

FORMAS E DESSORÇÃO DE COBRE EM SOLOS CULTIVADOS COM VIDEIRA NA SERRA GAÚCHA DO RIO GRANDE DO SUL⁽¹⁾

Carlos Alberto Casali⁽²⁾, Diovane Freire Moterle⁽²⁾, Danilo dos Santos Rheinheimer⁽³⁾, Gustavo Brunetto⁽⁴⁾, Adão Leonel Mello Corcini⁽²⁾, João Kaminski⁽³⁾ & George Wellington Bastos de Melo⁽⁵⁾

RESUMO

As aplicações sucessivas de fungicidas cúpricos em videiras podem aumentar o teor de cobre total do solo e modificar a sua distribuição e dessorção no perfil do solo. O trabalho objetivou determinar as formas de cobre e a sua dessorção em solos cultivados com videira e submetidos a sucessivas aplicações de fungicidas cúpricos. Amostras de um solo Neossolo Litólico e Cambissolo Húmico foram coletadas em 2006, nas camadas de 0–20 e 20–40 cm, em um vinhedo com 40 anos, em Bento Gonçalves (RS). Amostras de um solo Neossolo Litólico foram coletadas nas mesmas profundidades, em área de mata natural próxima do vinhedo, e os resultados de análise foram usados como referência. Os solos coletados foram conduzidos ao Laboratório de Química e Fertilidade de Solo da Universidade Federal de Santa Maria, onde foram secos, moídos, passados em peneira de malha de 2 mm, e submetidos ao fracionamento químico do cobre pela metodologia de Tessier et al. (1979) e à cinética de dessorção de cobre com EDTA 0,05 mol L⁻¹, em pH 6,0, conforme proposto por Fangueiro et al. (2005). Os resultados mostram que a aplicação de fungicidas cúpricos em videiras aumenta o teor total e das frações biodisponíveis de cobre do solo, inclusive na camada de 20–40 cm. A maior parte do cobre dos solos cultivados com a videira encontra-se retido na fração mineral, e

⁽¹⁾ Recebido para publicação em setembro de 2007 e aprovado em abril de 2008.

⁽²⁾ Engenheiro-Agrônomo, Mestre, Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo (PPGCS) da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Centro de Ciências Rurais (CCR), Departamento de Solos. Caixa Postal 221, CEP 97105-900 Santa Maria (RS). Bolsista do CNPq. E-mails: betocasali@yahoo.com.br; diovaneagro@hotmail.com; cacacorcini@hotmail.com

⁽³⁾ Professor do Departamento de Solos, UFSM. Bolsista em produtividade em Pesquisa do CNPq. E-mails: danilor@mail.ufsm.br; jk@smail.ufsm.br

⁽⁴⁾ Engenheiro-Agrônomo, doutor, pós-doutorando do PPGCS da UFSM. Bolsista da CAPES. E-mail: brunetto.gustavo@gmail.com

⁽⁵⁾ Pesquisador da Embrapa Uva e Vinho. Caixa Postal 130, Rua Livramento 515, CEP 95700-000 Bento Gonçalves (RS). E-mail: george@cnpv.embrapa.br

do solo sob mata natural, na matéria orgânica principalmente. A maior quantidade do Cu, independentemente dos materiais adsorventes nos solos cultivados com videira, é facilmente dessorvível e pode ser considerada em equilíbrio rápido com o cobre da solução.

Termos de indexação: metais pesados, fracionamento de cobre, cinética, *Vitis vinifera*.

SUMMARY: COPPER FORMS AND DESORPTION IN SOILS UNDER GRAPEVINE IN THE SERRA GAÚCHA OF RIO GRANDE DO SUL

Successive applications of cupric fungicides to grapevine can increase total copper concentration in the soil and modify its desorption in the soil profile. This study was carried out in 2006 in the soil chemistry and fertility laboratory of the Universidade Federal de Santa Maria to evaluate copper forms and desorption dynamics in Udorthent and Haplumbrept soils (in the layers 0–20 and 20–40 cm) under grapevine for 40 years and under successive applications of cupric fungicides. The soils were collected in the wine valley region of Bento Gonçalves, RS, in Southern Brazil. Udorthent samples were also collected (at 0–20 and 20–40 cm) in a forest near the vineyard and the data used as reference. Soil samples were dried, ground and sieved (2 mm), and copper was fractionated using the Tessier methodology (Tessier et al., 1979) and copper desorption with EDTA 0.05 mol L⁻¹ pH 6.0, using the methodology of Fangueiro (Fangueiro et al., 2005). Results showed that the application of cupric fungicides to grapevine increases total copper and its available fractions, including in the 20–40 cm layer. The major part of copper of the soils cultivated with grapevine is retained in the mineral fraction, whereas under natural forest, organic matter is the main reservoir of the element. The greatest partion of copper, independent of the adsorbent material in the soils growing grapevine, is easily desorbable and can be considered of rapid equilibrium with the copper of the solution.

Index terms: heavy metals, copper fractionation, kinetics, *Vitis vinifera*.

INTRODUÇÃO

A serra gaúcha do Rio Grande do Sul (RS) é a maior região vitivinícola do Brasil e as videiras são submetidas a aplicações sucessivas de calda bordalesa [(CuSO₄·5H₂O + Ca(OH)₂)] para o controle de doenças fúngicas. O seu uso continuado pode adicionar ao sistema de produção de uvas até 30 kg ha⁻¹ ano⁻¹ de cobre, que, graças a sua baixa mobilidade, concentra-se na superfície do solo (Brun et al., 1998; Parat et al., 2002; Arias et al., 2004), ultrapassando o seu teor crítico no solo (CQFSRS/SC, 2004) e a capacidade máxima de adsorção.

No solo, o Cu é retido por ligações físico-químicas e sua labilidade é dependente do ligante, com destaque para MO e óxidos, e da condição geoquímica, especialmente pH, onde ambos definem a energia da ligação. Assim, pode-se classificar o Cu do solo em diferentes formas, já que, naturalmente, é adsorvido com diferentes graus de energia. Porém, o aumento dos seus teores no solo, pelas freqüentes aplicações de fungicidas cúpricos, pode interferir nas formas de distribuição do Cu. A adsorção do cobre ocorre

primeiramente nos sítios de ligação mais ávidos e o Cu remanescente é redistribuído em frações que são retidas com menor energia, conseqüentemente de maior disponibilidade. As adições freqüentes de Cu no solo podem aumentar a quantidade de formas solúveis, potencializando a toxidez às plantas (Uribe & Stark, 1982; Panou-Filotheou et al., 2001) e sua transferência, via sedimentos, para mananciais de águas superficiais (Karathanasis, 1999). Assim, a distribuição do cobre nos diversos sítios de adsorção das partículas reativas do solo pode ser usada para estimar a sua biodisponibilidade ou predizer contaminações do ambiente. Este tipo de estudo pode ser realizado com o uso da técnica do fracionamento químico de Cu (Tessier et al., 1979) e pela cinética de dessorção (Fangueiro et al., 2005).

O fracionamento químico do cobre usa, seqüencialmente, diversos extratores químicos que removem o Cu que se encontra nas formas mais lábeis até as mais estáveis (Tessier et al., 1979; Nachigall et al., 2007). O tempo de extração e a relação solo:solução permitem solubilizar a fração específica do elemento da fase sólida, causando pouca

interferência nas demais frações. Com o uso desta técnica, tem-se observado que, em solos submetidos a adições de alta quantidade de Cu, o acúmulo do elemento ocorre tanto na fração mineral, quanto na fração orgânica, mas com energias de ligação diferentes (McLaren & Crawford, 1973; Baker & Ammerman, 1995; Nachigall et al., 2007).

A estimativa da biodisponibilidade e a probabilidade de transferências para os mananciais aquáticos são melhoradas aliando-se o fracionamento químico do Cu no aos estudos de cinética de dessorção, especialmente em solos com elevados teores de óxidos ou de MO. Para isso, pode-se usar a extração sucessiva, com o complexante EDTA ou oxalato (Fangueiro et al., 2005) para estimar a sua dessorção. Com este método é possível quantificar as frações de cobre com dessorção rápida, lenta e a fração não-dessorvível, e, por conseguinte, estimar com maior segurança o seu real potencial de contaminação do ambiente. Alguns autores relatam que a aproximação mais correta da distribuição da espécie química no ambiente natural pode ser obtida estudando a cinética da extração do elemento com um único reagente (Fangueiro et al., 2002). Somado a isso, a aplicação de modelos cinéticos aos resultados experimentais permite o estabelecimento das frações do metal com diferentes labilidades.

Este trabalho teve como objetivo determinar as formas de cobre e a sua cinética de dessorção em solos cultivados com videira e submetidos a sucessivas aplicações de fungicidas cúpricos.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Química e Fertilidade do Solo do Departamento de Solos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria (RS). Em abril de 2006, coletaram-se amostras de solos, nas camadas de 0–20 e 20–40 cm, de um vinhedo localizado na Embrapa Uva e Vinho (latitude 29° 09' 44" S e longitude 51° 31' 50" W), Bento Gonçalves, RS, cultivado há 40 anos e submetido anualmente a aplicações de calda bordalesa. Na parte superior do vinhedo, o solo foi classificado como Neossolo Litólico (NL), e na parte inferior, como um Cambissolo Húmico (CH) (Embrapa, 2006). O vinhedo, do cultivar Isabel, pé-franco, plantado em 1966, na densidade de 1.525 plantas por hectare (3,5 x 2,0 m), é conduzido em sistema latada. Em área próxima ao vinhedo, foi coletada amostra de solo NL, sob mata natural e sem histórico de cultivo, sendo os seus resultados de análise usados como referência. Depois da coleta, os solos foram secos ao ar, passados em peneira com malha de 2 mm; retiraram-se, manualmente os resíduos de vegetais. Em seguida, o solo das amostras foi macerado em gral de ágata, passados em peneira com malha de 1 mm e reservado para as análises químicas em triplicata.

A distribuição granulométrica dos constituintes dos solos foi determinada pelo método da pipeta (Embrapa, 1997). Mediram-se o pH em água; os teores de Ca, Mg e Al trocáveis; a acidez potencial; o teor de MO e os teores de P e K disponíveis segundo método proposto por Tedesco et al. (1995). Calculou-se a capacidade de troca de cátions efetiva e em pH 7,0. Determinaram-se os teores de ferro extraído com ditionito/citrato/bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) e com oxalato de amônio (Tedesco et al., 1995).

O fracionamento químico do Cu do solo foi realizado de acordo com o método proposto por Tessier et al. (1979). Amostras em triplicata de 0,75 g de solo seco foram transferidas para tubos de polipropileno, agitadas em cada etapa por 1 h, e extraídas, seqüencialmente, com cloreto de Mg ($MgCl_2$) 1,0 mol L⁻¹ em pH 7,0; acetato de Na (CH_3COONa) 1,0 mol L⁻¹ em pH 5,0; cloridrato de hidroxilamina (NH_2OHHCl) 0,04 mol L⁻¹ em ácido acético 25 % (v/v) em pH 2,0; e ácido nítrico (HNO_3) 0,02 mol L⁻¹ + peróxido de H (H_2O_2) a 30 %. Segundo Tessier et al. (1979), as frações extraídas com $MgCl_2$, CH_3COONa , NH_2OHHCl e $HNO_3 + H_2O_2$ representam o Cu solúvel ligado a carbonatos, ligado à fração mineral do solo e à fração orgânica do solo, respectivamente. Depois de cada extração, as amostras foram centrifugadas a 3.353 g durante 30 min; reservou-se uma alíquota para a determinação do Cu. Para caracterizar o Cu residual do solo após o fracionamento, o solo remanescente foi seco a 60 °C, em estufa com circulação forçada de ar, durante 24 h, e, em seguida, 0,5 g deste solo foi submetido à digestão com ácido fluorídrico (HF) concentrado + ácido perclórico ($HClO_4$), sendo uma alíquota reservada para posterior determinação do Cu. A concentração de Cu total do solo foi obtida a partir da pesagem, em triplicata, de 0,5 g de solo seco não submetido ao fracionamento químico de Cu, que foi digerido com H_2O_2 30 % e HF concentrado + $HClO_4$ e o extrato reservado para a posterior análise. Diferente do solo remanescente do processo de fracionamento químico, na determinação do teor de Cu total do solo a utilização de H_2O_2 se fez necessária, uma vez que o solo não passou por nenhum processo de queima da MO. Em todas as alíquotas, foi determinado o Cu segundo método proposto por Tedesco et al. (1995).

Os teores de Cu obtidos com cada extrator químico durante o fracionamento foram submetidos à análise de variância, considerando um esquema bifatorial (três solos e duas camadas), com três repetições distribuídas ao acaso. Quando os efeitos foram significativos, as médias foram comparadas pelo teste DMS, tomando por base os níveis de significância maiores que 95 %.

A dessorção do Cu do solo foi estimada por extrações sucessivas seguindo método usado por Fangueiro et al. (2005). Amostras de 1,50 g de solo seco, pesadas em triplicatas, foram adicionadas em tubos de vidro com um volume de 15 cm³. Em seguida, foram adicionados 10 mL da solução de EDTA 0,05 mol L⁻¹

em pH 6,0. Logo após, os tubos foram agitados por 5, 10, 15, 20, 25 e 30 min e 1, 2, 4, 6, 8, 10, 24 e 48 h, em agitador tipo sem fim. Depois de cada tempo de agitação, as amostras foram centrifugadas a 4.024 g durante 10 min. O sobrenadante foi filtrado em filtro de 0,45 µm (Millipore), e uma alíquota foi retirada para determinação de Cu, segundo procedimento proposto por Tedesco et al. (1995).

Os dados de cinética de dessorção de Cu obtidos nas extrações sucessivas foram ajustados de acordo com o modelo de dupla-primeira ordem (Fangueiro et al., 2005) (equação 1):

$$Q_t^0 = Q_1^0 (1 - \exp^{-k_1 t}) + Q_2^0 (1 - \exp^{-k_2 t}) \quad (1)$$

sendo Q_t^0 = concentração total de Cu dessorvido do solo no tempo t ; Q_1^0 = concentração de Cu dessorvido rapidamente; Q_2^0 = concentração de Cu dessorvido lentamente; k_1 e k_2 = constante de dessorção cinética relacionada às frações Q_1^0 e Q_2^0 , respectivamente; t = tempo de dessorção. O valor de Q_3^0 (concentração de Cu que não foi dessorvida) é obtido pela diferença entre o teor de Cu total e o total de Cu dessorvido (Q_t^0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de argila do solo Neossolo Litólico (NL) e do Cambissolo Húmico (CH) das partes inferior e superior do vinhedo, respectivamente, e do NL sob

mata natural variaram de 22 a 30 % e são muito ricos em silte (38 a 46 %) (Quadro 1). A camada superficial (0–20 cm) do solo NL sob mata natural possui 6,0 % de MO; alta acidez potencial, decorrente da dissociação dos grupos funcionais da MO; baixo teor de Al trocável, em decorrência da sua forte adsorção com a MO; baixos teores de Ca e de Mg trocáveis; baixa disponibilidade de P; e muito alto teor de K (CQFSRS/SC, 2004). Trata-se de um ambiente não perturbado pelo homem pelo menos nos últimos 100 anos. Por outro lado, os solos NL e CH cultivados com a videira apresentaram menores valores de MO, comparativamente ao solo NL de mata natural (4,3 % para NL e 4,1 % para CH) e os atributos de acidez do solo foram completamente alterados pela calagem. Observa-se que mesmo o solo da camada de 20–40 cm apresentou pH em água maior do que 6,0, não possui Al trocável, os teores de Ca e Mg trocáveis foram mais elevados do que o solo sob mata natural, e os teores de P disponíveis foram altos, decorrentes da aplicação de fertilizantes fosfatados.

Fracionamento químico do cobre

O solo da camada superficial (0–20 cm) sob mata natural apresentou 50,8 mg kg⁻¹ de Cu total, o que representa o teor natural deste elemento. Nos solos cultivados com a videira, as sucessivas aplicações de fungicidas cúpricos aumentaram os teores de Cu total do solo da camada superficial para 665,3 mg kg⁻¹ no NL e para 506,0 mg kg⁻¹ no CH (Quadro 2). De acordo

Quadro 1. Atributos de um solo Neossolo Litólico sob mata natural e de um solo Neossolo Litólico e Cambissolo Húmico cultivado com videira

Atributo	Neossolo Litólico (Mata natural)		Neossolo Litólico (Vinhedo superior)		Cambissolo Húmico (Vinhedo inferior)	
	0–20	20–40	0–20	20–40	0–20	20–40
Argila, g kg ⁻¹ ⁽¹⁾	286	294	222	251	261	298
Silte, g kg ⁻¹ ⁽¹⁾	430	440	430	477	379	464
Areia, g kg ⁻¹ ⁽¹⁾	284	266	349	273	360	239
MO, g kg ⁻¹ ⁽²⁾	60	20	43	17	41	28
pH-H ₂ O ⁽²⁾	4,7	4,6	6,2	6,1	6,2	6,2
Acidez potencial, cmol _c kg ⁻¹ ⁽²⁾	12,3	15,4	2,3	2,0	2,6	1,5
Ca trocável, cmol _c kg ⁻¹ ⁽²⁾	4,0	1,1	8,0	5,1	7,4	4,0
Mg trocável, cmol _c kg ⁻¹ ⁽²⁾	0,6	0,2	3,0	2,1	2,8	1,7
Al trocável, cmol _c kg ⁻¹ ⁽²⁾	0,5	1,7	0,0	0,0	0,0	0,0
Saturação com Al, %	9,8	56,7	0,0	0,0	0,0	0,0
K trocável, mg kg ⁻¹ ⁽²⁾	168	121	138	80	147	74
P disponível, mg kg ⁻¹ ⁽²⁾	6,6	5,3	104	13	140	17
Ferro DCB, mg kg ⁻¹ ⁽³⁾	359	391	243	290	432	435
Ferro oxalato, mg kg ⁻¹ ⁽³⁾	167	177	151	172	225	216
Fe oxalato / Fe DCB	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
CTC pH 7,0, cmol _c kg ⁻¹	12,3	15,4	11,3	7,3	10,6	6,0
CTC efetiva, cmol _c kg ⁻¹	5,5	3,3	2,2	2,0	2,8	1,6

⁽¹⁾ Embrapa (1997). ⁽²⁾ Tedesco et al. (1995). ⁽³⁾ Mehra & Jackson (1960).

com Alloway (1995), os valores de Cu entre 60 e 125 mg kg⁻¹ são considerados críticos e o aumento dos teores totais de Cu em solos cultivados com a videira concorda com os resultados obtidos por Brun et al. (1998), Parat et al. (2002) e Arias et al. (2004). Convém relatar que, como o cultivo da videira na serra gaúcha do RS ocorre, em geral, em solos com baixos teores de óxidos, o que diminui a capacidade de adsorção de Cu pelos colóides do solo, a sua adsorção ocorre principalmente nos grupos funcionais da MO do solo, como relatado por Nachigall et al. (2007).

Os teores de Cu total da camada de 20–40 cm daqueles solos cultivados com a videira (106,2 mg kg⁻¹ para o solo NL e 78,4 mg kg⁻¹ para o solo CH) foram superiores ao encontrado no solo NL sob mata natural (53,6 mg kg⁻¹) (Quadro 2). O aumento dos teores de Cu no solo nas camadas mais profundas indica que os teores nas camadas superficiais se encontram acima da capacidade de adsorção e, com isso, ocorre a sua percolação no perfil do solo. Somado a isso, o solo dos vinhedos da serra gaúcha do RS não é mobilizado durante o período vegetativo-produtivo da videira, e isso possibilita a formação de canais biológicos no solo, o que facilita a migração de Cu na forma de complexos hidrossolúveis com ácidos orgânicos, graças a sua alta reatividade (Citeau et al., 2003; Karlsson, 2005).

No solo das camadas de 0–20 e 20–40 cm sob mata natural, os teores totais de Cu foram similares, e 70 % dele foi encontrado na forma residual, seguida pela fração ligada à MO (aproximadamente 25 % do Cu total). Já as frações de Cu ligadas aos carbonatos, a fração mineral do solo e a solúvel foram baixas, sendo, respectivamente, 2,2, 0,2 e 0,2 % do Cu total. Estes valores podem ser considerados normais para os solos não antropizados, tendo em vista que a maior parte do Cu ainda se encontra na matriz do solo, representada pela fração residual, ou está ligada a compostos orgânicos. Cabe relatar que o Cu, por apresentar a configuração eletrônica [Ar]3d¹⁰4s¹, tem alta reatividade com os grupos funcionais contendo S e N, além dos carboxílicos e fenólicos da MO (Croué et al., 2003), o que lhe confere alta energia de ligação e baixa dessortividade, como reportado por Lair et al. (2006).

Nos solos cultivados com videira, a utilização de fungicidas cúpricos aumentou os teores de Cu extraídos por todos os extratores, inclusive o valor da fração residual, comparativamente ao solo sob mata nativa (Quadro 2). Em ambos os solos cultivados com a videira (NL e CH), na camada de 0–20 cm, a fração mineral se tornou o principal dreno do Cu adicionado (39 % do Cu total para ambos os solos), seguido pela MO (31 % do Cu total para o NL e 35 % para o CH) (Quadro 2). A fração de Cu extraída com acetato de Na ligada a carbonatos, segundo Tessier et al. (1979), foi 14 e 9 % do Cu total, para o NL e CH, respectivamente. Entretanto, esses solos não apresentaram carbonatos, e o Cu extraído deve ser parte do adsorvido fracamente aos grupos funcionais

da MO e da fração mineral do solo. A adição de acetato de Na nas amostras de solo provoca o abaixamento do pH e um grande aumento na concentração de Na no sistema, situação que favorece o aumento de Cu na solução do solo, pois ocorrem a diminuição de pH e a dissociação dos grupos funcionais da MO e, por ação de massa, o Cu é dessorvido pelo Na. O Cu da fração residual correspondeu a 14 e 15 % para o NL e CH, respectivamente, fração que representa o Cu não extraído nas etapas anteriores do fracionamento e que compõe a fração mineral intrínseca ao material de origem (Quadro 2). A fração lábil, extraída com MgCl₂, apresentou os menores valores de Cu dentre todas as etapas do fracionamento.

Comparando os solos sob videira com o solo sob mata natural, observou-se que houve aumento no teor de Cu ligado à fração mineral nas áreas cultivadas, porque a maior parte dos grupos funcionais da MO está saturada. Os solos deste estudo apresentaram baixos teores de ferro extraído por DCB e oxalato (Quadro 1), e a caulinita é o argilomineral predominante (Moterle et al., 2007). Portanto, o Cu extraído na terceira etapa do fracionamento deve estar adsorvido pelos grupos funcionais silanol e aluminol da caulinita e pelas cargas permanentes das esmectitas, conforme relatado por Tessier et al. (1979).

No solo da camada de 20–40 cm sob videira, mais da metade do Cu total permaneceu na fração residual, similarmente ao observado no solo original, sendo considerada uma fração de Cu adsorvido com alta energia de ligação e, portanto, pouco biodisponível. O Cu retido na MO do solo representou 26 % do Cu total do solo. A fração mineral adsorveu, em média, 14 % do Cu total. Os outros extratores dessorveram baixa quantidade de Cu, concordando com os resultados obtidos com o solo da camada de 0–20 cm. A formação desses complexos diminui a energia livre e, conseqüentemente, a reatividade do Cu aos grupos funcionais dos constituintes da fase estacionária do solo, facilitando a sua percolação com a água de drenagem.

Cinética de dessorção de cobre

No solo sob mata natural, o extrator EDTA 0,05 mol L⁻¹ dessorveu apenas 6,9 e 5,0 mg kg⁻¹, o que corresponde a 13,6 e 9,3 % do Cu total da camada de 0–20 e 20–40 cm, respectivamente (Quadro 3). Nesses solos, a maior parte do Cu encontra-se fortemente adsorvido aos constituintes inorgânicos e na MO do solo, sendo esta a principal forma de adsorção do Cu em ambientes naturais não antrópicos, como relatado por McLaren et al. (1983) e Baker & Ammerman (1995). De acordo com Croué et al. (2003), os grupos funcionais que contêm S e N adsorvem fortemente o Cu em baixas concentrações, podendo ser considerado como parte da fase estacionária do solo (Barrow, 1999) e, portanto, não seria dessorvido por extratores do tipo complexante, como o EDTA.

Quadro 2. Teor de cobre total, cobre extraído sequencialmente com cloreto de Mg ($MgCl_2$), acetato de sódio (CH_3COONa), cloridrato de hidroxilamina (NH_2OHCl) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2)+ácido nítrico (HNO_3), cobre residual e somatório das frações, em um solo Neossolo Litólico sob mata natural e num Neossolo Litólico e Cambissolo Húmico cultivados com videira

Camada	Solo	Total	$MgCl_2$	CH_3COONa	NH_2OHCl	$HNO_3 + H_2O_2$	Residual	Soma frações	
cm		mg kg ⁻¹							
0–20	Neossolo Litólico (Mata natural)	50,8 cA ⁽¹⁾	0,1 cA	0,2 cA	1,4 cA	14,4 cA	43,4 cA	59,4 cA	
	Neossolo litólico (Vinhedo superior)	665,3 aA	9,5 aA	99,7 aA	283,2 aA	231,2 aA	102,2 aA	725,9 aA	
	Cambissolo Húmico (Vinhedo inferior)	506,0 bA	4,7 bA	47,2 bA	195,3 bA	178,1 bA	77,9 bA	503,2 bA	
20–40	Neossolo Litólico (Mata natural)	53,6 cA	0,1 bA	0,1 cA	1,2 cA	15,2 cA	41,7 cA	58,4 cA	
	Neossolo litólico (Vinhedo superior)	106,2 aB	0,4 aB	2,9 bB	13,5 bB	30,5 aB	69,5 aB	116,8 aB	
	Cambissolo Húmico (Vinhedo inferior)	78,4 bB	0,4 aB	3,7 aB	15,8 aB	24,5 bB	48,3 bB	92,7 bB	

⁽¹⁾ Letras iguais na coluna, minúsculas entre solos na mesma profundidade e maiúsculas entre profundidades para o mesmo solo, não diferem entre si pelo teste DMS ($\alpha = 0,05$).

No solo da camada de 0–20 cm com videira, 583,7 mg kg⁻¹ de Cu no solo NL e 448,2 mg kg⁻¹ no solo CH foram dessorvidos com o extrator EDTA 0,05 mol L⁻¹ (Quadro 3), representando, aproximadamente, 88 % do teor total de Cu do solo. Deste valor, 85 % foi extraído em tempo menor que uma hora de contato solo/extrator (Figura 1). Já no solo da camada de 20–40 cm, foram dessorvidos 56,6 e 38,5 mg kg⁻¹ de Cu no CH e NL, respectivamente (Figura 1), o que representa, aproximadamente, 50 % do teor total de Cu dos solos; em torno de 70 % dele foi extraído em menos de uma hora (Quadro 3). De acordo com Fangueiro et al. (2005), o Cu dessorvido com este extrator em tempo menor que uma hora pode ser considerado o Cu do solo altamente biodisponível por causa da baixa energia de ligação com os colóides do solo.

O teor de Cu passível de dessorção dos solos sob cultivo de videira aumentou 74 e 9,5 vezes para a camada de 0–20 e 20–40 cm, respectivamente, comparativamente ao solo sob mata natural. Em solos com alto teor de Cu, a capacidade de dessorção aumenta, pois haverá Cu adsorvido com menor grau de covalência, especialmente associado às cargas permanentes dos argilominerais, como relatado por Atanassova & Akazaki (1997) e Lkhsan et al. (1999). Embora o Cu forme complexos de esfera interna com os diferentes grupos funcionais (Parat et al., 2002), o EDTA pode ter extraído toda a fração de origem antrópica. De acordo com Fernandez-Cornudet (2006) e Fernandez-Cornudet et al. (2007), o EDTA acessa a fração de chumbo antropogênico, representando o status de biodisponibilidade e mobilidade no solo.

A relação entre a quantidade de Cu dessorvido e o tempo (cinética de dessorção) mostra dois momentos distintos de dessorção: primeiro, o Cu dessorvido em menos de 1 h, e o Cu dessorvido entre 1 e 24 h. A primeira parte representa o Cu biodisponível do solo ou, para fins de estudos de transferências no perfil, pode ser considerado em equilíbrio rápido com a solução, e a segunda parte da curva representa o Cu fortemente adsorvido, mas passível de ser dessorvido cineticamente. Entretanto, quando se usa o modelo de dupla primeira-ordem para caracterizar a cinética de dessorção de Cu, é possível separá-lo em três frações distintas: Q_1^0 , Q_2^0 e Q_3^0 (Fangueiro et al., 2005). A inclinação da curva é função da variação do teor e da velocidade de dessorção do Cu do solo, possibilitando assim caracterizar a mobilidade deste elemento e prever o seu potencial de contaminação do ambiente de uma forma mais precisa.

No solo sob mata natural (de ambas as camadas de solo), aproximadamente 88 % do teor total de Cu se encontra adsorvido com elevado grau de energia, não sendo passível de dessorção com o EDTA (Q_3^0) (Quadro 3). O restante do Cu foi distribuído entre a fração que é dessorvida rapidamente (Q_1^0) e dessorvida lentamente (Q_2^0) (Quadro 3). Essa distribuição do Cu no solo pode ser considerada normal para solos com pouca ou nenhuma ação antrópica, tendo em vista que este solo nunca foi manejado ou recebeu alguma intervenção humana.

Nos solos cultivados com a videira, na camada de 0–20 cm, dos 665,3 e 506 mg kg⁻¹ de Cu total encontrados no NL e CH, em média 69,4 % foi

Quadro 3. Parâmetros da equação de dessorção de cobre em um solo Neossolo Litólico sob mata natural e num Neossolo Litólico e Cambissolo Húmico cultivados com videira

Solo	Camada cm	Cobre total	mg kg ⁻¹			κ_1 ⁽⁴⁾	κ_2 ⁽⁵⁾	R ²	SE ⁽⁶⁾
			Q_1^0 ⁽¹⁾	Q_2^0 ⁽²⁾	Q_3^0 ⁽³⁾				
Neossolo Litólico (Mata natural)	0–20	50,8	3,7 (7,3%)	3,2 (6,3%)	43,9 (86,4%)	0,1602	0,0030	0,97	0,3
	20–40	53,6	2,9 (5,3%)	2,1 (4,0%)	48,6 (90,7%)	0,1873	0,0027	0,96	0,2
Neossolo Litólico (Vinhedo superior)	0–20	665,3	485,1 (72,9%)	98,6 (14,8%)	81,6 (12,3%)	0,3868	0,0067	0,96	17,3
	20–40	106,2	35,9 (33,8%)	20,7 (19,5%)	49,5 (46,6%)	0,3473	0,0043	0,98	1,9
Cambissolo Húmico (Vinhedo inferior)	0–20	506,0	302,4 (59,8%)	145,8 (28,8%)	58,1 (11,5%)	0,3682	0,0119	0,98	10,8
	20–40	78,4	19,8 (25,3%)	18,7 (23,8%)	39,9 (50,9%)	0,2285	0,0085	0,98	1,9

⁽¹⁾ Q_1^0 : concentração de cobre dessorvido rapidamente. ⁽²⁾ Q_2^0 : concentração de cobre dessorvido lentamente. ⁽³⁾ Q_3^0 : concentração de cobre que não está passível de dessorção. ⁽⁴⁾ κ_1 . ⁽⁵⁾ κ_2 : constantes de dessorção cinética relacionada às frações Q_1^0 e Q_2^0 , respectivamente. ⁽⁶⁾ SE: estimativa média do erro.

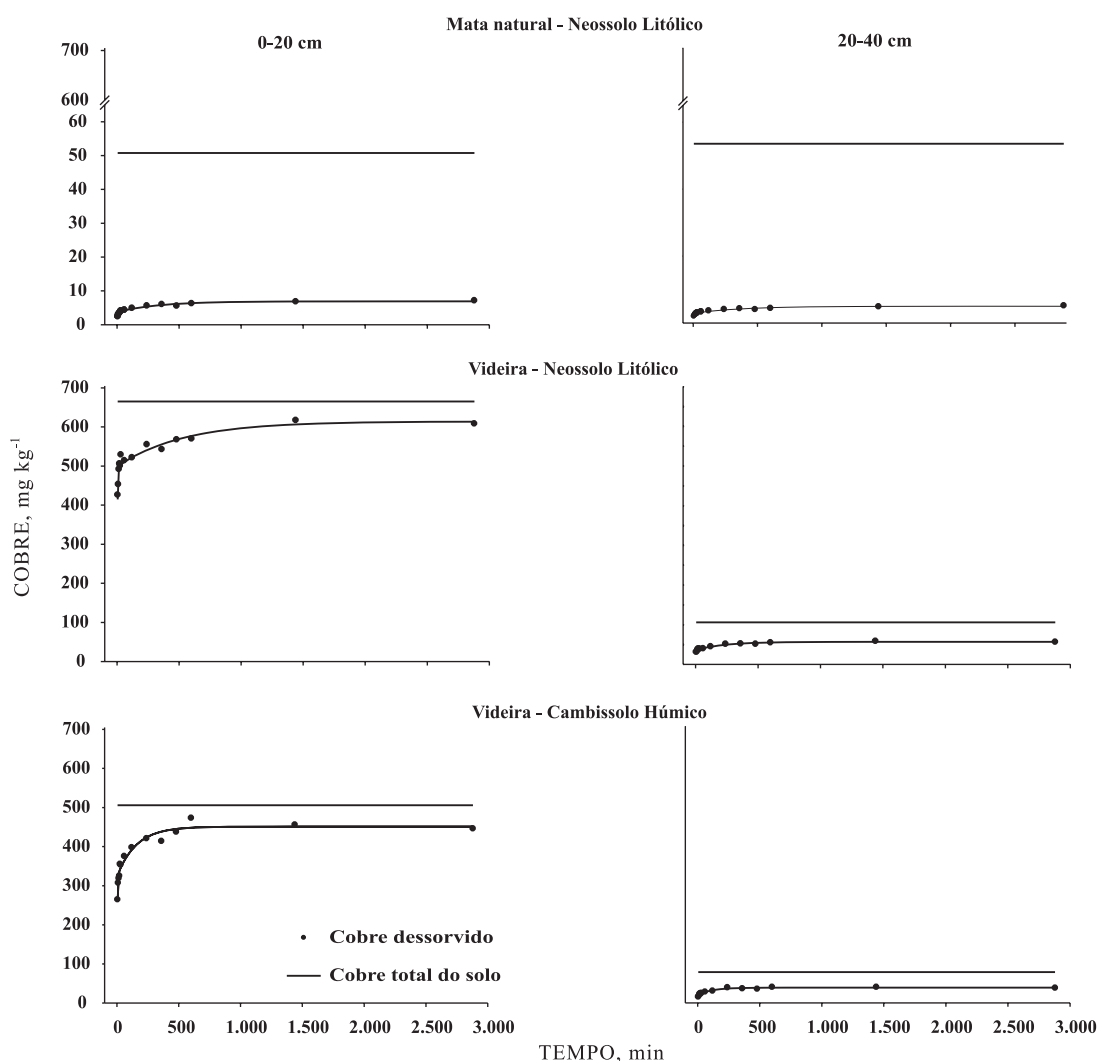


Figura 1. Dessorção de cobre pelo extrator EDTA 0,05 mol L⁻¹ em pH 6,0, em função do tempo em um solo sob mata natural (Neossolo Litólico) e cultivado com videira (Neossolo Litólico e Cambissolo Húmico).

rapidamente dessorvido (Q_1^0), 21,4 % foi lentamente dessorvido (Q_2^0) e apenas 8,9 % não foi dessorvido, representando o Cu fortemente adsorvido a matriz sólida do solo (Q_3^0). Já no solo da camada 20–40 cm, os valores de Q_1^0 , Q_2^0 e Q_3^0 representaram 29,3, 21,7 e 48,7 % do Cu total, respectivamente. Nesta camada, o Cu não extraído pelo EDTA (Q_3^0) foi quantitativamente similar ao teor encontrado no solo sob mata natural. A migração de Cu no perfil dos solos cultivados com videira é atribuída ao tamponamento da camada superficial do solo com o Cu adicionado via fungicidas cúpricos, uma vez que isso causa um aumento no teor de Cu adsorvido com baixa energia aos grupos funcionais da fração orgânica e mineral do solo, permitindo assim a sua migração no perfil. A diminuição do teor de MO dos solos cultivados com videira, em relação ao solo sob mata natural (Quadro 1), causa uma diminuição do número de grupos funcionais passíveis de reter o Cu adicionado, e isso possibilita a sua percolação no perfil do solo. Também percebe-se que a aplicação de calda bordalesa no cultivo da videira altera a cinética de dessorção do Cu no solo, aumentando o acúmulo deste metal em formas acessíveis às plantas (Q_1^0), o que potencializa a probabilidade de toxidez deste elemento ou sua transferência para espelhos de água superficial, como reportado por Alloway (1995), Brun et al. (1998) e Besnard et al. (2001).

CONCLUSÕES

1. A aplicação de fungicidas cúpricos em videiras aumenta o teor total e das frações biodisponíveis de Cu do solo, inclusive no solo da camada 20–40 cm. A maior parte do Cu dos solos cultivados com a videira encontra-se retida na fração mineral, e do solo sob mata natural está na MO principalmente.

2. A maior parte do Cu, independentemente dos materiais adsorventes dos solos cultivados com videira, é facilmente dessorvível e pode ser considerada em equilíbrio rápido com o Cu da solução.

AGRADECIMENTOS

Aos laboratoristas Volmir Scanagatta, Alexandre Mussnich e à estagiária Vaneila Furlanetto (Laboratório de Análise de Solo e Tecido da Embrapa Uva e Vinho), pelo auxílio na coleta dos solos.

LITERATURA CITADA

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. London, Blackie Academic & Professional 1995. 368p.

ARIAS, M.; LÓPEZ, E.; FERNÁNDEZ, D. & SOTO, B. Copper distribution and dynamics in acid vineyard soils treated with copper-based fungicides. *Soil Sci.*, 169:796-805, 2004.

ATANASSOVA, I. & AKAZAKI, M. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. *Water Air Soil Pollut.*, 98:213-228, 1997.

BAKER, D.H. & AMMERMAN, C.B. Cooper bioavailability. In: AMMERMAN, C.B.; BAKER, D.H. & LEWIS, A.J. Bioavailability of nutrients for animals. New York, Academic Press, 1995. p.127-156.

BARROW, N.J. The four laws of soil chemistry: The Leeper lecture 1998. *Aust. J. Soil Res.*, 37:787-829, 1999.

BESNARD, E.; CHENU, C. & ROBERT, M. Influence of organic amendments on copper distribution among particle-size and density fractions in champagne vineyard soil. *Environ. Pollut.*, 112:329-337, 2001.

BRUN, L.A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P. & REMY, J.C. Relationships between extractable copper, soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils. *Environ. Pollut.*, 10:151-161, 1998.

CITEAU, L.; LAMY, I.; van OORT, F. & ELSASS, F. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 217:11-19, 2003.

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. 400p.

CROUÉ, J.P.; BENEDETTI, M.F.; VIOLLEAU, D. & LEENHEER, J.A. Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the South Platte River: Evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environ. Sci. Technol.*, 37:328-336, 2003.

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. 212p.

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

FANGUEIRO, D.; BERMOND, A.; SANTOS, E.; CARAPUÇA, H. & DUARTE, A. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: Search for optimal experimental conditions. *Anal. Chim. Acta*, 459:245-256, 2002.

FANGUEIRO, D.; BERMOND, A.; SANTOS, E.; CARAPUÇA, H. & DUARTE, A. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: Choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta*, 12:844-857, 2005.

- FERNANDEZ-CORNUDET, C.; LABANOWSKI, J.; CAMBIER, P.; JONGMANS, A.G. & van OORT, F. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn and Pb distributions in soil profiles. *Eur. J. Soil Sci.*, 58:547-559, 2007.
- FERNANDEZ-CORNUDET, C. Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Paris-Grignon, A l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, 2006. 232p (Tese de Doutorado).
- KARATHANASIS, A.D. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63:830-838, 1999.
- KARLSSON, T. Complexation of cadmium, copper and methyl mercury to functional groups in natural organic matter: Studied by x-ray absorption spectroscopy and binding affinity experiments. Umea, Swedish University of Agricultural Sciences, 2005. 37p. (Tese de Doutorado)
- LAIR, G.J.; GERZABEK, M.H.; HABERHAUER, G.; JAKUSCH, M. & KIRCHMANN, H. Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 169:1-9, 2006.
- LKHSAN, J.; JOHNSON, B. & WELLS, J.D. A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. *J. Colloid Inter. Sci.*, 217:403-410, 1999.
- McLAREN, R.G. & CRAWFORD, D.V. Studies on soil copper. 1- The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, 24:172-181, 1973.
- McLAREN, R.G.; WILLIAMS, J.G. & SWIFT, R.S. Some observations on the desorption and distribution behavior of copper with soil components. *J. Soil Sci.*, 34:325-331, 1983.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clays Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MOTERLE, D.F.; BORTOLUZZI, E.C.; CASALI, C.A.; KAMINSKI, J.; RHEINHEIMER, D.S. & BRUNETTO, G. Alteração da mineralogia e dos atributos químicos de um Neossolo Litólico cultivado com videira na Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 31., Gramado, 2007. Anais. Gramado, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. CD-ROM.
- NACHIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C. & ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. *Pesq. Agropec. Bras.*, 42:427-434, 2007.
- PANOU-FILOTHEOU, H.; BOSABALIDIS, A.M. & KARATAGLIS, S. Effects of copper toxicity on leaves of oregano (*Origanum vulgare* subsp. *hirtum*). *Ann. Bot.*, 88:207-214, 2001.
- PARAT, C.; CHAUSSOD, R.; LÉVÊQUE, J.; DOUSSET, S. & ANDREUX, F. The relationship between copper accumulated in vineyard calcareous soils and soil organic matter and iron. *Eur. J. Soil Sci.*, 53:663-669, 2002.
- TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.; BOHNEN, H. & VOLKWEISS, S.J. Análise de solo, plantas e outros materiais. 2.ed. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1995. 174p. (Boletim Técnico, 5)
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-851, 1979.
- URIBE, E.G. & STARK, B. Inhibition of photosynthetic energy conversion by cupric ion. *Plant Physiol.*, 69:1040-1045, 1982.