

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DO SOLO**

**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E FORMAS
DE COBRE EM SOLOS DE ÁREAS DE VIDEIRA**

TESE DE DOUTORADO

Karine Arend

Santa Maria, RS, Brasil

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E FORMAS DE COBRE EM
SOLOS DE ÁREAS DE VIDEIRA**

por

Karine Arend

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência do Solo

Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva

Santa Maria, RS, Brasil

2010

Arend, Karine, 1972-
A681s Substâncias húmicas e formas de cobre em solos de áreas de videira / Karine Arend. – Santa Maria, 2010.
115 f. ; il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, 2010.
“Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva”

1. Ciência do solo 2. Cobre 3. Videira 4. Solos 5. Matéria orgânica I. Silva, Leandro Souza da II. Título

CDU: 634.8

Ficha catalográfica elaborada por
Patrícia da Rosa Corrêa – CRB 10/1652
Biblioteca Setorial do Centro de Ciências Rurais/UFSM

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E FORMAS DE COBRE EM
SOLOS DE ÁREAS DE VIDEIRA**

Elaborada por
Karine Arend

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Ciência do Solo

COMISSÃO EXAMINADORA

Leandro Souza da Silva, Dr.
(Presidente/Orientador)

João Kaminski, Dr (UFSM)

Carlos Alberto Ceretta, Dr (UFSM)

George Wellington Bastos de Melo, Pesq. Dr (EMBRAPA/CNPUV)

Deborah Pinheiro Dick, Dra. (UFRGS)

Santa Maria, 29 de março de 2010

DEDICO aos meus pais Oldemar Arend (*in memoriam*) e Luiza Arend, pela educação, atenção e amor primordial, especialmente por me fazer sonhar e ensinar que devo correr atrás de meus sonhos.

“Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Cada um de nós compõe a sua história,
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz
De ser feliz.”

(Almir Sater e Renato Teixeira)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Leandro Souza da Silva, pela orientação, incentivo e confiança durante a Pós-Graduação, principalmente por ser exemplo admirável como docente e orientador.

Ao professor Carlos Alberto Ceretta, pela co-orientação, amizade, incentivo, confiança, ensinamentos, conselhos e exemplo de dedicação ao ensino superior.

Ao professor Danilo Rheinheimer dos Santos, pela co-orientação e pela possibilidade de reflexão do papel do docente na formação do aluno.

Ao pesquisador George Wellington de Melo, junto a Embrapa Uva e Vinho, pela contribuição essencial na elaboração do projeto.

A professora Deborah Pinheiro Dick pelo incentivo e colaborações essenciais para melhoria do trabalho de tese e pelo exemplo de dedicação à pesquisa.

Ao professor João Kaminski por aceitar o convite de fazer parte da banca e ter colaborado pela melhoria do trabalho.

Aos colegas do Setor de Química e Fertilidade do Solo, em especial à Julia, Eduardo, Simone, Elisandra, Diovane e Gustavo, pelo companheirismo, amizade e ajuda na execução dos experimentos.

A todos os professores do Departamento de Solos da UFSM, pelo apoio e ensinamentos.

Aos funcionários do Departamento de Solos e do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, especialmente a Luiz Finamor pela sua alegria e apoio constante.

Aos funcionários do Laboratório de Análise de Solo e Tecido da Embrapa Uva e Vinho, Volmir, Alexandre e Vanderlei, pela ajuda na coleta das amostras de solo.

Aos colegas da URI dos Cursos de Química e Farmácia, especialmente Sandro, Anagilda, Leandro, Cazarolli, Mário e Rodrigo.

Aos alunos da URI que foram minha motivação para continuar os estudos, principalmente ao Clayton, Alessandra, Giovane e Henrique pela ajuda nos experimentos do trabalho e auxílio na proposta de tratamento dos resíduos produzidos nas análises de solos.

Aos funcionários do Laboratório de Solos do Pólo de Modernização Tecnológica da URI – Campus de Frederico Westphalen, Lênio e Gilberto, pela ajuda nas análises, em especial a ‘dona’ Ireni pelo chimarrão de todo dia.

Às grandes amigas Izabel Cristina, Gema e Julia que estiveram ao meu lado em todos os momentos oferecendo seus ombros nos momentos mais delicados e seus sorrisos nos momentos de alegria.

Ao Gustavo por mostrar que a vida, às vezes, é uma caixa de surpresas.

Aos amigos Verciane, Robson, Elisandra, Rodrigo e Sandro pela parceria nas inúmeras viagens de idas e vindas entre Frederico Westphalen e Santa Maria.

Aos meus pais Luiza e Oldemar (*in memoriam*), meus irmãos Cristine e Harlinton, cunhado Gilberto e meus sobrinhos pelo carinho nesses anos movimentados e pela motivação na realização desse sonho.

Aos colegas conselheiros do Conselho Regional de Química – 5ª região por terem sido companheiros nos momentos finais.

À Universidade Federal de Santa Maria e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, pela oportunidade de realização do curso.

À Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI) pela oportunidade de aperfeiçoamento concedida e pela estrutura oferecida.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria, RS, Brasil

QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA E DISPONIBILIDADE DE COBRE EM SOLOS DE ÁREAS DE Videira

Autora: Karine Arend
Orientador: Prof. Dr. Leandro Souza da Silva
Data e Local da Defesa: Santa Maria, março, 2010

No Brasil a uva é produzida em várias regiões, principalmente na pequena propriedade, porém é no sul do país que a cultura da videira tem grande importância econômica, pois seu cultivo é feito para suprir a demanda das indústrias de sucos e vinhos que foram implantadas na região pelos descendentes de italianos. A aplicação contínua de calda bordalesa como fungicida tem causado uma elevação nos teores de cobre em solos de vinhedo, principalmente nas camadas superficiais de solos, provocando maior disponibilidade do elemento e causando fitotoxicidade às plantas. A fitotoxicidade do cobre depende da distribuição relativa entre as formas químicas desse metal, as quais são relacionadas às propriedades físico-químicas de cada solo, sendo as formas solúveis do metal, forma livre ou complexada à matéria orgânica (MO), mais fitotóxicas em relação às formas insolúveis na forma de sais ou associados à MO, óxidos e argilas presentes na fase sólida do solo. No solo, o cobre é tóxico para uma grande variedade de organismos, afetando o crescimento, a morfologia e o metabolismo de microrganismos, e dessa forma, provocando alteração nas características da matéria orgânica do solo (MOS), uma vez que esses microrganismos são responsáveis pela sua degradação. Também, o cobre possui a capacidade de formar complexos estáveis com a MOS, protegendo-a do processo de humificação, pois a formação dos complexos impede que essas macromoléculas estejam aptas a participar de outras reações químicas e sofrer modificações em sua estrutura. Os objetivos da tese foram: a) caracterizar formas e determinar adsorção/dessorção de cobre em solos com e sem histórico de aplicação de calda bordalesa; b) extrair e analisar a qualidade de substâncias húmicas de solos incubados com diferentes teores de cobre; e c) estimar a disponibilidade do cobre às plantas em solos com aplicação de diferentes teores de cobre. Para o desenvolvimento da tese, amostras superficiais (0–10 cm) de seis solos foram coletadas em áreas de vinhedos com histórico de aplicação sistemática de calda bordalesa e de áreas próximas com mata nativa sem adição de cobre na Serra Gaúcha. Estudos de adsorção e dessorção foram feitos para verificar a capacidade máxima de retenção do cobre no solo, e foram relacionados com estudos de fracionamento do cobre utilizados para quantificar e qualificar as formas de retenção do metal em diferentes componentes do solo. Quatro solos foram incubados em sacos plásticos, com adição de diferentes quantidades de cobre (0, 200, 400, 600 e 1.200 mg kg⁻¹), sendo coletados periodicamente para análises químicas. Algumas amostras desses solos foram selecionadas para a realização do fracionamento químico para o estudo das características químicas das substâncias húmicas. Os resultados mostraram que solos sob mata nativa possuem baixo teor de cobre, entre 77,2 a 84,7 mg kg⁻¹, ligados principalmente nas frações mais estáveis como a residual e de MOS, em comparação a solos com cultivo de videira com teores totais entre 674,2 a 1.154,6 mg kg⁻¹, distribuídos em todas as frações do solo, porém a retenção nas frações mais estáveis diminuiu para 51,0 a 78,2%. Os solos possuem alta capacidade de adsorção e ocorre alta histerese devido à presença de sítios com alta afinidade com o cobre. Os estudos de incubação sugerem que a presença desse metal em alta concentração afeta o processo de humificação da MOS, que explica o fato das substâncias húmicas de solos de vinhedo ter menor aromaticidade com maior presença de grupos funcionais comparadas às de solos sob mata nativa. A disponibilidade desse elemento foi alterada após o período de incubação e pode estar relacionada ao teor da fração de ácidos húmicos (C_{AH}) presentes no solo e a variação de pH do solo. O desenvolvimento das plantas foi afetado com a elevação do teor de cobre disponível e teve relação diretamente proporcional com a fração de ácidos fúlvicos (C_{AF}).

Palavras-chave: cobre, videira, matéria orgânica

ABSTRACT

Doctorate Thesis
Post-Graduate Program in Soil Sciences
Federal University of Santa Maria, RS, Brazil

ORGANIC MATTER QUALITY AND COPPER AVAILABILITY IN VITICULTURE SOIL

Author: Karine Arend
Adviser: Leandro Souza da Silva
Date and Local of the defense: Santa Maria, March 2010

In Brazil, the grape is produced in several regions, but in the South that the culture of the vine has great economic importance because it has suitable climatic conditions for growing this species. The application continues to Bordeaux mixture as a fungicide has caused a rise in copper in vineyard soils, especially in the copper layers of soil, causing an increased bioavailability and causing greater phytotoxicity to plants. The phytotoxicity of copper depends on the relative distribution between the chemical forms of metal, which are related to physical and chemical properties of each soil, and the soluble metal in free or complexed with organic matter (OM) present, more phytotoxic to the forms in the form of insoluble salts or associated with organic matter, oxides and clays present in the soil solid phase. Copper is toxic to a wide variety of edaphic organisms, affecting growth, morphology and metabolism of microorganisms, and thus adversely affect the characteristics of soil organic matter (SOM), since these microorganisms are responsible for degradation. Also, copper has the ability to form stable complexes with the MOS, protecting it from the humification process, because the complex formation prevents these macromolecules are able to participate in other chemical reactions and undergo changes in its structure. The overall purpose of the thesis was to evaluate the relationship between MOS and copper in soil, related to the chemical characteristics of SOM and bioavailability of copper. For the development of theory, surface samples (0-10 cm) of six soils were collected in areas of vine with a history of systematic application of heavy metals and nearby areas with native plants without copper in Serra Gaucha region of Brazil. Studies of adsorption and desorption were done to verify the retention capacity of copper in the soil, and were related to studies of fractionation of copper used to quantify and qualify the ways of metal retention in different soil components. Four soils were incubated in plastic bags, with the addition of different amounts of copper (0, 200, 400, 600 and 1.200 mg kg⁻¹), were collected periodically for chemical analysis. Some samples of these soils were selected for the creation of chemical fractionation to study the chemical characteristics of humic substances. The results showed that soils under native forest have low copper content, from 77.2 to 84.7 mg kg⁻¹, linked mainly in fractions more stable as the residual and MOS compared to soils with a vineyard with levels total of 674.2 to 1154.6 mg kg⁻¹, distributed in all fractions of soil, but the retention in the more stable fractions decreased of 51.0 to 78.2% of appropriations. Studies of adsorption and desorption showed that the soils have high adsorption capacity and high hysteresis occurs due to the presence of sites with high affinity for copper. The incubation studies showed that the presence of this metal in high concentration affects the process of humification of the SOM, which explains the fact that humic substances from soils of vineyards have less aromaticity with greater presence of functional groups compared to soil under native forest. The availability of this element was changed after the incubation period and may be related to the content of the fraction of humic acid (C_{AH}) in the soil and changes in soil pH. Plant growth was affected with the increase of copper content available and was directly proportional to the fraction of fulvic acid (C_{AF}).

Key words: copper, viticulture, organic matter

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Teor médio natural de metais pesados nos principais tipos de rochas e na solução do solo.....	20
TABELA 2 - Esquema de extração sequencial baseado na metodologia de Tessier et al. (1979).....	39
TABELA 3 - Atributos físicos e químicos do solo na camada 0-10 cm dos solos coletados.....	42
TABELA 4 - Teor de cobre total e de cobre extraído sequencialmente com cloreto de Mg ($MgCl_2$), acetato de sódio (CH_3COONa), cloridrato de hidroxilamina ($NH_2OH.HCl$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)/ácido nítrico (HNO_3), cobre residual e somatório das frações, em solos coletados.....	43
TABELA 5 - Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Langmuir para adsorção de cobre nos diferentes solos.....	47
TABELA 6 - Teores de carbono dos extratos HCl (C_{HCl}), SH (C_{SH}), AF (C_{AF}), AH (C_{AH}) e humina (C_{HU}) para os solos originais.....	63
TABELA 7 - Teores de carbono dos extratos HCl (C_{HCl}), SH (C_{SH}), AF (C_{AF}), AH (C_{AH}) e humina (C_{HU}) para os solos incubados por 360 dias sem e com adição de cobre (1.200 mg kg^{-1}).....	64
TABELA 8 - Composição elementar, razão atômica e índice E_4/E_6 dos Ácidos Húmicos extraídos dos solos amostrados.....	67
TABELA 9 - Índice E_4/E_6 das SH extraídas dos solos amostrados (A) e dos solos incubados por 360 dias sem (B) e com adição de cobre (1.200 mg kg^{-1}) (C).....	69

TABELA 10 - Teores de cobre disponível em solos sem e com adição de cobre (1.200 mg kg ⁻¹) sob diferentes períodos de incubação.....	78
TABELA 11 - Valores de pH dos solos coletados e incubados sem e com adição de cobre em diferentes tempos de incubação e teores de cobre.....	81

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema demonstrativo do fluxo dos ácidos orgânicos no solo..	25
FIGURA 2 - Localização da coleta de amostras.....	37
FIGURA 3 - Isotermas de adsorção a) NeoBGMa; b) NeoBGVi; c) CamBGMa, d) CamBGVi, e) NeoFCMa e f) NeoFCVi.....	45
FIGURA 4 - Energia livre (em módulo) das reações de adsorção do cobre em solos estudados. a) NeoBGMa e NeoBGVi; b) CamBGMa e CamBGVi, c) NeoFCMa e NeoFCVi.....	49
FIGURA 5 - Relação entre o cobre dessorvido e previamente adsorvido nos solos a) NeoBGMa; b) NeoBGVi; c) CamBGMa, d) CamBGVi, e) NeoFCMa e f) NeoFCVi.....	52
FIGURA 6 - Proporção relativa de cobre em solos com adição de 1.200 mg kg ⁻¹ de cobre.....	53
FIGURA 7 - Proporção relativa de cobre em solos com adição de 1.200 mg kg ⁻¹ de cobre antes (NeoBGVi-a e NeoFC-a) e após 360 dias de incubação (NeoBGVi-b e NeoFC-b).....	54
FIGURA 8 - Espectros de infravermelho dos AH extraídos dos solos: a) NeoFCMa e NeoFCVi; b) CamFCMa e CamFCVi e c) NeoBGMa e NeoBGVi.....	66
FIGURA 9 - Espectros de infravermelho de AF das amostras: a) sem incubação; b) incubada sem adição de cobre e c) incubada com adição de 1.200 mg kg ⁻¹ durante 365 dias.....	68
FIGURA 10 - Esquema da dinâmica do cobre no solo.....	74

FIGURA 11 - Relação entre o cobre disponível e quantidade de cobre adicionado aos solos no 1º dia (A) após 360 dias (B) de incubação: A) NeoBGVi, B) NeoBGMa, C) NeoFCMa e D) NeoFCVi.....	80
FIGURA 12 - Relação entre cobre disponível (HCl) e carbono na fração de ácido húmico (C_{AH}) dos solos incubados com alto teor de cobre (1.200 mg kg^{-1}): a) após 360 dias e b) 1 dia.....	82
FIGURA 13 - Plantas coletadas nas amostras de NeoFCMa da 2ª coleta (3 meses) submetidos à incubação com diferentes teores de cobre (400 mg kg^{-1} e 1.200 mg kg^{-1}) e com teores de cobre extraídos com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $9,3$ e $509,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A) antes da coleta e B) após a coleta e lavagem.....	83
FIGURA 14 - Relação entre altura da planta e cobre disponível (HCl) no solo NeoBGVi após a incubação a) 1 dia e b) 360 dias.....	84
FIGURA 15 - Relação entre altura das plantas e pH dos solos incubados com alto teor de cobre.....	85
FIGURA 16 - Relação entre altura das plantas e carbono na fração de ácidos fúlvicos (C_{AF}) dos solos incubados com alto teor de cobre.....	85
FIGURA 17 - Relação entre cobre disponível (HCl) no solo e cobre total nas plantas para as amostras incubadas durante 360 dias com cobre, 1.200 mg kg^{-1}	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Ácido fúlvico
AH	Ácido húmico
CC	Capacidade de campo
C/H	Razão atômica entre os elementos carbono e hidrogênio
C/N	Razão atômica entre os elementos carbono e nitrogênio
C/O	Razão atômica entre os elementos carbono e oxigênio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DCB	Ditionito/citrato/bicarbonato
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentaacético
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
E ₄ /E ₆	Razão de absorvância em 465nm e 665 nm
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HU	Humina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IHSS	Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas
MOS	Matéria orgânica do solo
ROLAS	Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo
SH	Substâncias Húmicas
SMP	Shoemaker, Mac lean, Pratt
TFSA	Terra fina seca ao ar
UV-Visível	Ultravioleta-Visível

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A - Locais das coletas (A - solo de videira e B - mata nativa).....	103
ANEXO B - Amostras de solo durante o processo de secagem (A) e durante a incubação (B).....	104
ANEXO C - Análise química de solos.....	105
ANEXO D - Extração sequencial proposta por Tessier et al. (1979).....	108
ANEXO E - Extração, purificação e análise das substâncias húmicas.....	110
ANEXO F - Experimento com as amostras de NeoFCMa da 2ª coleta (3 meses) submetidos à incubação com diferentes teores de cobre.....	114
ANEXO G - Determinação do teor de cobre na planta.....	115

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Metais no ambiente.....	19
2.2 Cobre nos solos sob cultivo de videira.....	21
2.2.1 Solos da Serra Gaúcha e o cultivo de videiras.....	22
2.3 Interação entre cobre e componentes do solo.....	24
2.3.1 Interação do cobre com a MOS	25
2.3.2 Interação do cobre com componentes minerais do solo	26
2.4 Alteração na qualidade da MOS provocada pelo cobre.....	29
2.5 Alteração da disponibilidade do cobre	30
3 CAPÍTULO I: FORMAS E SORÇÃO/DESSORÇÃO DE COBRE EM SOLOS DA SERRA GAÚCHA CULTIVADOS COM VIDEIRA	31
3.1 Introdução.....	32
3.1.1 Formas de cobre no solo.....	32
3.1.2 Fenômenos de sorção e dessorção de cobre no solo.....	33
3.2 Hipóteses e Objetivos	35
3.2.1 Hipóteses	35
3.2.2 Objetivos	35
3.3 Material e Métodos	36
3.3.1 Coleta, preparação e caracterização das amostras	36
3.3.2 Incubação do solo	38
3.3.3 Fracionamento químico de cobre	39
3.3.4 Estudos de sorção e dessorção	40
3.4 Resultados e Discussão	42
3.4.1 Extração sequencial nas amostras originais	43

3.4.2 Sorção e dessorção de cobre nas amostras originais.....	44
3.4.3 Extração sequencial nas amostras incubadas	53
3.5 Conclusões	55
4 CAPÍTULO II: QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS DA SERRA GAÚCHA COM ADIÇÃO DE COBRE	56
4.1 Introdução	57
4.2 Hipóteses e Objetivos	59
4.2.1 Hipóteses	59
4.2.2 Objetivos	60
4.3 Material e Métodos	60
4.3.1 Carbono orgânico em diferentes frações da MOS	60
4.3.2 Extração, purificação e caracterização das SH	61
4.4 Resultados e Discussão	62
4.4.1 Carbono orgânico em diferentes frações da MOS	62
4.4.2 Características das substâncias húmicas	65
4.5 Conclusões	69
5 CAPÍTULO III: DISPONIBILIDADE DO COBRE EM SOLOS DA SERRA GAÚCHA COM DIFERENTES HISTÓRICOS DE APLICAÇÃO DESSE ELEMENTO	71
5.1 Introdução	72
5.1.1 Disponibilidade de metais às plantas	73
5.1.2 Estimativa da disponibilidade de cobre com plantas	74
5.2 Hipóteses e Objetivos	76
5.2.1 Hipóteses	76
5.2.2 Objetivos	76
5.3 Material e Métodos	76
5.4 Resultados e Discussão	77
5.4.1 Disponibilidade de cobre	77
5.4.2 Desenvolvimento das plantas nos solos incubados com cobre	83
5.5 Conclusões	87
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89
ANEXOS	102

1 INTRODUÇÃO

Altos teores de metais pesados em solo são normalmente relacionados às atividades antropogênicas, sendo suas ocorrências cada vez mais frequentes devido ao avanço da industrialização e urbanização. A adição desses metais no solo ocorre de diversas formas, entre elas, através do descarte inadequado de resíduos urbanos, industriais e agrícolas. Outro fator responsável pelo aumento da concentração desses elementos no solo é o uso de insumos agrícolas fundamentais para promover uma maior produção de alimentos necessários para atender a demanda proporcionada pelo crescente aumento da população mundial.

Nesse contexto, formulações compostas de hidróxido e sulfato de cobre são geralmente usadas como fungicidas na agricultura, principalmente nas frutíferas. A utilização de calda bordalesa para o controle de fungos é feita de forma intensiva durante o cultivo de algumas frutas, como a uva e o figo. A frequente aplicação dessa formulação ao longo dos anos pode provocar contaminação nas áreas cultivadas. O aumento dos teores de cobre no solo favorece o aumento da disponibilidade desse elemento, como também, possibilita maior fitotoxicidade às plantas. Essa toxicidade pode se estender aos animais e homens através do consumo dos frutos dessas plantas e produtos derivados.

No solo o cobre é tóxico para uma grande variedade de organismos, afetando o crescimento, morfologia e metabolismo de microrganismos do solo, e conseqüentemente, provocando alterações nas características da matéria orgânica do solo (MOS), uma vez que esses microrganismos regulam sua dinâmica. Além disso, o cobre pode formar complexos estáveis com esses compostos promovendo proteção dessas moléculas, impedindo sua participação em reações de mineralização ou humificação. Assim, em solos com alta concentração de cobre, a MOS presente pode ter diferença na composição química quando comparada com a de ambientes não contaminados.

A relação entre a concentração de cobre e a composição química da MOS pode ser um indicativo da variação na disponibilidade do micronutriente às plantas. Como a disponibilidade do metal está relacionada à MOS, considera-se que em solos sob videira, com alto teor de cobre, a MOS presente seja menos humificada

quando comparada a de solos sem contaminação, interagindo diferenciadamente com o metal. Como consequência, a disponibilidade do cobre pode ser potencializada, pois poderá ocorrer aumento da concentração de moléculas orgânicas com baixo peso molecular, sendo essas solúveis e com possibilidade de complexar o íon metálico, evitando a imobilização do íon pelas partículas sólidas do solo.

Com esse trabalho avaliou-se o impacto da contínua aplicação de calda bordalesa em solos com cultivo de videira, verificando como o alto teor de cobre pode alterar a composição química da MOS, assim como, analisar se essas alterações podem modificar a disponibilidade desse elemento às plantas. Considerando o exposto, o objetivo geral da tese foi avaliar a relação entre a MOS e o cobre no solo em solos de áreas cultivadas com videiras na Serra Gaúcha, estudando as características químicas da MOS e a disponibilidade do cobre. Para isso, foram propostos três estudos com os seguintes objetivos específicos: a) caracterizar formas e sorção/dessorção de cobre em solos com e sem histórico de aplicação de calda bordalesa; b) extrair e analisar a qualidade de substâncias húmicas de solos incubados com diferentes teores de cobre; e c) estimar a disponibilidade do cobre às plantas em solos com aplicação de diferentes teores de cobre.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais no ambiente

Nas últimas décadas, o aumento da população mundial tem causado uma preocupação constante quanto à produção de alimentos e bens de consumo. O desenvolvimento da indústria proporcionou a utilização, em grande escala, de insumos químicos para promover uma maior produção de alimentos. Em contrapartida, o setor industrial foi responsável pela contaminação do ambiente através do descarte inadequado dos resíduos industriais. Como consequência, a qualidade do ar, da água e do solo tem diminuído. Entre os poluentes, destacam-se os metais pesados, sendo em parte considerados micronutrientes essenciais às plantas (Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn), às bactérias fixadoras de N (Co e Mo) e aos animais (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn) (ABREU et al., 2002).

A presença de metais no solo pode ser de origem natural ou antropogênica. A ocorrência natural desses metais depende, principalmente, do intemperismo e do material de origem; porém a sua concentração no solo depende do teor e da composição da fração argila, do teor de matéria orgânica e das condições físico-químicas (OLIVEIRA, 1996). O conteúdo médio natural desses metais na crosta terrestre depende da abundância das rochas, ou seja, se uma rocha com alto teor de determinado metal é predominante na região, o teor desse metal será mais elevado nos solos dessa região (Tabela 1).

As concentrações totais médias de Cu, Zn, Ni, Pb, Cd e Cr nos solos do mundo são 20, 10-300, 40, 10-150, 0,06 e 20-200 mg kg⁻¹, respectivamente (XIE; LU, 2000). O estudo feito por Fadigas et al. (2002), para caracterizar os teores naturais de metais pesados em solo do Brasil, especificadamente teores de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, mostrou que, em geral, os valores estão abaixo dos teores médios mundiais. Porém, os pesquisadores ressaltam que ainda é preciso avaliar uma quantidade mais significativa dos solos brasileiros.

A concentração de metais na solução do solo é bem menor e depende da solubilidade dos compostos formados pelos metais. Na Tabela 1, verifica-se que a concentração do cobre na solução do solo é bem maior quando comparada com os

outros metais citados, possivelmente porque os íons de cobre formam compostos solúveis quando interagem com ligantes presentes na solução do solo, como por exemplo, ácidos orgânicos exsudados pelas plantas (JONES, 1998).

Tabela 1 – Teor médio natural de metais pesados nos principais tipos de rochas e na solução do solo.

Elemento	Crosta terrestre	Rochas Ígneas			Rochas sedimentares			Solução do solo
		ultramáficas	máficas	graníticas	carbonatos	arenitos	folhelhos	
.....mg kg ⁻¹								mmol L ⁻¹
As	1,5	1	1,5	1,5	1	1	13	0,01
Cd	0,1	0,12	0,13	0,009	0,028	0,05	0,22	0,04
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19	0,08
Cr	100	2.980	200	4	11	35	90	0,01
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39	1
Hg	0,05	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18	0,0005
Ni	80	2.000	150	0,5	7	9	68	0,17
Pb	14	14	3	24	5,7	10	23	0,005
Se	0,05	0,05	0,13	0,05	0,03	0,01	0,5	0,06
Zn	75	58	100	52	20	30	120	0,08

Fonte: Alloway (1990) e Wolt (1994)

A origem antropogênica de metais pesados no solo está relacionada à deposição atmosférica, uso de insumos agrícolas e à utilização para descarte de lodos de tratamento de esgoto industrial e urbano, compostos de lixo, esterco de animais e resíduos industriais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esses resíduos geralmente são utilizados como insumos agrícolas para os cultivos em substituição aos adubos industrializados. Porém, o descarte desses resíduos deve ser feito com critérios estabelecidos quanto às quantidades, formas e frequência de aplicação (CQFS–RS/SC, 2004), como forma de evitar problemas ambientais.

A concentração de metais nos materiais descartados nem sempre é monitorada, uma vez que a utilização, por exemplo, de esterco suíno é feita por agricultores de pequenas propriedades como adubo orgânico, podendo comprometer a qualidade do solo com o aumento do teor de metais como cobre e zinco (MATIAS, 2006). A concentração desses elementos varia conforme o material utilizado como insumo agrícola, especialmente no lodo de esgoto e nos estercos de

animais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Dessa forma, os teores de metais encontrados nesses materiais podem ser utilizados para definir a quantidade desses resíduos que pode ser adicionada ao solo e a frequência de aplicação (TILLER, 1989; CQFS – RS/SC, 2004).

A utilização de insumos agrícolas também pode ser um fator de aumento da concentração desses elementos no ambiente. Por exemplo, adições globais de metais pesados ao solo por fertilizantes são da ordem de 50.000 a 580.000 kg ano⁻¹ de cobre e 260.000 a 1.100.000 kg ano⁻¹ de zinco (NRIAGU; PACYNA, 1988). Em solos agrícolas, observa-se aumento da concentração desses elementos como resultado do uso de insumos ou subprodutos usados com finalidade corretiva ou nutricional na agricultura, bem como de deposição dos resíduos industriais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

A avaliação dos efeitos causados pelo uso desses materiais deve ser realizada para verificar o aumento do teor dos metais no solo e, principalmente, quantificar os teores nas plantas cultivadas nesses solos. Um estudo feito por Camilotti et al. (2007) mostrou que ocorre o acúmulo de metais pesados nos solos com cultivo de cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça, percebendo que, nas doses aplicadas, esses resíduos ainda não apresentaram potencial de contaminação do sistema solo-planta.

Os solos de vinhedos geralmente possuem alto teor de cobre como consequência da aplicação contínua de calda bordalesa (solução coloidal feita com a mistura de sulfato de cobre e cal, diluídos em água) como fungicida para controle do míldio (*Plasmopara viticola*) (SONEGO, 2002). Esse fungicida tem sido amplamente utilizado devido a sua eficácia e baixo custo. Porém, a utilização por longos anos nesses solos tem sido a causa de contaminação de antigos vinhedos que, muitas vezes, têm sido abandonados devido à inviabilidade de cultivo de plantas nessas condições (FERNÁNDEZ-CALVIÑO et al., 2008).

2.2 Cobre nos solos sob cultivo de videira

Avaliando o teor de cobre em solos ácidos arenosos de vinhedos franceses, Flores-Velez et al. (1996) verificaram que o uso desse fungicida resultou em teores

totais de cobre no solo entre 100 a 1.500 mg kg⁻¹. Elevados teores de cobre em vinhedos também têm sido observados em solos de outros países com longo histórico de cultivo de videira, sendo que a acumulação desse metal ocorre nas camadas superficiais do solo, pois os íons de cobre interagem fortemente com os componentes presentes, principalmente com a MOS (DELUISA et al., 1996).

Na Serra Gaúcha, região do estado do Rio Grande do Sul que apresenta a maior área cultivada com videira do Brasil, é comum encontrar nos solos com histórico de cultivo de videira teores de cobre entre 13 a 540 mg kg⁻¹, extraído com HCl 0,1 mol L⁻¹ (BRUNETTO; MELO, 2005), mas é provável que esses teores possam ser ainda mais elevados. Estudo feito por Casali et al. (2008) mostrou que em solos com cultivo de videiras dessa região ocorreu aumento do teor total e das frações biodisponíveis de cobre no solo, inclusive da camada de 20 a 40 cm de profundidade, indicando que ocorre movimentação do cobre no perfil dos solos. Esses autores encontraram valores de 50,8 mg kg⁻¹ de cobre total para solo de mata nativa e de 665,3 mg kg⁻¹ em Neossolo Litólico e de 506,0 mg kg⁻¹ em Cambissolo Húmico com cultivo de videiras. Porém, esses valores podem ser maiores quando o tempo de plantio é maior, como mostra Mirlean et al. (2007). Esses autores, analisando solos de vinhedos antigos, com mais de 100 anos de cultivo no município de Bento Gonçalves com aplicação de 60-80 kg ha⁻¹ de sulfato de cobre por ano, encontraram valores elevados de cobre total de até 3.200 mg kg⁻¹.

2.2.1 Solos da Serra Gaúcha e o cultivo de videiras

As regiões fisiográficas dos Campos de Cima da Serra e Encosta Superior do Nordeste, localizadas no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul, possuem solos derivados de rochas vulcânicas ácidas e relevo que varia de suave ondulado a forte ondulado (STRECK et al., 2008). Esses solos são geralmente ácidos, com elevado teor de Al⁺³, baixa saturação por bases e altos teores de MOS nos horizontes superficiais, sendo esses teores relacionados à elevada precipitação pluviométrica e as baixas temperaturas (STRECK et al., 2008).

O cultivo de videira na Serra Gaúcha é feito tradicionalmente por descendentes de italianos, responsáveis pela colonização da região que é

considerada a maior região vitivinícola do país. Esse cultivo ocorre, predominantemente, em pequenas propriedades (OLIVEIRA et al., 2004) e se concentra principalmente nas cidades de Bento Gonçalves, Flores da Cunha, Farroupilha, Caxias do Sul e Garibaldi. Essa atividade é representativa economicamente, pois o cultivo é feito em área equivalente a 50 mil hectares para suprir a demanda da produção de sucos e vinhos, sendo representativa para o Estado do Rio Grande do Sul correspondendo a 90% da produção total brasileira (IBGE, 2008).

O preparo do solo para o plantio de videira inclui correção de pH e adição de nutrientes, como NPK. Além disso, é preciso fazer o controle de doenças que podem ser causadas por fungos, como por exemplo, o míldio que ataca as uvas e folhas causando prejuízos para os agricultores. O controle de fungos nas videiras é feito normalmente utilizando sais de cobre em solução, sendo que geralmente utiliza-se a calda bordalesa em aplicações sucessivas (SONEGO, 2002). Considerando as condições climáticas da Serra Gaúcha, como elevada precipitação e alta umidade, a aplicação deve ser mais intensa, promovendo aumento de teores de cobre nesses solos acima dos teores naturais com o contínuo uso dessa solução.

Em condições de alto teor de cobre no solo, ocorre uma absorção maior que a necessária para o pleno desenvolvimento das plantas. Angelova et al. (1999) verificaram que os íons metálicos que são absorvidos via sistema radicular podem acumular em diferentes partes das plantas e que a quantidade desses elementos está relacionada com o teor total no solo. É possível que algumas partes das plantas cultivadas em solos contaminados, que são utilizadas como alimentos pela população, possam introduzir o metal na cadeia alimentar, podendo provocar efeitos tóxicos.

O número de aplicação foliar e idade da planta influenciam os teores encontrados nas plantas, como mostra o trabalho de Renan (1994) que verificou concentrações de cobre em folhas de videira entre 753 - 9.845 mg kg⁻¹, observando também teores de 0,33 - 1,77 mg kg⁻¹ nas bagas de uvas. Essa diferença se deve ao fato da aplicação do fungicida ser feito através da pulverização sobre as folhas da videira. Olalla et al. (2004) também observaram que ocorre a presença de cobre em frutas de videiras antigas e nos derivados dessas frutas. Nesse estudo foram determinados teores de cobre em uvas e suco de uva da Espanha e os resultados indicaram uma quantidade de cobre de 515 µg kg⁻¹ na uva e de 63 µg L⁻¹ no suco de

uva.

Os teores no vinho costumam ser menores, pois no processo de vinificação o teor desse metal pode ser reduzido em até 98% (PINAMONTI et al., 1999). No Brasil, o trabalho feito por Rizzon et al. (2008) com 600 vinhos de mesa e 380 vinhos finos da Serra Gaúcha mostraram que os vinhos tintos possuem maiores teores de cobre, equivalentes a 700 e 720 $\mu\text{g L}^{-1}$, em relação aos vinhos brancos e rosados. Considerando que o teor permitido por lei é de no máximo 1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Lei n° 7.678, de 08/11/88, alterada pela Lei n° 10.970, de 12/11/2004), pode haver limitação na comercialização dessa bebida caso os teores sejam superiores a esse valor estabelecido.

Assim, torna-se necessário conhecer os teores e os fatores que afetam a disponibilidade do cobre às plantas em solos sob videira, pois com o consumo das frutas e derivados com quantidades elevadas deste elemento a população pode sofrer os efeitos tóxicos desse elemento.

2.3 Interação entre cobre e componentes do solo

As formas solúveis dos metais dependem da contribuição relativa dos componentes sólidos do solo, ou seja, a interação dos metais pesados depende da quantidade dos compostos presentes, como do tipo de metal, do argilomineral e das características da MOS (LÃ, 1998). O trabalho de Arias et al. (2004), com 20 amostras de solos de áreas de videira com mais de 100 anos de uso, mostrou que a maioria do cobre adicionado através da calda bordalesa está associada à MOS e aos óxidos de ferro. Porém, essa interação é dependente do pH, pois em meio ácido ocorre adsorção específica de grupos carboxílicos enquanto em pH mais elevado a adsorção com grupos fenólicos é favorecida (GU et al., 1995). O pH também interfere na especiação do cobre na solução do solo, pois em baixo pH ocorre a adsorção do cobre na forma $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, enquanto que em valores de pH maiores a adsorção ocorre em formas hidrolizadas do metal como $[\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ (ALVAREZ-PUEBLA et al., 2004).

2.3.1 Interação do cobre com a MOS

Compostos orgânicos presentes no solo, de origem natural ou antropogênica, podem interagir com os íons metálicos formando complexos de diversa estabilidade, solubilidade e volatilidade. Essas propriedades são importantes e definem a disponibilidade e o transporte de íons metálicos no ambiente, bem como, a degradação da matéria orgânica (CIESLA et al., 2004). A MOS acumulada, principalmente nas camadas mais superficiais do solo, é a principal responsável pela retenção de metais, tanto na fase líquida como na fase sólida. As moléculas presentes na solução do solo facilitam a dissolução do metal quando formam complexos solúveis com os metais presentes, que são absorvidos pelas plantas ou são lixiviados pelo perfil do solo (Figura 1).

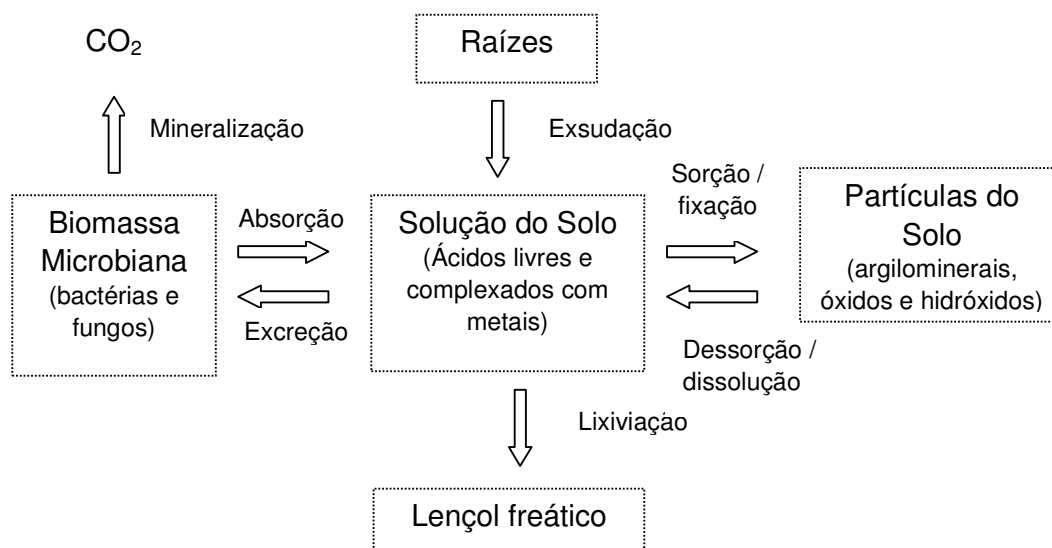


Figura 1 – Esquema demonstrativo do fluxo dos ácidos orgânicos no solo. Fonte: Jones, 1998.

Os metais podem ser disponibilizados às plantas na rizosfera pela ação de exsudatos que são liberados pelas raízes das plantas, como por exemplo, os ácidos como cítrico, málico, oxálico e acético (JONES, 1998). Segundo Martell & Smith (1989), a afinidade com o metal depende da composição dos ácidos na solução do

solo, sendo essa dependente das espécies vegetais e das características físico-químicas do meio. Para os ácidos presentes na rizosfera, entre os metais pesados Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, é o cobre que forma os complexos mais estáveis.

As afinidades dos metais por determinados sítios dependem da natureza e da carga dos íons, bem como, do grupo funcional do ligante. O grupo carboxílico, considerado um ligante doador duro, tem afinidade de interagir com metais duros como: Ca^{+2} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} e Al^{3+} . Ligantes doadores moles contendo N- e S- interagem muito bem com o Au^+ que é considerado um metal mole. Enquanto outros metais são considerados intermediários, como por exemplo, o Cu^{+2} e o Zn^{+2} (SHRIVER; ATKINS, 2004). Os íons cobre formam complexos preferencialmente com os grupamentos bidentados que contém átomos de O e N, formando anéis quelatos que favorecem a estabilidade dos complexos (STRAWN; BAKER, 2009).

A qualidade e quantidade de matéria orgânica no solo podem afetar a disponibilidade e mobilidade de metais pesados (LEITA et al., 1999). Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Prado et al. (2006), que estudaram a interação de zinco e cobre com ácidos húmicos (AH) observando que a formação dos complexos Me-AH é termodinamicamente favorecida, e que o complexo AH-Cu é mais estável quando comparado com o AH-Zn. Barancíková & Makovníková (2003) verificaram que o cádmio interage predominantemente à parte alifática das substâncias húmicas, enquanto o cobre prefere se ligar fortemente a ácidos húmicos com alto grau de humificação. Já Boruvka & Drabek (2004) mostraram que os metais como Cd, Pb e Zn possuem maior afinidade com os ácidos fúlvicos do que os ácidos húmicos. Assim, a inertização do metal no solo adicionado através da aplicação da calda bordalesa depende da MOS e das condições físico-químicas. Mas o cobre também pode interagir com os outros componentes presentes no solo.

2.3.2 Interação do cobre com componentes minerais do solo

Além da interação com a MOS, os íons metálicos podem ser adsorvidos por outros constituintes do solo, como os argilominerais, óxidos de ferro e manganês e fosfatos, carbonatos e hidróxidos.

2.3.2.1 Argilominerais

A adsorção de íons metálicos pelos silicatos se deve aos grupos Al-OH e Si-OH expostos nas extremidades das lâminas. Esses grupos possuem propriedades similares aos grupos OH da superfície dos óxidos, sendo assim, capazes de adsorver determinados cátions metálicos parcialmente hidrolizados (MOH^+) (YU et al., 1997).

A adsorção de metais pela caulinita foi estudada por Ikhsan et al. (1999), que observaram que a interação envolvendo forças eletrostáticas é feita através dos sítios de carga permanente da face tetraédrica dos siloxanos envolvendo troca-iônica: $\text{M}^{+2} + 2\text{XK} \leftrightarrow \text{X}_2\text{M} + 2\text{K}^+$. O segundo tipo de interação ocorre através de formação de complexo de esfera interna com os grupos hidroxilas de carga variável presentes nas extremidades dos cristais de caulinita e nas faces dos octaedros de alumínio: $\text{M}^{+2} + 2\text{SOH} \leftrightarrow (\text{SO})_2\text{M} + 2\text{H}^+$.

A capacidade de adsorção depende da afinidade entre os íons metálicos e os argilominerais (SPARKS, 2005). Estudos realizados por Covelo et al. (2007) com diferentes metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), mostraram que a caulinita, um mineral 1:1, adsorve preferencialmente Cr, enquanto que minerais 2:1 como a vermiculita interagem prioritariamente com cobre e zinco. A afinidade do cobre pelos minerais do tipo 2:1 foi observada por Rybicka et al. (1995) que verificaram que a illita e montemorilonita podem adsorver até 80% do cobre solúvel.

2.3.2.2 Óxidos

Solos tropicais, que são muito intemperizados, possuem alto teor de óxidos de ferro e alumínio e têm capacidade de adsorção diferenciada quando comparados com solos com argilominerais 2:1 (SILVEIRA; ALLEONI, 2003). Os óxidos presentes no solo, como óxidos de ferro, de alumínio e de manganês, e suas respectivas formas hidratadas, como os principais grupos responsáveis pela adsorção específica de cátions (YU et al., 1997). Dentre esses óxidos, os óxidos de ferro como a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) são encontradas em

solos de regiões tropicais e subtropicais (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Porém, a presença de hematita é favorecida em altas temperaturas, enquanto o alto teor de MOS e baixo pH favorece a formação de goethita (KÄMPF; SCHWERTMANN, 1983).

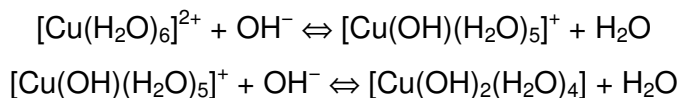
A adsorção do cobre por esses minerais ocorre por formação de complexos bi e tridentados (PEACOCK; SHERMAN, 2004). Os grupamentos funcionais na superfície dos óxidos ($\equiv\text{Fe-OH}$) podem atuar como bases de Lewis na forma desprotonada ($\equiv\text{Fe-O}^-$) e interagir com os íons metálicos considerados ácidos de Lewis (BRADL, 2004): $\equiv\text{Fe-OH} + \text{Me}^{+2} \leftrightarrow \equiv\text{Fe-OMe}^+ + \text{H}^+$. Também, pode ocorrer a formação de complexos ternários; por exemplo, o cobre pode complexar com a goethita e ácidos húmicos, sendo que nesse caso ocorre uma competição de ligantes, ou seja, a elevada quantidade de ácido húmico impede o acesso do íon para os sítios ativos do mineral (ALCACIO et al., 2001).

2.3.2.3 Fosfatos, carbonatos e hidróxidos

O fosfato pode adsorver o cobre presente na solução do solo (SARIOGLU et al., 2005). Considerando que no cultivo da videira ocorre a adição de fertilizantes fosfatados, pode haver aumento da sorção do cobre no solo com a presença de maior teor de fosfato (PÉREZ-NOVO et al., 2009). Assim, com a aplicação de fertilizantes fosfatados em solos contaminados pode ocorrer diminuição do cobre disponível (LIU et al., 2007).

A disponibilidade do cobre também está relacionada aos carbonatos, que no caso de solos gaúchos são provenientes do calcário usado na correção do solo. Os carbonatos presentes em solos básicos interagem com o metal via adsorção específica ou formação de precipitados, diminuindo a concentração do metal na solução do solo (MARTINEZ; MOTTO, 2000). Entretanto, essa condição somente deve ocorrer quando a quantidade aplicada de calcário for superior à recomendada, resultando em solos com pH mais elevados que os indicados para as culturas de videira (CQFS-RS/SC, 2004).

Modificações nos parâmetros físico-químicos do solo, como alteração do pH, podem favorecer a sorção de metais, pois alguns metais podem precipitar como hidróxidos. No caso do cobre, pode ocorrer essa precipitação em pH 5,4 – 6,9 (COTTON, 1988), de acordo com as seguintes reações químicas:



Komárek et al. (2009), verificaram que em solos com histórico de aplicação de fungicidas cúpricos pode haver a precipitação do cobre em diferentes compostos como: CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, $\text{CuCO}_3/\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, e, no caso do uso da calda bordalesa, a precipitação de vários hidroxissulfatos de cobre.

2.4 Alteração na qualidade da MOS provocada pelo cobre

As alterações físico-químicas adotadas com o manejo do solo podem, também, provocar alteração na MOS. Pérez et al. (2004) mostraram que os ácidos húmicos encontrados em solos que sofreram alta incorporação de resíduo vegetal são menos aromáticos, sendo conseqüentemente mais solúveis. Considerando que a MOS insolúvel promove a retenção do metal enquanto a MOS dissolvida favorece a solubilização do metal (MCBRIDE et al., 1997), pode haver maior disponibilidade do metal nessas condições.

Para solos representativos da região de Campos de Cima da Serra, com condições semelhantes à da Serra Gaúcha, não há estudos que avaliem a influência da aplicação de fungicidas cúpricos nas características da MOS. Porém, estudos feitos por Da Silva et al. (2008) com solos da região, para identificar fatores que afetam a estabilização da MOS em condições nativas, observaram que a complexação com o Al^{+3} trocável contribui para a estabilização da MOS. Dalmolin et al. (2006) mostraram que a estabilidade pode estar relacionada ao fato da MOS interagir com argilominerais e óxidos de ferro, principalmente em camadas mais profundas. Considerando que o cobre pode formar complexos binários com a MOS e os minerais presentes (ALCACIO et al., 2001), a presença desse elemento pode alterar a interação da MOS com esses minerais, pois ocorre a formação de complexos muito estáveis (ÖSTERBERG et al., 1999).

2.5 Alteração da disponibilidade do cobre

A disponibilidade e mobilidade dos elementos são afetadas pelas modificações das propriedades químicas e físicas dos solos, e estas, afetadas pelas adições de corretivos e nutrientes necessários para o cultivo de videira, como também, pelo uso de fungicidas para controle de doenças. Por exemplo, o trabalho de Tu et al. (2001), mostrou que a adição de NPK pode modificar o teor de cobre nas frações mais disponíveis, não modificando os teores de cobre relacionados às frações mais estáveis.

Considerando que é preciso avaliar os efeitos do manejo adotado no cultivo de videira, torna-se fundamental avaliar o efeito produzido no solo através da adição constante de calda bordalesa, verificando a dinâmica do cobre em solos com altos teores desse elemento. Também, analisando as alterações provocadas na MOS e as modificações na disponibilidade desse elemento.

3 CAPÍTULO I: FORMAS E SORÇÃO/DESORÇÃO DE COBRE EM SOLOS DA SERRA GAÚCHA CULTIVADOS COM VIDEIRA

RESUMO

O uso intensivo de calda bordalesa como fungicida em áreas de cultivo de videira provoca aumento do teor de cobre no solo. Essa prática tem sido intensa e é feita sem conhecimento da capacidade de sorção e distribuição desse elemento nos diferentes componentes do solo, como também, da dinâmica do cobre relacionada ao tempo de aplicação. Sendo assim, os objetivos desse trabalho foram: a) determinar as formas do cobre nos diferentes componentes do solo e verificar qual fração é determinante na disponibilidade do elemento quando há alta concentração no solo e b) avaliar a capacidade máxima de sorção e dessorção de cobre em solos com e sem histórico de aplicação da calda bordalesa. Para esse estudo, três solos característicos de áreas destinadas ao cultivo de videiras foram coletados nos municípios de Bento Gonçalves e Flores da Cunha, ambos localizados na Serra Gaúcha. Os teores de cobre relacionados às diferentes frações do solo foram determinados utilizando a metodologia de extrações sequenciais descrita por Tessier et al (1979) e modificada por Yu et al. (2004) que possibilitou a quantificação da fração de cobre solúvel, trocável, ligado a carbonatos, aos óxidos, a MO e a fração residual. Estudos de sorção e dessorção foram realizados com soluções de cobre em diferentes concentrações com controle de força iônica. Os solos sob mata nativa possuem baixo teor de cobre total, de 77,2 a 84,7 mg kg⁻¹, em relação aos solos com cultivo de videira que possuem teores totais entre 674,2 a 1.154,6 mg kg⁻¹. O cobre nos solos de mata encontra-se ligado nas frações mais estáveis como a residual e de MOS. Com o aumento de cobre no solo ocorre uma distribuição em todas as frações e a retenção nas frações mais estáveis se situa entre 51,0 a 78,2%. Com o aumento da concentração de cobre nas frações consideradas mais lábeis ocorre aumento de sua disponibilidade. Solos da Serra Gaúcha possuem elevada capacidade de sorção do cobre, mesmo quando possuem histórico de aplicação do elemento que se refletem no teor de cobre disponível. Em comparação com as áreas de mata nativa, os solos de áreas de videira possuem propriedades que favorecem a sorção de cobre, como maior valor de pH e de CTC_{pH7}. A dessorção para todos os solos é inferior a 5,5% quando a sorção é de até 1.000 mg kg⁻¹, indicando forte histerese. Esse comportamento pode estar relacionado com o alto teor de cobre nas frações mais estáveis e que dependem de propriedades do solo como teor de MOS e pH.

3.1 Introdução

3.1.1 Formas de cobre no solo

O teor de cobre total no solo não é um bom indicativo da disponibilidade do elemento (QIAN et al., 1996). Uma maneira de avaliar a quantidade de cobre que pode estar disponível às plantas é através de extrações simples (BECKETT, 1989) ou de extrações sequenciais com diferentes extratores para obter informações da quantidade de cobre relacionada a diferentes partículas presentes no solo.

Nas extrações sequenciais é possível determinar a fração de metal em diferentes formas: solúvel em água, trocável, associada aos carbonatos, adsorvida em óxidos de Mn e Fe, associada com a matéria orgânica insolúvel e com a camada de silicatos (TESSIER et al., 1979). A extração sequencial tem sido usada para analisar ambientes impactados geralmente com metais pesados, como é o caso do cobre.

Em estudos de solos sob cultivo de videira da Itália, Krishnamurti et al. (2007) observaram que a associação do cobre com a MOS é preferencial em relação a outros componentes. Em solos contaminados, aproximadamente 77% do cobre está associado aos sítios da MOS enquanto que em solos não contaminados essa fração corresponde a 23% do cobre total. Fernández-Calviño et al. (2008) estudaram uma área com diferentes usos, entre elas com nova plantação de videiras e com cultivo antigo de videiras e que se encontram abandonadas atualmente. Foram observados teores elevados de cobre, com valor máximo de cobre total equivalente a 434 mg kg^{-1} , relacionado à adição de calda bordalesa como fungicida durante o cultivo. Os resultados obtidos por esses autores mostraram que o teor de cobre na fração orgânica é maior nas áreas de videiras e indicam que as atividades antropogênicas em área de vinhedo ainda não devem ter promovido contaminação da água, uma vez que o teor de cobre relacionado à fração trocável foi muito baixo e, dessa forma, não se movimentou no perfil do solo.

Apesar de ser amplamente usado, o método de fracionamento de cobre proposto por Tessier et al. (1979) tem sido adaptado para diferentes tipos de solo, sendo que as características química, físicas e mineralógicas diferem entre si,

dificultando a comparação de resultados entre solos. O trabalho de Silveira et al. (2006) mostra que, para solos tropicais que possuem alto teor de óxidos de Mn e Fe, foi necessário o desenvolvimento de novas extrações. Nesse trabalho, a fração referente aos óxidos foi extraída por diferentes soluções extratoras, resultando em frações específicas para cada tipo de óxido: a) óxido de Mn b) óxido Fe amorfo e c) óxido de Fe cristalino. Todavia, o trabalho mostrou que grande parte dos íons metálicos relacionados à fração residual pelo método de Tessier está relacionada aos óxidos presentes nos solos, mas ressalta-se que os metais relacionados a essas frações são pouco reativos. Porém, esses metais podem ficar disponíveis novamente através de alterações nas condições do solo, principalmente da solução.

Para solos incubados com diferentes teores de cobre, Yu et al. (2004) adicionaram à metodologia de Tessier a extração feita inicialmente com água, sendo essa correspondente à fração prontamente disponível. Nesse trabalho, verificaram que as frações relacionadas aos óxidos e a fração trocável são mais representativas para solos com baixo teor de MOS. Porém, é preciso associar essas informações com estudos de sorção e dessorção para verificar a intensidade da interação do cobre com as frações, e assim, avaliar a disponibilidade desse elemento.

3.1.2 Fenômenos de sorção e dessorção de cobre no solo

A disponibilidade do cobre está diretamente relacionada à força de interação com os diferentes componentes do solo. Considerando que a sorção corresponde ao acúmulo do elemento na interface solo-solução, quanto maior a capacidade de sorção do solo por determinado metal, menor será sua disponibilidade. Estudos de sorção e dessorção são fundamentais para prever a capacidade máxima que os solos possuem em adsorver os íons metálicos e de liberar esses elementos depois de sorvidos. Para o cobre, a sorção máxima é diferenciada entre os constituintes e diminui na seguinte ordem: óxidos de Mn > MOS > óxidos de Fe > argilominerais (BRADL, 2004).

A interação química mais forte ocorre através de formação de complexo de esfera interna, interação também conhecida como adsorção específica, sendo muitas vezes considerada irreversível devido à alta estabilidade do complexo

formado (SPARKS, 2005). Assim, é possível que histerese seja observada, principalmente devido à ligação de alta energia do cobre com sítios da MOS e da superfície dos silicatos (WU et al., 1999). É o que mostra um estudo realizado com 20 solos sob videira onde a dessorção de cobre para esses solos não foi maior que 8%, indicando forte histerese (ARIAS et al., 2004).

Os estudos de Jordão et al. (2000), conduzidos em pH 4 e 5 com Latossolos, sugerem que o processo de adsorção de cobre, nas condições estudadas, ocorre em duas etapas distintas. Num primeiro momento, ocorre a interação do cobre com os sítios de maior afinidade por esse metal e que promovem interações fortes, e posteriormente, ocorre interação com os demais grupos presentes no solo, porém através de interações físicas que são mais fracas.

3.1.2.1 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção são muito usadas para caracterizar a retenção dos elementos químicos no solo (SPOSITO, 1989). Por meio das isotermas, é possível representar a relação matemática entre a concentração de metais pesados dissolvidos e adsorvidos no solo, controlando variáveis como o pH, a força iônica, a pressão e a temperatura (BRADL, 2004). O formato das curvas das isotermas e a inclinação inicial indicam a tendência da reação, que para estudos de solos normalmente é do tipo L, caracterizada por uma inclinação inicial que não aumenta com o aumento da concentração do soluto na solução do solo (SOARES & CASAGRANDE, 2009). Os autores ressaltam, ainda, que à medida que os sítios ativos vão sendo ocupados, a intensidade de adsorção diminui.

Entre os diversos modelos de isotermas possíveis de utilização em estudos de sorção em solo, os modelos de Langmuir e Freundlich são geralmente utilizados para descrever a sorção do cobre em solução pelo solo (JORDÃO et al., 2000; SODRÉ et al., 2001; SOARES, 2004; ARIAS et al., 2004). Essa utilização ocorre porque esses modelos são simples e por permitirem o seu uso em ampla faixa de concentração do adsorvato (ALTIN et al., 1998).

O modelo de Langmuir é baseado em três pressupostos (SPOSITO, 1989): a) a superfície de adsorção é homogênea; b) a adsorção ocorre em sítios específicos e

c) a adsorção é máxima quando uma camada mononuclear cobre totalmente a superfície do adsorvente. A isoterma de Langmuir fornece a capacidade máxima de adsorção do metal e a constante relacionada à afinidade desse íon com o solo, porém seu uso é questionado, pois não considera as interações entre as moléculas ou íons adsorvidos. Em contrapartida, o modelo de Freundlich considera que não há uniformidade da superfície, mas a utilização desse modelo é limitada, pois não é possível determinar a quantidade máxima de adsorção (BARROW, 1978). Apesar das limitações apresentadas, as informações obtidas pelos modelos são úteis para avaliar os impactos da adição do cobre ao solo.

3.2 Hipóteses e Objetivos

3.2.1 Hipóteses

A hipótese desse estudo é:

Em solos da Serra Gaúcha, utilizados para o plantio de videiras, a capacidade máxima de sorção de cobre é alta, mesmo em solos já cultivados, devido ao alto teor de matéria orgânica e de óxidos de ferro, e ao pH elevado. Adicionalmente, as adições constantes de cobre devem promover acumulação desse elemento em formas mais estáveis.

3.2.2 Objetivos

Os objetivos desse estudo foram:

- determinar as formas do cobre nos diferentes componentes do solo e verificar qual fração é determinante na disponibilidade do elemento quando há alta concentração no solo;

- verificar a capacidade de sorção/dessorção de cobre de solos com o propósito de observar a intensidade da interação desse elemento com os componentes presentes no solo;

- analisar através de estudos de incubação modificações na disponibilidade do cobre em solos com altos teores do elemento.

3.3 Material e Métodos

3.3.1 Coleta, preparação e caracterização das amostras

3.3.1.1 Coleta das amostras

Para este estudo, amostras superficiais (0–10 cm) de três solos característicos de áreas destinadas para cultivo de videiras foram coletadas, em julho de 2007, nos municípios de Bento Gonçalves e Flores da Cunha, ambos localizados na Serra Gaúcha (Figura 2). Esses solos foram escolhidos porque apresentam histórico de aplicação sistemática de calda bordalesa durante o processo de cultivo da uva e possuem áreas próximas com mata nativa sem adição do elemento.

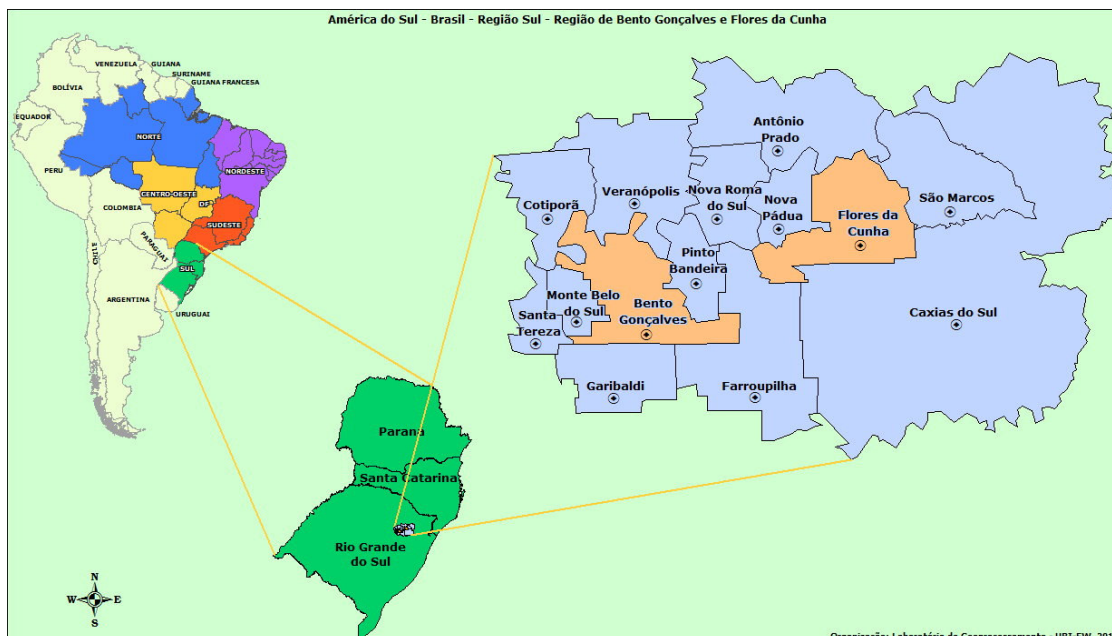


Figura 2 – Localização da coleta de amostras.

O solo coletado em Flores da Cunha corresponde a um Neossolo Litólico (NeoFCVi). Os solos coletados no município de Bento Gonçalves, localizados na área experimental da Embrapa Uva e Vinho, correspondem a um Neossolo Litólico (NeoBGVi) e um Cambissolo Húmico (CambBGVi) (EMBRAPA, 2006) (Anexo A). Esses solos foram coletados em um vinhedo cultivado há 40 anos, com a cultivar Isabel, e submetido anualmente a aplicações de calda bordalesa. Em áreas próximas aos vinhedos foram coletadas amostras de solo sob mata natural para serem usadas como referência (NeoFCMa, NeoBGMa e CambBGMa).

Para a coleta do solo, retiraram-se as plantas da superfície e foram empregados materiais apropriados para evitar contaminação com outras fontes de cobre, sendo as amostras acondicionadas em recipientes plásticos.

3.3.1.2 Preparo das amostras

As amostras de solos foram secas ao ar, sendo revolvidas durante a secagem para uma padronização da umidade da amostra (Anexo B). Após a secagem, as amostras foram destorroadas manualmente com rolo destorroador protegido com

plástico e peneiradas em peneira plástica de 2,0 mm e armazenadas em sacos plásticos vedados, sendo armazenados em ambiente protegido da luz.

3.3.1.3 Caracterização química e física das amostras

A determinação do teor de argila foi realizada segundo método de Vettori (EMBRAPA, 1997), utilizando como dispersante solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹. A estimativa da capacidade de campo (CC) foi determinada segundo Vettori (1969). A caracterização química dos solos foi realizada por determinações de pH, índice SMP e determinações dos teores disponíveis de K, Na, Al, Ca, Mg, Zn, Fe e P, conforme métodos descritos em Tedesco et al. (1995) (Anexo C). Os teores de Fe extraído com ditionito/citrato/bicarbonato (DCB) foram determinados como estabelece a metodologia de Mehra & Jackson (1960). O cobre total das amostras foi determinado por digestão ácida (HClO/HF) após a decomposição da MOS com peróxido de hidrogênio (TESSIER et al., 1979). Os teores de carbono e nitrogênio foram determinados utilizando um auto-analisador elementar modelo Flash 1112.

3.3.2 Incubação do solo

Nesse estudo, amostras de Neossolos (NeoBGMa, NeoBGVi, NeoFCMa e NeoFCVi) foram incubadas em sacos plásticos, parcialmente vedados, com a adição de diferentes quantidades de cobre (0, 200, 400, 600 e 1.200 mg kg⁻¹) considerando que pode haver teores totais de cobre equivalentes a esses teores com o histórico de cultivo de videira. A adição de cobre foi feita com soluções de CuSO₄. Manteve-se um cano de PVC na abertura para permitir trocas gasosas com o ambiente (Anexo B). Foram feitas quatro repetições para cada dose de cobre com 1,3 kg de solo em cada saco.

Após a incorporação do cobre ao solo, foram feitas reposições periódicas (1 vez por semana) de água deionizada para manter constante a umidade do solo em 70% da capacidade de campo por meio de pesagens. Após a adição da água foi

realizado o revolvimento do solo para favorecer a saída dos gases e acelerar a decomposição da MOS. Essas amostras ficaram em ambiente climatizado para manter a temperatura constante durante 12 meses (25 °C) (Anexo B).

3.3.3 Fracionamento químico de cobre

O fracionamento do cobre foi realizado nas seis amostras de solo originais e nas amostras sem adição e com adição de 1.200 mg kg⁻¹ de cobre incubadas por 3 e 12 meses. Os teores de cobre relacionados às diferentes frações do solo foram determinados utilizando a metodologia de extrações sequenciais descrita por Tessier et al. (1979) e modificada por Yu et al. (2004) (Tabela 2), que possibilita a quantificação da fração de cobre trocável, ligado a carbonatos, aos óxidos, a MOS e a fração residual (Anexo D).

Tabela 2 – Esquema de extração sequencial baseado na metodologia de Tessier et al. (1979).

Etapa	Fração	Reagentes	Temperatura, °C	Tempo, h
1	Solúvel*	8 mL de água destilada	25	1
2	Trocável	8 mL de MgCl ₂ , 1,0 mol L ⁻¹ a pH 7,0	25	1
3	Carbonatos	8 mL de solução tampão CH ₃ COOH/CH ₃ COONa, pH 5	25	5
4	Mineral	20 mL de NH ₂ OH.HCl, 0,04 mol L ⁻¹ em ácido acético 25% (v/v) a pH 2,0	96 ± 2 (banho maria)	6
5	Orgânica	3 mL HNO ₃ 0,02 mol L ⁻¹ + 8 mL de H ₂ O ₂ a 30% (v/v), a pH 2,0	85 ± 2 (banho maria)	5
6	Residual	10 mL de HF _(conc) + 2 mL de HClO ₄ _(conc)	110 ± 5 (chapa quente)	

* Modificação sugerida por Yu et al. (2004)

3.3.4 Estudos de sorção e dessorção

Os estudos de sorção e dessorção foram realizados com as amostras originais de acordo com a metodologia proposta por Casagrande et al. (2004). Frações de 0,50 g de TFSA de cada solo foram pesadas e transferidas a tubos de ensaio contendo 10,0 mL de solução de CaCl_2 $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$, para controle de força iônica, com teores diferenciados de cobre (8, 16, 24, 40, 56, 72, 104, 136, 160, 200, 240 e 280 mg L^{-1}), e também, sem adição de cobre como controle. No caso da amostra com alta capacidade de sorção (solo NeoFCVi), foram utilizadas soluções com maiores concentrações de cobre (160, 200, 240, 280, 320, 360, 400, 480, 560, 640, 720 e 800 mg L^{-1}). Os tubos foram submetidos à agitação durante 16 h no agitador *end-over-end* e as amostras centrifugadas a 960 g por 15 min. Posteriormente foi feita a determinação do teor de cobre no sobrenadante utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica. A quantidade adsorvida pelo solo foi estimada subtraindo-se o valor determinado em solução da quantidade inicialmente colocada na solução de equilíbrio. As determinações foram feitas em triplicatas.

Para os estudos de dessorção, as amostras foram submetidas a uma limpeza com agitação com água deionizada e posterior centrifugação por 15 min a 960 g. Posteriormente, foi adicionado 10 mL de solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ às amostras que foram agitadas em agitador *end-over-end* por um período de 16 h e, após esse tempo, centrifugadas a 960 g por 15 min. Os teores de cobre no sobrenadante foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica. Todas as determinações foram feitas em triplicatas. A quantidade de cobre dessorvida foi calculada subtraindo-se o valor determinado em solução pelo valor adsorvido.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foram construídas isotermas de sorção, plotando-se a quantidade do elemento sorvido na ordenada e a concentração de equilíbrio na abcissa. Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Langmuir, descrito por Sparks (2005), que é dada pela equação 1.

$$q = \frac{kx C_{\text{max}} x C_{\text{sol}}}{1 + kx C_{\text{sol}}} \quad (1)$$

Onde:

q = quantidade sorvida de cobre;

C_{max} = capacidade máxima de sorção de cobre;

k = constante relacionada à afinidade do solo pelo cobre;

C_{sol} = concentração de cobre na solução.

A concentração de equilíbrio (C_{sol}) do cobre foi obtida através de ajuste dos dados pelo modelo de Langmuir modificado por Koski-Vähälä; Hartikainen (2001), que é dada pela equação 2.

$$q = \frac{Q_{max} \times C_{sol}}{K + C_{sol}} - Q_0 \quad (2)$$

Onde:

q = quantidade adsorvida do cobre;

K = variável relacionada à quantidade de sítios preenchidos na C_{sol} ;

C_{sol} = concentração de cobre na solução de equilíbrio;

Q_{max} = quantidade máxima de cobre passível de ser adsorvida pela fase sólida do solo;

Q_0 = quantidade de cobre dessorvida.

As estimativas dos parâmetros das equações 1 e 2 foram realizadas com a utilização do software estatístico SAS.

A Energia Livre (ΔG^0) foi calculada utilizando os dados de sorção do metal através da equação 3 (SILVEIRA; ALLEONI; 2003; SILVEIRA et al., 1999).

$$\Delta G^0 = RT(\ln[Cu]_{em\ equilíbrio} - \ln[Cu]_{adicionado}) \quad (3)$$

Sendo:

ΔG^0 = energia livre padrão ($J\ mol^{-1}$),

R (constante universal dos gases) = $8,30J\ mol^{-1}K^{-1}$

T = 298 K.

3.4 Resultados e Discussão

Os solos sob mata nativa possuem teores de cobre disponível baixos, entre 0,6-0,7 mg L⁻¹, comparado aos solos sob cultivo de videira que variaram de 11,2 a 302,5 mg L⁻¹ (Tabela 3). Outros atributos que foram alterados devido às atividades de cultivo incluem diminuição da MOS, aumento de pH devido à calagem e de teores de P disponível decorrentes da aplicação de fertilizantes fosfatados.

Tabela 3 – Atributos físicos e químicos do solo na camada 0-10 cm dos solos coletados.

	NeoBGMa	CamBGMa	NeoFCMa	NeoBGVi	CamBGVi	NeoFCVi
Argila, g kg ⁻¹ ⁽¹⁾	349	349	589	289	349	589
Silte, g kg ⁻¹ ⁽¹⁾	268	339	342	268	310	325
Areia, g kg ⁻¹ ⁽¹⁾	383	312	70	443	341	86
CC, % ⁽²⁾	30,0	26,0	29,6	24,0	27,0	30,6
C, % ⁽³⁾	5,27	4,43	5,73	2,93	2,91	5,10
pH – H ₂ O ⁽⁴⁾	5,0	5,5	5,2	5,9	6,4	7,0
Índice SMP ⁽⁴⁾	6,1	5,9	5,2	6,4	6,4	6,6
Al trocável, cmol _c dm ⁻³	0,1	0,1	1,1	0,0	0,0	0,0
Mg trocável, cmol _c dm ⁻³	3,1	3,0	2,8	4,8	4,7	10,1
Ca trocável, cmol _c dm ⁻³	6,9	7,1	8,7	8,4	8,3	12,5
K disponível, mg dm ⁻³	172	135	67	126	166	175
P disponível, mg dm ⁻³	7,2	6,0	3,8	44,0	80,0	40,0
CTCm cmol _c L ⁻¹	13,7	14,3	19,0	16,0	15,9	25,1
Fe DCB, mg kg ⁻¹ ⁽⁵⁾	419	598	663	375	471	662
Fe oxalato, mg kg ⁻¹ ⁽⁵⁾	180	170	360	110	100	180
Fe oxalato / Fe DCB	0,43	0,28	0,54	0,29	0,21	0,27
S, mg dm ⁻³	10,4	14,6	3,6	2,1	2,6	5,1
Zn, mg dm ⁻³	5,4	7,8	3,4	7,2	7,3	7,4
B, mg dm ⁻³	0,6	0,7	0,3	0,2	0,4	0,4
Mn, mg dm ⁻³	10	13	9,0	6,0	3,0	1,0
Cu, mg dm ⁻³	0,7	0,6	0,7	302,5	174	11,2

⁽¹⁾ EMBRAPA (1997); ⁽²⁾ Vettori (1969); ⁽³⁾ analisador elementar; ⁽⁴⁾ Tedesco et al. (1995) ⁽⁵⁾ Mehra & Jackson (1960)
 NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira; CamBGMa - Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CamBGVi - Cambissolo de Bento Gonçalves de videira

se distribuiu em todas as frações, aumentando inclusive o teor nas frações consideradas mais lábeis. Nos solos cultivados, a fração residual é responsável pela retenção de 24,5 a 40,5% e a fração da MOS corresponde a 26,7 a 51,2% do cobre total. A fração mineral equivale a 9,1 a 11,9% e a fração de carbonatos a retenção pode corresponder a 28,4%, como é o caso do solo NeoBGVi. Como consequência, a disponibilidade do cobre em solos já cultivados com videira é muitas vezes maior do que a encontrada nos mesmos solos em condições naturais, podendo afetar o desenvolvimento das plantas diminuindo a produtividade.

Outro fator relevante é o fato de o aumento de teor da fração em água ser maior em solos de videira e podem ser movimentados no perfil do solo, podendo contaminar os lençóis freáticos uma vez que nesses solos a profundidade é pequena. A Portaria nº 518 de 25 de março de 2004, estabelece o valor máximo permitido de cobre em água potável em 2 mg L^{-1} , então pode haver locais onde o teor seja maior que o estabelecido.

3.4.2 Sorção e dessorção de cobre nas amostras originais

A inclinação das curvas de sorção de cobre nos solos da Serra Gaúcha (Figura 3) indica que, em baixa concentração, a afinidade desse elemento com os sítios é elevada, e que com o aumento da concentração do metal a sorção é dificultada, provavelmente devido à diminuição de sítios de adsorção disponíveis. Os solos estudados possuem uma elevada capacidade de reter o cobre (Tabela 5). A capacidade máxima de retenção de cobre é maior para os solos estudados quando comparados com Neossolos e Cambissolos da região sul de Santa Catarina que possuem características químicas diferenciadas como menor pH e menor teor de matéria orgânica em relação aos solos da Serra Gaúcha (MATTIAS, 2006).

O solo NeoFCVi apresenta capacidade máxima de sorção maior em relação aos outros solos, possivelmente relacionada as propriedades como alta CTC e elevado valor de pH (Tabela 3).

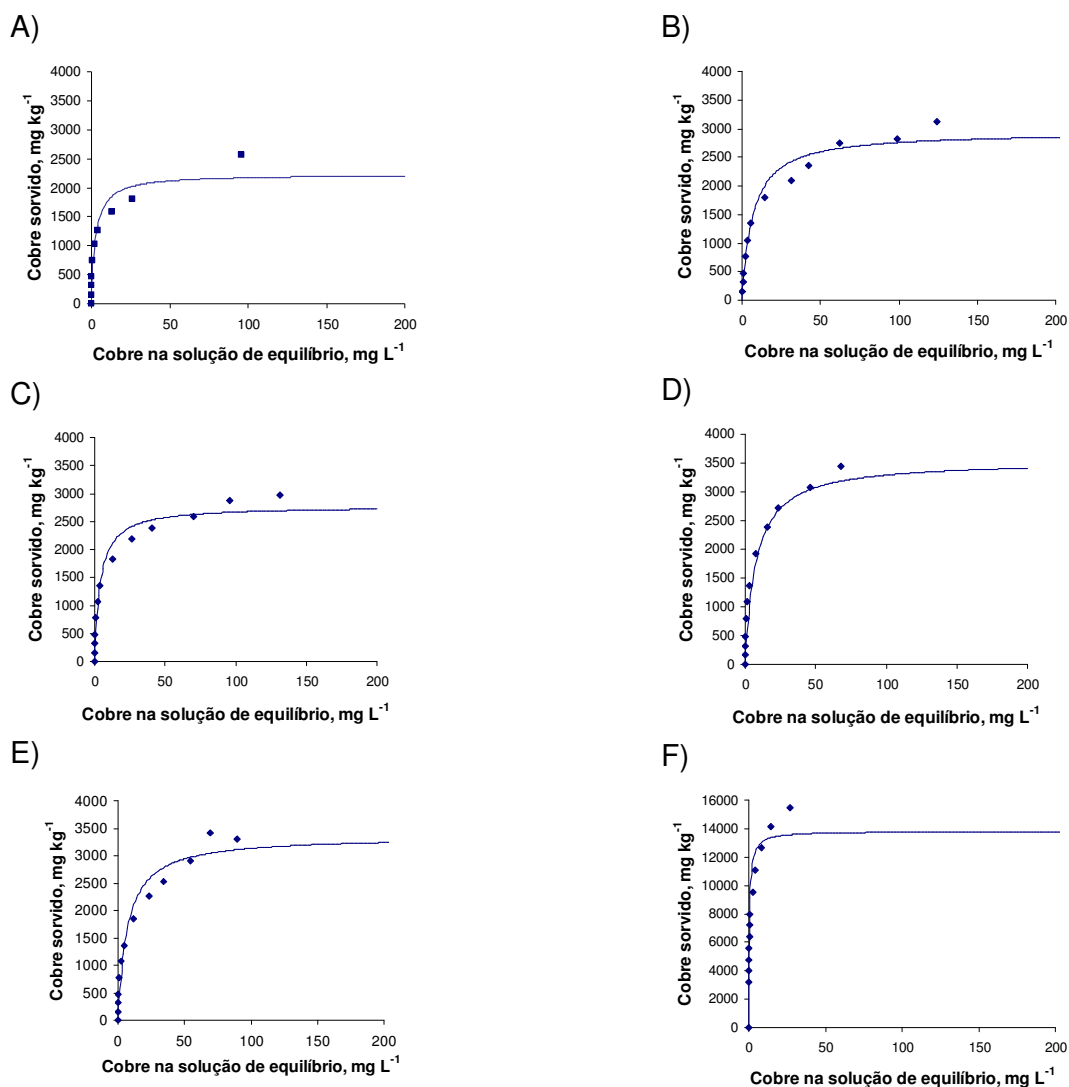


Figura 3 – Isotermas de sorção a) NeoBGMa; b) NeoBGVi; c) CambGMA, d) CambGVi, e) NeoFCMa e f) NeoFCVi. NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira; CambGMA – Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CambGVi – Cambissolo de Bento Gonçalves de videira.

Entre os solos sob mata nativa a capacidade de sorção é maior para o solo NeoFCMa, que possui maior teor de MOS. Essa relação foi percebida por Martins (2005) que também observou que a sorção é maior com o aumento do pH do solo. Isso deve explicar o fato que a capacidade máxima de sorção do cobre foi maior em áreas já cultivadas com videira em relação às áreas de mata nativa (Tabela 5), mesmo que já tivessem acumulado grande quantidade de cobre adicionado durante

o cultivo (Tabela 4) e o teor de carbono no solo tivesse sido reduzido (Tabela 3). Dessa forma, o pH do solo parece exercer um papel mais importante no acúmulo do cobre em formas mais estáveis do que o teor de MOS.

Tabela 5 – Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Langmuir para sorção de cobre nos diferentes solos.

Solos	C _{máx} mg kg ⁻¹	k L kg ⁻¹
NeoBGMa	2.232,3	0,37
CamBGMa	2.774,5	0,25
NeoFCMa	3.352,1	0,14
NeoBGVi	2.942,6	0,15
CamBGVi	3.542,7	0,13
NeoFCVi	13.821,9	1,96

C_{máx}= capacidade máxima de sorção de cobre;

k = constante relacionada à afinidade do solo pelo cobre;

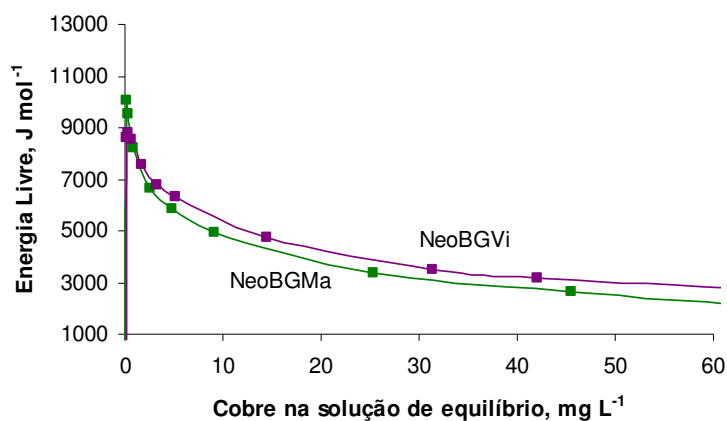
NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira; CamBGMa - Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CamBGVi - Cambissolo de Bento Gonçalves de videira

Entre os solos sob videira, o Neossolo de Flores da Cunha apresentou elevado valor de C_{máx} (13.821,9 mg kg⁻¹) e k (1,96 L kg⁻¹) comparado com os demais solos estudados. A alta afinidade deve estar relacionada à elevada desprotonação de grupamentos funcionais que ocorre nas condições de pH deste solo (7,0), aumentando as cargas negativas, facilitando a formação dos complexos com o cobre. Assim, a concentração dos íons CuOH⁺ aumenta, e esta é a forma adsorvida em maior quantidade em relação aos íons Cu⁺² (SAHA et al., 1995). Além disso, nessas condições ocorrem também reações de hidrólise dos cobre, cujas constantes de hidrólise são de 8,22 e 9,31 (MARTELL; SMITH, 1989). Como a construção da isoterma utiliza a quantidade adicionada e a quantidade em solução para estimar a sorção, é possível que uma parte do cobre esteja precipitada (sorvida), aumentando a capacidade máxima do solo. Cabe salientar também que, em função do ajuste dos dados da equação de Langmuir não ter sido adequado para esse solo, é possível que a capacidade de sorção para o NeoFCVi seja ainda maior do que a ajustada pelo modelo (Figura 3).

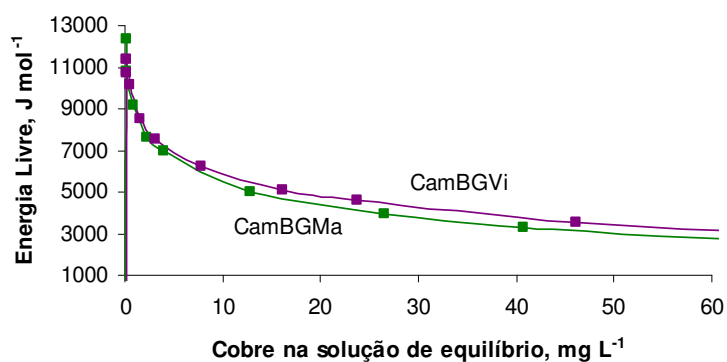
Os valores de ΔG° (Figura 4), em módulo, diminuem com o aumento da concentração do cobre em solução, pois quanto maior é a concentração do metal menor a intensidade da sorção, concordando com o que foi observado por Silveira et al. (1999). Os valores de energia livre padrão variaram de -13 kJ mol^{-1} a -3 kJ mol^{-1} entre a menor e maior dose de cobre, confirmando o que ressalta Sparks (2005) que, em baixa concentração, o cobre forma ligações de alta estabilidade com a superfície dos colóides presentes no solo.

As curvas também indicam que a afinidade pelo cobre deve ser maior em solos sob videira quanto comparada com solos de mata, sendo mais elevada para o NeoFCVi. Esses resultados ressaltam o papel do pH em controlar a sorção do cobre e a possibilidade de se usar a calagem do solo como uma estratégia para minimizar o problema em áreas com histórico de aplicação de cobre e que estejam com pH baixo.

A)



B)



C)

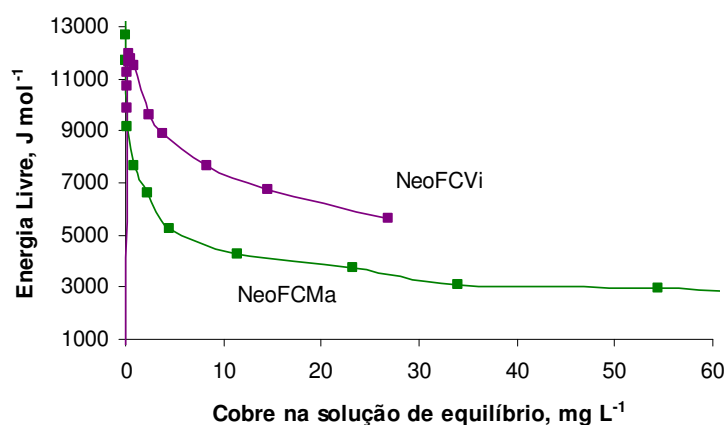


Figura 4 – Energia livre (em módulo) das reações de sorção do cobre em solos estudados. a) NeoBGMa e NeoBGVi; b) CamBGMa e CamBGVi; c) NeoFCMa e NeoFCVi. NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira; CamBGMa – Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CamBGVi – Cambissolo de Bento Gonçalves de videira.

As curvas apresentadas na Figura 5 representam a dessorção de cobre nas condições do experimento e podem ser usadas para prever a quantidade de cobre que poderá estar disponível às plantas. Considerando-se que quanto menor a dessorção menor a disponibilidade do cobre, a relação encontrada é diretamente proporcional, ou seja, quanto maior o teor de cobre sorvido maior o teor de cobre passível de ser dessorvido (Figura 5). Percebe-se que ocorre forte histerese para todos os solos estudados, pois a dessorção máxima é equivalente a 5,5% quando a sorção é de até 1.000 mg kg^{-1} . Essa histerese é observada mesmo em solos já cultivados com videira, tendo em vista que esses solos já tinham altos teores de cobre oriundo do uso da calda bordalesa (MARTINS, 2005). Dessa forma, a liberação desse elemento tende a ser lenta e/ou incompleta, pois os complexos de esfera interna formados entre o cobre e os sítios presentes nos componentes do solo requerem grande energia de ativação para o processo de dessorção (MCBRIDE, 1989).

Percebe-se ainda que, em baixa concentração de cobre sorvido, a dessorção não ocorre: porém com o aumento da quantidade de cobre adsorvida pelos solos, aumenta a quantidade de cobre que pode ser dessorvido. Esse comportamento é semelhante para as amostras de Neossolo de Bento Gonçalves (NeoBGMa e NeoBGVi) onde a dessorção ocorre quando o teor de cobre sorvido é menor que 500 mg kg^{-1} . Para os outros solos percebe-se que a dessorção só ocorre quando o teor adsorvido de cobre é maior que 1.000 mg kg^{-1} , enquanto que para o solo NeoFCVi ocorre somente quando há uma sorção maior que 4.000 mg kg^{-1} (Figura 5). Essa dessorção está relacionada à alta afinidade que o cobre tem com os sítios presentes nesse solo, conforme já abordado anteriormente (Figura 3, Tabela 5). Essa dessorção também pode estar relacionada ao elevado pH do solo e pode explicar o baixo valor de cobre disponível no solo NeoFCVi em comparação a outros solos sob videira (Tabela 3), pois conforme Casagrande et al. (2004), a dessorção tende a ser nula em valores mais elevados de pH.

Além disso, é possível perceber que a dessorção é diretamente proporcional à quantidade adsorvida, porém em alta concentração essa relação é linear. Observa-se que a partir de uma determinada quantidade de cobre sorvida o comportamento da dessorção se altera, indicando que quando a sorção é elevada o metal não está somente ligado a sítios com alta afinidade, o que pode facilitar a dessorção.

Esses resultados indicam que, mesmo que ocorra alta capacidade de sorção do cobre nessas áreas, deverá ocorrer um momento em que o acúmulo deve promover uma maior quantidade de cobre dessorvida e, assim, se tornar mais disponível para os organismos ou se transferir para os recursos hídricos. Também demonstra que as condições de cada solo vão refletir um comportamento diferenciado em termos de sorção e dessorção.

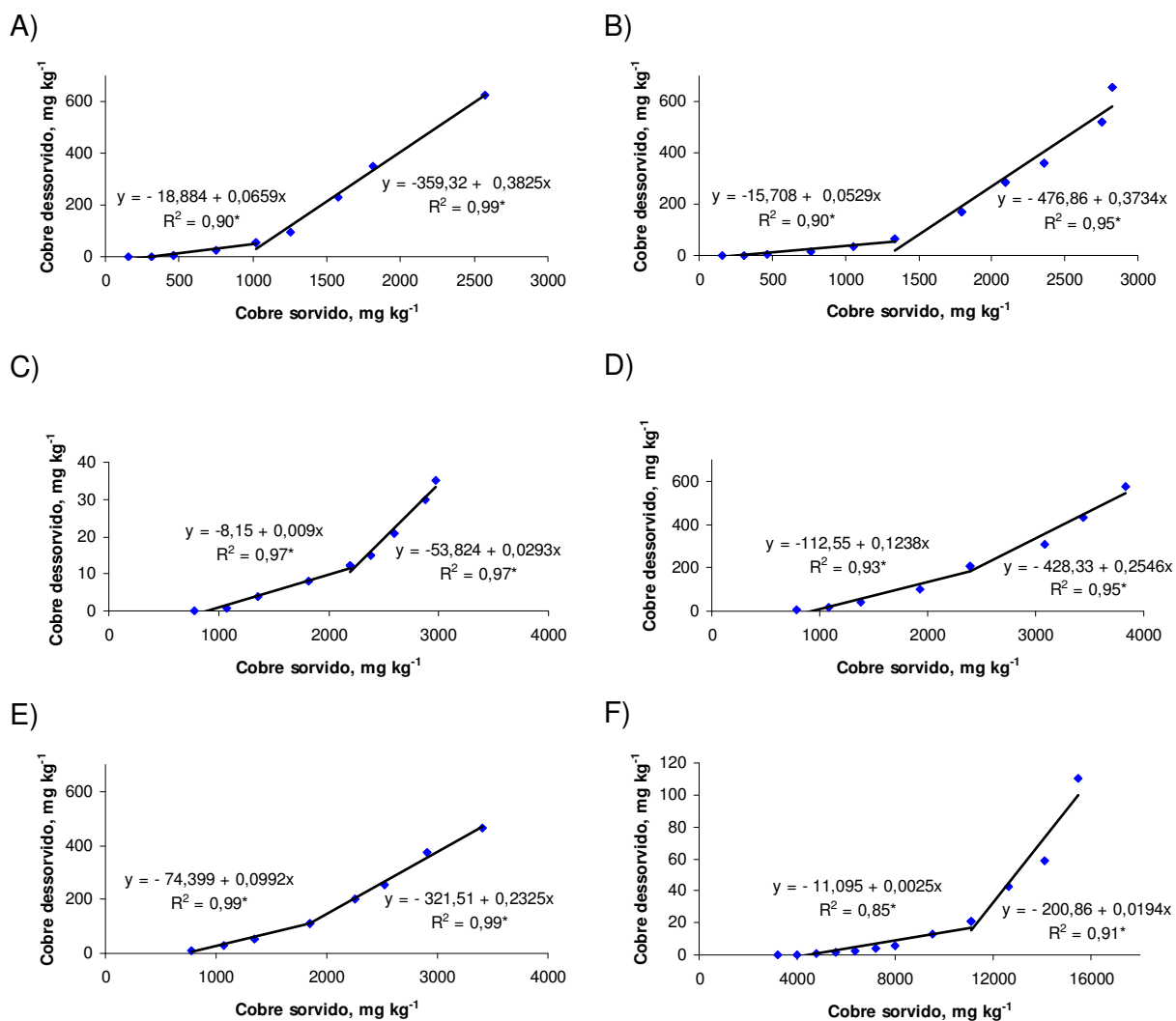
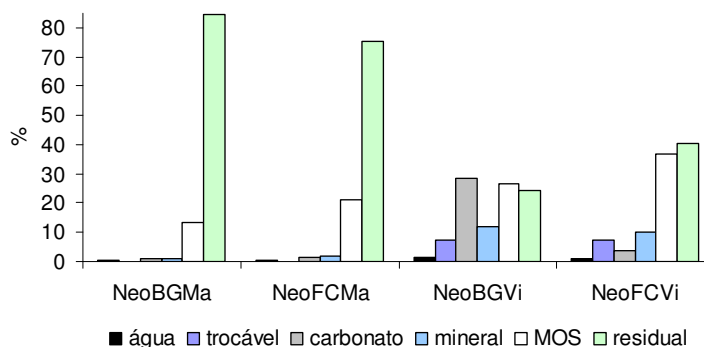


Figura 5 – Relação entre o cobre desorvido e previamente sorvido nos solos a) NeoBGMa; b) NeoBGVi; c) CamBGMa, d) CamBGVi, e) NeoFCMa e f) NeoFCVi. (* 5% significativo)
 NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira; CamBGMa – Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CamBGVi – Cambissolo de Bento Gonçalves de videira.

3.4.3 Extração sequencial nas amostras incubadas

A distribuição do cobre nas diferentes frações após adição de 1.200 mg kg^{-1} desse elemento depende das propriedades físico-químicas de cada solo. Com o aumento de cobre nos solos, esse metal estará ligado preferencialmente às frações MOS e residual para os solos NeoFCMa, NeoFCVi e NeoBGMa, mas para o solo NeoBGVi as frações mais representativas na retenção do cobre são as frações de carbonato e óxidos que correspondem a 55,8% do cobre total (Figura 6). Esse comportamento pode ser relacionado ao fato dos sítios com alta afinidade já estarem ocupados, e que após uma determinada quantidade de cobre no solo, que para esse solo é de aproximadamente 1.500 mg kg^{-1} (Figura 5), a dessorção tende ser mais facilitada, pois nessas condições o cobre também interage com frações mais lábeis.

A)



B)

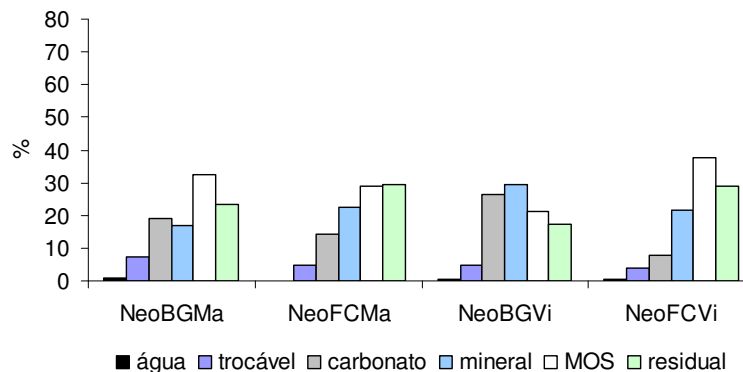


Figura 6 – Proporção relativa de cobre nas diferentes frações dos solos sem (A) e com adição de 1.200 mg kg^{-1} (B) de cobre após 1 dia de incubação. NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira.

O solo NeoFCVi apresenta baixa retenção nas frações lábeis em relação aos outros solos estudados. Como possui alta capacidade de sorção (Tabela 5) e baixa capacidade de dessorção, apresenta baixa disponibilidade de cobre mesmo com altos teores totais (Figura 5). A afinidade pela MOS é favorecida pelo alto pH, pois nessas condições os grupamentos funcionais relacionados aos minerais e à MOS tendem à desprotonação, e isso favorece a interação do cobre com os grupamentos presentes no solo (MARTELL; SMITH, 1989).

A incubação desses solos modificou a distribuição do cobre em diferentes frações para o solo NeoFCVi (Figura 7), principalmente na diminuição da fração trocável, com conseqüente aumento de outras frações que correspondem às frações de cobre consideradas mais estáveis como a fração de MOS. Essa tendência foi observada por Fernández-Calviño et al. (2008), que perceberam que, em vinhedos mais antigos, a fração residual e de MOS representavam 51 a 52% do cobre total, bem maior que os resultados encontrados em vinhedos mais jovens. Para o solo NeoBGVi-a ocorreu aumento nas frações mais lábeis com a incubação, favorecendo o aumento da disponibilidade do metal.

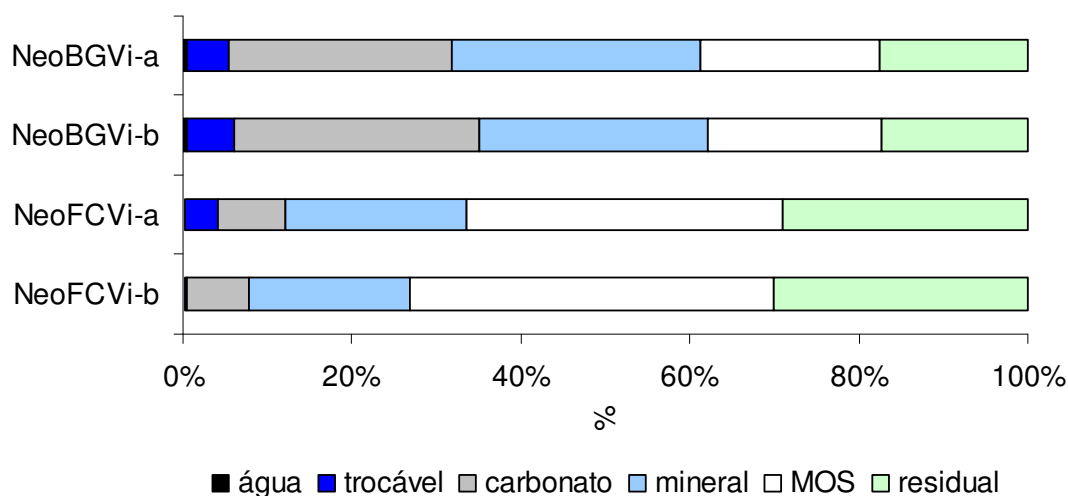


Figura 7 – Proporção relativa de cobre em solos com adição de 1.200 mg kg^{-1} de cobre antes (NeoBGVi-a e NeoFC-a) e após 360 dias de incubação (NeoBGVi-b e NeoFC-b). NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira.

Considerando que ocorre aumento de cobre nas frações mais estáveis com o tempo de contato com do elemento com o solo (BARROW, 1978), o cobre adicionado através uso da calda bordalesa nos solos sob videira, num primeiro momento, estará ligado a frações mais lábeis, especialmente quando os sítios das frações de MOS e residual estarão já parcialmente ocupados. Porém, ocorre uma competição entre as reações de complexação, adsorção e precipitação (LIU et al., 2007) promovendo, com o tempo, uma redistribuição do cobre para outras frações, alterando sua disponibilidade.

3.5 Conclusões

A aplicação de calda bordalesa provocou um acúmulo de cobre em solos com cultivo de videiras com valores teores totais entre 674,2 a 1.154,6 mg kg⁻¹ para os solos amostrados. O aumento do teor total ao longo dos anos de cultivo de videira ocorre em todas as frações do solo, tanto as mais estáveis como as mais lábeis.

Os solos da Serra Gaúcha possuem elevada capacidade de sorção do cobre e, também, apresentam baixa dessorção, indicando forte histerese, independente do histórico de aplicação do elemento, que se reflete no teor de cobre disponível. Esses solos possuem propriedades que favorecem a sorção de cobre, como o elevado teor de MOS e o alto valor de pH para os solos já cultivados.

Alterações na distribuição do cobre nas diferentes frações do solo com o tempo de incubação foram observadas em solos com altos teores de cobre. Essas modificações não foram semelhantes para todos os solos estudados, pois houve aumento das frações estáveis em três solos e das frações trocável e carbonato somente para o solo Neossolo de Bento Gonçalves cultivado com videira.

4 CAPÍTULO II: QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS DA SERRA GAÚCHA COM ADIÇÃO DE COBRE

RESUMO

Solos da Serra Gaúcha onde são cultivadas videiras possuem altos teores de cobre devido à aplicação contínua de fungicidas cúpricos, como a calda bordalesa. Nessas condições, a presença do íon cobre pode promover alterações no processo de humificação da matéria MOS, uma vez que diminui a atividade microbiana devido à alta toxicidade para os microrganismos do solo e pode ser complexado pelos compostos orgânicos afetando sua participação nas reações de humificação. O objetivo desse estudo foi investigar o efeito da concentração do cobre nos solos da Serra Gaúcha nas características químicas de substâncias húmicas (SH) da MOS. Para este estudo, foram coletadas amostras de áreas com cultivo de videira e de mata natural de Neossolos nos municípios de Bento Gonçalves e Flores da Cunha, localizados na Serra Gaúcha do estado do Rio Grande do Sul. Alíquotas dessas amostras foram incubadas por 360 dias sem e com adição de 1.200 mg kg^{-1} de cobre. As SH foram extraídas por fracionamento químico da MOS e analisadas por análise elementar, espectrofotometria de UV-vísivel e espectrofotometria de infravermelho, usadas para detectar mudanças na estrutura das SH. Os teores de carbono foram determinados nas diferentes frações orgânica do solo: fração solúvel, ácido fúlvico, ácido húmico e humina. Os resultados mostraram que esses compostos em solos sob videira apresentam características químicas distintas de solos de mata nativa. As SH de videira têm menor aromaticidade com maior presença de grupamentos funcionais. Os estudos de incubação mostraram que a presença de cobre em alta concentração afeta a processo de degradação da MOS, pois houve uma menor formação de carbono relacionada à fração ácida indicando que nessas condições houve inibição da atividade microbiana.

4.1 Introdução

Na natureza, diversos compostos ou elementos são adicionados pela ação humana, entre os quais incluem os metais pesados e, entre eles, o cobre em áreas de videira. Assim, modificações na dinâmica e estrutura da MOS podem ser esperados. A relação entre as concentrações de metais e as características químicas da MOS pode ser um indicativo da sua qualidade. Metais pesados são tóxicos para muitos organismos quando presentes em alta concentração no ambiente. Eles podem afetar o crescimento, morfologia e metabolismo de microrganismos no solo (GILLER et al., 1998), e, dessa forma, afetar os processos de mineralização e humificação da matéria orgânica do solo.

Estudos com diferentes solos e gradientes de concentração de metais pesados (Zn, Cd, Pb e Cu) foram feitos por Daí et al. (2004), demonstrando que as quantidades de C orgânico, N total e biomassa microbiana (C e N) têm correlações positivas com a quantidade de metais no solo e indicam variação na comunidade microbiana em relação à contaminação do solo. Através do estudo de solos contaminados a longo tempo com cobre, Dumestre et al. (1999) verificaram que ocorre diminuição de bactérias e actinomicetos, com aumento de fungos tolerantes a essas condições.

Avaliando solos com diferentes teores de metais pesados, Valsechi et al. (1995) verificaram que há uma relação positiva entre o teor do metal pesado e o teor de C no solo. Seguindo a mesma tendência, utilizando estudos de incubação do solo com íons metálicos, Vásquez-Murrieta et al. (2006) observaram que a produção de CO₂ tem correlação negativa com a concentração dos metais pesados. Ressaltam, também, que outras características do solo podem afetar essa produção, como o pH, CTC, estrutura do solo, sodicidade, quantidade de argila, área superficial da argila e natureza da argila. A MOS pode estar estabilizada quando está interagindo com as superfícies minerais e com íons metálicos (LÜTZOW et al., 2006).

O trabalho de Boudesocque et al. (2007) mostra que essa estabilidade é maior quando ocorre a complexação do metal na MOS adsorvida por superfície inorgânica (areia, argila e goethita). Essa interação pode provocar a floculação e precipitação da MOS solúvel (CLEMENTE; BERNAL, 2006). Dessa forma, as reações químicas envolvidas no processo de humificação e mineralização são

impedidas (PAIN et al., 1990). Porém, essa influência, em relação ao processo de humificação, pode ser diferenciada para cada tipo de solo.

Os íons metálicos, quando se encontram complexados, impedem que os ligantes participem de reações químicas, pois o complexo formado geralmente é muito estável devido à formação de anéis quelatos. Esse impedimento depende da força de interação entre o metal e o ligante. Estudos de degradação de ácidos orgânicos com baixo peso molecular na presença de íons metálicos como Mg, Zn, Cu, Pb e Cd, comprovaram que o íon citrato é mais degradado que o íon oxalato e que, para cada ácido, a ordem de degradação variou seguindo a seguinte ordem: Mg>Zn>Cu=Pb>Cd (RENELLA et al., 2004). Para moléculas mais complexas, como os ácidos húmicos, Clemente & Bernal (2006) mostraram que 95% do carbono foram resistentes à decomposição em solos contaminados com cobre.

Então, a formação dos complexos impede que essas moléculas estejam aptas a participar de outras reações químicas e sofrer modificações em sua estrutura. Também não estão disponíveis para os microrganismos presentes no solo, inviabilizando sua mineralização. Assim, a presença de metais na solução do solo, principalmente os que complexam fortemente a MOS, podem inibir o processo de humificação.

É possível que os compostos formados em ambientes contaminados tenham características químicas diferenciadas em relação a solos não contaminados, como mostra o trabalho de Liao et al. (2001) que estudou a degradação de ácidos húmicos em diferentes concentrações de cobre e diferentes valores de pH. Eles verificaram que a presença desse metal tem um efeito negativo na mineralização de ácidos húmicos. Usando dosagens de 0, 10 e 15 mg L⁻¹ de CuSO₄.5H₂O, a eficiência da mineralização foi de 75%, 50% e 40%, respectivamente, no tempo de 80 minutos.

A avaliação do efeito da concentração de íons cobre na degradação de sacarose foi realizada por Beydoun et al. (2002), monitorando a formação de dióxido de carbono (CO₂). Observaram que o aumento da concentração inibe a degradação da molécula devido à formação do complexo entre íons Cu⁺² e a sacarose. Concordando com o trabalho de Merckx et al. (2001), que estudaram a influência do zinco na degradação da MOS, verificando que, quanto maior o teor do metal maior é a proteção da MOS. A inibição, nesse caso, foi equivalente a 46 - 70% para os solos estudados quando a concentração do metal foi de 600 mg kg⁻¹.

Investigando solos de vinhedos com mais de 100 anos de intenso uso da calda bordalesa, com teores totais de cobre variando entre 57 a 332 mg kg⁻¹ do solo, Parat et al. (2002) verificaram que a razão C/N tem uma correlação positiva com a quantidade de cobre no solo, sugerindo que o metal inibe a mineralização da matéria orgânica. Em solos com exposição ao cobre por mais de 70 anos, Sauvé (2006) observou que, em concentrações do metal de 154, 193, 285 mg kg⁻¹, o nível de inibição da degradação da MOS é de 10, 20 e 50%, respectivamente.

É possível prever que, em solos contaminados com o cobre, a MOS presente tenha diferenças na sua composição elementar e nas características estruturais quando comparada a MOS de áreas sem histórico de cultivo de videira. Com características diferentes, pode haver uma modificação na imobilização do metal pela MOS provocando diferença na disponibilidade, uma vez que o grau de humificação da MOS afeta sua solubilidade (BARANCÍKOVÁ; MAKOVNÍKOVÁ, 2003).

4.2 Hipóteses e Objetivos

4.2.1 Hipóteses

O presente estudo teve a seguinte hipótese:

A presença do íon cobre em concentrações elevadas pode promover alterações no processo de humificação da matéria orgânica, uma vez que diminui a atividade microbiana devido à alta toxicidade para os microrganismos do solo e pode ser complexado pelos compostos orgânicos afetando sua participação nas reações de humificação. Dessa forma, espera-se que a MOS presente em solos sob videira, com elevados teores de cobre, tenha composição química diferente, com menor grau de humificação, em relação a esses compostos de solos de mata.

4.2.2 Objetivos

Os objetivos desse estudo foram:

- verificar modificações nas características químicas de substâncias húmicas em solos da Serra Gaúcha sem e com histórico de aplicação de cobre.
- verificar alterações na distribuição do carbono nas diferentes frações da MOS após um período de incubação sem e com adição de 1.200 mg kg^{-1} de cobre.

4.3 Material e Métodos

Para esse estudo foram utilizadas as amostras dos solos originais (NeoFCMa, NeoFCVi, NeoBGMa, NeoBGVi, CamBGMa e CamBGVi) e amostras incubadas durante 12 meses sem e com adição de 1.200 mg kg^{-1} de cobre que já foram descritas e caracterizadas no Estudo 1.

4.3.1 Carbono orgânico em diferentes frações da MOS

O fracionamento químico da MOS foi feito utilizando o método de Swift (1996) adaptado por Dick et al. (1998), que proporciona a separação da MOS em frações:

a) Extrato ácido contendo matéria orgânica de baixo peso molecular. Em 0,8 g de solo foram adicionados 30 mL de solução HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com agitação por 2 h. Após centrifugação (3.500 rpm, por 10 min), o sobrenadante foi separado por centrifugação (3.500 rpm, por 10 min) e armazenado. Este procedimento foi repetido três vezes. O volume final dos extratos foi medido.

b) Extrato básico contendo substâncias húmicas solúveis (SH). O resíduo (item a) foi submetido a tratamento com 30 mL de solução NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sob agitação de 3 h. O extrato alcalino foi separado por centrifugação (3.500 rpm, por 10 min) e o procedimento foi repetido até o extrato ficar incolor. O volume final do

extrato alcalino foi medido e uma alíquota de 10 mL foi separada para análise do teor de carbono.

c) Extrato ácido contendo AF. A solução alcalina foi acidificada a pH 2,0 com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. Após 24 h em repouso, a fração de AF (sobrenadante) foi separada por centrifugação. O volume final dos extratos foi medido.

Os teores de carbono no extrato ácido (C_{HCl}), no extrato das substâncias húmicas solúveis (C_{SH}) e no extrato de ácidos fúlvicos (C_{AF}) foram quantificados determinando-se a absorvância a 580 nm após oxidação da matéria orgânica com dicromato de potássio em meio ácido mantidos em 60 °C durante 4h (DICK et al., 1998). A curva padrão foi feita utilizando soluções de glicose em diferentes concentrações de C: 0, 20, 50, 100, 120, 180 e 200 mg L⁻¹.

O teor de carbono correspondente aos ácidos húmicos (C_{AH}) foi calculado a partir da equação $C_{AH} = C_{SH} - C_{AF}$. A obtenção do teor de carbono presente na fração de huminas (C_{HU}) foi feita utilizando a equação $C_{HU} = C_T - (C_{SH} + C_{HCl})$, onde C_T corresponde ao teor de carbono orgânico total avaliado pelo autoanalisador elementar (Flash 1112).

O índice de humificação (IH) foi calculado conforme Canellas & Santos (2005), o qual relaciona a proporção de matéria orgânica humificada em relação ao teor de carbono orgânico total do solo, através da equação: $IH = (C_{AH} + C_{AF} + C_{HU}) / C_T$.

4.3.2 Extração, purificação e caracterização das SH

O fracionamento químico das SH foi realizado utilizando o método preconizado pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS) (2008) (Anexo E). Em 100 g da amostra adicionou-se HCl 1,0 mol L⁻¹ na razão 10 mL de solução por grama de amostra. A suspensão foi agitada por 1 h e o sobrenadante, contendo o AF, foi separado por centrifugação. O precipitado foi neutralizado com NaOH 1,0 mol L⁻¹ a pH 7. Em seguida, adicionou-se NaOH 1,0 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂, até obter a razão de 10 mL de solução g⁻¹ de amostra. A extração foi realizada com agitação constante durante 12 h sob atmosfera de N₂. O sobrenadante (contendo o AH) foi separado por centrifugação, descartando-se o resíduo (contendo a humina). O sobrenadante foi acidificado até pH 1,0 com HCl 6,0

mol L⁻¹ com agitação constante e repouso por 12 h. Após a extração foram realizadas as purificações das SH (Anexo E).

As SH extraídas e purificadas foram caracterizadas através de análise elementar (C, H e N) em um auto-analisador elementar (modelo Flash 1112), sendo o oxigênio estimado por diferença. A análise espectroscópica na região do infravermelho (IV) foi feita na faixa espectral entre 600 cm⁻¹ a 4.000 cm⁻¹, utilizando-se pastilhas com 1,0 mg da SH em 100 mg de KBr usando um espectrômetro de infravermelho (Perkin Elmer, modelo Spectrum one). A relação E₄/E₆ (CHEN et al., 1977), foi obtida por meio da razão de absorvância de uma solução de AH (4 mg em 10 mL de solução de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹) em 465 nm e 665 nm num espectrofotômetro de UV-vísivel (Perkin Elmer, modelo Lamda 25).

4.4 Resultados e Discussão

4.4.1 Carbono orgânico em diferentes frações da MOS

Os teores de carbono nos extratos da fração ácida da MOS (compostos de baixo peso molecular) nas quatro amostras foram baixos quando comparados com os demais extratos (Tabela 6). Os valores de C_{HCl} de 2,8 a 8,4% são menores que os encontrados por Menezes (2008) para Neossolos do Rebordo do Planalto (RS). Porém, Dick et al. (2008) relataram variação da ordem de 3,5 a 4,3% para solos dos Campos de Cima da Serra (RS). Esses menores teores da fração C_{HCl} foram relacionados às baixas temperaturas dessa região, as quais desfavorecem a atividade microbiana afetando a ciclagem de compostos mais facilmente decomponíveis (açúcares e proteínas) que conduzem a formação dessa fração (MOREIRA; SIQUEIRA, 2002).

O carbono presente nas amostras está relacionado principalmente às frações húmicas (C_{AF}, C_{AH} e C_{HU}), pois os valores do índice de humificação foram elevados, de 91,6 a 97,1%. O IH de solos sob videira foi inferior em relação ao de solos de mata indicando diferença no estágio de humificação menos avançado da MOS nesses ambientes. Menezes (2008) também observou que o IH de MOS de floresta é

superior em relação ao de solos com lavoura e capoeira. Esses índices podem estar relacionados à melhor cobertura vegetal e maior aporte de resíduos incorporados ao solo pela liteira (LOSS et al., 2006).

Entre as frações relacionadas às substâncias húmicas solúveis (AF e AH), as amostras de Neossolo de Flores da Cunha apresentam predomínio da fração de ácidos húmicos em relação às amostras de Bento Gonçalves que possuem maior teor na fração fúlvica. Em consequência, os valores de C_{AH}/C_{AF} são menores indicando a predominância de AF nos solos BG em comparação a solos FC.

Tabela 6 – Teores de carbono dos extratos HCl (C_{HCl}), SH (C_{SH}), AF (C_{AF}), AH (C_{AH}) e da fração húmica (C_{HU}) para os solos originais.

Solos	C_{HCl}	C_{SH}	C_{AF}	C_{AH}	C_{HU}	C_T	IH*	C_{AH}/C_{AF}
NeoBGMa	3,27 (6,1%)	13,20 (24,5%)	8,25 (15,3%)	4,94 (9,2%)	37,45 (69,4%)	53,92	94,9	0,60
NeoBGVi	2,47 (8,4%)	15,45 (52,6%)	7,26 (24,7%)	8,19 (2,8%)	11,47 (39,0%)	29,39	91,6	1,14
NeoFCMa	1,63 (2,8%)	39,27 (68,4%)	8,65 (15,1%)	30,62 (53,3%)	16,51 (28,7%)	57,43	97,1	3,54
NeoFCVi	3,48 (5,1%)	31,78 (46,5%)	5,54 (8,1%)	26,24 (38,4%)	33,04 (48,4%)	68,30	94,9	4,74

NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira. Os valores entre parênteses representam a proporção da fração em relação ao carbono total (C_T)

Os resultados dos teores de carbono nas diferentes frações da MOS dos solos incubados sem e com cobre (Tabela 9) quando comparados com as amostras originais (Tabela 8), mostrou que a fração de carbono relacionada à fração ácida (C_{HCl}) aumentou de 7 a 14 vezes durante a incubação. Houve a variação de 2,8 a 8,4% nas amostras originais, que aumentou para 38,7% a 72,7% sem a presença de cobre e entre 30,9 a 58,6% na presença de cobre, indicando que o metal inibiu a formação dessa fração com a incubação. Considerando que essa fração seria composta de subprodutos da atividade microbiana e um teor alto denota grande produção de compostos orgânicos de menor peso molecular (DICK et al., 2008), os resultados indicam que nessas condições o metal afeta a comunidade microbiana.

Os valores da relação C_{AH}/C_{AF} (Tabela 6 e Tabela 7) diminuíram nas amostras devido à formação preferencial de ácido fúlvicos, indicando que o cobre pode afetar a MOS. Sugere-se que os valores mais elevados sejam relacionados ao fato de que, em alta concentração do cobre, a formação de complexos estáveis é favorecida. Os valores de índice de humificação (IH) mostram que, para o Neossolo de Bento Gonçalves, a MOS de solos incubados sem adição de cobre é menos humificada (57,7 e 27,3%) em relação aos de solos incubados com presença de cobre (67,5 e 41,4%), para os solos de mata e videira, respectivamente.

Tabela 7 – Teores de carbono dos extratos HCl (C_{HCl}), SH (C_{SH}), AF (C_{AF}), AH (C_{AH}) e da humina (C_{HU}) para os solos incubados por 360 dias sem e com adição de cobre (1.200 mg kg⁻¹).

Solos	C_{HCl}	C_{SH}	C_{AF}	C_{AH}	C_{HU}	C_T	IH*	C_{AH}/C_{AF}
	g kg ⁻¹						%	
Solos incubados sem cobre								
NeoBGMa	24,15 (42,1%)	18,90 (32,9%)	12,80 (22,3%)	6,14 (10,7%)	14,28 (24,9%)	57,33	57,7	0,51
NeoBGVi	21,36 (72,7%)	6,90 (23,5%)	6,47 (22,0%)	0,43 (1,5%)	1,12 (3,8%)	29,39	27,3	0,07
NeoFCMa	23,04 (42,3%)	10,86 (19,9%)	8,17 (15,0%)	2,70 (5,0%)	23,53 (46,9%)	54,46	57,7	0,33
NeoFCVi	25,13 (38,7%)	13,52 (20,8%)	8,73 (13,4%)	4,79 (7,4%)	26,03 (40,1%)	64,98	61,1	0,52
Solos incubados com cobre (1.200 mg kg ⁻¹)								
NeoBGMa	17,94 (32,5%)	14,35 (26,0%)	9,65 (17,5%)	4,71 (8,5%)	22,86 (41,5%)	55,15	67,5	0,49
NeoBGVi	17,09 (58,6%)	8,53 (29,2%)	5,25 (18,0%)	3,28 (11,2%)	3,65 (12,5%)	29,18	41,4	0,66
NeoFCMa	21,86 (42,0%)	16,35 (31,4%)	7,47 (14,3%)	8,88 (17,0%)	13,88 (26,6%)	52,09	58,0	1,18
NeoFCVi	20,11 (30,9%)	18,93 (29,1%)	8,26 (12,7%)	10,68 (16,4%)	25,96 (39,9%)	65,00	69,1	1,29

NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira. Os valores entre parênteses representam a proporção da fração em relação ao carbono total (C_T)

4.4.2 Características das substâncias húmicas

Nas bandas de absorção dos espectros de infravermelho de AH extraídos de solos de mata e videira (Figura 8), destacam-se: a) a região espectral de comprimentos de 3.440–3.300 cm^{-1} relativo ao estiramento em ponte de H da função -COOH; b) a banda observada em 1.710 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento da carbonila do grupo carboxílico; c) uma banda em 1.620 cm^{-1} atribuída à vibração -C=C aromática, com contribuição -C=O de grupamentos carbonilas; d) banda na região de adsorção de 1.450–1.460 cm^{-1} características de deformação axial de -C-H alifático indica a presença de grupamentos -CH₂-; e) uma banda fraca entre 1.300 e 1.400 cm^{-1} correspondente à ligação -C-H alifática; f) uma banda intensa na região de 1.200–1.220 cm^{-1} relacionada a estiramento -C-O e deformação de -OH e grupamentos -COOH e g) uma banda em 1.094 cm^{-1} atribuída a estiramentos de -C-O de carboidratos e alcóois e ainda as vibrações de ligações -C-C de alifático ou -C-H de anéis aromáticos. Essa última banda é mais evidente para os AH de Neossolos de Flores da Cunha (NeoFCMa e NeoFCVi) enquanto para os AH de Cambissolos de Bento Gonçalves é possível perceber uma banda pouco intensa na região de absorção entre 2.850–2.950 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento -C-H alifático (DICK et al., 2003)

Os espectros relatados são característicos de matéria orgânica humificada. Porém, para avaliar se as diferenças são resultantes da presença do cobre em alta quantidade com o cultivo de videiras é preciso comparar as características das SH desses solos com as extraídas dos solos incubados sem e com adição do elemento.

Nesse caso, sugere-se a utilização do índice de aromaticidade $I_{1.630}/I_{2.920}$ que relaciona a intensidade de absorção em 1.630 cm^{-1} com a 2.920 cm^{-1} (Figura 2) (CHEFETZ et al., 1996). Esses valores indicam que os ácidos húmicos de solos de videira, com valores de $I_{1.630}/I_{2.920}$ menores, possuem carácter menos aromático quando comparados com os AH de solos sob mata nativa.

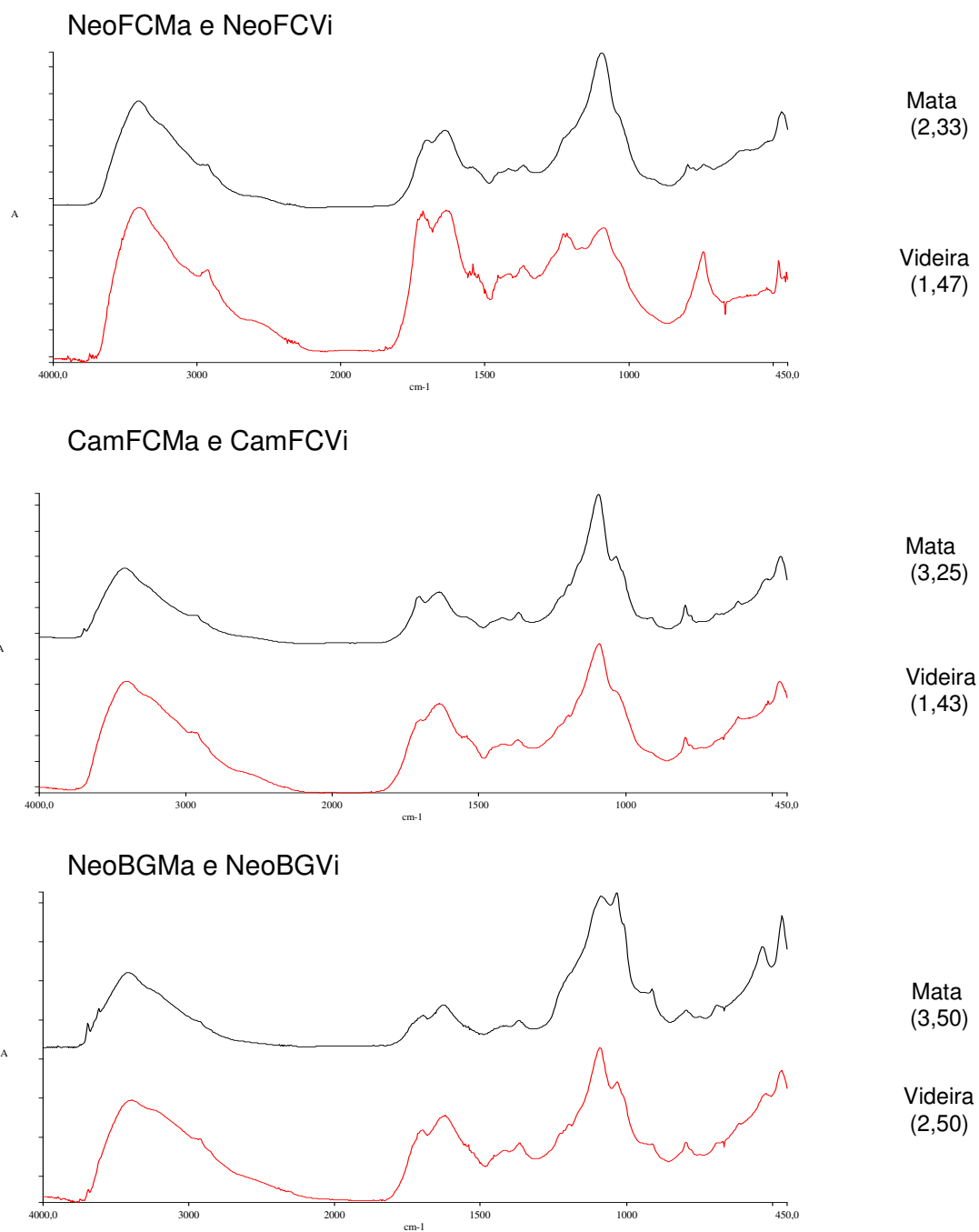


Figura 8 – Espectros de infravermelho dos AH extraídos dos solos originais e índice de aromaticidade $I_{1.630}/I_{2.920}$. NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira; CamBGMa – Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CamBGVi – Cambissolo de Bento Gonçalves de videira

Os valores da relação C/N dos AH (Tabela 8) variam de 8,49 a 14,29 e, evidenciam o fato de que esses compostos oriundos de solos sob videira possuem um menor grau de humificação em relação aos AH de solos de mata (Tabela 8). Também concordam com os resultados da relação E_4/E_6 que são maiores para os AH desses ambientes (3,84 a 4,60) em relação aos de mata (1,56 a 3,67).

Tabela 8 – Composição elementar (base livre de cinzas), razão atômica e índice E_4/E_6 dos Ácidos Húmicos extraídos dos solos amostrados.

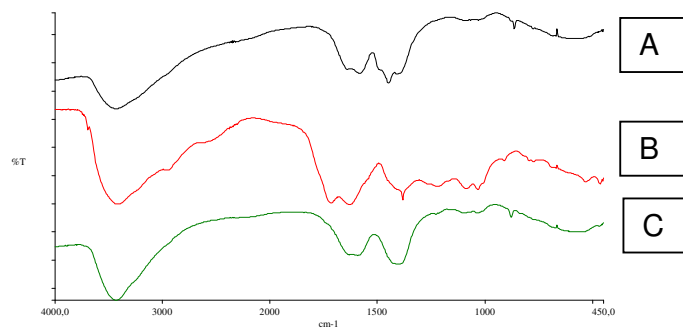
Solos	N	C	%			C/N	H/C	C/O	E_4/E_6
			H	O					
CamFCMa	4,03	34,18	4,54	57,25	8,49	0,13	0,60	3,05	
CamFCVi	2,79	29,02	3,98	64,21	10,40	0,14	0,45	4,60	
NeoBGMa	3,75	36,35	4,68	55,22	9,70	0,13	0,66	3,67	
NeoBGVi	3,85	42,19	4,23	49,73	10,95	0,10	0,85	4,60	
NeoFCMa	2,09	29,74	4,77	63,40	14,29	0,16	0,47	1,56	
NeoFCVi	2,50	33,75	4,20	59,54	13,45	0,12	0,57	3,84	

NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira; CamBGMa – Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CamBGVi – Cambissolo de Bento Gonçalves de videira

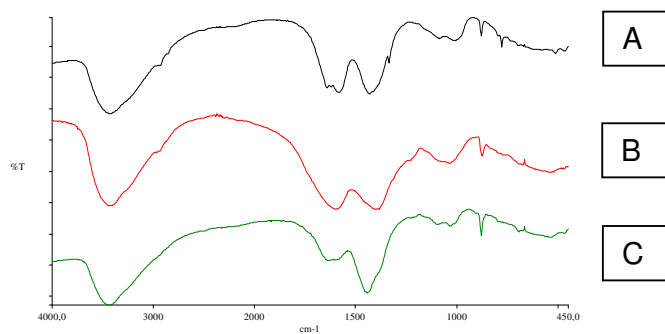
Os espectros dos AF dos solos incubados por 360 dias sem e com adição de cobre (Figura 9) mostram as seguintes bandas de absorção: a) em 3.420 cm^{-1} que pode ser atribuída ao estiramento de -OH em ponte, b) em 1.640 cm^{-1} relacionada ao estiramento de -C=C- presente em grupos aromáticos e c) em 1.429 cm^{-1} atribuída à deformação de -C-H de alifáticos.

Os resultados das análises de infravermelho das SH estudadas mostram que possivelmente há uma diferença na estrutura desses compostos indicando que a presença do cobre resulta em modificações na composição química. Porém, os picos apresentados indicam que pode ter havido a formação de carboxilatos durante o processo de purificação. Assim como a formação de complexos do cobre com os grupamentos carboxílicos pode afetar os resultados, pois os picos da formação de complexos aparecem na região entre 1.600 e 1.400 cm^{-1} . Nesse caso, sugere-se a utilização do índice de aromaticidade $I_{1.630}/I_{2.920}$ que relaciona a intensidade de absorção em 1.630 cm^{-1} com a 2.920 cm^{-1} (CHEFETZ et al., 1996).

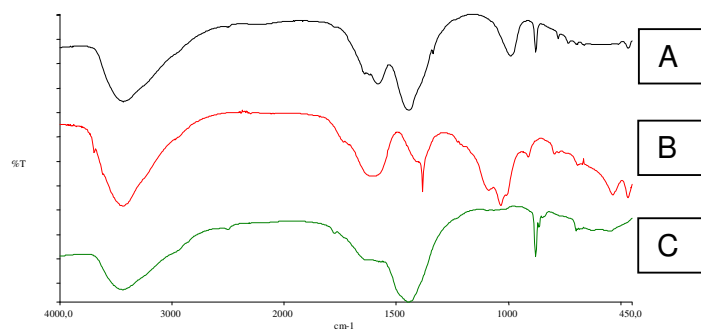
NeoBGMa



NeoBGVi



NeoFCMa



NeoFCVi

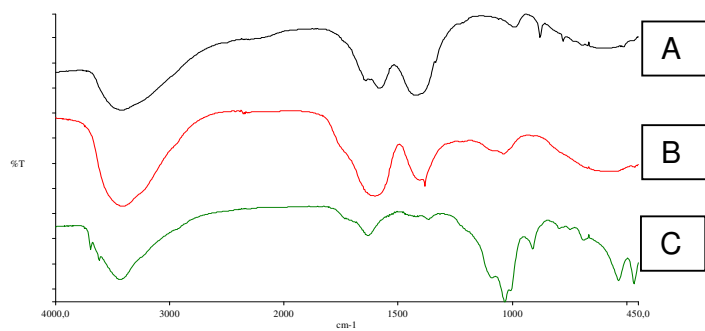


Figura 9 – Espectros de infravermelho de AF das amostras: a) sem incubação; b) incubada sem adição de cobre e c) incubada com adição de 1.200 mg kg^{-1} durante 365 dias. NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira

Os valores do índice E_4/E_6 das SH extraídas nos solos amostrados que indicam o grau de humificação, mostram que os AH de solos sob videira possuem um valor menor do grau de humificação em relação aos AH de solos de mata (Tabela 9). O mesmo é observado nas amostras de AF para o solo de Bento Gonçalves, mas para os AF de solos de Flores da Cunha ocorre o contrário. Assim, é possível que a interação de cobre com MOS tenha influenciado a composição, mas dependendo da composição de cada solo.

Tabela 9 – Índice E_4/E_6 das SH extraídas dos solos amostrados (A) e dos solos incubados por 360 dias sem (B) e com adição de cobre (1.200 mg kg^{-1}) (C).

Amostra	AH			AF		
	A	B	C	A	B	C
	E_4/E_6					
NeoBGMa	3,67	1,69	1,67	6,45	1,74	3,08
NeoBGVi	4,60	1,72	1,94	3,30	3,73	4,73
NeoFCMa	1,56	2,15	3,34	3,50	4,78	5,24
NeoFCVi	3,84	2,00	2,33	5,09	7,70	4,31

NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira; CambGMa - Cambissolo de Bento Gonçalves de mata e CambGVi - Cambissolo de Bento Gonçalves de videira

Essas modificações da MOS podem alterar a dinâmica do cobre no solo podendo facilitar a solubilidade do elemento a partir de formação de MOS menos humificada e mais solúvel, ou favorecer a imobilização a partir de MOS mais humificada e que tenham características químicas que dificultam sua solubilidade.

4.5 Conclusões

Os resultados mostraram que esses compostos em solos sob videira apresentam características químicas distintas de solos de mata nativa. As SH de videira têm menor aromaticidade com maior presença de grupamentos funcionais e, assim, interagem com o metal de maneira diferenciada modificando a disponibilidade.

A presença de cobre em alta concentração afeta a distribuição das formas de carbono, pois comparando com os resultados obtidos na ausência desse metal durante o processo de incubação, percebe-se que houve uma menor formação de carbono relacionada à fração ácida, como também um maior o índice de humificação nas amostras com adição de cobre, indicando que nessas condições houve inibição da atividade microbiana.

5 CAPÍTULO III: DISPONIBILIDADE DO COBRE EM SOLOS DA SERRA GAÚCHA COM DIFERENTES HISTÓRICOS DE APLICAÇÃO DESSE ELEMENTO

RESUMO

Altos teores de cobre no solo, oriundos da contínua aplicação de calda bordalesa durante o cultivo de videiras, podem provocar aumento do teor disponível às plantas, acarretando em elevação do teor de cobre no tecido vegetal, o qual altera severamente o crescimento e os processos fisiológicos e bioquímicos das mesmas, com diminuição na produção. O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito das características da MOS do solo na disponibilidade do cobre às plantas. Foram realizados experimentos utilizando amostras de dois solos de áreas de mata e de cultivo de videiras incubados sem e com adição de cobre (1.200 mg kg^{-1}). Durante a incubação, periodicamente (1 dia, 3, 6, 9 e 12 meses) foram retiradas alíquotas equivalente a determinação dos parâmetros de acidez e do cobre disponível (HCl). Para avaliar o teor de cobre absorvido pelas plantas, oito plântulas de arroz foram cultivadas em 30 g de solo (TFSA) previamente colocados em copos plásticos com adição diária de água deionizada. Após 21 dias foi feita a coleta das plantas para a determinação da produção de matéria seca da parte aérea, da altura das plantas e do teor de cobre no tecido. Os dados apresentados nesse estudo foram relacionados com os teores de carbono nas frações da MOS do estudo II. O teor de cobre disponível no solo está diretamente relacionado à quantidade adicionada desse elemento, e essa adição provocou uma acidificação do solo. A disponibilidade desse elemento foi alterada após o período de incubação e pode estar relacionada ao teor da fração de ácidos húmicos (C_{AH}) presentes no solo. O desenvolvimento das plantas foi afetado com a elevação do teor de cobre disponível e teve relação com a fração de ácidos fúlvicos (C_{AF}).

5.1 Introdução

O crescimento e o desenvolvimento das plantas dependem de diversos fatores, como por exemplo, da presença de micronutrientes em concentrações adequadas. Esses elementos são essenciais, pois participam de inúmeras reações químicas que ocorrem nas plantas (MALAVOLTA, 2006). O cobre, por exemplo, participa como catalisador de reações bioquímicas, no metabolismo de carboidratos, do nitrogênio, na síntese de clorofila e na constituição de proteínas das plantas (TAIZ; ZEIGER, 2004).

Nas folhas, o cobre, quando ligado a plastocianina, atua no transporte de elétrons entre dois fotossistemas na fase luminosa da fotossíntese, enquanto na fase escura ativa a carboxilase de ribulose di fosfato, responsável pela entrada de CO₂ em composto orgânico (MALAVOLTA, 2006). Outra função importante desse metal na planta está na participação do grupo prostético da dismutase de superóxido, que protege a planta dos efeitos deletérios dos radicais superóxidos (O₂⁻), produzindo H₂O₂, que é reduzida a H₂O e O₂ pela catalase (PRADO, 2008).

Em quantidades menores que as recomendadas pode haver uma deficiência às plantas, com sintomas para as plantas como murchamento das folhas, cor verde azulada, deformação das folhas e encurvamento dos ramos (MALAVOLTA, 2006). Sendo pouco móvel no floema, esses sintomas são perceptíveis nas folhas mais novas (PRADO, 2008).

O aumento do teor de cobre no tecido vegetal altera severamente o crescimento e os processos fisiológicos e bioquímicos das mesmas (FERNANDES; HENRIQUES, 1991). Os efeitos do cobre nos processos fisiológicos incluem interferência no metabolismo de ácidos graxos e proteínas e inibição da respiração e do processo de fixação de nitrogênio. Os efeitos nos processos bioquímicos ocorrem através da inibição da fotossíntese, da síntese de pigmentos e da integridade das membranas (FERNANDES; HENRIQUES, 1991). Alguns sintomas de toxidez podem ser visíveis e estão diretamente relacionados com a redução das raízes que provoca diminuição da capacidade de absorção de água e nutrientes, fazendo com que a planta desenvolva mecanismos de redução de transpiração e aumento na capacidade de armazenamento da água (PANOU-FILOTHEU et al., 2001).

Na cultura *Vitis vinífera*, com altos teores de cobre, pode ocorrer diminuição do crescimento das plantas e da produtividade, com acumulação do metal principalmente nas raízes e folhas (ROMEU-MORENO; MAS, 1999). Llorens et al. (2000) mostraram que, para essa cultura, o metabolismo de nitrogênio é fortemente afetado pela exposição ao cobre e que essas mudanças no metabolismo afetam especialmente o sistema radicular, onde os níveis de nitrogênio total, nitrato, livre, aminoácidos e as atividades da maioria enzimas nitrogenadas são fortemente reduzidas.

5.1.1 Disponibilidade de metais às plantas

A disponibilidade de metais às plantas depende da distribuição relativa entre as formas químicas desse metal no solo, as quais são relacionadas às propriedades físico-químicas de cada solo, tais como pH, capacidade de troca iônica e conteúdo de matéria orgânica (ALVA et al., 2000). Os metais no solo podem estar disponíveis para as plantas quando estão presentes na solução do solo na forma livre ou complexados com a MOS. Podem ser considerados indisponíveis quando estão insolúveis na forma de sais ou associados à MOS, óxidos e argilas presentes na fase sólida do solo (MCBRIDE et al., 1997). Entretanto, algumas espécies estão em equilíbrio entre si ou são afetadas pelas condições do meio, determinando a passagem de formas indisponíveis para disponíveis. Os processos químicos controlam a disponibilidade e mobilidade desses elementos no solo, como precipitação-dissolução, adsorção-dessorção e complexação (Figura 10). Esses processos são dinâmicos e dependem dos níveis energéticos em que os metais estão associados às partículas, pois quanto mais estável é a ligação do metal com outra partícula maior a dificuldade de liberação para a solução (SPARKS, 2005).

Cada metal possui características específicas em relação aos processos químicos e bioquímicos que controlam sua disponibilidade. Estudos de Santos et al. (2002) indicam que o fator que mais afeta a capacidade de adsorção é o pH para Cd e Cu, a CTC efetiva para o Cu e Ni, o teor de goethita e de hematita para o Pb e o teor de carbono orgânico para o Zn, indicando que o Ni tem tendência para reações não específicas enquanto o Cd, Pb e Zn têm para reações específicas, sendo o Cu

apto para ambas reações. A mobilidade do cobre e do zinco é aumentada em condições moderadamente ácidas (pH 5 - 7), pois ocorre aumento da solubilidade dos metais devido à formação de complexos com ligantes orgânicos.

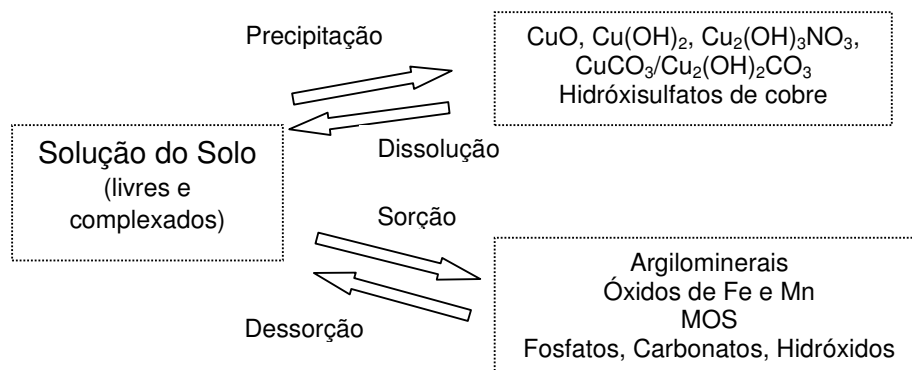


Figura 10 – Esquema da dinâmica do cobre no solo

5.1.2 Estimativa da disponibilidade de cobre com plantas

Os íons metálicos que penetram via sistema radicular podem acumular em diferentes partes das plantas. A quantidade desses elementos na planta está diretamente relacionada com o teor total no solo (ANGELOVA et al., 1999). Para estimar a quantidade de cobre absorvida pelas plantas são utilizados diversos extratores, pois o teor de cobre total no solo não é um bom indicativo da biodisponibilidade desse elemento (QIAN et al., 1996). As extrações simples, realizadas numa única etapa com uma solução extratora, são geralmente relacionadas à disponibilidade do metal às plantas. Assim, as quantidades extraídas pelo método estão associadas as quantidades absorvidas pelas plantas, mesmo que não mantenham uma relação quantitativa idêntica nem representem de maneira correspondente a determinadas formas quantificadas em extrações sequenciais.

No trabalho de Brun et al. (2001) foram estudados diferentes extratores e os autores relacionaram com os teores presentes nas raízes e na parte aérea de plantas. Verificaram que quanto maior o teor total do metal no solo, maior é a

concentração nas raízes. Também observaram que a concentração de cobre nas raízes é maior que na parte aérea, assim a análise da parte aérea não seria um bom indicador de biodisponibilidade. Entre os extratores possíveis de avaliar a biodisponibilidade de cobre, estão os compostos complexantes como EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) e o DTPA (ácido dietilenotriaminopentaacético), assim como o acetato de amônio. Os teores de cobre extraídos por esses compostos possuem uma boa relação com a concentração nas raízes (BRUN et al., 1998). Os teores de cobre extraídos por EDTA têm alta relação com o cobre ligado a MOS, pois esse extrator é hábil para extrair o cobre ligado aos sítios orgânicos. Porém, as modificações do uso e manejo do solo podem afetar a estabilidade dos complexos orgânicos de cobre no solo induzindo ao aumento da disponibilidade (NÓVOA-MUÑOZ et al., 2007). Contudo, Chaignon et al. (2003) verificaram que a extração feita com EDTA pode ser usada para solos calcários não sendo recomendados para solos ácidos, nos quais podemos incluir os solos gaúchos.

Os extratores salinos nem sempre podem ser utilizados, por exemplo, o cobre extraído por CaCl_2 não é relacionado ao teor total, pois há uma dependência com o pH do solo. Quando o pH aumenta, diminui o teor do metal extraído por esse extrator (BRUN et al., 1998). Já para solos ácidos, o teor de cobre extraído pelo CaCl_2 possui uma relação linear com a concentração de cobre nas raízes das plantas estudadas (BRUN et al., 2001). Contudo é possível que ocorra a readsorção do cobre quando se utiliza esse extrator (YU et al., 2004). Esses autores verificaram, também, que a solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pode favorecer a liberação de cobre relacionada a fração de óxidos presentes no solo. A Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo dos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (ROLAS) utilizam essa solução extratora, pois os resultados possuem boa correlação com o teor de metal absorvido pela planta (CQFS RS/SC, 2004). Considerando que, para o sul do Brasil, os teores naturais são equivalentes a $0,1$ a 5 mg kg^{-1} (TEDESCO et al., 1995).

Porém, sabe-se que a adsorção dos nutrientes está relacionada às propriedades físico-químicas do solo. O trabalho realizado por Bertoni et al. (1999) mostrou que o efeito do cobre sobre a absorção de nutrientes, refletido em seus teores e acúmulo na parte aérea das plantas de arroz, foi relacionado ao teor de matéria orgânica. Um estudo relacionando o teor de cobre absorvido pela planta e a qualidade da MOS torna-se importante para avaliar como as modificações das

características da MOS provocadas pela presença do metal em alto teor podem afetar a absorção do cobre pela planta.

5.2 Hipóteses e Objetivos

5.2.1 Hipóteses

O presente estudo possui a seguinte hipótese:

- As modificações na composição química das MOS em solos com diferentes teores de cobre se reflete na disponibilidade do elemento. Compostos orgânicos menos humificados possibilitam a formação de complexos solúveis que disponibilizam a cobre para a planta, enquanto compostos mais aromáticos e com menor teor de grupos funcionais têm a tendência de imobilizar o elemento em complexo insolúvel.

5.2.2 Objetivos

Os objetivos desse estudo são:

- verificar modificações na disponibilidade do cobre em solos incubados com diferentes teores do metal;
- relacionar as frações da MOS com a disponibilidade do cobre para as planta;
- avaliar a relação da MOS com o desenvolvimento da planta.

5.3 Material e Métodos

Nesse estudo, foram utilizadas amostras de Neossolos (NeoBGMa, NeoBGVi, NeoFCMa e NeoFCVi) incubadas em sacos plásticos, parcialmente vedados, com a

adição de diferentes quantidades de cobre (0, 200, 400, 600 e 1.200 mg kg⁻¹) como descrito no Estudo I. Durante a incubação, periodicamente (1 dia, 3, 6, 9 e 12 meses) foram retiradas alíquotas equivalentes a 100 g das amostras incubadas para determinação dos parâmetros de acidez e do cobre disponível extraído com HCl 0,1 mol L⁻¹ (Anexo C) (TEDESCO et al., 1995).

Para avaliar o teor de cobre absorvido pelas plantas, foram utilizadas todas as amostras do estudo de incubação. Nesse experimento, 30 g de solo (TFSA) foram colocados em copos plásticos e em cada copo, foram colocadas oito plântulas de arroz (Anexo F) com adição diária de água deionizada. Após 21 dias as plantas foram colhidas e secas em estufa (60 °C por 12 h). Após, foi feita a determinação da produção de matéria seca da parte aérea, da altura das plantas e do teor de cobre no tecido utilizando a metodologia proposta por Tedesco et al. (1995) (Anexo G). Os dados apresentados nesse estudo foram relacionados com os teores de carbono nas frações de AF e AH determinadas no estudo II

Os resultados obtidos foram submetidos análise estatística utilizando uma comparação qualitativa através do teste de Tukey com significância maior que 95%.

5.4 Resultados e Discussão

5.4.1 Disponibilidade de cobre

Os teores de cobre disponíveis para os solos incubados (Tabela 10) indicam que há uma variação significativa entre as doses e durante o tempo de incubação. Após 360 dias de incubação diminui o teor cobre extraído com HCl 0,1 mol L⁻¹ para as amostras NeoFCMa, NeoFCVi e NeoBGMa, enquanto houve aumento para o solo NeoBGVi.

Tabela 10 – Teores de cobre disponível em solos sem e com adição de cobre (1.200 mg kg⁻¹) sob diferentes períodos de incubação.

Amostra	Quantidade de cobre adicionada, mg kg ⁻¹	Cobre disponível, mg kg ⁻¹		
		Tempo de Incubação		CV, %
		1 dias	360 dias	
NeoBGMa	0	0,8 A ¹	1,1 B	30,2
	200	97,6 A	76,8 B	13,9
	400	219,1 A	186,8 B	12,6
	600	389,9 A	297,0 B	7,4
	1.200	787,0 A	659,4 B	5,3
NeoBGVi	0	309,5 B	500,3 A	5,7
	200	396,5 B	599,6 A	6,2
	400	440,8 B	782,2 A	2,9
	600	479,4 B	904,8 A	7,6
	1.200	708,4 B	1.262,5 A	7,1
NeoFCMa	0	0,8 AB	1,8 A	99
	200	4,0 B	54,1 A	8,1
	400	10,1 B	144,1 A	10,9
	600	17,6 B	227,8 A	6,7
	1.200	451,2 B	514,5 A	8,2
NeoFCVi	0	11,2 A	8,2 A	32,2
	200	23,2 A	15,0 B	18,8
	400	33,2 A	25,4 B	15,7
	600	53,3 A	43,5 B	16,9
	1.200	194,4 A	84,7 B	26,7

¹ Médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

² NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira

³ As análises estatísticas foram realizadas com todas as coletas, porém nessa tabela foram apresentados somente os resultados da 1ª e 5ª coleta

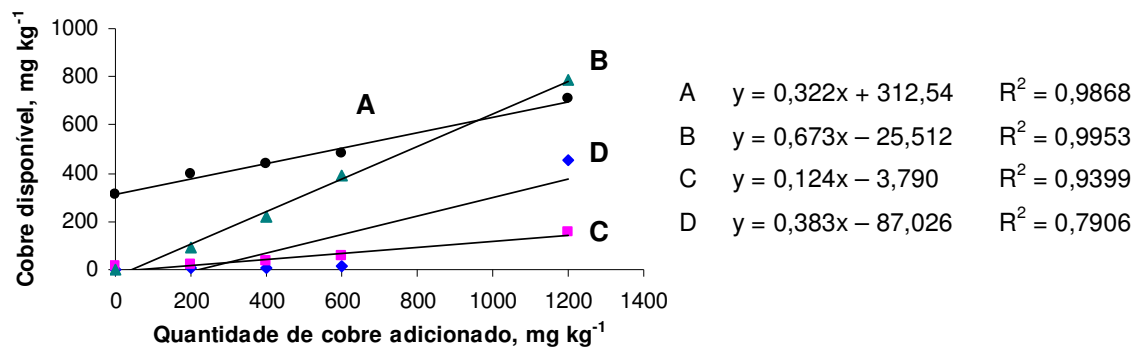
A diminuição do teor disponível para o solo NeoFCVi incubado com 1.200 mg kg⁻¹ de cobre, de 194,4 a 84,7 mg kg⁻¹ pode ser explicada pelo aumento do cobre na fração de MOS que é mais estável reduzindo a disponibilidade do elemento (Figura 7). Já o aumento observado para o solo NeoBGVi, nas mesmas condições, pode estar relacionado ao aumento de cobre nas frações trocável e carbonato com diminuição da fração mineral (Figura 7), cujas frações são mais disponíveis e explicariam maior quantidade extraída pela solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ após a incubação.

A adição de sulfato de cobre nas amostras provocou aumento da disponibilidade do cobre, observa-se também uma relação linear do cobre disponível com o cobre adicionado, e quanto maior a quantidade de cobre adicionado, maior o teor de cobre disponível (Figura 11). Após 360 dias de incubação percebe-se

modificações dessa relação, indicadas pela mudança na inclinação das curvas, especialmente para o solo NeoBGMa, que pode estar relacionado ao fato do metal se ligar às frações mais estáveis durante o tempo de incubação.

O solo NeoBGVi apresenta teor disponível elevado mesmo sem adição de cobre, isso pode estar relacionado ao histórico de adição do elemento no passado e pelo fato de altos teores do cobre estar retido em frações lábeis como a trocável e de carbonato (Tabela 5). A equação da reta da relação entre os teores adicionados e disponíveis pode representar o aumento da disponibilidade de cobre com o aumento do cobre adicionado ao solo. Para o solo NeoFCVi, a inclinação da reta é menor comparando com os outros solos, indicando que a adição de cobre não representaria uma variação de disponibilidade desse metal em relação aos outros solos, que pode estar relacionada com a grande capacidade de adsorção e à alta histerese (Estudo I).

A)



B)

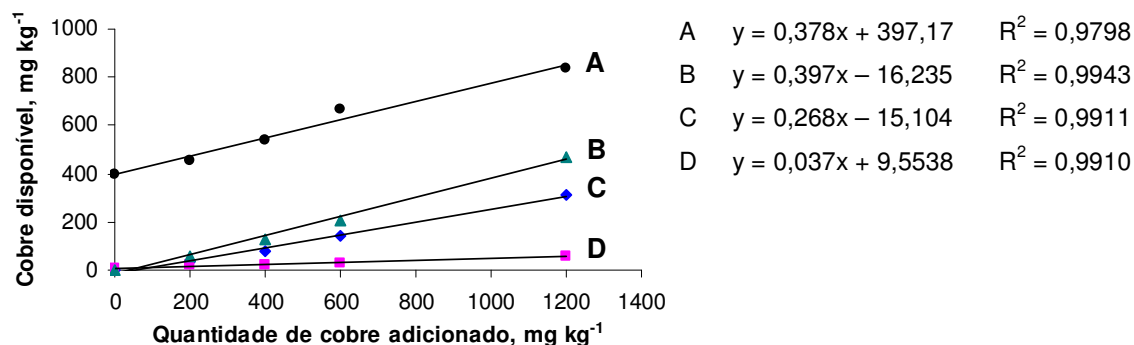


Figura 11 – Relação entre o cobre disponível e quantidade de cobre adicionado aos solos no 1º dia (A) após 360 dias (B) de incubação: A) NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira, B) NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata, C) NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata e D) NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira.

Os valores de pH para os solos coletados e incubados sem e com adição de cobre, em diferentes tempos de incubação e teores de cobre (Tabela 11), indicam que houve diminuição no pH do solo. Essa acidificação em solos sob videira também foi observada por Sauvé (2006) e por Aoyama & Kuroyanagi (1996) que indicam que seja provocada pelo uso de calda bordalesa. Sugere-se que, com a adição de cobre, pode haver a forma o dos complexos do metal com os grupamentos funcionais

com liberação de íons H^+ e reações de hidrólise dos metais favorecendo a formação do complexo com a forma hidrolisada do metal, mas também com liberação de íons H^+ : $M(H_2O)_x^m \leftrightarrow [M(H_2O)_{x-y}(OH)_y]^{(m-y)} + yH^+$ (MARTELL; SMITH, 1989). Ainda, de acordo com Martinez & Motto (2000) a diminuição do pH pode favorecer uma maior dissolução de carbonatos, havendo liberação do metal retido nesses ânions.

Após 360 dias de incubação há diferença significativa entre os valores de pH para os solos que foram incubados com alto teor de cobre com os que não sofreram adição desse elemento, evidenciando que podem ter ocorrido modificações químicas no solo que favorecem a liberação de íons H^+ durante esse período, sendo menos evidente para o solo mais tamponado (NeoFCVi). Essa variação de pH pode ter sido a causa do aumento de disponibilidade do cobre para os solos (Tabela 10).

Tabela 11 – Valores de pH dos solos coletados e incubados sem e com adição de cobre em diferentes tempos de incubação e teores de cobre.

Solos	Quantidade de cobre adicionada, $mg\ kg^{-1}$	Tempo de incubação		CV, %
		1 dia	360 dias	
NeoBGMa	0	4,94 aA ¹	4,33 aB	4,4
	200	4,90 abA	4,42 aBC	2,3
	400	4,77 bcA	4,28 aB	1,9
	600	4,73 cA	4,36 aBC	2,4
	1.200	4,56 dA	4,36 aB	2,5
	CV, %	1,5	2,4	
NeoBGVi	0	5,83 aA	5,43 aB	0,4
	200	5,68 bA	5,42 aB	0,3
	400	5,52 cA	5,34 bB	0,5
	600	5,43 dA	5,28 cB	0,3
	1.200	5,14 eA	5,10 dB	0,4
	CV, %	0,5	0,3	
NeoFCMa	0	5,17 aA	4,51 aB	1,4
	200	4,94 bA	4,44 abB	0,5
	400	4,81 cA	4,43 abB	0,9
	600	4,72 dA	4,40 abB	0,6
	1.200	4,52 eA	4,37 bB	0,6
	CV, %	0,7	1,1	
NeoFCVi	0	6,94 aA	6,94 aA	0,9
	200	6,74 bA	6,94 aB	0,5
	400	6,72 bA	6,87 bB	0,8
	600	6,64 bA	6,85 bB	0,7
	1.200	6,43 cA	6,77 cB	0,8
	CV, %	1,1	0,4	

¹ Médias seguidas da mesma letra minúscula na coluna e maiúscula na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

² NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa - Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi - Neossolo de Flores da Cunha de videira

³ As análises estatísticas foram realizadas com todas as coletas, porém nessa tabela foram mostradas somente os resultados da 1ª e 6ª coleta

Ao se comparar os dados de cobre disponível de algumas amostras dos solos incubados com cobre com os teores de carbono nas diferentes frações da MOS, verifica-se que o cobre disponível tem uma relação com a fração de ácidos húmicos de solos, sendo que com o aumento dessa fração, ocorre diminuição do cobre disponível (Figura 12). Após a incubação há uma modificação da relação da fração de C_{AH} com o cobre, evidenciada pela modificação dos valores e da inclinação da curva.

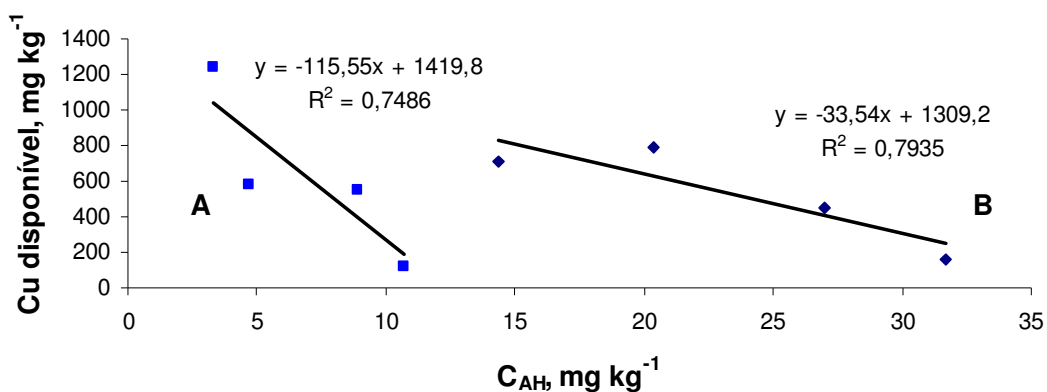


Figura 12 – Relação entre cobre disponível (HCl) e carbono na fração de ácido húmico (C_{AH}) dos solos incubados com alto teor de cobre ($1.200\ mg\ kg^{-1}$): a) após 360 dias e b) 1 dia.

Esses resultados concordam com Halim et al. (2003) que verificaram uma redução no teor disponível do cobre, relacionada à fração solúvel e trocável, com o aumento da quantidade de AH no solo. Perceberam que esse efeito está relacionado, também, às mudanças estruturas dos AH provocadas com o tempo. Os resultados do Estudo II mostraram que houve modificações nessas estruturas e que pode ter provocado alteração na força de interação do cobre com os AH presentes nos solos antes e depois da incubação. Então, pode-se indicar que em solos sob videira a interação do cobre com os AH podem ser mais intensa, pois nesses solos esses compostos possuem menor aromaticidade e maior presença de grupamentos funcionais.

5.4.2 Desenvolvimento das plantas nos solos incubados com cobre

Há uma relação entre o desenvolvimento da planta com o teor de cobre no solo, sendo que, quanto maior o teor de cobre adicionado ao solo menor o seu desenvolvimento. Na figura 13 é possível verificar a diferença do desenvolvimento da parte aérea e do sistema radicular para plantas coletadas das amostras incubadas NeoFCMa com diferentes teores de cobre: 400 mg kg^{-1} e 1.200 mg kg^{-1} . O sistema radicular das plantas em solos com maior teor de cobre é pouco desenvolvido, impossibilitando a absorção de outros nutrientes necessários para o desenvolvimento sadio das plantas. O trabalho de Xu et al. (2006) mostrou que o sistema radicular é a parte mais sensível da planta de arroz à toxidez do cobre e que seu desenvolvimento é inibido em teores de cobre no solo menores de $300\text{-}500 \text{ mg kg}^{-1}$. Outra diferença visível é na coloração das folhas devido à clorose característica de toxidez de cobre para a planta (MALAVOLTA, 2006).



Figura 13 – Plantas coletadas nas amostras de NeoFCMa da 2ª coleta (3 meses) submetidos à incubação com diferentes teores de cobre (400 mg kg^{-1} e 1.200 mg kg^{-1}) e com teores de cobre extraídos com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $9,3$ e $509,7 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. A) antes da coleta e B) após a coleta e lavagem.

O desenvolvimento das plantas tem uma correlação negativa com o teor de cobre disponível antes e após o período de incubação para todos os solos estudados. A figura 14 representa as curvas dessa relação para os experimentos do solo NeoBGVi, onde percebe-se que ocorre diminuição da altura das plantas com o aumento teor disponível para as amostras incubadas com diferentes teores do metal. As curvas indicam, ainda, que outro parâmetro pode influenciar no desenvolvimento da planta, uma vez que em teores disponíveis de cobre semelhantes há diferença na altura das plantas, quando se compara as amostras recém incubadas (1 dia) ou após 12 meses de incubação (360 dias).

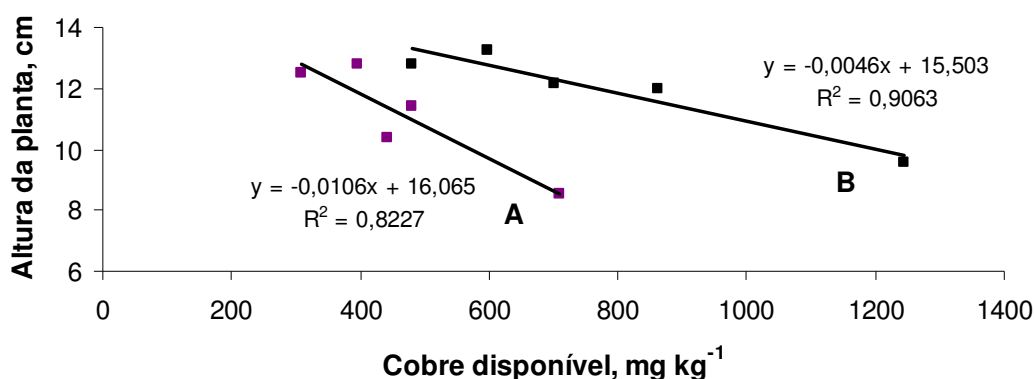


Figura 14 – Relação entre altura da planta e cobre disponível (HCl) no solo NeoBGVi após a incubação a) 1 dia e b) 360 dias.

No solo NeoBGVi o desenvolvimento das plantas foi menor que as cultivadas nos outros solos (Figura 15), pois esse possui maiores teores de cobre disponível. Ressalta-se que esse solo também tem menor teor de carbono dentre os solos estudados e possui valores de pH entre 5,0 a 5,5, considerado baixo para o recomendado a cultura de videira, que é de 6,0 (CQFS-RS/SC, 2004). Assim, é possível que a disponibilidade de outros elementos também possa ser outro fator na limitação do desenvolvimento das plantas nessas condições.

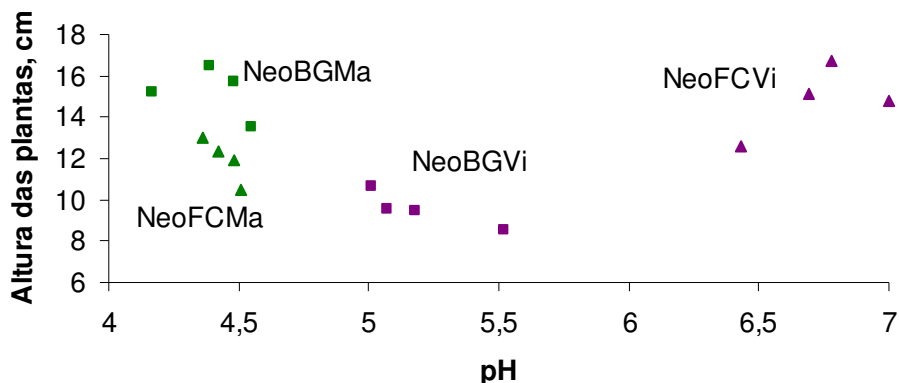


Figura 15 – Relação entre altura das plantas e pH dos solos incubados com alto teor de cobre. NeoBGMa - Neossolo de Bento Gonçalves de mata; NeoBGVi - Neossolo de Bento Gonçalves de videira; NeoFCMa – Neossolo de Flores da Cunha de mata; NeoFCVi – Neossolo de Flores da Cunha de videira

O desenvolvimento das plantas tem relação diretamente proporcional com a fração de ácidos fúlvicos (C_{AF}) da MOS (Figura 16). Sugere-se que o aumento dessa fração provoque uma imobilização do cobre, uma vez que a altura da planta é inversamente proporcional ao teor de cobre disponível (Figura 15). Esse comportamento não sofreu modificações durante o período de incubação para as amostras incubadas com alto teor de cobre.

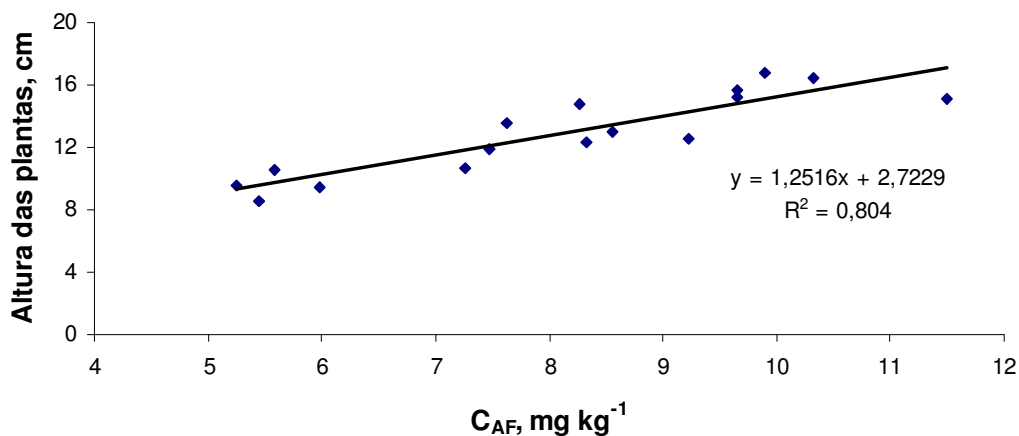


Figura 16 – Relação entre altura das plantas e carbono na fração de ácidos fúlvicos (C_{AF}) dos solos incubados com alto teor de cobre.

A quantidade de cobre disponível extraído do solo pela solução de HCl tem relação com o teor de cobre na parte aérea das plantas (Figura 17), sendo que para as plantas cultivadas no solo NeoFCVi esses teores variaram entre 16,2 a 31,8 mg kg⁻¹ e para as cultivadas no solo NeoFCMa foi de 22,2 a 76,8 mg kg⁻¹.

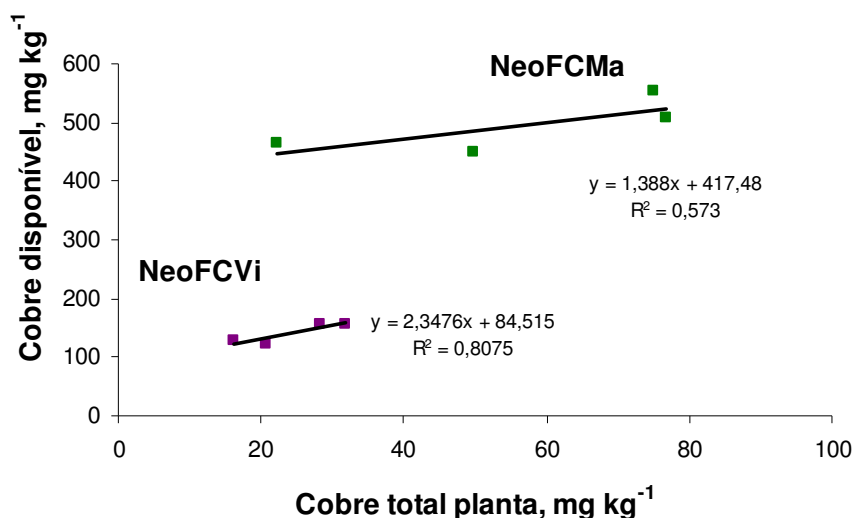


Figura 17 – Relação entre cobre disponível (HCl) no solo e cobre total nas plantas para as amostras incubadas durante 360 dias com cobre, 1.200 mg kg⁻¹.

Os resultados mostram que as plantas podem adsorver valores semelhantes de cobre em condições distintas de disponibilidade de cobre, como é o caso desses solos que apresentam diferença de disponibilidade de até quatro vezes. Esse mesmo comportamento foi observado por Brun et al. (2001) que estudaram solos contaminados por cobre e observaram que há aumento no teor de cobre absorvido pela planta quando o pH do solo diminui, assim, prevê-se que em solos ácidos, como os de mata (NeoFCMa), a adsorção desse metal será maior que em solos sob videira que são mais alcalinos (NeoFCVi). Isto também concorda com o observado por De Melo et al. (2008), que verificaram que os valores de matéria seca da parte aérea e da raiz de mucuna preta (*Stizolobium aterrimum*) em solos contaminados por cobre são maiores para solos com calagem, pois o teor de cobre trocável diminui nesses condições.

5.5 Conclusões

Os teores de cobre disponíveis no solo estão diretamente relacionados à quantidade adicionada de sulfato de cobre e que essa relação diminui de intensidade com o tempo de incubação. A disponibilidade do cobre está relacionada ao teor da fração de ácidos húmicos (C_{AH}) presentes no solo. O desenvolvimento das plantas foi afetado com a elevação do teor de cobre disponível e teve relação diretamente proporcional com a fração de ácidos fúlvicos (C_{AF}), podendo também estar relacionado às modificações no pH do solo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O cultivo de videira por si só, pode produzir alterações nas propriedades do solo, como alteração de pH e modificações na MOS, afetando a disponibilidade do cobre existente no solo. Quando associado com o uso constante de calda bordalesa, os efeitos do acúmulo de cobre sobre as propriedades dos solos de vinhedos, bem como, na dinâmica do elemento, são de natureza ainda mais complexa.

Esse estudo não pode comprovar, através do estudo de incubação, como ocorre a distribuição do cobre nas diferentes frações do solo através do tempo, tendo em vista as diferenças observadas entre solos. Pôde-se evidenciar, somente, que a distribuição do cobre ocorre nas diferentes frações do solo, mas com a adição de altos conteúdos de cobre, como ocorre com os de cultivo de videira, há um aumento do teor desse metal nas frações mais lábeis, favorecendo o aumento na disponibilidade às plantas.

Esse estudo também foi fundamental para verificar que o desenvolvimento das plantas pode estar comprometido em solos com histórico de aplicação desse fungicida. Entretanto, a análise química do solo com o método atualmente empregado no RS para avaliação da disponibilidade não se mostra adequado para avaliar a probabilidade de danos às plantas por excesso do elemento. Ainda que os resultados obtidos mostrem que há uma correlação com a fração de ácido fúlvicos presentes no solo, outros estudos serão fundamentais para avaliar se o que ocorre são modificações na disponibilidade do cobre afetada pela MOS, ou, a presença desse elemento em alta quantidade também altera as espécies presentes, modificando, por exemplo, a natureza dos complexos e a própria extração das substâncias húmicas.

Para estudos futuros sugerem-se estudos cinéticos mais detalhados envolvendo avaliação da liberação do cobre em diferentes solos e características, tendo em vista as diferentes condições dos solos cultivados com videira. Também, estudos potenciométricos para elucidar a interação do cobre com a MOS presente nos solos usados em cultivo de videira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; BERTON, R.S. Análise química de solo para metais pesados. In: ALVAREZ, V.V.H. et al. **Tópicos em Ciências do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2002. v. 2, p. 645-692.

ALCACIO, T.E. et al. Molecular scale characteristics of Cu(II) bonding in goethite-humate complexes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 9, p. 1355-1366, 2001.

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

ALTIN, O.; ÖZBELGE, H.Ö.; DOGU, T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy –clay mineral interaction. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 198, p. 130-140, 1998.

ALVA, A.K.; HUANG, B.; PARAMASIVAM, S. Soil pH affects copper fractionation and phytotoxicity, **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 64, p. 955- 962, 2000.

ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J.J. Cu(II) retention on a humic substance. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 47-55, 2004.

ANGELOVA, V.R.; IVANOV, A.S.; BRAIKOV, D.M. Heavy metals (Pb, Cu, Zn and Cd) in the system soil-grapevine-grape. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 79, p. 713-721, 1999.

ARIAS, M. et al. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. **Soil Science**, Baltimore, v. 169, n. 11, p. 796-805, 2004.

AOYAMA, M.; KUROYANAGI, S. Effects of Heavy Accumulation Associated with Pesticides Application on the Decomposition of Cellulose and Orchard Grass in Soils. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v. 42, n. 1, p. 121-131, 1996.

BARANCÍKOVÁ, G.; MAKOVNÍKOVÁ, J. The influence of humic acid quality on the sorption and mobility of heavy metals, **Plant Soil Environ.**, v. 49, n. 12, p. 565-571, 2003.

BARROW, N.J. The description of phosphates adsorption curves. **Journal of Soil Science**, v. 29, p. 447-462, 1978.

BECKETT, P.H.T. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludges-treated soils. **Advances in Soil Science**, n. 9, p. 143-179, 1989.

BERTONI, J.C. et al. Efeito do cobre na nutrição do arroz irrigado por inundação – teores e acúmulo de nutrientes. **Ciência Agrotécnica**, v. 23, n. 3, p. 547-559, 1999.

BEYDOUN, D. et al. Effect of copper (II) on the photocatalytic degradation of sucrose. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 177, p. 265-272, 2002.

BORÚVKA L.; DRÁBEK, O. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. **Plant Soil and Environment**, v. 50, n. 8, p. 339-345, 2004.

BOUDESOCQUE, S. et al. Sorption of Cu (II) onto vineyard soil: Macroscopic and spectroscopic investigations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p. 40-49, 2007.

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

BRASIL. Portaria n. 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 25 mar. 2004. Disponível em: < www.cidades.gov.br/secretarias-nacionais/saneamento-ambiental/legislacao/portaria/port518.pdf/view >. Acesso em: 22 jan. 2010.

BRASIL. Lei n. 10.970, de 12 de novembro de 2004. Altera dispositivos da Lei nº 7.678, de 8 de novembro de 1988, que dispõe sobre a produção, circulação e comercialização do vinho e derivados da uva e do vinho, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 nov. 2004. Disponível em: < www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2004/Lei/L10.970.htm >. Acesso em: 22 jan. 2010.

BRUN, L.A. et al. Evaluation of copper availability to plants in copper-contaminated vineyard soils. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 293-302, 2001.

BRUN, L.A. et al. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. **Environmental Pollution**, v. 102, p. 151-161, 1998.

BRUNETTO, G.; MELO, G.W.B. de. **Adubação e calagem para a videira**. Veranópolis, RS: [s.n.], 2005. 60 slides. Palestra para assistentes técnicos regionais da Emater.

CAMILOTTI, F. et al. Acúmulo de metais pesados em cana-de-açúcar mediante a aplicação de lodo de esgoto e vinhaça. **Engenharia Agrícola**, v. 27, n. 1, p. 284-293, 2007.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humusfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: Ed. UENF, 2005, 309 p.

CASAGRANDE, J.C. et al. Copper desorption in a soil with variable charge. **Scientia Agrícola**, v. 6, n. 2, p. 196-202, 2004.

CASALI, C.A. et al. Formas e dessorção de cobre em solos cultivados com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 32, p. 1479-1487, 2008.

CHAIGNON, V. et al. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. **Environmental Pollution**, v. 123, p. 229-238, 2003.

CHEFETZ, B. et al. Chemical and biological characterization of organic matter during composting of municipal solid waste. **J. Environ. Qual.**, v. 52, p. 776-785, 1996.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provide on humic substances by E_4/E_6 ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, p. 352-358, 1977.

CIESLA, P. et al. Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 224, p.17-33, 2004.

CLEMENTE, R.; BERNAL, M.P. Fractionation of heavy metals and distribution of organic carbon in two contaminated soils amended with humic acids, **Chemosphere**, v. 64, p. 1264-1273, 2006.

COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO - CQFSRS/SC. **Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina**. 10. ed. Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo - Núcleo Regional Sul/UFRGS, 2004. 400 p.

CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. New York: VCH Publishers Inc., 1996, 573 p.

COTTON, F.A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. New York: Wiley– Interscience, 1988.

COVELO, E.F.; VEGA, F.A.; ANDRADE, M.L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, n. 140, p. 308-315, 2007.

DAÍ, J. et al. Influence of heavy metals on C and N mineralisation and microbial biomass in Zn-, Pb-, Cu-, and Cd-contaminated soils, **Applied Soil Ecology**, v. 25, p. 99–109, 2004.

DALMOLIN, R.S.D. et al. Organic matter characteristics and distribution in Ferralsol profiles of a climosequence in southern Brazil, **European Journal of Soil Science**, v. 57, n. 5, p. 644-654, 2006.

DA SILVA, L.B.; DICK, D.P.; JUNIOR, A.V.I. Solos subtropicais de altitude: tributos químicos, teor de matéria orgânica e resistência à oxidação química, **Ciência Rural**, v. 38, n. 4, p. 1167-1171, 2008.

DELUISA, A. Et al. Copper pollution in italian vineyard soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, n. 5/8, p. 1537-1548, 1996.

DE MELO, E.E.C. et al. Disponibilidade fracionamento de Cd, Pb, Cu e Zn em função do pH e tempo de incubação com o solo. **Ciências Agrotéc.**, v. 32, n. 3, p. 776-784.

DICK, D.P.; GOMES, J.; ROSINHA, P.B. Caracterização de substâncias húmicas extraídas de solos e de lodo orgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 22, n. 4, p. 603-611, 1998.

DICK, P.D.; FERRANTI, E.M.; SANTOS, J.H.Z. Chemical characterization and infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern Brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 1, p. 29-39, 2003.

DICK, D.P. et al. Estudo Comparativo da Matéria Orgânica de Diferentes Classes de Solos de Altitude do Sul do Brasil por Técnicas Convencionais e Espectroscópicas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 6, p. 2289-2296, 2008.

DUMESTRE, A. et al. Copper Speciation and Microbial Activity in Long-Term Contaminated Soils. **Arch. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 26, p. 124-131, 1999.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006. 306 p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212 p.

FADIGAS, F. DE S. et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FERNANDES, J.C.; HENRIQUES, F.S. Biochemical, physiology and structural effects of excess copper in plants. **Botanic Review**, v. 57, p. 246-273, 1991.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D. et al. Copper content of soils and river sediments in a winegrowing area, and its distribution among soil or sediment components. **Geoderma**, v. 145, p. 91-97, 2008.

FERNÁNDEZ-CALVIÑO, D. et al. Copper distribution and acid-base mobilization in vineyard soils and sediments from Galicia (NW Spain). **European Journal of Soil Science**, v. 59, p. 315-326, 2008.

FLORES-VELEZ, L.M. et al. Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. **European Journal of Soil Science**, v. 47, p. 523-532, 1996.

GILLER, K.E.; WITTER, E.; MCGRATH, S.P. Toxicity of heavy metals to microorganisms and microbial processes in agricultural soils: a review. **Soil Biology Biochemistry**, v. 30, n. 10/11, p. 1389-1414, 1998.

GU, B. et al. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 2, p. 219-229, 1995.

HALIM, M.; CONTE, P.; PICCOLO, A. Potential availability of heavy metals to phytoextraction from contaminated soils induced by exogenous humic substances. **Chemosphere**, v. 52, p. 265–275, 2003.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. Produção agrícola municipal: culturas temporárias e permanentes. Rio de Janeiro, 2003. v. 30, p. 1-93, 2003.

International Humic Substance Society. IHSS – International Humic Substance Society, 2008. Disponível em: <<http://ihss.gatech.edu>>. Acesso em: 8 abr. 2008.

IKHSAN, J.; JOHNSON, B.B.; WELLS, J.D. A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, p. 403-410, 1999.

JONES, D.L. Organic acid in the rhizosphere – a critical review. **Plant and Soil**, v. 205, p. 25-44, 1998.

JORDÃO, C.P. et al. Adsorção de íons Cu^{2+} em Latossolo Vermelho-Amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace elements In: **Soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and Hematite in a Climosequence en Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, v. 29, p. 27-39, 1983.

KOMÁREK, M. et al. Retention of copper originating from different fungicides in contrasting soil types. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1395-1402, 2009.

KOSKI-VÄHÄLÄ, J.; HARTIKAINEN, H. Assessment of the risk of phosphorus loading due to resuspended sediment. **Journal Environmental Quality**. v. 30, p. 960-966, 2001.

KRISHNAMURTI, G.S.R. et al. Solid-phase speciation and phytoavailability of copper in representative soils of Italy. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 19, n. 2, 2007.

LÃ, O.R. **Extração Sequencial de Metais Pesados do Solo**. 1998. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

LEITA, L. et al. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. **Biology and Fertility of Soils**, v. 28, p. 371–376, 1999.

LLORENS, N. et al. Effects of copper exposure upon nitrogen metabolism in tissue cultured *Vitis Vinifera*. **Plant Science**, v. 160, p. 159–163, 2000.

LIAO, C.H.; LU, M.C.; SU, S.H. Role of cupric ions in the H₂O₂/UV oxidation of humic acids. **Chemosphere**, v. 44, p. 913-919, 2001.

LIU, J.; DUAN, C.Q.; ZHU, Y.N. Effect of chemical fertilizers on the fractionation of Cu, Cr and Ni in contaminated soil. **Environ. Geol.**, n. 52, p. 1601-1606, 2007.

LOSS, A.; PEREIRA, M.G.; BRITO, R.J. Distribuição das substâncias húmicas em solos de tabuleiros sob diferentes coberturas vegetais. **Revista Universidade Rural**, Série Ciência da Vida, Seropédica, v. 26, n. 1, jan/jul, 2006.

LÜTZOW, M.V. et al. Stabilization of organic matter in temperate soils: mechanisms and their relevance under different soil conditions - a review. **European Journal of Soil Science**, v. 57, p. 426–445, 2006.

MALAVOLTA, E. Manual de nutrição mineral de plantas, Piracicaba: CERES, 2006.

MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. **Critical stability constants**. 6. ed. New York: Plenum Press, 1989. 662 p.

MARTÍNEZ, C.E.; MOTTO, H. L. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 153-158, 2000.

MARTINS, S.C. **Adsorção e dessorção de cobre em solos sob aplicação de lodo de esgoto e calda bordalesa**. 2005. Dissertação (Mestrado em Agronomia) –

Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Piracicaba, 2005.

MATTIAS, J.L. **Metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos em duas microbacias hidrográficas de Santa Catarina**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2006.

McBRIDE, M.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v. 48, p. 337-346, 1997.

MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clays Miner.**, v. 7, p. 317-327, 1960.

MENEZES, F.P. **Substâncias húmicas em solos de diferentes feições geomorfológicas no Rebordo do Planalto do Rio Grande do Sul**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências do Solo) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

MERCKX, R.; BRANS, K.; SMOLDERS, E. Decomposition of dissolved organic carbon after soil drying and rewetting as an indicator of metal toxicity in soils. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 33, p. 235-240, 2001.

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

MOREIRA, F.M. de S.; SIQUEIRA, J.O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. Lavras: UFLA, 2002. 626 p.

NÓVOA-MUÑOZ, J.C. et al. Total copper content and its distribution in acid vineyards soils developed from granitic rocks. **Science of The Total Environment**, v. 378, p. 23–27, 2007.

NRIAGU, J.O.; PACYNA, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v. 333, p. 134-139, 1988.

OLALLA, M. et al. Nutritional Study of copper and zinc in Grapes and Commercial Grape Juices from Spain. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, n. 52, p. 2715-2720, 2004.

OLIVEIRA, O.L.P. et al. Manejo do solo e da cobertura verde em videiras visando sustentabilidade. Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho - CNPUV, 2004. 4 p. (Comunicado Técnico, 55).

OLIVEIRA, T.S. **Metais pesados como indicadores de materiais de origem de solos**. 1996. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

ÖSTERBERG, R.; WEI, S.; SHIRSOVA, L. Inert copper ion complexes formed by humic acids. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 53, p. 172–180, 1999.

PAIN, S. et al. Characterization of fungal melanins and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biology and Fertility of Soils**, v. 10, n. 1, p. 72-76, 1990.

PANOU-FILOTHEOU, H.; BOSABALIDIS, A.M.; KARATAGLIS, S. Effects of copper toxicity on leaves of oregano (*Origanum vulgare* subsp. *hirtum*). **Annual Botanic**, v. 88, p. 207-214, 2001.

PARAT, C. et al. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. **European Journal of Soil Science**, v. 53, p. 663-669, 2002.

PEACOCK, C.L.; SHERMAN, D.M. Copper(II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 68, n. 12, p. 2623–2637, 2004

PÉREZ, G.M. et al. Characterization of humic acids from a Brazilian Oxisol under different tillage systems by EPR, ¹³C NMR, FTIR and fluorescence spectroscopy. **Geoderma**, v. 118, p. 181-190, 2004.

PÉREZ-NOVO, C. et al. The effect of phosphate on the sorption of copper by acid soils. **Geoderma**, v. 150, p. 166-170, 2009.

PINAMONTI, F. et al. Compost use in viticulture: Effect on heavy metal levels in soil and plants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, p. 1531–1549, 1999.

PRADO, R. de M. **Nutrição de plantas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2008. p. 92.

PRADO, A.G.S. et al. Studies on copper (II)- and zinc (II)-mixed ligand complexes of humic acid. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, p. 585-588, 2006.

QIAN, J. et al. Distribution and plant availability of heavy metals in different particle-size fractions of soil. **The Science of the Total Environment**, v. 187, p. 131-141, 1996.

RENAN, L. Effect of long-term applications of copper on soil and grape copper (*Vitis vinifera*). **Canadian Journal of Soil Science**, v. 74, p. 345-347, 1994.

RENELLA G.; LANDI, L.; NANNIPIERI, P. Degradation of low molecular weight organic acids complexed with heavy metals in soil. **Geoderma**, v. 122, p. 311-315, 2004.

RIZZON, L.A.; SALVADOR, M.B.G.; MIELE, A. Teores de cátions nos vinhos da Serra Gaúcha. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, 635-641, 2008.

ROMEU-MORENO, A.; MAS, A. Effects of Copper Exposure in Tissue Cultured *Vitis vinifera*. **J. Agric. Food Chem.**, v. 47, p. 2519-2522, 1999.

RYBICKA, E.H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption/desorption on competing clay minerals; an experimental study. **Applied Clay Science**, v. 9, p. 369-381, 1995.

SAHA, J.K. et al. Adsorption of copper in Alfisols in relation to soil properties. **J. Indian Soci. Soil Sci.**, v. 43, p. 196-199, 1995.

SANTOS, et al. Aplicação da isoterma de Langmuir no estudo de adsorção de metais pesados em função das principais características químicas, físicas e mineralógicas de Latossolos de Minas Gerais. In: FERTBIO, 2002, Rio de Janeiro. Anais da FERTBIO - CDRom. Rio de Janeiro, RJ : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v. 1.

SARIOGLU, M.; ATAY, Ü.A.; CEBECI, Y. Removal of copper from aqueous solutions by phosphate rock. **Desalination**, n. 181, p. 303-311, 2005.

SAUVÉ, S. Copper inhibition of soil organic matter decomposition in a seventy-year field exposure. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 25, n. 3, p. 854-857, 2006.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. **Química Inorgânica**. 3. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2004.

SILVEIRA, M.L.A. et al. Energia livre da reação de adsorção de cobre em Latossolos ácricos. **Scientia Agrícola**, v. 56, n. 4, p. 1117-1122, 1999.

SILVEIRA, M.R.; ALLEONI, L.R.F. Copper Adsorption em Tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 46, n. 4, p. 529-536, 2003.

SILVEIRA, M.L. et al. Heavy metal sequential extraction methods - A modification for tropical soils. **Chemosphere**, v. 64, p. 1929–1938, 2006.

SOARES, M.R. **Coeficiente de distribuição (Kd) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo**. 2004. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C. Adsorção e Modelos. In: RIBEIRO, M.R. et al. **Tópicos em Ciências do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2009. v. 6, p. 71-201.

SODRÉ, F.F.; LENZI, E.; DA COSTA, A.C.S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos, **Química Nova**, v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SONEGO, O.R. et al. **Recomendações para o manejo das doenças fúngicas e das pragas da videira**. Bento Gonçalves: EMBRAPA Uva e Vinho, 2002. 12 p. (Circular técnica, 39).

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 2005. 267 p.

- SPOSITO, G. **The Chemistry of Soils**. New York: Oxford University Press, 1989.
- STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: gênese, composition, reactions**. 2. ed. New York: J. Wiley, 1994. 496 p.
- STRAWN, D.G.; BAKER, L.L. Molecular characterization of copper in soils using X-ray absorption spectroscopy, **Environmental Pollution**, v. 157, p. 2813-2821, 2009.
- STRECK, E.V. et al. **Solos do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: EMATER/RSASCAR, 2008. 222 p.
- SWIFT, R.S. **Methods of soil analysis: part 3. chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1996. p. 1011. (SSSA Book, series no 5).
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 3. ed. Porto Alegre: Artmed, 2004.
- TEDESCO, M. J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174 p. (Boletim Técnico, 5)
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844-851, 1979.
- TILLER, K.G. Heavy metals in soil and their environmental significance, advances in soil sciences. In.: **HEAVY Metal Pollution of Soils**. [S.l.: s.n.], 1989. p. 113-142.
- TU, C.; ZHENG, C.; CHEN, H. Distribution of Copper and zinc fractions in red soil as influenced by fertilizer application. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, v. 32, n. 5/6, p. 661-673, 2001.
- VALSECCHI, G.; GIGLIOTTI, C.; FARINI, A. Microbial biomass, activity, and organic matter accumulation in soils contaminated with heavy metals. **Biology and Fertility of Soil**, v. 20, p. 253-259, 1995.

VÁSQUEZ-MURRIETA, M.S. et al. C and N mineralization and microbial biomass in heavy-metal contaminated soil. **European Journal of Soil Biology**, v. 42, p. 89-98, 2006.

VETTORI, L. **Métodos de análise do solo**. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Rio de Janeiro: [s.n.], 1969. 34 p.. (Boletim técnico, 7).

WOLT, J. **Soil solution chemistry**: application to environmental science and agriculture. New York: Willy Interscience, 1994.

WU, J.; LAIRD, D.A.; THOMPSON, M.L. Sorption and desorption of copper on soil clay components. **Journal of Environmental Quality**, v. 28, p. 334– 338, 1999.

XIE, Z.M.; LU S.G., Trace elements and environmental quality. In: Wu Q. L. editor. **Micronutrients and biohealth**. Guiyan, China: Guizhou Sci. Technol. Press, 2000. p. 208-216.

XU, J. et al. Toxicity of copper on rice growth and accumulation of copper in rice grain in copper contaminated soil. **Chemosphere**, v. 62, p. 602–607, 2006.

YU, T.R. et al. Specific adsorption of cations. In: YU, T.R. (Ed.). **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997. cap. 5, p.140-174.

YU, S. et al. Copper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils. **Geoderma**, v. 123, p. 163-175, 2004.

ANEXOS

ANEXO A – Locais das coletas A - solo sob cultivo de videira - Cambissolo Húmico (CamBGVi) e B – solos sob mata nativa - Cambissolo Húmico (CamBGVi) em Bento Gonçalves.

A



B



ANEXO B – Amostras de solo durante o processo de secagem em temperatura ambiente (A) e durante a incubação em sacos plásticos (B)

A



B



ANEXO C – Análise química de solos

1 Determinação da acidez ativa e índice SMP

Colocou-se 10 mL de solo em copo plásticos e adicionou-se água deionizada na relação solo:solução de 1:1 para o pH em água. Em seguida, foi adicionado 5 mL da solução tampão SMP e determina-se o valor pH (índice SMP).

2 Determinação de cálcio, magnésio e alumínio.

Para a determinação desses íons adicionou-se 2,5 g de solo e 50 mL de solução extratora KCl 1,0 mol L⁻¹ em frascos “snap-cap” de vidro de 100 mL. Agitou-se por 30 minutos em agitador horizontal (120 osc/min) deixando em repouso por uma noite. Uma alíquota de 25 mL foi retirada para a determinação do Al por titulação ácido-base com solução de NaOH 0,0125 mol L⁻¹ utilizando fenolftaleína como indicador. Em seguida, retirou-se 5 mL da alíquota do sobrenadante e adicionou-se 25 mL de água. Dessa solução, foi retirada uma alíquota 5 mL e foi adicionado a essa solução 5 mL de solução de SrCl₂ 0,3% (m/v) em HCl 0,2 mol L⁻¹. A determinação do Ca e Mg foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica.

3 Determinação de sódio, potássio e fósforo.

Os íons Na⁺ e K⁺ foram determinados por Fotometria de Chama, conforme a metodologia descrita por Tedesco et al. (1995), enquanto o fósforo foi analisado utilizando espectroscopia UV-Visível no comprimento de onda de 882 nm. Mediu-se 3,0 mL de solo e colocou-se em frasco erlenmeyer de 50 mL, ao qual adicionou-se 30 mL da solução extratora P-A (HCl 0,05 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,0125 mol L⁻¹), sendo feita uma agitação por 5 minutos em agitador horizontal. As amostras permaneceram em repouso até o dia seguinte, então, pipetou-se 5 mL do sobrenadante para copos descartáveis para efetuar a análise de fósforo e 6 mL para a determinação de sódio

e potássio. A leitura da intensidade da emissão de K^+ e Na^+ foi realizada em fotômetro de chama, sendo relacionada com valores de emissão de soluções padrões. Para análise de P, adicionou-se aos 5 mL da solução anteriormente reservada, realizando uma diluição na proporção 1:3. Dessa solução, transferiu-se 3 mL para copos descartáveis aos quais adicionou-se 1 gota de p-nitrofenol. Após adicionou-se solução NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ até que a coloração ficasse amarela. A essa solução, adicionou-se 0,5 mL de solução B (Ácido ascórbico $0,08 \text{ mol L}^{-1}$). Após o repouso por 30 minutos foi feita a leitura em um espectrômetro UV-Visível.

4 Determinação de zinco e cobre.

As análises de zinco foram feitas utilizando 10 mL de solo com 40 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Agitando a solução durante 30 minutos e decantando por 15 a 18 h. Uma alíquota de 10 mL do sobrenadante foi retirada para análise através do fotômetro de chama (Tedesco et al., 1995).

5 Determinação de ferro amorfo e cristalino

A análise de ferro foi feita utilizando 1,5 mL de solo em frascos “snap-cap” de 50 mL com 30 mL de solução extratora (oxalato de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0). Os frascos foram cobertos com papel escuro e agitados por 2 h. Após um período de decantação de 10 a 15 minutos, retirou-se 1 mL e adicionou-se a essa alíquota 25 mL de água destilada. A leitura foi feita em fotômetro de chama.

A extração dos óxidos e oxihidróxidos de Fe pedogênicos cristalinos (Fe_d) seguiram metodologia preconizada por Mehra & Jackson (1960). O ferro de maior cristalinidade foi extraído com solução aquecida a $75 \text{ }^\circ\text{C} - 80 \text{ }^\circ\text{C}$, de citrato tribásico de sódio dihidratado, como agente complexante, tamponada a pH 7,3 pelo bicarbonato de sódio, na qual foi adicionado ditionito de sódio em pó ($Na_2S_2O_4$) como agente redutor. O teor de Fe_d no sobrenadante foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica.

6 Determinação do cobre total

A determinação de cobre total do solo foi obtida utilizando 0,5 g de solo seco e digerindo previamente com H₂O₂ 30% (v/v) para oxidação da matéria orgânica e posterior tratamento com HClO₄conc (2 mL) e HF_{conc} (10 mL). O extrato foi reservado para posterior análise realizada em espectrofotômetro de absorção atômica.

7 Capacidade de troca catiônica (CTC).

A CTC_{efetiva} (CTC a pH natural do solo) foi calculada pela soma dos cátions trocáveis (Ca⁺², Mg⁺², Na⁺, K⁺ e Al⁺³). A CTC_{pH 7,0} foi calculada pela soma dos cátions básicos e dos cátions ácidos (H⁺ e Al⁺³) (EMBRAPA, 1997).

$$CTC_{efetiva} = Ca^{+2} + Mg^{+2} + Na^{+} + K^{+} + Al^{+3}$$

$$CTC_{pH 7,0} = Ca^{+2} + Mg^{+2} + Na^{+} + K^{+} + (Al^{+3} + H^{+})$$

ANEXO D – Extração sequencial proposta por Tessier et al. (1979)

Na sequência de reagentes utilizados nesse método, a solução usada para a determinação do teor de metal prontamente disponível ou trocável é uma solução de MgCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em meio neutro. Já as condições para determinar a fração ligada à matéria orgânica são mais drásticas, uma vez que a força de interação dos metais com essa fração é muito mais elevada. As primeiras extrações são consideravelmente mais simples, uma vez que os procedimentos são feitos à temperatura ambiente; já as extrações mais drásticas requerem maior tempo e energia e são realizadas em temperaturas mais elevadas para favorecer a liberação do íon metálico que está sendo determinado.

Amostras em triplicata de 1,0 g de solo seco foram transferidas para tubos de polipropileno e adição de extratores. Primeiramente, utilizou-se como extrator somente a água, pois essa fração corresponde ao cobre presente na solução do solo (modificação sugerida por Yu, et al., 2004). Após essa extração o resíduo foi utilizado na extração sequencial (Tessier et al., 1979):

a) a trocável – a extração foi feita em temperatura ambiente durante 1 h com 8 mL com solução MgCl_2 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) com agitação contínua em agitador horizontal (120 osc/min). Essa fração representa os íons que estão prontamente disponíveis para a planta e correspondem aos íons presentes na solução do solo e aqueles que estão ligados fracamente a sítios orgânicos e/ou inorgânicos. Esse extrator favorece a troca iônica, pois o Mg^{+2} (em grande quantidade) desloca o íon metálico presente nesses sítios.

b) a ligada a carbonatos – a extração foi feita utilizando 8 mL de solução tampão de CH_3COOH e CH_3COONa ($\text{pH} = 5$). Agitação contínua foi mantida durante 5 h. Essa fração somente é determinada para solos básicos, uma vez que em meio ácido não ocorre presença de carbonatos. O meio ácido da solução extratora favorece a dissolução do carbonato. A complexação dos metais pelo ânion acetato também pode ocorrer.

c) a ligada a oxi-hidróxidos de ferro e manganês – a extração foi feita com 20 mL de solução de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido CH_3COOH 25% (v/v). O experimento foi feito em banho-maria e a temperatura mantida em 96 ± 3 °C com agitação ocasional por um período de 6 h. A hidroxilamina hidrocloreídica

($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) promove a redução dos óxidos e liberando os metais adsorvidos ou oclusos nesses minerais. O meio ácido favorece essa reação; porém a extração dos metais ligados aos oxi-hidróxidos neste método não relaciona a qual tipo de óxido estaria o metal ligado e nem o seu grau de cristalinidade.

d) a ligada à matéria orgânica – o resíduo foi tratado com 3 mL de solução HNO_3 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de H_2O_2 30% (v/v) (pH = 2). A mistura foi aquecida em banho-maria em $85 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ com agitação ocasional por 2 h. Adicionou-se 3 mL de H_2O_2 30% (v/v) (pH = 2) e mantida o aquecimento por 3 h. Após esse período, foi feita adição de 5 mL com solução $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ $3,2 \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido HNO_3 20% (v/v) e adição de água deionizada para completar o volume em 20 mL sendo a amostra agitada continuamente durante 30 min. Nesse caso o meio ácido favorece a oxidação da matéria orgânica pelo peróxido de hidrogênio. A adição do $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ é feita para impedir a adsorção dos íons metálicos pela fração sólida.

Após cada extração, as amostras foram centrifugadas a 2000 g durante 60 minutos, sendo reservada uma alíquota para a determinação do cobre em espectrofotômetro de absorção atômica.

e) residual – mistura de ácidos HF e HClO_4

A caracterização do cobre residual do solo foi feita usando mistura de ácidos HF e HClO_4 para digestão da amostra. Uma quantidade equivalente a 0,20 g do resíduo, previamente seco a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h, foi colocado em copo de teflon com adição de 1 mL de HClO_4 concentrado aquecendo a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ em chapa quente. Após a mistura estar seca adicionou-se 10 mL de H_2O_2 30% (v/v) com contínuo aquecimento. Após o tratamento de digestão foi adicionado 5 mL de HCl concentrado, a mistura foi filtrada e o volume completado para 25 mL. A solução extratora é feita com mistura de ácidos em temperatura elevada, pois assim ocorre a dissolução de silicatos que são minerais mais resistentes, facilitando a liberação dos íons que estão ligados a essa fração, principalmente os metais ocluídos na sílica.

ANEXO E – Extração, purificação e análise das substâncias húmicas

1 Extração das substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram extraídas de acordo com o método da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). Em 100 g da amostra adicionou-se HCl 1,0 mol L⁻¹ na razão 10 mL de solução por grama de amostra. A suspensão foi agitada por 1 h e o sobrenadante (contendo o ácido fúlvico) foi separado por centrifugação. O precipitado foi neutralizado com NaOH 1,0 mol L⁻¹ a pH 7. Em seguida, adicionou-se NaOH 1,0 mol L⁻¹, sob atmosfera de N₂, até obter a razão de 10 mL de solução/g de amostra. A extração foi realizada com agitação constante durante 12 h sob atmosfera de N₂. O sobrenadante (contendo o ácido húmico) foi separado por centrifugação, descartando-se o resíduo (contendo a humina). O sobrenadante foi acidificado até pH 1,0 com HCl 6,0 mol L⁻¹ com agitação constante e repouso por 12 h.

2 Purificação das substâncias húmicas

2.1 Purificação dos AH

A solubilização de materiais de origem inorgânica, como os silicatos, que estejam ainda adsorvidos nos AH foi feita através de tratamento com solução ácida. Os precipitados de AH são lavados inicialmente com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹/ HF 0,3 mol L⁻¹ por um período de 12 h e com leve agitação. O sobrenadante ácido foi removido por centrifugação a 10000 rpm. Este procedimento foi feito por mais duas vezes para favorecer a diminuição do teor de cinzas das frações de AH.

Numa segunda etapa, os AH foram filtrados e lavados sob vácuo com água Milli-Q a 4 °C. O filtrado foi monitorado, com uma solução de AgNO₃ 0,1 mol L⁻¹ para verificar a presença de cloretos. Esse procedimento foi realizado até que não se perceba mais a formação de AgCl (precipitado branco).

Os AH foram solubilizados em uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e eluídos várias vezes por meio de uma coluna empacotada com resina Amberlite IRA 200 (SUPELCO), previamente purificada. O eluato foi então concentrado, por meio da remoção do excesso de água, em um rotaevaporador a 40 °C, sendo em seguida, congelado e liofilizado.

2.2 Purificação dos AF

Primeiramente, o sobrenadante contendo os AF foi eluído por meio de uma coluna empacotada com resina Supelite XAD-8 (SUPELCO), previamente purificada e acidificada com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. Após a adsorção do material, a coluna é lavada algumas vezes com água destilada e deionizada a 4 °C para eliminar os sais que se formaram durante a etapa de separação das frações.

Em seguida, a coluna é eluída com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e o eluato é passado diversas vezes por meio de uma coluna empacotada com resina Amberlite IRA 200 (SUPELCO) previamente purificada. O eluato é então concentrado, por meio da remoção do excesso de água, em um rotaevaporador a 40 °C, sendo em seguida, congelado e liofilizado.

3. Análises das substâncias húmicas

As análises das características químicas das SH podem ser feitas através de diversas técnicas. Entre as variadas possibilidades destaca-se a análise elementar (C, H e N), a espectroscopia UV-vísivel e a espectroscopia de infravermelho que atualmente são facilmente realizadas em diversos laboratórios.

3.1 Análise elementar

A análise elementar foi feita utilizando 3-5 mg do ácido húmico em um analisador elementar. Os percentuais de C, H e N das amostras de AF e AH foram

medidos em um analisador elementar LECO modelo CHNS-932, do Departamento de Ciências Rurais – UFSM.

As razões atômicas de H/C, O/C, C/N dos AH e AF podem fornecer informações sobre o grau de humificação. A razão H/C indica o grau de aromatização e condensação da substância húmica, pois quanto menor essa razão, maior quantidade de grupos alifáticos e menor grau de humificação. Contudo a razão O/C fornece informações quanto ao aumento ou diminuição dos grupos funcionais contendo oxigênio, enquanto a razão atômica C/N corresponde ao grau de maturidade do material orgânico estudado, pois está relacionada à quantidade de incorporação de nitrogênio nas moléculas, e quanto mais humificado for o material menor o valor dessa razão (STEVENSON, 1994).

3.2 Análise de espectroscopia de UV-vísivel

A espectroscopia de UV-vísivel foi usada para definir a razão E_4/E_6 que representa o grau de humificação dos compostos (CHEN et al., 1977). Essa técnica consiste no fato de que as SH possuem características que proporcionam absorção de energia nesses comprimentos de onda, devido à presença de grupos cromóforos. Esses compostos apresentam coloração escura (marrom ou preta) e quando uma amostra é submetida à espectroscopia de UV-vísivel, proporciona diferenças na intensidade das bandas em relação à aromaticidade e presença de grupos funcionais. Assim, é possível relacionar a intensidade das bandas apresentadas no espectro (465 nm e 665 nm) com o grau de humificação. Quanto maior a razão E_4/E_6 menor o grau de humificação da SH (STEVENSON, 1994).

3.3 Análise de espectroscopia infravermelho – IV

A análise de espectroscopia de IV é utilizada para obter informações sobre a natureza e a reatividade dos grupos funcionais presentes no material analisado, verificar a presença de impurezas, bem como caracterizar as interações entre os grupos funcionais presente no material de análise com os metais e/ou pesticidas (STEVENSON, 1994). Através das informações obtidas nos espectros é possível

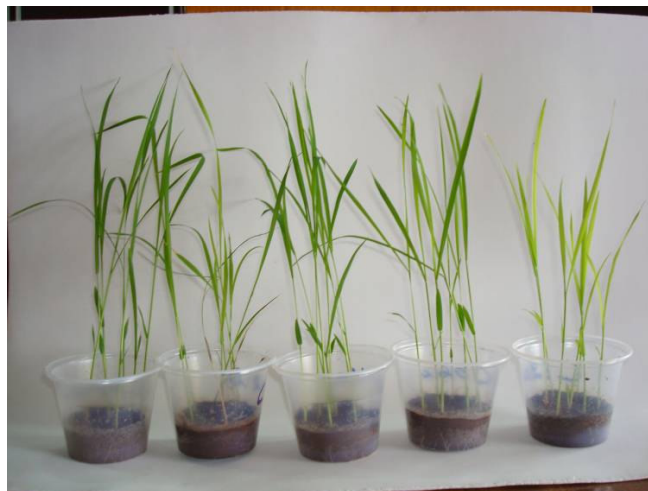
observar modificações na estrutura química das SH. As atribuições das principais bandas de absorção usualmente observadas nos espectros de IV da MO estão mostradas na Tabela 14.

Tabela 14 – Atribuições das bandas de IV para a MO.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuições
3400-3300	Estiramento axial de O–H de álcoois e/ou de fenóis e/ou de ácidos carboxílicos e N–H em ligação de hidrogênio intermolecular
2940-2840	Estiramento axial simétrico e assimétrico de C–H alifáticos
1725 – 1720	Estiramento axial de C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas
1660 – 1630	Estiramento axial de C=O de amidas (banda de amida I), C=O de quinonas e/ou C=O ligados ao hidrogênio de cetonas conjugadas
1630 – 1600	Estiramento axial de C=C do anel aromático, estiramento axial de C=O ligados ao H de cetonas fortemente conjugadas
1600-1580	Estiramento axial simétrico de COO –
1590-1520	Deformação angular de N–H de amidas (banda de amida II) e estiramento axial de C=N
1500-1400	Estiramento axial de C=C do anel aromático
1400-1380	Estiramento axial de C–O de OH fenólico e deformação angular de O–H de fenóis, deformação angular simétrica e assimétrica de C–H, estiramento assimétrico de COO–
1280-1220	Estiramento axial de C–O e deformação angular de O–H de ácidos, estiramento C–O de aril-éteres, ésteres e fenóis
1170-950	Estiramento axial de C–O de estruturas do tipo polissacarídeo, estiramento axial de Si–O (impurezas do tipo silicato)

Adaptado de Stevenson (1994)

ANEXO F – Experimento com as amostras de NeoFCMa da 2ª coleta (3 meses) submetidos à incubação com diferentes teores de cobre. À esquerda se adição e à direita com adição de 1.200 mg kg^{-1}



ANEXO G – Determinação do teor de cobre na planta

As plantas foram secas em estufa e posteriormente moídas em moinho de facas. As amostras foram colocadas em tubos de ensaio com 6,0 mL de ácido nítrico (HNO_3) 65% (m/m). Após a abertura da amostra, o sobrenadante foi retirado para a leitura através de absorção atômica (TEDESCO et al., 1995).

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](#)