 55, 107, 213,   |
| 20                                          | 43.004         | 3351 | NI       | Stigmastanol                                                                             | 5  | esterol             | 215, 233, 81, 95, 107, 207, 43, 147, 121, 57, 401    |
| 21                                          | 47.697         | 3520 | NI       | 24-Norursa-3,12-dien-11-one + mz 232                                                     | 1  | nortriterpenos      | 207, 232, 281, 57, 217, 133, 119, 161, 41, 147, 174, |
| 22                                          | 48.367         | 3539 | NI       | 24-Norursa-3,12-dien-11-one                                                              | 1  | nortriterpenos      | 207, 232, 281, 57, 41, 133, 147, 217, 73, 191        |

| DEJETO LÍQUIDO BOVINO 28 JULHO 2022 (DLB 3) |                |      |          |                                                                                          |     |                  |                                                   |
|---------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------|---------------------------------------------------|
| Nº                                          | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %   | Grupo            | mz                                                |
| 1                                           | 13.922         | 1161 | NI       | Ácido benzenocarboxílico                                                                 | 2   | Ácid. Graxo      | 105, 122, 77, 51, 57, 41,                         |
| 2                                           | 23.536         | 1758 | NI       | Ácido pentadecanoico                                                                     | 1   | Ácid. Graxo      | 57, 43, 73, 60, 55, 129, 71, 83, 185              |
| 3                                           | 24.489         | 1830 | NI       | Eicosanoic acid                                                                          | 0,4 | Ácid. Graxo      | 57, 41, 97, 73, 83, 185, 111                      |
| 4                                           | 24.859         | 1858 | NI       | Pentadecanoic acid                                                                       | 0,4 | Ácid. Graxo      | 57, 41, 43, 73, 60, 129, 56, 69, 87, 199          |
| 5                                           | 26.133         | 1960 | NI       | n-Hexadecanoic acid                                                                      | 13  | Ácid. Graxo      | 73, 60, 43, 57, 129, 87, 157, 213                 |
| 6                                           | 27.334         | 2060 | NI       | Eicosanoic acid                                                                          | 0,3 | Ácid. Graxo      | 57, 43, 73, 55, 129, 85, 97, 185                  |
| 7                                           | 28.321         | 2146 | NI       | Oleic Acid                                                                               | 2   | Ácid. Graxo      | 55, 69, 83, 41, 97, 111                           |
| 8                                           | 28.510         | 2163 | NI       | Octadecanoic acid                                                                        | 51  | Ácid. Graxo      | 73, 57, 43, 60, 129, 71, 87, 185, 241             |
| 9                                           | 33.884         | 2700 | 2700     | Di-n-decylsulfone + 2-Methylhexacosane                                                   | 0,4 | alcano + mistura | 57, 207, 71, 85, 43, 99, 281, 113                 |
| 10                                          | 35.793         | 2900 | 2900     | Octacosane, 2-methyl-                                                                    | 1   | alcano + mistura | 57, 71, 85, 207, 43, 99, 281, 113                 |
| 11                                          | 38.279         | 3100 | 3100     | Tetrapentacotane                                                                         | 2   | alcano + mistura | 57, 71, 85, 207, 43, 99, 113, 281                 |
| 12                                          | 38.572         | 3118 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.beta.,5.beta.)- + mz207                                               | 4   | esterol          | 207, 215, 57, 95, 81, 43, 281, 107, 373, 149, 233 |
| 13                                          | 39.168         | 3156 | NI       | Cholestan-3-one, (5.beta.)-                                                              | 2   | esterol          | 207, 281, 57, 41, 161, 316, 81, 95, 133, 208      |
| 14                                          | 40.312         | 3223 | NI       | cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)- + mz207                                              | 2   | esterol          | 207, 215, 281, 57, 43, 81, 133, 73, 208, 147      |
| 15                                          | 40.830         | 3249 | NI       | 11-Oxolanostaniol3, acetato                                                              | 1   | Cetona           | 207, 281, 81, 57, 41, 55, 95, 73, 147, 135        |
| 16                                          | 41.807         | 3300 | 3300     | Eicosyl isopropyl ether                                                                  | 1   | Éter graxo       | 57, 207, 71, 85, 43, 281, 99, 73                  |
| 17                                          | 41.985         | 3308 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)-                                                      | 13  | esterol          | 215, 216, 81, 95, 207, 107, 149, 43, 233          |
| 18                                          | 42.832         | 3344 | NI       | gamma.-Sitosterol                                                                        | 3   | esterol          | 207, 57, 161, 344, 43, 281, 231, 81, 162          |
| 19                                          | 43.021         | 3352 | NI       | Epicholestanol                                                                           | 1   | esterol          | 207, 281, 57, 215, 43, 73, 95, 208                |

## ANEXO 2 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO SOLO ARENO DE CURTO PRAZO COM E SEM APLICAÇÃO DE DLB

| SOLO ARENOSO 2 DLB 0 ( 5 DIAS) (ARE 2_5 DIAS) |                |      |          |                                                                                          |    |                    |                            |
|-----------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------|----------------------------|
| Nº                                            | T <sub>x</sub> | AI*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %  | Grupo              | mz (ordem crescente)       |
| 1                                             | 8.949          | 938  | 932      | a-pineno                                                                                 | 11 | Terpeno            | 93, 77, 41, 105            |
| 2                                             | 9.928          | 981  | 974      | b-pineno                                                                                 | 6  | Terpeno            | 93, 41, 69, 79, 121        |
| 3                                             | 10.958         | 1028 | 1022     | o-cimeno                                                                                 | 5  | Terpeno            | 119, 91, 134, 41, 77       |
| 4                                             | 11.054         | 1032 | 1024     | limoneno                                                                                 | 13 | Terpeno            | 68, 93, 79, 41, 107        |
| 5                                             | 11.111         | 1035 | 1026     | eucaliptol                                                                               | 10 | Terpeno            | 43, 81, 93, 108, 71        |
| 6                                             | 11.686         | 1062 | 1054     | g-terpineno                                                                              | 2  | Terpeno            | 93, 77, 136, 43, 121       |
| 7                                             | 19.464         | 1497 | NI       | Cycloheptasiloxane tetradecamethyl                                                       | 3  | Siloxano           | 73, 285, 327, 144, 415     |
| 8                                             | 21.974         | 1667 | NI       | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-                                                       | 3  | Siloxano           | 73, 355, 147, 221, 401     |
| 9                                             | 24.144         | 1827 | NI       | Cyclononasiloxane, octadecamethyl                                                        | 3  | Siloxano           | 73, 241, 429, 147, 221     |
| 10                                            | 25.935         | 1969 | NI       | Bis(tridecyl) phthalate 1,2-Benzenedicarboxylic acid, ditridecyl ester                   | 2  | Éster de ác. Graxo | 149, 57, 71, 85, 43        |
| 11                                            | 26.078         | 1981 | NI       | Cyclodecasiloxane, eicosamethyl                                                          | 2  | Siloxano           | 73, 281, 147, 341, 221     |
| 12                                            | 26.290         | 1998 | 2000     | n-eicosano                                                                               | 1  | alcano             | 57, 71, 43, 85, 99         |
| 13                                            | 27.236         | 2079 | NI       | Diamyl phthalate 1,2-Benzenedicarboxylic acid, dipentyl ester                            | 2  | Éster de ác. Graxo | 149, 71, 43, 55, 150       |
| 14                                            | 27.853         | 2133 | NI       | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl                                                        | 2  | Siloxano           | 73, 355, 281, 147, 221     |
| 15                                            | 28.587         | 2198 | 2200     | n-docosano                                                                               | 2  | alcano             | 57, 71, 85, 43, 99         |
| 16                                            | 29.461         | 2279 | NI       | Cyclononasiloxane, octadecamethyl-                                                       | 3  | Siloxano           | 73, 355, 429, 147, 221     |
| 17                                            | 30.698         | 2397 | 2400     | n-tetracosano                                                                            | 2  | alcano             | 57, 71, 85, 43, 99         |
| 18                                            | 30.946         | 2422 | NI       | Cyclononasiloxane, octadecamethyl                                                        | 2  | Siloxano           | 73, 281, 147, 321, 355     |
| 19                                            | 31.683         | 2496 | NI       | Oxalic acid, 3,5-difluorophenyl tetradecyl ester                                         | 3  | Éster Ác. Graxo    | 117, 57, 71, 43, 85        |
| 20                                            | 32.256         | 2556 | NI       | Bis(2-ethylhexyl) phthalate                                                              | 3  | Ftalato            | 149, 167, 57, 71, 44       |
| 21                                            | 32.337         | 2564 | NI       | Cyclononasiloxane, octadecamethyl                                                        | 3  | Siloxano           | 73, 355, 281, 221, 147     |
| 22                                            | 32.651         | 2597 | 2600     | n-hexacosano                                                                             | 1  | alcano             | 57, 71, 85, 43, 99         |
| 23                                            | 33.567         | 2696 | 2700     | n-heptacosano                                                                            | 3  | alcano             | 57, 71, 43, 85, 69         |
| 24                                            | 33.639         | 2704 | NI       | Cyclononasiloxane, octadecamethyl                                                        | 3  | Siloxano           | 73, 355, 281, 221, 147     |
| 25                                            | 34.472         | 2797 | 2800     | n-octacosano                                                                             | 1  | alcano             | 57, 71, 44, 85, 99         |
| 26                                            | 34.832         | 2834 | NI       | 2,2,4-Trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol     | 2  | alcoól             | 69, 81, 44, 57, 121        |
| 27                                            | 34.898         | 2841 | NI       | Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane                                                      | 3  | Siloxano           | 73, 44, 281, 355, 221, 147 |
| 28                                            | 35.452         | 2898 | 2900     | n-nonacosano                                                                             | 4  | alcano             | 57, 71, 43, 85, 97         |

| SOLO ARENOSO 2 DLB 0 (180 DIAS) (ARE 2_180 DIAS) |                |                |          |                                                                                          |    |                 |                                  |
|--------------------------------------------------|----------------|----------------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----------------|----------------------------------|
| Nº                                               | T <sub>x</sub> | A <sup>+</sup> | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %  | Grupo           | mz (ordem crescente)             |
| 1                                                | 21.319         | 1600           | 1600     | Hexadecano                                                                               | 1  | alcano          | 57, 71, 43, 85, 99, 69           |
| 2                                                | 22.753         | 1700           | 1700     | Heptadecano                                                                              | 1  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 3                                                | 23.354         | 1745           | NI       | Eicosano                                                                                 | 2  | alcano          | 71, 57, 85, 43, 99, 113          |
| 4                                                | 24.104         | 1800           | 1800     | Octadecano                                                                               | 4  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 69           |
| 5                                                | 24.659         | 1843           | NI       | 2Pentadecanona, 6,10,14 trimetil                                                         | 2  | Acetona         | 43, 71, 58, 85, 95               |
| 6                                                | 25.540         | 1912           | NI       | Ác. Ftálico, isobutil 2 propil, pentil ester                                             | 5  | Ester Ác. Graxo | 149, 57, 71, 150, 85             |
| 7                                                | 25.703         | 1925           | 1921     | Methyl Hexadecanoato - Ácid hexoxanoico, metil ester                                     | 1  | Ester Ác. Graxo | 74, 87, 57, 43, 71, 143          |
| 8                                                | 26.070         | 1955           | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 2  | alcano          | 71, 57, 85, 43, 99, 113          |
| 9                                                | 26.139         | 1960           | NI       | Ácid Ftálico butil tridecil ester                                                        | 10 | Ester Ác. Graxo | 149, 57, 41 205                  |
| 10                                               | 26.208         | 1966           | NI       | Ácid Ftálico Isobutil undecil ester                                                      | 4  | Ester Ác. Graxo | 149, 71, 57, 43, 150             |
| 11                                               | 26.283         | 1972           | NI       | 2 metil Hexacosano (90%) C27/11metiltricosano                                            | 1  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99               |
| 12                                               | 26.625         | 2000           | 2000     | Eicosano                                                                                 | 5  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 13                                               | 27.435         | 2069           | NI       | Ácid Ftálico 2methylbutil nonyl ester                                                    | 12 | Ester Ác. Graxo | 149, 71, 43, 55, 219             |
| 14                                               | 28.524         | 2165           | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 1  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 15                                               | 28.921         | 2200           | 2200     | Docosano                                                                                 | 5  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 16                                               | 29.405         | 2245           | NI       | tributil acetilcitrato                                                                   | 2  | Ester Ác. Graxo | 185, 129, 57, 43, 157, 259       |
| 17                                               | 30.757         | 2374           | NI       | 2 metil Hexacosano / 11 metiltricosano                                                   | 1  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 18                                               | 31.027         | 2400           | 2400     | tetracosano                                                                              | 4  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 19                                               | 32.016         | 2500           | 2500     | Pentacosano                                                                              | 2  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 69           |
| 20                                               | 32.387         | 2539           | NI       | Bis2etilhexil ftalato                                                                    | 2  | Ftalatos        | 149, 167, 57, 71, 43             |
| 21                                               | 32.970         | 2600           | 2600     | Hexacosano                                                                               | 6  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 337          |
| 22                                               | 33.887         | 2700           | 2700     | Heptacosano                                                                              | 4  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 23                                               | 34.794         | 2800           | 2800     | Octacosano                                                                               | 4  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 24                                               | 34.979         | 2818           | NI       | Tetracosahexanol                                                                         | 2  | Alcool          | 69, 81, 95, 41, 207              |
| 25                                               | 35.795         | 2900           | 2900     | Nonacosano                                                                               | 3  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 113          |
| 26                                               | 36.943         | 3000           | 3000     | triacontano                                                                              | 2  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 207          |
| 27                                               | 38.281         | 3100           | 3100     | Untriacontano                                                                            | 2  | alcano          | 57, 71, 85, 43, 99, 207          |
| 28                                               | 49.535         | 3572           |          | Fenol (2,4 di-tert-butil fenil) fosfato                                                  | 9  | fosfato         | 57, 316, 367, 479, 423, 191, 207 |

| SOLO ARENODO DLB 100% CMAP (5 DIAS) - (ARE 5_5 DIAS) |                |      |          |                                                                                          |     |                   |                                                |
|------------------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|------------------------------------------------|
| Nº                                                   | T <sub>x</sub> | AI*  | AI Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %   | Grupo             | mz (ordem crescente)                           |
| 1                                                    | 23.355         | 1745 | NI       | 2-Methylhexacosane                                                                       | 0,3 | alcano            | 57, 74, 85, 43, 99, 69                         |
| 2                                                    | 24.105         | 1800 | 1800     | Octadecane <n->                                                                          | 0,4 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 69                         |
| 3                                                    | 24.659         | 1843 | NI       | 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-                                                      | 1   | Amida             | 43, 58, 71, 95, 85, 109                        |
| 4                                                    | 25.541         | 1912 | NI       | Phthalic acid, bis(7-methyloctyl) ester                                                  | 0,3 | Ester ácid. Graxo | 149, 57, 71, 85, 43, 99                        |
| 5                                                    | 26.152         | 1962 | NI       | n-Hexadecanoic acid (91%)                                                                | 2,7 | Ácido graxo       | 73, 57, 60, 43, 149, 129                       |
| 6                                                    | 26.210         | 1966 | NI       | Phthalic acid, bis(7-methyloctyl) ester                                                  | 0,3 | Ester ácid. Graxo | 149, 71, 57, 43, 69                            |
| 7                                                    | 26.626         | 2000 | 2000     | Eicosane <n->                                                                            | 0,3 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 69                         |
| 8                                                    | 27.436         | 2069 | NI       | Phthalic acid, 3-methylbutyl nonadecyl ester                                             | 0,4 | Ester ácid. Graxo | 149, 71, 43, 70, 150                           |
| 9                                                    | 27.549         | 2079 | 2077     | Octadecanol <n->                                                                         | 1   | alcool            | 57, 71, 69, 83, 43, 97                         |
| 10                                                   | 28.096         | 2126 | 2124     | Methyl octadecanoate                                                                     | 0,3 | Sal               | 74, 87, 43, 57, 143, 69                        |
| 11                                                   | 28.231         | 2138 | NI       | 17-Pentatriacotene (84%)                                                                 | 0,5 | alceno?           | 57, 71, 84, 43, 55, 69                         |
| 12                                                   | 28.548         | 2167 | NI       | Octadecanoic acid (ac estearico 91%)                                                     | 10  | ácid. Graxo       | 73, 57, 43, 60, 129, 85                        |
| 13                                                   | 28.923         | 2200 | 2200     | Docosane <n->                                                                            | 0,4 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 14                                                   | 30.576         | 2356 | NI       | 4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide (91%) (isoprenoide C 21 γ-lactona)?              | 0,5 | Isoprenóide?      | 99, 57, 43, 69, 71, 111                        |
| 15                                                   | 31.028         | 2400 | 2400     | Tetracosane <n->                                                                         | 0,4 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 16                                                   | 32.018         | 2500 | 2500     | Pentacosane <n->                                                                         | 1   | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 17                                                   | 32.387         | 2539 | NI       | Bis(2-ethylhexyl) phthalate                                                              | 0,2 | Ftalato           | 149, 167, 57, 71, 83                           |
| 18                                                   | 32.970         | 2600 | 2600     | Hexacosane                                                                               | 0,4 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 19                                                   | 33.890         | 2700 | 2700     | Heptacosane                                                                              | 1   | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 20                                                   | 34.794         | 2800 | 2800     | Octacosane                                                                               | 0,4 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 21                                                   | 35.801         | 2901 | 2900     | Nonacosane                                                                               | 2   | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 22                                                   | 35.861         | 2906 | NI       | 1-Hexacosanol                                                                            | 4   | alcool            | 97, 83, 57, 69, 111, 43                        |
| 23                                                   | 36.945         | 3000 | 3000     | Tetrapentacontane                                                                        | 0,4 | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 24                                                   | 38.293         | 3101 | 3100     | Tetrapentacontane                                                                        | 3   | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 25                                                   | 38.583         | 3119 | NI       | 3 Cholesterol, (3.alpha.,5.beta.)                                                        | 8   | Esterol           | 215, 233, 95, 373, 81, 107, 216, 149           |
| 26                                                   | 39.110         | 3152 | NI       | Cholesterol (85)                                                                         | 1   | Esterol           | 95, 81, 145, 107, 57, 301, 161, 55             |
| 27                                                   | 39.174         | 3156 | NI       | Cholestane, 2,3-epoxy-, (2.alpha.,3.alpha.,5.alpha.)                                     | 2   | Esterol           | 316, 161, 231, 95, 81, 162, 213, 55            |
| 28                                                   | 39.298         | 3164 | NI       | Cholesterol                                                                              | 1   | Esterol           | 215, 233, 95, 81, 107, 121, 108, 93            |
| 29                                                   | 39.899         | 3201 | 3200     | Dotriacontane ??? Mistura com colestano                                                  | 0,5 | alcano+mistura    | 57, 231, 71, 85, 43, 69, 95                    |
| 30                                                   | 40.327         | 3223 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)-                                                      | 7   | Esterol           | 215, 216, 95, 81, 107, 93, 149, 161            |
| 31                                                   | 40.856         | 3251 | NI       | Stigmasta-4,22-diene                                                                     | 4   | Esterol           | 81, 95, 55, 83, 107, 135, 69, 147              |
| 32                                                   | 41.196         | 3268 | NI       | Ergostanol                                                                               | 2   | Esterol           | 215, 233, 107, 95, 81, 216, 121                |
| 33                                                   | 41.819         | 3301 | 3300     | Hexacontane                                                                              | 1   | alcano            | 57, 71, 85, 43, 99, 113                        |
| 34                                                   | 42.061         | 3311 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)                                                       | 24  | Esterol           | 215, 216, 95, 81, 107, 398, 149, 161           |
| 35                                                   | 42.745         | 3340 | NI       | gamma.-Sitosterol                                                                        | 2   | Esterol           | 95, 81, 107, 145, 105, 43, 161, 213            |
| 36                                                   | 42.857         | 3345 | NI       | gamma.-Sitosterol                                                                        | 4   | Esterol           | 161, 344, 231, 95, 81, 162, 107, 55            |
| 37                                                   | 43.047         | 3353 | NI       | Stigmastanol                                                                             | 10  | Esterol           | 215, 233, 107, 95, 81, 216, 410, 147           |
| 38                                                   | 43.903         | 3390 | NI       | Cholestan-3-one, (5.alpha.)                                                              | 1   | Esterol           | 231, 95, 217, 81, 109, 43, 121, 55, 163        |
| 39                                                   | 47.717         | 3520 | NI       | 24-Norursa-3,12-dien-11-one                                                              | 1   | nortriterpeno     | 232, 217, 207, 161, 174, 147, 189, 119         |
| 40                                                   | 48.387         | 3539 | NI       | 24-Norursa-3,12-dien-11-one                                                              | 1   | nortriterpeno     | 232, 217, 174, 147, 189, 119, 133, 105, 207    |
| 41                                                   | 49.532         | 3572 | NI       | Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate                                                  | 1   | fosfato           | 57, 316, 367, 479, 191, 423, 207, 41, 291, 147 |

| SOLO ARENOSO DLB 100% CMAP (180 DIAS) - (ARE 5_180 DIAS) |                |      |          |                                                                                          |    |              |                                                 |
|----------------------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------|-------------------------------------------------|
| Nº                                                       | T <sub>x</sub> | AI*  | AI Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %  | Grupo        | mz (ordem crescente)                            |
| 1                                                        | 21.322         | 1600 | 1600     | Hexadecano                                                                               | 2  | alcano       | 57, 71, 43, 85, 99                              |
| 2                                                        | 21.659         | 1624 | NI       | ciclooctasiloxano, hexadecametil                                                         | 1  | siloxano     | 355, 73, 401, 57, 221, 147                      |
| 3                                                        | 22.754         | 1700 | 1700     | Heptadecano                                                                              | 2  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 4                                                        | 23.356         | 1745 | NI       | heptadecano 8 metril                                                                     | 2  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 5                                                        | 23.610         | 1764 | NI       | pentadecano 8 hexil/Eicosano                                                             | 3  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 6                                                        | 23.765         | 1775 | NI       | <65% das opções                                                                          | 2  | NI           | 57, 73, 147, 71, 43, 85, 341, 105, 429          |
| 7                                                        | 24.107         | 1800 | 1800     | Octadecano                                                                               | 5  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 8                                                        | 24.192         | 1807 | NI       | Eicosano                                                                                 | 1  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 9                                                        | 25.540         | 1912 | NI       | Eicosano                                                                                 | 1  | alcano       | 71, 57, 85, 43, 99, 113                         |
| 10                                                       | 26.070         | 1955 | NI       | Eicosano (                                                                               | 2  | alcano       | 71, 57, 85, 43, 99, 113, 127                    |
| 11                                                       | 26.285         | 1972 | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 2  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 12                                                       | 26.627         | 2000 | 2000     | Eicosano                                                                                 | 6  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 13                                                       | 26.680         | 2005 | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 1  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 127                         |
| 14                                                       | 28.525         | 2165 | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 2  | alcano       | 71, 57, 85, 43, 99, 113, 127                    |
| 15                                                       | 28.610         | 2172 | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 1  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 16                                                       | 28.923         | 2200 | 2200     | Docosano                                                                                 | 6  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 113,                            |
| 17                                                       | 29.999         | 2300 | 2300     | Tricosano                                                                                | 1  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113                         |
| 18                                                       | 30.759         | 2374 | NI       | 11 metiltricosano                                                                        | 2  | alcano       | 71, 57, 85, 99, 43, 113, 127                    |
| 19                                                       | 31.030         | 2400 | 2400     | tetracosano                                                                              | 6  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 97, 83                 |
| 20                                                       | 32.020         | 2500 | 2500     | Pentacosano                                                                              | 3  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127                    |
| 21                                                       | 32.972         | 2600 | 2600     | Hexacosano                                                                               | 6  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127                    |
| 22                                                       | 33.889         | 2700 | 2700     | Heptacosano                                                                              | 6  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127                    |
| 23                                                       | 34.796         | 2800 | 2800     | Octacosano                                                                               | 6  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127                    |
| 24                                                       | 34.981         | 2819 | NI       | 2,2,4-Trimethyl-3-(3,8,12,16-tetramethyl-heptadeca-3,7,11,15-tetraenyl)-cyclohexanol     | 3  | alcool graxo | 69, 81, 95, 41, 57, 207, 121, 109               |
| 25                                                       | 35.796         | 2900 | 2900     | Nonacosano                                                                               | 11 | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 97, 127, 141           |
| 26                                                       | 36.944         | 3000 | 3000     | triacontano                                                                              | 4  | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 207, 113, 69, 127, 141, 281 |
| 27                                                       | 38.284         | 3100 | 3100     | Untriacontano                                                                            | 10 | alcano       | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127, 207, 141, 155     |
| 28                                                       | 39.887         | 3201 | NI       | 2metilhexacosano + mz207                                                                 | 2  | alcano       | 57, 207, 71, 85, 43, 281, 99, 113               |
| 29                                                       | 41.812         | 3300 | 3300     | Trtriacontano                                                                            | 3  | alcano       | 57, 71, 85, 207, 43, 99, 113, 281               |

## ANEXO 3 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO SOLO ARGILOSO DE CURTO PRAZO COM E SEM APLICAÇÃO DE DLB

| SOLO ARGILOSO 23 DLB 0 ( 5 DIAS) (ARG 23_5 DIAS) |                |      |          |                                                                                               |   |                 |
|--------------------------------------------------|----------------|------|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------|
| Nº                                               | T <sub>x</sub> | AI*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams      | % | Grupo           |
| 1                                                | 23.356         | 1745 | NI       | Eicosano                                                                                      | 2 | Alcano          |
| 2                                                | 24.107         | 1800 | 1800     | Octadecano                                                                                    | 4 | Alcano          |
| 3                                                | 25.542         | 1912 | NI       | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(8-methylnonyl) ester                                        | 3 | Éster Ác. Graxo |
| 4                                                | 25.704         | 2013 | NI       | Triacantanoic acid, methyl ester                                                              | 2 | Éster Ác. Graxo |
| 5                                                | 26.140         | 2031 | NI       | Phthalic acid, butyl dodecyl ester                                                            | 5 | Éster Ác. Graxo |
| 6                                                | 26.627         | 2051 | NI       | Eicosano                                                                                      | 5 | Alcano          |
| 7                                                | 27.437         | 2085 | NI       | Phthalic acid, dodecyl 3-methylbutyl ester                                                    | 6 | Éster Ác. Graxo |
| 8                                                | 27.802         | 2100 | 2100     | Eneicosano                                                                                    | 2 | Alcano          |
| 9                                                | 28.097         | 2127 | 2124     | Metil Octadecanoato                                                                           | 2 | Sal Ác. Graxo   |
| 10                                               | 28.525         | 2165 | NI       | alcano                                                                                        | 2 | Alcano          |
| 11                                               | 28.924         | 2200 | 2200     | Docosano                                                                                      | 7 | Alcano          |
| 12                                               | 29.998         | 2300 | 2300     | Tricosano                                                                                     | 2 | Alcano          |
| 13                                               | 30.759         | 2373 | NI       | alcano                                                                                        | 1 | Alcano          |
| 14                                               | 31.030         | 2400 | 2400     | Tetracosano                                                                                   | 6 | Alcano          |
| 15                                               | 31.772         | 2475 | NI       | Oxalic acid, 3,5-difluorophenyl tetradecyl ester                                              | 2 | Éster Ác. Graxo |
| 16                                               | 32.020         | 2500 | 2500     | Pentacosano                                                                                   | 4 | Alcano          |
| 17                                               | 32.390         | 2539 | NI       | Bis(2-ethylhexyl) phthalate                                                                   | 3 | Ftalato         |
| 18                                               | 32.972         | 2600 | 2600     | Hexacosano                                                                                    | 5 | Alcano          |
| 19                                               | 33.892         | 2701 | 2700     | Heptacosano                                                                                   | 4 | Alcano          |
| 20                                               | 34.796         | 2800 | 2800     | Octacosano                                                                                    | 4 | Alcano          |
| 21                                               | 34.982         | 2819 | NI       | Oxirane, 2,2-dimethyl-3-(3,7,12,16,20-pentamethyl-3,7,11,15,19-heneicosapentaenyl)-, (all-E)- | 3 | Éter            |
| 22                                               | 35.797         | 2900 | 2900     | Nonacosano                                                                                    | 3 | Alcano          |
| 23                                               | 36.943         | 3000 | 3000     | Triacotano                                                                                    | 3 | Alcano+mistura  |
| 24                                               | 38.283         | 3100 | 3100     | Untriacotano                                                                                  | 3 | Alcano+mistura  |
| 25                                               | 41.626         | 3291 | NI       | alpha.-Amyrin                                                                                 | 8 | Triterpenoide   |
| 26                                               | 45.153         | 3435 | NI       | gamma.-Sitosterol                                                                             | 2 | Esterol         |
| 27                                               | 47.583         | 3516 | NI       | Lanost-9(11)-en-12-one                                                                        | 3 | Triterpenoide   |
| 28                                               | 49.531         | 3572 | NI       | Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphate                                                       | 6 | Organofosforado |

| SOLO ARGILOSO 23 DLB 0 ( 180 DIAS) (ARG 23_180 DIAS) |                |      |          |                                                                                          |   |                 |
|------------------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|---|-----------------|
| Nº                                                   | T <sub>x</sub> | AI*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | % | Grupo           |
| 1                                                    | 8.947          | 938  | 974      | a-pineno                                                                                 | 2 | Terpenos        |
| 2                                                    | 9.926          | 979  | 1020     | b-pineno                                                                                 | 2 | Terpenos        |
| 3                                                    | 10.957         | 1028 | 1022     | o-Cymene                                                                                 | 1 | Terpenos        |
| 4                                                    | 11.052         | 1032 | 1024     | D-Limonene                                                                               | 4 | Terpenos        |
| 5                                                    | 11.115         | 1035 | 1026     | Eucalyptol                                                                               | 3 | Terpenos        |
| 6                                                    | 21.973         | 1667 | NI       | Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-                                                       | 1 | Siloxano        |
| 7                                                    | 23.189         | 1755 | NI       | Eicosane                                                                                 | 2 | Alcano          |
| 8                                                    | 23.773         | 1798 | 1800     | octadecano                                                                               | 4 | Alcano          |
| 9                                                    | 25.399         | 1926 | 1921     | Tridecanoic acid, 4,8,12-trimethyl-, methyl ester                                        | 3 | Éster ác. Graxo |
| 10                                                   | 26.291         | 1998 | 2000     | Eicosano                                                                                 | 6 | Alcano          |
| 11                                                   | 26.396         | 2007 | 2000     | Eicosano                                                                                 | 2 | Alcano          |
| 12                                                   | 27.293         | 2084 | 2077     | octadecanol (Lignoceric alcohol )                                                        | 3 | Alcool          |
| 13                                                   | 27.784         | 2126 | 2124     | metil hectadecanoato (Heptadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester)                      | 2 | Éster ác. Graxo |
| 14                                                   | 28.410         | 2182 | NI       | 2-Methylhexacosane                                                                       | 2 | Alcano          |
| 15                                                   | 28.589         | 2198 | 2200     | docosano                                                                                 | 7 | Alcano          |
| 16                                                   | 29.657         | 2297 | 2300     | tricosano                                                                                | 3 | Alcano          |
| 17                                                   | 30.699         | 2397 | 2400     | tetracosano                                                                              | 7 | Alcano          |
| 18                                                   | 31.694         | 2497 | 2500     | Pentacosano (Oxalic acid, 3,5-difluorophenyl tetradecyl ester)                           | 6 | Éster ác. Graxo |
| 19                                                   | 32.255         | 2556 | NI       | Bis(2-ethylhexyl) phthalate                                                              | 2 |                 |
| 20                                                   | 32.654         | 2597 | 2600     | Hexacosano                                                                               | 6 | Alcano          |
| 21                                                   | 33.570         | 2697 | 2700     | Heptacosano                                                                              | 5 | Alcano          |
| 22                                                   | 34.368         | 2786 | NI       | 13-Docosenamide, (Z)-                                                                    | 4 | Amida           |
| 23                                                   | 34.471         | 2797 | 2800     | Octacosano                                                                               | 5 | Alcano          |
| 24                                                   | 34.830         | 2834 | NI       | Squalene                                                                                 | 3 | Sesquiterpeno   |
| 25                                                   | 35.444         | 2897 | 2900     | Nonacosano                                                                               | 5 | Alcano          |
| 26                                                   | 36.559         | 2997 | 3000     | Triacotano                                                                               | 3 | Alcano          |
| 27                                                   | 41.246         | 3292 | NI       | Olean-12-en-3-one (b-amirina)                                                            | 7 | Triterpenoide   |

| SOLO ARGILOSO 26 DLB 100% CMAP ( 5 DIAS) (ARG 26_5 DIAS) |                |      |          |                                                                                          |     |                             |
|----------------------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------------------|
| Nº                                                       | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %   | Grupo                       |
| 1                                                        | 23.907         | 1785 | NI       | 3,7,11,15-Tetramethylhexadecyl acetate                                                   | 0,3 | Acetato                     |
| 2                                                        | 24.108         | 1800 | 1800     | Octadecano                                                                               | 0,4 | Alcano                      |
| 3                                                        | 24.200         | 1807 | NI       | NI                                                                                       | 0,3 | Alcano                      |
| 4                                                        | 24.658         | 1843 | NI       | 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-                                                      | 1   |                             |
| 5                                                        | 26.126         | 1959 | NI       | L-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate                                                  | 1   | Ácido Graxo                 |
| 6                                                        | 26.626         | 2000 | NI       | 2-Methyltetraacosane                                                                     | 0,2 |                             |
| 7                                                        | 28.499         | 2162 | NI       | Octadecanoic acid                                                                        | 10  | Ácido Graxo                 |
| 8                                                        | 28.922         | 2200 | 2200     | Docosano                                                                                 | 0,3 | Alcano                      |
| 9                                                        | 29.996         | 2300 | 2300     | Tricosano                                                                                | 0,2 | Alcano                      |
| 10                                                       | 30.578         | 2356 | NI       | Octadecanoic acid, 5-hydroxy-, -delta.-lactone                                           | 0,2 | Ácido Graxo                 |
| 11                                                       | 31.027         | 2400 | 2200     | Docosano                                                                                 | 0,3 | Alcano                      |
| 12                                                       | 32.019         | 2500 | 2500     | Pentacosano                                                                              | 0,5 | Alcano                      |
| 13                                                       | 32.971         | 2599 | 2600     | Hexacosano                                                                               | 0,3 | Alcano                      |
| 14                                                       | 33.889         | 2709 | 2700     | Heptacosano                                                                              | 1   | Alcano                      |
| 15                                                       | 34.796         | 2800 | 2800     | Octacosano                                                                               | 0,4 | Alcano + Di-n-decilsulfona? |
| 16                                                       | 35.799         | 2900 | 2900     | Nonacosano                                                                               | 5   | Alcano                      |
| 17                                                       | 35.863         | 2906 | NI       | Di-n-decylsulfone                                                                        | 1   | mz 207                      |
| 18                                                       | 36.946         | 3000 | 3000     | Triacotano +Di-n-decylsulfone?                                                           | 1   | Alcano + Di-n-decilsulfona? |
| 19                                                       | 38.288         | 3100 | 3100     | Untriacontano                                                                            | 8   | Alcano                      |
| 20                                                       | 38.578         | 3119 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.beta.,5.beta.)                                                        | 7   | Esterol                     |
| 21                                                       | 39.171         | 3156 | NI       | Colestan-3-one, (5.beta.)                                                                | 2   | Esterol                     |
| 22                                                       | 40.320         | 3223 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)                                                       | 6   | Esterol                     |
| 23                                                       | 40.842         | 3250 | NI       | Ergost-25-ene-3,5,6,12-tetrol, (3.beta.,5.alpha.,6.beta.,12.beta.)-                      | 3   | Esterol                     |
| 24                                                       | 41.818         | 3301 | NI       | 2-Methylhexacosane + Di-n-decylsulfone                                                   | 2   | Alcano + Di-n-decilsulfona? |
| 25                                                       | 42.001         | 3308 | NI       | Cholestan-3-ol, (3.alpha.,5.beta.)                                                       | 32  | Esterol                     |
| 26                                                       | 42.750         | 3340 | NI       | gamma.-Sitosterol                                                                        | 1   | Esterol                     |
| 27                                                       | 42.846         | 3345 | NI       | beta.-Sitosterol                                                                         | 5   | Esterol                     |
| 28                                                       | 43.014         | 3352 | NI       | Stigmastanol                                                                             | 9   | Esterol                     |
| 29                                                       | 43.904         | 3390 | NI       | Cholestan-3-one, (5.beta.)-                                                              | 1   | Esterol                     |
| 30                                                       | 48.393         | 3539 | NI       | Cholestan-3-one, (5.beta.)-                                                              | 2   | Esterol                     |

| SOLO ARGILOSO 26 DLB 100% CMAP ( 180 DIAS) (ARG 26_180 DIAS) |                |      |          |                                                                                          |    |                 |
|--------------------------------------------------------------|----------------|------|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----------------|
| Nº                                                           | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams | Composto identificado pela biblioteca NIST (software) quando não foi encontrado no Adams | %  | Grupo           |
| 1                                                            | 8.948          | 938  | 932      | a-pineno                                                                                 | 2  | Terpeno         |
| 2                                                            | 9.926          | 980  | NI       | b-pineno                                                                                 | 1  | Terpeno         |
| 3                                                            | 11.053         | 1032 | 1024     | D-Limoneno                                                                               | 3  | Terpeno         |
| 4                                                            | 11.109         | 1035 | 1026     | Eucaliptol                                                                               | 2  | Terpeno         |
| 5                                                            | 19.463         | 1497 | NI       | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-                                                     | 1  | Siloxano        |
| 6                                                            | 20.996         | 1599 | 1600     | Hexadecano                                                                               | 1  | Alcano          |
| 7                                                            | 21.973         | 1667 | NI       | : Cyclooctasiloxane, hexadecamethyl-                                                     | 1  | Siloxano        |
| 8                                                            | 22.420         | 1698 | 1700     | Heptadeecano                                                                             | 1  | Alcano          |
| 9                                                            | 22.603         | 1712 | NI       | Eicosane                                                                                 | 1  | Alcano          |
| 10                                                           | 23.189         | 1755 | NI       | Eicosane                                                                                 | 2  | Alcano          |
| 11                                                           | 23.315         | 1764 | NI       | Nonyl tetradecyl ether                                                                   | 1  | Éter            |
| 12                                                           | 23.685         | 1792 | NI       | Dichloroacetic acid, heptadecyl ester                                                    | 1  | Éster Ác. Graxo |
| 13                                                           | 23.774         | 1798 | 1800     | Octadecano                                                                               | 3  | Alcano          |
| 14                                                           | 24.141         | 1827 | NI       | Docosanoic acid, docosyl ester                                                           | 1  | Éster Ác. Graxo |
| 15                                                           | 25.414         | 1927 | NI       | 2-Methylhexacosane                                                                       | 1  | Alcano          |
| 16                                                           | 25.788         | 1957 | NI       | Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-                                                         | 1  | Alcano          |
| 17                                                           | 25.933         | 1969 | NI       | 2-Methylhexacosane                                                                       | 2  | Alcano          |
| 18                                                           | 26.291         | 1998 | 2000     | Eicosano                                                                                 | 3  | Alcano          |
| 19                                                           | 26.397         | 2007 | NI       | 2-Methylhexacosane                                                                       | 1  | Alcano          |
| 20                                                           | 27.462         | 2098 | 2100     | Eneicosano                                                                               | 1  | Alcano          |
| 21                                                           | 27.951         | 2141 | 2132     | 2-Methylhexacosane                                                                       | 1  | Alcano          |
| 22                                                           | 28.412         | 2182 | NI       | 2-Methylhexacosane                                                                       | 2  | Alcano          |
| 23                                                           | 28.588         | 2198 | 2200     | Docosano                                                                                 | 4  | Alcano          |
| 24                                                           | 29.665         | 2298 | 2300     | Tricosano                                                                                | 1  | Alcano          |
| 25                                                           | 30.700         | 2398 | 2400     | Tetracosano                                                                              | 5  | Alcano          |
| 26                                                           | 31.694         | 2497 | NI       | Tetratetracontane                                                                        | 2  | Alcano          |
| 27                                                           | 31.747         | 2503 | NI       | 1-Decanol, 2-octyl-                                                                      | 1  | Alcool          |
| 28                                                           | 32.651         | 2597 | 2500     | Pentacosano                                                                              | 4  | Alcano          |
| 29                                                           | 33.574         | 2697 | 2600     | Hexacosano                                                                               | 5  | Alcano          |
| 30                                                           | 34.470         | 2797 | 2700     | Heptacosano                                                                              | 4  | Alcano          |
| 31                                                           | 34.833         | 2838 | NI       | Squalene                                                                                 | 2  | Sesquiterpeno   |
| 32                                                           | 35.445         | 2897 | 2800     | Octacosano                                                                               | 14 | Alcano          |
| 33                                                           | 36.560         | 2997 | 2900     | Nonacosano                                                                               | 3  | Alcano          |
| 34                                                           | 37.876         | 3097 | 3000     | Triacotano                                                                               | 17 | Alcano          |
| 35                                                           | 39.437         | 3200 | 3200     | Triacotano                                                                               | 1  | Alcano          |
| 36                                                           | 41.328         | 3297 | 3300     | tetrapentacontano                                                                        | 5  | Alcano          |

## ANEXO 4 - IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS NO SOLO ARGILOSO DE LONGO PRAZO COM E SEM APLICAÇÃO DE DLB

| AMOSTRA 9 - SOLO ARENOSO 0-5 cm COM DLB (DOSE 180) - LONGO PRAZO (ARE 9 DLB 180) |                |      |           |                                                                                   |    |                      |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|----------------------|
| Nº                                                                               | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams  | Composto                                                                          | %  | Grupo                |
| 1                                                                                | 8.948          | 938  | 932       | a-pineno                                                                          | 2  | Terpenos             |
| 2                                                                                | 9.927          | 981  | 974       | b-pineno                                                                          | 1  | Terpenos             |
| 3                                                                                | 10.957         | 1028 | 1022      | o-cimeno                                                                          | 1  | Terpenos             |
| 4                                                                                | 11.054         | 1032 | 1024/1025 | limoneno/silvestreno                                                              | 3  | Terpenos             |
| 5                                                                                | 11.107         | 1035 | 1026      | 1,8 cineol                                                                        | 2  | Terpenos             |
| 6                                                                                | 19.464         | 1497 | NI        | cycloheptasiloxano tetradecametil                                                 | 1  | Siloxanos            |
| 7                                                                                | 21.973         | 1667 | NI        | cycloheptasiloxano hexadecametil                                                  | 1  | Siloxanos            |
| 8                                                                                | 22.604         | 1712 | NI        | Eicosano                                                                          | 1  | alcanos              |
| 9                                                                                | 23.192         | 1755 | NI        | Eicosano                                                                          | 2  | alcanos              |
| 10                                                                               | 23.774         | 1798 | 1800      | n-octadecano                                                                      | 2  | alcanos              |
| 11                                                                               | 24.392         | 1846 | NI        | Pentadecanona trimetil                                                            | 2  | Cetona               |
| 12                                                                               | 24.765         | 1875 | NI        | 1,2 benzenodicarboxil acid, bis(2 methylpropyl) ester                             | 2  | Éster de ácido graxo |
| 13                                                                               | 25.411         | 1927 | NI        | 2 methylhexacosano                                                                | 2  | alcanos              |
| 14                                                                               | 25.935         | 1969 | NI        | Tetracosano                                                                       | 3  | alcanos              |
| 15                                                                               | 26.292         | 1998 | 2000      | n-eicosano                                                                        | 4  | alcanos              |
| 16                                                                               | 27.464         | 2098 | 2100      | n-heneicosano                                                                     | 1  | alcanos              |
| 17                                                                               | 27.951         | 2141 | NI        | 2 methylhexacosano                                                                | 1  | alcanos              |
| 18                                                                               | 28.413         | 2182 | NI        | 2 methylhexacosano                                                                | 2  | alcanos              |
| 19                                                                               | 28.589         | 2198 | 2200      | n-docosano                                                                        | 4  | alcanos              |
| 20                                                                               | 29.665         | 2298 | 2300      | n-tricosano                                                                       | 2  | alcanos              |
| 21                                                                               | 30.329         | 2362 | NI        | Tetrapentacotano                                                                  | 1  | alcanos              |
| 22                                                                               | 30.698         | 2397 | 2400      | n-Tetracosano                                                                     | 4  | alcanos              |
| 23                                                                               | 31.630         | 2491 | NI        | hexacosyl heptafluorobutyrato / Eicosyl heptafluorobutyrato                       | 1  | Ácido Graxo          |
| 24                                                                               | 31.693         | 2497 | 2500      | n-Pentacosano                                                                     | 3  | alcanos              |
| 25                                                                               | 32.652         | 2597 | 2600      | n-Hexacosano                                                                      | 3  | alcanos              |
| 26                                                                               | 33.573         | 2697 | 2700      | n-Heptacosano                                                                     | 4  | alcanos              |
| 27                                                                               | 34.472         | 2797 | 2800      | n-Octacosano                                                                      | 3  | alcanos              |
| 28                                                                               | 34.831         | 2834 | NI        | 1,6,10,14,18,22-Tetracosahexaen-3-ol, 2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-(+/-)- | 1  | Triterpeno           |
| 29                                                                               | 35.448         | 2897 | 2900      | n-Nonacosano                                                                      | 12 | alcanos              |
| 30                                                                               | 36.555         | 2996 | 3000      | n-Triacontano                                                                     | 2  | alcanos              |
| 31                                                                               | 37.875         | 3097 | 3100      | n-Untriacontano                                                                   | 11 | alcanos              |
| 32                                                                               | 38.717         | 3151 | NI        | 7,8-Epoxy lanostan 11 ol, 3 acetox                                                | 1  | Esterol              |
| 33                                                                               | 39.443         | 3196 | 3200      | n-dotriacontano                                                                   | 2  | alcanos              |
| 34                                                                               | 41.328         | 3297 | 3300      | n- tritriacontano                                                                 | 2  | alcanos              |
| 35                                                                               | 41.466         | 3303 | NI        | 3alfa, 5beta colestano 3                                                          | 7  | Esterol              |
| 36                                                                               | 42.385         | 3343 | NI        | colestano, 2,3 epoxy                                                              | 3  | Esterol              |
| 37                                                                               | 43.528         | 3392 | NI        | colestano 3ona, 5alfa                                                             | 2  | Esterol              |
| 38                                                                               | 45.617         | 3468 | NI        | Stigmastenona4,3                                                                  | 1  | Esterol              |

| AMOSTRA 10 - SOLO ARENOSO 0-5 cm SEM DLB - LONGO PRAZO (ARE 10 DLB 0) |                |      |           |                                                           |    |                    |
|-----------------------------------------------------------------------|----------------|------|-----------|-----------------------------------------------------------|----|--------------------|
| Nº                                                                    | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams  | Composto                                                  | %  | Grupo              |
| 1                                                                     | 8.947          | 938  | 932       | a-pineno                                                  | 1  | Terpenos           |
| 2                                                                     | 9.927          | 981  | 974       | b-pineno                                                  | 1  | Terpenos           |
| 3                                                                     | 11.054         | 1032 | 1024/1025 | D-Limoneno                                                | 2  | Terpenos           |
| 4                                                                     | 11.109         | 1035 | 1026      | eycaliptol cineol                                         | 2  | Terpenos           |
| 5                                                                     | 18.914         | 1462 | NI        | 1,2 dimetilfitalato                                       | 14 | Éster              |
| 6                                                                     | 19.464         | 1497 | NI        | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-                      | 1  | Siloxanos          |
| 7                                                                     | 20.995         | 1599 | 1600      | n-Hexacosano                                              | 1  | alcanos            |
| 8                                                                     | 23.192         | 1755 | NI        | Eicosano                                                  | 1  | alcanos            |
| 9                                                                     | 23.775         | 1799 | 1800      | Heneicosano                                               | 2  | alcanos            |
| 10                                                                    | 24.392         | 1846 | NI        | 2-Pentadecanone, 6,10,14-trimethyl-                       | 2  | Sesquiterpenoide   |
| 11                                                                    | 24.767         | 1875 | NI        | 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester   | 4  | Éster de Ác. Graxo |
| 12                                                                    | 25.402         | 1926 | NI        | Pentacosanoic acid, methyl ester                          | 2  | Éster de Ác. Graxo |
| 13                                                                    | 25.796         | 1958 | NI        | l-(+)-Ascorbic acid 2,6-dihexadecanoate                   | 2  | Sal                |
| 14                                                                    | 25.940         | 1970 | NI        | : 1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(8-methylnonyl) ester  | 4  | Éster de Ác. Graxo |
| 15                                                                    | 26.225         | 1993 | NI        | 1-Dodecanol, 2-octyl-                                     | 1  | Alcool             |
| 16                                                                    | 26.293         | 1998 | 2000      | n-heneicosano                                             | 3  | alcanos            |
| 17                                                                    | 27.296         | 2084 | NI        | n-Tetracosanol-1 \$S Lignoceric alcohol                   | 2  | Alcool             |
| 18                                                                    | 27.785         | 2127 | NI        | : Heptadecanoic acid, 15-methyl-, methyl ester            | 1  | Éster de Ác. Graxo |
| 19                                                                    | 28.412         | 2182 | NI        | : 2-Methylhexacosane                                      | 1  | alcanos            |
| 20                                                                    | 28.590         | 2198 | 2200      | n-Docosano                                                | 3  | alcanos            |
| 21                                                                    | 29.555         | 2287 | NI        | 1-Heptacosanol                                            | 1  | Alcool             |
| 22                                                                    | 29.665         | 2298 | 2300      | n-Tricosano                                               | 1  | alcanos            |
| 23                                                                    | 30.332         | 2362 | NI        | 4,8,12,16-Tetramethylheptadecan-4-olide                   | 1  | fitol              |
| 24                                                                    | 30.703         | 2398 | 2400      | n-tetracosano                                             | 3  | alcanos            |
| 25                                                                    | 31.635         | 2492 | NI        | 1-Heptacosanol                                            | 3  | Alcool             |
| 26                                                                    | 31.694         | 2497 | 2500      | 2-Methylhexacosane                                        | 2  | alcanos            |
| 27                                                                    | 31.837         | 2512 | NI        | Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester | 1  | Éster de Ác. Graxo |
| 28                                                                    | 32.257         | 2556 | NI        | Bis(2-ethylhexyl) phthalate                               | 1  |                    |
| 29                                                                    | 32.653         | 2597 | 2600      | n-Hexacosano                                              | 3  | alcanos            |
| 30                                                                    | 33.572         | 2697 | 2700      | n-Heptacosano                                             | 3  | alcanos            |
| 31                                                                    | 34.370         | 2786 | NI        | 13-Docosenamide, (Z)-                                     | 3  | amida              |
| 32                                                                    | 34.472         | 2797 | 2800      | n-Octacosano                                              | 3  | alcanos            |
| 33                                                                    | 34.832         | 2834 | NI        | Squalene                                                  | 2  | Fitoterpeno        |
| 34                                                                    | 35.460         | 2899 | 2900      | n-Nonacosano                                              | 10 | alcanos            |
| 35                                                                    | 36.559         | 2997 | 3000      | n-Triacontano                                             | 2  | alcanos            |
| 36                                                                    | 37.877         | 3097 | 3100      | n-Untriacontano                                           | 5  | alcanos            |
| 37                                                                    | 37.970         | 3103 | NI        | Octacosanol                                               | 1  | Alcool             |
| 38                                                                    | 39.443         | 3196 | 3200      | n-Dotriacontano                                           | 2  | alcanos            |
| 39                                                                    | 41.126         | 3286 | NI        | Stigmasterol                                              | 2  | Esterol            |
| 40                                                                    | 42.320         | 3340 | NI        | gamma.-Sitosterol                                         | 2  | Esterol            |
| 41                                                                    | 45.619         | 3468 | NI        | Stigmast-4-en-3-one                                       | 1  | Esterol            |

| AMOSTRA 57 - SOLO ARENOSO 10-15 cm COM DLB (DOSE 180) - LONGO PRAZO (ARE 57 DLB 180) |                |      |           |                                                           |   |                      |                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|------|-----------|-----------------------------------------------------------|---|----------------------|------------------------------------|
| Nº                                                                                   | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams  | Composto                                                  | % | Grupo                | mz (ordem crescente)               |
| 1                                                                                    | 8.946          | 938  | 932       | a-pineno                                                  | 2 | Terpenos             | 93, 77, 41, 105, 121               |
| 2                                                                                    | 11.054         | 1032 | 1024/1025 | d-Limoneno                                                | 3 | Terpenos             | 68, 93, 97, 107, 121               |
| 3                                                                                    | 11.110         | 1035 | 1026      | Eucaliptol                                                | 4 | Terpenos             | 43, 81, 93, 108, 71                |
| 4                                                                                    | 23.193         | 1755 | NI        | eicosano                                                  | 2 | alcanos              | 71, 57, 85, 43, 99                 |
| 5                                                                                    | 23.776         | 1799 | 1800      | Octadecano - Heneicosano                                  | 3 | alcanos              | 57, 71, 43, 85, 99                 |
| 6                                                                                    | 25.409         | 1926 | NI        | 2-Methylhexacosane                                        | 3 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 7                                                                                    | 25.936         | 1969 | NI        | mistura (alcano e bis trideciltalato)                     | 6 | alcano+ftalato?      | 57-71, 85, 149, 43, 99, 113, 127   |
| 8                                                                                    | 26.026         | 1977 | NI        | mistura (alcano e bis trideciltalato)                     | 2 | alcano+ftalato?      | 71, 57, 149, 85, 43, 99, 113, 127  |
| 9                                                                                    | 26.130         | 1985 | NI        | 2-Methylhexacosane                                        | 3 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127       |
| 10                                                                                   | 26.225         | 1993 | NI        | nonyl tetradecyl éter                                     | 2 | Éster de ácido graxo | 57, 71, 85, 43, 97                 |
| 11                                                                                   | 26.292         | 1998 | 2000      | eicosano                                                  | 5 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 12                                                                                   | 26.396         | 2007 | NI        | 2-Methylhexacosane                                        | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 13                                                                                   | 27.294         | 2084 | NI        | n-Tetracosanol-1                                          | 3 | Alcool               | 57-55, 83, 69, 97, 43, 111, 125    |
| 14                                                                                   | 27.785         | 2127 | NI        | Octacosanoic acid, methyl este                            | 2 | Éster de ácido graxo | 74, 87, 43, 57, 143, 199, 255      |
| 15                                                                                   | 27.954         | 2142 | NI        | 2-Methylhexacosane                                        | 1 | alcanos              | 71, 57, 85, 43, 99                 |
| 16                                                                                   | 28.414         | 2182 | NI        | 2-Methylhexacosane                                        | 4 | alcanos              | 71, 57, 85, 43, 99                 |
| 17                                                                                   | 28.589         | 2198 | 2200      | n-Docosano                                                | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 18                                                                                   | 29.667         | 2298 | 2300      | Tricosano                                                 | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 19                                                                                   | 30.702         | 2398 | 2400      | Tetracosano                                               | 7 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 20                                                                                   | 31.634         | 2491 | NI        | Octacosanol                                               | 2 | Alcool               | 57, 83, 97, 71, 43, 111, 125       |
| 21                                                                                   | 31.694         | 2497 | 2500      | 2-Methylhexacosane                                        | 3 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 22                                                                                   | 31.838         | 2512 | NI        | Hexadecanoic acid, 2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethyl ester | 4 | Éster de ácido graxo | 57, 98, 43, 71, 239, 112, 134, 257 |
| 23                                                                                   | 32.257         | 2556 | NI        | Bis(2-ethylhexyl) phthalate                               | 2 | Ftalato              | 149, 167, 57, 71, 43, 83           |
| 24                                                                                   | 32.652         | 2597 | 2600      | n-Hexacosano                                              | 5 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 25                                                                                   | 33.573         | 2697 | 2700      | n-Heptacosano                                             | 4 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 26                                                                                   | 34.471         | 2797 | 2800      | n-Octacosano                                              | 4 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 27                                                                                   | 35.461         | 2899 | 2900      | n-Nonacosano (tetratriacontil heptafluorobutirato)        | 7 | alcanos + mistura?   | 57, 71, 97, 43, 83, 111, 125       |
| 28                                                                                   | 36.559         | 2997 | 3000      | n-Triacontano                                             | 3 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |
| 29                                                                                   | 37.877         | 3097 | 3100      | n-Untriacontano                                           | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99                 |

| AMOSTRA 58 - SOLO ARENOSO 10-15 cm SEM DLB - LONGO PRAZO (ARE 58 DLB 0) |                |      |           |                                           |   |                      |                                |
|-------------------------------------------------------------------------|----------------|------|-----------|-------------------------------------------|---|----------------------|--------------------------------|
| Nº                                                                      | T <sub>x</sub> | Al*  | Al Adams  | Composto                                  | % | Grupo                | mz (ordem crescente)           |
| 1                                                                       | 8.950          | 938  | 932       | a-pineno                                  | 2 | Terpenos             | 93, 41, 57, 105                |
| 2                                                                       | 9.927          | 979  | 974       | b-pineno                                  | 1 | Terpenos             | 93, 41, 69, 121, 136           |
| 3                                                                       | 11.055         | 1032 | 1024/1025 | d-limoneno                                | 3 | Terpenos             | 68, 93, 41, 107, 136           |
| 4                                                                       | 11.120         | 1036 | 1026      | eucaliptol                                | 2 | Terpenos             | 43, 81, 93, 108, 71, 139, 154  |
| 5                                                                       | 19.464         | 1497 | 1500      | Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl       | 1 | Siloxano             | 73, 281, 147, 327, 43, 85, 341 |
| 6                                                                       | 22.607         | 1712 | 1700      | n-heptacosano                             | 2 | alcanos              | 71, 57, 85, 43, 99             |
| 7                                                                       | 23.192         | 1755 | NI        | eicosano                                  | 4 | alcanos              | 71, 57, 85, 43, 99             |
| 8                                                                       | 23.775         | 1799 | 1800      | n-octacosano                              | 4 | alcanos              | 71, 57, 85, 43, 99             |
| 9                                                                       | 25.408         | 1926 | 1900      | n-nonacosano                              | 3 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 10                                                                      | 25.936         | 1969 | NI        | Disulfide, di-tert-dodecyl                | 6 | ?                    | 57, 71, 85, 149, 43, 99        |
| 11                                                                      | 26.292         | 1998 | 2000      | Eicosano                                  | 6 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 12                                                                      | 27.294         | 2084 | NI        | Hexacosane                                | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 13                                                                      | 27.786         | 2125 | NI        | n-Tetracosanol-1 ( Lignoceryl alcohol )   | 2 | Alcool               | 74, 87, 43, 57, 143, 97,255    |
| 14                                                                      | 28.414         | 2182 | NI        | Octacosanoic acid, methyl ester           | 3 | Éster de ácido graxo | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127   |
| 15                                                                      | 28.590         | 2198 | 2200      | n-Docosano                                | 6 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 16                                                                      | 29.667         | 2298 | 2300      | Tricosano                                 | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 17                                                                      | 30.703         | 2398 | 2400      | Tetracosano                               | 8 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 18                                                                      | 31.634         | 2491 | NI        | Triacontane, 1-iodo- ou Tetratetracontane | 2 | alcanos              | 57, 83, 97, 71, 43, 111        |
| 19                                                                      | 31.695         | 2498 | NI        | Octacosanol                               | 3 | Alcool               | 57, 71, 85, 43, 99, 113, 127   |
| 20                                                                      | 32.256         | 2556 | NI        | Di-n-octyl phthalate                      | 1 | alcanos              | 149, 57, 167, 71, 43           |
| 21                                                                      | 32.653         | 2597 | 2600      | n-Hexacosano                              | 8 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99, 113        |
| 22                                                                      | 33.575         | 2697 | 2700      | n-Heptacosano                             | 4 | Éster de ácido graxo | 57, 71, 85, 43, 99, 113        |
| 23                                                                      | 34.472         | 2797 | 2800      | n-Octacosano                              | 6 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99, 113        |
| 24                                                                      | 34.831         | 2834 | NI        | Squalene                                  | 3 | Triterpeno           | 69, 81, 41, 95, 121            |
| 25                                                                      | 35.452         | 2898 | 2900      | n-Nonacosano                              | 7 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 26                                                                      | 36.558         | 2997 | 3000      | n-Triacontano                             | 4 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 27                                                                      | 37.873         | 3097 | 3100      | n-Untriacontano                           | 3 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |
| 28                                                                      | 39.434         | 3196 | 3200      | n-Dotriacontano                           | 2 | alcanos              | 57, 71, 85, 43, 99             |