UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AGRÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO

CLAUDIA LOPES

ADSORÇÃO E COMPARTIMENTOS DE COBRE E ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO COM APLICAÇÃO DE DEJETO SUÍNO

Dissertação apresentada ao Centro de Ciências Agroveterinárias, Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Ciência do Solo.

Orientadora: Dra. Mari Lúcia Campos

LAGES (SC)

2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Ficha catalográfica elaborada pela Bibliotecária
Renata Weingärtner Rosa – CRB 228/14ª Região
(Biblioteca Setorial do CAV/UDESC)

Lopes, Claudia
Adsorção e compartimentos de cobre e zinco em latossolo vermelho com aplicação de dejeto suíno / Claudia Lopes. -- Lages, 2009.
81 p.

Dissertação (mestrado) – Centro de Ciências Agroveterinárias / UDESC.

1. Adubação orgânica. 2. Contaminação química. 3. Compartimento do solo. I. Título.

CDD – 631.4

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERIANÁRIAS
MESTRADO EM CIÊNCIA DO SOLO

ADSORÇÃO E COMPARTIMENTOS DE COBRE E ZINCO EM LATOSSOLO VERMELHO COM APLICAÇÃO DE DEJETO SUÍNO

CLAUDIA LOPES
Bióloga

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre no Curso de Mestrado em Ciência do Solo da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

Aprovado em:
Pela Banca Examinadora:

Homologado em:

Dra. Mari Lúcia Campos
Orientadora – UDESC/Lages - SC

Dr. Paulo Cezar Cassol
Coordenador Técnico do Curso de Mestrado em Manejo do Solo e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias – UDESC/Lages - SC

Dr. Tássio Dresch Rech
EPAGRI/Lages SC

Dr. Luciano Colpo Gatiboni
UDESC/Lages - SC

Dr. Adil Knackfuss Vaz
Diretor Geral do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC/Lages - SC

Dr. Cristian Berto da Silveira
UDESC/ Lages - SC

LAGES
Santa Catarina - Brasil
2009

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Ângela e Rogério pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao meu esposo Jean pelo amor, companheirismo e compreensão.

A minha orientadora Mari Lúcia pela sabedoria transmitida na condução dos trabalhos, por sua amizade e confiança.

Aos professores que contribuíram diretamente para realização desse trabalho, David Miquelluti pelas análises estatísticas, Luciano Gatiboni pelas sugestões, Paulo Cassol por ter permitido a utilização do experimento de campo e ao Osmar Klauberg por ter cedido as amostras de solo.

Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo pelos ensinamentos prestados.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

A todos os alunos que me auxiliaram nas análises de laboratório, em especial, a Valeska e Carmem. E aos demais colegas de laboratório, pela amizade e boa convivência.

Aos colegas, Tatiana, Maurício e Michele por me receberem e compartilharem suas experiências comigo no início do mestrado.

A todos os colegas do PPG em Ciência do Solo, em especial, a Andréia e Sueli pela amizade e companheirismo nas horas de estudo.

A laboratorista Fátima, pelo auxílio na condução dos experimentos.

E a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

RESUMO

A aplicação no solo de dejetos suínos com altos teores de cobre e zinco pode ocasionar o acúmulo desses elementos no solo e a conseqüente contaminação dos mananciais de água através da lixiviação do Cu e Zn e da erosão desses solos. O conhecimento do comportamento sortivo do Cu e Zn fornece indícios à respeito da biodisponibilidade desses metais no perfil do solo. O objetivo desse trabalho foi avaliar a adsorção de Cu e Zn em Latossolo Vermelho distroférrico, sob condições naturais e sob aplicação de dejetos suínos e analisar a distribuição do Cu e Zn nos compartimentos do solo sob aplicação de doses crescentes de dejetos suínos. Os tratamentos utilizados foram aplicações de dejetos suínos nas doses: 25; 50; 100 e 200 m^3 ha^{-1} ano^{-1}. Para avaliar a adsorção do Cu e Zn foi utilizado solo coletado sob condições naturais e solo sob aplicação de dejetos suínos na dose 200 m^3 ha^{-1}. Foram aplicados a esses solos soluções de Cu e Zn em doses crescentes de concentração: 0; 25 ;50 ;100; 150; 200; 400; 1200 μmol L^{-1} de modo que a relação solo: solução final fosse de 1:100. Quanto a distribuição de Cu e Zn nos diferentes compartimentos do solo, os compartimentos avaliados e os extratores utilizados foram os seguintes: solúvel + trocável ($BaCl_2$ 0,1M); matéria orgânica (NaClO 0,7M); óxidos de alumínio (NaOH 1,25M), óxidos de ferro ($(NH_4)_2C_2O_4$ 0,2M + $C_2H_2O_4$ 0,2M + $C_6H_8O_6$ 0,1M) e total (H_2SO_4 e H_2O_2 concentrado). A adsorção de Zn foi cerca de 1,5 vezes maior que a de Cu em solo sem dejeto (SD) e com dejeto (CD), quando esses elementos foram considerados isolados. Quando foram considerados juntos, a adsorção de Cu diminuiu com a presença do Zn. Porém, a adsorção do Zn não foi influencia pela presença do Cu. Comparando a adsorção de Cu e Zn no solo SD e CD, observou-se que não houve aumento na adsorção desses elementos no solo CD em relação ao SD. Isso indica que a aplicação de dejetos suínos não foi eficiente para imobilizar o Cu e Zn no perfil do solo. Quanto aos compartimentos, além do compartimento total os que apresentaram maiores teores de Cu e Zn foram óxidos de ferro para Cu e matéria orgânica para Zn. O compartimento que apresentou menores teores de Cu e Zn foi o solúvel + trocável. A análise da distribuição do Cu e Zn nos compartimentos revelou preferência pelos compartimentos de menor biodisponibilidade (óxidos de ferro e matéria orgânica) se comparado ao compartimento solúvel + trocável, o qual possui grande mobilidade.

Palavras-chave: Adubação orgânica. Contaminação química. Compartimentos do solo.

ABSTRACT

The application on soil of pig slurry with high levels of copper and zinc can cause the accumulation of these elements in soil and the consequent contamination of the waters through the leaching of Cu and Zn and soil erosion. The knowledge of the adsorptive behavior of Cu and Zn provides information about the bioavailability of these metals in the soil profile. The objective of this study was to evaluate the adsorption of Cu and Zn in Oxisol under natural conditions and under application of pig slurry and to analyze the distribution of Cu and Zn in the soil compartments under application of increasing doses of pig slurry. The treatments were applications of pig slurry in doses: 25, 50, 100 and 200 m^3 ha^{-1} yr^{-1}. To evaluate the adsorption of Cu and Zn was used soil samples collected under natural conditions and under soil application of pig slurry in the dose 200 m^3 ha^{-1}. Were applied to the soil solutions of Cu and Zn in increasing doses of concentration: 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1200 μmol L^{-1} so that the relation soil: final solution was 1:100. Considering the distribution of Cu and Zn in different soils compartments, the compartments evaluated and extractants used were: soluble + exchangeable ($BaCl_2$ 0.1 M), organic matter (0.7 M NaClO), aluminum oxides (1.25 M NaOH), iron oxides ((NH_4) $2C_2O_4$ 0.2 M + $C_2H_2O_4$ 0.2 M + $C_6H_8O_6$ 0,1 M) and total (concentrated H_2SO_4 and H_2O_2). The adsorption of Zn was about 1.5 times greater than that of Cu in soil without pig slurry (SD) and with pig slurry (CD), when these elements were isolated. When they were considered together, the adsorption of Cu decreased in the presence of Zn. However, the adsorption of Zn was not influenced by the presence of Cu. Comparing the adsorption of Cu and Zn in soil SD and CD, it was observed that there was no increase in the adsorption of these elements in soil with treatments CD. This indicates that the application of pig slurry was not efficient to immobilize the Cu and Zn in the soil profile. As the compartments, the compartment addiction the total that showed higher levels of Cu and Zn were iron oxides for Cu and organic matter for Zn. The compartment that had lower levels of Cu and Zn was soluble + exchangeable. The analysis of the distribution of Cu and Zn in the compartments showed preference for the lower bioavailability compartments (iron oxides and organic matter) as compared to soluble + exchangeable compartment, which has great mobility.

Keywords: Organic fertilization. Chemical contamination. Soils compartments.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Teores semi-totais de Cu nos horizontes A e B de solos catarinenses. RLh (Neossolo Litólico), CHa (Cambissolo Húmico), NB (Nitossolo Bruno), PVA(g) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de granito), PVA(m) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de migmatito), PAd (Argissolo Amarelo), NXd (Nitossolo Háplico), MT Chernossolo Argilúvico), NV (Nitossolo Vermelho), LB(Latossolo Bruno), LV (Latossolo Vermelho).....21

Figura 2 – Teores semi-totais de Zn nos horizontes A e B de solos catarinenses. RLh (Neossolo Litólico), CHa (Cambissolo Húmico), NB (Nitossolo Bruno), PVA(g) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de granito), PVA(m) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de migmatito), PAd (Argissolo Amarelo), NXd (Nitossolo Háplico), MT Chernossolo Argilúvico), NV (Nitossolo Vermelho), LB(Latossolo Bruno), LV (Latossolo Vermelho).....22

Figura 3 – Possível relação entre as funções fisiológicas do cobre e o tipo e localização dos sintomas visuais de deficiência de cobre.....24

Figura 4 – Possível relação entre as funções fisiológicas do zinco e tipo e localização dos sintomas visuais de deficiência de zinco.....26

Figura 5 – Interação entre os processos que determinam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de elementos no solo.....39

Figura 6 – Adsorção de Cu e Zn em função de doses de Cu e Zn adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Solo sem dejeto (SD) e b) solo com dejeto (CD).....51

Figura 7 – Adsorção de Cu isolado (I) e Cu competindo (C) em função de doses de Cu adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Solo sem dejeto suíno (SD) e b) Solo com dejeto suíno(CD).....53

Figura 8 – Adsorção de Zn isolado e competindo em função de doses de Zn adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Solo sem dejeto suíno (SD) e b) Solo com dejeto suíno (CD).....54

Figura 9 – Adsorção de Cu em função de doses de Cu adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Adsorção de Cu isolado (I) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno(CD). b) Adsorção de Cu competindo (C) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno (CD).....55

Figura 10 – Adsorção de Zn em função de doses de Cu adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Adsorção de Zn isolado (I) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno (CD). b) Adsorção de Zn competindo (C) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno (CD).....56

Figura 11 – Quantidade de Cu extraída de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos nos compartimentos do solo: matéria orgânica (MO), óxidos de alumínio (OAl), óxidos de ferro (OFe) e semi-total.....58

Figura 12 – Quantidade de Zn extraída de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos nos compartimentos do solo: solúvel+trocável (Sol +Tro), matéria orgânica (MO), óxidos de alumínio (OAl), óxidos de ferro (OFe) e semi-total.....59

Figura 13 – Quantidade de Zn extraídas do compartimento solúvel + trocável de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos.....60

Figura 14 – Quantidades extraídas de a) Cu e b) Zn do compartimento matéria orgânica de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos.....62

Figura 15 – Quantidades de a)Cu e b) Zn extraídas do compartimento óxidos de alumínio de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos.....63

Figura 16 – Quantidades de a) Cu e b) Zn extraídas do comapartimento óxidos de ferro de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos.....65

Figura 17 – Quantidades de a) Cu e b) Zn extraídas do compartimento total de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos.....66

Figura 18 – Médias dos valores das funções discriminantes um e dois para os diferentes tratamentos (D0 - testemunha; e as doses D25, D50, D100, D200 – 25, 50, 100, 200 m^3 ha^{-1} respectivamente) em relação aos teores de cobre adsorvidos.....69

Figura 19 – Médias dos valores das funções discriminantes um e dois para os diferentes tratamentos (D0-testemunha; e as doses D25, D50, D100, D200 – 25, 50, 100, 200 m^3 ha^{-1} respectivamente) em relação aos teores de zinco adsorvidos.....70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas e físicas do cobre metálico.....18

Tabela 2 – Propriedades químicas e físicas do zinco e sulfato de zinco e óxido de zinco.....19

Tabela 3 – Quantidades de cobre e zinco que podem ser aplicados no solo, conforme a legislação de diversos países e do Estado do RS.....29

Tabela 4 – Concentrações médias de cobre e zinco em alguns resíduos orgânicos.....31

Tabela 5 – Seletividade dos constituintes do solo por metais divalentes.....37

Tabela 6 – Classificação dos ácidos e bases em duros e moles.....41

Tabela 7 – Valores de pH, teores de macro e micronutrientes em dejeto líquido suíno (base úmida) empregado em aplicações anuais.....45

Tabela 8 – Perfil modal de Latossolo Vermelho distroférrico, Campos Novos – SC.....45

Tabela 9 – Carbono orgânico encontrado em solo com aplicação de dejeto suínos na profundidade de 0 – 40 cm conforme análises realizadas por Silva (2009).....46

Tabela 10 – Porcentagem adsorvida de Cu e Zn isolado e competindo em solo sem dejeto e com dejeto.....50

Tabela 11 – Coeficientes canônicos padronizados (CCP), coeficientes de correlação linear (r) e taxa de discriminação paralela (TDP) das variáveis estudadas em relação aos dois primeiros eixos canônicos para cobre.....67

Tabela 12 – Coeficientes canônicos padronizados (CCP), coeficientes de correlação linear (r) e taxa de discriminação paralela (TDP) das variáveis estudadas em relação aos dois primeiros eixos canônicos para zinco.....67

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

ACCS Associação Catarinense dos Criadores de Suínos

ADC Análise Discriminante Canônica

AIA Ácido indol acético

APHA American Public Health Association

ATSDR Agency for Toxic Substances and Disease Registry

CCP Coeficientes Canônicos Padronizados

CD Com dejeto

CEE Comunidade Econômica Européia

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

Cfa Mesortérmico úmido com verões quentes

Cfb Mesotérmico úmido com verões brandos

CHa Cambissolo Húmico

CONSEMA Conselho Estadual de Meio Ambiente

CQFS Comissão de Química e Fertilidade do Solo

CTC Capacidade de Troca Catiônica

EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EPAGRI Empresa de Pesquisa e Extensão Rural do Estado de Santa Catarina

FATMA Fundação do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

FDC Função Discriminante Canônica

GLM General Linear Models

HDL High Density Lipoprotein

LB Latossolo Bruno

LDQ Limite de Detecção do Método Analítico Qualitativo

LV Latossolo Vermelho

MT Chernossolo Argilúvico

NB Nitossolo Bruno

NCR National Research Council

NV Nitossolo Vermelho

NXd Nitossolo Háplico

PAd Argissolo Amarelo

PVA(g) Argissolo Vermelho-Amarelo originado de granito

PVA(m) Argissolo Vermeho-Amarelo originado de migmatito

RLh Neossolo Litólico

SAS Statistical Analysis System

SD Sem dejeto

WHO World Health Organization

TDP Taxa de Discriminação Paralela

UDESC Universidade do Estado de Santa Catarina

UFRGS Universidade Federal do Rio Grande do Sul

USEPA Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....15

1.1 OBJETIVOS.....16
1.1.1 Objetivo Geral.....16
1.1.2 Objetivos Específicos.....17

1.2 HIPÓTESES.....17

2 REFERENCIAL TEÓRICO.....18

2.1 FÍSICO-QUÍMICA DO COBRE E ZINCO.....18

2.2 FONTES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS DO COBRE E ZINCO.....20

2.3 ESSENCIABILIDADE E TOXIDEZ DE COBRE E ZINCO ÀS PLANTAS E MAMÍFEROS.....23
2.3.1 Essenciabilidade e Toxidez em Plantas.....23
2.3.2 Essenciabilidade e Toxidez nos Mamíferos.....27

2.4 COBRE E ZINCO NO SOLO.....28
2.4.1 Atividades que Contribuem para o Acúmulo de Cobre e Zinco.....29
2.4.2 Mecanismos de Sorção no Solo.....33
2.4.3 Compartimentos do Solo Ocupados pelo Cobre e Zinco.....38

3 MATERIAL E MÉTODOS.....44

3.1 ADSORÇÃO E COMPETIÇÃO ENTRE COBRE E ZINCO.....46

3.2 DISTRIBUIÇÃO DO COBRE E ZINCO NOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DO SOLO.....48

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....49

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....50

4.1 ADSORÇÃO E COMPETIÇÃO ENTRE O COBRE E O ZINCO.....50

4.2 DISTRIBUIÇÃO DO COBRE E ZINCO NOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DO SOLO SOB APLICAÇÃO DE DEJETOS SUÍNOS.....57
4.2.1 Análise Unifatorial.....57
4.2.3 Análise Multifatorial.....67

5 CONCLUSÕES.....70

6 REFERÊNCIAS.....71

1 INTRODUÇÃO

A Suinocultura é a principal atividade em pequenas e médias propriedades em Santa Catarina. Possui um rebanho de 4,5 milhões de cabeças, equivalente a 17% do rebanho nacional; movimenta anualmente cerca de 2,9 bilhões da economia estadual e gera em torno de 34 mil empregos diretos e 74 mil empregos indiretos (ACCS, 2004).

Apesar da importância econômica e social para o estado de SC, a suinocultura é uma atividade causadora de impacto ambiental. Essa atividade é enquadrada como de grande potencial poluidor, segundo a resolução do CONSEMA nº 003/2008 que lista as atividades potencialmente causadoras de degradação para fins de licenciamento ambiental. O principal problema da suinocultura em relação ao meio ambiente são os dejetos gerados e a falta de tratamento adequado dado a esses dejetos, o que vem contribuindo para a crescente contaminação das águas da região Oeste de Santa Catarina.

Os dejetos suínos, assim como outros resíduos de origem animal, podem ser utilizados como fertilizantes, pois possuem elementos químicos que podem ser aproveitados para o desenvolvimento das plantas. Entretanto, elementos tóxicos também podem estar presentes nesses resíduos. Exemplo disso são os adubos orgânicos de animais alimentados com ração, como os provenientes da suinocultura, que apresentam teores elevados de alguns micronutrientes como o cobre e o zinco (CQFS-SC/RS, 2004).

A adição de altos teores de cobre e o zinco na ração dos suínos é devido ao rápido crescimento inicial dos suínos promovido pela ingestão de altas doses desses elementos (JONDREVILLE *et al*, 2003). Para cobre a dose exigida para manutenção de processos biológicos nos suínos é de 4 a 6 ppm e para zinco é de 15 a 50 ppm (NCR,1998). Segundo López-Alonso *et al* (2000), a aplicação de cobre e zinco em altas concentrações (150-250 ppm de $CuSO_4$ e 2500-3000 ppm de $ZnSO_4$) como suplemento alimentar, estimula o crescimento dos suínos sem causar nenhum efeito tóxico. Contudo, cerca de 90% do Cu e Zn ingerido são excretados nas fezes (UNWIN, 1977).

O solo tem capacidade de adsorver o cobre e o zinco adicionados via dejeto, diminuindo assim a mobilidade destes elementos. Para Alloway (1990), a adsorção parece ser

o processo químico mais importante que controla a biodisponibilidade de metais. Entretanto, quando a capacidade máxima de adsorção é ultrapassada, o Cu e o Zn solúveis aumentam, podendo então serem lixiviados contaminando o lençol freático ou serem absorvidos pelas plantas. Porém, deve-se considerar também a possibilidade da contaminação das águas superficiais ocorrerem antes da saturação dos sítios de adsorção, através da erosão desses solos com acúmulo de metais na superfície. Segundo Girotto (2007), a transferência de cobre e zinco do solo para os mananciais hídricos, através da aplicação de dejetos suínos, é significativa e ocorre principalmente através do escoamento superficial.

A mobilidade do Cu e Zn no solo depende diretamente da energia de ligação e número de sítios de adsorção e em cada compartimento do solo. Os metais retidos na estrutura cristalina dos minerais terão pouca mobilidade no perfil do solo, por isso estarão indisponíveis para serem absorvidos pelas plantas, sendo esse compartimento de pouca importância do ponto de vista ambiental. Ambientalmente, é mais interessante ter o conhecimento da distribuição dos metais nos compartimentos disponíveis do solo. Os teores de metais nos compartimentos solúvel e trocável representam à quantidade de metais prontamente disponível para as plantas. Já os metais ligados a grupos funcionais da matéria orgânica, óxidos de Fe, Mn e Al formam complexos estáveis, tornando esses elementos menos disponíveis que os presentes nos compartimentos solúvel e trocável (STEVENSON,1986). Considerando o exposto, o objetivo desse trabalho foi avaliar a partição do Cu e Zn dentro dos compartimentos do solo e a adsorção desses metais em solos sem aplicação de dejetos e com aplicação de dejetos suínos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar a adsorção de Cu e Zn em Latossolo com aplicação de dejetos suínos e sem aplicação de dejetos suínos e a distribuição desses elementos nos diferentes compartimentos do solo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Determinar a adsorção de Cu e Zn em Latossolo Vermelho distroférrico, em condições naturais e com aplicação de dejetos suínos;

- ✓ Avaliar o efeito competitivo de Cu e Zn pelos sítios de adsorção em Latossolo Vermelho distroférrico, em condições naturais e com aplicação de dejetos suínos;

- ✓ Analisar a distribuição do Cu e Zn nos compartimentos (trocável, matéria orgânica, óxidos de ferro, óxidos de alumínio e total) de um Latossolo Vermelho distroférrico, com aplicação de doses crescentes de dejeto suíno.

1.2 HIPÓTESES

- ✓ Em função da competição existente entre o cobre e o zinco pelos sítios de adsorção no solo, existe alteração na adsorção desses elementos quando eles são analisados individualmente e competindo entre si. A adsorção é menor quando o cobre e zinco são analisados juntos;

- ✓ A adsorção de cobre e zinco é maior em solo com aplicação de dejetos suínos que em solo sem aplicação de dejetos suínos.

- ✓ A quantidade extraída de cobre e zinco aumenta em todos os compartimentos do solo com o aumento das doses de dejetos suínos;

- ✓ O cobre se liga preferencialmente na matéria orgânica;

- ✓ O zinco se distribui igualmente entre os diferentes compartimentos do solo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 FÍSICO-QUÍMICA DO COBRE E ZINCO

O cobre é um elemento químico representado pelo símbolo Cu. É o primeiro elemento do grupo 11 da Tabela periódica. Possui número atômico 29 e massa atômica 63,54 (tabela 1). Apresenta quatro estados de oxidação: metálico (Cu^0), íon cuproso (Cu^+), íon cúprico (Cu^{+2}) e íon trivalente (Cu^{+3}). O estado de oxidação mais comum é o Cu^{+2}. Quando o íon Cu^{+2} é introduzido no ambiente, ele se liga a compostos orgânicos e inorgânicos presentes na água, sedimentos e solo (ATSDR, 2004). O íon Cu^{+2} liga-se a radicais inorgânicos como H_2O, OH^-, CO_3^{-2}, SO_4^{-2} e a compostos orgânicos em grupos fenólicos e carboxílicos. Os compostos cúpricos e complexos são geralmente solúveis em água e de coloração azul ou verde (WHO, 1998). A forma divalente pode, ainda, adsorver-se rapidamente a vários óxidos metálicos hidratados, incluindo os de ferro, alumínio e manganês e a adsorção aumenta com a elevação do pH (MCBRIDE, 1994).

Tabela 1- Propriedades químicas e físicas do cobre metálico.

Propriedades	Cobre metálico
Peso molecular	63,546
Fórmula	Cu
Cor	Marrom-avermelhado
Estado físico	Sólido
Ponto de fusão	1.083,4
Ponto de ebulição	2.567
Solubilidade:	
Água	Insolúvel
Solventes orgânicos	Insolúvel

Fonte: Adaptado de ATSDR (2004).

A constante de hidrólise do Cu^{+2} é $10^{-7,6}$, portanto, as espécies hidrolizadas ($CuOH^+$) estarão presentes em significativas concentrações na solução do solo em valores de pH acima de 7,0. As espécies, $Cu(OH)_2^{2+}$ e $Cu(OH)_3^-$ também existem em pequenas quantidades em

solução, mas não o suficiente para influenciar as reações de Cu no solo (KNEZEK & ELLIS, 1980).

As quantidades traços de cobre encontradas naturalmente em muitos solos encontram-se dividida entre os sítios de sorção e no interior da estrutura de óxidos e silicatos. A ligação do complexo Cu-matéria orgânica é mais forte do que qualquer complexo formado com outros metais de transição divalentes, esse fato é mais evidente na presença de grupamentos da matéria orgânica altamente seletivos como os grupamentos amina ou polifenóis. A labilidade desses complexos é baixa, limitando a biodisponibilidade do cobre no ambiente. Devido a alta afinidade de Cu^{+2} pelas partículas coloidais do solo, esse metal possui baixa mobilidade, apresentando pouca migração no perfil de solos contaminados (MCBRIDE, 1994).

O zinco é representado pelo símbolo Zn. Possui número atômico 30 e massa atômica 65,38 (tabela 2). Pertence ao grupo 12 da Tabela periódica e apresenta dois estados de oxidação: Zn^0 e Zn^{+2}, sendo Zn^{+2} o mais importante. Devido a sua alta reatividade, o zinco não é encontrado como elemento livre na natureza. O zinco forma uma variedade de compostos como: cloreto de zinco, óxido de zinco e sulfato de zinco. As ligações dos compostos de zinco tendem a ser covalentes, como ocorre no sulfito e óxido de zinco. Em solução, de 4 a 6 ligantes podem ser coordenados com o íon zinco. O zinco tem uma forte tendência a reagir com ácidos, bases e compostos inorgânicos (ATSDR, 2005).

Tabela 2 - Propriedades químicas e físicas do zinco e sulfato de zinco e óxido de zinco.

Propriedades	Zinco	Sulfato de zinco	Òxido de zinco
Peso molecular	65,38	161,44	81,38
Fórmula	Zn	$ZnSO_4$	ZnO
Cor	Branco azulado brilhante	Branco/branco-amarelado	Transparente
Estado físico	Metal sólido	Sólido	Sólido
Ponto de fusão	419,5ºC	680ºC	1975ºC
Ponto de ebulição	908ºC	Não aplicado	Sublima
Solubilidade:			
Água	Insolúvel	1,6 mg L^{-1} (29ºC)	$4.19x10^{-5}$ mg L^{-1} (0ºC) $9.1x10^{-5}$ mg L^{-1} (70ºC)
Outros solventes	Ácido acético e base	Ácido acético, amônio, carbonato de amônio	Metanol e etanol

Fonte: Adaptado de ATSDR (2005).

Em solos ácidos o Zn apresenta mobilidade, pois está ligado eletrostaticamente em minerais de argila e na matéria orgânica. Em pH elevado o zinco pode ser adsorvido quimicamente em óxidos e aluminossilicatos e a complexação com a matéria orgânica diminui significamente a solubilidade do Zn. Em solos contaminados com altos teores de Zn, a precipitação como óxidos, hidróxidos ou hidroxi-carbonatos de zinco pode limitar a solubilidade de Zn^{+2} em pH 6,0 ou mais elevado (MCBRIDE, 1994). Segundo Knezeck & Ellis (1980), a constante de hidrólise para o Zn^{+2} é $10^{-9,7}$, portanto, a maioria do Zn solúvel deveria estar presente na forma iônica em valores de pH acima de 9,0.

2.2 FONTES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS DO COBRE E ZINCO

Os teores médios de Cu encontrados naturalmente na crosta terrestre são de aproximadamente 55 mg kg^{-1}. A concentração desse elemento varia nas rochas e minerais. Rochas ígneas contém de 10 a 100 mg kg^{-1} de Cu e rochas sedimentares de 4 a 45 mg kg^{-1}. Como resultado, solos derivados de rochas ígneas e sedimenteares contém de 10 a 80 mg kg^{-1}, dependendo do material de origem e intemperismo. Nos minerais, o Cu aparece normalmente associado ao S,O, CO_3, SiO_4. Alguns desses minerais são: calcocita (Cu_2S), calcopirita ($CuFeS_2$), cuprita (Cu_2O) e malaquita [$Cu_2(OH)_2CO_3$] (KNEZEK & ELLIS, 1980).

As principais fontes naturais de cobre são as poeiras provenientes da atividade vulcânica. Os vulcões liberam partículas contendo cobre para atmosfera, as quais se depositam no solo e nas águas superficiais. Nas águas a dispersão do cobre ocorre através do fluxo de água que transporta as partículas, que se depositam e formam os sedimentos. A dispersão do metal depositado no solo para outros locais ocorre através dos ventos (PEDROZO & LIMA, 2001).

O teor natural de Cu e outros metais pesados no solo dependem da quantidade desses elementos presentes no material de origem e do grau de intemperismo desse material (ALLOWAY, 1990). O conhecimento do teor natural de metais pesados é importante para monitorar a entrada desses elementos por fontes antropogênicas no ambiente. Em solos de Santa Catarina, os teores naturais de cobre foram obtidos por Pelozato (2008) e são mostrados na figura 1.

Em relação às fontes antropogênicas, de maneira geral, as de maior relevância para o cobre são: as atividades de mineração e o refino desse metal. Os teores de Cu encontrados no solo decorrentes do refino desse metal diminuem exponencialmente com a distância da fonte

e dependem do tipo de minério e do processo utilizado. Altos níveis de Cu também tem sido encontrados em solo onde há aplicação contínua de fungicidas contendo esse elemento. Esses fungicidas são utilizados para controle de doenças de citrus, uvas, lúpulo e alguns vegetais (STEVENSON, 1986).

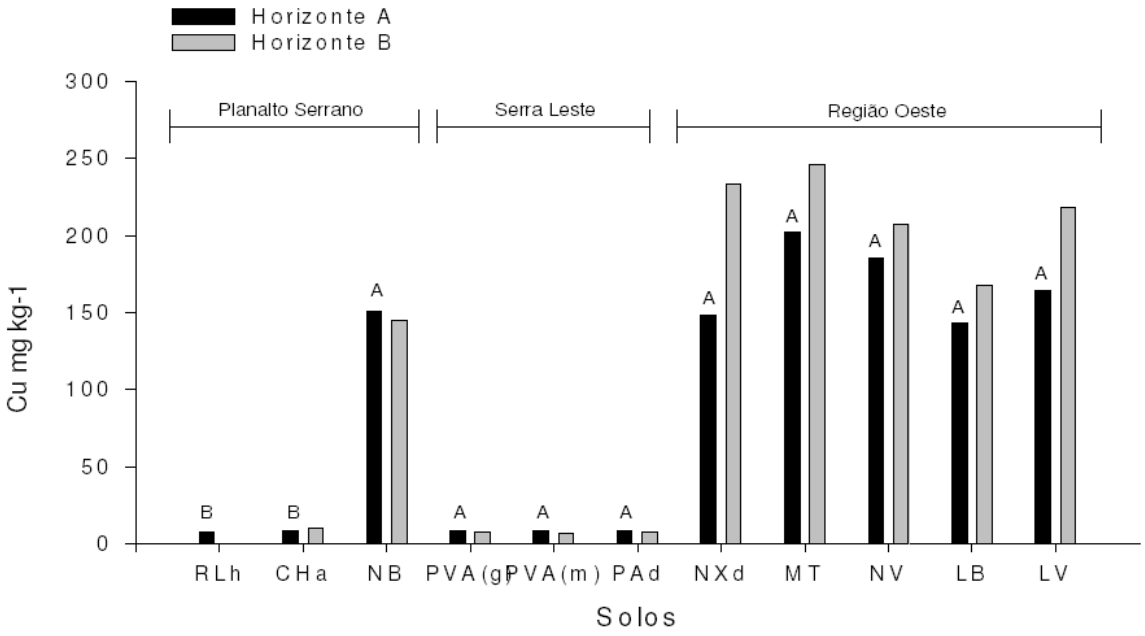


Figura 1- Teores semi-totais de Cu nos horizontes A e B de solos catarinenses. RLh (Neossolo Litólico), CHa (Cambissolo Húmico), NB (Nitossolo Bruno), PVA(g) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de granito), PVA(m) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de migmatito), PAd (Argissolo Amarelo), NXd (Nitossolo Háplico), MT Chernossolo Argilúvico), NV (Nitossolo Vermelho), LB(Latossolo Bruno), LV (Latossolo Vermelho). Fonte: Pelozato (2008).

Segundo WHO (1998), também estão incluídas como fontes antropogênicas de Cu: a queima de carvão, a incineração de lixo municipal, o uso do Cu na pintura como agente antiaderente, a utilização dele na agricultura (fertilizantes, algicidadas e suplementos alimentares), dejetos de animais e humanos e a aplicação no solo de lodo de esgoto.

A emissão de cobre no ar, por fontes antropogênicas, não atinge grandes proporções. As concentrações médias na atmosfera variam de 5 a 200 ng m^3. Esse elemento liberado para atmosfera representa somente 0,4% do cobre total liberado para o meio ambiente. (ATSDR, 2004).

O zinco, assim como o cobre, é um elemento comumente encontrado na crosta terrestre, portanto, sua dispersão para o ambiente por fontes naturais pode ser significativa. Este elemento pode estar presente no ar, no solo, na água e fazendo parte da estrutura dos alimentos (SILVA, 2003).

A média da concentração de Zn encontrada na litosfera é de 80 mg kg^{-1}, enquanto que os teores no solo variam de 10 a 300 mg kg^{-1}. Nas rochas ígneas, o basalto possui 100 mg kg^{-1} de Zn, enquanto que o granito contém somente 40 mg kg^{-1} de Zn em sua constituição. Em rochas sedimentares, os teores de Zn variam entre 16 e 95 mg kg^{-1}. Alguns minerais onde o Zn é encontrado são: *sphalerita* (ZnS), *smithsonite* ($ZnCO_3$) e *hemimorphite* [$Zn_4(OH)_2Si_2)7.H_2O$] (KNEZEK & ELLIS, 1980).

As principais fontes naturais de Zn são: emissão vulcânica, incêndios florestais e transporte de partículas do solo contendo zinco através dos ventos e da erosão. Como resultado do intemperismo das rochas, compostos solúveis de Zn podem ser formados e transportados até as águas. Portanto, o maior responsável pela dispersão do Zn nas águas por fontes naturais é a erosão de partículas de solo contendo esse elemento (ATSDR, 2005).

O grau de intemperismo das rochas também é responsável pelos teores naturais de Zn encontrados em solos de diferentes regiões. Os teores de Zn, sob condições naturais, em solos catarinenses são apresentados na figura 2.

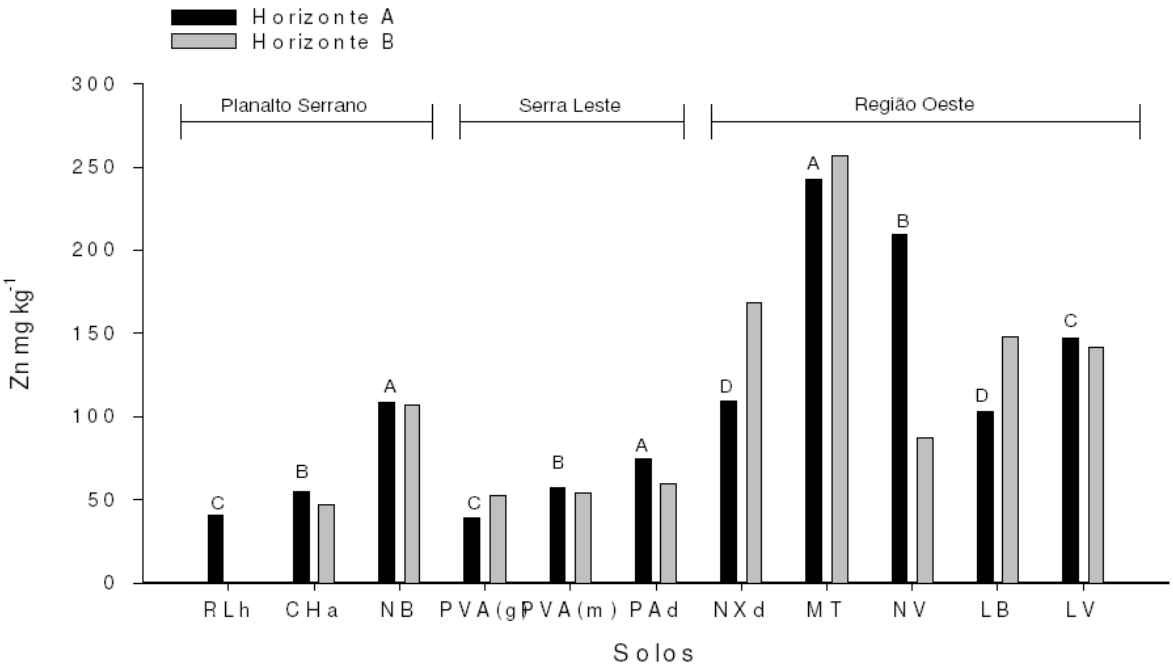


Figura 2 - Teores semi-totais de Zn nos horizontes A e B de solos catarinenses. RLh (Neossolo Litólico), CHa (Cambissolo Húmico), NB (Nitossolo Bruno), PVA(g) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de granito), PVA(m) (Argissolo Vermelho-Amarelo originado de migmatito), PAd (Argissolo Amarelo), NXd (Nitossolo Háplico), MT Chernossolo Argilúvico), NV (Nitossolo Vermelho), LB(Latossolo Bruno), LV (Latossolo Vermelho). Fonte: Pelozato (2008).

As principais fontes antropogênicas de zinco são: mineração, purificação do zinco, chumbo e cádmio, produção de aço, corrosão de estruturas galvanizadas, queima de carvão e outros combustíveis, disposição inadequada de resíduos, uso de fungicidas e pesticidas contendo Zn em sua constituição (WHO, 2001).

A disposição inadequada de resíduos agrícolas, efluentes industriais e esgotos domésticos pode transportar o zinco para as águas superficiais e a lixiviação desse elemento pode contaminar o lençol freático. No solo, a concentração de zinco pode aumentar, principalmente, pela deposição de resíduo da indústria de metais e a aplicação de fertilizantes (SILVA, 2003).

O transporte e distribuição do zinco atmosférico variam de acordo com o tamanho das partículas e das propriedades dos compostos de zinco em questão. O zinco é removido da atmosfera por deposição seca e úmida. Esse elemento é adsorvido em partículas de baixa densidade e diâmetro podendo ser transportado por longas distâncias (WHO, 2001).

Segundo a ATSDR (2005), a dispersão de zinco para o ambiente por fontes antropogênicas é maior que a emissão por fontes naturais, apesar da ocorrência natural do zinco ser bastante elevada. Os valores máximos permitidos de zinco pela CETESB (2005) para o estado de São Paulo em solos agrícolas, residenciais e industriais são, 450, 1000 e 2000 mg kg^{-1} de peso seco, respectivamente.

2.3 ESSENCIABILIDADE E TOXIDEZ DE COBRE E ZINCO ÀS PLANTAS E MAMÍFEROS

2.3.1 Essenciabilidade e Toxidez em Plantas

O cobre é um elemento fundamental ao desenvolvimento das plantas. É considerado um micronutriente, pois é necessário em pequenas concentrações para os processos vitais da planta (KNEZEK & ELLIS, 1980). Segundo Pedrozo & Lima (2001), a quantidade requerida de cobre pelas plantas é de 5 a 20 mg kg^{-1}. De acordo com Römheld (2001), os sintomas de deficiência de cobre são relativamente raros durante o crescimento vegetativo, eles são mais comuns no estágio reprodutivo, sendo que a causa é a diminuição da fertilidade do pólen que resulta em redução na produção. Outros sintomas são: a redução na resistência a doenças devido à inibição na lignificação e a clorose como conseqüência de distúrbio na formação de membranas tilacóides nos cloroplastos (figura 3).

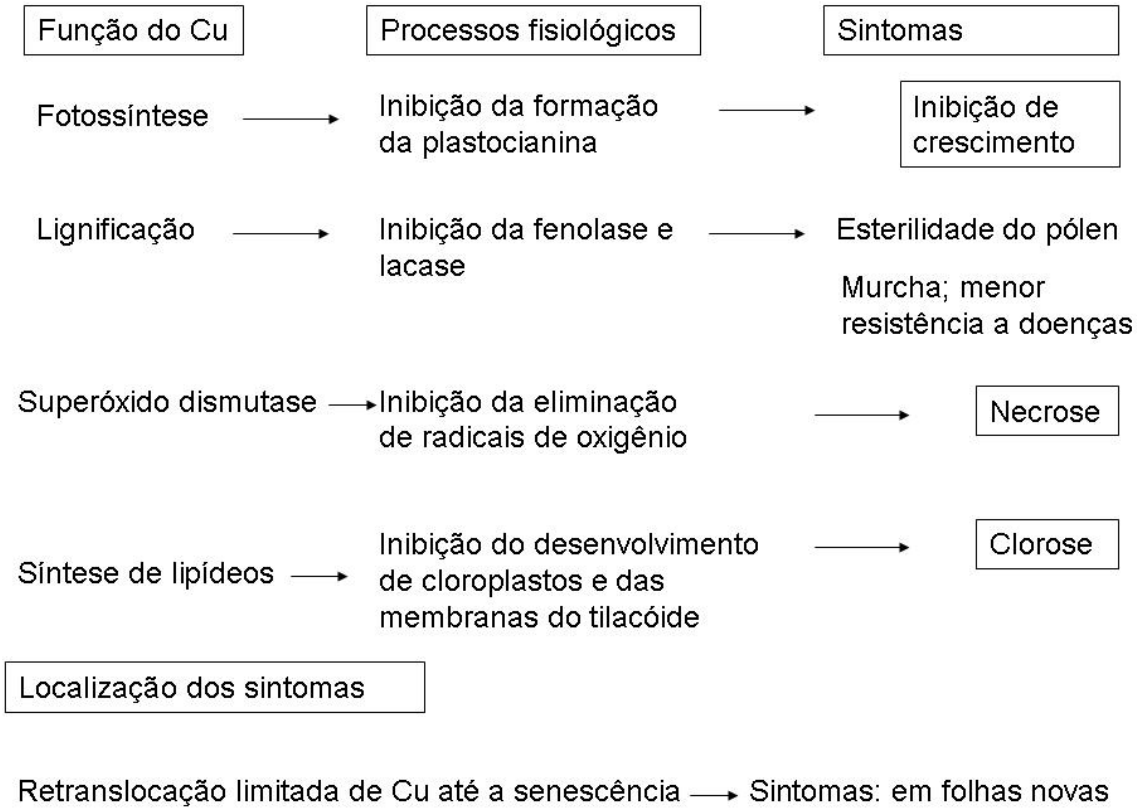


Figura 3 – Possível relação entre as funções fisiológicas do cobre e o tipo e localização dos sintomas visuais de deficiência de cobre. Fonte: Marschner (1995)[1] citado por Römheld (2001).

No entanto, segundo Gupta (2001), os sintomas de deficiência podem diferir entre as espécies vegetais. Algumas espécies podem não apresentar sintomas de deficiência e mesmo assim sofrer perdas severas de produção de grãos, como ocorre com o centeio e a aveia. No trigo, as espigas são menores e emergem com 10 a 14 dias de atraso. A deficiência de cobre em sorgo aparece primeiro em folhas novas e em folhas recém-maduras, as plantas definham e o crescimento é deprimido. Na cana-de-açúcar, a deficiência resulta em folhas esbranquiçadas. Em geral, são os cereais as culturas mais afetadas pela deficiência de cobre.

Apesar da necessidade do cobre em pequenas concentrações, em altas concentrações esse elemento pode ser tóxico. Sintomas de toxidade de cobre não são comuns, mesmo quando esse elemento existe em quantidade excessiva no solo. Porém, quando os sintomas aparecem, o mais corriqueiro durante os estágios iniciais é a redução no crescimento das plantas. Além desse sintoma, a toxidez de cobre ainda pode causar redução na ramificação, engrossamento e coloração anormal das radículas de muitas plantas. No sorgo, a toxicidade

[1] MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** 2 ed. London Academic Press, 1995. 889p.

torna o tecido internerval de coloração mais clara e com faixas vermelhas ao longo das margens. Em citros, o excesso de cobre danifica o sistema radicular, conduz a sintomas de falta de água e produz árvores com folhas esparsas e pequenas (GUPTA, 2001). Quanto aos efeitos na produtividade das culturas, Sonmez *et al* (2006) investigaram os efeitos da aplicação de doses elevadas de cobre no solo em tomateiros (0, 1000 e 2000 mg kg^{-1}). Os autores observaram que a produtividade total, o número de frutas por planta, o peso seco da raiz e a altura do tomateiro foram reduzidas com o aumento da quantidade de cobre aplicado ao solo.

O zinco, em pequenas concentrações, também é um elemento essencial ao metabolismo das plantas. Segundo Römheld (2001), os dois sintomas típicos de deficiência de zinco são: a clorose em folhas novas e a deformação das folhas. A clorose ocorre devido a distúrbios na formação de cloroplastos e degradação de clorofila em alta intensidade de luz. A deformação de folhas pode ser usada para fazer a distinção da clorose induzida por deficiência de ferro. A causa da redução do crescimento em expansão da folha pode ser o envolvimento do zinco na síntese de proteína e ácido indol acético (AIA). A remobilização limitada de zinco, mesmo na senescência, é responsável pelo aparecimento dos sintomas nas folhas mais novas. Na figura 4 são apresentadas relações entre os processos fisiológicos e os sintomas manifestados pelas plantas com deficiência de Zn.

A deficiência de zinco é mais freqüente em plantas cultivadas em solos com pH alto, orgânicos ou de textura arenosa. Existem algumas variações nos sintomas de deficiência apresentados quanto à espécie vegetal. Em milho, a deficiência de zinco resulta em uma planta raquítica, com os internódios encurtados e coloração esbranquiçada nas folhas do topo da planta. Plantas de soja têm caules definhados e áreas com clorose internerval nas folhas mais novas. Em cana-de-açucar ocorre clorose internerval na base das folhas mais novas, que são pequenas e assimétricas. A deficiência de zinco é muito comum em citros e produz um mosqueado característico nas folhas, morte de ramos e frutos pequenos e esbranquiçados (GUPTA, 2001).

Altas concentrações de zinco podem causar danos às plantas. A concentração de zinco nas plantas depende da espécie vegetal, pH do solo e a composição do solo (ATSDR, 2005).

Dudka *et al* (1994) observaram que os efeitos negativos na produção de trigo de primavera (*Triticum vulgare*) com a aplicação de Zn no solo se iniciaram com a dose 300 mg kg^{-1}. A dose 1000 mg kg^{-1} reduziu significativamente a produção do trigo (40%) e com a aplicação de 1500 mg kg^{-1} não houve produção de grãos. Cunha *et al* (2008), encontraram

níveis tóxicos de Zn entre 74,1 e 110,7 mg kg^{-1} para a cultura do milho. Os sintomas visuais de toxidez no milho foram: clorose internerval e marginal, associada à necrose no ápice e margens das folhas. Para as culturas de arroz, milho, soja e trigo foram encontrados níveis tóxicos de Zn entre 100 e 673 mg kg^{-1}, sendo que o trigo e a soja foram mais tolerantes à toxidez que as outras culturas (FAGERIA, 2000). Em espécies arbóreas florestais, Soares *et al* (2001) obtiveram níveis críticos de Zn que foram de 853 mg kg^{-1} para *Eucalyptus maculata* e 697,8 mg kg^{-1} para *Eucalyptus urophylla*. Segundo este autor, altas doses de Zn reduziram as concentrações de ferro e cálcio na matéria seca da parte aérea a níveis considerados deficientes para o crescimento das duas espécies.

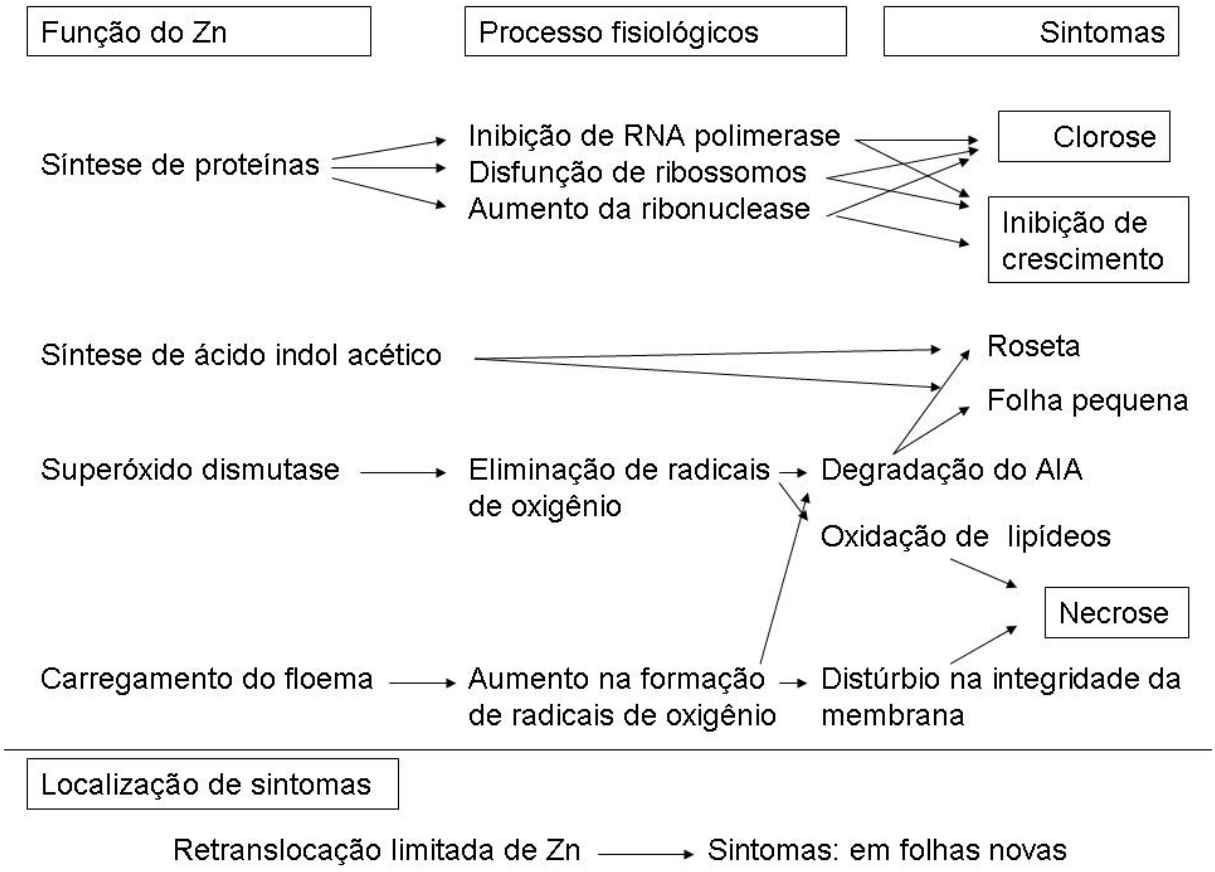


Figura 4 – Possível relação entre as funções fisiológicas do zinco e tipo e localização dos sintomas visuais de deficiência de zinco. Marschner (1995)[2] citado por Römheld (2001).

[2] MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants.** 2 ed. London Academic Press, 1995. 889p.

2.3.2 Essenciabilidade e toxidez nos mamíferos

Estudos demonstraram que o cobre é essencial para processos biológicos em vertebrados apenas no ano de 1928. Até essa data, sabia-se apenas que o Cu era constituinte da hemocianina, molécula carregadora de oxigênio em invertebrados. A razão para a essenciabilidade do Cu é a sua atuação como co-fator em diversos processos enzimáticos, ou seja, à sua incorporação a um grande número de enzimas e proteínas estruturais. A presença de cobre é fundamental para processos fisiológicos como respiração celular, síntese de melanina, defesa contra radicais livres e metabolismo do ferro intracelular. O Cu ainda desempenha um papel importante na regulação da expressão gênica (UAUY *et al*, 1998). A deficiência de cobre no organismo de pessoas e animais pode causar problemas como, anemia e anomalias ósseas (WHO, 1998).

As espécies animais diferem entre si na capacidade de tolerar concentrações elevadas de Cu. Para os ruminantes os níveis tóxicos de Cu são de 30-50 mg L^{-1}, porém, essas concentrações são bem tolerados em animais não ruminantes (PEDROZO & LIMA, 2001). Em não ruminantes, como os suínos, a quantidade de Cu requerida para manutenção dos processos fisiológicos é de 4 - 6 mg kg^{-1} (NCR, 1998). Porém, de acordo com Pedrozo & Lima (2001) ratos, suínos e visões podem tolerar até 200-250 mg L^{-1} de Cu. Os ruminantes apresentam baixa tolerância ao cobre porque a capacidade de acumular Cu no fígado e rim é alta, órgãos onde a concentração de metalotioleína (proteína em que se ligam os metais) é elevada.

A exposição a concentrações elevadas de Cu pode causar danos no organismo de animais e humanos. Estudos demonstram que a inalação de Cu causa efeitos danosos no sistema respiratório. A ingestão, em pequenas doses causa os seguintes sintomas: náuseas, vômitos, dor abdominal e diarréia e a ingestão de doses elevadas de cobre pode resultar na morte do indivíduo. Mortes registradas de humanos ocorreram com a ingestão de 6 – 637 mg kg^{-1} de sulfato de cobre. Complicações no sistema hepático e renal também foram observadas com a ingestão de Cu. Entretanto, efeitos teratogênicos e carcinogênicos não foram observados (ATSDR, 2004).

O zinco é um elemento essencial em vários processos biológicos, desordens na saúde de humanos e animais ocorrem quando há deficiência de Zn no organismo. Isso ocorre porque o Zn exerce papel fundamental na estrutura e funcionamento de numerosas proteínas, incluindo metaloenzimas, fatores de transcrição e receptores hormonais (WHO, 2001).

Em humanos, uma dieta pobre em Zn associada a doenças hepáticas geradas por alcoolismo crônico pode estar associada a dermatites, cegueira noturna, impotência, ao retardo na cicatrização de ferimentos, doença renal crônica e à anemia hemolítica. A deficiência de Zn no recém-nascido pode gerar dermatites, perda de cabelos, susceptibilidade a infecções e alterações neuropsicológicas (SILVA, 2003).

A absorção de Zn pelo organismo humano pode ocorrer por via oral (ingestão de águas e alimentos) ou pela inalação de fumos e poeiras de zinco. A absorção de Zn pela pele não é significativa. A ingestão de altas doses de Zn por curto período de tempo, cerca de 10 a 15 vezes maior que a dose recomendada (15 mg dia^{-1} para homens e 12 mg dia^{-1} para mulheres) pode causar dores estomacais, náuseas e vômitos. Já, a intoxicação crônica pela ingestão de Zn causa anemia, danos pancreáticos e diminuição do HDL no sangue (ATSDR, 2005). A febre dos fumos metálicos é o efeito produzido pela inalação de Zn e os seus sintomas são: febre, sudorese e fraqueza. De acordo com Silva (2001), esses sintomas surgem após quatro ou oito horas de exposição ao metal e permanece por 24 a 48 horas. Efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos não foram comprovados (WHO, 2001).

2.4 COBRE E ZINCO NO SOLO

O Cu e o Zn são elementos encontrados naturalmente na crosta terrestre, portanto, a distribuição deles no ambiente se dá através da atividade vulcânica, transporte pelos ventos etc., pode ser significativa. No entanto, certas regiões geográficas estão sendo expostas por fontes antropogênicas de metais, tornando-se necessário avaliar com exatidão a contribuição da atividade antropogênica à exposição humana a esses elementos (ATSDR, 2004). Várias atividades contribuem para o aumento dos teores de cobre, zinco e outros metais em solos do Brasil e do mundo. As principais atividades são: a mineração, a aplicação de fertilizantes e a utilização e disposição inadequada de resíduos domésticos, industriais e agrícolas no solo. Na tabela 3 são apresentadas as quantidades de Cu e Zn que podem ser aplicadas no solo de diversos países e do Rio Grande do Sul (CQFS, 2004).

Tabela 3 - Quantidades de cobre e zinco que podem ser aplicados no solo, conforme a legislação de diversos países e do Estado do RS.

Metal	USA[3]		CEE[4]	RS[5]
	Total	Taxa anual	Total	Total
	----------kg ha^{-1}----------			
Cu	1500	75	120	280
Zn	2800	140	300	560

Fonte: Adaptado de CQFS (2004).

2.4.1 Atividades que Contribuem para o Acúmulo de Cobre e Zinco no Solo

Muitas ocorrências de contaminação de solo por elementos-traços têm sido relatadas no Brasil. A contaminação ocorre geralmente nas proximidades de áreas industriais ou de mineração, possuindo casos preocupantes de exposição humana (GUILHERME, *et al* 2005). Em solos adjacentes às áreas de mineração no município de Vazante-MG, Borges Júnior *et al* (2008) encontraram teores elevados de zinco, sendo que em alguns locais, mesmo os teores de zinco nas formas mais lábeis se encontravam acima dos teores totais naturais dos solos analisados. A exploração das Minas do Camaquã no Rio Grande do Sul, principal jazida de cobre sulfetado do sul do Brasil, aumentou os fluxos naturais semanais de metais pesados em aproximadamente 60% do fluxo total nas águas no Arroio João Dias. O principal metal encontrado foi o ferro, seguido do cobre e do zinco (BIDONE *et al*, 2001).

A aplicação de fertilizantes na forma solúvel também pode aumentar os teores de cobre e zinco no solo. De acordo com Raij (2001), a inclusão de micronutrientes em fórmulas de fertilizantes é cada vez mais comum. Porém, algumas indústrias utilizam subprodutos, por causa do seu custo mais baixo, podendo haver a presença de metais pesados nesses subprodutos. Segundo Mortvedt (2001), os fertilizantes fosfatados contêm pequena quantidade de metais pesados como contaminante, porém, com as repetidas aplicações, os metais pesados neles contido podem se acumular no solo. Campos *et al* (2005) compararam os teores de metais pesados em fertilizantes fosfatados, com relação ao Cu e Zn foram

[3] USEPA. **Standards for the use and disposal of sewage sludge.** Washington: EPA, 1996.

[4] CEE COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Council directive on the protection of the environmental and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. **Official Journal of the European Communities**, nº L181. 1986.

[5] RODRIGUES, A.L.M.; ANGHINOMI,M.C.M.; TEDESCO,M.J.; GIANELLO, C. Critérios técnicos para disposição no solo de resíduos sólidos de curtume. In: **Congresso da IULTCS, 22.** Porto Alegre, 1993. 16p.

observados níveis significativos desses elementos principalmente nos termofosfatos. Os valores encontrados para Cu foram de 4,2±0,2 a 115±5 mg kg^{-1} e para Zn de 20±3 a 1.013±44 mg kg^{-1}.

Os resíduos industriais e agrícolas são ricos em nutrientes que podem ser reaproveitados para o desenvolvimento das plantas. Entretanto, metais pesados também podem estar presentes em quantidades significativas nesses resíduos, que se absorvidos pelas plantas podem entrar na cadeia alimentar causando danos à saúde de humanos e animais (BETTIOL & CAMARGO, 2000; CQFS, 2004). Dentre os resíduos industriais e agrícolas utilizados como fontes de Cu e Zn para as plantas estão os resíduos siderúrgicos, lodo de esgoto e estercos de animais.

Estudos vêm sendo realizados com relação ao potencial fertilizante dos resíduos siderúrgicos, como o pó-de-aciaria (resíduo proveniente da produção do aço). Santos (2006) encontrou na constituição do pó-de-aciaria 12% de Zn e concentrações pouco significativas de outros metais pesados. Entretanto, outros resultados foram encontrados quanto aos teores de metais pesados em resíduos siderúrgicos. Segundo Andrade *et al* (2008) a utilização de lama de altos-fornos siderúrgicos como fonte de zinco para cultura de arroz não é recomendada, devido às concentrações fitotóxicas de chumbo e cádmio encontradas nas plantas de arroz onde foi utilizado esse resíduo como fertilizante.

O lodo de esgoto ou biossólido também tem sido aplicado ao solo como fertilizante. Porém, devido à presença de metais pesados, dentre eles o Cu e Zn, o lodo tem sido objeto de estudo em razão do impacto desses elementos na saúde humana, animal e na qualidade do alimento (BERTON, 2000). Inúmeros trabalhos têm sido realizados quanto ao potencial fertilizante do lodo e principalmente quanto à presença de metais pesados. Martins *et al* (2003), avaliaram os efeitos da aplicação de lodo de esgoto por quatro anos em Latossolo Vermelho distrófico e observaram aumento significativo dos teores extraíveis e totais de Cu e Zn no solo. No entanto, grande parte dos estudos referente aos metais pesados está relacionada à mobilidade dos metais provenientes do lodo de esgoto no perfil do solo, ou seja, a biodisponibilidade desses elementos. Oliveira & Mattiazzo (2001) obtiveram com aplicação das doses 33, 66 e 99 Mg ha^{-1} de lodo de esgoto evidências da mobilidade do zinco no perfil do solo, enquanto que o cobre não apresentou mobilidade. Borges & Coutinho (2004) encontraram a maior parte dos metais pesados estudados, dentre eles o cobre e zinco, nas frações do solo com ligações mais estáveis (ligados a óxidos e residual), as frações trocável e orgânica obtiveram menor representatividade. Entretanto, a mobilidade dos metais pesados

com a aplicação de lodo de esgoto pode diminuir com o processo de compostagem. Miaomiao *et al* (2008a), avaliaram os teores de Cu, Zn e Pb durante o processo de compostagem aeróbica de lodo de esgoto e observaram menores teores de Cu e Zn no composto final.

Altos teores de Cu e Zn também são encontrados em resíduos provenientes da atividade agrícola principalmente em estercos de animais monogástricos alimentados com ração (BERTON, 2000). Em criações de animais confinados é produzida grande quantidade de resíduos que podem apresentar valor fertilizante. Entretanto, devido ao transporte para outras áreas ser muitas vezes difícil, os resíduos são geralmente aplicados em quantidades excessivas ao solo sempre no mesmo local, podendo causar acúmulo de nutrientes no solo, como ocorre com os dejetos suínos e outros resíduos (CQFS, 2004). Na tabela 4 são apresentados concentrações médias de cobre e zinco em alguns resíduos orgânicos.

Tabela 4 - Concentrações médias de cobre e zinco em alguns resíduos orgânicos.

Material orgânico	Cobre	Zinco
	----------mg kg^{-1}----------	
Cama de frango (5-6 lotes)	2	3
Esterco de bovinos	2	4
Esterco líquido de suínos	16	43
Composto de lixo urbano	96	490

Fonte: Adaptado de Laboratórios de Análises da EPAGRI e do Departamento de Solos- UFRGS citado por CQFS (2004).

Em relação aos dejetos suínos, quantidades elevadas começaram a ser geradas com a modernização do sistema produtivo a partir da década de 70. Os sistemas intensivos de criação de suínos confinados originam grande quantidade de dejetos que necessitam de uma destinação. Dentre as alternativas possíveis, a utilização como fertilizante é vista como a mais viável por ser de fácil operacionalização na propriedade (SEGANFREDO, 1999). Porém, quando a quantidade de nutrientes fornecida à planta fornecida por meio desses resíduos é maior que a necessária para suas funções vitais, os nutrientes não absorvidos pelas plantas podem se acumular no solo resultando na insustentabilidade dos sistemas agrícolas adubados com esses dejetos (CQFS, 2004).

Teores elevados de Cu e Zn presentes nos dejetos suínos são devidos às rações altamente concentradas nesses elementos fornecidas na dieta dos suínos. Em pequenas concentrações, de 5 a 6 ppm de cobre e de 15 a 50 ppm de zinco, estes elementos são essenciais para o metabolismo dos suínos (NCR, 1998). De acordo com Machado (1967), o cobre é um elemento necessário para formação da molécula de hemoglobina, a carência dele

provoca anemia nutricional, que é uma das principais causas da mortandade de leitões criados em confinamento, sem acesso a terra ou à pastagem. A carência de zinco provoca paraquetose suína, que é uma dermatose com formação de escamas na pele. Porém, segundo a NCR (1998), a adição de altas doses de cobre e zinco (100 a 250 ppm de sulfato de cobre e até 3000 ppm de óxido de zinco) na dieta estimula o crescimento desses animais sem causar efeitos tóxicos.

Vários danos ambientais decorrentes da aplicação inadequada de dejeto suíno no solo têm sido verificados em diversos países. Para Seganfredo (1999) os prejuízos ambientais ocorridos em outras partes do mundo podem servir de alerta para que se evitem os mesmos problemas nas regiões suinícolas brasileiras. Segundo o mesmo autor, na Alemanha, na tentativa de preservar e recuperar o solo foram adotadas medidas restritivas muito rígidas quanto à aplicação de dejetos animais e ainda, conforme publicação do Ministério do Ambiente desse país para uma estratégia global de agricultura sustentável, a produção intensiva de animais teria que ser diminuída e, se necessário, eliminada.

O acúmulo de Cu e Zn no solo resultante do uso inadequado dos dejetos suínos pode proporcionar a entrada em excesso desses elementos na cadeia alimentar oferecendo riscos à saúde humana e animal. Por esta razão, inúmeros estudos referentes a este assunto têm sido realizados. Segundo López Alonso *et al* (2000) altas concentrações de Cu tem sido detectadas em bovinos na região agrícola da Galícia, noroeste da Espanha, principalmente onde existem criações intensivas de suínos. Este autor encontrou mais de 20% do gado com concentrações de no fígado que excediam a concentração potencialmente tóxica de 150 mg kg^{-1} nas áreas de maior densidade de suínos. O Cu e Zn acumulados no solo através da aplicação de dejetos suínos também podem contaminar as águas superficiais através do escoamento superficial, conforme estudo realizado por Girotto (2007). Esse autor encontrou transferência por escoamento superficial de 7,8 4,9 e 2,1% do Cu-total aplicado e 33, 4,4 e 2,5 % do Zn-total nas doses 20, 40 e 80 m^3 ha^{-1} ano^{-1} de dejeto, respectivamente.

Estudos também são realizados em relação às diferenças quanto aos teores de Cu e Zn encontrados nos dejetos em diferentes estágios da produção de suínos. Na Espanha, Moral *et al* (2007) estudaram 36 locais de criação de suínos e avaliaram entre outras variáveis os teores de Cu e Zn nos dejetos. Eles observaram a dependência entre os teores de Cu e Zn nos dejetos e o estágio de produção. Os teores desses elementos nos dejetos aumentaram com a idade dos suínos. Esses resultados vão de encontro aos obtidos em trabalhos de outros autores, onde os teores tendem a decrescer com a idade do suíno.

Quanto a biodisponibilidade do Cu e Zn provenientes dos dejetos suínos no perfil do solo, Saviozzi *et al* (1997) encontraram aumento nos teores totais de Cu e Zn nos solos com aplicação de dejetos suínos, porém, a maior parte desses elementos se ligaram à fração do solo não-lábil. Portanto, apesar do aumento dos teores Cu e Zn no solo, estando esses elementos na forma residual, eles não estarão disponíveis para serem absorvidos pelas plantas. L'Herroux *et al* (1997) obtiveram maior incremento de Cu proveniente dos dejetos na fração orgânica (65%) e para o Zn o incremento maior foi nos óxidos de ferro (40%), também frações de menor disponibilidade para as plantas. Em relação ao processo de compostagem dos dejetos suínos, Marcato *et al* (2008) avaliaram o impacto da digestão anaeróbia na disponibilidade de Cu e Zn provenientes de dejetos suínos e encotraram menor disponibilidade desses elementos com esse tipo de digestão. Resultado semelhante foi encontrado por Miaomiao *et al* (2008b) avaliando a compostagem aeróbica de Cu, Zn e Pb. Esses autores compararam a biodisponibilidade de Cu, Zn e Pb em composto de lodo de esgoto e dejetos suínos e encontraram declínio da biodisponibilidade desses elementos com a aplicação de composto de dejetos suínos e aumento da biodisponibilidade com a aplicação de composto de lodo de esgoto. Porém, para melhor entendimento da biodisponibilidade dos metais é necessário o conhecimento dos processos que regem o transporte e a retenção dos metais entre as superfícies sólidas e líquidas do solo.

2.4.2 Mecanismos de Sorção no Solo

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de substância ou material na interface entre a superfície sólida e a solução (SPOSITO, 1989). O processo de adsorção determina a quantidade de nutrientes, metais, pesticidas e outros compostos orgânicos que são retidos na superfície do solo e, portanto, é um dos processos primários que afetam o transporte de nutrientes e contaminantes do solo (SPARKS, 1995). Para Alloway (1990) a adsorção é o processo químico mais importante que afeta o comportamento e a biodisponibilidade de metais no solo.

O processo de adsorção ocorre nos grupamentos funcionais que se localizam nas superfícies externas da fase sólida do solo. Os principais grupos existentes nos compostos orgânicos são: carboxila (-COOH), carbonila (=C=O), amino ($-NH_2$), sulfidrila (-SH), hidroxila fenólica (anel aromático-OH) e a hidroxila alcóolica (-OH). Os principais grupos funcionais existentes nas superfícies externas dos minerais de argila e dos óxidos e hidróxidos

são: o aluminol (Al-OH), o silanol (Si-OH), e os sítios de Lewis, que se formam pela união entre uma molécula de água com qualquer cátion metálico existente na superfície desses compostos. Todos esses grupos podem atrair ou liberar prótons (ERNANI, 2008).

Muitos mecanismos podem estar envolvidos na adsorção de íons metálicos, como: adsorção eletrostática, adsorção específica, complexação orgânica e co-precipitação (ALLOWAY, 1990).

Segundo Ernani (2008), na adsorção eletrostática ou complexo de esfera externa, há moléculas de água entre os componentes da união, e a interação entre eles é de caráter eletrostático, ou seja, os elementos se ligam às superfícies sólidas com carga oposta. Esse tipo de adsorção é importante para vários cátions, principalmente para Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, Al^{+3}, NH^{4+} e Na^{+}. Em solos brasileiros normalmente de carga elétrica negativa, essa ligação é importante para os cátions.

De acordo com Tan (1982), a capacidade que o solo tem de adsorver e trocar cátion é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Para o mesmo autor, os cátions diferem entre si na capacidade de se adsorver a superfície sólida. Íons divalentes são geralmente ligados mais fortemente que íons monovalentes e íons com menor raio hidratado são preferencialmente adsorvidos. A CTC é expressa por mols de carga positiva por quilograma do material, $cmol_c\ kg^{-1}$ (CAMARGO *et al*, 2001). Segundo Sparks (1995), a adsorção eletrostática é bastante influenciada pela força iônica da solução. Apesar da maioria dos metais pesados existirem como cátions em solução, a adsorção eletrostática é um mecanismo de pequena influência na disponibilidade da maioria desses metais (CAMARGO *et al*, 2001).

Na adsorção específica, complexo de esfera interna, adsorção química ou troca de ligantes, os cátions se ligam a grupos funcionais que se encontram na superfície sólida, sem a interposição de moléculas de água. Nesse tipo de adsorção, os grupos funcionais (orgânicos e inorgânicos) dessorvem átomos de H^{+}, os quais podem ser substituídos por cátions metálicos. Os cátions metálicos são ligados à superfície por ligações iônicas e covalentes as quais mantêm os íons mais fortemente adsorvidos do que na ligação eletrostática. Esse tipo de adsorção é muito influenciada pelo pH (ERNANI, 2008). A adsorção específica é uma ligação pouco reversível e a adsorção por esse mecanismo é fracamente afetada pela força iônica da solução aquosa. O tipo de carga da superfície sólida, se negativa ou positiva, não interfere na adsorção específica (SPARKS, 1995). Os óxidos hidróxidos de Al, Fe e Mn parecem ser os principais constituintes do solo envolvidos na adsorção específica (ALLOWAY, 1990).

A adsorção específica é um dos mais importantes mecanismos que controla a atividade iônica na solução do solo ou nos corpos de água. Na adsorção específica em partículas minerais, os íons perdem sua água de hidratação, parcial ou totalmente, formando complexo de esfera interna com a superfície de óxidos de ferro, de manganês, de alumínio, aluminossilicatos não cristalinos (CAMARGO *et al*, 2001). A adsorção específica é o principal mecanismo de ligação de vários metais pesados (ERNANI, 2008).

A adsorção específica é fortemente dependente do pH (ALLOWAY, 1990). Quanto menos H^+ em solução, menor a competição pelos sítios de adsorção, maior será a adsorção específica de cátions como Fe^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2} (ERNANI, 2008). De maneira geral, quanto maior o valor do pH, maior a adsorção específica de cátions na superfície sólida e consequentemente menor concentração desses cátions em solução.

A influencia do pH na adsorção específica também está relacionada com a hidrólise dos metais pesados. Os metais com maior capacidade de formar complexos com íons hidróxido são especificamente adsorvidos em sua maior parte. Portanto, o valor do pK (constante de equilíbrio) da reação $M^{2+} + H_2O = MOH^+ + H^+$ determina o comportamento adsortivo dos diferentes metais. A adsorção específica aumenta com a diminuição do pK. Para Zn^{+2} o pK é igual a 9,0 e para Cu^{+2} o pK é igual a 7,7 (ALLOWAY, 1990). Agbenin & Olojo (2003) encontraram maior adsorção de Cu em pH 5,5 e de Zn em pH 6,8, os autores relacionaram essa diferença provavelmente a diferença da primeira constante de hidrólise destes elementos.

A presença de cátions competidores em solução também pode afetar a adsorção de determinado metal na superfície sólida (SILVEIRA & ALLEONI, 2003). Segundo Agbenin & Olojo (2003), a adsorção individual de Cu e Zn tem sido estudada mesmo sabendo-se que estes elementos competem entre si pelos sítios de adsorção. O Cu e Zn podem ser introduzidos no solo ao mesmo tempo através da aplicação de fertilizantes inorgânicos, resíduos orgânicos e aplicação de pesticidas. Vários estudos estão sendo realizados referentes à adsorção competitiva de metais pesados em solos. Moreira (2004), avaliou a adsorção competitiva de Cd, Ni, Zn e Cu em solos de São Paulo e percebeu que, de uma maneira geral, a competição entre os metais diminuiu a capacidade máxima de adsorção máxima dos mesmos. A seqüência de afinidade dos metais pelos solos estudados mais comumente encontrada foi Cu > Cd > Zn > Ni. Segundo a mesma autora, devido a diversos fatores como concentração do metal, pH, força iônica etc., diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal. Arias *et al* (2005),

compararam os sistemas competitivo e não-competivo de Cu e Zn em solos ácidos e observaram competição pelos mesmos sítios de adsorção entre os dois metais. A adsorção de Zn diminuiu drasticamente com a presença do Cu em solução. Entretanto, a adsorção de Cu diminuiu apenas 31% na presença do Zn.

A força iônica da solução também influencia os processos de adsorção. Em valor maior de força iônica é mais provável que a adsorção de íons seja menor devido à competição entre os íons pelos sítios de adsorção e também pela diminuição de suas atividades (PIERANGELI, *et al* 2007). Porém, a adsorção específica por ser uma ligação com menor reversibilidade é pouco influenciada pela força iônica (SPARKS, 1995). Mouta *et al* (2008), estudando o efeito da força iônica em solos de carga variável observaram que devido à dependência existente entre a adsorção de metais e a força iônica da solução, o aumento da força iônica pode fornecer indícios sobre o tipo de adsorção, se específica ou eletrostática. Pierangeli *et al* (2001) avaliando a adsorção de Pb em Latossolos brasileiros obtiveram pouca variação da quantidade adsorvida de Pb com a mudança da força iônica, indicando que na maioria dos Latossolos a adsorção de Pb ocorre por complexo de esfera interna, ou seja, adsorção específica. Lopes *et al* (2008), avaliaram o efeito da força iônica na adsorção de Cu e Cd em Latossolo e Nitossolo e encontraram diminuição da porcentagem de Cd adsorvida e nenhum efeito na adsorção de Cu com o aumento da força iônica na solução para os dois solos, sugerindo que a adsorção de Cd ocorre por adsorção eletrostática e do Cu por adsorção específica.

Quanto à influência do potencial redox na mobilidade de metais pesados, ou seja, nos processos de adsorção, em ambiente de baixo potencial redox (baixo pe e alta concentração de elétrons no meio) os metais pesados podem estar sujeitos à redução e em ambiente de alto potencial redox (alto pe e baixa concentração de elétrons no meio) podem estar sujeitos à oxidação. As condições redox, em pH 7, são classificadas como óxicas ($pe > 7$), subóxicas ($2 < pe < 7$) e anóxica ($pe < 2$). A oxi-redução também pode estar relacionada com a liberação de metais pesados nos sistemas aquáticos. Através da erosão, o material particulado contendo metais pesados adsorvidos em óxidos de Fe e Mn pode ser transportado para as águas superficiais e então, próximo à interface água-sedimento, pode ocorrer uma zona anóxica, de depleção de O_2, onde reações de redução e dissolução de óxido de Fe (III) e Mn (IV) do sedimento podem liberar metais catiônicos como o Cu^{+2} e Zn^{+2} que se encontravam adsorvidos a eles (GUILHERME *et al*, 2005).

Outro fator que afeta a adsorção de metais é a constituição mineralógica da superfície de adsorção. Minerais como, aluminossilicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn são importantes sítios de ligação para metais pesados. Porém, alguns tipos de minerais são mais reativos que outros. A reatividade é influenciada pelo número de coordenação e de valências insatisfeitas nos grupamentos funcionais de superfície. A gibsita é um exemplo de mineral pouco reativo, pois cada grupamento OH^- é coordenado com dois íons Al, possuindo assim, poucas valências insatisfeitas. Por outro lado, óxidos não cristalinos e alofanas possuem um grande número de valências insatisfeitas porque sua estrutura é desordenada, aumentando a adsorção de metais pesados. A eletronegatividade também é fator importante que determina a preferência dos metais pesados pelos sítios de adsorção na superfície mineral. Os metais mais eletronegativos formam ligações covalentes mais fortes com átomos de oxigênio existentes na superfície mineral. Para alguns metais divalentes a preferência pode ser: Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr (MCBRIDE, 1994). No entanto, segundo Alloway (1990), podem existir diferenças na seqüência de seletividade de metais para diferentes constituintes do solo (tabela 5).

Tabela 5 - Seletividade dos constituintes do solo por metais divalentes.

Adsorvente		Ordem de Seletividade
Montmorilonita		Ca > Pb > Cu > Mg > Cd > Zn
Ilita		Pb > Cu > Zn > Ca > Cd > Mg
Caulinita		Pb > Ca > Cu > Mg > Zn > Cd
Esmectita, vermiculita e caulinita		Zn > Mn > Cd > Hg
Albita e labradorita		Zn > Cd > Mn > Hg
Óxidos hidróxidos de Fe	Ferridrita	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg
	Hematita	Pb > Cu > Zn > Co > Ni
	Goetita	Cu > Pb > Zn > Co > Cd

Fonte: Alloway (1990).

Estudos referentes à preferência da superfície mineral pelos metais já vem sendo realizados há bastante tempo. Kinniburgh *et al* (1976), utilizou géis sintéticos de óxidos hidróxidos de ferro e alumínio para avaliar a variação existente na seqüência de seletividade de metais pesados por esses minerais. Para os óxidos de ferro a seqüência encontrada foi: Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co > Sr > Mg. Entretanto, a seqüência nos óxidos alumínio foi: Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd > Mg > Sr. Os autores atribuíram essas diferença primeiramente ao número de coordenação dos cátions divalentes e com o decorrer do tempo a um rearranjo estrutural favorável para certos íons.

2.4.3 Compartimentos do Solo Ocupados pelo Cobre e Zinco

Para Camargo *et al* (2001), embora a determinação dos teores totais de elementos tóxicos em solos seja importante para o monitoramento da poluição ambiental, esses valores não fornecem informações sobre a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos tóxicos no ambiente. O conhecimento das formas químicas dos metais pesados no solo, ou seja, os compartimentos em que esses metais se situam estruturalmente ou possam estar adsorvidos são fundamentais para estimar a disponibilidade desses elementos tóxicos no ambiente. A figura 5 ilustra os processos que determinam a mobilidade dos elementos no solo.

Segundo Stevenson (1986) os cátions micronutrientes ocorrem no solo nas seguintes formas:

(i) Solúveis. Como cátions livres em solução.

(ii) Adsorvidos eletrostaticamente nos minerais de argila.

(iii) Adsorvidos especificamente aos minerais de argila, os óxidos de ferro e manganês.

(iv) Adsorvidos ou complexados pela matéria orgânica, incluindo resíduos de plantas, húmus e organismos vivos (biomassa do solo).

(v) Como precipitados insolúveis.

(vi) Fazendo parte da estrutura dos minerais primários e ocupando o lugar de outros cátions em substituições isomórficas.

Os elementos tóxicos podem permanecer no ambiente em qualquer uma das formas citadas acima, ou seja, podem estar distribuídos entre os diferentes compartimentos do solo. Como cada compartimento possui diferente energia de ligação, alguns ou todos os compartimentos podem estar contribuindo para a disponibilidade de metais pesados à planta ou para a liberação deles à solução do solo e movimento pelo perfil. Para avaliação da fração biodisponível, os compartimentos que devem ser analisados são aqueles de maior superfície específica, tais como argilominerais, óxidos e matéria orgânica, uma vez que os íons adsorvidos nestes materiais devem, provavelmente, ser mais facilmente deslocáveis que aqueles pertencentes a estrutura cristalina (CAMARGO *et al*, 2001).

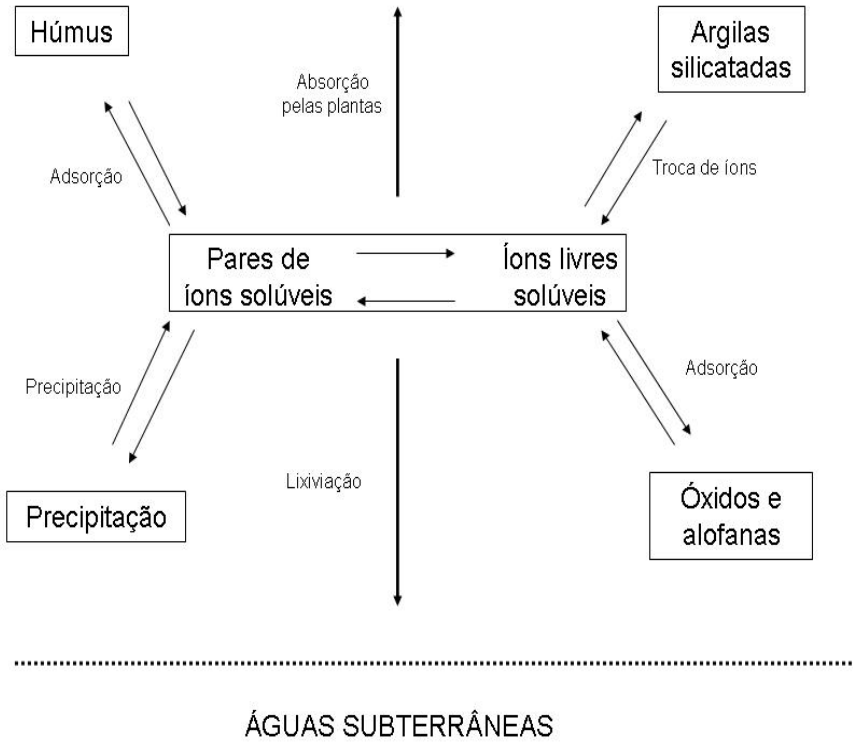


Figura 5 – Interação entre os processos que determinam a solubilidade, disponibilidade e mobilidade de elementos no solo. Fonte: McBride (1994).

A avaliação do comportamento distributivo de metais pesados nos compartimentos do solo é normalmente realizada por meio de extrações seqüenciais. Na extração seqüencial diferentes extratores são aplicados sucessivamente na mesma amostra de solo. O método mais conhecido e utilizado de extração seqüencial é o desenvolvido por Tessier (1979), o qual extrai os metais da fração trocável, ligados a carbonatos, ligados aos óxidos de ferro e manganês, ligados à matéria orgânica e residual. Porém, este não é método mais adequado para ser utilizado em solos tropicais. Outros métodos são propostos para esse fim como o método de Mann & Ritchie (1993) adaptado por Gomes (1997). Nesse método Gomes e seus colaboradores, com base nos estudos de Kämpf & Schwertmann (1982), acrescentaram ao método de Mann & Ritchie (extração de metais da fração solúvel, trocável, ligados à matéria orgânica, ligados aos óxidos de ferro e residual) a solubilização dos óxidos de alumínio, compartimento importante juntamente ao dos óxidos de ferro na adsorção de metais pesados em solos tropicais.

Os metais adsorvidos nos diferentes compartimentos do solo também podem ser extraídos de forma não seqüencial, ou seja, utilizando uma amostra de solo para cada

extração. Segundo Camargo *et al* (2001), a técnica de seqüenciamento é morosa e operacionalmente complicada. Muitas vezes é preferível a utilização de extratores comuns que, em determinadas circunstâncias, são um caminho válido para esta avaliação.

Vários trabalhos têm sido realizados com a finalidade de avaliar o comportamento de metais pesados nos compartimentos do solo decorrentes da aplicação de resíduos industriais e agrícolas. Extrações desses elementos nos diferentes compartimentos do solo vêm sendo realizadas, como meio para determinar a biodisponibilidade dos metais no perfil do solo. Para avaliar as principais formas de retenção de Cd, Zn, Cu e Pb em Latossolo Vermelho-Amarelo Matos *et al* (1996), submeteram as amostras de solo à contaminação superficial utilizando sais desses elementos e encontraram maior retenção de Zn e Cd na fração trocável e maior associação do Cu e Pb às frações residual, orgânica e oxídica. Gomes *et al* (1997), também utilizando um Latossolo Vermelho-Amarelo obtiveram com a incubação de amostras de solos com sais de metais pesados, maior retenção de Cu nos óxidos de ferro e de Pb na matéria orgânica, porém, segundo estes autores os complexos Cu-matéria orgânica mostraram-se mais estáveis que os de Pb. Em relação a maior retenção de Cu nos óxidos de ferro em Latossolos, Silveira (2002) aponta que nesse tipo de solo, os quais apresenta teores elevados de óxidos e hidróxidos de ferro, esses constituintes possuem grande influência na adsorção de metais nesses solos. Já com aplicação de biossólido em Latossolo Vermelho, Borges & Coutinho (2004) verificaram aumento linear de Zn em todas as frações do solo com exceção da residual com o aumento das doses de biossólido. O maior aumento em termos percentuais foi verificado nas frações trocável e orgânica. Já para o Cu o aumento linear ocorreu na fração orgânica. No geral, a distribuição dos metais pesados nas diferentes frações do solo dependerá de inúmeros fatores como, o tipo de solo, a quantidade e a força de ligação dos metais envolvidos na adsorção, a constituição química do resíduo, entre outros.

A complexação de íons metálicos na matéria orgânica é extremamente importante para a retenção e a mobilidade de metais contaminantes do solo e água (SPARKS, 1995). A química de metais pesados no solo está basicamente relacionada com a formação de complexos de metais com a matéria orgânica, pois os cátions polivalentes (Cu^{+2}, Zn^{+2}, Mn^{+2}, Co^{+2}) tem potencial para formar ligações coordenadas com moléculas orgânicas (STEVENSON, 1982).

Um complexo é formado quando moléculas de água que circundam o metal são substituídas por outras moléculas ou íons, formando um composto de coordenação. Basicamente, um complexo coordenado forma-se quando os orbitais do metal não são

completamente preenchidos, podendo então, aceitar pares de elétrons de átomos que possuem pares de elétrons disponíveis para compartilhamento. A maioria dos íons metálicos pode aceitar mais de um par de elétrons. A formação de mais de uma ligação entre metal e molécula orgânica geralmente proporciona alta estabilidade ao complexo. Porém, a estabilidade de um complexo é determinada por uma variedade de fatores, incluindo o número de átomos ligados com o íon metálico, o número de anéis formados, a natureza e concentração do íon e o pH. A seqüência de estabilidade para alguns cátions divalentes é: $Cu^{+2} > Ni^{+2} > Co^{+2} > Zn^{+2} > Fe^{+2} > Mn^{+2}$. O Cu^{+2} forma complexos com grupamentos que possuem F, O, N, P e S como doadores de elétrons, e ainda coordena com todos os grupamentos ativos presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos. Por outro lado, o Zn^{+2} forma apenas complexo de alta energia com grupamentos contendo N ou S como doadores de elétrons (IBIDEM, 1982).

Segundo Camargo *et al* (2001), na complexação de íons pela matéria orgânica é importante considerar a interação metal-ligante. A classificação de Pearson estabelece que ácidos duros "hard" preferem reagir ou complexar com bases duras, e ácidos moles "soft" preferem bases moles "soft", sendo que o termo "hard" indica alta eletronegatividade, baixa polaridade e raio iônico pequeno e o termo "soft" indica o contrário (tabela 6).

Tabela 6 - Classificação dos ácidos e bases em duros e moles.

Ácidos	Bases
Duros: H^+, Li^+, Na^+, K^+, Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, $Fé^{+3}$, Se^{+3}	Duros: H_2O, OH^-, F^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, Cl^-, CO_3^{-2}, ClO_4^-, NO_3^-, ROH, COO^-
Intermediários: Cr^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}	Intermediários: Br^-, NO_2^-, N_2, Cl^-, SO_3^{-2}
Moles: Ag^+, Au^+, Ti^+, Cu^+, Zn^{+2}, Cd^{+2}, Hg^{+2}, Pb^{+2}	Moles: I^-, CN^-, CO S-N-P-orgânicos, SH

Fonte: Pearson (1963)[6] citado por Camargo *et al* (2001).

Alguns componentes da matéria orgânica formam complexos solúveis com íons metálicos, entretanto, outros foram complexos insolúveis. A formação de complexos solúveis com metais pesados contribui para o transporte destes para lagos e rios. Porém, a formação de complexos de baixa solubilidade, como complexos de ácidos húmicos e outros componentes da matéria orgânica de alto peso molecular, pode diminuir a concentração de íons metálicos a um nível menos tóxico através da complexação (STEVENSON, 1982). O carbono orgânico que interage com os metais é principalmente constituído por uma série de ácidos orgânicos com baixo peso molecular, como polifenóis, ácidos alifáticos, aminoácidos, ácidos cítrico,

[6] PEARSON,R.G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, 85: 3533-3539, 1963.

oxálico e málico e, também por ácidos fúlvicos e húmicos (CAMARGO *et al*, 2001). Ácidos húmicos e fúlvicos formam ambos complexos solúveis e insolúveis com cátions polivalentes, dependendo do grau de saturação. Complexos de metais de ácidos fúlvicos são mais solúveis que aqueles de ácidos húmicos, devido à elevada acidez e relativamente baixo peso molecular dos ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos são mais eficientes na complexação de metais (STEVENSON, 1982).

A quantidade de micronutrientes disponíveis para as plantas é afetada por processos microbiológicos. Os microrganismos imobilizam os micronutrientes necessários para o seu crescimento. Estes micronutrientes são os mesmos requeridos para o desenvolvimento das plantas superiores. A decomposição de resíduos orgânicos por microrganismos libera quantidades significativas de elementos traço no ambiente, completando o ciclo dos micronutrientes. A proporção de micronutrientes liberada depende de condições que afetam a atividade microbiana como temperatura, umidade e aeração do solo. Solos com aplicação de resíduos orgânicos podem ser relativamente ricos em ligações de metais com moléculas orgânicas. No entanto, moléculas orgânicas simples normalmente têm pouca significância no solo quanto à adsorção de metais por causa de sua rápida destruição por microrganismos (IBIDEM, 1982).

Estudos em relação às mudanças nas propriedades químicas da matéria orgânica que pode ocorrer com a aplicação de resíduos orgânicos têm sido abordados. Hernández *et al* (2005) estudou o efeito da adição de dejetos suínos no comportamento adsortivo do Cu e Zn nos ácidos húmicos da matéria orgânica. Segundo esses autores, a aplicação de dejetos suínos no solo diminuiu a capacidade de complexação do Cu e Zn e a afinidade destes elementos pelos ácidos húmicos. Aumentando-se assim, a biodisponibilidade desses elementos tóxicos nos solos com aplicação de dejetos suínos. Outro estudo referente ao comportamento adsortivo de metais pesados nos componentes da matéria orgânica com a aplicação de resíduo orgânico foi o realizado por Liu *et al* (2008), que avaliou a distribuição de Cu e Zn provenientes de dejetos de frango nos ácidos fúlvicos e húmicos da matéria orgânica durante o processo de compostagem. Os autores observaram que o cobre foi mais competitivo que o zinco na complexação pelas substâncias húmicas durante os primeiros 50 dias de compostagem, a partir desse momento, o potencial de complexação de zinco pelas substâncias húmicas foi melhorado. Isso indica que com o decorrer do processo de compostagem, complexos estáveis de zinco com substâncias húmicas foram formados e a competição do Cu e Zn pelas húmicas se tornou fraca. Plaza *et al* (2003) investigaram os efeitos da aplicação de

dejetos suínos nos ácidos fúlvicos da matéria orgânica e encontraram aumento de grupamentos funcionais contendo C, N, S, COOH e teores de OH fenólica e outros grupamentos em menores proporções. Também observaram que esse efeito geralmente aumenta com o acúmulo de dejetos suínos no solo.

Portanto, com base no exposto a aplicação de dejetos suínos no solo pode alterar a sorção do Cu e Zn nas frações orgânica e inorgânica do solo, podendo também afetar a distribuição desses elementos nos diferentes compartimentos do solo, consequentemente afetando a biodisponibilidade do Cu e Zn no solo.

3 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi dividido em dois experimentos: (i) adsorção e competição entre o zinco e cobre; (ii) distribuição do cobre e zinco nos diferentes compartimentos de solo sob aplicação de dejeto suíno. Todas as análises foram conduzidas nas dependências do Departamento de Solos e Recursos Naturais do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC.

A coleta de solo foi realizada no município de Campos Novos, região Meio Oeste de Santa Catarina. A região de Campos Novos apresenta clima entre Cfa e Cfb, isto é, mesotérmico úmido com verões quentes e brandos, respectivamente, segundo a classificação de Köppen. O total de precipitação anual varia entre 1300 mm a 2100 mm. A temperatura mínima anual varia entre 10 e 13 °C, a média anual entre 15 e 19 °C e a máxima anual entre 21 e 26 °C.

O solo utilizado foi um Latossolo Vermelho distroférrico coletado em experimento implantado no ano de 2001 por Paulo Cassol, professor pertencente ao Departamento de Solos do Centro de Ciências Agroveterinárias – UDESC. Os tratamentos utilizados nesse experimento foram aplicações de dejeto líquido suíno nas doses: 0; 25; 50; 100 e 200 m^3 ha^{-1} ano^{-1}. Cabe ressaltar que 50 m^3 ha^{-1} ano^{-1} é a dose máxima permitida para descarte de dejeto líquido de suínos (FATMA, 2004). Esse experimento vem recebendo aplicações sucessivas de dejetos suínos desde 2001. O delineamento experimental utilizado foi de blocos ao acaso com quatro repetições. A área de cada parcela era de 75,6 m^2 (12m x 6,3m), nas quais eram cultivados milho (*Zea mays*) e aveia preta (*Avena sativa*) em sucessão e sob sistema de plantio direto. No momento da coleta, a aveia preta era a cultura que estava sendo cultivada no local.

Os dejetos utilizados no experimento foram gerados de suínos em fase de crescimento (entre 15 e 100 kg de peso vivo) e aplicados a lanço na superfície do solo, os teores de macro e micronutrientes encontrados nos dejetos são apresentados na tabela 7.

Tabela 7 – Valores de pH, teores de macro e micronutrientes em dejeto líquido suíno (base úmida) empregado em aplicações anuais.

Ano de aplicação	pH	N	P	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Mn
		---------- kg m^3 ----------					----------g m^3 ----------			
2001	6,7	3,4	1,4	1,2	3,3	1,12	1,2	8,0	11,9	5,2
2002	7,1	2,6	0,97	1,2	1,8	0,71	ND	ND	ND	ND
2003	6,9	2,6	1,12	1,3	2,1	0,85	ND	ND	ND	ND
2004	7,3	3,7	1,43	1,54	2,8	1,2	ND	ND	ND	ND
2005	7,8	3,2	1,51	1,12	1,8	0,9	8,8	3,2	ND	ND
2006	7,0	4,6	2,81	1,68	1,66	0,85	3,4	4,6	9,0	12,8
2007	7,3	2,7	1,81	1,11	1,49	0,76	2,7	4,1	7,8	9,6

* Metodologias de análise conforme descrito por Tedesco *et al* (2005)
ND – Valor não determinado

A coleta do solo utilizado nesse trabalho foi realizada em agosto de 2007, dez meses após a última aplicação de dejeto suíno e foram retiradas amostras da camada de 0-10 cm. Em cada parcela foi coletada uma amostra, composta de oito subamostras, com o auxílio de um trado do tipo holandês. As amostras de solo foram secas ao ar, moídas e passadas por peneira com abertura de 2,0 mm de malha.

Na tabela 8 encontram-se algumas características químicas, físicas e mineralógicas de um perfil modal de Latossolo Vermelho distroférrico localizado no município de Campos Novos-SC.

Tabela 8 – Perfil modal de Latossolo Vermelho distroférrico, Campos Novos – SC.

Horizonte	Profundidade	Areia	Silte	Argila	pH H_2O	pH KCl	Matéria orgânica
	------cm------	----------%----------					----------%---------
A1	0-11	2	34	64	4,61	3,79	5,17
A2	11-35	2	15	83	4,50	3,79	3,84
AB	35-50	1	14	85	4,58	3,83	2,43
BA	50-71	1	11	88	4,68	3,87	2,16
Bw1	71-98	1	16	83	4,97	4,12	1,21
Bw2	98-200+	1	18	81	5,09	4,27	0,72
	Profundidade	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	CTC efetiva	CTC pH 7
	------cm------	---------- % ----------				----------$Cmol_c$ kg^{-1}----------	
A1	0-11	27,48	23,00	19,21	0,23	5,85	20,45
A2	11-35	27,38	23,29	19,15	0,21	5,15	19,75
AB	35-50	29,28	23,66	19,25	0,21	4,41	17,41
BA	50-71	30,77	24,80	19,44	0,22	3,9	14,70
Bw1	71-98	28,74	21,21	17,03	0,22	2,12	7,92
Bw2	98-200+	29,09	22,88	18,04	0,22	1,31	7,11

A caracterização química, física e mineralógica do perfil modal do Latossolo Vermelho distroférrico apresentada na tabela 8 foi realizada por Côrrea (2004). A análise da textura do solo foi realizada de acordo com o método da pipeta segundo Embrapa (1997). O teor de matéria orgânica foi quantificado após oxidação das amostras com solução sulfocrômica, segundo método Tedesco *et al* (1995). Os teores de SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 e P_2O_5 foram obtidos por ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997). A CTC efetiva foi obtida através da aplicação de KCl 1M e a CTC à pH 7 por meio da aplicação de acetato de amônio 1M. Os métodos de análise para obtenção da CTC efetiva e à pH 7 foram realizados de acordo com Método Tedesco *et al* (1995). Os teores de carbono orgânico em cada tratamento se encontram na tabela 9.

Tabela 9 - Carbono orgânico encontrado em solo com aplicação de dejeto suínos na profundidade de 0 – 40 cm conforme análises realizadas por Silva (2009).

Doses de dejeto suíno	C orgânico*
----------m^3 ha^{-1}----------	---------- % ----------
0	2,86 c**
25	3,13 bc
50	3,34 ab
100	3,45 ab
200	3,65 a

* Metodologia de análise conforme descrito por Tedesco *et al* (2005) que prevê a oxidação da matéria orgânica com solução sulfocrômica.

** Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Tukey ($p<0,05$).

3.1 ADSORÇÃO E COMPETIÇÃO ENTRE O COBRE E O ZINCO

Para determinar a adsorção de Cu e Zn e a adsorção competitiva Cu/Zn foram utilizados dois solos: (i) solo do experimento de campo com aplicação de dejetos suínos apenas na dose de 200 m^3 ha^{-1} ano^{-1} e, (ii) Latossolo Vermelho distroférrico coletado em local sob condições naturais (mata nativa) para fins de comparação. As amostras de solo que receberam 200 m^3 ha^{-1} ano^{-1} de dejeto suíno e as de solo em condições naturais receberam os acrônimos CD (com dejeto) e SD (sem dejeto), respectivamente.

Para avaliação da adsorção foram pesados 0,5g de solo e adicionados 34 mL de solução de fundo $Ca(NO_3)_2$ com força iônica igual a 15 mmol L^{-1} e relação solo: solução de

fundo 1:67. Todas as amostras tiveram seu pH ajustado em 5,5 (±0,2). A correção do pH foi realizada com soluções de $Ca(OH)_2$ 0,01N e HNO_3 0,01N. Então, as amostras foram submetidas a ciclos de agitação (12 horas de agitação e 12 horas de repouso) até a obtenção e estabilização do pH desejado. A escolha do sal para preparo da solução de fundo se fundamenta na possibilidade de precipitação do cobre ou do zinco com o íon cloreto, caso se optasse pela utilização de $CaCl_2$. O valor de pH 5,5 foi escolhido por dois motivos: por ser um dos valores de pH em que ocorre máximo de adsorção e por ser próximo do valor médio de pH (4,6) do Latossolo estudado. Após a estabilização do pH foram realizadas leituras preliminares de Cu e Zn nas amostras, a fim de verificar a presença de contaminação desses metais nas amostras de solo CD. As leituras só foram realizadas no solo CD devido a já consagrada presença desses elementos nos dejetos suínos. Não foi observada a presença de Cu nas amostras. Porém, em média foram encontrados 0,13 mg kg^{-1} de Zn nas amostras de solo CD. Nessas amostras foram realizadas extrações com o $Ca(NO_3)_2$ 15 mmol L^{-1} até a completa remoção do Zn das alíquotas.

Após essa etapa, então foi adicionado às amostras 16 mL de solução de cobre ou zinco em doses crescentes de concentração: 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1200 μmol L^{-1} que equivale a: 0; 1,5; 3,0; 6,0; 9,5; 13,0; 25,0; 76,0 mg kg^{-1} para Cu e 0; 1,6; 3,0; 6,5; 10,0; 13,0; 26,0; 78,0 mg kg^{-1} para Zn. A relação solo: solução final foi de 1:100. Após a estabilização do pH e adição das alíquotas contendo os metais, as amostras foram agitadas em um ciclo de 72 horas (alternando-se 12 horas de agitação e 12 horas de repouso até completar às 72 horas). Por fim, as suspensões foram filtradas e as leituras de Cu e Zn foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica de chama ar-acetileno, em aparelho da marca Perkin Elmer.

As mesmas condições experimentais utilizadas para quantificar a adsorção foram também utilizadas para avaliar o efeito competitivo Cu/Zn pelos sítios de adsorção, porém, as soluções Cu e Zn foram adicionadas simultaneamente nas amostras, nas mesmas concentrações citadas acima.

O total adsorvido foi calculado pela diferença entre o cobre e zinco adicionados e os encontrados na solução, utilizando-se as seguintes equações:

$$M_{ads} = \frac{(Ci + Ce) * (\frac{V_1 + V_2}{P_s})}{1000}; \quad M_{adc} = \frac{(Ci) * (\frac{V_1 + V_2}{P_s})}{1000}$$

; onde, M_{ads} é o metal adsorvido em mg kg^{-1} de solo, Ce é a concentração de equilíbrio após 72 h (mg kg^{-1}), Ps é o peso do solo

(g), M_{adc} é o metal adicionado em mg kg^{-1} de solo, Ci são as concentrações de: 0, 25, 50, 100, 150, 200, 400, 1200 μmol L^{-1}, V_1 é o volume de solução de fundo e V2 o volume da solução de metal.

3.2 DISTRIBUIÇÃO DO COBRE E ZINCO NOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DO SOLO

Os compartimentos do solo analisados foram: solúvel + trocável, matéria orgânica, óxidos de alumínio, óxidos de ferro e total. Para execução de cada procedimento de extração, de maneira geral, foi pesado 1,0 g de solo e aplicado o extrator específico para solubilizar o Cu e Zn do compartimento desejado, em seguida as amostras foram agitadas ou colocadas em banho-maria (dependendo do método de extração). Após as amostras foram filtradas e as leituras realizadas por espectrofotometria de absorção atômica de chama ar-acetileno.

Para a extração do Cu e Zn dos compartimentos foram utilizados os extratores do método de extração seqüencial de Mann & Ritchie (1993) adaptado por Gomes *et al* (1997), entretanto, a extração realizada não foi seqüencial, ou seja, foi utilizada uma amostra de solo para cada extração. Para extrair o Cu e o Zn dos compartimentos solúvel + trocável do solo foi adicionado 10 mL de $BaCl_2$ 0,1 M às amostras de solo, e estas foram agitadas por 1 hora. Na extração do Cu e Zn da matéria orgânica foi adicionado 2 mL de NaClO 0,7M com pH ajustado à 8,5. Após essa etapa, as amostras foram colocadas em banho-maria em 45ºC por 30 minutos, e então, as alíquotas foram retiradas e colocadas em recipientes de plástico, esse procedimento foi repetido três vezes, ou seja, foram realizadas três extrações da mesma amostra, utilizando o NaClO. No recipiente onde as alíquotas das três extrações foram misturadas, o volume foi completado para 10 mL com HCl 0,2M com o intuito de preservar as amostras contra a ação de microrganismos. Para solubilizar os óxidos de alumínio, adicionou-se 20 mL de NaOH 1,25M em cada amostra, após as amostras permaneceram em banho-maria em 45ºC por 1h30min, depois de filtradas foi adicionado 25 mL de HCl 6 M. A extração do Cu e Zn dos óxidos de ferro foi realizada através da adição de 20 mL de solução combinada de três reagentes: oxalato de amônio 0,2M, ácido oxálico 0,2M e ácido ascórbico 0,1M. As amostras foram agitadas no escuro por 4 horas e depois de filtradas, aplicou-se 25 mL de HCl 3 M. A extração do Cu e Zn total foi realizada segundo o método Tedesco (1995), para isso utilizou-se 0,5 g de solo, onde foi aplicado 5 mL de H_2SO_4 concentrado e 1 mL de H_2O_2, as amostras permanecerem em bloco digestor por 1h a 180ºC. Após o resfriamento das amostras adicionou-se mais 1 mL de H_2O_2 e estas permaneceram no bloco digestor a 350ºC

por mais 2h e 30 min, após o resfriamento, aplicou-se 10 mL de água destilada nas amostras, que por fim, foram filtradas. As leituras de Cu e Zn foram realizadas por espectrofotometria de absorção atômica de chama ar-acetileno.

Foi calculado o Limite de Detecção Qualitativo do Método Analítico (LDQ), segundo APHA (1998), para o método de extração total para Zn e Cu, utilizando-se a equação LDQ = Fd*(M±k*s), onde, Fd é o fator de diluição das amostras; M é a média das provas em branco; K é o coeficiente de Kayser, igual a 3 e s é o desvio padrão das provas em branco. O LDQ encontrado Zn e Cu no compartimento total foi de 11,80 e 5,63 mg kg^{-1}, respectivamente. No compartimento solúvel+trocável o LDQ do Cu no foi de 0,3 mg kg^{-1}.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para as análises estatísticas foram utilizados modelos lineares clássicos (LITTEL *et al*, 1991) para as análises univariadas com as comparações entre os tratamentos com o uso de modelos de regressão respectivos quando foi o caso (STEEL *et al*, 1997) e testadas através dos testes F e t. Os dados de Cu e Zn extraídos em cada compartimento foram submetidos a análise multivariada por meio da Análise Discriminante Canônica (ADC) (JOHNSON e WICHERN, 2002). Foram considerados neste estudo os valores de Zn extraídos nos compartimentos solúvel + trocável, matéria orgânica, óxidos de alumínio, óxidos de ferro e total. Para o Cu, não foram considerados os teores do compartimento solúvel+trocável, devido às inconsistências observadas nos resultados, mantendo-se os demais compartimentos idênticos àqueles utilizados no caso do zinco. Todas as análises foram conduzidas usando-se o procedimento CANDISC do software SAS® (Statistical Analysis System, 2003) e também se utilizando o software R (R Development Core Team, 2008).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ADSORÇÃO E COMPETIÇÃO ENTRE COBRE E ZINCO

A porcentagem adsorvida de Cu isolado variou de 100 – 29% para solo SD e 100 – 28% para solo CD. Para zinco isolado a porcentagem adsorvida variou de 73 – 28% para solo SD e 75 – 27% para solo CD (tabela 10).

Tabela 10 – Porcentagem adsorvida de Cu e Zn isolado e competindo em solo sem dejeto e com dejeto.

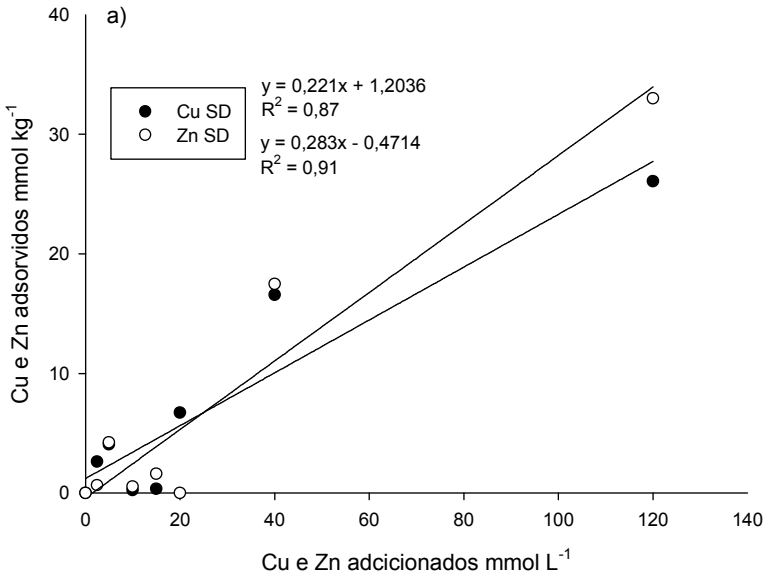
	Solo SD*				Solo CD*			
Adsorção	Cu I**	Cu C	Zn I	Zn C	Cu I	Cu C	Zn I	Zn C
	----------	----------	----------	----------	%	----------	----------	----------
Máxima	100	100	73	86	100	100	75	31
Média	78	39	45	45	50	41	48	25
Mínima	29	21	28	27	28	19	27	20

* SD – Sem dejeto; CD – Com dejeto
** I – isolado; C - Competindo

A porcentagem máxima de adsorção de cobre foi de 100%, isto pode estar relacionado a capacidade desse elemento de realizar adsorção específica. Segundo Mcbride (1994), a eletronegatividade é um dos fatores que determina a preferência dos metais pesados pelos sítios de adsorção na superfície mineral. Os metais mais eletronegativos formam ligações covalentes mais fortes com átomos de oxigênio existentes na superfície mineral. Para alguns metais divalentes a preferência pode ser: Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr .

A porcentagem adsorvida de cobre isolado e na presença de Zn na menor dose adicionada foi a mesma, ou seja, 100%, enquanto que na maior dose a porcentagem adsorvida caiu de 21% para 14% no solo SD e de 28% para 14% no CD.

Na menor dose adicionada de Cu e Zn a quantidade adsorvida de Cu foi 1,3 vezes maior que a de Zn, enquanto que, na maior dose adicionada a quantidade adsorvida de Zn foi cerca de 1,5 vezes maior que a de Cu tanto no solo SD quanto no CD (figura 6).



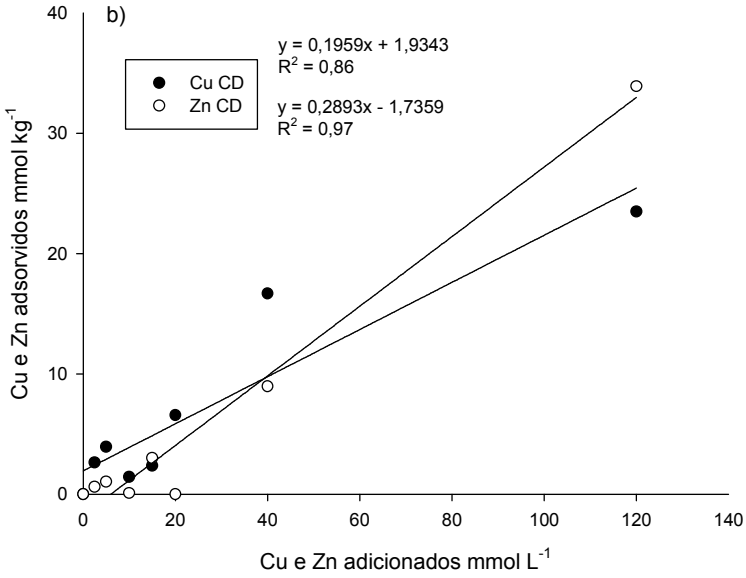


Figura 6 - Adsorção de Cu e Zn em função de doses de Cu e Zn adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Solo sem dejeto (SD) e b) solo com dejeto (CD).

A diferença na quantidade adsorvida para Cu e Zn pode estar relacionada a diferenças no comportamento químico desses elementos. O Cu e Zn possuem mesma valência e diferente raio iônico, sendo o raio iônico do Zn de 0,74 Å e do Cu de 0,72 Å (AGBENIN & OLOJO, 2003). Como os critérios de preferência para a adsorção de íons nas superfícies de troca, incluem elementos de maior valência e maior raio iônico, consequentemente menor raio hidratado, é provável que o Zn que possui maior raio iônico tenha preferência pelas cargas da

fração trocável do solo. Essa preferência pode ser observada na análise do comportamento do Cu e Zn na fração trocável do solo realizada no presente estudo. O maior valor de Zn extraído nesta fração foi 3,7 mg kg^{-1} (figura 13), enquanto os valores extraídos de Cu permaneceram abaixo do LDQ do método, que foi de 0,3 mg kg^{-1}. Srivastava *et al* (2005) avaliando a adsorção de Cu, Zn, Pb e Cd em caulinita, encontraram adsorção de Zn maior que a Cu nesse mineral. A seqüência de afinidade na caulinita encontrada por esses autores foi: Cd > Pb > Zn > Cu.

A adsorção do Cu isolado foi estatisticamente maior que a adsorção do Cu competindo com o Zn, tanto em solo SD quanto em CD (figura 7). Cabe ressaltar, que nesse trabalho a representação nos gráficos de duas equações revela diferença estatística, enquanto que a representação de apenas uma equação não revela tal diferença. A adsorção de Cu isolado foi 1,9 vezes maior que a do Cu competindo em solo SD (figura 7a) e 1,6 vezes maior em solo CD na maior dose aplicada de Cu (figura 7b).

A presença de íons competidores geralmente altera a adsorção dos metais avaliados individualmente (ATANASSOVA, 1998; SRIVASTAVA, 2005; ECHEVERRÍA, 1998). Pierangeli *et al* (2007), estudaram o comportamento competitivo do Cu, Cd e Pb nas concentrações de 0; 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,75 mmol L^{-1} e obtiveram redução na adsorção dos três elementos quando eles se encontravam simultaneamente no sistema. Para Cu, em Latossolo Vermelho a adsorção diminuiu de 32% para 28% na maior concentração utilizada. Redução na adsorção mais intensa ocorreu com o Cd, que de 25% passou para 5% na presença dos outros íons.

Em relação ao Zn, não houve diferença entre o Zn isolado e o Zn competindo com o Cu em solo SD e CD, portanto, uma única equação serviu para representar as duas situações (Figura 8). Essa informação sugere que ao contrário da influencia exercida pelo Zn na adsorção do Cu, o Cu não influencia a adsorção do Zn. Resultado semelhante foi obtido por Moreira (2004), que comparou a adsorção de Zn não competindo e competindo com o Ni, Cu e Cd e obteve na dose máxima adicionada de Zn (1,6 mmol kg^{-1}) em Latossolo apenas 2,9% de decréscimo de adsorção no sistema competitivo em relação ao não competitivo. Portanto, a adsorção de Zn não foi influenciada pela presença dos íons Ni, Cu e Cd.

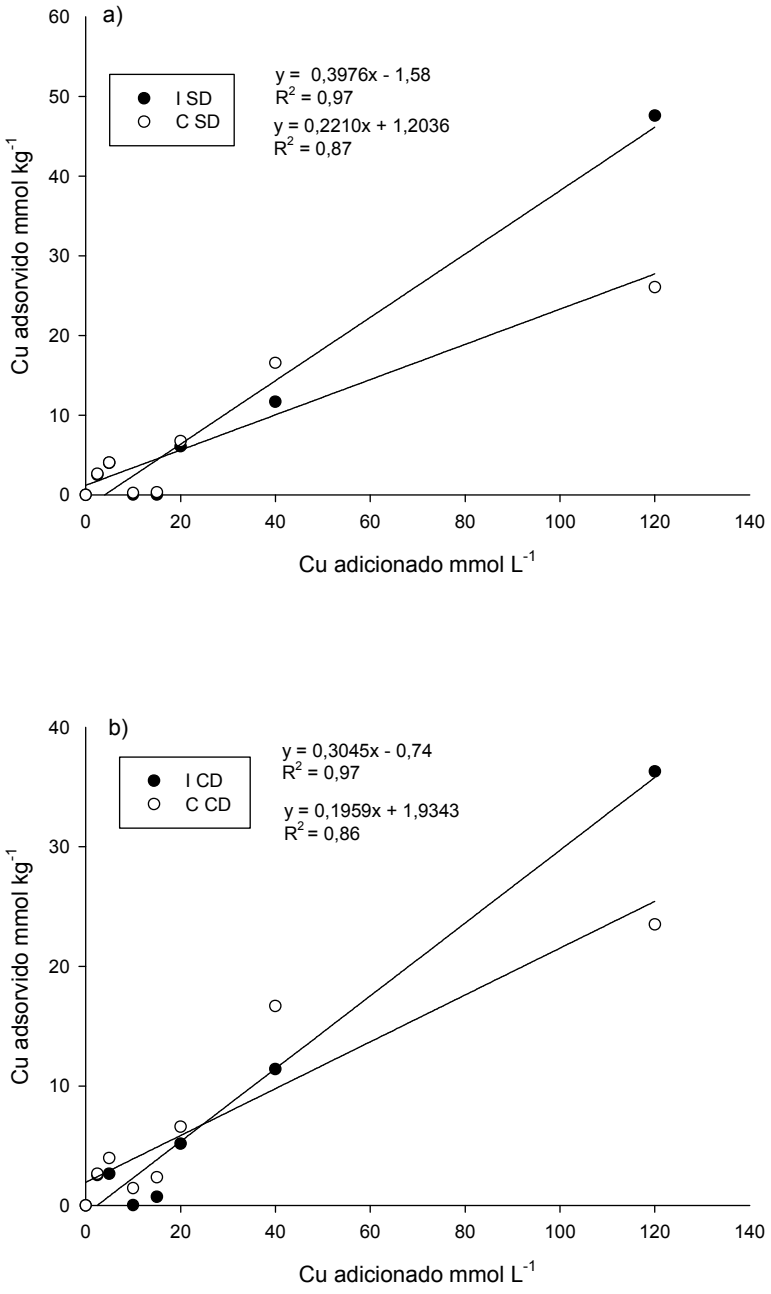
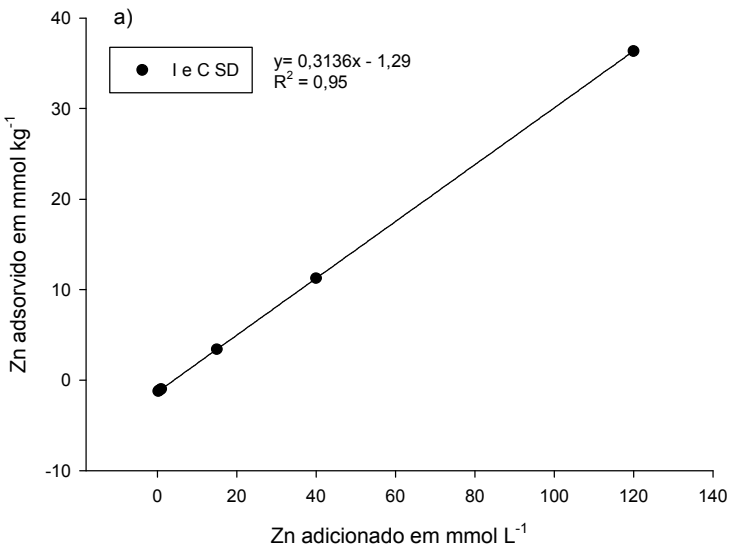


Figura 7 - Adsorção de Cu isolado (I) e Cu competindo (C) em função de doses de Cu adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Solo sem dejeto suíno (SD) e b) Solo com dejeto suíno(CD).



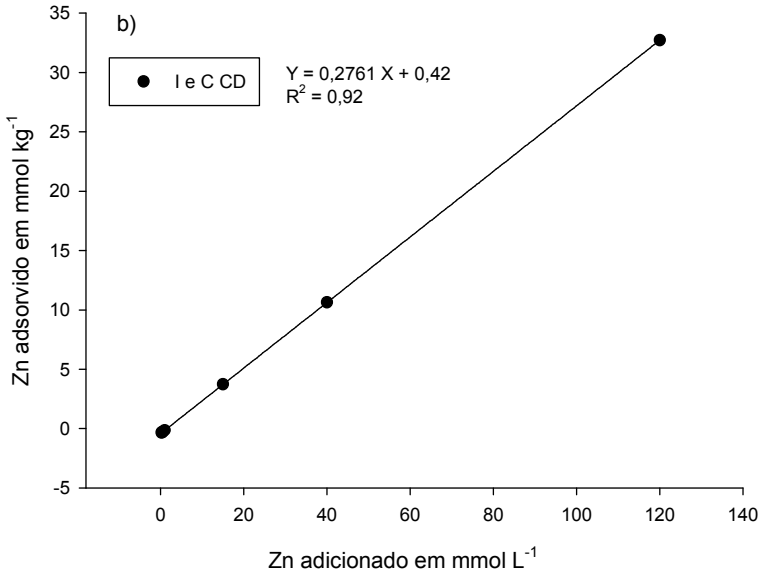


Figura 8 - Adsorção de Zn isolado e competindo em função de doses de Zn adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Solo sem dejeto suíno (SD) e b) Solo com dejeto suíno (CD).

A adsorção de Cu na ausência do Zn no solo SD foi 1,3 vezes maior que no solo CD na maior dose (figura 9). A menor adsorção do Cu no solo CD pode ser devido ao Cu e Zn presentes nos dejetos, ou seja, esse comportamento pode ser explicado através da competição existente entre o Cu aplicado e o Zn e Cu provenientes dos dejetos no solo CD, diminuindo consequentemente a adsorção do Cu.

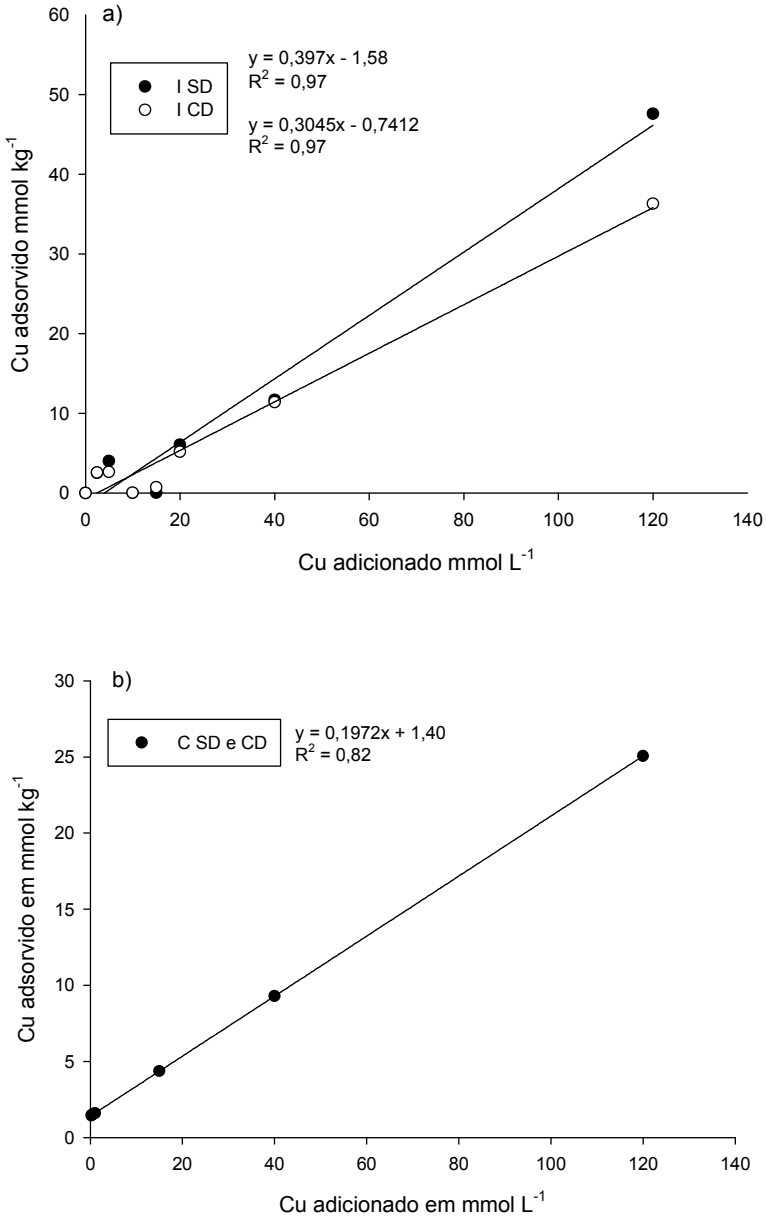


Figura 9 – Adsorção de Cu em função de doses de Cu adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Adsorção de Cu isolado (I) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno(CD). b) Adsorção de Cu competindo (C) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno (CD).

Comparando a adsorção do Zn isolado e competindo, não foi observada diferença estatística tanto em solo SD quanto em CD (figura 10), sendo que o mesmo foi observado para Cu competido com Zn para os dois solos. Esse comportamento indica que a adsorção de Zn, assim como a do Cu, não foi influenciada pela matéria orgânica adicionada através da aplicação de dejetos suínos.

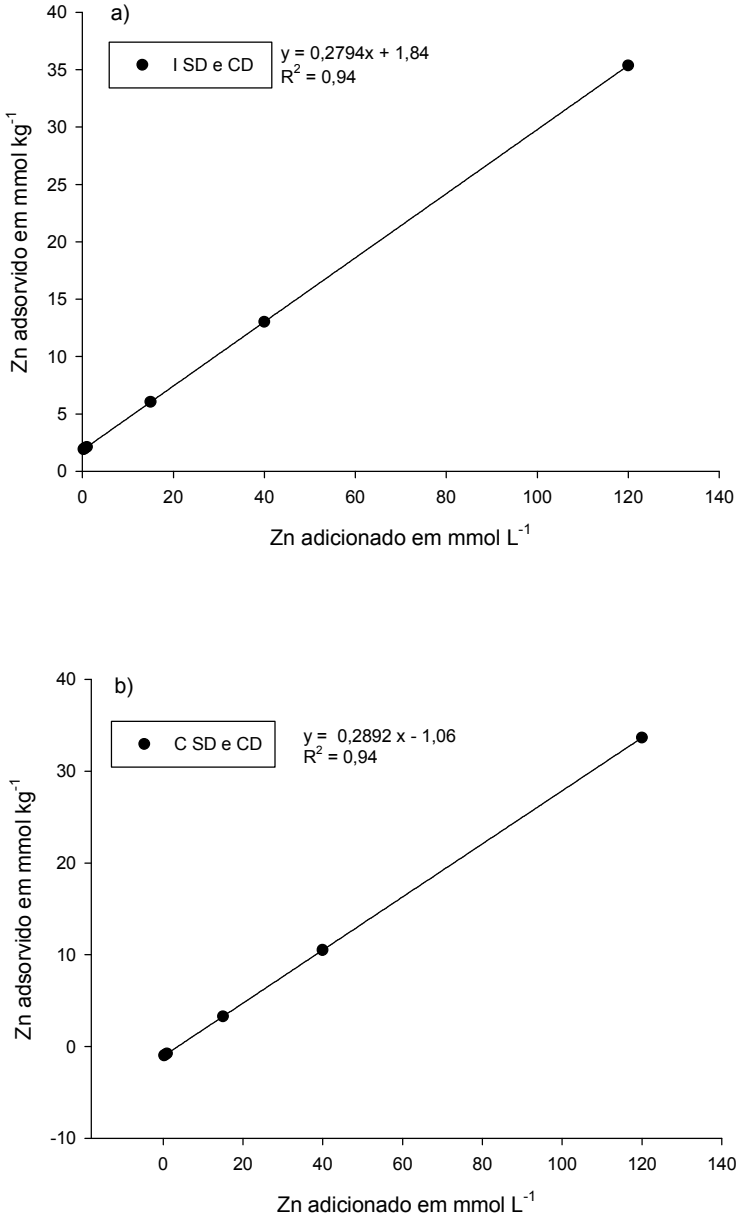


Figura 10 - Adsorção de Zn em função de doses de Cu adicionadas à pH 5,5 em Latossolo. a) Adsorção de Zn isolado (I) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno(CD). b) Adsorção de Zn competindo (C) comparando solo sem dejeto suíno (SD) e com dejeto suíno (CD).

Esperava-se que a adsorção do Cu e Zn fosse maior no solo com dejeto em razão do possível aumento do número de sítios de ligação proporcionados pela aplicação sucessiva de dejetos suínos, porém isso não aconteceu. A ausência de aumento da adsorção mesmo com a entrada de matéria orgânica dos dejetos pode ser devido a mudanças na composição e estrutura dos ácidos húmicos e fúlvicos de solos com aplicação de dejetos suínos, conforme

estudo realizado por Plaza *et al* (2005). Esses autores observaram que a aplicação de dejetos suínos diminuiu a capacidade de complexação do Cu nos ácidos húmicos e fúlvicos do solo.

A ausência de diferença na adsorção para solos CD e SD, pode estar relacionada ainda ao pequeno aumento que a aplicação de dejeto proporcionou nos teores de C orgânico nas doses 50, 100 e 200 m^3 ha^{-1} (tabela 10). Gatiboni *et al* (2008) também não encontraram aumento na adsorção de fósforo na fração orgânica com o aumento das doses de dejeto suíno, isso foi relacionado aos dejetos suínos serem compostos orgânicos de fácil decomposição, sendo rapidamente mineralizados, não havendo com isso, acúmulo de P na fração orgânica. Além disso, alterações ocorridas na estrutura química dos ácidos fúlvicos e húmicos com a aplicação de dejeto também podem contribuir para o não aumento da adsorção do Cu e Zn na matéria orgânica.

Plaza *et al* (2003), investigaram o efeito de consecutivas aplicações de dejetos suínos nos ácidos fúlvicos do solo e observaram modificações nos teores e propriedades dessa fração da matéria orgânica. Para esses autores, a aplicação de adubos orgânicos que não são suficientemente estáveis pode afetar as propriedades do solo, especialmente os teores e a qualidade dos sítios de ligação da matéria orgânica.

Também deve se considerar o fato de que, no momento em que foram realizadas extrações de Zn utilizando o $Ca(NO_3)_2$ afim de eliminar a contaminação desse elemento das amostras, possa ter havido perda de matéria orgânica no solo CD, e consequentemente não havido aumento da adsorção de Cu e Zn nesse solo.

4.2 DISTRIBUIÇÃO DO COBRE E ZINCO NOS DIFERENTES COMPARTIMENTOS DO SOLO SOB APLICAÇÃO DE DEJETO SUÍNO

4.2.1 Análise Unifatorial

Com a aplicação de doses crescentes de dejeto suíno observou-se diferenças quanto à distribuição do Cu e Zn nos compartimentos do solo: solúvel + trocável, matéria orgânica, óxidos de alumínio, óxidos de ferro e semi-total (figuras 11 e 12). Após o compartimento semi-total, os de maior expressão foram o compartimento dos óxidos de ferro para Cu e da matéria orgânica para Zn. Nos óxidos de ferro foram extraídos 36,33 mg kg^{-1} de Cu (14,4%)[7] e 20,73 mg kg^{-1} de Zn da matéria orgânica (16,3%), considerando para ambos a maior dose aplicada de dejetos. A quantidade extraída de Cu dos óxidos de alumínio foi semelhante a

[7] As medidas de % são em relação ao compartimento total.

extraída dos óxidos de ferro, aproximadamente 30 mg kg^{-1} (12%) nos tratamentos com aplicação de dejeto (figura 11), entretanto, para zinco a extração foi baixa, em torno de 3% nos óxidos de alumínio (figura 12). Os menores valores extraídos de Zn e Cu ocorreram no compartimento solúvel + trocável, que foram de 2,38 mg kg^{-1} (1,8%) na dose 200 m^3ha^{-1} para Zn e para cobre em todas as doses, valores abaixo do LDQ.

Cabe ressaltar, que o método utilizado para extrair os teores de Cu e Zn totais (TEDESCO *et al*, 1995) extraiu teores semi-totais desses elementos, ou seja, não extraiu totalmente o Cu e Zn retidos na estrutura cristalina dos minerais. A diferença entre teores de Cu e Zn obtidos em cada dose de dejeto e a testemunha fornece o incremento desses elementos no solo com a entrada de dejetos. Para o Zn, no compartimento total, a diferença entre a maior dose e a testemunha é de 28 mg kg^{-1}, ou seja, houve incremento de 28 mg kg^{-1} de Zn no solo com a aplicação de 200 m^3 ha^{-1}.

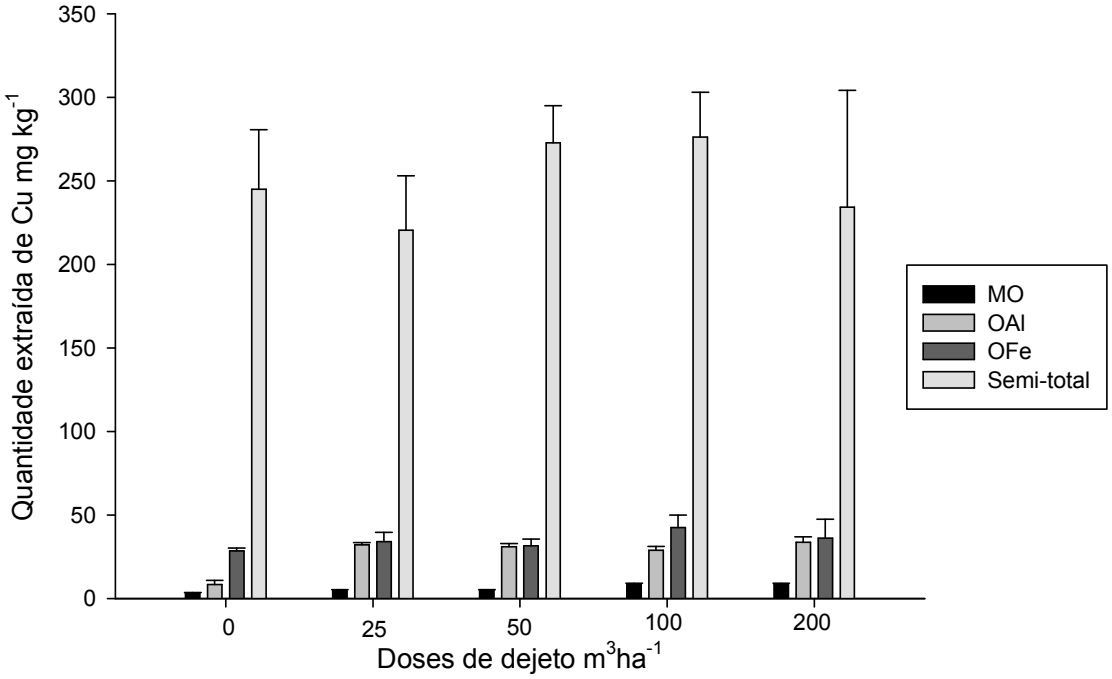


Figura 11 – Quantidade de Cu extraída de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos nos compartimentos do solo: matéria orgânica (MO), óxidos de alumínio (OAl), óxidos de ferro (OFe) e semi-total.

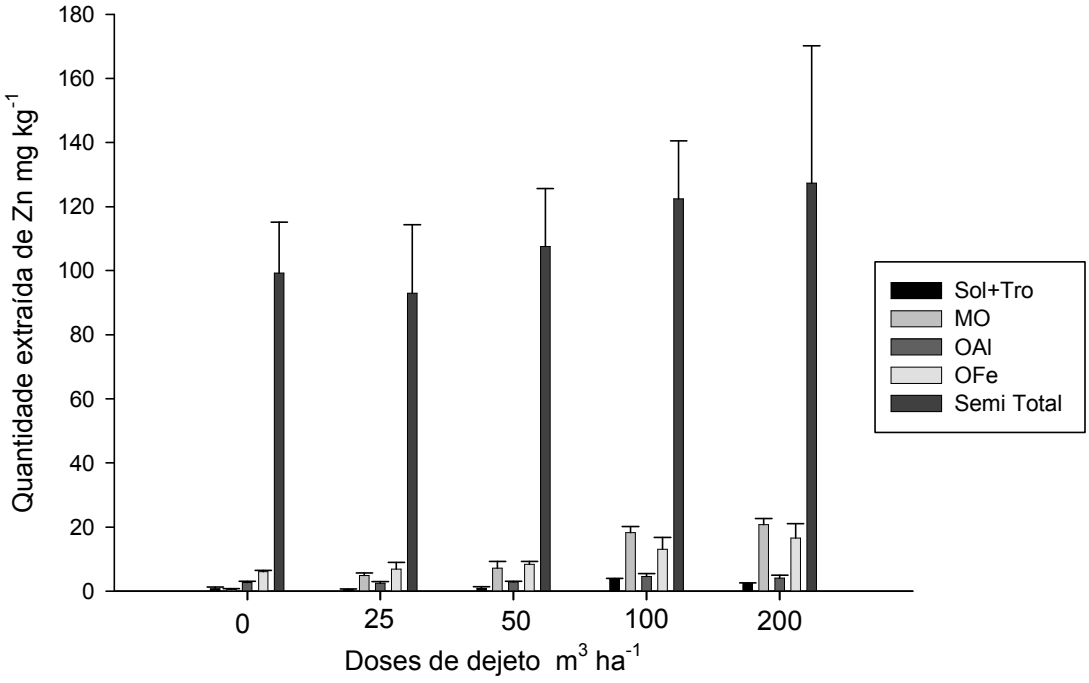


Figura 12 – Quantidade de Zn extraída de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos nos compartimentos do solo: solúvel+trocável (Sol +Tro), matéria orgânica (MO), óxidos de alumínio (OAl), óxidos de ferro (OFe) e semi-total.

No compartimento solúvel + trocável a concentração de Cu ficou abaixo do LDQ e não revelou incremento nesse compartimento com o aumento das doses de dejeto. Esse resultado já era esperado, visto que esses compartimentos são de pouca expressão para a sorção da maioria de metais pesados. As frações mais importantes para retenção de metais pesados são óxidos de ferro e a matéria orgânica (SILVEIRA *et al* 2003). Valores de cobre abaixo do LDQ na fração trocável também foram encontrados por Morera *et al*, (2001) e Han *et al*, (2000). Outros autores obtiveram concentrações desprezíveis de cobre nesse compartimento. Girotto (2007), após aplicações sucessivas de dejetos suínos, encontrou menos de 1 e 0,2% de cobre solúvel e trocável respectivamente, do total das frações analisadas. Nachtigall *et al* (2007), em estudo realizado com cama de aves, obteve menos de 1% do Cu total na fração trocável. Resultado semelhante foi encontrado por Sposito *et al* (1982), que com aplicação de lodo de esgoto obtiveram valores de Cu solúvel + trocável entre 1,1 e 3,7% do cobre total.

A quantidade de Zn extraída nos compartimentos solúvel + trocável foi próxima à zero na testemunha (tratamento sem aplicação de dejeto) e aumentou com o aumento das doses de dejeto (figura 13). No entanto, quantidade extraída de Zn aumentou apenas até a dose 100 m^3

ha^{-1}, após essa dose houve um decréscimo na quantidade extraída. O que pode ter ocorrido, é que com o aumento da concentração de zinco, resultante do aumento da dose de dejeto, o Zn pode ter deixado de se adsorver na fração trocável para se adsorver na matéria orgânica, devido à demanda do zinco para esse compartimento (figura 14b).

A soma dos compartimentos solúvel e trocável tiveram a menor quantidade extraída de zinco comparado aos demais compartimentos. Girotto (2007), também obteve valores pouco representativos de zinco na fração solúvel e trocável com aplicação de dejeto suíno. Porém, no estudo presente, o zinco ainda foi encontrado em maior proporção que o cobre nesses compartimentos. O compartimento trocável é importante do ponto de vista ambiental, pois ele representa os teores de metais prontamente disponíveis para serem absorvidas pelas plantas, já que nesse compartimento os metais são adsorvidos eletrostaticamente (STEVENSON, 1982) havendo também o aumento do risco da transferência de metais para outros ambientes via escoamento superficial (GIROTTO, 2007). Em estudo realizado por Nyamangara & Mezezewa (1999), o Zn foi relativamente mais móvel comparado a outros metais pesados como Ni, Pb e Cu, com a aplicação de lodo de esgoto.

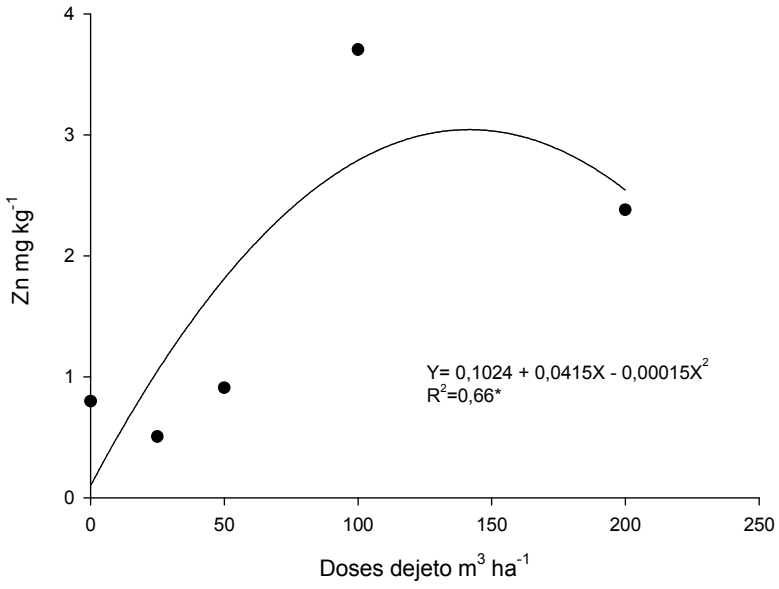


Figura 13 – Quantidades de Zn extraídas do compartimento solúvel + trocável de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos.* Significativo a 5%

Houve incremento do Cu extraído da matéria orgânica com o aumento das doses de dejeto (figura 14a). Porém, esse incremento ocorreu apenas até a dose 100 m^3 ha^{-1}, o que sugere a adsorção de outro elemento nos sítios de ligação da matéria orgânica após essa dose, como o Zn. A adsorção do Zn nesses sítios parece provável, visto que a adsorção desse

elemento foi cerca de duas vezes maior que a de cobre na matéria orgânica na dose 100 m^3ha^{-1} (figura 14b). A maior quantidade extraída de Zn da matéria orgânica não era esperada, tendo em vista a grande afinidade do Cu pelos sítios de adsorção da matéria orgânica (STEVENSON, 1982). A menor quantidade extraída de Cu que de Zn nos grupos funcionais da matéria orgânica pode ter ocorrido em razão da baixa capacidade de complexação do Cu nos ácidos húmicos e fúlvicos do solo decorrente da aplicação de dejeto suíno (Plaza *et al* 2005), conforme já discutido anteriormente. Outros autores também encontraram maior adsorção de Zn na matéria orgânica. Araújo & Nascimento (2005) encontraram maiores teores de Zn na matéria orgânica em relação aos outros compartimentos com a aplicação de biossólido. Para Melo *et al* (2008) as formas trocáveis e a matéria orgânica foram as principais responsáveis pela retenção de Zn em solos sem calagem. E em solo com a calagem houve redução nas formas trocáveis e aumento de 89% na matéria orgânica. Entretanto, em vários outros trabalhos a fração mais significativa na adsorção de zinco foi a fração mineral (GIROTTO, 2007; SILVEIRA *et al,* 2008; ANDRÉ *et al,* 2003; L'HERROUX *et al,* 1997; SAVIOZZI *et al,* 1996). Porém, cabe lembrar que as extrações realizadas nesse trabalho não foram seqüenciais, além de extrair os elementos do compartimento desejado, essa forma de extração também pode extrair elementos de outros compartimentos com menor energia de ligação, obtendo-se assim na extração não seqüencial valores superestimados quando comparados com os valores obtidos em uma extração seqüencial.

O Cu extraído dos óxidos de alumínio foi 3 vezes maior na dose 25 m^3 ha^{-1} em relação a testemunha (figura 15a). Na figura 15a, V1 e V2 são variáveis auxiliares. Portanto, se a dose for menor ou igual a 25 m^3 ha^{-1}, V1 é igual a 25 menos a dose e V2 é igual a zero. Se a dose for maior que 25 m^3 ha^{-1}, V1 é igual a zero e V2 é a dose menos 25. Após a dose 25 m^3 ha^{-1} não houve aumento de Cu nesse compartimento, isso provavelmente se deve a estabilização do número de ligações entre o Cu e esse compartimento. A estabilização do número de ligação pode ter ocorrido em razão do esgotamento dos sítios de ligação, ou à adsorção de outro elemento a esses sítios. A elevada extração do Cu nos óxidos de alumínio pode ser explicada devido a afinidade existente entre os óxidos de alumínio e esse metal. Kinninburgh *et al* (1976), comparando a adsorção de vários metais em géis sintéticos de óxidos hidróxidos de Al, obteve como metal de maior afinidade pelos óxidos de Al, o cobre. A seqüência de afinidade encontrada foi: Cu > Pb > Zn > Ni > Co > Cd > Mg > Sr.

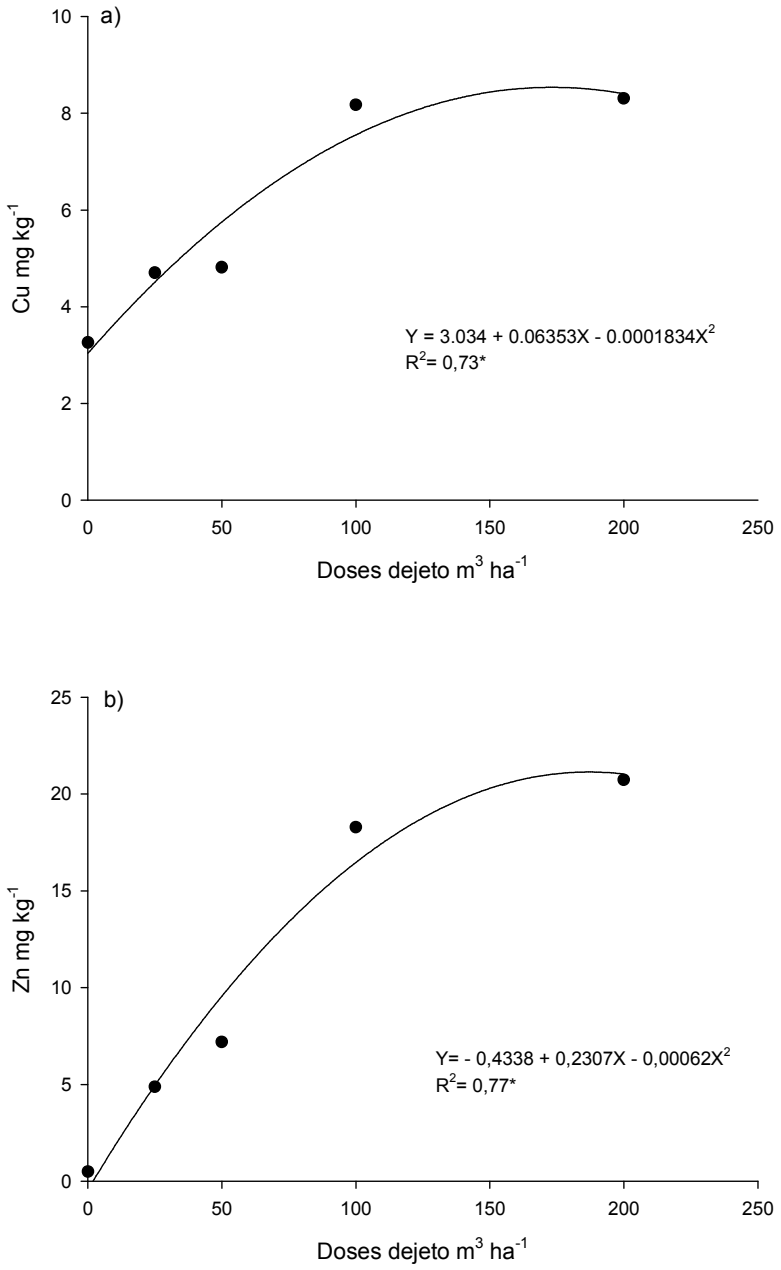


Figura 14 - Quantidades extraídas de a) Cu e b) Zn do compartimento matéria orgânica de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos. * Significativo a 5%.

A quantidade de Zn extraída dos óxidos de alumínio foi cerca de seis vezes menor que a de cobre e não houve aumento relevante da extração com o aumento das doses de dejeto (figura 15b). Esse resultado indica que os óxidos de alumínio não é o compartimento que rege a adsorção de zinco. Na literatura, existem poucos trabalhos que consideram a adsorção dos metais aos óxidos de alumínio, já que grande parte das metodologias de fracionamento de

metais como a de Tessier (1979) foi elaborada para avaliar a adsorção em solos de regiões de clima temperado com baixos teores desses elementos.

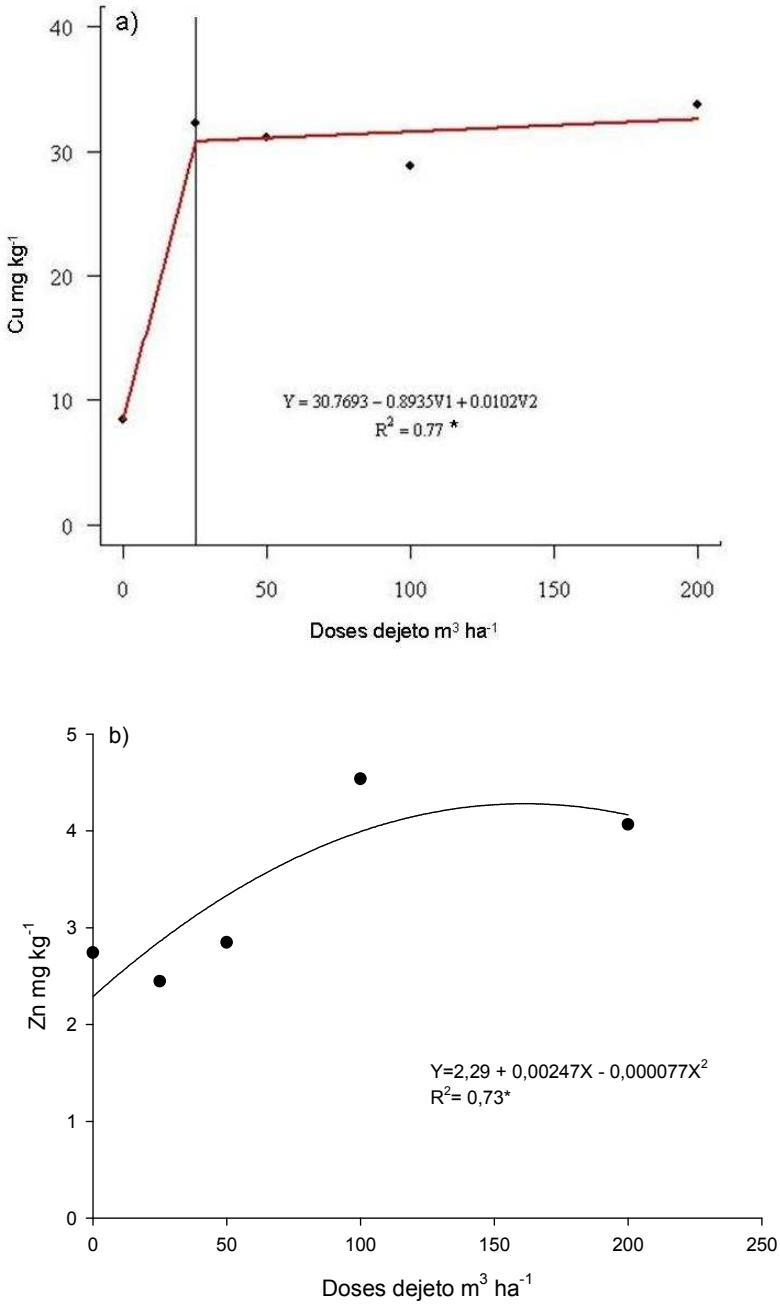


Figura 15 - Quantidades de a)Cu e b) Zn extraídas do compartimento óxidos de alumínio de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos. * Significativo a 5%.

Nos óxidos de ferro percebeu-se aumento do cobre extraído até a dose 100 m^3ha^{-1}de dejeto, após essa dose a adsorção diminuiu (figura 16a). Quantitativamente a extração de Cu nos óxidos de ferro foi similar à ocorrida na nos óxidos de alumínio na dose 25 m^3 ha^{-1}. Com

exceção do compartimento total, os óxidos de ferro foi o compartimento em que ocorreu maior extração de Cu. Segundo Silveira *et al* (2006), solos tropicais possuem grande quantidade de óxidos de ferro que são importantes sítios de ligação para metais pesados. Estes autores encontram menos cobre associado à matéria orgânica (< 5% do cobre total) que na fração mineral em solos tropicais com altos teores de óxidos de ferro, sugerindo que para esses solos o cobre está associado principalmente à fração residual e aos óxidos de ferro. O mesmo comportamento foi percebido por Gomes *et al* (1997) e Silveira *et al* (2008) em estudos realizados com Latossolos. Outros autores encontraram menor extração nos óxidos de ferro que na matéria orgânica, entretanto, os solos utilizados foram Argissolo (GIROTTO, 2007), Neossolo e Cambissolo (NACHTIGALL *et al*, 2007).

A quantidade extraída de Zn dos óxidos de ferro foi cerca de duas vezes menor que a de cobre na maior dose de dejeto (figura 16b). Percebeu-se ainda, aumento linear na quantidade extraída de Zn com o aumento das doses de dejeto. Os óxidos de ferro foi o segundo compartimento que mais contribuiu para a sorção de zinco, obtendo-se valores semelhantes ao compartimento que mais adsorveu zinco (matéria orgânica). Vários trabalhos também obtiveram quantidade extraída de zinco relevante na fração mineral (GIROTTO, 2007; SILVEIRA *et al,* 2008; ANDRÉ *et al,* 2003; L'HERROUX *et al,* 1997; SAVIOZZI *et al* ,1996).

Em relação aos teores totais, na dose sem aplicação de dejeto suíno (testemunha) foram encontrados 245 e 100 mg kg^{-1} de cobre e zinco, respectivamente (figura 17). Com o aumento das doses de dejeto, os teores de cobre permaneceram acima dos de zinco. O maior valor obtido para cobre foi de 270 mg kg^{-1} na dose 100 m^3ha^{-1}, sendo que só houve aumento do cobre extraído até essa dose (figura 17a). Na dose 200 m^3ha^{-1} houve um decréscimo do teor obtido e ainda a quantidade de Cu extraída foi inferior ao encontrado na testemunha.

Essa diminuição pode ser devido à baixa capacidade de extração do método Tedesco (1995) quando a concentração de cobre é elevada. Isso pôde ser observado em estudo realizado por Pelozato (2008), o qual comparou três métodos de extração de metais pesados (USEPA 3050B, água régia e Tedesco) e percebeu que em solos com baixos teores de Cu, como os originados de granito migmatito, não há diferença de extração entre os 3 métodos analisados. Porém, em solos tendo basalto como material de origem, onde os teores de Cu são mais elevados o poder de extração dos métodos Tedesco e Água Régia diminuiu em relação ao método USEPA 3050B.

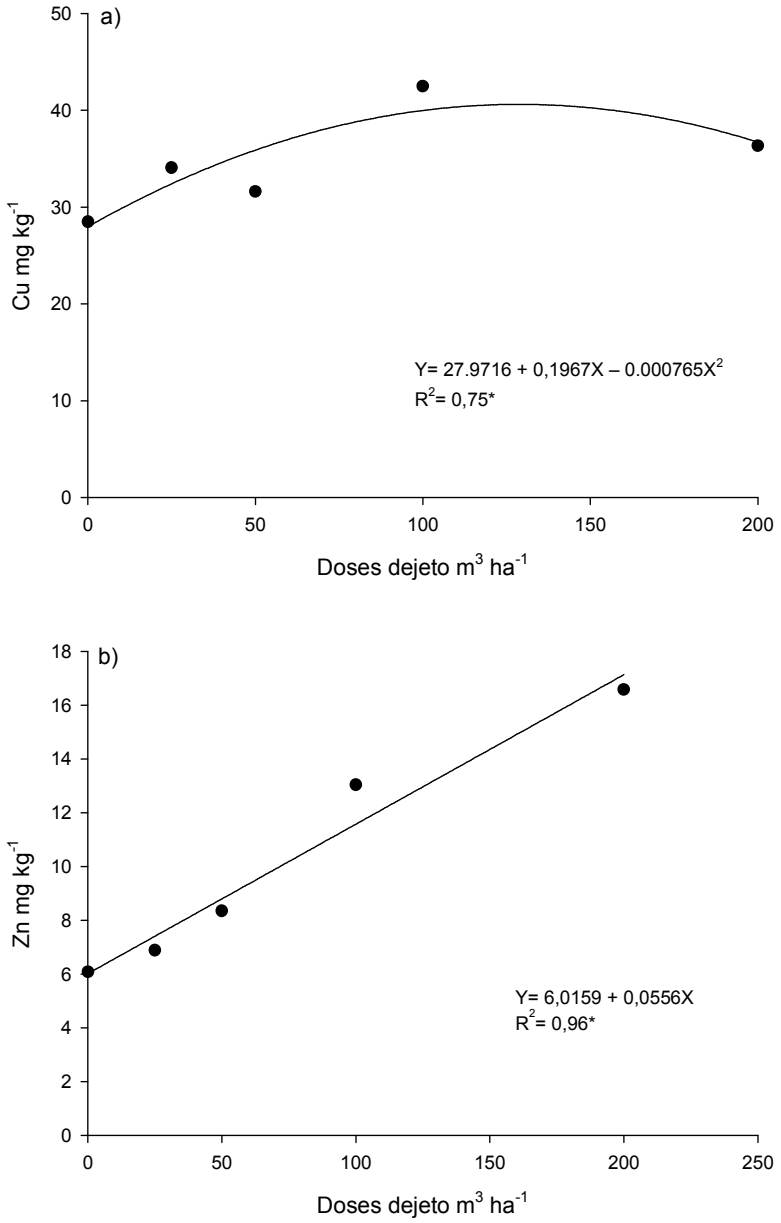


Figura 16 - Quantidades de a) Cu e b) Zn extraídas do comapartimento óxidos de ferro de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos. * Significativo a 5%.

Essa diminuição pode ser devido à baixa capacidade de extração do método Tedesco (1995) quando a concentração de cobre é elevada. Isso pôde ser observado em estudo realizado por Pelozato (2008), o qual comparou três métodos de extração de metais pesados (USEPA 3050B, água régia e Tedesco) e percebeu que em solos com baixos teores de Cu, como os originados de granito migmatito, não há diferença de extração entre os 3 métodos analisados. Porém, em solos tendo basalto como material de origem, onde os teores de Cu são

mais elevados o poder de extração dos métodos Tedesco e Água Régia diminuiu em relação ao método USEPA 3050B.

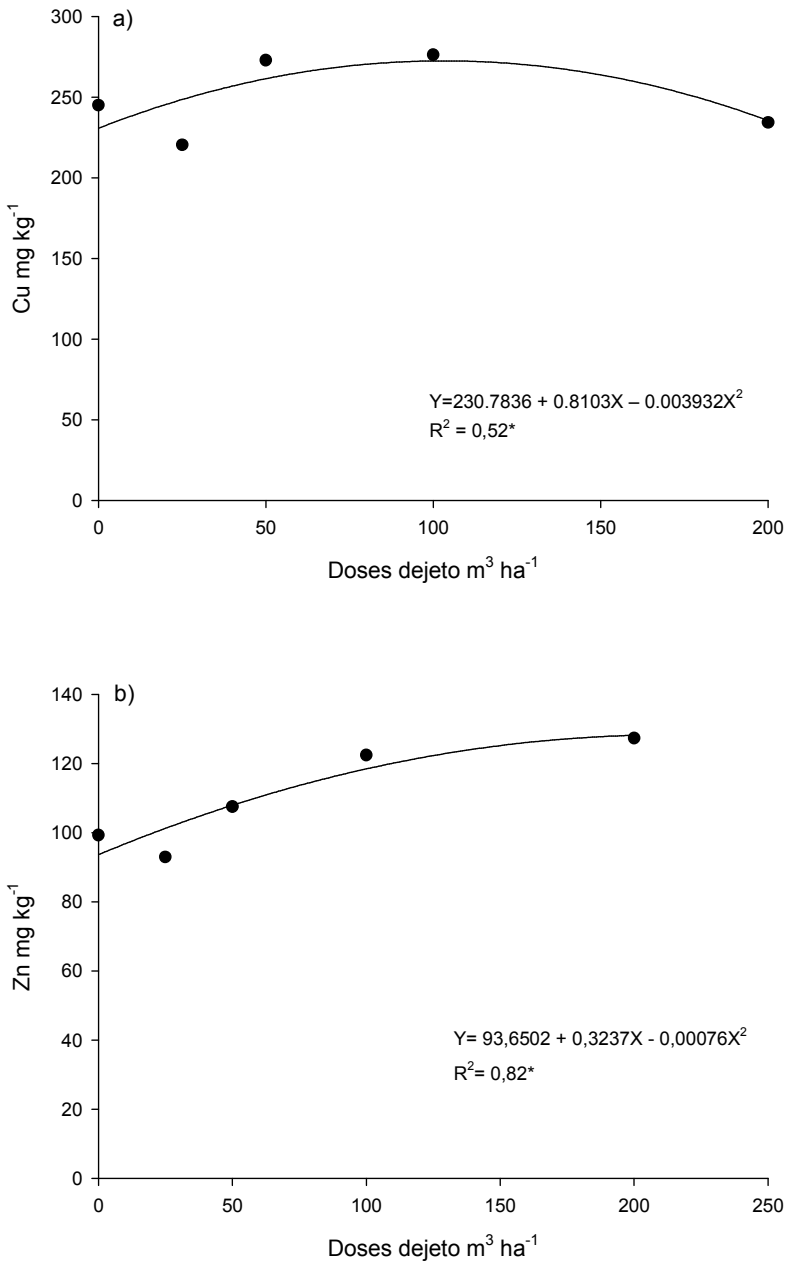


Figura 17 - Quantidades de a) Cu e b) Zn extraídas do compartimento total de um Latossolo em função de doses de dejetos suínos. * Significativo a 5%.

Além disso, a possível erosão do solo no experimento de campo na dose 200 m^3ha^{-1} também pode ter contribuído para a diminuição dos teores de Cu nessa dose. Segundo Girotto (2007), nas condições de clima no Sul do Brasil, com altos índices de precipitação a transferência de metais via escoamento superficial pode ser significativa. Esse autor, avaliou o

potencial contaminante do Cu e Zn em solo com aplicação de dejetos suínos e encontrou transferência por escoamento superficial de 7,8 4,9 e 2,1% do Cu-total aplicado e 33, 4,4 e 2,5 % do Zn-total nas doses 20, 40 e 80 m^3 ha^{-1} de dejeto, respectivamente.

O que também pode ter contribuído para a diminuição dos teores de Cu na dose mais alta de dejeto é a descida do Cu para as camadas mais profundas do solo devido ao aumento dos teores desse elemento no solo decorrente do aumento das doses de dejeto suíno. Casali *et al* (2008) avaliaram os teores de Cu em solo com aplicações sucessivas de fungicida cúprico e encontraram maiores teores desse elemento nas camadas mais profundas (20 – 40 cm) que nas superficiais (0 – 20 cm) do solo e atribuíram isso ao fato de os teores de Cu nas camadas superficiais estarem acima da capacidade de adsorção do solo, e então consequentemente, houve a percolação desse elemento no perfil do solo.

Os valores de cobre total obtidos neste trabalho, para todas as doses de dejeto suíno, inclusive a testemunha, estavam acima do valor máximo permitido pela Cetesb (2005) que é 200 mg kg^{-1}. Os valores máximos permitidos pela Cetesb para metais pesados em solos agrícolas são baseados em estudos realizados em solos da região de São Paulo, os quais possuem diferenças físicas e químicas comparados aos de Santa Catarina. Segundo estudo realizado por Pelozato (2008), que determinou valores de referência para metais pesados em solos de SC, a maioria dos solos do oeste catarinense já possuíam teores naturais de cobre acima do valor permitido por este órgão. Os teores naturais de metais pesados em solo dependem do material de origem e intemperismo desse material. Para o zinco total (figura 17b), todos os valores permaneceram abaixo do máximo permitido pela Cetesb (450 mg kg^{-1}).

4.2.1 Análise Multifatorial

Considerando que a quantidade de funções discriminantes canônicas (FDC) em uma análise é determinada pelo menor valor, de acordo com o número de grupos (tratamentos) analisados menos um e o número de variáveis estudadas menos um (JOHNSON e WICHERN, 2002), obtiveram-se três FDC para o Cu e quatro para o Zn.

Apenas as duas primeiras FDC foram significativas ($p < 0,05$) representando 81,95% e 13,58% da variação total para o Cu e 87,78% e 11,44% da variação total para o Zn, respectivamente, para FDC_1 e FDC_2 (tabelas 11 e 12). A FDC_1 apresentou um coeficiente de correlação canônica de 0,89 para o cobre e 0,90 para o zinco, o que é um indicativo do alto grau de associação entre as variáveis estudadas e os tratamentos utilizados.

Tabela 11 – Coeficientes canônicos padronizados (CCP), coeficientes de correlação linear (r) e taxa de discriminação paralela (TDP) das variáveis estudadas em relação aos dois primeiros eixos canônicos para cobre.

Variáveis	Função Discrim. Canônica 1			Função Discrim. Canônica 2		
	CCP	r	TDP	CCP	r	TDP
Mat. Org	1,2572	0,82**	1,03	- 0,9305	- 0,55**	0,52
Óx. Alum	1,1180	0,79**	0,88	1,0507	0,60**	0,63
Óx. Ferr	- 0,0140	0,37*	- 0,01	- 0,1386	- 0,22*	0,03
Total	- 0,2121	- 0,10^{NS}	0,02	0,2268	- 0,03 ^{NS}	- 0,01
Autovalores		3,0183			0,4772	
% Var Acum		79,00			91,36	

** Significativo a 1%; * Significativo a 5%; NS – Não significativo.

Tabela 12 – Coeficientes canônicos padronizados (CCP), coeficientes de correlação linear (r) e taxa de discriminação paralela (TDP) das variáveis estudadas em relação aos dois primeiros eixos canônicos para zinco.

Variáveis	Função Discrim. Canônica 1			Função Discrim. Canônica 2		
	CCP	r	TDP	CCP	r	TDP
Sol + Tro	0,2807	0,73**	0,20	1,2670	0,57**	0,72
Mat. Org	2,5733	0,98**	2,52	- 1,2785	- 0,01^{NS}	0,01
Óx. Alum	- 0,1749	0,26 *	- 0,04	0,8484	0,66**	0,56
Óx. Ferr	- 0,3702	0,56**	- 0,21	0,0900	0,03^{NS}	0,00
Total	- 0,2437	0,37**	- 0,09	0,1334	0,07^{NS}	0,01
Autovalores		5,1469			0,8543	
% Var Acum		82,10			95,72	

** Significativo a 1%; * Significativo a 5%; NS – Não significativo.

A contribuição das variáveis consideradas no estudo para a discriminação dos tratamentos utilizados é dada pelos valores dos coeficientes canônicos padronizados (CCP), coeficientes de correlação linear (r) e taxa de discriminação paralela (TDP) (tabelas 11 e 12).

O valor do CCP indica a influência relativa de cada variável para a separação dos tratamentos, na presença das demais variáveis, ou seja, é uma medida do comportamento multivariado, enquanto o valor de r representa a influência individual de cada variável independente das demais, quer dizer uma visão univariada (HAIR Jr. *et al*, 2005). A TDP é o resultado do produto entre o valor do CCP e o valor de r. Valores positivos e mais altos da TDP indicam maior peso na separação dos tratamentos enquanto valores negativos indicam a presença de uma variável supressora que não expressa a diferença entre os tratamentos.

De acordo com os valores dos CCP, de r e das TDP (tabelas 11 e 12), as variáveis matéria orgânica e óxido de alumínio foram as que mais contribuíram para separação dos tratamentos, em relação à quantidade extraída dos compartimentos. Maiores valores da

primeira função canônica estão associadas, principalmente, à maior quantidade de Cu extraída nos dois primeiros compartimentos. Este fato pode ser observado na figura 18 para o tratamento D0 (testemunha), o qual apresentou baixos teores de Cu extraídos da matéria orgânica e dos óxidos de alumínio em relação as demais doses, 3,25 e 8,43 mg kg^{-1} respectivamente (figuras 14a e 15a). Para o zinco, considerando apenas a FDC_1 (82,10% da variação total) as maiores contribuições foram observadas para as variáveis solúvel + trocável e matéria orgânica.

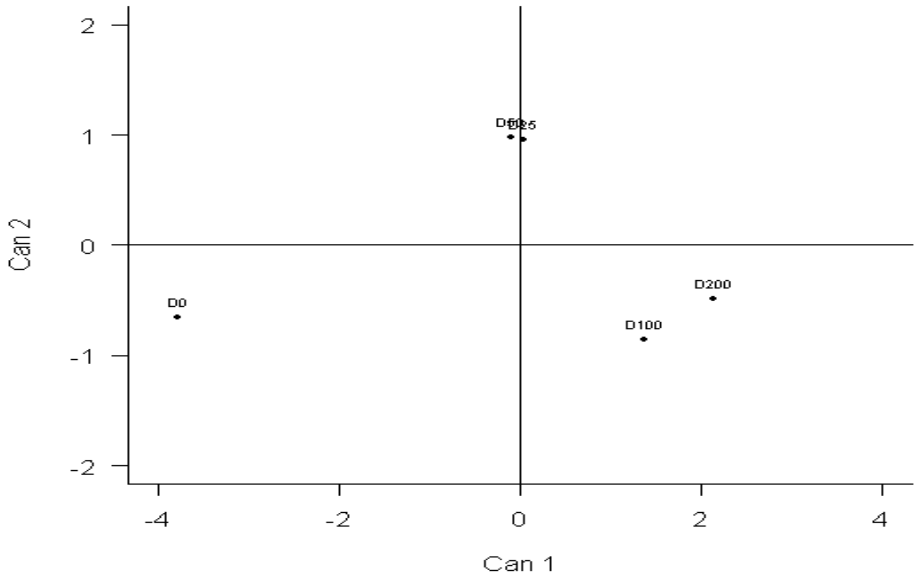


Figura 18 – Médias dos valores das funções discriminantes um e dois para os diferentes tratamentos (D0-testemunha; e as doses D25, D50, D100, D200 – 25, 50, 100, 200 m^3 ha^{-1} respectivamente) em relação aos teores de cobre adsorvidos.

Houve diferença significativa ($p < 0,0001$) dos vetores de médias das variáveis entre os tratamentos testados pela estatística lambda de Wilks. Este resultado pode ser corroborado pela análise da distância generalizada de Mahalanobis, a qual não apresentou significância ($p > 0,05$) entre os vetores dos tratamentos D25 e D50 (25 e 50 m^3 ha^{-1} de dejetos suínos, respectivamente) para Cu e Zn e entre D100 e D200 (100 e 200 m^3ha^{-1}) para o Cu. Esse fato pode ser observado principalmente nos compartimentos matéria orgânica e óxidos de alumínio para Cu. Na matéria orgânica os teores extraídos de Cu foram 4,7 e 4,8 mg kg^{-1} e nos óxidos de alumínio foram de 32,2 e 31 mg kg^{-1} nas doses 25 e 50 mg kg-^{1}, respectivamente. Enquanto, que nas doses 100 e 200 m^3ha^{-1} foram extraídos 8,2 e 8,3 mg kg^{-1} de Cu da matéria orgânica e 28 e 34 mg kg^{-1} dos óxidos de alumínio, respectivamente (figuras

14a e 15a). Para o Zn, isso é mais pronunciado nos óxidos de alumínio, no qual foram extraídos 2,4 e 2,8 mg kg^{-1} nas doses 25 e 50 mg kg-^{1}, respectivamente (figura 15b). Este comportamento similar para os dois nutrientes também pode ser observado nas figuras 18 e 19.

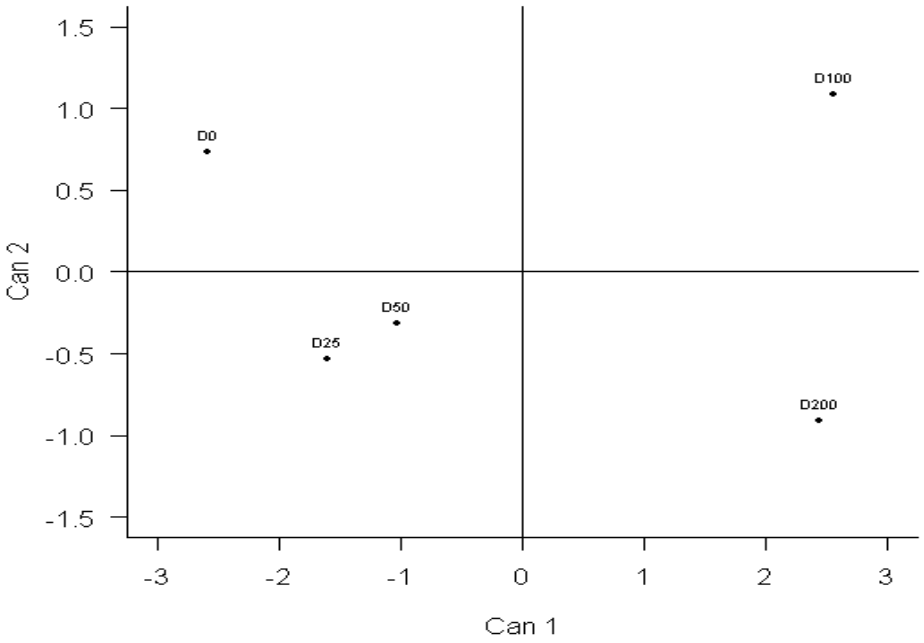


Figura 19 – Médias dos valores das funções discriminantes um e dois para os diferentes tratamentos (D0-testemunha; e as doses D25, D50, D100, D200 – 25, 50, 100, 200 m^3 ha^{-1} respectivamente) em relação aos teores de zinco adsorvidos.

5 CONCLUSÕES

A presença de Zn influenciou a adsorção de Cu diminuindo a capacidade de adsorção desse elemento. Porém, a presença de Cu não influenciou a adsorção de Zn.

A matéria orgânica proveniente da aplicação de dejetos suínos no solo não foi eficiente para imobilizar o Cu e Zn no perfil do solo, visto que ela não aumentou a adsorção desses elementos. Isso foi observado principalmente para o Cu.

Em geral, a maior dose aplicada de dejetos suínos no solo não foi aquela em que foram encontrados os maiores teores de cobre.

O Cu e o Zn se ligaram preferencialmente aos óxidos de ferro e a matéria orgânica, respectivamente. Nesses compartimentos a energia de ligação é mais forte, quando comparada com a energia de ligação do compartimento solúvel + trocável, em que a extração do Cu e Zn foi pouco relevante. Isso indica que esses elementos se ligam preferencialmente a compartimentos de menor biodisponibilidade.

6 REFERÊNCIAS

ACCS - ASSOCIAÇÃO CATARINENSE DE CRIADORES SUÍNOS. **Dados da Suinocultura.** 2004. Disponível em:<www.accs.org.br>. Acesso em: 20 ago. 2008.

AGBENIN, J. O.; OLOJO, L. A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter. **Geoderma,** Amsderdam, v.119, n.8, p. 85-95, mar. 2003.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils.** New York: J. Wiley, 1990. 339 p.

ANDRADE, A. F. M; AMARAL SOBRINHO N. M. B.; MAGALHÃES, M. O. L.; NASCIMENTO, V. S.; MAZUR, N. Zinco, chumbo e cádmio em plantas de arroz (*Oryza Sativa* L.) cultivadas em solo após adição de resíduo siderúrgico. **Cienc. Rural,** Santa Maria, v.38, n.7, p.1877-1885, out. 2008.

ANDRÉ, E.M; CRUZ, M.C.P.; FERREIRA, M.E. & PALMA, L.A.S. Fração de zinco em solo arenoso e suas relações com disponibilidade para *Cynodon* spp. C.V. Tifton-85. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.27, n.3, p.451-459, jun. 2003.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and waster.** 17 ed. Washington, 1989. 1215 p.

ARAÚJO, J.C.T. ; NASCIMENTO C.W.A. Resdistribuição entre frações e teores disponíveis de zinco em solos incubados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v. 29, n.4, p. 635-644, jul. 2005.

ARIAS, M.; PÉRES-NOVO, C.; LÓPEZ,E.; SOTO,B. Competitive adsorption e desorption of copper and zinc in acid soils. **Geoderma,** Amsdertam, v.133, n.3, p. 151-159, ago. 2005.

ATANASSOVA, I. Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption soil clays. **Water Air Soil Pollut,** Dordrecht, v.113, p. 115-125, 1999.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY.**Toxicological profile of copper**. Georgia: U.S. Department of health and human services, 2004. Disponível em: < www.atsdr.cdc.gov > . Acesso em: 20 jan. 2009.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY **Toxicological profile of zinc.** Georgia: U.S. Department of health and human services, 2005. Disponível em: < www.atsdr.cdc.gov > . Acesso em: 20 jan. 2009.

BERTON, R. S. Riscos de contaminação do agrossistema com metais pesados. In: BETTIOL.W.; CAMARGO, O. A. **Imapacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto.** Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312 p.

BETTIOL,W.; CAMARGO,O.A. **Impacto Ambiental do Uso Agrícola do Lodo de Esgoto.** Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312 p.

BIDONE, E. D.; LAYBAUER, L.; CASTILHOS, Z. C.; MADDOCK, J. L. Environmental risk increase due to heavy metal contamination caused by a copper mining activity in Southern Brazil. **An. Acad. Bras. Ciênc,** Rio de Janeiro, v.73, n.2, p.277-286, jun. 2001.

BORGES, M.R; COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I-Fracionamento. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.8, n.3, p.543-555, jun. 2004.

BORGES JÚNIOR, M.; MELLO, J.W.V.; SHAEFER, C.E.; DUSSIN, T.M.; AMIM JÚNIOR, J. Distribuição e formas de ocorrência de zinco em solos no município de Vazante – MG. **R. Bras. Ci. Solo,** Viçosa**,** v.32, n.5, p.2183-2194, out. 2008.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V; ABREU, C.A. **Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura.** Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001. 600 p.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. agropec. Bras,** Brasília, v.40, n.4, p.361-367, abr. 2005.

CASALI, C.A.; MOTERLE,D.F.; RHEINHEIMER, D.S.; BRUNETTO,G.; CORCINI, A.L.M.; KAMINSKI, J.; MELO, G. W. B. Formas e dessorção de cobre em solos em solos cultivados com videira na serra gaúcha do Rio Grande do Sul. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.32, n.4, p.1479-1487, ago. 2008.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTEO AMBIENTAL. **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E.** Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo, 2005.

CONSEMA - CONSELHO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. Resolução Nº. 003/2008. Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental passíveis de licenciamento ambiental pela Fundação do Meio Ambiente – FATMA e a indicação do competente estudo ambiental para fins de licenciamento. **Diário Oficial Eletrônico,** n.º18.351, de 29 de abril de 2008.

CÔRREA, J. **Mineralogia e gênese das principais classes de solos de encostas basálticas do Estado de Santa Catarina**, 2004. 92p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) – Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC – 2004.

CQFS - COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO RS/SC. **Manual de Adubação e de Calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.**10. ed. Porto Alegre, 2004. 394p.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C.W.A.; PIMENTEL, R. M. M; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **R. Bras. Ci. Solo,** Viçosa, v.32, n.3, p.1319-1328, jun. 2008.

DUDKA, S.; PIOTROWSKA,M.; CHLOPECKA, A. Effect of elevated concentrations of Cd and Zn in soil on spring wheat yield and the metal content of the plants. **Water Air Soil Pollut.,** Dordrecht, v.76, n. 3-4, p.333-341, ago. 1994.

ECHEVERRÍA, J.C.; MORERA, M.T.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Competitive sorption of heavy metals by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. **Environ. Pollut.**, v. 101, p. 275-284, 1998.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análise do solo.** Rio de Janeiro: Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo, 1997. 212 p.

ERNANI, P. R. **Química do solo e disponibilidade de nutrientes.** Lages: O autor, 2008. 229 p.

FAGERIA, N. K. Níveis adequados e tóxicos de zinco na produção de arroz, feijão, milho, soja e trigo em solo de cerrado. **Rev. bras. eng. agric. ambient**., Campina Grande, v.4, n.3, p.390-395, set./dez. 2000.

FATMA - FUNDAÇÃO DO MEIO AMBIENTE DE SANTA CATARINA. **Instrução normativa nº11, de 13/12/2004.** Disponível em: < www.fatma.sc.gov.br >. Acesso em: 10 ago. de 2008.

GATIBONI, L. C.; BRUNETTO,G.; KAMINSKI,J.; RHEINHEIMER, D.S.; CERETTA, C.A.; BASSO,C.J. Formas de fósforo no solo após sucessivas adições de dejeto líquido de suínos em pastagem natural. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.32, n.4, p. 1753-1761, ago. 2008.

GIROTTO. E. **Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejeto líquido de suínos.** 2007. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M. MENDONÇA, E.S. Extração fracionada de metais pesados em Latossolo Vermelho Amarelo. **R. Bras. Ci. Solo,** Viçosa, v. 21, n.4, p. 543-551, 1997.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS,M.L.; MARCHI. G. Elementos-Traço em solos e sistemas aquáticos. In: ALVES, A.G.C.; MARQUES,J.G.W. **Tópicos em Ciência do Solo**, 2005.

GUPTA, C.U. Micronutrientes e Elementos Tóxicos em Plantas e Animais. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V; ABREU, C.A. **Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura.** Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001.

HAIR Jr., J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L.; BLACK, W.C. 2005. **Análise multivariada de dados.** 5 ed. Bookman : São Paulo, SP. 593 p.

HAN, F. X.; KINGERY, W.L.; SELIM, H.M.; GERARD, P.D. Accumulation the heavy metals in a long-term poultry waste amended soil. **Soil Sci,** Baltimore, v. 165, n.3, p. 260-268, mar. 2000.

HERNÁNDEZ, D.; PLAZA, C.; SENESI, N.; POLO, A. Detection of copper (II) and zinc(II) binding to humic acids from pig slurry and amended soils by fluorescence spectroscopy. **Environ. Pollut,** New York, v.143, n.5, p. 212-220, set. 2006.

JOHNSONS, R.A.; WICHERN, D.W. **Applied nultivariate statistical analysis.** 5. Prentice Hall : New Jersey, 2002. 767 p.

JONDREVILLE, C.; REVI, P.S.; DOURMAD, J.Y. Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weanig to slaughter. **Livest. Prod. Sci.,** v. 84, n. p.147-156, 2003.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soil. **Clays Clay Miner.** Lawrence, v.6, n.1, p.401-408, dez., 1982.

KINNIBURGH, D.G.; J JACKSON, M.L.; SYERS, K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metals cations by hidrous oxide gels of iron and aluminum. **Soil. Sci. Soc. Am. J,** Madison, v.40, p.796-799, set. 1976.

KNEZEK; ELLIS. Essencial Micronutrients IV: Copper, Iron, Manganese and Zinc. In: DAVIES, B.E. **Applied soil trace elements.** J. Wiley: New York, 1980. 482p.

L'HERROX, L.; ROUX, S.L.; APPRIOU, P.; MARTINEZ, J. Behavior of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). **Environ. Pollut.**, v.97, n.1, p. 119-130, 1997.

LITTEL, R.C.; FREUND, R.J.; SPECTOR, P.C. **SAS System for Linear Models.** 3. ed. SAS Institute Inc.: Cary, 1991. 329 p.

LIU, S.; WANG, X.; LU, L.; DIAO, S.; ZHANG, J. Competitive complexation of copper and zinc by sequentially extracted humic substances from manure compost. **Agric. Sci. China.** vol.7, n.10, p.1253-1259, 2008.

LOPES, C.; PELOZATO, M.; SOUZA, M.C.; CAMPOS,M.L.; SILVEIRA, C.B. Efeito do pH e da força iônica na adsorção de cádmio e cobre em Latossolo Bruno e Nitossolo Vermelho da região oeste catarinense. In: FERTBIO, 2008, Londrina-PR. **Resumos.** Londrina: Embrapa Soja: SBCS: IAPAR: UEL, 2008.

LÓPEZ ALONSO,M.; BENEDITO, J.L.; MIRANDA, M.; CASTILLO,C.; HERNÁNDEZ, J.; SHORE, R.F. The effect of pig farming on copper and zinc accumulation in Catlle in Galicia (North-Western Spain). **The Vet. J.,** v.160, p. 259-266, 2000.

MACHADO, L.C.P. **Os suínos.** A granja Ltda: Porto Alegre, 1967. 622 p.

MANN,S.S.; RITCHIE,G.S.P. The influence of pH on the forms of cadmium in four west Australian soils. **Aust. J. Soil Res.** Melbourne, v.31, p.255-270, 1993.

MARCATO, C.E.; PINELLI, E. CECCHI, M.; WINTERTON, P.; GUIRESSE,M. Biovailability of Cu and Zn in raw and anaerobically digested pig slurry. **Ecot. environ. safety.** In press, 2008.

MARTINS, A.L.C.; BATAGLIA, O.C.; CAMARGO, O.A. Copper, nickel and zinc phytoavailability in an oxisol amended with sewage sludge and liming. **Sci. agric.** Piracicaba, v.60, n.4, p.747-754, 2003.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F. JORDÃO, C.P. COSTA, L.M. Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **R. Bras. Ci. Solo.** Campinas, v.20, n.3 p.379-386,1996.

MCBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soil.** 1 ed. New York: Oxford University Press, 1994. 341 p.

MELO, E.E.C.; NASCIMENTO, C.W.A.; SANTOS, A.C.Q.; SILVA, A.S. Disponibilidade e fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciênc. Agrotec.**, Lavras, v.32, n.3, p.776-784, jun. 2008.

MIAOMIAO, H.; TIAN,G.; LIANG, X. Phytoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge. **J. Hazard. Mater**, v.163, p.671-677, april, 2008 a.

MIAOMIAO, H.; WENHONG, L.; XINQIANG, L.; DONGLEI,W.; GUANGMING, T. Effect of composting process of phytoxicity and speciation of copper, zinc and lead in sewage sludge and swine manure. **Waste Manag.**, v.29, p.590-597, feb., 2008b.

MORAL, R.; PEREZ-MURCIA, M.D.; PEREZ-ESPINOSA, A.; MORENO-CASELLES, J.; PAREDES, C.; REFETE, B. Salinity, organic content, micronutrients and heavy metals in pig slurries from South-eastern Spain. **Waste Manag.**, v.28, p. 367-371, dec., 2007.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos.** 2004. 108 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MORERA, M.T.; ECHEVERRÍA, J.C.; MAZKIARÁN, C.; GARRIDO, J.J. Isotherms and sequencial extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environ. Pollut.**, New York, v.113, n.4, p. 135-144, ago. 2001.

MORTVEDT, J.J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes. Presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V; ABREU, C.A. **Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura.** Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001.

MOUTA, E.R.; SOARES, M.R..; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v.19, n.5, p.1010-1016, 2008.

NACHTIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C.; ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. **Pesq. Agropec. Bras.**, Brasília, v.42, n.3, p.427- 434, 2007.

NCR - NATIONAL RESERCH COUNCIL. **Nutrient Requirements of Swine.** 10 ed. Washington, D. C: National Academy Press,1998. 189p.

NYAMAMGARA J.; MEZEZEWA. J. The effect of long-term sewage sludge application on Zn, Cu, Ni and Pb levels in a clay loan soil under pasture grass in Zimbabwe. **Agric, Ecos. Environ.**, v.73, n.3, p.199-204, may. 1999.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açucar. **Sci. agric.,** Piracicaba, v.58, n.4, p.807-812, dez. 2001.

PEDROZO, M.F.M. ; LIMA I.V. **Ecotoxicologia do Cobre e seus Compostos.** Salvador: CRA, 2001. 128p.

PELOZATO, M. **Valores de referência de cádmio, cobre, manganês e zinco para solos de Santa Catarina.** 2008. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Estadual de Santa Catarina, 2008.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI,N. SILVA, M.L.N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. agropec. bras.,** Brasília, vol.36, n.8, p.1077-1084, Ago., 2001.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI,N.; COSTA,E.T.S.; LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo, de metais pesados em Latossolos com mineralogia contrastantes. **R. Bras. Ci. Solo.** Viçosa, v.31, n.4, p. 819-826, ago., 2007.

PLAZA, C.; SENESI, N.; POLO, A.; BRUNETTI, G.; GARCÍA-GIL, J.C. D'ORAZIO, V. Soil fulvic acid properties as a means to asses the use of pig slurry amendment. **Soil Till. Res.**, v. 47, p.179-190, jun. 2003.

PLAZA, C.; SENESI, N.; GARCÍA-GIL, J.C.; POLO, A. Copper (II) complexation by humic and fulvic acids from pig slurry and amended and non-amended soils. **Chemosphere.** v.61, p. 711-716, 2005.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. 2008. Disponível em: < http://www.R-project.org >. Acesso em: 20 dez. 2008.

RAIJ. B.V. Pesquisa e desenvolvimento em micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V; ABREU, C.A. **Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura.** Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001.

RÖMHELD, V. Aspectos fisiológicos dos Sintomas de Deficiência e Toxicidade de Micronutrientes e Elementos Tóxicos em Plantas Superiores. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.V; ABREU, C.A. **Micronutrientes e Elementos Tóxicos na Agricultura.** Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001.

SANTOS, G.C.G.; BERTON, R.S.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Zinc availability for corn grown on an oxisol amended with flue dust. **Sci. agric.,** Piracicaba, v.63, n.6, p.558-563, dec. 2006.

SAS Institute Inc® 2003. **SAS Ver. 9.1 . 3** SAS Institute Inc.: Cary, NC, USA. Lic. UDESC, 2003.

SAVIOZZI, A.; LEVI-MINZI, R.; RIFFALDI, R.; VANNI, G. Laboratory studies on application of wheat straw and pig slurry to soil and the resulting environmental implications. **Agric, Ecos. Environ.**, v.61, p. 35-43, jan. 1997.

SEGANFREDO, M. A. Os dejetos de suínos são um fertilizante ou poluente do solo? **Cad. Ci. Tec.** Brasília, v.16, n.3, p. 129-141, set./dez. 1999.

SILVA, D. C. P. R.; **Rendimento de milho e atributos químicos em latossolo vermelho fertilizado com adubo solúvel e dejeto suíno.** 2009. 71p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo), Universidade Estadual de Santa Catarina, 2009.

SILVA, E.S. Zinco. In: AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A. A. **Metais: Gerenciamento da toxicidade.** São Paulo: Editora Atheneu, 2003.

SILVEIRA, M.L.A. **Extração seqüencial e especiação iônica de zinco, cádmio e cobre em Latossolos tratados com biossólido.** 2002. 166 p. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Braz. arch. biol. technol.**, v.46 n.4, p.529-536, dec. 2003.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; GUILHERME, L.R.G.; Biosolids and heavy metal in soils. **Sci. Agri.**, Piracicaba, v.60, n.4, p. 793-806, dec. 2003.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; O'CONNOR,G.A.; CHANG, A.C. Heavy metals sequential extraction methods-a modification for tropical soils. **Chemosphere**, v.64, n.11, p.1929-1938, sep. 2006.

SILVEIRA, M.L.; ALLEONI, L.R.F.; CHANG, A. Condicionadores químicos de solo e retenção e distribuição de cádmio, zinco e cobre em Latossolos tratados com biossólido. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.32, n.3 p. 1087-1088, jun. 2008.

SOARES, C. R. F. S.; GRAZZIOTTI, P. H.; SIQUEIRA, J.O.; CARVALHO, J. G. de C.; MOREIRA, F.M.S. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. **Pesq. agropec. bras.** Brasília, v.36, n.2, p.339-348, fev. 2001.

SONMEZ, S.; KAPLAN, M.; SONMEZ, N. K.; KAYA, H.; UZ, I. High level of copper application to soil and leaves reduce the growth and yield of tomato plants. **Sci. agric.,** Piracicaba, v.63, n.3, p. 213-218, maio/jun. 2006.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry.** San Diego: Academic Press, 1995. 267p.

SPOSITO, G.; LUND, L.J.; CHANG, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I-Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.46, n.2, p. 260-264, mar. 1982.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. Oxford University Press: New York, 1989. 277p.

SRIVASTAVA, P. SINGH, B.; ANGOVE, M. Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. **Col. Int. Sci.,** v.290, p. 28-38, 2005.

STEEL, R.G.D.; TORRIE, J.H.; DICKEY, D.A. 1997. **Principles and procedures of statistics – a biomerical approach.** 3. Ed. McGraw-Hill : New York, USA. 666 p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: Genesis, composition, reactions.** A Wiley-Interscience publication, 1982. 443 p.

STEVENSON, F.J. **Cycles of soil.** C, N, P, S, micronutrients. A Wiley-Interscience publication, 1986. 380p.

TAN, K. H. **Principles of Soil Chemistry.** Marcel Dekker, Inc: New York, 1982.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. & BISSANI, C.A. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p.

TESSIER, A.; CAMPBELL, C.G.C.; BISSON,M. Sequential Extraction Procedure for the Speciaton of Particulate Trace Metal. **Anal. Chem.,** Washington, v.52, n.7, p.844-851, 1979.

UAUY, R.; OLIVARES, M.; GONZALEZ, M. Essentiality of cooper in humans. **Am. J. Clin. Nutr.,** v.67S, p.952S-959S, 1998.

UNWIN, R. J. **Copper in pig slurry.** Some effects e consequences of spreading on grassland. In: inorganic pollution in agriculture. London: HMSO, 1977.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria: Copper.** Geneva, 1998. Disponível em: <www.inchem.org>. Acesso em: 20 jan. 2009.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria: Zinc.** Geneva, 2001. Disponível em: < www.inchem.org >. Acesso em: 20 jan. 2009.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo