

SEÇÃO VIII - FERTILIZANTES E CORRETIVOS

ACÚMULO E FORMAS DE COBRE E ZINCO NO SOLO APÓS APLICAÇÕES SUCESSIVAS DE DEJETO LÍQUIDO DE SUÍNOS⁽¹⁾

Eduardo Giroto⁽²⁾, Carlos Alberto Ceretta⁽³⁾, Gustavo Brunetto⁽⁴⁾,
Danilo Rheinheimer dos Santos⁽³⁾, Leandro Souza da Silva⁽³⁾,
Cledimar Rogério Lourenzi⁽⁵⁾, Felipe Lorensini⁽⁶⁾, Renan Costa
Beber Vieira⁽⁷⁾ & Roberta Schmatz⁽⁸⁾

RESUMO

As aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos no solo podem aumentar os teores e alterar as formas de Cu e Zn no solo. O presente trabalho teve como objetivo estimar o acúmulo de Cu e Zn e suas formas em solo submetido a aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos, em sistema plantio direto com rotação de culturas. O trabalho foi desenvolvido em um Argissolo Vermelho distrófico arênico na área experimental do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Santa Maria (RS). Os tratamentos consistiram na aplicação de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. Foram realizadas 17 aplicações de dejetos de maio de 2000 até o momento da coleta do solo, em outubro de 2006. Amostras de solo foram coletadas nas camadas de 0-2, 2-4, 4-6, 6-8, 8-10, 10-12, 12-14, 14-16, 16-18, 18-20, 20-25, 25-30, 30-35, 35-40, 40-50 e 50-60 cm, secas ao ar, passadas em peneiras de 2 mm e moídas em grau de ágata. Em seguida, foram preparadas e analisadas os teores pseudototais após extração pelo método 3050B da EPA, disponíveis por meio da extração com HCl 0,1 mol L⁻¹, além do fracionamento químico do Cu e do Zn. Nos dejetos de suínos foram determinados os teores

⁽¹⁾ Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Recebido para publicação em abril de 2009 e aprovado em março de 2010.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Departamento de Solos, Universidade Federal de Santa Maria – UFSM. Caixa Postal 221, CEP 97105-900 Santa Maria (RS). Bolsista CAPES. E-mail: eduardogiroto@hotmail.com

⁽³⁾ Professor do Departamento, UFSM. Bolsista de Produtividade em Pesquisa do CNPq. E-mails: carlosceretta@smail.ufsm.br; danilor@hotmail.ufsm.br; leandro@smail.ufsm.br

⁽⁴⁾ Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC. Rodovia Admar Gonzaga 1346, Bairro Itacorubi, CEP 88034-000 Florianópolis (SC). E-mail: brunetto.gustavo@gmail.com

⁽⁵⁾ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, UFSM. Bolsista da Capes. E-mail: erlourenzi@yahoo.com.br

⁽⁶⁾ Acadêmico do Curso de Agronomia, UFSM. E-mail: felipe.lorensini@hotmail.com

⁽⁷⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. Av. Bento Gonçalves 7712, CEP 91540-000 Porto Alegre (RS). Bolsista CAPES. E-mail: renancvieira@yahoo.com.br

⁽⁸⁾ Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Bioquímica Toxicológica, UFSM. Bolsista CAPES. E-mail: betaschmatz@hotmail.com

pseudototais de Cu e Zn. As aplicações sucessivas de dejetos líquido de suínos no solo aumentaram os teores de Cu e Zn das camadas superficiais, com migração até 12 e 10 cm de profundidade, respectivamente. O Cu e Zn adicionados são acumulados no solo em formas biodisponíveis, sendo preferencialmente ligados às frações orgânica e mineral, respectivamente.

Termos de indexação: elementos-traço, fracionamento químico, contaminação ambiental, biodisponibilidade.

SUMMARY: COPPER AND ZINC FORMS AND ACCUMULATION IN SOIL AFTER SUCCESSIVE PIG SLURRY APPLICATIONS

Successive applications of pig slurry in the soil can increase the levels and change the forms of copper (Cu) and zinc (Zn). The objective of this study was to evaluate Cu and Zn accumulation and forms in the soil of areas with successive pig slurry applications under no tillage crop rotation. The experiment was carried out in a Typic Hapludalf in the experimental area of the Department of Agricultural Engineering of the Federal University of Santa Maria, Santa Maria (RS), Brazil. Pig slurry was applied at rates of 0, 20, 40 and 80 m³ ha⁻¹. A total of 17 applications were applied to the soil surface between May 2000 and October 2006. The soil samples were collected in the layers 0–2, 2–4, 4–6, 6–8, 8–10, 10–12, 12–14, 14–16, 16–18, 18–20, 20–25, 25–30, 30–35, 35–40, 40–50, and 50–60 cm. The soil was dried, ground, sieved (2 mm) and the pseudo-total levels, available (HCl 0.1 mol L⁻¹) and chemical fractions of Cu and Zn were determined. The pseudo-total contents of copper and zinc in the slurry were analyzed. Successive applications of pig slurry increased the pseudo-total content of copper and zinc in soil (surface layers), with migration to 12 and 10 cm depths, respectively. The Cu and Zn applied were accumulated in the soil in bioavailable forms, and preferentially associated with the organic and mineral fraction, respectively.

Index terms: trace metals, fractionation chemistry, environmental contamination, bioavailability.

INTRODUÇÃO

Na região Sul do Brasil, especialmente no Rio Grande do Sul e Santa Catarina, a suinocultura é uma atividade desenvolvida em pequenas propriedades, onde os dejetos produzidos são utilizados como fertilizantes em áreas com culturas anuais de grãos e com pastagens. Isso é desejável, uma vez que os nutrientes contidos nos dejetos são reutilizados na própria unidade de produção. No entanto, em muitas propriedades a quantidade de dejetos produzida excede a capacidade de suporte dos solos. Como consequência, devido à alta concentração de elementos-traço como o Cu e o Zn nos dejetos (L'Herroux et al., 1997; Gräber et al., 2005), espera-se, ao longo dos anos, o acúmulo excessivo desses elementos no solo.

Em solos não contaminados, o Cu e o Zn são encontrados em maior quantidade ligados às frações orgânicas e inorgânicas, respectivamente, sendo retidos por ligações físicas e, principalmente, químicas com alto grau de energia. Consequentemente, a quantidade desses elementos-traço biodisponível e, especialmente, a concentração na solução do solo são muito baixas. Os elementos químicos adicionados ao solo pela atividade antrópica distribuem-se nas formas

preexistentes (Rheinheimer et al., 2003), mas com menor energia de adsorção ou em precipitados com maior solubilidade. Então, a especiação dos elementos-traço entre a fase sólida e a solução do solo é dependente da quantidade adicionada, da quantidade e tipo de adsorvente (matéria orgânica, minerais silicatados, óxidos de Fe e Mn e grupos fosfatos) e das condições geoquímicas da solução, sobretudo da concentração de prótons e da força iônica (McBride, 1994; Alloway, 1995; Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

Dessa forma, a concentração total de elementos-traço no solo é um indicador limitado em termos de disponibilidade (Tessier et al., 1979; Feng et al., 2005; Alvarez et al., 2006). Vários são os tipos de procedimentos laboratoriais para estimar a disponibilidade dos elementos-traço aos organismos vivos e, ou, à mobilidade no perfil do solo. Os mais usados são as extrações com produtos químicos de forma isolada ou sequencialmente. Os valores de concentração de elementos-traço extraídos por qualquer que seja o extrator usado devem ser calibrados com a absorção pelas plantas ou um organismo vivo (biodisponibilidade) ou validados com a transferência dentro do perfil (mobilidade). A calibração com a absorção pelas plantas, embora onerosa, é bastante usada nos sistemas

de recomendação de fertilizantes e corretivos. No entanto, a relação entre concentração do elemento-traço extraído e a sua toxidez a um organismo-alvo ou a sua mobilidade no perfil do solo é muito mais difícil de estabelecer e, conseqüentemente, escassa na literatura. Mesmo assim, a estimativa das formas de metais biodisponíveis é também usada para estudos de toxidez às plantas e de contaminação de animais ou água (L'Herroux et al., 1997; Chopin & Alloway, 2007). Há preferência pelos procedimentos com extrações sequenciais quando da avaliação da mobilidade e da biodisponibilidade dos elementos-traço no solo (Tessier et al., 1979; Sodré et al., 2001; Feng et al., 2005; Alvarez et al., 2006).

Por meio das extrações sequenciais, os extratores químicos removem os elementos-traço das formas mais lábeis até as mais estáveis (Tessier et al., 1979; Lima et al., 2001).   possível separar a quantidade total de metal nos solos ou sedimentos em fra es biodisponíveis (solúvel em água e trocável), potencialmente biodisponíveis (ligadas a óxidos, carbonatos e matéria orgânica) e residual ou não disponível (estrutura dos minerais) (Tessier et al., 1979; Sodré et al., 2001). A separa o nessas fra es   clássica dos estudos de Fertilidade do Solo e está sendo aplicada a Ciência Ambiental. Ela permite, por exemplo, constatar que em solos submetidos a adi es de alta quantidade de dejetos de suínos ou lodo de esgoto o acúmulo do Cu e Zn ocorre tanto na fra o mineral quanto na fra o orgânica (L'Herroux et al., 1997; Qiao et al., 2003; Zheljzkov & Warman, 2004; Hseu, 2006). Então,   possível prever que adi es frequentes de dejetos líquidos de suínos, por apresentarem altas concentra es de Cu e Zn, possam incrementar significativamente as quantidades desses metais em formas solúveis e trocáveis, potencializando a toxidez às plantas e sua transferência, via sedimentos, para mananciais de águas superficiais.

O presente trabalho teve como objetivo estimar o acúmulo de Cu e Zn e suas formas em solo submetido a aplica es sucessivas de dejetos líquidos de suínos.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado na área experimental do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Santa Maria (RS) (latitude S 29   43  ; longitude W 53   42  ), em Argissolo Vermelho distrófico arênico (Embrapa, 2006) textura superficial franco-arenosa e relevo com declividade de 4 %. A  rea era mantida há oito anos sob sistema plantio direto até o ano de 2000, quando foi instalado o experimento. Em março de 2000, o solo da camada de 0–10 cm apresentava 170 g kg⁻¹ de argila, 300 g kg⁻¹ de silte, 530 g kg⁻¹ de areia, pH em água de 4,7, matéria orgânica de 16 g dm⁻³, Al trocável de 0,8 cmol_c dm⁻³, Ca trocável de 2,7 cmol_c dm⁻³, Mg

trocável de 1,1 cmol_c dm⁻³, P disponível de 15,0 mg dm⁻³ (Mehlich-1), K trocável de 96 mg dm⁻³ e Cu e Zn (extraídos por HCl 0,1 mol L⁻¹) de 1,2 e 1,6 mg kg⁻¹, respectivamente.

No período entre maio de 2000 e outubro de 2006, cultivou-se a sucessão de aveia-preta (*Avena strigosa* S.)/milho (*Zea mays* L.)/nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.) nos anos agrícolas de 2000/2001 e 2001/2002 (Ceretta et al., 2005); aveia-preta/milheto (*Pennisetum americanum* L.)/feijão-preto (*Phaseolus vulgaris* L.) em 2002/2003; aveia-preta + ervilhaca (*Vicia sativa* L.)/milho, em 2003/2004 e 2004/2005; aveia-preta/feijão-preto/crotalária (*Crotalaria juncea* L.), em 2005/2006; e aveia-preta/milho, em 2006/2007.

Os tratamentos constituíram da aplica o, a lanço, antes da implanta o de cada cultura, de 0, 20, 40 e 80 m³ ha⁻¹ de dejetos líquidos de suínos. O dejetos foi a única fonte de nutrientes às culturas, não tendo sido realizada corre o da acidez do solo no momento de implanta o do experimento, em 2000. Os tratamentos foram distribuídos em delineamento experimental de blocos ao acaso com quatro repeti es, em parcelas de 4 x 3 m.

Em outubro de 2006, antes da implanta o da cultura de milho, o solo foi coletado em todos os tratamentos nas camadas de 0–2, 2–4, 4–6, 6–8, 8–10, 10–12, 12–14, 14–16, 16–18, 18–20, 20–25, 25–30, 30–35, 35–40, 40–50 e 50–60 cm de profundidade, para avalia o do acúmulo e das formas de Cu e Zn. Nessa data, o solo possuía um histórico de 17 aplica es de dejetos, realizadas durante 78 meses. Depois da coleta, o solo foi seco ao ar até atingir massa constante; em seguida, ele foi passado em peneiras de 2 mm e mo do em grau de  gata. Os teores pseudototais de Cu e Zn nas amostras de solo foram extraídos com peróxido de hidrog nio (H₂O₂) +  cido nítrico (HNO₃) +  cido clorídrico (HCl), segundo método n  3050B (EPA, 1996). Este extrator não determinando a quantidade dos metais na matriz dos minerais, determinando a fra o dos elementos considerados ambientalmente biodisponíveis ou também denominados como teores pseudototais. A fra o extraída com HCl 0,1 mol L⁻¹   considerada, pela Comissão de Química e Fertilidade do Solo dos Estados do RS e SC (CQFS-RS/SC, 2004), como disponível às plantas.

O fracionamento químico de Cu e Zn seguiu o método proposto por Tessier et al. (1979). Usaram-se apenas as amostras de solo das camadas de 0–2, 2–4, 4–6, 6–8, 10–12, 14–16, 18–20, 30–35 e 50–60 cm de profundidade, nos tratamentos 0 e 80 m³ ha⁻¹. Adotou-se o mesmo procedimento para os dejetos aplicados durante o ano agrícola 2006–2007. As amostras, em triplicata de 1,000 g de solo seco ou dejetos, foram transferidas para tubos de polipropileno de 50 mL, sendo realizadas extra es sequenciais, brevemente descritas a seguir: fra o solúvel, extraída com água deionizada (8 mL); fra o trocável, extraída com MgCl₂ 1,0 mol L⁻¹ a pH 7,0 (8 mL); ligados   fra o mineral, extraída com cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl)

0,04 mol L⁻¹ em ácido acético 25 % (v/v) a pH 2,0 (20 mL); e ligados à fração orgânica, extraídos com HNO₃ 0,02 mol L⁻¹ (3 mL) + H₂O₂ a 30 % (8 mL) + NH₄OAc em HNO₃ 20 % (v/v) (5 mL). O sobrenadante foi separado por centrifugação a 1.500 g durante uma hora, e uma alíquota foi reservada para a determinação do teor de Cu e Zn. Entre cada extração, as amostras foram agitadas com água deionizada e centrifugadas, sendo descartado o sobrenadante. No final da extração sequencial, o resíduo remanescente foi seco em estufa a 105 °C durante 24 h e, em seguida, 0,5000 g do resíduo seco foi submetido à digestão com HF concentrado + HClO₄, para determinação da

fração residual de Cu e Zn. Na condução dos trabalhos, toda a vidraria utilizada foi submetida à limpeza com HNO₃ 10 %, sendo mantida nesse ácido por um período de, no mínimo, 24 h; após esse período, foi realizada uma lavagem tripla com água deionizada.

Em uma amostra de 0,5000 g de solo ou dejetos seco, não submetido ao processo de extração sequencial de Cu e Zn, foi adicionado H₂O₂ 30 % + HF + HClO₄ concentrados, para realização da digestão das amostras. Para determinação dos teores pseudototais de Cu e Zn nos dejetos aplicados, foi utilizado o método n° 3050B, proposto pela Environmental Protection Agency (EPA, 1996) (Quadro 1).

Quadro 1. Características do dejetos líquido de suínos e quantidade de cobre e zinco aplicada antes das culturas, no período de maio de 2000 a outubro de 2006

Elementos-traço	Quantidade de nutriente aplicada antes de cada cultura											
	Primeiro ano agrícola (2000/2001)											
	Aveia-preta (1,9) ⁽¹⁾	Aplicação, kg ha ⁻¹			Milho (9,9)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Nabo forrageiro (0,8)	Aplicação, kg ha ⁻¹		
	% ⁽³⁾	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽²⁾	0,112	0,43	0,86	1,72	0,112	2,22	4,44	8,88	0,112	0,18	0,36	0,72
Zinco ⁽²⁾	0,147	0,56	1,12	2,24	0,147	2,91	5,82	11,64	0,147	0,23	0,46	0,92
Segundo ano agrícola (2001/2002)												
	Aveia-preta (1,1)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Milho (3,7)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Nabo forrageiro (1,2)	Aplicação, kg ha ⁻¹		
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽²⁾	0,249	0,55	1,09	2,19	0,027	0,20	0,40	0,80	0,050	0,12	0,24	0,48
Zinco ⁽²⁾	0,272	0,60	1,20	2,40	0,078	0,58	1,16	2,32	0,376	0,90	1,80	3,60
Terceiro ano agrícola (2002/2003)												
	Aveia-preta (0,5)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Milheto (6,7)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Feijão-preto (4,8)	Aplicação, kg ha ⁻¹		
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽²⁾	0,108	0,10	0,20	0,40	0,060	0,80	1,60	3,21	0,110	1,06	2,12	4,24
Zinco ⁽²⁾	0,139	0,13	0,26	0,52	0,090	1,20	2,40	4,81	0,096	0,92	1,85	3,70
Quarto ano agrícola (2003/2004)												
	Aveia-preta + Ervilhaca (2,4)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Milho (2,1)	Aplicação, kg ha ⁻¹						
	%	20	40	80	%	20	40	80				
Cobre ⁽²⁾	0,194	0,92	1,84	3,68	0,158	0,65	1,31	2,62				
Zinco ⁽²⁾	0,206	0,98	1,95	3,90	0,128	0,53	1,06	2,12				
Quinto ano agrícola (2004/2005)												
	Aveia-preta + Ervilhaca (1,0)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Milho (7,2)	Aplicação, kg ha ⁻¹						
	%	20	40	80	%	20	40	80				
Cobre ⁽²⁾	0,090	0,18	0,36	0,72	0,029	0,42	0,83	1,67				
Zinco ⁽²⁾	0,039	0,08	0,16	0,32	0,077	1,11	2,22	4,43				
Sexto ano agrícola (2005/2006)												
	Aveia-preta (6,8)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Feijão-preto (8,9)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Crotalaria (12,1)	Aplicação, kg ha ⁻¹		
	%	20	40	80	%	20	40	80	%	20	40	80
Cobre ⁽²⁾	0,016	0,22	0,43	0,87	0,020	0,36	0,72	1,44	0,126	3,06	6,12	12,24
Zinco ⁽²⁾	0,052	0,71	1,42	2,84	0,051	0,91	1,82	3,64	0,124	3,01	6,02	12,04
Sétimo ano agrícola (2006/2007)												
	Aveia-preta (9,9)	Aplicação, kg ha ⁻¹			Milho (1,9)	Aplicação, kg ha ⁻¹						
	%	20	40	80	%	20	40	80				
Cobre ⁽²⁾	0,205	4,07	8,14	16,28	0,132	0,50	1,00	2,00				
Zinco ⁽²⁾	0,201	3,99	7,98	15,96	0,135	0,52	1,04	2,08				

⁽¹⁾ Percentagem de matéria seca do dejetos aplicado. ⁽²⁾ Análise e cálculos em base úmida. ⁽³⁾ Percentagem do metal em base seca nos dejetos.

Os teores de Cu e Zn nas alíquotas derivadas do extrator água deionizada foram determinados em ICP Perkin-Elmer. Nos demais extratos (fração trocável, ligado à fração mineral, ligado à fração orgânica e residual), disponível e total, o Cu e Zn foram quantificados em espectrofotômetro de absorção atômica (chama de ar-acetileno).

Os resultados qualitativos obtidos foram submetidos à análise de variância e, quando os efeitos foram significativos, ao teste de comparação de médias DMS, usando o software SAS—Statistical Analysis System (SAS Institute Inc.), versão 9.1. Com os dados quantitativos, foram ajustadas equações de regressão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Formas de cobre e zinco no dejetto líquido de suínos

Os teores de Cu extraídos com água deionizada, considerada a fração solúvel, foram altos, representando 5, 4 e 9 % do Cu total para os dejetos aplicados antes dos cultivos da crotalária, da aveia-preta e do milho, respectivamente. Na sequência da extração, ainda foram extraídos, em média, 3 % do Cu total com o $MgCl_2$, considerado uma forma trocável e também disponível aos seres vivos.

As maiores quantidades de Cu nos dejetos foram extraídas com $HNO_3 + H_2O_2$ (fração orgânica) ou permaneceram no resíduo (Quadro 2). A fração orgânica representou 71,1, 54,0 e 72,5 % do somatório das frações, respectivamente para os dejetos aplicados antes do cultivo da crotalária, da aveia-preta e do milho. Resultados semelhantes foram encontrados por L'Herroux et al. (1997), em que 66 % do Cu total foi encontrado em formas orgânicas no dejetto de suínos. Contudo, as principais fontes de Cu fornecidas aos suínos são as formas de carbonato, cloreto, sulfato e óxido (Andrighetto et al., 1981). Assim, a adsorção ou complexação do Cu com compostos orgânicos nos

dejetos deve ter ocorrido no trato digestivo dos suínos ou durante o período de estabilização dos dejetos, antes de sua aplicação ao solo.

O Zn fornecido via rações é oriundo de óxidos com baixa solubilidade (Andrighetto et al., 1981) e pouco assimilado no trato digestivo (Jondreville et al., 2003). Logicamente que a forma de Zn predominante no dejetto líquido de suínos foi aquela ligada à fração mineral, extraída com NH_2OHHCl , atingindo, em média, mais de 60 % do total (Quadro 2). Esses dados assemelham-se aos obtidos por L'Herroux et al. (1997), que obtiveram percentual de 67 % de Zn ligado à fração mineral, avaliando Zn em dejetos de suínos no norte da França. Somente em torno de 13 % do Zn foi retido pela fração orgânica no dejetto (extraída com $HNO_3 + H_2O_2$), demonstrando menor afinidade do Zn com compostos orgânicos dos dejetos (Quadro 2). Por outro lado, as frações de Zn trocável (extraída com $MgCl_2$) e solúvel (extraída com água deionizada) foram, em média, de apenas 1 % de cada uma. O restante do Zn foi encontrado na fração residual, extraída a partir da digestão com $HF + HClO_4$ concentrados.

Tempo estimado de aplicação de dejetos com base em diferentes normativas

As quantidades totais de Cu e Zn adicionadas no solo com as 17 aplicações de dejetto líquido de suínos, ao longo dos 78 meses (Quadro 1), totalizaram 16,0, 32,0 e 64,0 $kg\ ha^{-1}$ de Cu e 19,9, 39,8 e 79,6 $kg\ ha^{-1}$ de Zn, com as doses de 20, 40 e 80 $m^3\ ha^{-1}$ de dejetto, respectivamente, representando quantidades médias anuais de 2,3, 4,6 e 9,1 $kg\ ha^{-1}$ de Cu e 2,8, 5,7 e 11,4 $kg\ ha^{-1}$ de Zn. Considerando a resolução número 375 do CONAMA (CONAMA, 2006), que é desenvolvida para lodo de esgoto, o tempo máximo de aplicação de dejetto líquido seria limitado pela presença de Cu a apenas 15 anos, para a dose de 80 $m^3\ ha^{-1}$ de dejetos, pois preconiza a aplicação máxima de 137 $kg\ ha^{-1}$ de Cu. Caso fosse utilizada a normativa CEC (1986) da União Europeia, que estabelece aplicação máxima de 120 $kg\ ha^{-1}$ de Cu em uma mesma área, a aplicação

Quadro 2. Fracionamento químico de cobre e zinco em amostras de dejetto líquido de suínos, aplicados no ano agrícola 2006–2007

Elemento	Aplicação do dejetto	Solúvel ⁽¹⁾	Trocável ⁽²⁾	Fração mineral ⁽³⁾	Fração orgânica ⁽⁴⁾	Residual	Som. formas	Total
		mg kg ⁻¹						
Cu	Crotalária 06	50 ± 1,5 ⁽⁵⁾	17 ± 1,6	21 ± 1,6	775 ± 36,4	227 ± 32,5	1.090	1.295
	Aveia-preta 06	105 ± 8,2	38 ± 2,1	23 ± 1,5	1.375 ± 27,4	1.002 ± 69,8	2.543	2.244
	Milho 06/07	108 ± 4,9	34 ± 0,8	22 ± 2,5	871 ± 61,4	164 ± 26,1	1.201	1.155
Zn	Crotalária 06	8 ± 0,9	7 ± 0,4	627 ± 26,5	107 ± 16,4	113 ± 19,0	862	893
	Aveia-preta 06	2 ± 0,2	5 ± 0,3	886 ± 34,1	186 ± 27,9	392 ± 71,6	1.471	1.655
	Milho 06/07	8 ± 0,9	16 ± 1,9	832 ± 32,3	134 ± 10,4	75 ± 16,2	930	924

⁽¹⁾ Extraído com água deionizada. ⁽²⁾ Extraído com $MgCl_2$. ⁽³⁾ Extraído com NH_2OHHCl . ⁽⁴⁾ Extraído com $HNO_3 + H_2O_2$. ⁽⁵⁾ Médias dos teores extraídos com seus respectivos desvios-padrões.

de dejetos líquidos de suínos seria limitada a 13 anos para aplicações sucessivas de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos. Por outro lado, segundo as normas estabelecidas pela USEPA (1993) nos EUA, muito permissíveis (McBride, 1995), 1.500 kg ha^{-1} de Cu em uma mesma área, seria possível aplicar a mais alta dose de dejetos por até 163 anos.

Entretanto, a simples adoção da carga máxima de Cu e Zn a ser aplicada em uma determinada área, considerada nas normativas estudadas (CEC, 1986; USEPA, 1993; CONAMA, 2006) onde não é levado em consideração o ambiente de sua aplicação, não assegura a utilização adequada dos dejetos de suínos a longo prazo. Isso porque, para se realizar o monitoramento do ambiente de forma adequada, principalmente do solo, é necessário o estabelecimento de teores críticos nos diferentes solos e sistemas de culturas adotados, devendo-se considerar o balanço dos metais no solo e suas inter-relações com as frações orgânica e mineral. Isso porque o comportamento dos metais pode ser influenciado por atributos da fase sólida do solo, como tipo de adsorvente (matéria orgânica, minerais silicatados, óxidos de Fe e Mn e grupos fosfatos), e das condições geoquímicas da solução, em especial da concentração de prótons e da força iônica (McBride, 1994; Alloway, 1995). O conhecimento de como esses atributos influenciam o comportamento dos metais torna-se, então, fundamental para o estabelecimento da carga máxima de resíduo que um solo pode receber.

Migração de cobre e zinco no perfil do solo

Dezessete aplicações de $80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ de dejetos líquidos de suínos durante 78 meses na superfície do solo sob sistema plantio direto aumentaram o teor total de Cu e Zn no solo até os 12 e 10 cm de profundidade, respectivamente. A migração de elementos-traço no perfil do solo ocorre devido ao fluxo de água na massa de solo, ao fluxo de água turbulento em macroporos e fendas do solo ou à bioturbação. Tem-se constatado que, para o Zn, o fluxo de soluto na massa de solo parece ser o mecanismo preponderante, uma vez que esse nutriente permanece na solução do solo em forma livre ou em pares iônicos solúveis (Citeau et al., 2003). Contrariamente, o teor de Cu livre na solução do solo é muito baixo devido à alta reatividade com os grupos funcionais, sobretudo aqueles da matéria orgânica do solo (Croué et al., 2003). Desse modo, a migração no perfil do solo se dá, preferencialmente, na forma coloidal (Citeau et al., 2003; Ponthieu, 2003), e o fluxo turbulento e a bioturbação assumem grande importância (Rheinheimer et al., 2007). Nesse sentido, ácidos orgânicos de baixo peso molecular também podem desempenhar importante papel no aumento da mobilidade de elementos-traço no solo. A formação de complexos de metal com compostos orgânicos de baixo peso molecular altera o equilíbrio entre os metais lábeis na fase sólida e na solução do solo e, assim, também pode aumentar liberação de elementos-traço da fase sólida e, por consequência,

aumentar sua mobilidade no solo (Qin et al., 2004). Em regiões subtropicais, com altas precipitações pluviais e baixa evapotranspiração, ocorre grande fluxo de água para o lençol freático. Então, em decorrência da menor afinidade do Zn pelos grupos funcionais das partículas de tamanho coloidal presentes nesses solos, a migração de Zn no perfil do solo passa a ser muito mais intensa do que a do Cu. Caso não haja grupos funcionais em quantidade e qualidade no solo das camadas subjacentes, haverá transferência desse elemento ao lençol freático sem que se observem alterações nos teores totais, como foi observado no presente estudo. Mesmo que a quantidade de Zn adicionada tenha sido maior ($79,6 \text{ kg ha}^{-1}$) do que a do Cu ($64,0 \text{ kg ha}^{-1}$), os teores pseudototais no solo do perfil monitorado (0–60 cm) foram mais baixos do que os do Cu (Quadro 3). Esses resultados concordam com os obtidos por Gräber et al. (2005), que trabalharam com 46 solos na Dinamarca, onde foram realizadas sucessivas aplicações de dejetos de suínos entre os anos de 1986 e 1998. Esses autores atribuíram o menor acúmulo de Zn no solo a uma possível associação deste com tipos e tamanhos de partículas diferenciados, em relação ao Cu, o que levou a uma maior transferência de Zn.

Outra possibilidade para o menor acúmulo de Zn no solo é a sua maior exportação por meio dos grãos de culturas conduzidas no experimento, pois foi encontrada concentração de Zn 20 vezes maior que a de Cu nos grãos da cultura do milho, cultivado no ano agrícola 2006–07, como relatado por Giroto (2007).

O solo da camada superficial (0–2 cm) apresentou $85,7$ e $70,4 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cu e Zn, respectivamente, quando da aplicação da dose máxima de dejetos líquidos de suínos na superfície do solo sob sistema plantio direto. Esses valores estão ainda abaixo daqueles estabelecidos pelas normativas ambientais do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), da comunidade europeia (CEC, 1986) e dos EUA (USEPA, 1993). Por exemplo, a CETESB (2001), a mais restritiva das três, estabelece para solos agrícolas valores máximos de 100 e 500 mg kg^{-1} para o Cu e o Zn, respectivamente. Contudo, caso seja mantida a adição de altas taxas de dejetos por apenas mais alguns anos, deverão ser tomadas medidas de intervenção por causa do acúmulo de Cu no solo da camada extremamente superficial, impedindo inclusive o uso de solo para descarte.

O teor de Zn e Cu extraído pelo HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, considerado como biodisponível ou passível de percolar no solo a longo prazo, passou de $3,1 \%$ para $35,6 \%$ do Cu total no solo da camada superficial (0–2 cm) e não se alterou no solo das camadas mais profundas do que 20 cm, quando da aplicação da dose máxima de dejetos ($80 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ – Quadro 4). No caso do Zn, nas mesmas condições, mais de 80% do Zn total do solo da camada superficial (0–2 cm) é altamente disponível (Quadro 3). Nesse sentido, os menores valores de pH do solo (próximo a 5,0 – Giroto, 2007) nas camadas mais profundas dificultaram a formação de complexos

Quadro 3. Teores pseudototais de cobre e zinco no solo de área tratada com sucessivas aplicações de dejetos líquido de suínos

Camada	Doses de dejetos de suínos, m ³ ha ⁻¹								Cu	Zn
	0		20		40		80			
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn		
cm	mg kg ⁻¹									
0-2	27,1	30,8	66,0	53,4	72,7	58,6	85,7	70,4	*(2)	*(8)
2-4	25,6	23,0	47,5	27,6	50,9	40,5	59,9	48,8	*(3)	*(9)
4-6	23,2	21,7	35,9	22,9	44,7	28,1	49,8	39,1	*(4)	*(10)
6-8	24,6	20,8	31,7	23,7	38,1	24,8	41,4	31,9	*(5)	*(11)
8-10	25,5	22,3	31,0	23,1	36,6	24,0	36,9	25,6	*(6)	*(12)
10-12	24,8	23,1	28,5	21,4	35,7	20,1	35,3	23,7	*(7)	ns
12-14	27,5	20,8	28,2	19,7	34,8	19,6	32,6	21,0	ns	ns
14-16	28,2	22,3	29,3	19,9	33,1	19,6	31,2	22,2	ns	ns
16-18	28,0	21,1	27,5	19,8	30,4	19,3	28,3	21,8	ns	ns
18-20	28,1	21,2	27,9	22,4	31,2	21,0	30,1	21,5	ns	ns
20-25	27,1	21,1	26,1	19,6	27,7	19,2	27,6	20,0	ns	ns
25-30	26,5	22,3	26,2	20,6	24,2	21,7	28,7	20,3	ns	ns
30-35	26,3	21,4	27,7	19,9	26,6	21,8	28,7	21,3	ns	ns
35-40	28,5	20,6	28,1	21,6	27,5	20,1	25,3	19,6	ns	ns
40-50	29,0	20,3	27,7	20,2	27,7	19,4	26,7	19,5	ns	ns
50-60	29,6	22,7	28,8	21,0	28,3	21,7	27,1	20,2	ns	ns
DMS ⁽¹⁾	2,5	2,5	2,3	1,7	3,4	2,91	3,3	3,0		
CV (%)	5,7	6,7	6,3	6,3	5,8	7,0	7,3	7,4		

⁽¹⁾ Médias na coluna com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$); ns: não significativo a 5 % de erro; *: significativo a 5 % de erro. ⁽²⁾ $\hat{y} = 17,29 + 18,240x$ ($R^2 = 0,85$). ⁽³⁾ $\hat{y} = 19,43 + 10,620x$ ($R^2 = 0,88$). ⁽⁴⁾ $\hat{y} = 16,26 + 8,860x$ ($R^2 = 0,95$). ⁽⁵⁾ $\hat{y} = 19,75 + 5,690x$ ($R^2 = 0,94$). ⁽⁶⁾ $\hat{y} = 22,53 + 3,980x$ ($R^2 = 0,86$). ⁽⁷⁾ $\hat{y} = 21,38 + 3,880x$ ($R^2 = 0,83$). ⁽⁸⁾ $\hat{y} = 22,34 + 12,380x$ ($R^2 = 0,89$). ⁽⁹⁾ $\hat{y} = 12,46 + 9,010x$ ($R^2 = 0,94$). ⁽¹⁰⁾ $\hat{y} = 13,66 + 5,720x$ ($R^2 = 0,82$). ⁽¹¹⁾ $\hat{y} = 16,69 + 3,440x$ ($R^2 = 0,86$). ⁽¹²⁾ $\hat{y} = 21,08 + 1,070x$ ($R^2 = 0,81$).

Quadro 4. Teores de cobre e zinco disponíveis no solo, extraídos com HCl 0,1 mol L⁻¹, de área tratada com sucessivas aplicações de dejetos líquido de suínos

Camada	Doses de dejetos de suínos, m ³ ha ⁻¹								Cu	Zn
	0		20		40		80			
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn		
cm	mg kg ⁻¹									
0-2	1,20	2,6	15,3	19,4	21,2	34,3	30,5	56,5	*(2)	*(12)
2-4	1,30	1,4	7,6	10,3	11,4	18,1	19,9	33,6	*(3)	*(13)
4-6	1,28	0,7	4,2	5,2	6,4	10,7	12,8	22,8	*(4)	*(14)
6-8	1,34	0,6	2,8	3,7	4,3	6,7	9,1	16,8	*(5)	*(15)
8-10	1,37	0,5	2,2	1,9	3,0	3,9	5,9	10,2	*(6)	*(16)
10-12	1,37	0,4	1,9	1,4	2,3	2,3	4,3	7,0	*(7)	*(17)
12-14	1,34	0,4	1,6	0,9	2,1	1,2	3,0	4,7	*(8)	*(18)
14-16	1,34	0,4	1,5	0,5	1,7	0,8	2,6	2,7	*(9)	*(19)
16-18	1,26	0,4	1,5	0,4	1,4	0,6	2,2	1,7	*(10)	*(20)
18-20	1,26	0,2	1,5	0,3	1,5	0,8	1,9	1,1	*(11)	*(21)
20-25	1,09	0,2	1,3	0,3	1,1	0,2	1,5	0,6	ns	ns
25-30	0,98	0,2	1,1	0,3	1,0	0,2	1,1	0,3	ns	ns
30-35	0,81	0,1	1,0	0,3	0,9	0,3	1,1	0,3	ns	ns
35-40	0,94	0,1	1,1	0,3	1,0	0,5	1,1	0,3	ns	ns
40-50	0,96	0,1	1,0	0,1	0,8	0,1	1,0	0,2	ns	ns
50-60	0,97	0,1	0,9	0,1	0,8	0,1	0,8	0,1	ns	ns
DMS ⁽¹⁾	0,14	0,2	1,6	1,2	0,9	1,2	1,1	1,5		
CV (%)	7,11	19,6	33,3	26,0	14,7	13,7	11,2	9,0		

⁽¹⁾ Médias na coluna com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$); ns: não significativo a 5 % de erro; *: significativo a 5 % de erro. ⁽²⁾ $\hat{y} = -6,43 + 9,840x$ ($R^2 = 0,95$). ⁽³⁾ $\hat{y} = -4,86 + 5,980x$ ($R^2 = 0,96$). ⁽⁴⁾ $\hat{y} = -3,06 + 3,690x$ ($R^2 = 0,91$). ⁽⁵⁾ $\hat{y} = -1,82 + 2,480x$ ($R^2 = 0,86$). ⁽⁶⁾ $\hat{y} = -0,47 + 1,440x$ ($R^2 = 0,83$). ⁽⁷⁾ $\hat{y} = 0,19 + 0,910x$ ($R^2 = 0,78$). ⁽⁸⁾ $\hat{y} = 0,66 + 0,540x$ ($R^2 = 0,89$). ⁽⁹⁾ $\hat{y} = 0,79 + 0,410x$ ($R^2 = 0,69$). ⁽¹⁰⁾ $\hat{y} = 0,90 + 0,270x$ ($R^2 = 0,58$). ⁽¹¹⁾ $\hat{y} = 1,05 + 0,190x$ ($R^2 = 0,75$). ⁽¹²⁾ $\hat{y} = -15,96 + 17,660x$ ($R^2 = 0,99$). ⁽¹³⁾ $\hat{y} = -10,23 + 10,440x$ ($R^2 = 0,97$). ⁽¹⁴⁾ $\hat{y} = -8,08 + 7,180x$ ($R^2 = 0,92$). ⁽¹⁵⁾ $\hat{y} = -5,96 + 5,160x$ ($R^2 = 0,89$). ⁽¹⁶⁾ $\hat{y} = -3,64 + 3,110x$ ($R^2 = 0,87$). ⁽¹⁷⁾ $\hat{y} = -2,43 + 2,080x$ ($R^2 = 0,83$). ⁽¹⁸⁾ $\hat{y} = -1,54 + 1,330x$ ($R^2 = 0,76$). ⁽¹⁹⁾ $\hat{y} = -0,69 + 0,720x$ ($R^2 = 0,72$). ⁽²⁰⁾ $\hat{y} = -0,25 + 0,420x$ ($R^2 = 0,61$). ⁽²¹⁾ $\hat{y} = -0,17 + 0,310x$ ($R^2 = 0,91$).

estáveis (*inner-sphere*) entre o Cu e o Zn com grupos funcionais das frações orgânica e mineral do solo, influenciando a disponibilidade e a mobilidade no solo. Assim, mesmo que o Cu tenha alta afinidade pelos grupos funcionais, há grande quantidade desse elemento que é adsorvida com baixa energia de ligação, uma vez que aqueles sítios mais ávidos foram paulatinamente sendo saturados. Isso demonstra que a adoção de um extrator mais brando e que represente as formas mais facilmente dessorvíveis é mais interessante do ponto de vista da migração desse metal no perfil do solo e, logicamente, como um indicador do grau de contaminação do solo (Tessier et al., 1979; Feng et al., 2005; Alvarez et al., 2006).

Formas de cobre no solo

No solo sem aplicação de dejetos, a maior parte do Cu foi encontrada na fração residual, seguida pelas frações mineral e orgânica (Quadro 5), indicando a forte adsorção do Cu aos grupos funcionais, em especial aqueles da matéria orgânica. Como consequência, os teores extraídos com água ou $MgCl_2$ são muito baixos, representando menos do que 1,0 % do total, porém são suficientes para a manutenção de alta produtividade das plantas (CQFS-RS/SC, 2004).

As sucessivas aplicações de $80 m^3 ha^{-1}$ de dejetos, que representaram a adição de $64 kg ha^{-1}$ de Cu nas 17 aplicações de dejetos, proporcionaram aumento nos teores de Cu extraídos por todos os extratores, no solo da camada de 0–2 cm. A fração orgânica (extraída com $HNO_3 + H_2O_2$) foi o principal dreno do Cu adicionado, representando 37,1 % do somatório das formas de Cu. Os incrementos nos teores de Cu ligado à fração orgânica ocorreram até a camada de 6–8 cm, quando comparado com o tratamento sem aplicação de dejetos, seguindo o acúmulo de matéria orgânica (Giroto, 2007). Também, o Cu ligado à fração mineral (extraída com $NH_2OH \cdot HCl$) aumentou com a aplicação de dejetos, sendo significativo até 16 cm de profundidade. No solo da camada superficial (0–2 cm), essa fração representou 32,9 % do somatório das formas de Cu. A distribuição do Cu adicionado seguiu as frações preexistentes no solo, como observado para outros elementos químicos (Rheinheimer et al., 2003), alterando inclusive as formas facilmente dessorvíveis (água e $MgCl_2$). A adição de Cu aumenta a quantidade livre na solução do solo e, rapidamente, é transferida à fase sólida, de acordo com a quantidade e constituição da fração argila. No caso do Cu, o fenômeno de adsorção aos grupos funcionais da matéria orgânica parece ser preponderante (L'Herroux et al., 1997; Han et al., 2000; Borges & Coutinho, 2004; Nachtigall et al., 2007). O aumento nos teores de Cu no perfil do solo pressupõe o incremento da concentração na solução do solo e da dessorvidade da fase sólida. A frente de mobilidade no perfil pode ser comprovada pelos maiores teores de Cu extraído pela água e pelo $MgCl_2$, do solo das camadas superficiais (0–4 cm) e até das camadas mais profundas, com os extratores com maior capacidade de extração. Assim, a

concentração de Cu passível de se movimentar diminui ao longo do perfil do solo e, conseqüentemente, as formas preexistentes não são alteradas, nem mesmo a concentração na solução do solo.

O Cu da fração residual também teve sua concentração aumentada no solo com a adição de dejetos de suínos, na camada de 0–2 cm (Quadro 5). Contudo, essa fração é considerada inerte, não sendo extraída nas outras etapas do fracionamento químico (Tessier et al., 1979), sendo considerada uma fração quimicamente estável e biologicamente inativa (Lima et al., 2001). Entretanto, no solo dessa camada, no tratamento que recebeu $64 kg ha^{-1}$ de Cu, as frações consideradas biodisponíveis (frações solúvel, trocável, mineral e orgânica) foram as que apresentaram maiores incrementos, representando 75 % do somatório das frações de Cu. Isso mostra a tendência do Cu em acumular em frações biodisponíveis, quando do uso do dejetos de suínos.

Formas de zinco no solo

As formas de Zn no solo variaram conforme os tratamentos. Onde não foi aplicado dejetos, em média mais de 77 % do Zn estava em formas não biodisponíveis (Quadro 5). Assim, como para o Cu, em baixas concentrações o Zn é também fortemente adsorvido aos grupos funcionais, especialmente os da fração mineral do solo. A grande parte do Zn aplicado na superfície do solo sob sistema plantio direto permaneceu no solo da camada superficial (0–8 cm). O Zn adicionado via dejetos distribuiu-se nas formas preexistentes, mas com predomínio na fração mineral (60 %) seguida pelas frações orgânica, trocável e solúvel (Quadro 5). Isso justifica o fato de o Zn ligado à fração mineral ter aumentado seu teor no solo até a camada de 14–16 cm. Por outro lado, a fração orgânica (extraída com $HNO_3 + H_2O_2$) apresentou pequenos teores, sendo apenas superior à fração solúvel no solo da camada de 0–2 cm. Esse comportamento difere do observado com o Cu, em que se observaram maiores alterações nas frações orgânicas e minerais do solo, comparativamente ao solo sem aplicação de dejetos. No entanto, esses resultados são coerentes com as configurações eletrônicas desses metais, em que o Cu tem sido encontrado predominantemente em frações orgânicas (L'Herroux et al., 1997; Zheljzkov & Warman, 2004), enquanto o Zn se distribui preferencialmente nas frações minerais e trocáveis do solo (L'Herroux et al., 1997; Kabala & Singh, 2001; Borges & Coutinho, 2004).

A adição do Zn via dejetos aumentou os seus teores nas frações trocáveis e solúveis até 8 e 4 cm de profundidade, respectivamente. As proporções de Zn extraído com $MgCl_2$ em relação ao Zn total variaram pouco (8,3 a 7,2 %) no solo das camadas de 0–2, 2–4, 4–6 e 6–8 cm. Em relação ao Cu, observa-se menor afinidade do Zn com os grupos funcionais da fração coloidal do solo, resultando em maior dessorvidade do Zn. Isso porque a fração de Zn extraída por $MgCl_2$

Quadro 5. Fracionamento químico de cobre e de zinco no solo de área tratada sucessivamente com dejetos líquido de suínos

Camada	Solúvel ⁽¹⁾	Trocável ⁽²⁾	Fração mineral ⁽³⁾	Fração orgânica ⁽⁴⁾	Residual	DMS ⁽⁵⁾	CV (%)	Som. Formas	Total
cm	mg kg ⁻¹								
Cu									
Sem aplicação de dejetos líquido de suínos									
0-2	0,050	0,12	5,77	7,39	16,90	1,55	9,11	30,22	29,77
2-4	0,041	0,13	4,03	3,50	16,30	1,98	14,89	23,99	28,37
4-6	0,023	0,27	1,54	3,47	19,03	0,75	5,46	24,33	30,87
6-8	0,032	0,27	0,73	4,24	18,73	0,38	2,84	24,01	28,83
10-12	0,006	0,18	1,03	2,81	17,70	1,05	9,62	21,72	31,47
14-16	0,019	0,27	0,91	2,60	19,67	0,62	4,55	23,47	28,90
18-20	0,010	0,14	0,94	3,25	19,73	0,55	4,05	24,07	29,23
30-35	0,042	0,18	0,83	2,98	16,40	1,64	16,36	20,42	29,23
50-60	0,024	0,14	0,81	3,04	18,90	1,27	9,86	22,90	28,90
DMS ⁽¹⁾	0,024	0,11	0,95	0,86	2,56				
CV (%)	27,09	20,12	17,85	8,05	4,85				
Aplicação de 80 m ³ ha ⁻¹ de dejetos líquido de suínos									
0-2	0,750	2,87	27,83	31,48	21,78	2,90	9,07	84,72	88,00
2-4	0,422	1,12	19,57	26,20	18,62	1,57	4,24	65,93	66,20
4-6	0,292	0,57	11,65	15,92	16,35	1,70	6,76	44,78	50,60
6-8	0,257	0,44	9,48	13,68	16,85	1,51	6,59	40,71	43,83
10-12	0,204	0,28	8,73	4,01	15,78	1,27	9,79	29,00	37,43
14-16	0,050	0,32	4,57	4,09	18,35	1,14	7,43	27,37	35,20
18-20	0,061	0,30	1,49	3,89	18,22	0,59	4,39	23,94	29,83
30-35	0,039	0,33	1,06	3,51	17,90	0,92	7,16	22,83	29,88
50-60	0,032	0,34	0,99	4,34	17,20	0,71	5,49	22,89	28,75
DMS ⁽¹⁾	0,055	0,59	2,02	1,84	1,56				
CV (%)	18,23	28,21	7,35	5,34	3,00				
Zn									
Sem aplicação de dejetos líquido de suínos									
0-2	0,325	0,77	5,01	0,66	22,70	0,86	5,22	29,46	34,88
2-4	0,368	0,85	2,59	0,12	24,17	1,58	10,01	28,10	30,68
4-6	0,331	0,92	2,72	0,14	24,77	0,74	5,53	28,88	28,62
6-8	0,453	0,84	2,75	0,23	21,97	1,07	7,26	26,24	28,88
10-12	0,454	0,91	2,32	0,40	23,37	2,00	12,93	27,45	32,82
14-16	0,565	0,89	2,34	0,36	24,93	1,57	9,62	29,09	28,28
18-20	0,570	0,71	2,24	0,33	25,27	0,48	2,93	29,11	27,92
30-35	0,613	0,23	1,45	0,15	24,53	0,35	2,28	26,97	28,23
50-60	0,208	0,19	1,26	0,17	25,00	1,38	9,13	26,82	26,40
DMS ⁽¹⁾	0,20	0,14	0,45	0,26	2,84				
CV (%)	16,73	7,20	6,19	32,37	4,06				
Aplicação de 80 m ³ ha ⁻¹ de dejetos líquido de suínos									
0-2	1,016	7,15	52,36	2,04	23,68	1,54	3,18	86,25	87,88
2-4	0,766	4,86	34,24	1,21	21,98	1,25	3,51	63,06	67,38
4-6	0,678	4,09	17,25	0,66	24,95	2,64	9,82	47,62	54,45
6-8	0,488	3,19	15,36	0,72	24,28	0,73	2,96	44,04	41,48
10-12	0,341	1,26	7,28	0,38	22,58	0,86	4,93	31,84	37,02
14-16	0,581	1,07	4,55	0,27	24,35	0,75	9,20	30,82	36,18
18-20	0,589	0,74	2,76	0,30	24,28	0,55	3,40	28,67	28,38
30-35	0,261	0,19	1,93	0,18	20,37	0,49	3,79	22,92	27,63
50-60	0,232	0,17	1,45	0,23	19,90	0,77	6,27	21,97	29,83
DMS ⁽¹⁾	0,16	0,31	1,77	0,29	2,20				
CV (%)	9,92	4,24	4,00	15,23	3,31				

⁽¹⁾ Extraído com água deionizada. ⁽²⁾ Extraído com MgCl₂. ⁽³⁾ Extraído com NH₂OHHCl. ⁽⁴⁾ Extraído com HNO₃ + H₂O₂. ⁽⁵⁾ Médias na coluna com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$). ⁽⁶⁾ Médias na linha com diferenças menores que o DMS não diferem entre si pelo teste de DMS ($\alpha = 0,05$).

corresponde à daqueles adsorvidos fracamente, em particular aos retidos na superfície dos colóides com interação eletrostática (Tessier et al., 1979). Essa fração tem alta correlação com a quantidade absorvida pelos organismos vivos – em especial, as plantas –, mas também pode ser usada como atributo para estudos de transferência dentro do perfil do solo, inclusive na contaminação do lençol freático.

CONCLUSÕES

1. As 17 aplicações sucessivas de dejetos líquidos de suínos no solo, durante 78 meses, aumentaram os teores de Cu e Zn no solo das camadas superficiais, com migração de Cu até a profundidade de 12 cm e de Zn até 10 cm.

2. O Cu, mais rapidamente que o Zn, pode atingir teores totais no solo acima de valores considerados críticos pela literatura.

3. O Cu e o Zn são acumulados no solo, sobretudo nas formas biodisponíveis, sendo os maiores teores de Cu encontrados na forma orgânica e mineral do solo, e os do Zn, na forma mineral.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento do projeto de pesquisa; à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão de bolsa de mestrado; e à FAPERGS, pelo investimento na iniciação científica.

LITERATURA CITADA

- ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. 2.ed. Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1995. 368p.
- ALVAREZ, J.M.; LOPEZ-VALDIVIA, L.M.; NOVILLO, J.; OBRADOR, A. & RICO, M.I. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*, 132:450–463, 2006.
- ANDRIGUETTO, J.M.; PERLY, L.; MINARDI, I.; GEMAEL, A.; FLEMING, J.S.; SOUZA, G.A. & BONA, A. Nutrição animal: As bases e os fundamentos da nutrição animal. 4.ed. São Paulo, Nobel, 1981. v.1. 394p.
- BORGES, M.R. & COUTINHO, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I–Fracionamento. *R. Bras. Ci. Solo*, 28:543-555, 2004.
- CERETTA, C.A.; BASSO, C.J.; VIEIRA, F.C.B.; HERBES, M.G.; MOREIRA, I.C.L. & BERWANGER, A.L. Dejetos líquidos de suínos: I - Perdas de nitrogênio e fósforo na solução escoada na superfície do solo, sob plantio direto. *Ci. Rural*, 35:1296–1304, 2005.
- COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES – CEC.. [Online] Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture. *Official J.*, 181:6–18, 1986.<Homepage:http://www.europa.eu.int/eurlex/en/consleg/pdf/1986/en_1986L0278_do_001.pdf.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL–CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas. São Paulo, 2001.
- CHOPIN, E.I.B. & ALLOWAY, B.J. Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air Soil Poll.*, 182:245-261, 2007.
- COMISSÃO DE QUÍMICA E FERTILIDADE DO SOLO – CQFS-RS/SC. Manual de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina. 10.ed. Porto Alegre, SBRS/Núcleo Regional Sul, 2004. 394p.
- 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.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE–CONAMA. Resolução no 375/2006, de 29/8/2006. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano>> acesso em: 29 de set. de 2006.
- 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. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa, 2006. 374p.
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY–EPA. Method 3050B. Acid digestion of sediments, sludges, and soils, 1996. Disponível em:<<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/3005A.pdf>> Acesso em: 20 apr. de 2006).
- FENG, M.-H.; SHAN, X.-Q.; ZHANG, S. & WEN, B. A comparison of the rhizosphere based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environ. Poll.*, 137:231-240, 2005.
- GIROTO, E. Cobre e zinco no solo sob uso intensivo de dejetos líquidos de suínos. Santa Maria, Universidade Federal de Santa Maria, 2007. 121p. (Dissertação de Mestrado)
- GRÄBER, I.; HANSEN, J.F.; OLESEN, S.E.; PETERSEN, J.; ØSTERGAARD, H.S. & KROGH, L. Accumulation of copper and zinc in danish agricultural soils in intensive pig production areas. *Danish J. Geogr.*, 105:15-22, 2005.
- HAN, F.X.; KINGERY, W.L.; SELIM, H.M. & GERALD, P. Accumulation of heavy metals in a long-term poultry waste amended soil. *Soil Sci.*, 165:260–268, 2000.

- HSEU, Z.Y. Extractability and bioavailability of zinc over time in three tropical soils incubated with biosolids. *Chemosphere*, 63:762-771, 2006.
- JONDREVILLE, C.; REVY, P.S. & DOURMAD, J.Y. Dietary means to better control the environmental impact of copper and zinc by pigs from weaning to slaughter. *Livestock Product. Sci.*, 84:147-156, 2003.
- KABALA, C. & SINGH, B.R. Fractionation and mobility of copper, lead, and zinc in soil profiles in vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.*, 30:485-492, 2001.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001.
- L'HERROUX, L.; LE ROUX, S.; APPRIOU, P. & MARTINEZ, J. Behaviour of metals following intensive pig slurry applications to a natural field treatment process in Brittany (France). *Environ. Poll.*, 97:119-130, 1997.
- LIMA, M.C.; GIACOMELLI, M.B.O.; STÜPP, V. & ROBERGE, F.D. Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. *Química Nova*, 24:734-742, 2001.
- McBRIDE, M.B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? *J. Environ. Qual.*, 24:5-18, 1995.
- McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, Oxford University Press, 1994. 406p.
- NACHTIGALL, G.R.; NOGUEIROL, R.C. & ALLEONI, L.R.F. Formas de cobre em solos de vinhedos em função do pH e da adição de cama-de-frango. *Pesq. Agropec. Bras.*, 42:427-434, 2007.
- PONTHIEU, M. Spéciation des éléments traces métalliques dans les sols et les solutions des sols: Du modèle au terrain. Marseille, l'Univ. d'Aix Marseille III, 2003. 252p. (Thèse de Doctorat)
- QIAO, X.L.; LUO, Y.M.; CHRSTIE, P. & WONG, M.H. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu and Cd in two contrasting biosolids-amended clay soil. *Chemosphere*, 50:823-829, 2003.
- QIN, F.; SHAN, X. & WEI, B. Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of Cu, Cd and Pb from soils. *Chemosphere*, 57:253-263, 2004.
- RHEINHEIMER, D.S.; LABANOWSKI, J.; ELSASS, F.; CAMBIER, P.; SANTOS, M.A.S. & TESSIER, D. Heavy metal transport modelling in soil: Sorption/desorption phenomena, water fluxes and contaminat fate. In: CERETTA, C.A.; LEANDRO SOUZA DA SILVA, L.S. & REIH CERT, J.M. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. v.5. p.135-180
- RHEINHEIMER, D.S.; CONTE, E. & ANGHINONI, I. Formas de acumulação de fósforo pela aplicação de fosfato em solo no sistema plantio direto. *R. Bras. Ci. Solo*, 27:893-900, 2003.
- SODRÉ, F.F.; LENZI, E. & COSTA, A.C. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Química Nova*, 24:324-330, 2001.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P.G.C. & BISSON, M. Sequential extraction procedure for the apéciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51:844-850, 1979.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY-USEPA. 40 CFR-Standards for the use and disposal of sewage sludge. Washington, 1993. Part 503. p.9387-9415. (Federal Register, 58, 32).
- ZHELJAZKOV, V.D. & WARMAN, P.R. Phytoavailability and fractionation of copper, manganese, and zinc in soil following application of two composts to four crops. *Environ. Poll.*, 131:187-195, 2004.