

MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL E RESÍDUO MINERAL HIDRO TRANSPORTADO NA BACIA DO RIO PINHAL

F. Wypych ¹,
A. V. L. Bittencourt ²,
J. C. Tomazoni ³; e E. Guimarães ³.

Resumo:

A preocupação com a conservação de mananciais e a manutenção dos rios torna-se cada vez maior. Métodos de descontaminação de água e solos estão sendo estudados em nível mundial. A redução do impacto ambiental é considerada como uma das prioridades de pesquisa para o próximo século (PRADO & REZENDE, 1997).

O processo de degradação das bacias hidrográficas do Estado do Paraná, e conseqüentemente dos recursos hídricos superficiais, vem aumentando a cada ano que passa, devido principalmente às atividades de ocupação antrópicas (BITTENCOURT, 1978, 1994).

Uma bacia hidrográfica, em condições naturais, poderá atingir estado de equilíbrio dinâmico se ajustar suas variáveis às condições do meio externo (BRANCO, 1991). Um método eficiente para monitoramento da degradação ambiental é o acompanhamento constante através de medidas no fluxo de água em estações flúvio-sedimentométricas para avaliar o grau da degradação.

A proposta deste trabalho é mostrar o resultado obtido a partir da determinação do teor de matéria orgânica e do resíduo mineral (cinzas) de material particulado hidrotransportado na bacia hidrográfica do Rio Pinhal. Foram feitas as coletas de amostras as quais foram submetidas à análise de laboratório para verificar as condições físico-químicas da água, e identificar o material particulado e dissolvido transportado e conseqüentemente avaliar as condições ambientais na bacia. Foram utilizadas cinco amostras

¹ Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná - UFPR, 81531-990, Curitiba, PR - Brasil

² Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná - UFPR, 81531-990, Curitiba, PR - Brasil

³ COQUI - Coordenação de Química do CEFET-PR - Unidade de Pato Branco, 85503-390, Pato Branco, PR - Brasil.

de material, as quais foram submetidas a medidas de análise térmica (Termogravimetria - TG e calorimetria diferencial de varredura DSC, simultâneas). As análises foram realizadas para determinar a matéria orgânica total (MO) e o teor de cinzas do material particulado.

Palavras-chaves: Antrópica, Material hidrotransportado, Degradação.

Abstract:

The concern with the conservation of watersprings and rivers maintainance, grows bigger and bigger. Descontamination methods of water and soils are being studied at a worldwide level (PRADO & REZENDE,1977). The reduction of the environmental impact is considered one of the priorities of research for the next century (PRADO & REZENDE,1977).

The process of degradation of Parana State hydrological basins and consequently of the superficial hydrological resources keeps growing year after year mainly due to anthropic invasion activities (BITTENCOURT.1978, 1994).

A hydrological basin, in natural conditions, will be able to reach its dynamic balance and adjust its variables to the external environment (BRANCO, 1991). An efficient method to monitor the environmental degradation is the constant check up through measurements of water flow within fluvio-sedimentometric stations in order to evaluate the degree of degradation.

The objective of this paper is to show the results that were obtained from the determination of the contents of organic matter is the mineral waste (ashes) from the hydrotransported fragmented substances in the hydrological basin of the Pinhal River. Samples were taken and submitted to laboratory analysis in order to verify the physicochemical conditions of the water and at the same time to identify the transported dissolved fragmented substances and consequently to be able to evaluate the environmental conditions of the basin. Five samples of the material were utilized which were submitted to measurements of thermal analysis (Thermogravimetry – TG and Differential Calorimetry of DSC surveillance simultaneously). The analyses were performed to determine the total organic matter (OM) and the contents of the fragmented substances.

Key words: Hydrotransported substance; Degradation.

1. INTRODUÇÃO

A contínua expansão das áreas urbanas traz como conseqüências o problema da poluição das águas superficiais, uma vez que os resíduos domésticos e industriais são levados aos cursos d'água, modificando acentuadamente sua composição e suas características.

A ação antrópica sobre o meio aquático é um dos principais fatores na alteração da composição das águas. Em anos recentes, a deposição de restos orgânicos de fontes domésticas, industriais e da agricultura tem causado um crescente aumento dos problemas econômicos e ambientais. Muitos desses resíduos contêm consideráveis quantidades de contaminantes orgânicos e inorgânicos, tais como: lodo de esgoto, rejeitos urbanos, resíduos de colheitas, pesticidas, fertilizantes químicos, metais pesados, resíduos da indústria alimentícia, bem como detritos patogênicos humanos e de animais. As mudanças na qualidade da água representam uma das maiores evidências do impacto das atividades humanas sobre a biosfera. As impurezas das águas superficiais também sofrem a influência da geologia, clima, vegetação e ocupação antrópica local.

De maneira geral, a qualidade química de uma água pode ser avaliada pelo seu conteúdo orgânico. A matéria orgânica em suspensão em águas superficiais é constituída de uma mistura de resíduos de animais e vegetais em vários estágios de decomposição; ela é um dos principais parâmetros para avaliação do efeito de sistemas de uso e manejo sobre a qualidade do solo (KIEHL, 1985).

A necessidade de reposição de matéria orgânica de solos agricultáveis para melhorar as atividades produtivas do homem constitui hoje uma grande preocupação para atender a demanda da vida no planeta (MALCOLM et al., 1993).

A matéria orgânica (MO) tem importância inestimável ao solo, servindo de fonte de nutrientes como N, S e micronutrientes e também aumentando a capacidade de troca de cátions, a retenção de água, resistência à erosão e a estabilidade dos agregados. Ela exerce grande efeito na estruturação dos solos, pois ajuda a manter as partículas de silte, areia e argila unidas na forma de agregados, separados uns dos outros por linhas de fraqueza. Evidências experimentais indicam que minerais de argila exercem um efeito catalítico indireto na decomposição da matéria orgânica e nos processos de humificação. (TIPPING & HURLEY, 1992).

Nas regiões tropicais e subtropicais, os teores de MO são inversamente proporcionais à intensidade do uso da terra. O tipo de cultura e o retorno de restos culturais, refletem na quantidade de MO em equilíbrio no solo.

A manutenção da estabilidade estrutural do solo através da adição de M.O. é vital para a sua conservação no futuro, visto que o mesmo é afetado por freqüentes erosões e sucessivos cultivos (MALCOLM et al., 1993).

Uma avaliação prévia de solos para o monitoramento e delimitação de áreas disponíveis para a agricultura já é prática comum em países desenvolvidos.

Em estudos ambientais, a análise tanto de solos como de sedimentos de leitos de rios tem sido largamente empregadas.

2. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS GERAIS DA BACIA

A bacia hidrográfica do Rio Pinhal está inteiramente localizada no município de Pinhal de São Bento, na região Sudoeste do Estado do Paraná. O Rio Pinhal é afluente da margem direita do Rio Capanema, que é tributário da margem esquerda do Rio Iguaçu. Correspondendo uma área total de 2.742,20 hectares, das quais 975,65 hectares corresponde à área efetiva da bacia. Os tipos de solo são: Litólico Eutrófico (LE), Cambissolo Eutrófico (CE), Terra Roxa Estruturada Eutrófica (TREE) e Latossolo Roxo Eutrófico, todos originários da meteorização do material litológico (RESENDE, 1985).

As condições climáticas da bacia indicam clima do tipo mesotérmico úmido, com quatro estações bem definidas. As geadas são freqüentes. As chuvas são bem distribuídas, ficando entre 1800 a 2000mm anuais.

A bacia está localizada no Terceiro Planalto Paranaense, sendo o substrato constituído por rochas do Grupo São Bento, Formação Serra Geral. A litologia é formada por efusivas básicas da Era Mesozóica, representada por basaltos toleíticos cortados por diques e sills de diabásio.

Predomina o relevo forte ondulado e em médias proporções o ondulado. Em pequenas áreas aparecem o montanhoso e suave ondulado.

As atividades agrícolas desenvolvidas na área na década de 70 eram feitas de maneira rudimentar; os métodos de cultivo empregados eram as lavouras de tração animal e manual com o uso de pousio. Na década de 80, inicia-se a mecanização das lavouras.

As práticas conservacionistas nessas lavouras aparecem mais intensamente na situação de uso atual, porque as lavouras estão protegidas com terraceamento do tipo murundum, e há casos de uso de plantio direto.

Agropecuária é desenvolvida de forma mais tímida, sendo as pastagens de baixo poder nutritivo, mantendo um rebanho de baixo padrão genético.

A suinocultura e avicultura são atividades pouco difundidas na bacia efetiva, estão mais concentrada na produção de subsistência.

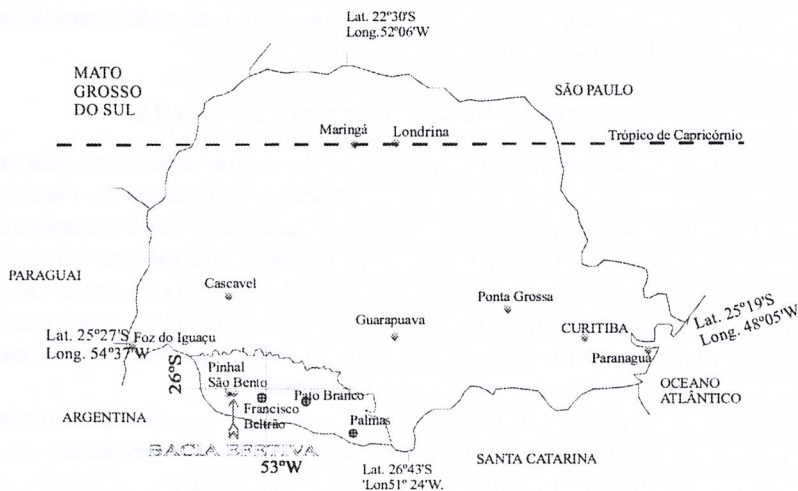


Figura 1: Mapa da Localização da Bacia no Estado do Paraná (TOMAZONI, 1998)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material Particulado Total

Instalou-se uma estação flúvio-sedimentométrica simples, constituída por régua graduada para leitura da cota, cronômetro e flutuador para medir velocidade de fluxo e termômetro para medir a temperatura da água. No processo de implantação, foi executado o levantamento topográfico de três perfis transversais da seção identificando as coordenadas X, Y e Z e mais um nível de referência. Nesta seção foi feito o monitoramento do fluxo de material durante um ano (22-3-96 a 22-3-97).

Para determinar o material particulado em suspensão, foram realizadas filtrações das amostras de água em equipamento Millipore, utilizando-se membranas filtrantes com poros de 0,9 mm. A quantidade de amostras de água variou de 60 ml nas grandes concentrações a 990 ml em baixas, com pouco material em suspensão. As membranas foram colocadas em estufa a uma temperatura de 80°C, durante 30min, após esfriar foram pesadas em balança analítica. Obtendo assim os teores do material em suspensão em mg/l. O material transportado na seção foi calculado a partir dos valores conhecidos da cota e da velocidade de fluxo por unidade de tempo (seg., min., hora e ano).

Determinou-se a análise química do solo no Laboratório de Solos do Setor de Ciências Agrárias da UFPR. As amostras de solo foram coletadas em áreas de lavouras.

3.2 Análises Térmicas (TG e DSC)

As medidas de análise térmica foram realizadas em um equipamento NETZSCH, modelo STA-409 série EP. As medidas foram realizadas em atmosfera estática de ar, utilizando-se cerca de 4 mg de material alojados em cadinhos de alumina de 0,085 ml e velocidade de varredura de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ (temperatura ambiente até 950°C).

Utilizou-se como padrão na medida com os cadinhos vazios, a qual foi subtraída das medidas com as amostras.

As amostras foram pesadas em balança analítica com a variação de 0,1mg de precisão (início e final) e durante a medida com a precisão de 0,01mg.

As amostras constituíram-se de material de uma coleta diária ou quando o conteúdo era insuficiente, da junção de duas ou mais. Através das curvas de análise térmica foram determinadas os teores de água de absorção/adsorção, teores de matéria orgânica total (MO) e os teores de resíduo mineral (cinzas).

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1 Material Particulado e Dissolvido

Tabela 1: Material Particulado e material dissolvido hidrotransportado na Bacia do Rio Pinhal:

Período mês - ano	Cota (m)	Fluxo H_2O m^3/s	H_2O m^3/dia	Mat. Part. Tonel/mês	Precip. mm	Mat. Dissol. Tonel/mês
* Março 96	0,573	10,08	8716022,8	6731,8	157,2	734,9
Abril 96	0,201	0,50	135470,2	13,9	77,6	108,6
Mai 96	0,053	0,07	202942,0	3,6	55,1	18,0
Junho 96	0,239	0,90	2343838,6	190,5	188,6	264,9
Julho 96	0,272	6,17	2383155,0	53,1	122,1	357,2
Agosto 96	0,122	16,26	2383155,0	53,1	128,4	357,2
Setembro 96	0,264	21,82	1623842,8	57,6	152,4	152,9
Outubro 96	0,56	91,36	9470142,4	2280,3	54,3	1063,8
Novembro 96	0,279	83,31	1810010,4	1183,4	109,0	100,3
Dezembro 96	0,306	131,94	385394,2	1658,3	343,6	310,3
Janeiro 97	0,277	107,73	2291899,7	3069,0	256,0	201,5
Fevereiro 97	0,261	22,79	1491374,1	85,5	141,3	86,6
** Março 97	0,097	2,71	50480,1	0,1	34,0	6,9

* Março/96 (correspondente a 10 dias);

** Março/97 (correspondente a 20 dias).

Os valores obtidos a partir da quantificação de material particulado e dissolvido (Tab. 1) são análogos aos valores encontrados para rios que apresentam características semelhantes ao Rio Pinhal.

O material dissolvido das águas do Rio Pinhal reflete o conjunto de processos químicos e bioquímicos que agem sobre a montante. Seus constituintes resultam da intemperização das rochas, cujo teor depende da contribuição das águas subterrâneas e escoamento das águas superficiais para o rio. A composição resulta do clima mesotérmico úmido, estrutura geológica, topografia movimentada e tempo de escoamento das águas superficiais. Estes fatores associados a uma pedogênese intensa e predomínio de solos jovens contribuem decisivamente no teor de substâncias dissolvidas. A concentração tende a ser maior nos períodos mais secos, em função da menor taxa de diluição.

O material em suspensão quando comparado com o material dissolvido tem picos de concentração nos períodos chuvosos, sendo que o transporte da maior parte desse material ocorre em curto período de tempo. O material dissolvido tem transporte regular durante o ano todo.

Tabela 2: Teores de MO das amostras do solo em áreas de lavoura.

SOLO	C g/dm ³	C %	MO %
Litólico Eutrófico	26,6	1,52	2,58
Cambissolo Eutrófico	16,4	0,93	1,58
Latossolo R. Eutrófico	16,4	0,93	1,58
Terra R. E. Eutrófica	17,1	1,02	1,73

* *Peso específico do solo 1,75g/cm³ ;*
 $MO = C(g/dm^3)/1000*100/1,75$

Os valores encontrados para MO nas amostras de solo, mostrados na Tabela 2, nos permitem as seguintes observações:

- *Os teores de matéria orgânica são próximos dos valores encontrados para esse tipo de solo e pela forma de uso desse solo.*
- *O tipo de cultura e o retorno de restos culturais refletem na quantidade de matéria orgânica em equilíbrio no solo.*
- *Os sedimentos hidro-transportado na bacia resultam em grande parte da erosão ocorrida nas vertentes e em pequena quantidade do leito do rio. É importante ressaltar que a existência de cobertura vegetal em uma região contribuam com detritos orgânicos que são transportados pelo curso de água.*
- *A contribuição do homem e animais na composição dos sedimentos é muito pequena, porque que na área da bacia efetiva não existe aglomerado urbano, o qual poderia lançar efluentes de esgotos e consequentemente elevar o teor de MO, assim como a produção pecuária nessa área é baixa.*

4.2 Análise Térmica (TG E DSC)

O estudo do material particulado por análise térmica (DSC e TG) resultou

em informações importantes para avaliar a atividade de degradação ambiental na bacia do Rio Pinhal. Os teores de resíduo mineral (cinzas), quando determinados por análise térmica, podem vir acompanhados de algumas informações qualitativas, impossíveis de serem obtidas no processo tradicional da simples combustão. As curvas da DSC apresentam mudanças no processo de aquecimento que caracterizam processos endotérmicos e exotérmicos. As reações endotérmicas indicam os processos de desidratação, desidroxilação, fusão, evaporação e sublimação, enquanto que as reações exotérmicas, indicam oxidação, cristalização e decomposição.

Tabela 3: Dados obtidos na análise Térmica de material particulado hidrotransportado (DSC e TG).

AMOSTRA	MASSA INICIAL		PERDA H ₂ O		MASSA SECA		MO		CINZA	
	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
141	8.00	100.00	0.24	3.00	7.80	97.50	1.30	16.70	6.46	82.80
142	19.10	100.00	1.08	5.65	18.02	94.30	2.93	16.30	15.06	83.70
147	15.80	100.00	0.80	5.06	15.00	94.90	2.95	19.70	12.05	80.30
148	14.00	100.00	0.68	4.86	13.32	95.10	2.12	15.90	11.20	84.10
149	11.50	100.00	0.49	4.26	11.01	95.70	2.38	21.60	8.63	78.40
Média	13.68	100.00	0.66	4.57	13.03	95.50	2.34	18.04	10.68	81.86
Desvio Padrão	4.21	0.00	0.32	1.01	3.88	1.22	0.68	2.49	3.29	2.43

* (o teor de cinzas e MO foi determinado em relação à massa seca)

Todas as amostras apresentaram resultados uniformes, O pico endotérmico a 60°C é relativo à perda de água de absorção/adsorção. O processo de combustão de MO ocorre aproximadamente a 300°C (pico exotérmico); a partir de 600°C a massa manteve-se praticamente constante. Acima de 600°C, pode ocorrer elevação de massa porque o ferro reduzido pelo carbono volta a oxidar.

De modo geral, a matéria orgânica existente nos sedimentos é queimada acompanhada de um pico exotérmico largo na faixa de 300°C. Esse processo, a uma temperatura relativamente baixa, é comparável ao processo de queima de ácidos húmicos (AH) extraídos de esterco de animais (GUIMARÃES, 1997), embora nesses ocorram dois processos de queima, o primeiro na faixa de 300°C e o segundo na faixa de 500°C. Uma comparação direta entre os sedimentos e ácidos húmicos (AH) nos permite a seguinte observação: a matéria orgânica dos sedimentos é menos complexa do que nos AH. Verificou-se nos AH que o processo à 300°C ocorre queimando a periferia da molécula enquanto que o pico à 500°C se refere à queima do centro carbonizado da molécula.

Pode-se concluir de uma maneira bastante simplificada que os sedimentos são semelhantes a fragmentos de AH.

O pico exotérmico à 480°C pode estar associado a desidroxilação da caulinita a metacaulinita (GOMES, 1986).

Os materiais residuais (cinzas), após o tratamento térmico à 950°C, se apresentaram na cor marrom avermelhada, típica de óxido de ferro III (Fe_2O_3), provavelmente proveniente de ferro complexado pela matéria orgânica e minerais de ferro, observados nos difratogramas de raio-X (TOMAZONI, 1998) como: goetita, magnetita e hematita.

As amostras 142 e 147 apresentaram um pico exotérmico em 901°C proveniente da transição de fase estrutural característica de argilas.

Os dados da Tabela 3 demonstram que os teores de MO nos sedimentos hidrotransportados na água do Rio Pinhal estão na faixa 15,9 a 21,6% ; Os teores de água de absorção estão entre 3,0 a 5,7% e o resíduo mineral de 78,4 a 84,1%. Na Tabela 4, encontram-se os valores referentes ao material particulado, MO, resíduo mineral, água de absorção em tonelada / dia.

Tabela 4: Teores diários de MO e Resíduo Mineral (TG e DSC)

AMOSTRA	DATA	FLUXO DE H_2O (M ³ /DIA) (TONE/L/DIA)	MATERIAL PARTICULADO (TONE/L/DIA)	TEOR DE H_2O	MO (TONE/L/DIA)	CINZAS (TONE/L/DIA)
	07/07/96	239293,40	14.35	0.61	3.10	10.64
	08/07/96	206960,92	7.58	0.32	1.64	5.62
	09/08/96	36162,56	0.34	0.01	0.07	0.25
149	01/09/96	82887,32	1.33	0.06	0.29	0.99
	25/09/96	31713,78	0.52	0.02	0.11	0.39
	13/10/96	837789,42	27.35	1.17	5.91	20.28
	20/10/96	513395,84	11.03	0.47	2.38	8.18
	14/01/97	20840,56	0.4	0.02	0.06	0.32
	31/01/97	29947,48	0.32	0.02	0.05	0.25
148	01/02/97	212622,49	33.56	1.63	5.34	26.59
	02/02/97	577922,68	56.05	2.72	8.91	44.41
	06/01/96	20840,56	0.4	0.02	0.08	0.30
	18/12/96	9717,66	0.09	0.00	0.02	0.07
147	20/12/96	503889,48	46.91	2.37	9.24	35.30
	22/12/96	367599,56	8.12	0.41	1.60	6.11
	20/12/96	23933,86	91.47	4.63	14.91	71.93
142	21/12/96	2566182,92	1596.7	80.79	260.26	1255.64
141	19/01/97	172537,6	49.46	1.48	8.26	39.72

De uma forma geral para toda a bacia, a explicação para os baixos teores de MO no solo e altos no rio, está relacionada com os seguintes fatores:

- 1º) *A bacia efetiva possui relevo movimentado, sendo na maior parte o forte ondulado e até o montanhoso, com solos na grande maioria rasos (litólico e cambissolo), aspectos que facilita o escoamento superficial;*
- 2º) *As chuvas altas levam a alta erosividade;*
- 3º) *A maioria da MO está na superfície do solo;*
- 4º) *Nos sedimentos aquáticos existem condições favoráveis de preservar MO, devido principalmente a menor disponibilidade de oxigênio para processos microbiológicos;*
- 5º) *Quase todas as amostras selecionadas para testes de MO são dos dias em que ocorreu intenso transporte de material particulado na bacia e/ou as amostras apresentavam coloração escura, evidenciando a presença de MO.*

5. CONCLUSÃO

A metodologia empregada mostrou-se adequada permitindo um acompanhamento sistemático do teor de matéria orgânica no material particulado.

Concluir-se que a maior concentração de MO no material particulado está relacionada com o tipo de vegetação, com o preparo do solo para início do cultivo e, também, está relacionada com revestimentos do solo por restos de cultura, com os períodos de maior pluviosidade e com as épocas de maturação de lavouras. Considerando ainda que a Bacia não possui perímetro urbano ou atividades como suinocultura, avicultura e bovinocultura intensiva, é possível sugerir que a MO que está sendo veiculada dentro do material particulado é de origem predominantemente da decomposição de vegetais oriundos dos restos de culturas ou da perda de fitomassas da vegetação nativa.

Finalizando, a diminuição teor de MO no material particulado, que atualmente é um fator de degradação de solos agrícolas na bacia, tem que passar por uma reformulação no processo de uso do solo, redimensionando os tipos de culturas a serem utilizadas e as respectivas práticas conservacionistas, de acordo com a potencialidade fisiográficas da Bacia.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLISON, L.E., et al. *Total Carbon*, U.S. Salinity Laboratory, ARS, USDA, River Side, California.

- BITTENCOURT, ANDRÉ VIRMOND LIMA, 1º Curso Sul Americano Sobre Avaliação de Vulnerabilidade de Aquífero - Módulo de Hidroquímica, p.23 - 52. Universidade Federal do Paraná, Universidade de La Rep. Oriental del Uruguay / Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, Curitiba - PR, 1994.
- BITTENCOURT, ANDRÉ VIRMOND LIMA. *Sólidos Hidrotransportados na Bacia Hidrográfica do Rio Ivaí: Aplicação de balanços hidrogeoquímicos na compreensão da evolução dos processos da dinâmica externa*, São Paulo, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, 1978.
- BOLETIM TÉCNICO Nº 106, Campinas: Instituto Agrônomo de Campinas, 1985, p.18-21.
- BRADY, N. C. *Natureza e propriedades dos solos*, Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1983.
- BRANCO, SAMUEL MURGEL et al., *Geoquímica Ambiental* - Rubem La Platina Porto - São Paulo, Universidade de São Paulo / Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1991
- CARDOSO, JARI N. & Gabardo, Irene T. *Geoquímica Orgânica Aplicada*, Rio de Janeiro: Química Nova, p.72 - 86.
- CHEM, J. BASSETT, M. SC, C., C. , F. R. I. et al., *Análise Inorgânica Quantitativa* Traduzida por Espíndola, Aída, 4ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p.630 - 645.
- COSTA NETO, CLAUDIO E SCOLFIELD, AUTHUR LEMOS, *Análise Térmica do Xisto do Irati*, Rio de Janeiro: Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1977.
- CRESSER, M., KILLHAM, K., EDWARDS, T., *Soil chemistry and its applications*. Cambridge University Press, 1993, 192p.
- GOMES, CELSO FIGUEIREDO, *Argilas - O que São e para que servem*, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986.
- GUIMARÃES, ELISETE. *Caracterização Química, Espectroscópica e por Análise Térmica de Ácidos Húmicos e Vermicompostos obtidos de esterco de diferentes Animais*, dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1997.
- JACKSON, M.L. *Análise Química de Suelos*, 2ª ed. Omega, 1970, p. 368 - 371.
- JACKSON, T. A.; Humic matter in natural waters and sediments. *Soil Science.*, 119, p. 56-64, 1975.

- JORGE, José Antonio. *Física e Manejo dos Solos Tropicais*, Campinas, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 1985.
- KIEHL, Edegar José. *Fertilizantes Orgânicos*, São Paulo: CERES, 1985, p. 416 - 423.
- KONONOVA, M. M. *Soil organic matter*. 2.ed. London: Pergamon press, 1966. p. 544.
- LEINWEBER, P.; SCULTEN, H. R.; KORSCHENS, M. Seasonal variations of soil organic matter in long-term agricultural experiment. *Plant soil*, v. 160, p. 225- 235, 1994.
- MACCARTHY, P., CLAPP, C. E., MALCOLM, R. L., and BLOOM, P. R *Humic substances in soil and crop sciences: selected readings*. USA: Soil Sci. Agronomy. Inc. 1990.
- PRADO, A . G. S. ; REZENDE, M. O . O . *Influência do pH na utilização do cido Húmico na Remoção de Metais de Água*. 2º Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas. São Carlos, 1997.
- RASHID, M. A.; *Geochemistry of marine humic compounds*. New York: Springer verlag, 1985.
- RESENDE, Mauro. *Aplicações de conhecimentos de pedológicos à conservação de solos*. Inf. Agropecuário, Belo Horizonte, 11(128), p.3 - agosto / 1985.
- RESCK, DIMAS. VITAL. SERQUEIRA. *Matéria Orgânica como fator preponderante no manejo e conservação do solo e da água na região de cerrados*. 2º Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas. São Carlos, 1997.
- REUTER, J.H.; PERDUE, E. M. Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. *Geochim Cosmochim. Acta*. v. 41, p. 325-334, 1977.
- SCHNITZER, M., *Methods of soils analysis: part 2 organic matter* Characterization, chemical and microbiological properties. 2.ed. Madison, Wisconsin: American Society of Agronomy, 1982.
- SCHNITZER, M. and KHAN, U. S *Soil matter: organic*. Amsterdam: Elsevier Publishing Company, 1978.
- SCHNITZER, M.; SCHULTEN, H.R . The analysis of soil organic matter by pyrolysis-field ionization mass spectrometry .*Soil Sci. Soc. Am. J*, v. 56, p. 1811-1817, 1992.

- SCHNITZER, M., HOFFMAN, I. Thermogravimetric analysis of the salts and metal complexes of a soil fulvic acids. *Geochim Cosmochim. Acta*, v. 31, p. 7-15, 1967.
- SCHULTEN, H-R.; SCHNITZER, M. Aliphatics in soil organic matter in fine-clay fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 54, p. 98-105, 1990.
- SCHULTEN, H-R., et al. Characterization of cultivation effects on soil organic matter. *Cultivation and Humus Properties*, v. 153, p. 97-105, 1990.
- SCHULTEN, H-R.; LEINWEBER, P.; SORCE, C. Composition of organic matter in particle-size fractions of agricultural soil. *Soil Sci. J.*, v. 44: 667-691, 1993.
- TAN, K. H., HAJEK, B.F. E BARSHAD, I. , *Thermal Analysis Techniques Methods of Soil Analysis*, p. 151 – 183, Madison 2^a ed. Wisconsin USA, 1986.
- TIPPING, E., HURLEY, M.A. A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim Cosmochim. Acta*, 56, p. 3627-3641, 1992.
- TOMAZONI, Júlio Caetano. *O Processo erosivo e o material hidrotransportado na bacia hidrográfica do rio Pinhal no Sudoeste do Paraná*. dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.