



UFSM

Tese de Doutorado

**METAIS PESADOS EM SOLOS SOB
APLICAÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE
SUÍNOS EM DUAS MICROBACIAS
HIDROGRÁFICAS DE SANTA CATARINA**

Jorge Luis Mattias

PPGCS

Santa Maria, RS, Brasil

2006

**METAIS PESADOS EM SOLOS SOB
APLICAÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE
SUÍNOS EM DUAS MICROBACIAS
HIDROGRÁFICAS DE SANTA CATARINA**

Por

Jorge Luis Mattias

Tese apresentada ao 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.**

PPGCS

**Santa Maria, RS, Brasil.
2006**

**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

**METAIS PESADOS EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE
DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS EM DUAS MICROBACIAS
HIDROGRÁFICAS DE SANTA CATARINA**

elaborada por

Jorge Luis Mattias

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

COMISSÃO EXAMINADORA:

Carlos Alberto Ceretta

(Dr. Prof. UFSM, Presidente/Orientador)

Lendro Souza da Silva

(Dr. Prof. UFSM, Co-orientador)

João Kaminski

(Dr. Prof. UFSM, Suplente)

Pedro Selbach

(Dr. Prof. UFRGS)

Carla Maria Pandolfo

(Dra. Pesquisadora EPAGRI)

Santa Maria, 27 de outubro de 2006.

DEDICO

**Ao Onésimo e a Hermínia,
por terem tomado um dia a
decisão de “ir pra onde os
guris poderão estudar”.**

OFEREÇO

**A Carla Giselle, pela
compreensão durante
este período, pelo amor
dispensado e pela
paciência. Bjo. Amo vc!**

Agradecimentos

À família Mattia que sempre balizaram todas as minhas ações, pelo incentivo, apoio e confiança.

Ao prof. Carlos Alberto Ceretta pela orientação, pelas discussões e dúvidas levantadas e também paciência e parceria.

Ao prof. Danilo Reinheimer dos Santos pela orientação, opiniões e sugestões que contribuíram muito para o processo final do trabalho.

Ao prof. Leandro Souza da Silva, pelas sugestões sempre oportunas.

Aos profs. Antonio Carlos de Azevedo e Débora Dick pelas sugestões e orientações nos assuntos específicos.

A família Juko, por agüentar pacientemente durante quase 4 anos a intromissão nos seus domínios.

Ao Programa de Pos-graduação em Ciência do Solo da UFSM pela oportunidade de realização do Curso.

A UNOCHAPECO pela oportunidade de aperfeiçoamento concedida, e a Profa. Arlene Renck Pró-reitora de Pós-Graduação e Pesquisa na época de minha saída.

Aos profs. do Depto. de Solos da UFSM Dalvan J. Reinert, João Kaminski, José Miguel Reichert, Celso Aita, Zaida Antonioli, Telmo Amado, Thomé Lovatto, etc pelas conversas, sugestões e principalmente pelo aprendizado durante o Curso.

A gurizada do trabalho Eduardo, Eder, Cledimar, Renan, e as meninas do trabalho Isabel, Elizandra, Maria Antonia e Jaqueline.

Aos profs. da UDESC de Lages Jaime Almeida e Jackson Albuquerque por permitir que lá fossem feitas as análises de RX.

Aos colegas de Curso – Gustavo Brunetto, Carla Pandolfo, Milton da Veiga, Luis Fernando “Coró”, Paulo Sergio Pavinato, Marcio Silveira, Carlos Streck, etc pelas conversas e parceria.

Ao grande Luiz Francisco Finamor pela força no Lab. Solos, sempre solícito quando requisitado, e também aos demais funcionários Sergio, Paulinho, Medianeira, etc.

As professoras do NIDAL Tatiana Emanuelli e Leila Picolli da Silva e aos professores Erico Flores e Valderi Dressler da Química Ambiental pelas sugestões, informações e materiais necessários para o início das análises.

Ao Gatiboni por ajudar a esclarecer pontos obscuros de vez em quando.

A Profa. Lucia Sobral pelas coberturas nas provas que não pude aplicar.

A turma da Diretoria – Gerson, Olga, Tininha, Elo, Giba, Eliete, Vera, D. Leda, etc. pela parceria, amizade e pelos encontros para a discussão dos temas relacionados à diretoria.

Aos alunos da Agronomia da UNOCHAPECO que aceitaram neste período aulas aos sábados – “que ninguém merece”.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	11
RESUMO.....	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO GERAL	16
1.1 Hipóteses	19
1.2 Objetivo	19
1.3 Local do trabalho	19
2. CAPITULO 1	23
2.1 INTRODUÇÃO	23
2.2 OBJETIVOS	25
2.3 HIPÓTESE	25
2.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	25
2.4.1. Rações suínas.....	25
2.4.2 Macrominerais	27
2.4.2.1 Cálcio (Ca) e fósforo (P).....	28
2.4.2.2 Magnésio (Mg)	28
2.4.2.2 Potássio (K).....	28
2.4.2.3 Nitrogênio (N)	29
2.4.3 Microminerais - metais pesados.....	29
2.4.3.1 Cobre (Cu).....	29
2.4.3.2 Zinco (Zn)	31
2.4.3.3 Manganês.....	33
2.4.3.4 Níquel (Ni)	34
2.4.3.5. Chumbo (Pb)	36
2.4.4 Dejetos	38
2.5 MATERIAL E MÉTODOS	41
2.5.1 Preparo das amostras	41
2.5.2 Teores de metais pesados nas rações.....	42
2.5.3 Teores de metais pesados nos dejetos	42
2.5.4 Análise estatística	43
2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
2.6.1. Rações	44

2.6.1.1 Macronutrientes:.....	44
2.6.1.2 Microminerais – metais pesados	47
2.6.2 Dejetos	54
2.6.2.1 Macrominerais	54
2.6.2.2 Metais pesados	58
2.7 CONCLUSÕES	63
2.8 REFERÊNCIAS	64
3. CAPÍTULO 2	69
AMBIENTE DE DESCARTE E/OU CICLAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS.....	69
3.1 INTRODUÇÃO	69
3.2 OBJETIVOS	71
3.3 HIPÓTESES.....	71
3.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	71
3.4.1 Metais pesados	71
3.4.2 Mineralogia dos Solos	75
3.4.3 Matéria orgânica.....	76
3.4 MATERIAL E MÉTODOS.....	78
3.4.1 Coleta das amostras.....	78
3.4.2 Preparo das amostras de solos.....	78
3.4.3 Caracterização dos solos	79
3.4.4 Teores totais e disponíveis de metais pesados nos solos.....	79
3.4.6 Teores disponíveis de elemento traço nos solos.....	80
3.4.6.1 Cobre e Zinco	80
3.4.6.2 Manganês.....	80
3.4.6.3 Teores totais de elemento traço nos solos	81
3.4.6.4 Análises mineralógicas.....	82
3.4.6.4 Análises orgânicas	83
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
3.6.1 Caracterização básica dos solos sob aplicação de dejetos líquidos suínos.....	84
3.6.2 Argila	85
3.6.3 pH dos solos.....	85
3.6.4 Matéria orgânica dos solos.....	88
3.6.5 Fósforo	89

3.6.6 Potássio.....	90
3.6.7 Cálcio e magnésio.....	91
3.6.8 Metais pesados	92
3.6.8.1 Teores totais de metais pesados.....	92
3.6.8.2 Teores disponíveis de metais pesados	97
3.6.8.3 Análise orgânica dos solos das MBH's.....	100
3.6.8.4 Infravermelho	100
3.6.8.5 Análises Mineralógicas.....	104
3.7 CONCLUSÕES	109
3.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110
4. CAPITULO 3	114
RETENÇÃO E LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS NO AMBIENTE	114
4.1 INTRODUÇÃO	114
4.2 OBJETIVOS	115
4.3 HIPÓTESES.....	115
4.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	115
4.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	116
4.4.1 Interação entre metais pesados e a fase sólida do solo.....	116
4.4.1.1 Orgânica.....	116
4.4.1.2 Inorgânica.....	118
4.4.2 Adsorção e Dessorção	120
4.4.3 Metais pesados	122
4.4.3.1 Cobre.....	122
4.4.3.2 Zinco.....	122
4.4.3.3 Níquel.....	123
4.4.3.4 Chumbo.....	124
4.5 MATERIAL E MÉTODOS	125
4.5.1 Isotermas de adsorção.....	125
4.5.2 Dessorção	126
4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	127
4.6.1 Cobre.....	127
4.6.2 Zinco.....	131
4.6.3 Níquel.....	135
4.6.4 Chumbo.....	138

4.7 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	141
4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	142
5. CONCLUSÕES FINAIS.....	147
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	148
7. ANEXOS	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produção média diária de dejetos nas diferentes fases produtivas dos suínos.....	40
Tabela 2: Teores de N, K, Ca, P e Mg em rações das MBH's Rio coruja/Bonito e Lajeado Fragosos nos sistemas de produção.....	44
Tabela 3. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em rações da microbacia Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos.....	49
Tabela 4. Características dos dejetos e teores de macronutrientes em dejetos de unidade de produção de leitão (UPL), ciclo completo (CC) e unidade de terminação (UT) em duas microbacias em Santa Catarina.....	55
Tabela 5. Teores de metais pesados em dejetos de unidade de produção de leitão (UPL), ciclo completo (CC) e unidade de terminação (UT) em duas microbacias em Santa Catarina.....	61
Tabela 6. Caracterização química básica dos solos das MBH's Rio Coruja Bonito e Lajeado Fragosos, quantidade e tempo de aplicação de dejetos líquido de suínos.....	86
Tabela 7. Teores totais de metais pesados em dejetos por classe de solo e quantidades adicionadas de metais pesados nos solos na MBH Rio Coruja/Bonito.....	92
Tabela 8. Teores totais de metais pesados em dejetos em sistemas de produção e estimativa anual de quanto foi adicionado ao solo via dejetos na MBH de Lajeado Fragosos.....	93
Tabela 9. Quantidades aplicadas de metais pesados nos solos das MBH's em função das doses médias aplicadas anualmente e tempo de aplicação de dejetos.....	94
Tabela 10. Teores totais de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em solos das microbacias Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos.....	95
Tabela 11. Teores de Cu, Zn e Mn disponíveis em solos da microbacia Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos.....	97
Tabela 12. Relações entre áreas de picos dos espectros de matéria orgânica de solos da MBH Rio Coruja/Bonito.....	102
Tabela 13. Relações entre áreas de picos dos espectros de matéria orgânica em solos da MBH Lajeado Fragosos.....	103
Tabela 14. Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Cu nos diferentes solos.....	130
Tabela 15. Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Zn nos diferentes solos.....	133
Tabela 16. Atributos dos solos e capacidade máxima de adsorção de Ni nos diferentes solos.....	136
Tabela 17. Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Pb nos diferentes solos.....	137

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização geográfica das microbacias em estudo.....	21
Figura 2. Espectros de infravermelho das amostras de matéria orgânica de solos da MBH Rio Coruja/Bonito com e sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (SA), na camada 0 – 10 cm.....	101
Figura 3. Espectros de infravermelho das amostras de MOS de solos da MBH Lajeado Fragosos com e sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (SA), na camada 0 – 10 cm.....	102
Figura 4. Difratoograma de raio X da fração argila de um Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB1. Kt = caulinita, Ili= illita.....	105
Figura 5. Difratoograma de raio X da fração argila de um Nitossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F1. Gb=gibbsita, Kt=caulinita, Ght=goethita, Ht=hematita, Smct=esmectita.....	107
Figura 6. Cobre adsorvido acumulado, ajuste da adsorção e dessorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_Epagri (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).....	129
Figura 7. Zinco adsorvido acumulado, ajuste da adsorção e dessorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_Epagri (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).....	132
Figura 8. Níquel adsorvido acumulado, ajuste da adsorção e dessorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_F (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).....	135
Figura 9. Chumbo adsorvido acumulado e ajuste da adsorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_F (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).....	139

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Conteúdo de minerais de fosfatos brasileiros (na matéria natural)....	150
Anexo B. Caracterização química de rações de dejetos nas unidades de produção das MBH's Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos - Macronutrientes.....	151
Anexo C. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em rações de dejetos nas unidades de produção das MBH's Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos.....	152
Anexo D. Caracterização química básica dos solos da MBH Lajeado Fragosos.....	153
Anexo E. Caracterização química básica dos solos da MBH Rio Coruja/Bonito.....	154
Anexo F. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb totais e disponíveis em solos da microbacia Rio Coruja/bonito.....	155
Anexo G. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb totais e disponíveis em solos da microbacia Lajeado Fragosos.....	155
ANEXO H. Sistema de criação, sistema de Integração, área de aplicação dos dejetos, tempo de aplicação,	157
Anexo H. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB1. Kt = caulinita, Ili= ilita.....	158
Anexo I. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB1_SA. Kt = caulinita, Ili = ilita.....	158
Anexo J. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Cambissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB2. Kt = caulinita, Ili = ilita.....	159
Anexo K. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Cambissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB2_SA. Kt = caulinita, Ili = ilita, Smct = esmectita.....	159
Anexo L. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Neossolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB4. Kt = caulinita, Ili = ilita.....	160
Anexo M. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Neossolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB4_SA. Kt = caulinita, Ili= ilita, Smt = esmectita.....	160
Anexo N. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Nitossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F1. Kt = caulinita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita, Clt = clorita.....	161
Anexo O. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Nitossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F1_SA. Kt = caulinita, Ili= ilita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita.....	161
Anexo P. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Cambissolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F3. Kt = caulinita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita, Clt = clorita, Qtz = quartzo.....	162
Anexo Q. Difratoograma de raio X da fração argila de um Cambissolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F3_SA. Kt = caulinita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita, Gbs = gibbsita.....	162
Anexo R. Difratoogram de raio X da fração argila de um Latossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F4. Kt = caulinita, Ght = goethita, Ht = hematita, Gbs = gibbsita.....	163
Anexo S. Difratoograma de raio X da fração argila de um Latossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade EPAGRI. Kt = caulinita, Ght = goethita, Ht = hematita, Gbs = gibbsita.....	163

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo
Universidade Federal de Santa Maria

METAIS PESADOS EM SOLOS SOB APLICAÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUINOS EM DUAS MICROBACIAS HIDROGRÁFICAS DE SANTA CATARINA

Autor: Jorge Luis Mattias
Orientador: Carlos Alberto Ceretta
Co-orientadores: Danilo Rheinheimer dos Santos
Leandro Souza da Silva

Santa Maria, 27 de outubro de 2006

A aplicação de dejetos líquidos de suínos em solos agrícolas pode ser uma eficiente forma de ciclagem de nutrientes e uma das melhores alternativas para seu descarte minimizando seu potencial poluente. Contudo, as diferenças entre a sua composição e as necessidades das plantas, especialmente de metais pesados, dificulta seu uso mais racional. A composição dos dejetos é reflexo do tipo de alimentação oferecida aos animais, a qual normalmente contém quantidades maiores do que o requerimento dos animais. Esse fato, associado à aplicações sistemáticas de dejetos líquidos de suínos nos solos pode acarretar em acúmulos, tornando-se fonte de poluição não pontual no ambiente. O presente trabalho foi elaborado com o objetivo de identificar as possíveis fontes de contaminação dos solos com metais pesados, estimar a capacidade dos solos em receber aplicações sucessivas de metais e ainda verificar se os solos que recebem aplicações sistemáticas de dejetos com altos teores de metais pesados podem em um pequeno espaço de tempo apresentar problemas de contaminação ambiental. Foram conduzidos três estudos nas microbacias hidrográficas Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos em Santa Catarina. No estudo 1 buscou-se avaliar as fontes de entrada de metais pesados no ambiente. No estudo 2 buscou-se avaliar o estado atual de metais pesados nos solos sob aplicação e os principais atributos dos solos que influenciam na sua retenção. No estudo 3 buscou-se avaliar as capacidades máximas de retenção de metais pesados dos solos e o grau de interação com os solos. No primeiro foram coletadas amostras de rações e dejetos em 12 propriedades de cada uma das microbacias hidrográficas e foram analisados os teores totais dos elementos das rações. No segundo estudo foram realizadas coletas de solos nas 12 propriedades, representativas das três principais classes de solos das MBH's, foram analisados os teores totais e disponíveis dos metais pesados nos solos, a mineralogia e a matéria orgânica dos solos. E no terceiro estudo foram aplicadas doses de metais pesados aos solos para estimar a capacidade de retenção para os elementos considerados contaminantes, foi estimada também a capacidade de liberação dos elementos retidos a partir de um distúrbio. Os resultados obtidos mostram que é feita uma superdosagem de metais pesados aos suínos nas rações e estas são transferidas aos dejetos, que, aliada as grandes quantidades aplicadas eleva os teores nos solos. Os atributos dos solos responsáveis pela retenção dos metais pesados não encontram-se aptos ao recebimento sistemático dos dejetos líquidos de suínos, e, as quantidades aplicadas anualmente não refletem os teores dos solos. Os solos das MBH's não atingiram a sua capacidade máxima de retenção para os elementos de maior adição aos solos, mesmo que sendo estas baixas. Portanto, práticas que propiciem aos solos melhoria dos atributos responsáveis pela retenção dos metais pesados são prementes para diminuir a probabilidade de contaminações ambientais.

Palavras chave: Dejetos líquidos de suínos, metais pesados e microbacias hidrográficas.

ABSTRACT

Doctorate Thesis
Graduate Program in Soil Science
Federal University of Santa Maria

HEAVY METALS IN SOILS UNDER PIG SLURRY APPLICATION IN WATERSHEDS OF SANTA CATARINA STATE

Author: Jorge Luis Mattias
Adviser: Carlos Alberto Ceretta
Co-advisers: Danilo Rheinheimer dos Santos
Leandro Souza da Silva

Santa Maria, October 27, 2006

The application of pig slurry in agricultural soils can be an efficient form of nutrients cycle and one of the best alternative for discard and minimizing his pollutant potential. However, the differences between his composition and the needs of the plants, especially of trace elements, it hinders her more rational use. The composition of the pig slurry is reflex of the feeding type offered to the animals, which usually contains larger amounts of nutrients than the required for the animals. That fact, associate to systematic applications of pig slurry in the soils can cart in accumulations, becoming pollution source not punctual in the environment. The present work was elaborated with the objective in identifying the possible sources of contamination of the soils with trace elements, to esteem the capacity of the soils in receiving successive applications of metals and also verify if the soils that receive systematic applications of pig slurry with high tenors of metals can in a small space of time resent problems of environmental contamination.

Three studies were conducted in the watershed Rio Coruja/Bonito and Lajeado Fragosos in Santa Catarina state. In the study 1 it was looked for to evaluate the sources of entrance of trace elements in the environment. In the study 2 it was looked for to evaluate the current state of trace elements in the soils under application and the main attributes of the soils that influence in her retention. In the study 3 it was looked for to evaluate the maximum capacities of retention of trace elements of the soils and the interaction degree with the soils. In the first samples of feeds and pig slurry were collected in 12 properties of each one of the watersheds and the total amounts of the elements of the feeds were analyzed. In the second study collections of soils were accomplished in the 12 properties, representative of the three main classes of soils of watersheds, the total and available amounts of trace elements were analyzed in the soils, the mineralogy and the organic matter of the soils. And in the third study they were applied doses of trace elements to the soils to esteem the retention capacity for the elements considered pollutants, it was also esteemed the capacity of liberation of the elements retained starting from a disturbance.

The obtained results show that it is made a super-dosage of trace elements to the swine in the feeds and these are transferred to the pig slurry, that, allied the great applied amounts elevate the levels in soils. The attributes of the soils responsible for the retention of the trace elements are not capable to the systematic reception of the pig slurry, and, the annually applied amounts don't reflect the amounts found on the soils. The soils of watersheds didn't reach his maximum capacity of retention for the elements of larger addition to the soils, even if being these lowers. Therefore, practice that propitiate to the soils improvement of the attributes responsible for the retention of the trace elements are pressing to reduce the probability of environmental contaminations.

Keywords: Pig slurry, heavy metals and watersheds.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento da população mundial nos últimos séculos levou a um aumento na demanda de alimentos, que passaram a ser produzidos normalmente em grande escala. Neste sistema, inclui-se a produção de proteína de origem animal, através de sistemas confinados de criação de animais. Durante muito tempo, este tipo de atividade, presente na maioria das propriedades, permitia que os resíduos produzidos pudessem ser reciclados na própria unidade produtora, mas, a partir da metade do século XX, sistemas de integração com agroindústrias foram criados para incrementar a produção, o que proporcionou uma concentração da produção de animais e, conseqüentemente, de resíduos.

Esta concentração da produção de animais acarretou em uma série de problemas que ainda demandam estudos e soluções. Referem-se a questões sociais, com a exclusão de produtores menos capitalizados do processo; econômicos, com a criação de “classes” de produtores no meio rural, formando classes mais ricas e menos ricas; e ambientais, por envolver uma atividade caracterizada pela alta capacidade de geração de resíduos.

A suinocultura se apresenta como um caso ambientalmente relevante para ser estudado, por três razões principais. Em primeiro lugar, porque envolve um tipo de poluição agrícola, com problemas que podem ser considerados como representativos, seja em termos de aplicação da legislação existente, da falta de recursos para estimar os níveis de poluição da água, ar e o solo, seja pela inexistência de consenso sobre as tecnologias adequadas para o controle da poluição e, ainda, por expor a desarticulação entre as políticas agrícolas de apoio à agricultura familiar e estratégias de sustentabilidade rural regionais. Em segundo lugar, a análise da suinocultura possibilita aprofundar o entendimento sobre as

agroindústrias como um tipo peculiar de empresas que enfrentam uma situação complexa frente ao controle ambiental, por envolver no seu sistema produtivo duas fontes de poluição, a gerada no âmbito das propriedades dos integrados e a gerada nas plantas de processamento industriais. Em terceiro lugar, entender como se processa a questão ambiental em torno da suinocultura poderá permitir a formulação de estratégias de sustentabilidade para regiões de alta concentração de produção animal (GUIVANT e MIRANDA, 2004).

O aumento da densidade populacional de suínos, especialmente no Oeste e no Sul de Santa Catarina, trouxe como conseqüência, um aumento acentuado no volume de dejetos produzidos por propriedade, os quais, inadequadamente manejados, facilitaram a proliferação de insetos e, causaram problemas de contaminação ambiental, destacando-se a contaminação dos solos e a deterioração da qualidade das águas de superfície e de sub-superfície (SCHERER, 1996).

A criação de suínos em confinamento é considerada, pelos órgãos de fiscalização ambiental, como de alto potencial poluidor, justificado pela implantação do PNMA (Programa Nacional de Meio Ambiente) - Ministério do Meio Ambiente em Santa Catarina com ênfase em manejo de dejetos. Essa característica se deve, fundamentalmente, à composição química das dejeções desses animais, que ao serem lançadas em cursos ou fontes d'água, sem o adequado tratamento, podem contaminá-los. Além de se tornarem impróprios ao abastecimento, os mananciais hídricos contaminados passam a ser fonte de infecção para as populações humana e animal (SEGANFREDO, 1992).

Uma alternativa para a reciclagem dos dejetos líquidos de suínos é sua utilização como fertilizante por apresentarem elementos químicos que, ao serem adicionados a solo, podem se constituir em nutrientes para as plantas. Tais nutrientes, após sua mineralização no solo, poderão ser absorvidos pelas plantas da mesma forma que os dos fertilizantes minerais.

Ao contrário dos fertilizantes minerais os dejetos de suínos possuem composição química muito variável, principalmente em função da alimentação e do manejo da água empregados nos criatórios de suínos. Enquanto os fertilizantes minerais são formulados para as condições específicas de cada cultura e solo, os dejetos de suínos apresentam, simultaneamente, vários nutrientes que se encontram em quantidades desproporcionais em relação à capacidade de extração das plantas. Com isso, as adubações contínuas com dejetos poderão ocasionar desequilíbrios

químicos, físicos e biológicos no solo, cuja gravidade dependerá da composição desses resíduos, da quantidade aplicada, da capacidade de extração das plantas, do tipo de solo e do tempo de utilização dos dejetos.

A adição às rações suínas de micronutrientes em doses excessivas para garantir a sua absorção pode levar ao acúmulo dos mesmos no solo, ainda que estes sejam encontrados naturalmente no solo. O Zn parece ser um dos elementos com grande probabilidade de causar problemas devido a sua grande utilização em rações para leitões, além de Cu, Mn e Fe (SCHERER, 1996).

A presença de elementos químicos em altas concentrações, com características que permitam seu acúmulo a partir de aplicações sucessivas, tornam os dejetos um componente com alto potencial de contaminação ambiental.

O solo, devido as suas características, controla a transferência destes elementos para a atmosfera, hidrosfera e a biota. A presença destes contaminantes no ambiente possibilita a bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios metabólicos nos seres vivos e no próprio homem. Deste modo, a contaminação de solo com metais pesados tem sido reconhecida como um importante problema ambiental, podendo ocasionar riscos ainda desconhecidos para o homem e gerações futuras. No solo, a fase sólida, composta pelas frações orgânica e mineral, é responsável pela retenção destes elementos, devido principalmente à suas características químicas.

Para prever o comportamento destes em relação à possibilidade de contaminação ambiental, estudos a respeito do comportamento de metais pesados em áreas sob aplicação de dejetos são prementes

Para responder a estes questionamentos, três estudos foram conduzidos e escritos na forma de capítulos. O capítulo I trata da identificação das possíveis fontes de introdução dos metais pesados no ambiente, que são a alimentação dos animais através de rações e suplementos e o subproduto gerado pelas criações intensivas, que são os dejetos, posteriormente aplicados aos solos. O capítulo II trata da mensuração do ambiente em que são depositados os dejetos, através dos teores de metais pesados encontrados nos solos e também a identificação de características importantes do solo que poderão contribuir para a atenuação do problema. E, o capítulo III que busca medir as respostas dos solos em relação a possíveis contaminações e distúrbios.

1.1 Hipóteses

A aplicação sistemática de dejetos líquidos de suínos tem proporcionado acúmulo de metais pesados nos solos, cuja magnitude se reflete de forma diferenciada entre os solos, em virtude das diferenças existentes nos atributos responsáveis pela retenção e liberação dos mesmos.

A contaminação de solos com metais pesados em áreas com aplicação de dejetos líquidos de suínos ainda não representa riscos para os seres humanos.

1.2 Objetivo

O presente trabalho foi elaborado com o objetivo de identificar as possíveis fontes de contaminação dos solos com metais pesados, estimar a capacidade dos solos em receber aplicações sucessivas de metais e ainda verificar se os solos que recebem aplicações sistemáticas de dejetos com altos teores de metais podem em um pequeno espaço de tempo apresentar problemas de contaminação ambiental.

1.3 Local do trabalho

A metodologia proposta para o trabalho foi dividida de forma a correlacionar-se com os capítulos do estudo onde cada um dos métodos aplicados para a obtenção dos dados é descrito nos respectivos capítulos. Neste ponto são descritas as características do local de estudo, relativos aos três capítulos da tese.

Para a obtenção das amostras foram selecionadas duas microbacias hidrográficas do Estado de Santa Catarina, em regiões expressivas de produção de suínos, sendo uma no Oeste, a microbacia Lajeado Fragosos – Concórdia - SC e outra no Sul, a microbacia Rio Coruja/Bonito – Braço do Norte – SC (Figura 1), ambas monitoradas pelo PNMA do Ministério do Meio Ambiente.

A microbacia Lajeado Fragosos compreende dois distritos, oito comunidades rurais e dois bairros residenciais abrangendo uma área de 64 Km² o que corresponde à cerca de 8% do município de Concórdia –SC. A microbacia apresenta

um perímetro de 44,98 km, comprimento axial de 25,8 Km, comprimento do rio principal de 25,65 Km, comprimento total dos cursos d'água de 94,85 Km, distância mais curta entre a nascente e a foz de 17,92 Km, altitude máxima de 862 m, altitude média de 596 m e altitude mínima de 320 m (GUIVANT & MIRANDA, 2004)

A região climática onde está inserida a Bacia dos Fragosos, de acordo com a classificação de Köppen, pertence ao clima subtropical úmido (Cfa), onde os meses mais frios (junho e julho) apresentam temperaturas médias em torno de 15 graus centígrados e sem deficiências hídricas. As chuvas são regulares e bem distribuídas, sem estação seca definida e com precipitações totais anuais acima de 1.500 mm.

Na microbacia do Lajeado Fragosos, existem 197 propriedades rurais, destes 119 são suinocultores com um plantel de 40.539 cabeças de suínos, sendo 26,7% de unidades CC, 28,6 UPL e 44,5 % UT.

As encostas erosionais e as erosionais-colúviais somam aproximadamente 70 % das terras da Bacia do Lajeado dos Fragosos, o que indica a escassez de solos aptos para o recebimento de dejetos de suínos, já que estas se constituem em áreas tipicamente de perdas, com conseqüente carreamento de material para os rios nas épocas chuvosas, (<http://www.cnpsa.embrapa.br/pnma/fragosos.html>, 2005).

A microbacia do Coruja/Bonito possui a segunda maior concentração de suínos Km⁻² do mundo, perdendo apenas para a região da Bretanha na França. Parte das áreas urbanas periféricas da cidade de Braço do Norte encontra-se dentro dos limites da bacia, principalmente próximo à foz do Rio Bonito. O clima é do tipo Cfa (clima subtropical úmido), segundo a classificação proposta por Köppem. A temperatura média anual da região é de 18,7° C, sendo janeiro e fevereiro os meses mais quentes e junho e julho os mais frios. A precipitação anual média da região de 1.471mm, considerada insuficiente, causa prejuízos na produção agrícola. Os meses mais chuvosos são janeiro, fevereiro e março.

A microbacia do rio Coruja/Bonito tem uma área aproximada de 52 km². É constituída por uma rede de drenagem composta pelo rio Coruja/Bonito e seus tributários e pertence à Bacia do rio Tubarão, tendo sua foz no Rio Braço do Norte. A ordem (4^a) e a densidade de drenagem (2,61 Km Km⁻²) indicam que a área apresenta sistema de drenagem bastante desenvolvido. O índice de sinuosidade (36,21%) do curso d'água principal classifica-se como divagante, dando uma noção

de heterogeneidade do embasamento rochoso demonstrando possibilidade de ocorrência de áreas de disposição e prováveis áreas de erosão dos cursos d'água. A Grande Paisagem é definida pelo relevo geral e pela ação dominante que caracterizam a geomorfologia local. No caso em questão, apenas uma unidade compõe a geomorfologia da área compreendida pela Sub-bacia do Rio Coruja/Bonito: Unidade Geomorfológica Serras do Tabuleiro/Itajaí.

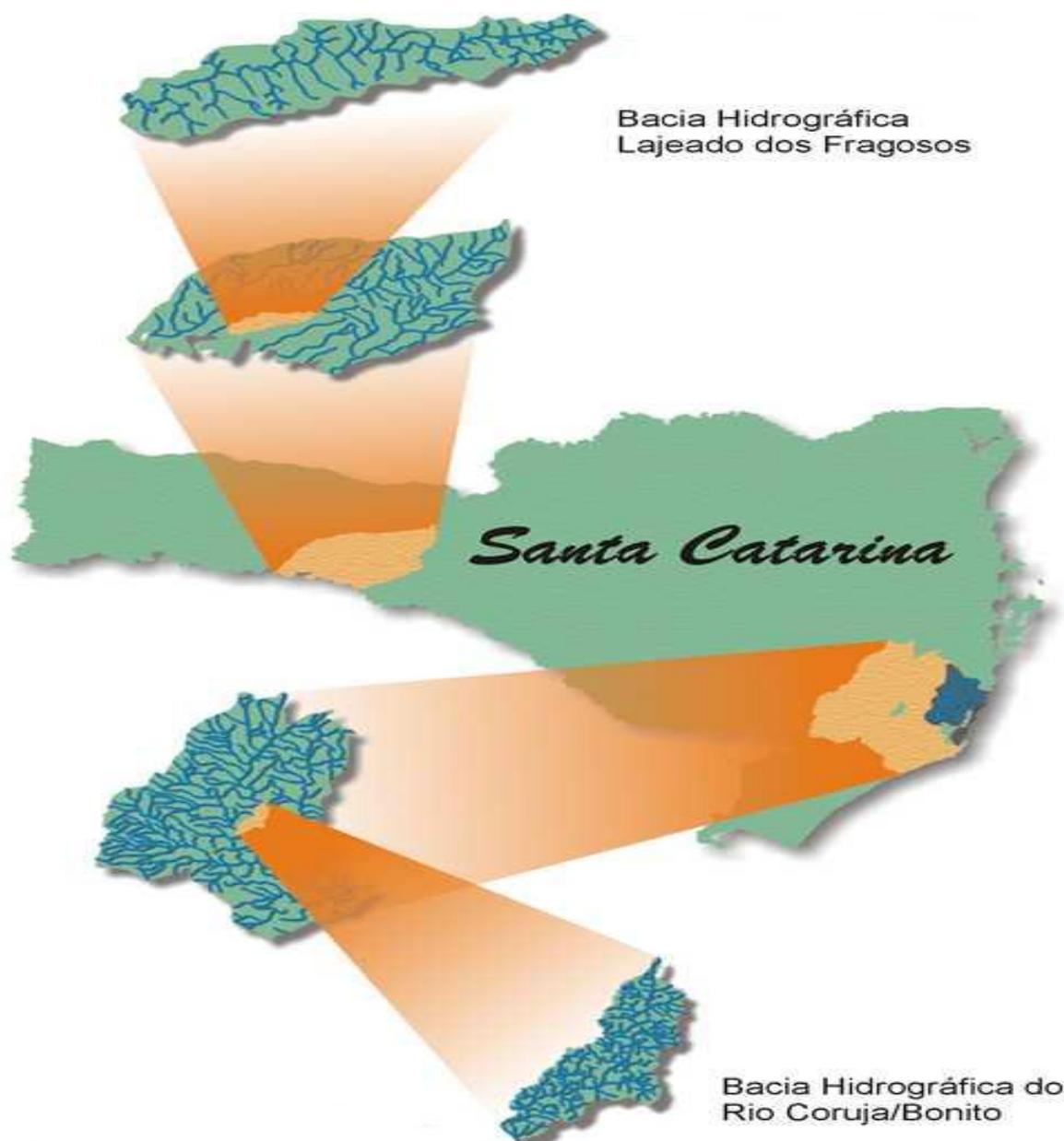


Figura 1. Localização geográfica das microbacias em estudo. Fonte:EPAGRI, 2000.

Na microbacia do rio Coruja Bonito existem 96 propriedades rurais, destes 20 são suinocultores que possuem um efetivo de 69 mil cabeças de suínos.

Na Bacia também estão implantados 11 frigoríficos/abatedouros de suínos com sérios problemas de tratamento de efluentes, (<http://www.cnpsa.embrapa.br/pnma/corujabonito.html>, 2005).

Em cada uma das microbacias foram escolhidas 12 propriedades que representassem os diferentes sistemas de criação de suínos (ciclo completo, produção de leitões e terminação), e, que ao mesmo tempo estivessem situadas nas três classes de solos mais representativas em termos de área da microbacia, totalizando desta forma quatro propriedades por sistema de criação e também por classe de solo.

2. CAPITULO 1

FONTES DE INTRODUÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁREAS DE APLICAÇÃO DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS.

2.1 INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa no cenário mundial um importante papel na suinocultura, tanto em termos de produção animal quanto em termos de mercado consumidor. Apresenta o 4º rebanho mundial, sendo superado apenas pela China, União Européia e Estados Unidos (EMBRAPA, 2004). No Brasil, o Estado de Santa Catarina, mesmo sendo um dos menores estados da Federação, destaca-se por apresentar o maior rebanho (EMBRAPA, 2004) e também pelo elevado desempenho em termos de produção, atingindo níveis similares aos encontrados nos Estados Unidos e União Européia.

A produção de suínos no Brasil, de uma maneira geral, apresenta uma grande oscilação em termos de rentabilidade, apresentando anos de lucros satisfatórios, mas também épocas de prejuízos preocupantes. Esta oscilação de preços da carne suína é decorrente dos níveis de oferta do produto no mercado internacional, da super oferta e sub oferta de produto em virtude da entrada e saída de criadores não efetivos no processo, pelas pressões da indústria de carnes para o achatamento de preços e contratos de exportação vulneráveis em momentos de incidência de algum tipo de doença no rebanho. Na busca de equalização destes problemas, os agricultores voltam-se para a estratégia de diminuição de custos para poder operacionalizar nas épocas de baixo retorno econômico e assim possibilitar a produção lucrativa por um período satisfatório de tempo.

Dentre os fatores que mais oneram a produção, a ração é o mais representativo chegando a níveis entre 75 e 80% do custo total, que em algumas situações pode comprometer o retorno financeiro da atividade. Alternativas que

permitam a diminuição dos custos são importantes, e a mais observada nas propriedades é a elaboração das dietas na própria propriedade com a aquisição dos insumos de forma direta pelos produtores.

Esta prática pode ter algumas conseqüências como a sub utilização ou super utilização dos insumos a serem adicionados às rações, mesmo que sejam produzidas sob orientação técnica. Alia-se a isto o fato de que os suínos de uma maneira geral, apresentam uma baixa taxa de absorção de nutrientes, o que força que para a absorção de níveis sugeridos por nutricionistas, as quantidades de nutrientes adicionados são sempre em níveis “bastante” superiores aos demandados pelos animais.

A super oferta de nutrientes poderá acarretar em algumas conseqüências para o produtor e para o ambiente. Doses excessivas podem proporcionar toxidez do elemento, fato raro pelo que se conhece de nutrição suína. Contudo, representam gastos elevados para o produtor, pois a adição de quantidades superiores às demandadas pode ser encarada como um excesso alimentar, que o animal não utilizará e ainda uma fonte de contaminação ambiental. Assim, as quantidades adicionadas em doses elevadas e não absorvidas pelo animal serão transferidas aos dejetos, os quais serão distribuídos no ambiente, posteriormente.

A suinocultura é uma atividade com alto potencial de poluição devido a sua alta capacidade de geração de resíduos. Estima-se que um suíno produza em resíduos o equivalente a 3,5 homens (LINDNER, 1999). Regiões de elevada concentração de suínos normalmente apresentam sérios problemas ambientais, devido principalmente às características do resíduo produzido, rico em coliformes e elementos químicos, e também às elevadas quantidades de resíduos gerados. O destino destes resíduos deve ser de forma a causarem o mínimo impacto ambiental possível. Uma das possibilidades mais conveniente e aceita é a sua distribuição em áreas agrícolas, onde os solos assumiriam o papel de conversão deste resíduo, pela redução no numero de coliformes e ciclagem dos elementos presentes, envolvendo assim além dos microrganismos, espécies que necessitam destes para o seu ciclo de vida.

2.2 OBJETIVOS

- Avaliar a composição de rações fornecidas aos animais e dos dejetos aplicados aos solos nas microbacias Rio Coruja/bonito e Lajeado Fragosos em Santa Catarina e inferir sobre sua importância na contaminação do ambiente.
- Analisar os sistemas de produção de suínos procurando identificar aquele(s) com maior potencial de contaminação do ambiente.

2.3 HIPÓTESE

É possível minimizar o impacto da distribuição de dejetos de suínos no ambiente, através de maior racionalidade na composição das rações.

2.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de suínos no Brasil, que era de forma predominantemente artesanal até as décadas de 50 e 60, sofre uma grande transformação, principalmente devido à inclusão de novas tecnologias como promotores de crescimento, antibióticos e fontes inorgânicas de minerais. Tais insumos inseridos com o objetivo de aumentar a capacidade produtiva podem se tornar fonte de contaminação do ambiente ao longo do tempo (GUIVANT e MIRANDA, 2004). Os resíduos produzidos que eram convertidos na própria unidade de produção, torna-se problema devido a alta quantidade produzida. Tão preocupante quanto a grande quantidade produzida é a característica deste resíduo, que é composto por elementos químicos essenciais aos organismos superiores, porém em quantidades relativamente baixas e ainda de forma desbalanceada. Esta característica do resíduo se deve ao tipo de alimentação usada, teores minerais utilizados nesta alimentação, manejo de produção adotado e ainda da capacidade diferenciada dos suínos na assimilação dos nutrientes.

2.4.1. Rações suínas

A produção de suínos representa um importante segmento na atividade econômica brasileira, pois é um setor preponderante para a manutenção do homem no campo e na geração de renda no meio rural. No Brasil, destaca-se o Estado de

Santa Catarina como o de maior rebanho e maior produção (EMBRAPA, 2004,). Por isso esse Estado é também um dos maiores produtores de rações balanceadas, empregando um nível tecnológico dos mais elevados (UFV, 2005).

A alimentação de suínos se constitui em um capítulo à parte dentro da alimentação animal, pois admite estudos no sentido de se obter o máximo de rendimento no menor período de tempo, assim como a produção a um custo mínimo sem, no entanto, caracterizar a nutrição adequada (ANDRIGUETTO et al.,1983). Entre estes dois extremos, deve-se buscar a alimentação adequada aos suínos, que permita atingir os dois propósitos simultaneamente. A alimentação adequada a ser fornecida aos suínos será fruto de uma série de trabalhos científicos acerca das características dos alimentos e dos requerimentos dos suínos.

O conhecimento sobre a produção de rações é de suma importância para a obtenção de formulações de dietas apropriadas às exigências do setor de produção de suínos e este processo depende do conhecimento das exigências nutricionais dos suínos e das características nutricionais das fontes de nutrientes (NRC, 1998). Uma melhor compreensão dos requerimentos nutricionais dos suínos e das fontes nutricionais permite um refinamento das dietas fornecidas aos animais evitando-se assim, o fornecimento em excesso e a liberação dos componentes adicionados no ambiente (NRC, 1998), o que poderia vir a causar distúrbios e/ou contaminações.

As exigências nutricionais dos suínos estão na dependência de vários fatores como raça, linhagem, sexo, heterose, estágio de desenvolvimento do animal, consumo de ração, nível energético da ração, disponibilidade de nutrientes, temperatura ambiente, umidade do ar, estado sanitário do animal, etc. (UFV, 2005). Para suprir estas exigências deve ser fornecida uma dieta balanceada, cujos principais componentes são energia, aminoácidos, minerais, vitaminas e água, que são necessárias pelos suínos para a manutenção corporal, crescimento, reprodução e lactação. A síntese de músculos e tecido adiposo, ossos, pêlos, pele e outros componentes corporais, resultam em acúmulo de água, proteína, lipídeos e cinzas e são dependentes de uma dieta adequada de suplementação destes nutrientes. Os suínos necessitam ser providos destes nutrientes essenciais em quantidades adequadas e em formas que são palatáveis e eficientemente utilizadas de forma a proporcionar um ótimo crescimento, reprodução e lactação (NRC, 1998).

Dentre os requerimentos nutricionais dos suínos o enfoque do presente estudo recairá sobre os minerais, especialmente microminerais, (aqui chamados de

metais pesados), disponibilizados aos suínos na forma de suplementos minerais que são adicionados às rações. Os suínos têm a necessidade de uma certa quantidade de elementos inorgânicos que incluem Ca, Cl, Cu, I, Fe, Mg, Mn, P, K, Se, Na, S e Zn. Recentemente o Cr foi reconhecido como mineral essencial, mas ainda sem informações das quantidades requeridas (NRC, 1998). O Co também é requerido para a síntese da vitamina B12. Outros elementos também podem ser requeridos em pequenas quantidades, como As, B, Br, F, Mo, Ni, Si, Tin e V, que exercem algum tipo de função fisiológica na maioria das espécies, porém, para estes elementos, não há ainda uma comprovação de sua essencialidade (NRC, 1998).

Os suínos criados em sua maioria de forma confinada, sem contato com solo e sem fornecimento de forragem na alimentação, têm que receber em sua dieta suplementação destes elementos, pois não conseguem assimilar as quantidades necessárias a partir apenas de milho e/ou farelo de soja que constituem a maior parte da ração. Os elementos que provavelmente são mais deficientes em rações à base de farelo de soja e milho são o Ca, P, Na e Cl (considerados macrominerais) e o Fe, Cu, Zn, Mn, I e Se (considerados microminerais) (NICOLAIEWSKY & PRATES, 1994). As funções destes elementos para os suínos são extremamente variáveis, e vão desde funções estruturais em alguns tecidos a reguladoras em outros.

A importância dos elementos adicionados às rações, embora variável, torna-se importante em virtude da natureza desse estudo, motivo pelo qual é feita uma abordagem do papel dos minerais no desenvolvimento dos suínos. São apresentadas as formas e quantidades adicionadas às rações, objetivando compreender os motivos pelos quais são adicionadas nas rações quantidades maiores do que as necessárias aos animais.

2.4.2 Macrominerais

Os macrominerais Ca, P, Ca, Mg e N são de extrema importância para o desenvolvimento animal e, da mesma forma que os microminerais, podem constituir um problema a partir dos excessos presentes nos dejetos e distribuídos no ambiente. Vários trabalhos procuraram identificar e quantificar os problemas relacionados a estes elementos (BASSO, 2003; BERWANGER, 2006). Como as dietas fornecidas aos animais devem conter teores destes minerais, o presente

trabalho fará uma citação das funções e limites dos mesmos sem, no entanto, um aprofundamento maior nos problemas advindos das concentrações presentes, já que não é objetivo desse trabalho.

2.4.2.1 Cálcio (Ca) e fósforo (P)

O Ca e P apresentam um importante papel no desenvolvimento e manutenção do esqueleto (QIAN et al, 1996) e também como suporte do crescimento dos órgãos e músculos (ANDRIGUETTO, 1981), bem como na performance de outras funções fisiológicas. Uma adequada relação Ca:P está entre 1:1 a 1,25:1, quando baseada nos teores totais dos elementos e 2:1 a 3:1, quando leva-se em consideração o teor de P disponível (QIAN et al, 1996). As quantidades requeridas de ambos os elementos aumentam com o peso do animal, variando de 2,25 a 13,84 g dia⁻¹ para o Ca e 1,75 a 12,30 g dia⁻¹ para o P. Por conseqüência, as concentrações nas dietas diminuem ao longo da vida animal, de 0,90 a 0,45 g kg⁻¹ de Ca e 0,70 a 0,40 g kg⁻¹ de P (NRC, 1998).

2.4.2.2 Magnésio (Mg)

O Mg é um cofator de muitos sistemas enzimáticos e um constituinte dos ossos (NRC, 1998), sendo estes considerados reservatórios do Mg. Pode ainda se relacionar ao trabalho muscular e com o sistema nervoso (ANDRIGUETTO, 1981). A concentração do Mg deve situar-se entre 300 e 500 mg kg⁻¹ e o requerimento cresce ao longo do desenvolvimento da vida animal, de 0,10 a 1,23 g dia⁻¹ (NRC, 1998).

2.4.2.2 Potássio (K)

O K é o terceiro mais abundante mineral presente no suíno, suplantado apenas pelo P e Ca, entretanto no tecido muscular é o mais abundante. As funções que exerce no metabolismo animal estão relacionadas ao balanço eletrolítico e funções neuromusculares (ANDRIGUETTO, 1981; NRC, 1998). Também serve como cátion monovalente no balanço de ânions intracelulares (NRC, 1998). A carência do elemento normalmente se traduz em distúrbios de crescimento, da ovulação e esterilidade (ANDRIGUETTO, 1981). Seu requerimento é aumentado

com o peso animal e varia de 0,75 a 5,23 g dia⁻¹. As concentrações nas dietas variam de 3,0 a 17,0 g kg⁻¹ (NRC, 1998).

2.4.2.3 Nitrogênio (N)

O N em suínos é fornecido na forma proteica. Sabendo-se que proteínas são compostas de aminoácidos, estes são adicionados às rações. Há um pressuposto que a cada 100 g de aminoácidos, 16 g são de N, perfazendo uma relação de 6,25. Portanto o teor de N nos aminoácidos multiplicado por 6,25, indica o teor proteico da ração (NRC, 1998; UFV, 2005). As funções exercidas pelas proteínas são as mais diversas e importantes, podem estar relacionadas a transportes, a manutenção da pressão osmótica, podem atuar como anticorpos, podem compor tecidos musculares e também apresentar efeito hormonal e antioxidante e ainda estarem relacionados à produção (ANDRIGUETTO, 1981).

Os teores de aminoácidos requeridos pelos animais são variáveis, de acordo com o sexo e a classe na qual se enquadram (UFV, 2005). Há uma diminuição com o ganho de peso do animal, sendo que para as fases iniciais, em torno de 5 kg de animal, a concentração é de 1,45%, 10 kg 1,25%, 15 kg 1,15% e 20 kg 1,05% (NRC, 1998).

A deficiência de aminoácidos em suínos mostra poucos sinais, sendo mais observada a redução na alimentação ocasionada pela falta de apetite, causando aumento na perda de aminoácidos nos dejetos, o que caracterizaria uma diminuição na absorção, e ainda um crescimento desuniforme (NRC, 1998). A principal observação em relação ao excesso é a possível ocorrência de diarreia (NRC, 1998; ANDRIGUETTO, 1981).

2.4.3 Microminerais - Metais pesados

2.4.3.1 Cobre (Cu)

O Cu teve sua importância reconhecida na nutrição animal em 1926, quando Mc Hargue demonstrou que o elemento era essencial para a vida de ratos (ANDRIGUETTO et al, 1981). O Cu tem um papel essencial para a síntese da hemoglobina e também para a síntese e ativação de muitas enzimas necessárias

para o metabolismo dos suínos (MILLER, 1979 apud NRC, 1998, ENSMINGUER & PARKER, 1997) auxiliando ainda na prevenção de anemia (ENSMINGUER & PARKER, 1997) por que a deficiência do elemento pode levar a uma baixa mobilização do Fe no organismo.

Muitas alterações bioquímicas e fisiológicas têm sido reportadas a partir da deficiência de Cu. Uma das mais preocupantes é a diminuição da mobilização do Fe que causa anemia do animal (ENSMINGUER & PARKER, 1997; NELSEN et al, 1992), acarreta ainda, ruptura da aorta e hipertrofia cardíaca (NELSEN et al., 1992). Os sintomas clínicos de deficiência de Cu incluem fraqueza e ataxia (NELSEN et al., 1992) e perda de apetite e redução do crescimento (ANDRIGUETTO et al, 1981).

Apresenta também um papel importante relacionado à ação antibacterial do elemento (ENSMINGUER & PARKER, 1997), porém para esta ação é requerida uma dose mais elevada nas rações. Elevados níveis de Cu na dieta alimentar de suínos em crescimento estimulam o crescimento, o consumo de ração e a eficiência da utilização das rações (CROMWELL, 1997). O autor salienta ainda que elevadas concentrações de Cu inorgânico (CuSO_4) têm efeito farmacológico e isto estimula o crescimento dos animais. Pela importância mostrada, rotineiramente o Cu é suplementado aos suínos em quantidades acima das requeridas (ARMSTRONG et al., 2004).

As quantidades de Cu adicionadas nas rações são na ordem de 6 mg kg^{-1} para leitões (ENSMINGUER & PARKER, 1997; NRC, 1998; CARSON, 1992), sendo que os requerimentos para os outros estágios são provavelmente maiores (NRC, 1998). As necessidades reais de Cu não estão ainda bem definidas, sendo aceite mundialmente que níveis em torno de $6 - 10 \text{ mg kg}^{-1}$ são suficientes para todas as classes de suínos (ANDRIGUETTO, 1981). Níveis similares são sugeridos por Nicolaiewsky & Prates (1995). Entretanto, é reconhecido também que há um ganho de peso e eficiência alimentar com altos níveis de Cu nas rações. Valores de até 250 mg kg^{-1} mostraram-se eficientes na melhoria do desempenho dos animais, porém, ressalta o autor, nestes níveis se faz necessária à suplementação de outros elementos em quantidades maiores para o equilíbrio nutricional da dieta. Cronwell (1989) indica que a dose de 242 mg kg^{-1} de Cu na forma de CuSO_4 proporcionou a máxima estimulação para o crescimento de suínos.

Os principais benefícios advindos da elevação na suplementação de Cu na dieta seriam: melhor conversão alimentar, melhor crescimento, melhor rendimento

de abate, maior espessura de tocinho e carcaças mais curtas (ANDRIGUETTO, 1981). Porém, nestes níveis elevados há uma grande variação de rendimento entre os animais, apresentando até níveis negativos de ganho, mostrando que se está no limiar dos níveis de toxidez animal (ANDRIGUETTO, 1981). Estes fenômenos estariam mais relacionados a animais de maior peso do que animais leves ou jovens. Para teores acima de 250 mg kg^{-1} são esperados sintomas de toxidez (ANDRIGUETTO, 1981; CARSON, 1992), sendo que este valor é considerado o Máximo Nível Tolerável (MNT) (CARSON, 1992). A suplementação de doses maiores deve vir obrigatoriamente acompanhada da elevação dos níveis de outros elementos, como Fe e Zn (CARSON, 1992). Os indícios de toxidez são: atraso no crescimento, anemia, úlceras no esôfago e partes do estômago e aumento da sensibilidade em relação a infecções (ANDRIGUETTO, 1981; CARSON, 1992). A forma de atuação dos níveis elevados de Cu não é bem definida, mas acredita-se que há um menor índice de **coli** no intestino delgado; um menor índice de **clostrídium** no intestino, menor presença de H_2S no intestino e ainda uma melhor digestibilidade de proteínas, gorduras e glicídios (ANDRIGUETTO, 1981).

São várias as formas que o elemento pode ser adicionado às rações, sendo que entre elas há diferença de disponibilidade. As principais formas de Cu, com disponibilização biológica do elemento incluem os sulfatos, carbonatos e os cloretos (CROMWELL, 1998), embora não sejam as que apresentam as maiores concentrações por produto (ENSMINGUER & PARKER, 1997). As formas sulfite e óxido são menos disponíveis aos suínos (CROMWELL, 1998). As formas com base em complexos orgânicos parecem ter as mesmas propriedades que os sulfatos para a disponibilização de Cu. Recentes pesquisas têm indicado que citrato de Cu (CuCit) pode estimular o crescimento, inclusive em menores concentrações que o CuSO_4 (EWING et al., 1998).

2.4.3.2 Zinco (Zn)

O Zn é um dos microelementos essenciais ao desenvolvimento dos suínos, é constituinte de muitas metaloenzimas, incluindo DNA e RNA sintase e transferase, muitas enzimas digestivas e é associado ao hormônio insulina. Possui também um papel importante no metabolismo de proteínas, carboidratos e lipídeos (NRC, 1998, ANDRIGUETTO, 1981) e vitaminas, como a vitamina A, por exemplo, mantendo-a

em concentrações normais no sangue. É um componente específico da anidrase carbônica, que é uma enzima que atua no equilíbrio ácido-básico do organismo (ANDRIGUETTO, 1981) e, ainda no processo de calcificação.

O suíno tem o seu requerimento de Zn afetado por vários fatores como teor de outros elementos na dieta, origem e forma de aplicação e, ainda níveis proteicos (NRC, 1998). O metabolismo do Zn pode ser afetado devido às alterações que o mesmo pode sofrer com elementos como Cd, Ca, Cu, Fe, Mn e Se (ANDRIGUETTO, 1981). Os teores de Zn requeridos pelos suínos são baixos, sendo que à medida que maiores teores de Ca são consumidos, maiores teores de Zn são requeridos (ENSMINGUER & PARKER, 1997). Para NRC (1998) o teor requerido é variável, desde 15 mg kg⁻¹ para leitões, até 50 mg kg⁻¹ para suínos em crescimento e, para suínos em produção, os níveis não são bem conhecidos.

Uma vez que a demanda nutricional não seja atendida, ocorre a deficiência, que apresenta sintomas bem definidos, sendo o principal a paraqueratose, que é um tipo de lesão que ocorre na epiderme. Outros sintomas também ocorrem, como a baixa taxa de crescimento, baixa conversão alimentar, desenvolvimento retardado e também um desenvolvimento retardado dos testículos (ANDRIGUETTO, 1981; ENSMINGUER & PARKER, 1997; NRC, 1998). Dietas deficientes de Zn na gestação e lactação tendem a produzir leitões pequenos e com baixos níveis de Zn nos tecidos, e também alteram para baixo os níveis de Zn no leite destas porcas (NRC, 1998).

Similarmente ao Cu, o Zn pode ser fornecido em doses elevadas para ter efeito farmacológico e conseqüente efeito estimulante para os suínos, porém há discordância entre os valores sugeridos por diversos autores. Teores em torno de 1.000 mg kg⁻¹ mostraram-se benéficos e ao mesmo tempo tóxicos quando fornecidos aos suínos, bem como teores entre 2.000 e 4.000 mg kg⁻¹ (NRC, 1998). O uso farmacológico do elemento estaria relacionado ao controle de *Escherichia coli* em leitões (HAHN & BAKER, 1993). O NRC (1998) considera que estes níveis de fornecimento estão acima dos considerados seguros para os leitões, o que é endossado por CARSON (1992), que afirma que o provável MNT de Zn nas rações é de 300 mg kg⁻¹, possivelmente porque sais em grandes quantidades não são palatáveis e níveis na ordem de 2.000 mg kg⁻¹ podem causar diminuição do crescimento, artrite, hemorragia intramuscular e gastrite. Afirma o autor ainda que o Zn interage competitivamente pela absorção com o Fe, Ca e Cu.

Embora os alimentos naturais apresentem quantidades razoáveis de Zn e, em algumas situações como cereais, farelo de grão e farinha de ossos há um teor elevado, a disponibilidade para os animais é baixa, devendo ocorrer algum fator que prejudique a absorção do Zn (ANDRIGUETTO, 1981). Este fenômeno exige a suplementação do elemento, que pode ser realizada na forma química. As principais fontes de fornecimento de Zn aos suínos são na forma de carbonato, cloreto, sulfato, óxido e proteinato, sendo a mais econômica a forma óxido, com aproximadamente 80% de concentração do elemento (ANDRIGUETTO, 1981); porém não é a de maior disponibilidade (ENSMINGUER & PARKER, 1997). As anteriormente citadas apresentam uma disponibilidade elevada próximo a 100% (NRC, 1998; ENSMINGUER & PARKER, 1997).

Nos últimos anos fontes alternativas de Zn têm sido propostas para o fornecimento às rações, sendo que complexos Zn-metionina tem se mostrado mais eficientes na disponibilização de Zn aos suínos que os tradicionais óxidos e sulfatos (WEDEKIND, 1992).

2.4.3.3 Manganês

O Mn é um constituinte essencial ao desenvolvimento dos animais, é encontrado em pequenas quantidades na maioria dos tecidos e em diferentes concentrações. Apresenta várias funções, é ativador de várias enzimas, entre as quais se incluem a arginase, enolase, tiaminase e de enzimas essenciais no metabolismo de carboidratos, lipídeos e proteínas. O Mn também tem um papel fundamental na formação da matriz orgânica óssea (ANDRIGUETTO, 1981; NRC, 1998; ENSMINGUER & PARKER, 1997).

Normalmente o Mn está presente em quantidades adequadas na maioria das rações à base de milho e soja fornecida aos suínos; porém isto pode não ser adequado para a ótima performance reprodutiva das porcas (ENSMINGUER & PARKER, 1997), necessitando assim de suplementação. As quantidades requeridas de Mn pelos suínos é pequena, na faixa de 2 a 10 mg kg⁻¹ (CARSON, 1992). Para Nicolaiewsky & Prates (1995), as necessidades estão na ordem de 5 mg kg⁻¹ para os animais em crescimento e terminação e 20 mg kg⁻¹ para as porcas em gestação e lactação, mas alguns autores ainda não as consideram bem estabelecidas (NRC,

1998). Christianson (1990) afirma que a suplementação na ordem de 10 a 20 mg kg⁻¹ proporcionou maior número de nascidos vivos e menor período de retorno ao cio das porcas do que quando fornecido apenas 5 mg kg⁻¹. Esta diminuição do número de nascidos vivos está associada ao peso dos animais mais elevados o que proporciona maior resistência ao feto. A baixa taxa de sobrevivência de crias, a diminuição da taxa de crescimento, a redução da fertilidade e abortos freqüentes e ainda a esterilização de machos são indícios de deficiência de Mn (ANDRIGUETTO, 1981; ENSMINGUER & PARKER, 1997) e ainda enfraquecimento da estrutura óssea (ENSMINGUER & PARKER, 1997; NRC, 1998).

Dosagens elevadas como as do Cu e Zn não são comuns, embora Apple et al (2004) indicam a suplementação de 320 a 350 mg kg⁻¹ nas rações de suínos em crescimento para a melhoria da qualidade da carne animal. Salientam ainda que estes teores não afetaram de forma adversa a performance e nem a composição de carcaça.

Níveis de toxidez de Mn também não são bem definidos (NRC, 1998), porém Carson (1992) afirma que suplementações na ordem de 50 mg kg⁻¹ reduzem o crescimento e diminuem o apetite de suínos jovens e níveis de 4.000 mg kg⁻¹ causam rigidez e afetam o caminhar. O provável MNT não é citado.

As principais formas de adição de Mn às rações são dióxido, carbonato, cloreto, óxido e sulfato, sendo as mais biodisponíveis os cloretos e os sulfatos (ENSMINGUER & PARKER, 1997), porém; segundo o mesmo autor, a mais comumente utilizada é na forma de óxido.

2.4.3.4 Níquel (Ni)

O Ni foi identificado há pouco tempo como elemento essencial ao desenvolvimento dos animais (NRC, 1998), sendo considerado um constituinte normal do organismo animal (ANDRIGUETTO et al., 1981). Estudos indicando quantidades e formas a serem fornecidas ainda são incipientes ou de difícil acesso. Na literatura tradicional poucos trabalhos são encontrados abordando o elemento.

O Ni parece estar envolvido com a bioquímica das proteínas e ácidos nucleicos e, possivelmente, apresenta importantes funções no metabolismo e/ou na estrutura das membranas (ANDRIGUETTO et al., 1981). O Ni é um componente da urease, porém o mecanismo metabólico para a compreensão da essencialidade do

elemento não está estabelecido (SPEARS, 1977). Pode servir também como um cofator ou ser componente estrutural de certas metaloenzimas e facilitar o metabolismo ou a absorção do Fe (NRC, 2000; ANDRIGUETTO et al., 1981). Em doses baixas reforça a ação da insulina e em doses elevadas a inibe (ANDRIGUETTO et al., 1981).

Os primeiros estudos mostraram que as doses para causar deficiência em animais são muito pequenas, na ordem de 2 a 40 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de Ni, sendo que os experimentos para a detecção das deficiências desta magnitude são complicados, pois exigem isolamento total dos animais, filtragem de ar e água e exclusão total de qualquer fonte de Ni na alimentação dos animais (NRC, 1980). O mesmo autor cita que os requerimentos para ratos e galinhas são da ordem de 50 a 80 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e sugerem os mesmos para suínos, cabras e ratos. Valores maiores são sugeridos por ANDRIGUETTO et al (1981), afirmando que as necessidades devem situar-se em torno de 3 mg kg^{-1} , como suplementação.

Os sintomas de deficiências de Ni são de difícil ocorrência por conta desta baixa exigência, mas há indícios de problemas reprodutivos e alto índice de mortandade ao nascimento (NRC, 1980). Em ratos foi observada baixa taxa de crescimento e baixa concentração de hemoglobina no sangue (NRC, 2000). Suínos apresentaram baixo ganho de peso e ainda em recém nascidos de porcas deficientes, lesões cutâneas semelhantes a paraqueratose, indicando que a deficiência de Ni pode interferir no metabolismo do Zn (ANDRIGUETTO, 1981).

Não é comum a adição de Ni às dietas, pois devido às baixas concentrações exigidas e o que é fornecido naturalmente já supre a demanda. As concentrações de Ni de componentes utilizados em dietas de gado foram verificadas por O'Dell et. al. (1971), os quais observaram que os valores situam-se na faixa de 0,4 mg kg^{-1} a até 3,6 mg kg^{-1} . Os teores médios encontrados foram de 0,4 mg kg^{-1} para o milho; 1,0 mg kg^{-1} para a aveia; 3,6 mg kg^{-1} para soja; 1,4 mg kg^{-1} para alfafa e 0,6 mg kg^{-1} para a semente de algodão. Teores dos elementos em forrageiras são normalmente superiores aos citados.

Além destes componentes que podem constituir a base alimentar dos suínos, os suplementos minerais também podem ser fonte de entrada do Ni na dieta, normalmente associados como impurezas nas fontes de P. Os teores de Ni em suplementos normalmente utilizados como fonte de P às rações variam de 0,5 a 40,6 mg kg^{-1} (Anexo 1, UFV, 2005), que mesmo tendo o fator diluição quando da

elaboração da ração, pode ocorrer em doses superiores à demanda dos animais em algumas situações.

Os animais superiores parecem ter boa tolerância à exposição ao metal, pois baixas concentrações nas dietas alimentares não proporcionam efeitos adversos visíveis, estes sintomas são observados com teores a partir de 40 mg kg⁻¹ para Andriguetto (1981) e 250 mg kg⁻¹ para NRC (1998), sendo comuns a partir de 1.000 mg kg⁻¹ (NRC, 1980). Os principais sintomas desta toxidez são a diminuição no consumo de ração e conseqüente diminuição de crescimento (ANDRIGUETTO, 1981). Porém, mesmo em doses baixas, foi observada uma diminuição da taxa de natalidade das gerações futuras, mesmo sem sintomas clínicos. A toxicidade do elemento pode ser afetada pela forma do Ni, espécie, idade, estado reprodutivo, tempo de exposição e ainda nutrientes disponibilizados. A relativa tolerância dos animais a dietas com teores elevados de Ni pode estar associada a baixa taxa de assimilação pelo organismo dos animais, pois grande parte do que é ingerido é excretado nas fezes e urina e em quantidades menores no suor e na bile (NRC, 2000).

2.4.3.5. Chumbo (Pb)

O Pb é um metal pesado que ocorre naturalmente na crosta terrestre. Raramente é encontrado na forma isolada, normalmente é encontrado combinado com dois ou mais elementos formando compostos. É de ocorrência natural no ambiente, mas a atividade humana proporcionou a concentração do elemento nas últimas décadas, o que o torna um problema (ATSDR, 2005). O Pb é considerado um dos maiores poluentes ambientais e um dos principais responsáveis pelo envenenamento acidental de animais domésticos, (NRC, 1972). Não é considerado um elemento essencial ao desenvolvimento, sendo, portanto mais difícil a obtenção de materiais bibliográficos com ênfase animal; porém em relação a contaminação, alguns foram ser encontrados, e este é o enfoque dado.

Mesmo não sendo um elemento essencial NRC (1980) observou que a adição de 1 mg kg⁻¹ de Pb à dieta proporcionou um aumento de 16 % no crescimento de ratos, mas ao aumentar a adição para 2,5 mg kg⁻¹, houve perda de 33% na taxa de crescimento. A partir de 1984 testes com suplementação de Pb em ratos e suínos foram desenvolvidos e mostraram que doses inferiores a 30 µg kg⁻¹ proporcionaram

sintomas de deficiência. No entanto, possivelmente o benefício do elemento deve-se mais a propriedades terapêuticas do que função metabólica propriamente dita, já que os sintomas estão associados ao metabolismo do Fe, não comprovando assim a sua essencialidade. O Pb, por sua reatividade, tem a propriedade de interferir em diversos processos metabólicos do animal (NIELSEN, 1998; NRC, 1980).

Doses elevadas podem causar toxidez em animais expostos ao Pb e os efeitos são indiretos, provavelmente resultantes da interferência do Pb em funções enzimáticas em locais específicos, causando anomalias em sistemas como o hematológico, nervoso, renal ou no próprio esqueleto. O tratamento e a própria diagnose dependerá da compreensão dos mecanismos envolvidos (NRC, 1972). Os efeitos tóxicos observados a partir da contaminação com Pb são similares tanto para a exposição via oral quanto inalação.

O Pb tende a se acumular nos ossos em cerca de 90 % e ser imóvel no organismo e de baixa taxa de absorção por parte dos animais, sendo que os não ruminantes absorvem aproximadamente 10% da dieta diária e os ruminantes apenas cerca de 3% (NRC, 1972; ANDRIGUETTO, 1981). Este fenômeno traz consigo os aspectos positivos e negativos, pois se por um lado a possibilidade de contaminação animal é pequena, devido a baixa taxa de assimilação, a possibilidade de contaminação ambiental passa a ser elevada, devido a alta liberação para o meio através dos dejetos, bem como a própria permanência do elemento no ambiente, devido a sua alta reatividade.

O Pb afeta todos os órgãos e sistemas tanto de corpos de animais quanto de seres humanos. Os efeitos mais sentidos parecem ser neurológicos (particularmente em crianças), hematológicos e cardiovasculares (ATSDR, 2005). Os principais sinais clínicos nas diversas espécies são anemia, anorexia, depressão, cólicas, vômitos, salivação excessiva e perda de peso, podendo chegar até a morte (AMMERMAN et al., 1973). Sintomas de toxidez crônica são raros em ruminantes e mais comuns em não ruminantes (NRC, 1980). Em doses consideradas baixas, de 1 até 100 mg kg⁻¹, não foram observados sintomas em bezerros, bovinos e patos. Quando implementadas dietas com maiores teores, os sintomas tendem a aparecer e tornam-se preocupantes. Doses de 200 a 400 mg kg⁻¹ provocaram a morte de bezerros e de 600 a 800 mg kg⁻¹ a morte de bovinos mais velhos e também carneiros. Devido a estes valores ANDRIGUETTO et al. (1981) citam que para que haja intoxicação as doses devem ser altas.

Em suínos, há pequena possibilidade de ocorrência de toxidez de Pb e as mesmas quando ocorrem são acidentais. Os suínos são considerados resistentes à exposição ao Pb, e conseqüentemente são raros os casos de campo. Experimentalmente, suínos foram submetidos por 90 dias à dieta rica em Pb, consumindo $35,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso vivo e não mostraram contaminação por Pb, chegando a apresentar uma concentração de $290 \text{ } \mu\text{g dL}^{-1}$ de Pb na corrente sanguínea (LASSEN e BUCK, 1979). Níveis considerados tóxicos seriam observados com dosagens próximas de 600 mg kg^{-1} e os principais sintomas são diarreia, salivação excessiva, diminuição do apetite, bruxismo redução na taxa de crescimento, tremores musculares, ataxia, incremento na taxa de respiração, diminuição dos batimentos cardíacos, visão danificada e morte (CARSON, 1992).

As principais fontes de Pb são águas de fontes próximas a minas do metal, ingestão involuntária de tinta, locais de evaporação de gasolina que contenha o aditivo, próximo a postos de gasolina, por exemplo, e em algumas situações utilização de insumos com elevado teor do elemento (ANDRIGUETTO, 1981, MARÇAL, 2003). NRC (1980) coloca ainda que para animais domésticos, uma fonte de contaminação pode ser em locais de armazenamento e produção de baterias, que utilizam placas de Pb. Existem outros meios de entrada de Pb no sistema, Marçal (2003) afirma que blocos salinos para suplementação mineral são uma das principais fontes de entrada de Pb para a contaminação dos bovinos nos estados do Mato Grosso do Sul e Paraná. Os componentes utilizados para a suplementação de P em rações suínas podem ter Pb como contaminante, com valores variando entre $10,0$ e $48,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (UFV, 2005).

2.4.4 Composição dos dejetos

Na produção de suínos tradicionalmente têm se buscado por parte de produtores e nutricionistas a máxima performance individual animal. Para isto, dietas são formuladas considerando-se apenas o ganho de peso e normalmente o que é excretado pelo animal é desconsiderado sob esta ótica. Conseqüentemente, as dietas com suplementações elevadas para obter a máxima performance individual resultam em uma quantidade excessiva de nutrientes excretados nas fezes e urina (NRC, 1998).

As relações entre teores presentes nas rações e teores assimilados foram estudados por Kornegay & Harper (1997), os quais observaram que para os suínos submetidos a rações comumente comercializadas os teores assimilados dos nutrientes absorvidos são: 30 a 55 % do N, 30 a 50 % do Ca, 20 a 50 % do P, 5 a 20 % do K, 10 a 25 % do Na, 15 a 30 % do Mg, 5 a 30 % do Cu, 5 a 30 % do Zn, 5 a 10 % do Mn e 5 a 30 % do Fe. Em virtude disto, a taxa excretada dos nutrientes são de 45 a 60 % do N, 50 a 80 % do Ca e P, e 70 a 95 % do K, Na, Mg, Mn, Zn, Cu, e Fe.

Uma parcela dos altos índices de nutrientes excretados pode ser creditada aos elevados teores encontrados nas dietas alimentares. Alguns nutricionistas de animais chamam este excesso de fator de segurança incluído nas dietas devido à variabilidade nutricional de componentes das rações, ou para compensar uma certa disponibilidade do nutriente na matéria prima (NRC, 1998).

A quantidade de nutrientes excretados pode ser influenciada por diversos fatores. Dentre os principais cita-se a qualidade, fonte e nível do elemento na ração, nível e proporção de outros nutrientes, idade, classe e estado nutricional do animal e ainda fatores ambientais (NRC, 1998). Porém, em virtude do sistema adotado pela maioria dos suinocultores em suas criações, os resíduos da atividade podem conter muitas vezes outros componentes. Estes componentes podem ser matéria orgânica, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, sódio, magnésio, manganês, ferro, zinco, cobre e outros elementos incluídos nas dietas dos animais (SILVA, 1996).

Existem divergências em relação à definição dada ao resíduo produzido e, Konzen (1983) o definiu como dejetos líquidos de suíno, que é constituído por fezes, urina, água desperdiçada pelos bebedouros e de higienização, resíduos de ração, pêlos, poeiras e outros materiais decorrentes do processo criatório. O esterco, por sua vez, é constituído pelas fezes dos animais que, normalmente, se apresentam na forma pastosa ou sólida. Desta forma a abordagem que melhor se enquadra ao propósito do trabalho é a de dejetos líquidos de suíno e será adotada no trabalho. A suinocultura é uma atividade com grande capacidade de geração de resíduos e por conseqüência altamente poluidora. A quantidade total de esterco produzida por um suíno varia de acordo com o seu desenvolvimento ponderal, mas apresenta valores decrescentes de 8,5 a 4,9% em relação a seu peso vivo/dia para a faixa de 15 a 100 kg. Cada suíno adulto produz em média 7 - 8 litros de dejetos líquidos por dia ou 0,21 - 0,24 m³ de dejetos por mês (JELINEK, 1997, apud EMBRAPA, 2001). Alguns

animais como as porcas em lactação podem chegar a produzir 27 litros de dejetos por dia (Tabela 1).

Tabela 1. Produção média diária de dejetos nas diferentes fases produtivas dos suínos.

Categoria	Esterco kg dia ⁻¹	Esterco + urina kg dia ⁻¹	Dejetos Líquidos litros dia ⁻¹
Suínos (25 – 100 kg)	2,30	2,90	7,00
Porca gestação	3,60	11,0	16,0
Porca lactação + leitões	6,40	18,00	27,0
Cachaço	3,00	6,00	9,00
Leitões na creche	0,35	0,95	1,40

Adaptado de OLIVEIRA (1993)

Associado a este fator ocorre ainda a concentração da produção, onde um número cada vez menor de produtores responde por uma produção cada vez maior de suínos, acarretando na geração de um volume exagerado de dejetos por propriedade (EPAGRI, 1996). Por isso que as regiões sob influência de agroindústrias, onde há concentração na produção animal, estão diante de um sensível dilema do ponto de vista ambiental, e com poucas opções. Se continuarem as práticas agrícolas como as do passado, danos contínuos sobre os recursos hídricos serão sentidos e perdas de áreas de recreação e pesca e para o próprio consumo serão inevitáveis. Se a produção animal for diminuída, no entanto, a manutenção de uma economia estável, viável e sólida na produção de alimentos será comprometida. Práticas para a diminuição das perdas de nutrientes nos dejetos, sem comprometimento da capacidade produtiva, precisam ser desenvolvidos e implementados (KNOWLTON et al., 2004).

Os dejetos gerados devem ser utilizados de forma a ciclar os elementos nele presentes. As principais alternativas propostas estão relacionadas a alimentação animal, principalmente peixes e ruminantes, produção de energia através de biodigestores, tratamento dos dejetos em lagoas de decantação e fermentação aeróbica e utilização do dejetos para a fertilização de áreas agrícolas (Baldissera, 1999 comunicação pessoal). Esta última alternativa é a mais aceita e promissora, pois a primeira oferece restrições em relação ao odor que permanece no alimento, a segunda e a terceira pelo alto custo de investimento.

A prática de aplicação dos dejetos como fertilizante de solos, pode em algumas situações ser problemática, pois EPAGRI (1996) salienta que o tamanho médio das propriedades nas regiões produtoras de suínos não comporta o volume

de dejetos gerados, o que acarretaria em aplicações simultâneas nas mesmas áreas, bem acima da capacidade do solo em ciclar o dejetos.

Dentre os elementos presentes nos dejetos, alguns podem se tornar problema por atingir e contaminar mananciais de água, caso do P e do N, e outros devido as suas características químicas podem acumular-se no solo. A acumulação de metais pesados no solo, especialmente os metais pesados, tem o potencial de restringir as funções do solo, causar toxicidade às plantas e ainda contaminar a cadeia trófica. Recentemente descobriu-se também que metais pesados de fontes pontuais e não pontuais podem atingir sistemas aquáticos, causando lesões e ou deformações em peixes. Do exposto, observa-se que existe uma necessidade de ciclagem dos dejetos, sem que isto signifique prejuízo ao ambiente em curto ou longo prazo.

2.5 MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de rações e dejetos foram coletadas em 12 propriedades na MBH Rio Coruja/bonito e em 12 propriedades da MBH Lajeado Fragosos, sendo 4 propriedades por sistema de criação de suínos, unidade de produção de leitões (UPL), unidades de ciclo completo (CC) e unidades de terminação (UT). A escolha das propriedades foi sugerida pelos técnicos responsáveis pelas MBH's, respeitando o sistema de criação e a classe de solo onde a propriedade estava situada.

As amostras foram coletadas "in loco", as rações na forma que são fornecidas aos animais e os dejetos diretamente do local onde são armazenados e coletados para a aplicação em áreas agrícolas. No caso das rações das unidades CC's, as amostras constaram de sub-amostras das diferentes fases do processo criatório, desde gestação ate terminação.

2.5.1 Preparo das amostras

As amostras de rações ao chegar no laboratório foram sub-amostradas e submetidas à moagem em moinho tipo Willey com peneira de 1 mm e re-embaladas em recipientes plásticos e armazenadas para análise posterior.

Os dejetos líquidos de suínos foram secos em estufa, com temperatura de ± 40 °C. A análise dos metais pesados foi feita em base seca e os valores obtidos convertidos em função do teor de matéria seca do dejetos analisado.

2.5.2 Teores de metais pesados nas rações

Os teores de metais pesados nas rações foram determinados através da digestão úmida em solução nitroperclórica, conforme a metodologia descrita por TEDESCO et al. (1995).

2.5.3 Teores de metais pesados nos dejetos

Para a determinação dos teores totais de metais pesados nos solos foi utilizada metodologia proposta pela Environmental Protection Agency (EPA), método nº 3050B (1996), similarmente a que foi utilizada para solos, alterando-se apenas a quantidade de material analisado, diminuindo-se para 0,5 g. A metodologia utilizada é descrita a seguir:

- 1) Pesar 0,5 g de dejetos secos e transferir para becker de 250 mL;
- 2) Adicionar 10 mL de uma solução 1:1 HNO₃:H₂O e cobrir com vidro relógio;
- 3) Aquecer a 95 °C ± 5 °C e deixar em refluxo por 10 – 15 min sem ferver;
- 4) Deixar esfriar e adicionar 5 mL de HNO₃ concentrado, cobrir e deixar em refluxo por 30 min a 95 °C ± 5 °C. Se fumaça marrom for gerada de forma contínua (indica a oxidação da amostra pelo HNO₃), repetir a adição de 5 mL de HNO₃ concentrado e 30 min de refluxo até que cesse a liberação da fumaça (o que indica o final da reação da amostra com o HNO₃).
- 5) Mantendo o vidro de relógio deixar em refluxo a 95 °C ± 5 °C para evaporar até ± 5 mL, ou pelo período máximo de 2 horas;
- 6) Após este período, deixar esfriar e adicionar 2 mL de H₂O e 3 mL de H₂O₂ 30%, cobrir novamente com vidro de relógio e retornar ao aquecimento para que a reação do peróxido torne-se efetiva (tomar cuidado para não perder amostra, uma vez que a reação do peróxido pode ser vigorosa);
- 7) continuar a adicionar alíquotas de 1 mL de H₂O₂ até que a efervescência seja mínima ou que a aparência da amostra não seja alterada; não adicionar mais que 10 mL de H₂O₂ no total;

8) Cobrir a amostra novamente e aquecê-la a $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ até que o volume seja reduzido a 5 mL ou pelo período máximo de 2 horas.

9) Adicionar 10 mL de HCl concentrado, cobrir novamente o becker com vidro de relógio e deixar em refluxo a $95\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 min.

10) Esfriar e diluir em balão volumétrico a 100 mL, sendo os sólidos separados por filtração em filtro Whatman nº 41.

Nota: Para a leitura dos metais pesados em forno de grafite, omite-se o passo 9, e efetua-se diretamente o passo 10.

A determinação das concentrações de Cu, Zn e Mn foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica marca GBC, mod 932 AA. O Ni e o Pb foram determinados em ICP Perkin-Elmer.

2.5.4 Análise estatística

A análise estatística foi feita com o uso do pacote estatístico SAS v.8.02, e os dados foram classificados pelo procedimento Wilcoxon, que trabalha com as medianas das repetições. Tal procedimento se fez necessário em virtude de que os dados não foram caracterizados como paramétricos. O comparativo entre as medianas foi feito com o teste Kruskal-Wallis, que é o teste aplicado quando se confronta uma mediana contra a outra, ao nível de 5% de significância. O referido teste é sugerido para análise de dados não paramétricos, pois as propriedades, que deveriam ser consideradas repetições, apresentaram uma grande variação, o que difere enormemente de um experimento convencional onde se tem o controle das variáveis.

2.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.6.1. Rações

2.6.1.1 Macronutrientes:

Os teores de N encontrados nas rações das UPL da MBH Rio Coruja/bonito são ligeiramente superiores aos preconizados por UFV (2005)¹ e Brasil (1996), exceção feita ao teor em CC que é ligeiramente inferior ao que Brasil (1996) sugere. Nas UPL o teor de N é de 3,19% (Tabela 2), enquanto o sugerido por UFV (2005) é de 3,02% e de 2,88 por Brasil (1996). Nas UT o teor de N presente é de 2,78 e o preconizado é de 2,37% por UFV (2005) e 2,32% por Brasil (1996). Para o CC o teor encontrado foi de 2,84%, sendo sugerido 2,72% e 2,88 por UFV (2005) e Brasil (1996), respectivamente.

Tabela 2. Teores médios de N, K, Ca, P e Mg em rações das MBH's Rio coruja/Bonito e Lajeado Fragosos nos sistemas de produção.

Nutriente	UPL	CC	UT
MBH Rio Coruja/Bonito			
	-----%-----		
Nitrogênio	3,19	2,84	2,78
Potássio	0,99	0,77	0,67
Cálcio	0,95	1,04	1,01
Fósforo	0,58	0,44	0,57
Magnésio	0,60	0,52	0,59
MBH Lajeado Fragosos			
	-----%-----		
Nitrogênio	3,19	3,38	3,29
Potássio	0,79	0,79	0,63
Cálcio	0,83	0,85	0,86
Fósforo	0,55	0,48	0,56
Magnésio	0,38	0,39	0,31

UPL= unidade de produção de leitões; CC= ciclo completo; UT= unidade de terminação.

Os teores de N encontrados na MBH Fragosos mostraram-se igualmente superiores aos preconizados por UFV (2005) e Brasil (1996), porém com uma intensidade um pouco maior (Tabela 2). Os valores obtidos foram de 3,19; 3,38 e 3,19 % para UPL, CC e UT, respectivamente, e os preconizados são 3,02 e 2,88

¹ Para os teores requeridos segundo UFV (2005) são considerados valores médios, uma vez que a publicação apresenta distinção em relação ao sexo e peso dos animais, e os produtores não diferenciaram desta forma na época da coleta das rações.

para UPL, 2,37 e 3,32 para o CC e 2,72 e 2,88 para UFV(2005) e Brasil (1996), respectivamente.

O organismo animal apresenta uma demanda bastante acentuada e rápida de aminoácidos e por conseqüência proteína, no entanto, o fornecimento de doses elevadas pode causar, principalmente em suínos jovens, diarreia (ANDRIGUETTO, 1981). Por conseguinte, estas doses mais elevadas de N podem originar duas situações, na primeira, devido a passagem rápida do elemento pelo trato digestivo do animal, pode não ocorrer assimilação do mesmo, sendo liberado com as fezes, e numa segunda, mesmo não causando diarreia, mas em uma dose elevada, ser liberado em quantidades elevadas pela urina e fezes, em ambos os casos, proporcionando perigo de contaminações de águas superficiais e sub superficiais (NRC, 1998). A diminuição da excreção deste componente é de fundamental importância no que se refere a manutenção da qualidade das águas.

Os teores de K encontrados nas rações de ambas MBH são bastante superiores aos requeridos pelos suínos (Tabela 2). Nas ULP, segundo NRC (1998) e UFV (2005), as concentrações de K nas rações devem ser de 0,33% e 0,47% respectivamente, sendo que os teores obtidos nas extrações são na ordem de 0,99% para a MBH CB e 0,79% para a MBH FR. Nas Unidades CC foram encontradas as concentrações de 0,77% na MBH CB e 0,79% na MBH FR e as sugeridas são de 0,28% por NRC (1998) e 0,41% por UFV(2005). Nas UT's foram obtidas as concentrações de 0,67% e 0,63% pra as rações das MBH CB e FR respectivamente, sendo que o preconizado por UFV (2005) é de 0,40 %. NRC (1998) coloca que para suínos em terminação, as concentrações adequadas de K ainda não estão bem estabelecidas.

Em termos de saúde animal, estes valores elevados de K parecem não preocupar, pois sintomas de toxidez podem ser observados somente a partir de 10 x o valor sugerido (NRC, 1998). Diferentemente dos outros dois macronutrientes (N e P), o K não apresenta a potencialidade de contaminação ambiental o que torna esta prática de supra dosagem menos preocupante. Deve-se considerar, no entanto, que doses elevadas do elemento nos solos podem proporcionar a mobilização do elemento, fazendo com que o mesmo atinja águas sub superficiais.

Os teores de Mg sugeridos por NRC (1998) são de 0,04% (0,03% a 0,05%, 300 a 400 mg kg⁻¹) para suínos jovens e em crescimento, e de 0,65 % (0,04% a 0,09%) para gestantes e lactantes. UFV (2005) não faz referência ao elemento, e

BRASIL (1996) sugere 0,006% para a fase inicial; 0,004% para o crescimento e 0,02% para terminação. Para gestação são sugeridos os teores de 0,01% para gestação e 0,006% para lactação.

No geral, observa-se que os valores encontrados nas rações são extremamente elevados, se comparados aos sugeridos pela pesquisa e, conseqüentemente teores elevados do elemento deverão ser excretados. Possivelmente estas superdosagens enquadram-se no preconizado na prática que é o fornecimento de doses elevadas para compensar a baixa taxa de assimilação dos suínos. Entre as microbacias, as diferenças podem estar relacionadas a elaboração das rações, que na MBH Rio Coruja/bonito é feita em sua maioria pelos próprios produtores nas propriedades e na MBH Lajeado Fragosos, as rações são fornecidas prontas pelas empresas integradoras (Anexo C). Possíveis problemas decorrentes do excesso de Mg no ambiente não são relatados, sendo que em termos de solo, teores elevados podem ser até considerados benéficos.

Os teores de P obtidos nas rações das MBH's Rio Coruja/bonito e Lajeado Fragosos não apresentaram diferença e são similares aos sugeridos por UFV (2005), BRASIL (1996), NICOLAIEWSKY & PRATES (1995) e NRC (1998), em torno de 0,6% para leitões na fase inicial. Os teores obtidos nas UT's estão um pouco superiores aos preconizados por NICOLAIEWSKY & PRATES (1995), UFV (2005), BRASIL (1996) e NRC (1998), que situam-se na faixa de 0,40%.

Os menores teores de P obtidos nas CC's são bastante similares aos preconizados por NICOLAIEWSKY & PRATES (1995), estando na faixa de 0,45%. Esta proximidade entre os valores obtidos e os preconizados é uma prática sugerida por pesquisadores ligados à área, que buscam a minimização das quantidades excretadas pelos suínos. NRC (1998) reporta que os teores de P encontrados em rações comerciais superavam em até 130% os sugeridos pela pesquisa, sendo esta uma prática normal para aumentar a quantidade de fósforo assimilada pelos animais, já que a taxa de excreção pode chegar a 80% do P consumido (KORNEGAY e HARPER, 1997). Esta situação, com elevadas quantidades de elementos excretados é considerada a mais preocupante, pois a ciclagem no ambiente pode tornar-se problemática. NRC (1998) lembra que uma das práticas mais simples para a diminuição da quantidade excretada de elementos adicionados às rações suínas é a diminuição dos teores adicionados às rações, respeitando o requerimento animal.

Afirmam os mesmos autores que esta diminuição não afeta o desempenho dos animais, uma vez que o requerimento é respeitado.

No entanto, a maioria dos dados usados como suporte para as atuais estimativas de requerimento de P tem 15 anos ou mais e esse questionamento é feito por Knowlton et al (2004). Como resultado, a precisão destas estimativas pode ser questionada. Certamente a genética e as características da produção e a população de suínos mudou drasticamente neste período. Ainda, a genética e a produção de grãos para a alimentação dos suínos também mudou. Isto sugere que as quantidades ofertadas aos animais são exageradas, acarretando em excessos liberados nos dejetos.

O Ca obtido nas rações das MBH's são mais elevados que os preconizados por, NICOLAIEWSKY & PRATES (1995) e UFV (2005). Contudo, para as UPL's, os valores são similares aos preconizados por NRC (1998) e BRASIL (1996).

Nas CC's e UT's os valores são superiores aos teores preconizados por NICOLAIEWSKY & PRATES (1995), UFV (2005), BRASIL (1996) e NRC (1998) e estão na faixa de 0,45 a 0,60 % diminuindo à medida que aproxima-se a fase de terminação. Isto indica que na fase de terminação dos animais pode haver um aumento de até 100%, que será refletido nos dejetos. Interessante também de ser observado é que a relação Ca:P preconizada não é respeitada, pois para Ca e P total é sugerida a relação 1:1 a 1,25:1 de Ca:P e observa-se relações de até 2:1 em algumas situações. Esta situação pode levar a diminuição na absorção do P (NRC, 1998), o que certamente é um inconveniente, já que pode elevar a taxa de liberação do elemento com as fezes e urina e conseqüente liberação para o meio, acarretando em todos os problemas já conhecidos relacionados ao P no ambiente.

2.6.1.2 Microminerais – metais pesados

A identificação da principal fonte antrópica de entrada de metais pesados no ambiente, em áreas de aplicação de dejetos líquidos de suínos é de suma importância para que se estabeleçam normas e critérios em relação ao problema, quer seja a diminuição de doses sugeridas ou mesmo alteração nas fontes dos elementos, por exemplo. É sabido que existe a adição, em alguns casos, exageradas de suplementos minerais às rações, que pode ser devido ao baixo custo

da matéria prima, à dificuldade de se estabelecer uma padronização em virtude das pequenas quantidades adicionadas ou ainda recomendações com base nas funções terapêuticas dos elementos. Medidas que visem à diminuição do impacto causado pela entrada e acúmulo dos metais no ambiente serão levadas a cabo uma vez que se estabeleça com exatidão a principal fonte.

Os teores dos metais nas rações apresentaram uma variabilidade bastante alta entre as diferentes propriedades (Anexo B). Para efeito de comparação, os teores obtidos nas UPL's serão relacionados ao requerimento na fase inicial, os teores da CC's com os requeridos no crescimento e os teores das UT's com os teores requeridos na terminação dos animais.

Embora com alguma variabilidade numérica, os dados de maneira geral não mostraram diferenças significativas, exceção ao Zn, na MBH Rio Coruja/Bonito e ao Cu na MBH Fragosos, que comprovaram a prevalência das UPL's em relação aos outros sistemas de produção, acompanhada neste último pela CC.

As rações das UPL's da MBH Rio Coruja/bonito apresentaram os maiores teores de Cu, com uma mediana de $95,2 \text{ mg kg}^{-1}$, bastante superior aos obtidos pelas UT's e CC's com $62,4$ e $55,3 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente (Tabela 3), porém, não houve diferença entre os sistemas, possivelmente devido a alta variação entre os dados. Isto pode ser observado ao analisar-se as médias dos sistemas que se diferenciam bastante das medianas, com valores superiores a estas.

Tabela 3. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em rações da microbacia Rio coruja/bonito e Lajeado Fragosos.

Sistema de produção	Cu		Zn		Mn		Ni		Pb	
Microbacia Rio Coruja/Bonito										
-----mg kg ⁻¹ -----										
	Me	Med	Me	Med	Me	Med	Me	Med	Me	Med
UPL	95,2a	94,1	122,1a	111,7	54,4a	64,0	0,63a	0,82	0,09a	0,13
UT	62,4a	78,6	62,4 b	92,1	69,0a	56,9	0,78a	0,68	0,18a	0,19
CC	55,3a	70,3	55,3 b	59,7	43,1a	49,1	0,41a	1,48	0,01a	0,01
Microbacia Lajeado Fragosos										
-----mg kg ⁻¹ -----										
UPL	127,3a	117,8	110,3a	156,2	41,8a	42,9	1,44a	1,44	0,23a	0,25
UT	24,3b	42,2	85,7a	90,3	16,4a	29,1	0,80b	0,81	0,35a	0,39
CC	112,8a	106,7	92,1a	95,4	34,6a	38,3	1,49a	1,67	0,31a	0,30

Me=mediana; Méd=média; UPL= unidade de produção de leitões; CC= ciclo completo; UT= unidade de terminação. Letras iguais nas colunas dentro de cada MBH não diferem entre si pelo teste Kruskal-Wallis a 5%.

Na MBH Lajeado Fragosos, os teores de Cu encontrados foram de 127,3 e 112,8 mg kg⁻¹ para as UPL's e UT's, respectivamente, que diferiram dos 24,3 mg kg⁻¹ obtidos nas rações das CC's (Tabela 3). Os teores de Cu encontrados são bem mais altos que os sugeridos por BRASIL (1996), mesmo para as CC's da MBH Lajeado Fragosos, que são da ordem de 10 - 18 mg kg⁻¹ para a fase inicial, 12 mg kg⁻¹ para o crescimento e 10 mg kg⁻¹ para terminação. São superiores também aos sugeridos por NRC (1998) que são de 6 mg kg⁻¹ para a fase inicial, 4 - 5 mg kg⁻¹ para o crescimento e 3 - 3,5 mg kg⁻¹ para fase de terminação. Os teores sugeridos por NRC (1998) são similares aos sugeridos por NICOLAIEWSKY & PRATES (1995).

Estas altas doses de Cu nas rações deveriam ser creditadas ao possível efeito anti-bacterial que o elemento apresenta, pois o Cu é rotineiramente adicionado em doses acima das requeridas pelos animais desde que a ação farmacológica do CuSO₄ mostrou-se um grande estimulador ao crescimento de leitões (CROMWEL et al., 1989). Porém há um contra-senso nos teores obtidos, pois os teores sugeridos pelo mesmo autor para o efeito anti-bacterial estão na faixa de 100 - 250 mg kg⁻¹, que são superiores aos encontrados nas rações, dando a entender que não é esta a proposta da dosagem elevada. Poderia estar demonstrado neste ponto um descuido

na adição dos suplementos na hora da elaboração da ração. O mesmo autor cita, que do ponto de vista ambiental, estas super dosagens podem ser um problema, devido ao fato que uma grande parte deste Cu, será excretado via fezes e urina.

Os teores de Cu não encontram-se em níveis que possam causar toxidez aos animais, pois para que ocorressem sintomas os teores deveriam ser superiores a 250 mg kg⁻¹, (CARSON, 1992). NRC (1980) cita que a dose de 250 mg kg⁻¹ é rotineiramente utilizada para a suplementação de Cu e efeito farmacológico em leitões, porém diminui o crescimento, os níveis de hemoglobina e de ferro no fígado e aumenta os teores de Cu e Zn no fígado.

Considerando-se a assimilação de Cu na faixa de 5 – 30 % do absorvido (KORNEGAY e HARPER, 1997) é possível sugerir que, na melhor taxa de assimilação possível, nas UPL's há uma excreção de 65,87 mg de Cu para cada kg de ração fornecido aos suínos na MBH Rio Coruja/bonito, e 82,46 mg de Cu para cada kg de ração fornecido aos suínos nas UPL's da MBH Lajeado Fragosos. Para as UT's o valor excretado seria de 54,76 e 29,54 mg por kg de ração consumida nas MBH Rio Coruja/bonito e Lajeado Fragoso, respectivamente. Nas CC's as quantidades eliminadas via fezes e urina seriam de 49,21 e 74,69 mg nas MBH Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragoso, respectivamente. É um valor elevado para ser ciclado no sistema solo-planta. Pode-se fazer o mesmo exercício para os demais sistemas.

Os teores de Zn encontrados nas rações das UPL's da MBH Rio Coruja/bonito são superiores aos encontrados nas rações das UT's e CC's. A mediana obtida nas UPL's de 122,1 mg kg⁻¹ é quase o dobro das UT's de 62,4 mg kg⁻¹ e mais que o dobro das CC's, que é de 55,3 mg kg⁻¹, sendo isto confirmado pela diferença do primeiro grupo em relação aos demais.

Nas rações da MBH Lajeado Fragosos, observa-se teores mais elevados também nas UPL's em relação aos outros dois sistemas. Porém, nesta MBH não houve diferença entre os sistemas.

Esta prevalência das UPL's sobre os demais sistemas é de certa forma esperada, uma vez que são preconizadas rações mais concentradas em Zn para as fases iniciais do que nas restantes. Os teores sugeridos por NRC (1998) são de 100 mg.kg⁻¹ para a fase inicial, 50 mg kg⁻¹ para a fase de terminação e 50 – 80 mg kg⁻¹ para a fase de crescimento. Estes valores são iguais aos propostos por Nicolaiewsky & Prates (1995), e menores que os propostos por BRASIL (1996) que estão na faixa

de 100 – 180 mg kg⁻¹ para a fase inicial e 50 – 80 mg kg⁻¹ para terminação e crescimento. Interessante de se observar é que para o caso do Zn, a supra dosagem não parece ocorrer, já que as dosagens sequer chegam ao dobro do sugerido (Tabela 3). A Adição de doses elevadas de até 1.000 – 2.000 mg kg⁻¹, que são citadas por NRC (1998) como comuns para o controle de alguns organismos não é observado. Van Heugten (2003) cita que a suplementação de Zn em dietas sugeridas pelas agro-indústrias é freqüentemente maior do que os sugeridos pelas pesquisas, principalmente após o desmame.

As doses relativamente pequenas encontradas de Zn são aspectos positivos do ponto de vista ambiental, pois Scherer (1996) ressaltava na época que possivelmente o Zn seria o primeiro dos metais pesados a acusar acúmulo em solos pelas altas concentrações encontradas nas rações e nos dejetos. Contudo, deve-se considerar que a taxa de absorção do Zn é, na melhor das situações, de 30%, o que significaria dizer que poderia ser liberado nos dejetos a quantia de aproximadamente 78,19 mg kg⁻¹ nas UPL's e 65,5 mg kg⁻¹ nas UT's e 41,79 mg kg⁻¹ nas CC's na MBH Rio Coruja/bonito e de aproximadamente 77,21 mg kg⁻¹ nas UPL's e 59,9 mg kg⁻¹ nas UT's e 64,5 mg kg⁻¹ nas CC's na MBH Lajeado Fragosos.

Os teores de Mn encontrados nas rações seguem padrões similares aos outros elementos, com os teores médios mais elevados nas UPL's em relação as UT's e CC's, e não havendo diferença entre os sistemas de produção. Nota-se que há uma superioridade nos teores de Mn na MBH Rio Coruja/bonito em relação a MBH Lajeado Fragosos (Tabela 3).

Os teores de Mn obtidos em ambas MBH são superiores aos sugeridos. Para NRC (1998), suínos em fase inicial devem receber uma suplementação de 4 mg kg⁻¹, crescimento 2 – 3 mg kg⁻¹ e terminação 2 mg kg⁻¹. Valores idênticos são sugeridos por Nicolaiewsky & Prates (1995), porém os valores propostos por BRASIL (1996) são bastante superiores, na faixa de 60 mg kg⁻¹ na fase inicial, 40 mg kg⁻¹ na fase de crescimento e 20 mg kg⁻¹ na fase de terminação, cujos teores estão bem mais próximos dos encontrados. Andriguetto (1981) afirma genericamente que a demanda de Mn por suínos situa-se na faixa de 20 – 50 mg kg⁻¹. Os teores de Mn não são sugeridos por UFV (2005), o que poderia dirimir a dúvida.

Suplementações elevadas ou super dosagens não são observadas e nem sugeridas para o Mn, pois Carlson (1992) afirma que suplementações na ordem de 50 mg kg⁻¹ já reduzem o crescimento e diminuem o apetite de suínos jovens. Em se

considerando esta afirmativa correta, os teores sugeridos por BRASIL (1996) estariam demasiadamente elevados incorrendo em possível toxidez, porém este autor considera que sintomas de toxidez seriam observados em dietas com teores a partir de 1.000 mg kg^{-1} . A possibilidade de existir uma super dosagem é possível, pois a quantidade a ser adicionada é de aproximadamente 10 g de premix por tonelada de ração NICOLAIEWSKY & PRATES (1995), o que numericamente é um valor muito pequeno e de difícil mensuração quando do fabrico das rações na propriedade. Sabendo-se que a quantidade assimilada está na faixa de 5 - 10 %, segundo KORNEGAY e HARPER (1997), as quantidades excretadas por kg de ração, baseando-se na melhor assimilação (de 10%), seriam de 44,8, 39,83 e 34,37 mg para as UPL's, UT's e CC's, respectivamente, da MBH Rio Coruja/bonito. Para a MBH Lajeado Fragosos as quantidades excretadas, por kg de ração, seriam de 30,03, 20,37 e 26,81 mg para as UPL's, UT's e CC's, respectivamente. São quantidades relativamente altas, mas em termos ambientais não parecem preocupar, pois o Mn é constituinte natural nos solos, principalmente em solos tropicais, fazendo parte da estruturas de óxidos, como óxido de Mn, por exemplo.

Os teores de Ni encontrados nas rações de ambas MBH's podem ser considerados pequenos sob o ponto de vista de contaminação ambiental, mas do ponto de vista nutricional, os mesmos parecem satisfatórios. Isto porque a demanda animal por Ni é extremamente pequena, sendo inclusive não conclusiva para os suínos (SPEARS, 1984). Para a MBH Lajeado Fragosos são da ordem de 1,44, 0,81 e 1,67 mg kg^{-1} para as UPL's, UT's e CC's, respectivamente, sendo que teores encontrados nas UPL's e CC's maiores do que nas UT's. Para a MBH Rio Coruja/bonito os valores encontrados foram de 0,82, 0,68 e 1,48 mg kg^{-1} para as UPL's, UT's e CC's, respectivamente e não houve diferença entre os sistemas de tratamento.

Os baixos teores de Ni encontrados não parecem caracterizar uma possível contaminação no ambiente, pois valores desta magnitude são encontrados normalmente em tecidos de soja e milho, que constituem a base da alimentação animal (O'DELLI et al., 1971). Rebaafka et al. (1990), *apud* Marschner (1995) cita que os teores médios em plantas variam de 1 a $10 \mu\text{g g}^{-1}$ e esta amplitude deve-se a absorção diferenciada das espécies e também na capacidade de transporte do elemento. É interessante observar que o teor considerado adequado para o desenvolvimento do vegetal é de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ na matéria seca, indicando que o

elemento pode ser assimilado por plantas via absorção passiva. A distribuição do Ni entre o sistema radicular e a parte aérea varia entre plantas e é dependente de parâmetros de solo (PINNEL et al., 2003). Em algumas plantas é preferencialmente translocado até as sementes (MARSCHNER, 1995). Alguns suplementos utilizados na alimentação de suínos para o fornecimento de P, por exemplo, podem apresentar em sua composição teores de Ni (UFV, 2005), constituindo-se numa forma de adição às rações (Anexo A).

A possibilidade de contaminação do ambiente com Ni pela atividade suinícola é improvável, porque as rações fornecidas aos suínos tem quase na sua totalidade grãos de milho e soja e na suplementação os teores de Ni encontrados parecem ser normais.

Os teores de Pb encontrados nas rações de ambas as microbacias são bastante baixos, na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$. Os valores da MBH Rio Coruja/bonito são de 0,13, 0,19 e 0,01 mg kg^{-1} para as UPL's, UT's e CC's, respectivamente e não houve diferença entre as medianas. Para a MHB Lajeado Fragosos, os valores não variaram e foram de 0,25, 0,39 e 0,03 para as UPL's, UT's e CC's, respectivamente (Tabela 3. Pela baixa concentração do Pb, pode-se imaginar que não houve contaminação das rações, quer por insumo de baixa qualidade ou mesmo exposição a uma fonte externa ao elemento, pois os teores obtidos nas rações das MBH do presente estudo encontram-se dentro dos teores considerados normais para áreas não contaminadas, e não mostram desta forma um possível contaminação.

Esta afirmativa é coerente com a colocação de McBride (1995) que afirma que o Pb dificilmente é absorvido pelas plantas devido a sua baixa disponibilidade, sob condições normais. Isto ocorre devido a alta interação do Pb com o solo. Aparentemente a maioria do Pb no solo não é disponível para a absorção radicular (PENDIAS e PENDIAS, 1994) e se absorvido, há uma forte tendência da planta armazená-lo na raiz, translocando pequena quantidade para a parte aérea durante o ciclo de crescimento (McBRIDE, 1995). O mesmo autor coloca que há evidências de que o Pb transportado da raiz para a parte aérea pode provocar o rompimento de membranas que servem como barreiras ao transporte do íon, provocando a senescência e morte da planta.

Os teores encontrados nas plantas são extremamente variáveis, e são influenciados por uma serie de fatores ambientais, como a presença de anomalias bioquímicas, poluição, variação sazonal e habilidade genotípica para acumular Pb

(PENDIAS e PENDIAS, 1994). Os teores de Pb em tecidos de plantas em crescimento encontrados em áreas não contaminadas reportados por vários autores estão na faixa de 0,05 a 3,0 mg kg⁻¹ de peso seco, e para cereais especificamente variam consideravelmente, de 0,01 a 2,28 mg kg⁻¹ (PENDIAS e PENDIAS, 1994). Estes pequenos valores poderiam explicar uma assimilação natural do Pb por parte dos grãos utilizados na alimentação e transferidos às rações para fornecimento aos animais.

2.6.2 Dejetos

2.6.2.1 Macrominerais

A determinação dos macrominerais presentes nos dejetos foi realizada com base úmida, diferentemente dos teores dos metais pesados que foram realizadas em base seca.

Os valores de pH encontrados nos dejetos na MBH Rio Coruja/bonito foram de 7,4, 7,6 e 7,7 para as UPL's, CC's e UT's respectivamente (Tabela 4), já para a MBH Lajeado Fragosos os pH's foram de 7,6, 7,8 e 7,8 para as UPL's, CC's e UT's, respectivamente (Tabela 4). Os valores são um pouco superiores ao encontrado por Palhares et al. (2002), que encontrou pH de 7,38 para o dejetos situado nas esterqueiras, porém tais valores podem ser considerados normais, pois situam-se dentro a amplitude de pH encontrada por Scherer (1996) especialmente para a MBH Lajeado Fragosos que é da mesma região dos trabalhos citados. Os pH's encontrados indicam que os dejetos apresentam um grau de estabilidade satisfatório, pois normalmente pH's elevados indicam estabilização e formas minerais dos elementos. Do ponto de vista ambiental, esta característica pode ser preocupante, principalmente em relação ao N, já que estando na sua maioria na forma mineral, o N pode ser translocado com maior facilidade no ambiente tornando-se problema ao atingir as águas, tanto subterrâneas quanto superficiais.

Tabela 4. Características dos dejetos e teores de macronutrientes em dejetos de unidade de produção de leitão (UPL), ciclo completo (CC) e unidade de terminação (UT) em duas microbacias em Santa Catarina.

Nutriente	UPL	CC	UT
Microbacia Rio Coruja/Bonito			
pH	7,4	7,6	7,7
	-----%-----		
Matéria seca (MS)	3,9	1,4	3,7
	-----g L ⁻¹ -----		
Nitrogênio	4,2	2,1	4,5
Potássio	1,1	1,0	1,9
Cálcio	4,0	1,1	1,9
Fósforo	2,5	0,6	1,2
Magnésio	0,6	0,1	0,3
Microbacia Lajeado Fragosos			
pH	7,6	7,8	7,8
	-----%-----		
Matéria seca (MS)	2,3	0,9	1,1
	-----g L ⁻¹ -----		
Nitrogênio	0,8	1,3	1,1
Potássio	1,0	2,0	1,6
Cálcio	0,2	0,3	0,2
Fósforo	0,8	0,3	0,2
Magnésio	0,3	0,4	0,3

Os teores de matéria seca (MS) dos dejetos de ambas MBH's podem ser considerados baixos, porém dentro da normalidade que é de um dejetos bastante diluído. Encontram-se na faixa obtida por Scherer et al (1996), com valores que variavam de menos de 1% de MS até 10%, sendo que mais de 50% apresentavam 2%. Este mesmo valor foi encontrado por Palhares (2002), o que sugere que pode ser uma característica do dejetos na região Oeste de Santa Catarina. Observa-se que a MBH Lajeado Fragosos apresenta os dejetos mais diluídos, o que poderia ser creditado ao maior tempo de permanência dos dejetos nas esterqueiras, que na sua maioria são de fluxo contínuo da água de criação para a esterqueira, que normalmente recebem água da chuva também. No caso da MBH Rio Coruja/Bonito os dejetos são aplicados de forma mais sistemática, pelo próprio sistema de distribuição adotado, que é de fertirrigação.

Os teores de N na MBH Rio Coruja/Bonito são bastante superiores aos da MBH Lajeado Fragosos e isso pode ser atribuído ao maior teor de MS encontrado nos dejetos daquela MBH (Tabela 4), pois Scherer et al (1996) afirmam que existe uma correlação entre os teores de MS e N dos dejetos, que é seguido por outros

autores. Os teores da MBH Rio Coruja/Bonito são similares aos encontrados por Seganfredo (1998) que obteve teores de N total variando entre 3,4 a 5,9 g L⁻¹ em dejetos. São similares também ao teor encontrado por Palhares (2002), de 3,07 g L⁻¹ e por Choudhary et al. (1996), com teores na ordem de 5,90 g L⁻¹. Já os teores encontrados na MBH Lajeado Fragosos são bem inferiores aos encontrados pelos autores citados, mas assemelham-se ao teor médio encontrado por De Rouche et al (2002), que foi da ordem de 0,9 g L⁻¹. Este autor avaliou a composição dos dejetos de 41 esterqueiras no estado de Kansas – Estados Unidos, e encontrou grande variabilidade nas diferentes propriedades avaliadas, similares as observadas no presente trabalho.

Alternativas para a diminuição das perdas de N nos dejetos tem se mostrado viáveis, no entanto a implementação das mesmas ainda é incipiente. O conhecimento da composição correta dos ingredientes é de fundamental importância para que as rações produzidas tenham os teores adequados, com menores excessos alimentares e conseqüente liberação no ambiente. Além disto, uma melhor diferenciação das fases de crescimento dos animais, com adequação da dieta para cada fase também contribuiriam para menores taxas de excreção (PENZ Jr. et al., 1999)

Estes teores de N e MS de certa forma trarão conseqüências ainda maiores em relação à ciclagem dos dejetos, pois sabendo-se que preferencialmente adota-se o N como parâmetro para o calculo da quantidade a ser aplicada por área, quantidades cada vez maiores serão requeridas para satisfazer a necessidade de N às plantas, aumentando o aporte de outros elementos no sistema, como o P por exemplo, e favorecendo novamente as perdas.

Os teores de fósforo nos dejetos da MBH Lajeado Fragosos também foram inferiores aos encontrados nos dejetos da MBH Rio Coruja/bonito, possivelmente também relacionado com ao menor teor de MS dos dejetos que foram superiores nesta MBH em relação aquela, (Tabela 4). Na literatura encontram-se dados variáveis para teores de P em dejetos, Seganfredo (1998) encontrou teores que variavam de 1,80 a até 3,18 g L⁻¹, Palhares (2002) encontrou o valor de 0,08 g L⁻¹, que são similares aos encontrados por DeRouche et al (2002), da ordem de 0,09 g L⁻¹. Esta grande variabilidade nos teores encontrados nos dejetos é creditada a efeitos externos como condição climática, condições da esterqueira, tempo de armazenagem nos compartimentos e tipo de construção empregada na esterqueira,

e, também a efeitos diretos como idade dos animais e diluição dos dejetos (PALHARES et al, 2002). Possivelmente o maior tempo de permanência dos dejetos no sistema de armazenamento na MBH Lajeado Fragosos force a esta situação, visto que maior aporte de água de limpeza chega ao reservatório e ainda, em algumas situações as esterqueiras não são cobertas o que permite a entrada de águas da chuva também.

A relação N:P na MBH Lajeado Fragosos é pequena, próxima a 1:1, enquanto a relação N:P observada na MBH Rio Coruja/bonito chega a próximo de 4:1. Nenhuma, no entanto se aproxima ao que Palhares (2002) apresentou para dejetos da MBH Lajeado Fragosos, cuja relação foi de 31:1. As relações de ambas as MBH's irão refletir em uma liberação de P no ambiente, facilitando sobre maneira a eutroficação das águas. Isto pode ocorrer devido ao desbalanço nos teores de N e P dos dejetos e os teores demandados pelas plantas. Normalmente nos dejetos a relação N:P situa-se entre 2:1 a 6:1, enquanto a requerida pelas culturas é superior a esta, de 6:1 a 11:1 (SHARPLEY & HALVORSON, 1994), acumulando P e aumentando a possibilidade de contaminação ambiental.

Os teores de potássio encontrados nas MBH's não seguiram a tendência dos elementos anteriores, ou seja, não relacionaram-se com o teor de MS do dejetos. Os dados mostraram uma proximidade nos dejetos das duas MBH's (Tabela 4). Tais teores são superiores aos observados por Seganfredo (1998), que variaram entre 0,44 e 0,94 g L⁻¹, são superiores também aos 0,9 g L⁻¹ encontrado por Palhares (2002) e ainda De Rouche et al (2002) com 0,8 g L⁻¹. São similares porém aos obtidos por Scherer (1996), com 1,54 g L⁻¹. Era de se esperar, no entanto, teores mais elevados na MBH Lajeado Fragosos em relação a MBH Rio Coruja/Bonito, devido ao maior teor de MS dos dejetos, porém, devido as fontes solúveis utilizadas na produção das rações e também as quantidades similares, os teores refletem-se no dejetos, mesmo com diluições diferenciadas, talvez pelo fato que a grande maioria do K nos dejetos encontra-se na forma solúvel.

Outra possibilidade da similaridade de teores de K nos dejetos e rações está relacionada a afirmação de Nicolaiewsky & Prates (1995) que diz que a grande maioria do K requerido pelos suínos pode ser fornecido pelo soja e milho utilizados na fabricação das rações e o K apresenta uma taxa de aproximadamente 90 % de assimilação, sendo o eliminado via fezes e urina na forma solúvel, ou dissociado de qualquer componente.

Os teores de cálcio similarmente ao N e ao P também correlacionaram-se com a MS dos dejetos e desta forma, foram superiores nos dejetos da MBH Rio Coruja/Bonito em relação aos da MBH Rio Lajeado Fragosos, com superioridade de até 20 x como no caso das UPL's (Tabela 4). Os teores encontrados nos dejetos da MBH Rio Coruja/Bonito, tem respaldo nos teores encontrados por Seganfredo (1998) que variaram entre 2,22 e 3,34 g L⁻¹, porém os da MBH Lajeado Fragosos são similares aos de Kornegay et al (1977) com 0,27 g L⁻¹, e De Rouchey et al (2002) com 0,15 g L⁻¹. Os teores mantiveram a mesma tendência do P em dejetos, indicando que os excessos podem ser devido ao fornecimento de fontes contendo P e Ca que não assimiladas foram transferidas aos dejetos.

Os teores de magnésio encontrados nos dejetos são menores que os obtidos por Seganfredo (1998) com valores que variavam de 0,74 a 1,3 g L⁻¹, porém, são similares aos obtidos por Kornegay et al (1997) com 0,09 g L⁻¹ e De Rouchey et al (2002) com 0,06 g L⁻¹. Não mostram uma relação direta com os teores de matéria seca, como seria esperado e, também os teores presentes não implicam em problema ambiental.

Os dados obtidos, a partir das análises dos dejetos em base úmida, mostram uma grande variabilidade entre os dejetos nas propriedades e, por consequência, refletem o manejo de dejetos adotado em cada propriedade. As explicações para tais variações provavelmente estão mais relacionadas ao ambiente e condições de armazenamento do que propriamente as rações utilizadas à alimentação dos suínos, embora as mesmas também influenciam.

2.6.2.2 Metais pesados

Os teores dos metais pesados aqui apresentados estão em base seca, para facilitar a comparação entre os sistemas de produção, posteriormente, porém, para situar com os demais resultados encontrados na bibliografia, é feita conversão para base úmida.

Os teores dos metais pesados nos dejetos refletem de certa forma o que é preconizado pela pesquisa em relação ao requerimento animal e também pela indústria em relação a supra-dosagem em rações. Observa-se nos dados de ambas MBH's teores mais elevados de Zn, seguido de Cu e Mn (Tabela 5). Cabe salientar o maior requerimento, dentre os três metais pesados do Zn, variando de 5 a 10 mg kg⁻¹

¹, depois Cu de 6 – 10 mg kg⁻¹ e Mn de 2 a 10 mg kg⁻¹, sendo que para Zn e Cu é preconizada a supra dosagem e para o Mn não é recomendada. O Ni e o Pb refletem a concentração do encontrado nas rações para dejetos, na base seca.

Os teores de Cu na MBH Rio Coruja/Bonito não diferiram entre os sistemas de produção, embora numericamente o teor das UPL's tenha tido uma magnitude bastante superior aos outros sistemas, mais que o dobro. Nos dejetos das UPL's a mediana foi de 765,3 mg kg⁻¹, nas UT's 419,3 mg kg⁻¹ e nas CC's de 338,6 mg kg⁻¹. Os Teores de Cu da MBH Lajeado Fragosos apresentam uma variação ainda mais pronunciada que a MBH anterior, onde novamente as UPL's apresentaram a maior mediana com 1.048,8 mg kg⁻¹, que não diferiu das demais, que apresentaram 212,5 mg kg⁻¹ nas UT's e 485,5 mg kg⁻¹ para as CC's. A não diferença entre os sistemas deve ser creditada a grande variação entre as unidades de produção (Anexo C), que na Tabela 4 pode ser observada nos valores da média, que diferem grandemente da mediana.

As concentrações dos metais pesados nos dejetos parecem não confirmar o conhecimento corrente de que as maiores possibilidades de supra-dosagem seriam observadas nas unidades onde os produtores elaboravam as rações, pois as maiores concentrações foram observadas nos dejetos da MBH Lajeado Fragosos, que apresenta a maior proporção de produtores integrados às agroindústrias e, por conseqüência, recebem as rações prontas para disponibilizar aos suínos. Isto talvez indique a maior preocupação das indústrias com o efeito terapêutico dos metais pesados, talvez até mais que os próprios produtores.

Transformando os teores de Cu encontrados nos dejetos para base úmida obtém-se os teores de 29,8, 8,0 e 12,5 mg L⁻¹ para as UPL's, UT's e CC's da MBH Rio Coruja/Bonito, respectivamente, e 24,1, 1,9 e 5,3 mg L⁻¹ para as UPL's, UT's e CC's da MBH Lajeado Fragosos, respectivamente. São teores menores do que os encontrados por Seganfredo (1998), que variaram entre 31,9 e 36,5 mg L⁻¹, e menores ainda do que os encontrados por Herroux et al. (1997), que encontrou 40 mg L⁻¹ como teor médio de Cu em dejetos (média de 4 anos de avaliação). São superiores porém ao encontrado por DeRouchey et al. (2002) que foi de 1,6 mg L⁻¹. O que observa-se nos dejetos é de certa forma o resultado das rações fornecidas aos animais. Analisando-se os dados, nota-se que os maiores teores nos dejetos (Tabela 5) correspondem aos maiores teores nas rações (Tabela 4), o que indica que uma grande parcela do que é fornecido aos animais é excretado via fezes e

urina e liberado para o ambiente. Simioni et al (2002) encontrou dados similares trabalhando com dietas diferenciadas de Cu e Zn para suínos. O autor encontrou relação entre os teores fornecidos nas rações e os encontrados nos dejetos, onde dietas ricas em Cu e Zn refletiram estas concentrações nos dejetos. Desta forma parece ser interessante a idéia de minimizar os efeitos das adições de dejetos no ambiente a partir de alterações na composição das rações fornecidas aos animais.

O Zinco mostrou também uma grande variação novamente favorável nas UPL's. Na MBH Rio Coruja/Bonito a mediana observada nos dejetos nas UPL's foi de 2.688,8 mg kg⁻¹, que diferiu dos 754,0 mg kg⁻¹ encontrados nas UT's e dos 1.054,0 mg kg⁻¹ das CC's. Na MBH Lajeado Fragosos as UPL's também diferem dos demais sistemas, com uma amplitude ainda maior que na MBH anterior. Foram encontrados medianas de 4.546,6 mg kg⁻¹ nos dejetos das UPL's, 1.774,6 mg kg⁻¹ nas UT's e 903,8 mg kg⁻¹ nas CC's. Entre as unidades de produção, novamente observa-se grande variação (Anexo D) e apesar disto houve diferença significativa. Estas variações sinalizam que informações conflitantes chegam aos produtores, pois as diferenças persistem tanto em sistemas de produção de ração própria, quanto em sistemas onde a ração é produzida nas fábricas.

Convertendo os teores de Zn para base úmida, chega-se a teores de 104,9 mg L⁻¹ para as UPL's, 14,3 mg L⁻¹ para as UT's e 39,0 mg L⁻¹ para as CC's da MBH Rio Coruja/Bonito. Para a MBH Lajeado Fragoso os teores são de 104,6 mg L⁻¹ para as UPL's, 16,0 mg L⁻¹ para as UT's e 9,9 mg L⁻¹ para as CC's. Seganfredo (1998) encontrou teores que variaram de 119,0 a 159,0 mg L⁻¹, já Herroux et al (1997) encontrou teores médios de 58 mg L⁻¹.

Novamente é possível relacionar os teores de Zn nos dejetos com os teores fornecidos às rações, pois nas UPL's, que são os sistemas que mais recebem adição de Zn nas dietas, os teores de Zn foram mais elevados nos dejetos.

Tabela 5. Teores de metais pesados em dejetos de unidade de produção de leite (UPL), ciclo completo (CC) e unidade de terminação (UT) em duas microbacias em Santa Catarina.

Sistema de produção	Cu		Zn		Mn		Ni		Pb	
Microbacia Rio Coruja/Bobonito										
-----mg kg ⁻¹ -----										
	Me	Med	Me	Med	Me	Med	Me	Med	Me	Med
UPL	765 a	697	2.688a	2584	370,2 a	377,2	5,61 a	6,36	3,5 b	3,62
UT	419 a	424	754 b	759	311,0 a	284,7	7,78 a	7,61	3,6 b	4,76
CC	338 a	413	1.054 b	1.116	338,0 a	311,3	8,16 a	9,30	5,5 a	6,61
Microbacia Lageado Fragosos										
-----mg kg ⁻¹ -----										
UPL	1.048 a	1028	4546 a	4418	419,6a	512,3	8,41a	12,1	8,9a	10,2
UT	212 a	389	1774 b	1778	184,0b	198,2	5,60a	5,9	4,2a	3,80
CC	485 a	724	903 b	1117	369,0a	448,8	5,39a	7,7	3,8a	6,49

Me=mediana; Med=média

O Manganês foi o elemento traço de menor amplitude dentre os adicionados às dietas. Em termos numéricos, observa-se também uma prevalência das UPL's em relação aos outros sistemas, porém com valores um pouco menores.

Na MBH Rio Coruja/Bonito não houve diferença entre os sistemas. Estes teores menores refletem a concentração dos elementos nas rações e também que em relação ao Mn não há a preocupação de super dosagem.

Avaliando-se em base úmida, os teores encontrados nas UPL's da MBH Rio Coruja/Bonito foram 14,4 mg L⁻¹, nas UT's 5,9 mg L⁻¹ e nos CC's 12,5 mg L⁻¹. Na MBH Lageado Fragosos, os teores de Mn encontrados foram de 9,7 mg L⁻¹ nas UPL's, 1,7 mg L⁻¹ nas UT's e 4,1 mg L⁻¹ nas CC's. Se comparados aos teores obtidos por Seganfredo(1998) são teores considerados baixos, pois o autor encontrou teores variando entre 24,8 e 39,2 mg L⁻¹. Contrariamente ao Cu e o Zn, o Mn não relaciona-se diretamente com o ofertado nas dietas, possivelmente pelo fato de ser demandado em quantidades menores que o Zn e Cu e também por não ser preconizada a super dosagem.

A comparação dos dados relativos a Ni e Pb nos dejetos líquidos de suínos foi dificultada devido a escassez de dados bibliográficos que servissem como parâmetro para observar se os teores do presente trabalho representam a normalidade ou

alguma exceção. A medição destes teores buscava observar se há possibilidade de entrada no sistema de contaminantes como o Pb e o Ni, através da concentração do que foi encontrado nas rações, que, embora não tenham sido enquadrados como contaminação externa e sim uma quantia normal decorrente dos materiais utilizados na fabricação das rações, poderiam de alguma forma atingir magnitudes preocupantes nos dejetos líquidos de suínos.

Na MBH Rio Coruja/Bonito os teores mais elevados de Ni foram encontrados nos dejetos dos CC's que, no entanto, não diferiram das UPL's e das UT's. As medianas obtidas foram 8,16, 5,61 e 7,78 mg kg⁻¹, respectivamente. Na MBH Lajeado Fragosos não houve diferença entre os sistemas de produção e as medianas obtidas foram 8,41, 5,60 e 5,39 mg kg⁻¹ para as UPL's, UT's e CC's respectivamente.

Em relação ao Pb, nos dejetos da MBH Rio Coruja/Bonito houve diferença entre os sistemas, sendo que a mediana dos CC's com 5,52 mg kg⁻¹ foi a superior e com diferença em relação as UPL's com 3,51 mg kg⁻¹ e 3,66 mg kg⁻¹ das UT's. Na MBH Lajeado Fragosos no entanto, não houve diferença entre os sistemas, a maior mediana foi observada nas UPL's com 8,94 mg kg⁻¹ seguida das UT's com 4,18 mg kg⁻¹ e as CC's com 3,81 mg kg⁻¹. Embora tenha havido diferença no Pb entre os sistemas de criação de suínos, não observa-se nenhuma prevalência de um sobre o outro, ou melhor, nenhuma tendência que indique que um sistema contribui mais que o outro na entrada de elementos de Ni e Pb no ambiente. Isso sugere que a diferença entre os sistemas foi ao acaso e que a presença de Ni e Pb pode se encarada como natural, pois os seus teores nos dejetos refletem aquilo que se observou nas rações, onde seus teores podem ser considerados normais, daí porque estarem nestas concentrações nos dejetos.

O Ni e Pb devem ser observados com cuidado, pois a repetibilidade de aplicações, associada às altas quantidades aplicadas, podem, em determinadas situações, chegar a condições preocupantes. Isto pode ser exemplificado fazendo-se a relação dos teores encontrados nos dejetos em base seca e, a partir de seus percentuais de matéria seca, transformá-los em quantidades por m³. Nesta ótica, passam a ser valores consideráveis cuja entrada e saída no sistema deverá fazer parte de estudos subseqüentes.

Analisando-se esta relação para a MBH Rio Coruja/Bonito, as quantidades de Ni presentes nos dejetos são da ordem de 219 mg m⁻³ para as UPL's, 287 mg m⁻³

para as UT's e 155 mg m⁻³ para as CC's. Na MBH Lajeado Fragosos, as quantidades de Ni presentes são 193 mg m⁻³ para as UPL's, 62 mg m⁻³ para as UT's e 48 mg m⁻³ para as CC's. Por sua vez, o Pb presente em cada m³ de dejetos da MBH Rio coruja/Bonito é de 136 mg para as UPL's, 135 mg para as UT's e 105 mg para as CC's. Na MBH Lajeado Fragosos tal relação aponta 349 mg por m³ de dejetos nas UPL's, 155 mg nas UT's e 72 mg nas CC's.

Considerando que Ni e Pb são elementos de extrema reatividade, com capacidade de acumulação no ambiente e possível contaminação, merecem uma atenção especial. A acumulação de metais pesados, especialmente metais pesados no solo tem a propensão de limitar as funções do solo, causar toxicidade às plantas e contaminar a cadeia trófica. Mc Bride (1994) coloca que alguns resíduos orgânicos podem apresentar teores elevados de metais pesados, mais que solos. Cita também o autor que todos os metais pesados presentes no estudo podem estar contidos nos resíduos, tanto urbanos como de áreas rurais.

2.7 CONCLUSÕES

- Há supra dosagem de cobre e zinco nas rações;
- As concentrações de níquel e chumbo nos dejetos líquidos de suínos são baixas, sugerindo pequena ocorrência de problemas ambientais com estes elementos, a partir do uso dos dejetos.
- As unidades de produção de leitões apresentam maior risco de problemas em função das adições de metais pesados aos dejetos.
- A composição dos dejetos está diretamente relacionada com a composição das rações.

2.8 REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. Ed.; **Heavy Metals in Soils**; Chapman and Hall, London, 1995.

AMMERMAN, C. B., et al. **Toxicity of Certain Minerals to Domestic Animals: A Review**. Fla. Agric. Exp. Stn. Res. Bull. AL73-6. 1973. University of Florida, Gainesville.

ANDRIGUETTO, J. M. et al. **Nutrição animal. As bases e os fundamentos da nutrição animal**. São Paulo. Ed Nobel. 4º Ed. v1. 1981. 394 p.

ANDRIGUETTO, J. M. et al. **Nutrição animal. Os alimentos**. São Paulo. Ed Nobel. 2º Ed. v2. 1983. 425 p.

APPLE, J. K. et al.. Effect of supplemental manganese on performance and carcass characteristics of growing-finishing swine. **J. Anim. Sci.** 2004. 82:3267-3276

ARMSTRONG, T. A. et al. Effect of dietary copper source (cupric citrate and cupric sulfate) and concentration on growth performance and fecal copper excretion in weanling pigs. **J. Anim. Sci.** 2004. 82:1234–1240

ATSDR. 2005. Toxicological profile for lead. Atlanta, GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html#bookmark03>. data 05/08/2005

BASSO, C.J. Perdas de nitrogênio e fósforo com aplicação no solo de dejetos líquidos de suínos. **Tese** (Doutorado em Agronomia) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria. 2003. 125 p.

BUCK, W. B. 1970. Lead and organic pesticide poisonings in cattle. **J. Am. Vet. Med. Assoc.** 156:1468 - 1575.

CARSON, T., L.. Toxic Minerals, Chemicals, Plants and Gases. In: **Diseases of Swine**. 17 Ed. LEMAN et al. Eds. 1992. Ed. Wolfe. London. 1021 p.

CASAGRANDE, J. C. et al. Dessorção de cobre em solo com carga variável. **Scientia Agricola**, Piracicaba - SP, v. 61, n. Mar./Abr., p. 196-202, 2004.

CHOUDHARY M., BAILEY L. D., and GRANT C. A, Review of the use of swine manure in crop production: effects on yield and composition and on soil and water quality. **Waste Management & Research**. 1996. 14, 581–595. Manitoba. CANADÁ.

CHRISTIANSON, S. L., et al.. Influence of dietary manganese on reproduction, serum cholesterol and milk manganese concentration of sows. **J. Anim. Sci.** 1990. 68 (Supl. 1): 368 (abstract).

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

CROMWELL, G. L. 1997. Copper as a nutrient for animals. In: H. W. Richardson (Ed.) **Handbook of Copper Compounds and Applications**. pp 177-202. Marcel Dekker, Inc., New York. On line version: 02/10/2005.

CROMWELL, G. L. et al. 1998. Tribasic Copper Chloride and Copper Sulfate as Copper Sources for Weanling Pigs. **J. Anim. Sci.** 1998. 76:118–123.

CROMWELL, G. L., T. S. STAHLY, and H. J. MONEGUE. 1989. Effects of source and level of copper on performance and liver copper stores in weanling pigs. **J. Anim. Sci.** 67:2996–3002.

De ROUCHEY J. M. et al, Nutrient composition of Kansas swine lagoons and hoop barn manure. . **J. Anim. Sci.** 2002. 80:2051-2061.

EMBRAPA, **Tecnologias para o manejo de resíduos na produção de suínos: manual de boas práticas**. Oliveira, P. A. V. de. Coord. Concórdia – SC. Embrapa Suínos e Aves.2004. 109 p.

EWING, H. P., et al. Studies on the feeding of cupric sulfate pentahydrate, cupric citrate, and copper oxychloride to roiler chickens. **Poult. Sci.** 1998. 77:445–448

GUIVANT, J. S. & MIRANDA, C. R.(Orgs). **Desafios para o desenvolvimento sustentável da suinocultura: uma abordagem multidisciplinar**. Ed Argos. Chapecó – SC. 2004.332p.

HAHN, J. D & BAKER, D. H., Growth and Plasma Zinc Responses of Young Pigs Fed Pharmacologic Levels of Zinc **J. Anim. Sci.** 1993. 71:3020-3024

HE Z. L., YANG X. E. and STOFFELLA P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. Article in press.

HILL, G. M. et al.. Impact of pharmacological intakes of zinc and (or) copper on performance of weanling pigs. **J. Anim. Sci.** 1996. 74:181 (Abstr.).

KONZEN, E. A. **Manejo e utilização de dejetos suínos**. Concórdia: EMBRAPA - CNPSA,1983. 32p. (EMBRAPA - CNPSA. Circular Técnica, 6).

KORNEGAY, E. T and HARPER, A. F. Environmental nutrition: Nutrient management strategies to reduce nutrient excretion of swine. **The professional animal scientist**. 13: 99-111.

KORNEGAY, E.T. et al. Nutrient characterization of swine fecal waste and utilization of these nutrients by swine. **J. Anim. Sci.** 1977. 44:608-619.

KORNEGAY, E. T., et al.. Effects of biotin and high copper levels on performance and immune response on weanling pigs. **J. Anim. Sci.** 1989. 67: 1471-1477.

KNOWLTON, K. F. et al. Animal management to reduce phosphorus losses to the environment. **J Anim Sci.** 2004. 82: E173-195E.

[LASSEN, E.D.](#) & [BUCK, W.B.](#) Experimental lead toxicosis in swine. **Am J Vet Res.** 1979 Oct; 40 (10):1359-64.

LECLERC-CESSAC, E., STAUNTON, S and PINEL F. Relative contributions of soil chemistry, plant physiology and rhizosphere induced changes in speciation on Ni accumulation in plant shoots. **Plant and Soil.** 255: 619–629, 2003.

MARÇAL, W. S. et al. Teores de chumbo em suplementos minerais comercializados no Estado de Mato Grosso do Sul. **Ciência. Rural**, jul./ago. 2003, vol.33, no.4, p.775-778. ISSN 0103-8478.

MARCATO, S., M. e LIMA, G. J. M. M. de. Efeito da restrição alimentar como redutor do poder poluente dos dejetos de suínos. **R. Bras. Zootec.**, maio/jun. 2005, vol.34, no.3, p.855-863. ISSN 1516-3598.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils.** New York, Oxford University, 1994. 406 p.

NELSEN, J.L., MILLER, E. R. & HENRY, S.C. Nutrition, Deficiencies and Dietetics. In: **Diseases of Swine.** 17 Ed. LEMAN et al. Eds. 1992. Ed. Wolfe. London. 1021 p.

NICOLAIWSKY. S. & PRATES, E. R. **Alimentos e alimentação de suínos.** Porto Alegre. Ed. da Universidade. UFRGS. 1995. Porto Alegre. 59 p.

NIELSEN F. H. Ultratrace Elements in Nutrition: Current Knowledge and Speculation. **The Journal of Trace Elements in Experimental Medicine** 11:251–274 (1998) 1998, Wiley-Liss, Inc.

O'DELL, et al.. Effect of dietary nickel level on excretion and nickel content of tissues in male calves. **J. Anim. Sci.** 1971.32:769 - 775.

OLIVEIRA, P. A. V. de, coord. **Manual de Manejo e Utilização de Dejetos de Suínos.** Concórdia: EMBRAPA-CNPSA, 1993. 188 p. (EMBRAPA-CNPSA. Documentos, 27).

PALHARES, J.C.P. et al. **Produção de suínos e meio Ambiente.** In: **9º Seminário Nacional de Desenvolvimento da Suinocultura.** Gramado - RS, EMBRAPA 2001. p 8 – 24.

PENDIAS, A. K. e PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants.** CRC Press, 1984. Boca Raton, 315 p

PIERCE, J. L. et al. Nutritional means to lower trace mineral excretion from swine and poultry without compromising performance. In: **PROCEEDINGS Symposium State of the Science Animal Manure and Waste Management** January 5-7, 2005. San Antonio, Texas

http://www.cals.ncsu.edu:8050/waste_mgt/natlcenter/sanantonio/Pierce.pdf.

acesso em: 20/10/2005.

QIAN, H et al. Adverse Effects of Wide Calcium:Phosphorus Ratios on Supplemental Phytase Efficacy for Weanling Pigs Fed Two Dietary Phosphorus Levels. **J. Anim. Sci.** 1996. 74:1288–1297.

SCHERER, E.E.; AITA, C. & BALDISSERA, I.T. **Avaliação da qualidade do esterco líquido de suínos da região Oeste Catarinense para fins de utilização como fertilizante.** Florianópolis, 1996. EPAGRI, 46p. (Boletim técnico).

SCHERER, E.E.; BALDISSERA, I.T. e DIAS, L.F.X. Potencial fertilizante do esterco líquido de suínos da região Oeste Catarinense. **Agrop. Catarinense**, Florianópolis, v.8, n.1, p.35-39, 1995.

SILVA, A.P. 2002. Caracterização dos dejetos de suínos na bacia do rio Fragosos. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE SUINOCULTURA, 1., CONGRESSO DE SUINOCULTURA DO MERCOSUL, 3., CONGRESSO DA ALVEC., 9., 2002, Foz do Iguaçu. **Anais ...** Foz do Iguaçu. p. 305-306.

SILVA, F.C.M. Tratamento dos dejetos suínos utilizando lagoas de alta taxa de degradação em batelada. Florianópolis: UFSC, 1996. 115p. Dissertação de Mestrado.

SILVEIRA, M. L. A. e Alleoni, L. R. F. Copper adsorption in tropical oxisols. **Braz. arch. biol. technol.**, Dec 2003, vol.46, no.4, p.529-536.

SIMIONI, J. et al. Riscos de contaminação do solo, águas subsuperficiais e fitoxidez às culturas por cobre e zinco aplicados via dejetos suínos. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, XII. 2002. Florianópolis. **Anais...** Florianópolis.

SPEARS, J. W. Nickel as a "newer trace element" in the nutrition of domestic animals. In: **J. Anim. Sci.** 1984. Sep, 59(3):823-35.

SPEARS, J. W., C. J. SMITH, and E. E. HATFIELD. Rumen bacterial urease requirement for nickel. **J. Dairy Sci.** 1977. 60:1073.

STABEL, J.R., SPEARS, J.W. and BROWN Jr., T.T. Effect of copper deficiency on tissue, blood and immune function of calves challenged with infectious bovine Rhinotracheitis virus and Pasteurella hemolytic. **J. Anim. Sci.** 1993.71, 1247–1255.

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais.** Porto Alegre, Departamento de Solos, UFRGS, 1995, 174 p.

VETTORI, L. Métodos de análise de solo, Rio de Janeiro, EPFS, 1969. 24p.

WEDEKIND, K. J., A. E. HORTIN, and D. H. BAKER. Methodology for assessing zinc bioavailability: Efficacy estimates for zincmethionine, zinc sulfate, and zinc oxide. **J. Anim. Sci.** 1992. 70:178 - 187.

3. CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS SOB DESCARTE E/OU CICLAGEM DE DEJETOS LÍQUIDOS DE SUÍNOS.

3.1 INTRODUÇÃO

O estado de Santa Catarina tem vocação para a produção de suínos. Características como a estrutura fundiária, normalmente pequenas propriedades com mão de obra familiar e a colonização européia com tradição de criação de animais têm levado o Estado ao topo brasileiro em termos de produção animal.

A história tem mostrado que algumas alterações no sistema de produção de suínos foram necessárias para que SC conseguisse atingir o “status” de principal produtor nacional. Dentre as mudanças que ocorreram, algumas trouxeram consequências que conferem à suinocultura a característica de atividade com grande potencial poluidor, tais como o sistema de criação de suínos confinados, onde os resíduos são produzidos de forma conjunta por todo o plantel e, também a concentração da produção em um número cada vez menor de propriedades, mais viáveis economicamente, onde os dejetos são produzidos em grande volumes. Criase, desta forma, o cenário atual no Estado onde um grande volume de dejetos é gerado em cada unidade produtora.

A legislação atualmente em vigor prevê que os dejetos gerados pela atividade são de responsabilidade da própria unidade geradora, onde medidas que minimizem o impacto causado pelos dejetos devem ser tomadas para que os mesmos não se tornem problema. A medida mais aceita pelos produtores é a aplicação dos dejetos nos solos agrícolas, onde o solo funcionaria como atenuador dos potenciais poluentes do dejetos, no caso de coliformes, e como intermediário no processo de ciclagem dos elementos presentes, que são na sua maioria nutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas.

A possibilidade de aplicação dos dejetos líquidos de suínos em solos para a sua ciclagem se deve as características que o mesmo apresenta que é de conter

elementos químicos essenciais ao desenvolvimento das plantas e que podem se tornar disponíveis durante o crescimento das culturas. Estes elementos químicos são decorrentes do desperdício por parte dos animais, ou mesmo pelas baixas taxas de assimilação dos suínos, e que são transferidos aos dejetos. As quantidades, no entanto, não são uniformes, o que faz com que aplicações sucessivas possam causar desequilíbrios. Além disso, alguns dos elementos presentes, especialmente os metais pesados, apresentam características que fazem com que os mesmos possam ser acumulados nos solos e, a partir disso, se tornem problema pela possibilidade de causarem fitotoxidez às plantas e ainda entrarem na cadeia alimentar. Apesar disso, o solo é o meio mais promissor para o descarte de resíduos, principalmente os orgânicos.

Algumas características nos solos são de extrema importância no que tange a sua capacidade de recebimento dos dejetos e dizem respeito a todas as propriedades físicas, químicas e biológicas, as quais interagem com os constituintes dos resíduos aplicados. As interações podem ser as mais diversas possíveis, como a mineralização dos resíduos orgânicos pelos organismos do solo e disponibilização dos elementos às plantas, retenção de determinados elementos por grupos da fração mineral e orgânica do solo e movimentação dos elementos pelas águas de escoamento superior e também de movimento interior.

Especialmente em relação aos metais pesados, os solos apresentam propriedades químicas que permitem a sua retenção, diminuindo a possibilidade dos mesmos atingirem camadas inferiores e até o lençol freático, ou mesmo águas superficiais. Para os metais pesados o solo é o ambiente de descarte e acumulação; porém é sabido que a capacidade de acúmulo dos solos é finita, ou seja, há um limite máximo para as adições. É de suma importância, portanto, identificar as características de solo que permitem a acumulação dos metais pesados, bem como o atual estágio que os solos se encontram em relação a sua capacidade máxima.

3.2 OBJETIVOS

- Avaliar se os teores de Zn, Cu, Mn, Ni e Pb em solos utilizados para aplicação de dejetos estão em níveis que possam indicar contaminação de solo;
- Relacionar características mineralógicas e da matéria orgânica do solo com capacidade de adsorção de metais pesados;

3.3 HIPÓTESE

- O uso sistemático de dejetos líquidos de suínos promove acúmulo de metais pesados no solo, que difere em função das características mineralógicas e da matéria orgânica.

3.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.4.1 Metais pesados

Com a industrialização, principalmente nos últimos 50 anos, houve a dispersão de grande quantidade de elementos, em especial metais, no ambiente. Sob este aspecto, a maioria dos problemas ambientais pode ser vista como uma consequência direta ou indireta da poluição decorrente das necessidades do homem, acarretando em especial, a elevada geração de efluentes industriais e urbanos em face ao excessivo uso de produtos industrializados e combustíveis fósseis. Vários estudos ambientais indicam que o homem tornou-se o mais importante fator no ciclo biogeoquímico de metais pesados (SODRÉ, LENZI & COSTA, 2001), termo questionado por alguns autores.

Metais pesados são definidos como elementos químicos com densidade maior do 5,0 ou 6,0 g cm⁻³ e essa terminologia é utilizada na maioria dos trabalhos publicados em Ciência do Solo (poluição do solo) e também em livros clássicos.

Em muitas partes do mundo e inclusive no Brasil, pesquisas com relação a metais pesados tem recebido atenção (BASTA & SLOAN, 1999; BERTONCINI &

MATTIAZZO, 1999), devido ao problema que esses podem representar ao ambiente. Alia-se a isto também o surgimento de modernas técnicas analíticas que permitem a determinação desses elementos mesmo em quantidades pequenas (SINGH & STEINNES, 1994). O solo é um componente muito específico da biosfera por que não é apenas um depósito para contaminantes químicos, mas atua também como um tampão natural no transporte de elementos químicos e substâncias para a atmosfera, hidrosfera e biota. No entanto, o papel mais importante do solo é a sua produtividade, que é básica para a sobrevivência dos seres humanos. Então a manutenção das funções ecológicas e produtivas é responsabilidade de todos.

A grande maioria das pesquisas com relação a metais pesados tem como objeto de estudo a aplicação no solo de resíduos urbanos e industriais (SELBACH, et al., 1999), porém, atividades agrícolas também têm demonstrado potencial poluidor em relação à acumulação de alguns metais pesados no solo, contribuindo para contaminação do solo e do ambiente, e seu acúmulo pode trazer sérias conseqüências, em especial para o ser humano.

No Brasil poucas são as informações a respeito da aplicação nos solos de dejetos de animais gerados no processo de criação. Particularmente para o caso de dejetos líquidos de suínos, normalmente o seu destino final são áreas muito próximas às unidades de produção, as quais são usadas sucessivamente como local de descarte, principalmente devido à inviabilidade econômica na distribuição desse resíduo a maiores distâncias (SCHMITT, 1995). Essas sucessivas aplicações preocupam sob o ponto de vista ambiental, devido à presença de certos elementos no dejetos, alguns deles necessários aos organismos vivos em doses muito pequenas, pois seu excesso pode levar à contaminação do solo e da água.

Resíduos orgânicos como esterco, dejetos, biossólidos e compostos podem conter altas concentrações de metais pesados, maiores as vezes que solos agrícolas, e o uso contínuo destes resíduos pode aumentar as quantidades totais de Cu, Zn, Pb, Cd, Fe e Mn nos solos (Mc BRIDE, 2004). Além disso, aplicações sucessivas de resíduos orgânicos ao solo podem incrementar as formas lábeis destes elementos (GIUSQUIANI et al., 1992), oferecendo um risco à saúde humana e animal pela possibilidade de contaminação da cadeia alimentar quando culturas que servem de alimento ao homem e animais crescerem nessas condições (DAR & MISHRA, 1993).

Acredita-se que os metais pesados talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem, pois diferem de outros agentes tóxicos porque não são sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta.

Todas as formas de vida são afetadas pela presença destes elementos, dependendo da dose e da forma química. Muitos são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos. A bioacumulação e a biomagnificação encarregam-se de transformar concentrações normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o próprio homem (TAVARES & CARVALHO, 1992).

Os termos contaminação e poluição tem sido usados freqüentemente como sinônimos, mas alguns autores têm defendido a idéia de que contaminação é a introdução pelo homem no ambiente de substâncias ou energia capaz de causar danos à saúde humana e sistemas ecológicos e poluição é aplicada em situações onde a toxicidade ocorreu (ALLOWAY, 1995).

Deste modo, a poluição do solo por metais pesados tem sido reconhecida como um importante problema ambiental, podendo ocasionar riscos ainda desconhecidos para a saúde de gerações futuras (ALLOWAY, 1995), podendo também afetar a sustentabilidade de alguns sistemas. Tiller (1989) propõe que a avaliação da sustentabilidade deve ser avaliada no tempo, porque a acumulação de metais pesados é praticamente irreversível e pode causar problemas uma vez que certos níveis de concentração são atingidos.

A prevenção na acumulação dos metais pesados no solo é um dos pré-requisitos para a produção agrícola sustentável (WITTER, 1996). Para tanto, é necessário que o impedimento de grande aporte de metais pesados oriundos de fontes antropogênicas deve ser levado em consideração (MCGRATH et al., 1994).

A presença de metais pesados nos solos pode ter origem natural ou antropogênica. Em solos sem influência antropogênica, a fonte principal de adição de metais pesados ao solo é o material de origem, cuja contribuição depende dos fatores que regulam os processos pedogenéticos (MITCHELL, 1964). Segundo esse

autor, quanto mais intemperizado o solo, menor será a influência do material de origem sobre o teor dos elementos.

Em solos com influência antropogênica, as fontes de adição de metais pesados ao solo são as emissões atmosféricas provenientes de indústrias metalúrgicas, fábricas de fertilizantes, combustão de carvão e combustíveis fósseis, mineração e incineradores, além da aplicação direta no solo de biossólidos, dejetos de animais, compostos de resíduos urbanos, fertilizantes e corretivos agrícolas, entre outros (ESCOSTEGUY, 2004). Pode-se incluir nesta lista defensivos e outros produtos utilizados na agricultura (ABREU et al, 2002). Estes materiais contribuem com quantidades variáveis para a entrada de metais pesados no ambiente.

Os principais metais pesados presentes no solo e nos produtos utilizados na agricultura são o Co, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn. Deve-se ressaltar que alguns são 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).

O solo é considerado um dos meios mais promissores para reciclagem de vários resíduos que tem por finalidade melhorar as condições físicas do solo e/ou fornecer nutrientes às plantas, mas muitas vezes também apresenta altos teores de metais pesados (ABREU et al, 2002). Estes, ao serem adicionados, irão reagir com os constituintes do solo através de ligações químicas de diferentes graus de energia, influenciadas por vários fatores.

No solo, os metais pesados presentes ou adicionados são distribuídos na fase sólida e líquida, porém, estudos têm demonstrado que esses estão predominantemente associados à fase sólida do solo. Quanto à disponibilidade desses metais pesados, ou seja, as formas solúveis ou trocáveis, trabalhos mostram que essas representam menos de 10 % dos teores totais, sendo mais comuns valores de 1 a 3 %, independente do tipo de solo (SPOSITO et al., 1982; CHANG, et al., 1984). Propriedades como pH, CTC, MOS, argila e conteúdo de óxidos amorfos regulam a adsorção de metais traço nos solos e são variáveis de solo para solo (Mc BRIDE, 1989). Após estudarem os fatores que mais influenciaram a capacidade máxima de adsorção de metais pesados, Santos et al (2002) concluíram que foi pH para Cd e Cu, CTC efetiva para Cu e Ni, teor de goethita e de hematita para o Pb e teor de carbono orgânico para o Zn, indicando uma tendência para reações de adsorção não-específica de Ni e de adsorção específica de Cd, Pb e Zn nas

amostras de solo estudadas, sendo que para o Cu, ambos mecanismos podem estar envolvidos.

Cada metal pesado apresenta uma característica específica de ligação com os mais variados compostos dos solos. Estas ligações dependem entre outras coisas das quantidades de metais pesados, da mineralogia e morfologia das argilas silicatadas e dos óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, bem como do tipo e teor de matéria orgânica presente no solo (LÃ, 1998). A interação dos metais pesados no solo ocorre com as frações orgânica e mineral, sendo depende do tipo de argilomineral presente no solo e da quantidade e qualidade da MOS.

Dada a natureza das ligações entre os metais pesados e a fase sólida do solo, há uma tendência de acumulação destes elementos, permanecendo a maior parte não disponível. Porém, a acumulação dos metais pesados tem a propriedade de restringir as funções do solo, causando toxicidade às plantas e contaminando a cadeia alimentar. Metais pesados de fontes não-pontuais podem também chegar à rede de drenagem e contaminar sistemas aquáticos (HENRY F et al., 2004)

A mobilidade e a disponibilidade dos metais pesados é controlada por muitos processos químicos e bioquímicos como a precipitação – dissolução, adsorção – dessorção, complexação – dissociação e oxidação – redução. Estes processos não são igualmente importantes para todos os elementos, mas todos os processos são afetados pelo pH e por processos biológicos. Por isto é crucial compreender algumas das principais reações que ocorrem nos solos e que controlam a liberação de um elemento específico no ambiente, com o intuito de identificar deficiências e contaminações deste elemento (HE, YANG & STOFFELLA, 2005).

3.4.2 Mineralogia dos Solos

Uma grande parcela dos solos brasileiros apresenta sua fração argila constituída em quase sua totalidade por caulinita, gibbsita, goethita, hematita e óxidos de Fe e Al mal cristalizados, sendo também esta característica presente nos solos de Santa Catarina. Esta constituição relativamente simplificada decorre do avançado estágio de intemperismo dos solos tropicais (MONIZ, 1975 e FONTES & WEED, 1991). Minerais 2:1 também podem estar presentes, como vermiculitas,

ilitas, etc, acarretando em características diferenciais dos solos em relação à habilidade de retenção de metais pesados nos solos (ALVES, 2002).

Em termos representativos no Brasil, as classes predominantes são os Argissolos e os Latossolos, em diferentes graus de intemperismo (OLIVEIRA et al 1992), e, nas MBH's ocorrem ainda Cambissolos, Nitossolos e Neossolos. Nos Latossolos, a mineralogia da fração argila é basicamente dominada pela caulinita, gibbsita, goethita, hematita e óxidos mal cristalizados de Fe e Al. Nos Argissolos, além destes citados, há a tendência de ocorrer argilominerais 2:1 como a vermiculita, illita e clorita. Embora simplificada, variações podem ocorrer nos minerais quanto ao tamanho, exposição de faces, ASE, graus de substituição isomórfica e cristalinidade implicando em grandes alterações no comportamento destes minerais. (SCHWERTMANN & HERBLLON, 1992).

Em trabalho analisando cinco Cambissolos de Santa Catarina, Almeida et al (1997) identificou que a mineralogia dos solos era bastante similar, mesmo a partir de materiais de origem diferentes, sendo basicamente dominada pela caulinita, e com a presença de illita, 2:1 com ou sem polímeros de Al nas entre camadas e ainda quartzo. Ker e Resende (1990) investigando a mineralogia de solos "brunos" do Sul do Brasil identificaram a presença de 2:1 VHE, goethita e hematita em Nitossolos e Cambissolos de Santa Catarina.

3.4.3 Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo consiste em uma mistura de compostos em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação biológica de resíduos de plantas e animais. Inclui todos os constituintes orgânicos do solo, inclusive tecidos de plantas e animais e plantas não decompostos, seus produtos de decomposição e a biomassa do solo (STEVENSON, 1994). É resultante principalmente da deposição de resíduos de origem animal e vegetal. Estes resíduos ao serem depositados sofrem inicialmente decomposição parcial pela mesofauna e, posteriormente ação decompositora dos microorganismos. Parte do carbono presente nos resíduos é liberado para a atmosfera como CO₂, e o restante passa a fazer parte da matéria orgânica como um componente do solo (BAYER E MIELNICKZUK, 1999).

A matéria orgânica afeta várias propriedades do solo e também características químicas, dentre as quais se destacam a disponibilidade de nutrientes para as culturas, a capacidade de troca de cátions e a complexação de elementos tóxicos e de micronutrientes, fundamentais em solos tropicais, na sua maioria altamente intemperizados e ácidos. Para Stevenson (1994) a importância da matéria orgânica pode ser analisada através das funções que a mesma apresenta nos solos, que são: a) função biológica: regula as atividades da microflora e dos organismos da microfauna; b) nutritiva: serve como fonte de nutrientes para o crescimento de plantas, fornecendo tanto macro quanto micronutrientes; e c) função físico-química: melhora a capacidade de retenção de água, a drenagem e a aeração do solo, ajuda na retenção de calor beneficiando a germinação de sementes e no desenvolvimento de raízes, melhora a estrutura do solo e ainda eleva a CTC do solo. Dada esta importância da matéria orgânica em solos, estudos no sentido de caracterização foram desenvolvidos ao longo dos tempos e técnicas e equipamentos foram desenvolvidos. Destacam-se os métodos espectroscópicos dentre os quais a espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, ressonância magnética nuclear (RMN) e ressonância paramagnética eletrônica (EPR).

O interesse crescente na caracterização química das substâncias húmicas tem base na sua influência marcante sobre a solubilidade e mobilidade de metais pesados e na complexação de nutrientes. A capacidade das substâncias húmicas de interagir com metais pesados é normalmente atribuída à carga elétrica líquida negativa das SH. Essa carga negativa da fração orgânica do solo é atribuída à dissociação de íons H de certos grupos funcionais orgânicos, particularmente os grupos carboxílicos e OH fenólicos. Mesmo abaixo de pH 7 muitos grupos CO_2H são suficientemente ácidos para se dissociar ($\text{COOH} \rightarrow \text{COO}^- + \text{H}^+$) deixando uma carga negativa no sítio funcional. À medida que o pH sobe acima de 7, dissociam-se ainda grupos CO_2H mais fracos e grupos OH fenólicos aumentando ainda mais a carga negativa total da matéria orgânica. Estima-se que entre 85 a 95% da carga negativa da MOS seja apenas destes dois grupos funcionais (CANELLAS, 2006). Esses grupamentos funcionais apresentam absorção marcante na região do infravermelho devido a grande diferença no momento dipolar das suas ligações que torna esta espectroscopia especial para o estudo da interação destes grupamentos com metais

pesados (CANELLAS e RUMJANEK, 2005), tornando esta técnica uma importante ferramenta a ser utilizada nos estudos sobre metais pesados.

3.5 MATERIAL E MÉTODOS

3.5.1 Coleta das amostras

Em cada uma das microbacias foram escolhidas 12 propriedades que representassem os diferentes sistemas de criação de suínos (unidades de ciclo completo, de produção de leitões e de terminação) e que ao mesmo tempo estivessem situadas nas três classes de solos mais representativas em termos de área da microbacia, totalizando desta forma quatro propriedades por sistema de criação e também por classe de solo.

As amostras de solo foram coletadas em áreas que receberam aplicação sistemática de dejetos, definidas pelos produtores. A profundidade de coleta foi de 0,0 – 0,20 m, realizada com pá de corte. Em cada coleta procedeu-se a retirada dos resíduos superficiais. Foram realizadas também coletas em áreas que nunca receberam aplicação de dejetos (três amostras), sendo uma por classe de solo para elaboração das curvas de adsorção dos metais pesados. Foram coletados aproximadamente 15 kg de solo por amostra. Todos os materiais coletados foram manuseados e acondicionados em recipientes plásticos, para evitar qualquer possibilidade de contato com outras fontes de elementos metálicos, para que não houvesse a contaminação do material.

3.5.2 Preparo das amostras de solos

As amostras de solos foram secas ao ar, revolvendo-se sistematicamente para que houvesse rapidez na secagem e uma padronização da umidade da amostra. 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 baldes plásticos com tampa.

A temperatura de secagem sempre foi mantida baixa, para que não houvesse perda de resíduos e nem tampouco se favorecesse a alteração do

potencial de oxirredução do material, o que poderia acarretar em perdas e/ou transformações de elementos por alteração do estado de oxidação dos metais pesados existentes, especialmente o Mn (ABREU et al., 2002).

3.5.3 Caracterização dos solos

O pH em água foi determinado de acordo com a metodologia proposta por TEDESCO et al. (1995) e pH CaCl_2 foi determinado de acordo com EMBRAPA (1997). A relação solo:solução foi 1:1 e 1:2,5 para o pH em água e o pH em sal, respectivamente. A caracterização dos solos também incluiu as determinações de P, K, Al, Ca e Mg, conforme metodologia sugerida por TEDESCO et al. (1995).

O teor de C dos solos foi determinado de acordo com metodologia proposta por EMBRAPA (1997), com adaptações para bloco digestor assim descritas:

- 1) Pesar 0,5 g de solo e colocar em tubo de digestão;
- 2) Adicionar 10 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,4 N, utilizar um condensador na superfície do tubo, que pode ser bolita ou funil;
- 3) Aquecer o bloco até chegar a 150 °C em um branco com H_2SO_4 concentrado;
- 4) Deixar em aquecimento por 30 min. e retirar;
- 5) Esfriar, acrescentar 80ml de água em erlenmeyer de 200ml.
- 6) Adicionar 2 mL de ácido ortofosfórico conc.;
- 7) Adicionar 3 gotas de difenilamina;
- 8) Titular imediatamente com sulfato ferroso amoniacal 0,1 N até a alteração para cor verde;
- 9) Fazer em média 5 amostras em branco.

A textura do solo foi determinada pelo método do Densímetro, proposto por Vettori (1969) e descrito em EMBRAPA (1997), sendo que a argila utilizada para as análises mineralógicas foi obtida deste procedimento.

3.5.4 Teores totais e disponíveis de metais pesados nos solos

A determinação dos metais pesados nos solos é um procedimento que requer bastante cuidado, quer seja na assepsia do material, quer seja na condução da elaboração das curvas de calibração, quer seja na extração propriamente dita. Tais

exigências devem-se principalmente ao fato de a unidade de trabalho ser muito pequena, na ordem de mg L^{-1} e às vezes $\mu\text{g L}^{-1}$ e, portanto, qualquer contaminação altera significativamente o resultado final.

Na condução dos trabalhos, toda a vidraria utilizada foi submetida à limpeza com HNO_3 10%, sendo mantida neste ácido por um período de no mínimo 24 horas, e após este período uma lavagem tripla com água deionizada.

Para a elaboração das curvas foram utilizados padrões Merck de 1000 mg L^{-1} , que foram diluídos em água milli-Q e acidificados com HNO_3 bi-destilado a 3%.

3.5.4.1 Teores disponíveis de elemento traço nos solos

Para a determinação dos teores disponíveis dos metais pesados, optou-se por uma metodologia que é utilizada pelos laboratórios que fazem parte da Rede Oficial de Laboratórios de Análises de Solos do RS e SC (ROLAS-RS/SC) e descrita por Tedesco et al (1995). A adoção desta metodologia foi levada a cabo para que fosse possível fazer correlações dos resultados obtidos no trabalho e os que viessem a serem obtidos nas diferentes regiões onde é aplicado o dejetos líquido de suínos.

3.5.4.1.1 Cobre e Zinco

Foram considerados disponíveis os metais extraídos com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que tem como princípio o deslocamento dos íons através do efeito de massa do H^+ adicionado na solução. Esta extração retira os íons fracamente adsorvidos nas superfícies da fase sólida do solo. É comumente utilizada nos laboratórios de análise de solos dos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina para a determinação de Cu e Zn. Foi utilizada de acordo com a metodologia proposta por TEDESCO et al. (1995).

3.5.4.1.2 Manganês

Os metais pesados extraídos com soluções de sais neutros são considerados os trocáveis e incluem-se nesta categoria também os íons que encontram-se livres em solução, compondo assim a fração “disponível”. O princípio da utilização é o deslocamento dos íons através do efeito de massa do K^+ da solução. Foram obtidos a partir desta extração o Mn e o Al a partir de metodologia descrita em TEDESCO et al. (1995).

3.5.4.2 Teores totais de metais pesados nos solos

Para a determinação dos teores totais de metais pesados nos solos foi utilizada metodologia proposta pela Environmental Protection Agency (EPA), método nº 3050B (1996), que é um método caracterizado por uma extração fortemente ácida, que permite a detecção dos metais considerados ambientalmente disponíveis, sem que ocorra, entretanto, a digestão completa da amostra. Elementos ligados à estrutura de argilominerais não são dissolvidos por este método. A metodologia utilizada é descrita a seguir:

- 1) Pesar 1-2 g de solo seco e transferir para becker de 250 mL;
- 2) Adicionar 10 mL de uma solução 1:1 $HNO_3:H_2O$ e cobrir com vidro relógio;
- 3) Aquecer a $95\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ e deixar em refluxo por 10 – 15 min sem ferver;
- 4) Deixar esfriar e adicionar 5 mL de HNO_3 concentrado, cobrir e deixar em refluxo por 30 min a $95\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$. Se fumaça marrom for gerada de forma contínua (indica a oxidação da amostra pelo HNO_3), repetir a adição de 5 mL de HNO_3 concentrado e 30 min de refluxo até que cesse a liberação da fumaça (o que indica o final da reação da amostra com o HNO_3).
- 5) Mantendo o vidro de relógio, deixar em refluxo a $95\text{ }^\circ\text{C} \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ para evaporar até ± 5 mL, ou pelo período máximo de 2 horas;
- 6) Após este período, deixar esfriar e adicionar 2 mL de H_2O e 3 mL de H_2O_2 30%, cobrir novamente com vidro de relógio e retornar ao aquecimento para que a reação do peróxido torne-se efetiva (tomar cuidado para não perder amostra, uma vez que a reação do peróxido pode ser vigorosa);

7) Continuar a adicionar alíquotas de 1 mL de H₂O₂ até que a efervescência seja mínima ou que a aparência da amostra não altera-se; não adicionar mais que 10 mL de H₂O₂ no total;

8) Cobrir a amostra novamente e aquecê-la a 95 °C ± 5 °C até que o volume seja reduzido a 5 mL ou pelo período máximo de 2 horas.

9) Adicionar 10 mL de HCl concentrado, cobrir novamente o becker com vidro de relógio e deixar em refluxo a 95 °C ± 5 °C por 15 min.

10) Esfriar e diluir em balão volumétrico a 100 mL, sendo os sólidos separados por filtração em filtro Whatman nº 41.

Nota: Para a leitura dos metais pesados em forno de grafite, omite-se o passo 9, e efetua-se diretamente o passo 10.

A determinação das concentrações foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica marca GBC, mod 932 AA.

3.5.5 Análises mineralógicas

A argila proveniente da determinação textural foi utilizada para a confecção das lâminas para as análises mineralógicas. A metodologia utilizada foi proposta por EMBRAPA (1997), na qual algumas adaptações foram implementadas, conforme descrição abaixo:

1) Tomar aproximadamente 10 g de argila e transferir para becker de 250 mL;

2) Umedecer com H₂O destilada e adicionar 10 mL de H₂O₂ 30% ou mais, e esperar até que a decomposição da amostra seja completa e o sobrenadante ficar claro;

3) Cobrir o becker com vidro relógio e deixar por aproximadamente 1 h em fervura branda para a remoção da H₂O₂. Acrescentar H₂O, centrifugar e descartar o sobrenadante;

4) Transferir a amostra em alíquotas de 5 g para tubos de centrifugas de 50 mL, e adicionar 40 mL de KCl 1 M;

5) Agitar e deixar em repouso por 12 h, centrifugar a 2500 rpm ou 1200 g por 15 min e descartar o sobrenadante;

6) Adicionar 20 mL de H₂O destilada, agitar, centrifugar e descartar o sobrenadante; repetir a operação de limpeza por 3 vezes;

7) Confeccionar as lâminas e aquecer nas temperaturas de 25, 110, 350 e 550 °C;

Para a saturação com Mg e com Mg-glicerol, repetir a operação até o item 6, substituindo o KCl pelo $MgCl_2$ 1M e;

8) Confeccionar a lâmina a 25°C e;

9) Pingar 2 gotas de glicerol na amostra no ato da confecção da lâmina e deixar em ambiente saturado com glicerol por um período de 24 h.

As amostras com os tratamentos com saturação de K 25, 110, 350 e 550 °C e com saturação de $MgCl_2$ a 25°C e Mg-Glicerol foram levadas ao difratômetro marca PHILIPS, dotado de goniômetro vertical e monocromador de grafite, usando radiação $K\alpha$ e tubo de cobre como fonte de radiação.

3.5.6 Análises da matéria orgânica

Para as análises orgânicas, optou-se pela realização de um fracionamento físico do solo por considerar esse método menos agressivo e, por conseqüência, promove menor alteração na matéria orgânica do solo. A metodologia foi adaptada de GONÇALVES (2002), assim descrita:

- 1) Tomou-se 20 g de solo TFSA e transferiu-se para becker com capacidade de 250 mL;
- 2) Adicionou-se 80 mL de H_2O destilada (manteve-se sempre a relação 1:4) e transferiu-se o becker para um recipiente com gelo (para evitar o aquecimento da amostra);
- 3) Sonificou-se as amostras de Coruja Bonito a $300 J mL^{-1}$ e as de Fragosos a $600 J mL^{-1}$;
- 4) Após a sonicação as amostras foram tamisadas em peneiras de malha 53 μm e 20 μm ;
- 5) As frações silte e areia fina foram separadas por sedimentação a partir da Lei de Stockes;

Procedeu-se a concentração da matéria orgânica do solo com HF 10%; conforme descrito a seguir:

- 1) Utilizou-se aproximadamente 5 g das frações silte, argila grossa e argila fina em tubos de 50 mL e adicionou-se 40 mL de HF 10%;
- 2) Agitou-se a suspensão por 2 h e centrifugou-se a 3500 rpm por 15 min, o sobrenadante foi desprezado;
- 3) O procedimento foi repetido 8 vezes;
- 4) Lavou-se as amostras 3 vezes com água destilada;
- 5) A matéria orgânica da fração argila foi liofilizada e as demais secas em estufa de ar forçado a $35\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$.

A partir das amostras liofilizadas procedeu-se a determinação dos grupos funcionais da matéria orgânica dos solos. Estas amostras foram submetidas à espectroscopia de FTIR, em pastilhas de KBr na proporção 1:100.

3.5.7 Análise estatística

A análise estatística foi feita com o uso do pacote estatístico SAS v.8.02, e os dados foram classificados pelo procedimento Wilcoxon, que trabalha com as medianas das repetições. Tal procedimento se fez necessário em virtude de que os dados não foram caracterizados como paramétricos. O comparativo entre as medianas foi feito com o teste Kruskal-Wallis, que é o teste aplicado quando se confronta uma mediana contra a outra, ao nível de 5% de significância. O referido teste é sugerido para análise de dados não paramétricos, pois as propriedades, que deveriam ser consideradas repetições, apresentaram uma grande variação, o que difere enormemente de um experimento convencional onde se tem o controle das variáveis.

3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.6.1 Caracterização básica dos solos sob aplicação de dejetos líquidos suínos

A aplicação de dejetos em solos com o intuito de ciclar elementos e diminuir o impacto ambiental da atividade é a alternativa mais aceita por parte dos produtores.

Historicamente esta prática tem sido adotada há muito tempo em todos os locais onde a criação de suínos ocorre, e nas microbacias estudadas não é diferente.

As aplicações sucessivas dos dejetos conferem aos solos características químicas que podem ser desejáveis do ponto de vista de produção vegetal, onde nutrientes essenciais às plantas são adicionados sistematicamente, ou indesejáveis sob o aspecto de equilíbrio do solo, devido principalmente a desuniformidade na composição dos dejetos que serão refletidas nos solos e, principalmente sob o aspecto ambiental, pois elementos presentes em quantidades significativas serão adicionados aos solos e poderão atingir o “status” de contaminantes.

3.6.2 Argila

Os teores de argila dos solos das MBH's mostram-se variáveis, sendo que os solos da MBH Lajeado Fragosos apresentam os maiores teores (Tabela 6). Isto ocorre principalmente pelo material de origem dos solos de ambas MBH's. Na MBH Lajeado Fragosos, os solos originam-se de basalto (ATLAS, 1996), rocha rica em minerais ferromagnesianos, que ao sofrer o processo de intemperismo darão origem a vários argilominerais e óxidos. Por outro lado, os solos da MBH Rio Coruja/Bonito originam-se de rochas graníticas, com teores elevados de silício, que ao serem intemperizadas tendem a formar menor quantidade de argilominerais e possivelmente sem óxidos. Esta composição diferenciada imprime às rochas as características e as magnitudes apresentadas.

3.6.3 pH dos solos

Os valores médios de pH's dos solos da MBH Rio Coruja Bonito que recebem aplicações sistemáticas de dejetos indicam solos moderadamente ácidos, com valores variando de 5,1 a 5,5, enquanto que nos solos onde não houve aplicação de dejetos o pH variou de 4,9 a 5,0 (Tabela 6). Na MBH Lajeado Fragosos, a situação é similar, pois o pH variou de 5,3 a 5,5 em áreas sob aplicação de dejetos e pH de 5,0 a 5,1 onde não foi aplicado dejetos. Deve ser salientado que estes valores são médios dos solos, e por consequência nas diferentes propriedades existe uma variação do pH de 4,8 a 6,1 na MBH Rio Coruja Bonito e de 4,8 a 6,3 na MBH Lajeado Fragosos. Não se observa nestes dados influência direta dos dejetos

aplicados no pH dos solos. Isto também foi observado por Scherer et al. (1984) e Durigon (2000). Porém L'Herroux et al. (1997) notaram incremento do valor de pH após quatro anos de aplicações de dejetos líquidos de suínos, a uma taxa de aproximadamente $1000 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Observaram uma variação de pH 5,9 para 7,0 e creditaram as alterações devido as altas quantidades de íons como Ca^{++} , Mg^{++} e CO_3^{-2} presentes nos dejetos.

Os dados encontrados para os solos de ambas MBH's refletem o baixo uso de corretivos de acidez do solo por grande parte dos produtores, entretanto, pode-se supor que os produtores priorizem o uso de calcário nas áreas onde também aplicam dejetos, o que justificaria os valores médios de pH maiores em áreas onde é aplicado dejetos.

Do ponto de vista dos metais pesados, esta informação é ainda mais preocupante, pois um dos parâmetros de solo que tem maior influência no comportamento dos metais pesados nos solos é o pH, porque sob baixos valores de pH é maior a disponibilidade dos metais pesados, fazendo com que possam atingir níveis de toxidez. Uma das justificativas para este fato é que sob pH baixo é menor a capacidade de retenção desses elementos, porque diminui a capacidade de troca de cátions (CTC) e de ânions (CTA) nos solos.

Tabela 6. Caracterização química básica dos solos das MBH's Rio Coruja Bonito e Lajeado Fragosos, quantidade e tempo de aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Classe de solo	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	MOS g kg ⁻¹	P mg dm ⁻³	K mg dm ⁻³	Ca cmol _c dm ⁻³	Mg cmol _c dm ⁻³	Argila g kg ⁻¹	Qtidade aplicada m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹⁽¹⁾⁽²⁾	Tempo de aplicação Anos ⁽²⁾
Microbacia hidrográfica Rio Coruja/bonito										
Argissolo	5,3	5,1	26,3	198,0	386,3	5,0	1,3	236	133	11
Cambissolo	5,1	4,9	31,1	263,4	386,4	5,0	1,3	243	258	10
Neossolo	5,5	5,2	27,5	91,5	389,1	4,5	1,5	257	226	12
CB1_SA Argissolo	5,0	4,2	29,9	15,5	152,4	1,1	0,4	386	-	-
CB2_SA Cambissolo	4,9	4,7	36,2	21,7	261,2	3,7	0,7	175	-	-
CB4_SA Neossolo	4,9	4,0	27,2	4,9	65,3	0,6	0,3	337	-	-
Microbacia hidrográfica Lajeado Fragosos										
Nitossolo	5,5	5,3	31,3	91,2	310,2	10	1,9	508	110	20
Cambissolo	5,3	5,1	32,6	141,9	576,8	10,8	2,2	530	81	10
Latossolo	5,5	5,2	33,6	66,5	497,9	10,2	2,3	630	85	7
F1_SA Cambissolo	5,0	4,7	38,3	4,2	348,3	10,3	2,0	432	-	-
F3_SA Nitossolo	5,0	4,8	27,9	5,5	304,7	5,4	1,2	545	-	-
EPA_SA Latossolo	5,1	4,6	26,7	5,2	380,9	6,3	1,0	773	-	-

(1) Teores médios por classe de solo

(2) Dados fornecidos pelos produtores

Outro aspecto que chama a atenção em relação ao pH dos solos, é que ambas as MBH's são monitoradas pelo PNMA (Plano Nacional de Meio Ambiente), e por consequência são assistidas por técnicos e pesquisadores e tal informação sobre a necessidade de correção da acidez do solo não está sendo aplicada pelos produtores de maneira desejável. Um exemplo disso é mostrado por Martinazzo (2006), que após amostrar 20 propriedades com manejo sob plantio direto e coletar 140 amostras de solo, especialmente no planalto gaúcho, observou que na maioria dos solos o pH na camada de 0 - 10cm estava abaixo de 5,5, que é a meta desejável no plantio direto (CQFS-RS/SC, 2004), e que na camada sub superficial (10 - 20cm) em 49% das áreas existe alumínio em teores potencialmente tóxicos às plantas e com baixa saturação de bases.

3.6.4 Matéria orgânica dos solos

A aplicação de dejetos, mesmo por longos períodos de tempo, não afetou o teor de matéria orgânica do solo (MOS), pois mesmo solos sem histórico de aplicação de dejetos apresentaram teores até superiores àqueles com aplicação. Mesmo em áreas sob campo natural isso também pode acontecer e um exemplo disso é o trabalho de Ceretta et al. (2003), os quais trabalhando com aplicações de dejetos líquidos em pastagens também não observou aumento no teor de C orgânico no solo após 48 meses de aplicações sucessivas. Num longo período de tempo de aplicação (34 anos), Ellerbrock et al., (1999) também não encontraram alteração no conteúdo total de C no solo. Isto poderia ser explicado pelos baixos teores de matéria seca dos dejetos, ou pelas próprias características do C dos dejetos líquidos de suínos, ricos em polissacarídeos, proteína, lipídeos e outros compostos (DINEL & GREGORICH, 1995) que podem ser considerados de fácil degradação.

Era de se esperar que os solos da MBH Lajeado Fragosos apresentassem teores de MOS superiores aos da MBH Rio Coruja/bonito pelo fato dos mesmos apresentarem teores mais elevados de argila(Tabela 6), o que proporcionaria uma maior proteção física da MOS à mineralização. Isto ocorre, porém em pequena magnitude, possivelmente pelo fato de que são áreas utilizadas para lavouras e que durante um longo período de tempo foram manejadas sob sistema convencional (revolvimento do solo com lavração e gradagem), estando ainda em

estágio de recuperação dos níveis de MOS sob sistema conservacionista. Além disso, trata-se de áreas de relevo fortemente ondulado, que propicia o processo erosivo, podendo assim perder a MOS pelo escoamento das águas superficiais. Isto vale também para as áreas que não receberam aplicações de dejetos, pois na maioria das situações estas áreas são utilizadas para agricultura ou pastagem, e não recebem dejetos pela dificuldade de acesso para a distribuição dos mesmos.

3.6.5 Fósforo

O P tem sido um dos elementos mais estudados do ponto de vista de contaminação ambiental, pois pode, em determinadas situações, atingir redes de drenagem, comprometendo-as pelo processo de eutroficação.

Os teores de P sofreram alterações nos solos sob aplicação de dejetos (Tabela 6), aumentando consideravelmente em comparação aos solos sem aplicação. Isso explica porque o P é um dos elementos de maior preocupação em relação a possíveis desequilíbrios nos solos.

Em todos os solos que receberam aplicações de dejetos, os teores de P são muito altos (CQFS-RS/SC, 2004), indicando que as aplicações ao longo do tempo mostraram-se efetivas do ponto de vista de fertilidade do solo e nutrição de plantas, mas que agora já passam a se tornar preocupantes do ponto de vista ambiental. Seganfredo (1998) e Ceretta et al. (2003) já alertavam para o problema de acúmulo de P em solos sob aplicações sistemáticas de dejetos líquidos de suínos, sendo que Ceretta et al. (2003) observou um aumento de 6.710% nos teores de P nos solos no período de 48 meses, com aplicações de $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$ em intervalos de 45 a 60 dias.

De certa forma, os teores de P encontrados nos solos refletem o afirmado por King et al (1985) e Sharpley e Halvorson (1994), sobre a tendência de acúmulo de P nos solos. Dejetos têm menor relação N/P do que as necessárias pelas plantas, então quando o N é suprido para a produção, o P é aplicado em quantidades maiores que as requeridas pelas plantas, e isto resulta em acúmulos e movimentação de P no ambiente. As relações passíveis de serem observadas nas MBH's são favoráveis ao acúmulo de P nos solos. No caso da MBH Rio Coruja/Bonito, há um ponto ainda mais preocupante, porque embora reflitam

quantidades médias, as quantidades aplicadas anualmente de P na MBH são extremamente elevadas, superando em até quatro vezes a quantidade máxima sugerida atualmente, e os solos desta MBH tem menor capacidade de retenção de P, tornando-o propenso a atingir outros sistemas, principalmente o aquático. Isso é importante porque se sabe que a entrada e acumulação de P de fontes externas é a principal causa da eutroficação de águas superficiais (HILLBRICHT-ILKOWSKA et. al., 1995)

Na MBH Lajeado Fragosos, embora os solos apresentem características que favoreçam maior retenção de P que a MBH Rio Coruja/bonito, ou seja, maiores teores de argila, as quantidades aplicadas de P também são elevadas, o que, pelas aplicações sucessivas, pode propiciar a saturação dos sítios de adsorção e conseqüente liberação para o ambiente. Entretanto, os teores em ambas as MBH's podem ser considerados preocupantes do ponto de vista ambiental, especialmente pelas altas quantidades aplicadas ao longo dos anos. Por isso, é muito importante o monitoramento das áreas submetidas a aplicação de dejetos quanto aos teores de P, porque disso resultarão informações que irão embasar a regulamentação do uso de dejetos líquidos de suínos, visando minimizar a pressão sobre as águas superficiais e sub superficiais em áreas com criações intensivas de suínos, diminuindo os riscos de poluição.

3.6.6 Potássio

Os teores de K também são superiores nos solos que receberam as aplicações de dejetos, em comparação aos que não receberam (Tabela 6), fato também observado por Seganfredo (1998). Porém, houve uma maior proximidade entre os teores dos solos com e sem aplicação e isso pode ser devido ao fato de que com a aplicação de dejetos pode haver maior crescimento das plantas, que resultará em maiores quantidades de K exportadas, especialmente no caso do K que é um elemento exportado em grandes quantidades nas plantas, ainda mais no caso da MBH Rio Coruja/Bonito, onde predominam pastagens. Esta situação foi observada por Ceretta et al. (2003) em área com pastagem, porque os autores encontraram teores de K até menores em solos sob aplicação do que em áreas sem aplicação de dejetos líquidos de suínos.

3.6.7 Cálcio e magnésio

Os teores de Ca e Mg dos solos de ambas as MBH's mostram-se superiores nas áreas sob aplicação de dejetos em relação às áreas sem aplicação. Analisando-se o K, Ca e Mg, constata-se que os teores encontrados são reflexos das aplicações dos dejetos, porém preocupações relativas aos acúmulos dos mesmos nos solos não são freqüentemente relatadas. Exceção pode ser o citado por King et al. (1985) que adverte para o uso de altas taxas de aplicação de dejetos, onde o Ca e o Mg podem ser deslocados dos sítios de troca pela competição de íons presentes nos dejetos, como Na^+ , K^+ e NH_4^+ , e podem ser deslocados para camadas mais profundas por lixiviação. Outra exceção é o trabalho de Evans et al (1977) que cita como consequência de uma aplicação de $639 \text{ Mg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, o acúmulo de sais no perfil do solo, com aumento na condutividade elétrica e efeitos deletérios ao crescimento dos vegetais.

Especialmente para os macronutrientes, o tempo de aplicação, como já referido anteriormente, é um fator importante na avaliação dos teores no solo e isso é apresentado na tabela 6 e nos anexos D e E. Observa-se que o tempo de aplicação de dejetos na MBH Lajeado Frágosos foi muito variável pois foi de 4 a 31 anos. Outra informação que mostrou bastante variabilidade foi em relação às quantidades aplicadas anualmente, que variou de 40 até $329 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Isso mostra que apenas a propriedade com a menor quantidade aplicada estava abaixo do preconizado pela legislação ambiental do Estado, ou seja, um máximo de $40 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Isso, por si só, já deve servir de alerta para os órgãos responsáveis pela fiscalização ambiental.

As quantidades elevadas de macronutrientes aplicadas aos solos através dos dejetos de suínos, associadas ao tempo de aplicação, deverão implicar em teores elevados de nutrientes nos solos, principalmente em situações onde as características químicas dos elementos adicionados favoreçam a retenção por parte dos constituintes do solo, sendo o fósforo um elemento de destaque. Contudo, também uma série de metais pesados também poderão acumular-se no solo.

3.6.8 Metais pesados

3.6.8.1 Teores totais de metais pesados

A análise dos teores de metais pesados nas MBH's mostra que houve diferenciação entre ambas, tanto em termos de quantidade aplicada, quanto em termos de acúmulo nos solos, sendo que na MBH Lajeado Fragosos os teores são maiores do que aqueles da MBH Rio Coruja/Bonito (Tabela 10). Contudo, o material de origem dos solos parece ser mais determinante na justificativa para os teores encontrados do que pela aplicação de dejetos, haja visto que as doses são mais elevadas na MBH Rio Coruja/bonito se comparado a MBH Lajeado Fragosos. É comum rochas com maiores concentrações de metais pesados transferirem esta característica aos solos que originam. Alloway (1994) apresenta maiores teores de metais pesados em rochas basálticas, que é a rocha matriz dos solos da MBH Lajeado Fragosos, enquanto que os solos da MBH Rio Coruja/bonito tem origem em rochas graníticas. Relacionam-se também aos teores mais elevados de argila e MOS que a MBH Lajeado Fragosos apresenta (Tabela 6), já que estes comumente apresentam relação com os teores de metais pesados.

Talvez por isso na MBH Rio Coruja/Bonito apesar das quantidades elevadas aplicadas anualmente os teores dos metais pesados são relativamente baixos, mesmo com o elevado tempo médio de aplicação.

Estimando-se o total de metais pesados aplicados aos solos na camada de 0,0 – 20,0 cm em um hectare no tempo médio de aplicação, observa-se que as quantidades até agora aplicadas superam muito os teores encontrados nos solos da MBH Rio Coruja/Bonito (Tabela 10). Isso indica que uma parte dos elementos adicionados aos solos não permaneceu adsorvida na fase sólida, o que era esperado devido a grande reatividade dos elementos avaliados e, portanto, podem ter atingido outros compartimentos no ambiente, como o sistema de drenagem, por exemplo.

A entrada na cadeia alimentar via pastagem é uma possibilidade, embora é comum a afirmativa de que normalmente as plantas absorvem quantidades pequenas destes elementos. McBride (1995) coloca, ainda, que a transferência de

metais pesados para a parte aérea das plantas não é comum, sendo os mesmos armazenados no sistema radicular, principalmente os elementos catiônicos. Esta transferência é dependente de uma série de fatores, como espécie, variedade, tipo de elemento traço e ainda parâmetros de solo como pH, umidade, textura, CTC e outros (HARRISON et al, 1999). Quando a absorção dos elementos pelas plantas é pequena, obviamente sua exportação também será pequena, o que limita a possibilidade de o excedente adicionado anualmente ser removido via colheita. Nesta linha ainda, há a possibilidade de remoção dos metais pesados que ficam aderidos às folhas das pastagens com o dejetos, já que o sistema preconizado na MBH Rio Coruja/Bonito é de aplicações sistemáticas em áreas de pastejo.

Tabela 7. Teores totais de metais pesados em dejetos por classe de solo e quantidades adicionadas de metais pesados nos solos na MBH Rio Coruja/Bonito

Solo	Quantidade aplicada ¹ m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb
		-----mg kg ⁻¹ -----				
Argissolo	133	528,7	1877,7	379,2	7,4	6,0
Cambissolo	261	537,8	1241,0	295,8	7,4	3,5
Neossolo	223	468,7	1341,0	298,2	8,4	5,5
		-----kg ha ⁻¹ ano ⁻¹ -----				
	MS dejetos (%)					
Argissolo	3,1	2,18	7,8	1,57	0,03	0,02
Cambissolo	3,1	4,36	10,1	2,40	0,06	0,03
Neossolo	2,5	2,67	7,6	1,70	0,05	0,03

(1) Volume estimado baseado em informações dos produtores.

Outras possibilidades que devem ser consideradas são as transferências via escoamento superficial com o elemento traço adsorvido às partículas orgânicas e minerais, pois os relevos predominantes da MBH Rio Coruja/Bonito são ondulados a fortemente ondulados e isso facilita a contaminação das águas superficiais pelo processo erosivo. A percolação no perfil é a outra possibilidade, visto que partículas orgânicas solúveis podem possibilitar a movimentação dos elementos no perfil do solo, comprometendo a qualidade das águas sub superficiais. Isso é particularmente importante nos solos da MBH Rio Coruja/Bonito, pois são predominantemente arenosos, o que facilita o fluxo rápido de água para o interior do perfil. Scherer & Nesi (2004) observaram acúmulo de Cu a 50 cm de profundidade em áreas sob aplicação de dejetos suínos e

atribuíram esta movimentação a complexação por moléculas orgânicas solúveis. Importante salientar que o trabalho foi realizado em áreas de produtores e em solos similares aos da MBH Lajeado Fragosos. L'Herroux et al. (1997) também observaram movimentação de metais pesados no perfil do solo, e atribuíram tal fenômeno ao preenchimento dos sítios de adsorção das camadas superficiais, que permitia aos elementos se movimentarem em profundidade no perfil do solo. Estas duas possibilidades podem estar ocorrendo nas áreas que recebem a aplicação dos dejetos

Na MBH Lajeado Fragosos, a situação é um pouco diferente, pois mesmo com aplicações anuais de elevadas quantidades, a exceção do Zn (Tabela 6), os demais elementos não mostraram aumentos em relação a áreas que não receberam aplicações de dejetos.

Tabela 8. Teores totais de metais pesados em dejetos em sistemas de produção e estimativa anual de quanto foi adicionado ao solo via dejetos na MBH de Lajeado Fragosos.

Solo	Quantidade aplicada ¹	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb
	m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹					
Nitossolo	96,5	400,5	2350,3	249,5	7,0	2,8
Cambissolo	95,0	564,8	2337,5	457,2	8,4	9,8
Latossolo	85,5	1177,0	2356,8	452,7	10,5	7,9
Quantidade adicionada aos solos por ano						
	MS dejetos (%)	-----kg ha ⁻¹ ano ⁻¹ -----				
Nitossolo	1,0	0,39	2,27	0,24	0,01	0,002
Cambissolo	1,9	1,02	4,22	0,82	0,01	0,02
Latossolo	1,4	1,41	2,82	0,54	0,01	0,01

(1) Volume estimado baseado em informações dos produtores.

As diferentes características dos solos fazem com o que comportamento dos metais pesados nos solos seja diferenciado. A maior quantidade de sítios de adsorção associado as menores quantidades aplicadas deveriam inferir em maior retenção, fato não observado, considerando-se o mesmo raciocínio aplicado para a MBH Rio Coruja/Bonito. Pressupõe-se desta forma, que as quantidades encontradas nos solos não refletem as quantidades aplicadas e assim possa ter havido transferência dos elementos adicionados. Scherer e Nesi (2004) já alertaram para a possibilidade de movimentação vertical de Cu, associado a moléculas orgânicas. Mas, diferentemente da MBH Rio Coruja/Bonito, o mecanismo de transferência mais viável neste caso é o de escoamento superficial

com a remoção de metais pesados adsorvidos a colóides do solo pelo processo de erosão, pois foi mencionado anteriormente que o relevo nesta MBH é predominantemente forte ondulado

O histórico de manejo dos solos da MHB Lajeado Fragosos contribui para justificar que as perdas por escoamento sejam as mais importantes porque normalmente os solos são utilizados para culturas anuais e, durante muito tempo, foram submetidos a sistemas com revolvimento que, associado ao relevo predominante fortemente ondulado, pode ter favorecido mais intensamente o processo erosivo. À medida que sistemas conservacionistas foram adotados, o processo erosivo diminuiu, iniciando um novo período com possibilidade de acúmulo dos metais pesados, especialmente os adicionados em elevadas quantidades, como o Zn, por exemplo.

Tabela 9. Quantidades aplicadas de metais pesados nos solos das MBH's em função das doses médias aplicadas anualmente e tempo de aplicação de dejetos.

Classe de solo	Tempo de aplicação anos	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb
		-----mg kg ⁻¹ de solo-----				
MBH Rio Coruja/Bonito						
Argissolo	11	24,0	85,8	17,3	0,3	0,2
Cambissolo	10	43,6	101,0	24,0	0,6	0,3
Neossolo	12	32,0	91,2	20,4	0,6	0,4
MBH Lajeado Fragosos						
Nitossolo	20	7,8	45,4	4,8	0,2	0,04
Cambissolo	10	10,2	42,2	8,2	0,1	0,20
Latossolo	7	9,9	19,7	3,8	0,07	0,07

Nos solos da MBH Rio Coruja/Bonito se observa teores mais elevados em áreas onde foram aplicados os dejetos em relação às áreas sem aplicação. Foram observados aumentos nos teores de Cu de diferentes magnitudes nas três classes de solo, e de Zn e Mn no Argissolo e no Cambissolo. Para o Ni e o Pb, ocorreram teores mais elevados nos Cambissolos e Neossolo e Argissolo, respectivamente (Tabela 10).

Na MBH Lajeado Fragosos observa-se também aumento nos teores de Zn para o Cambissolo e o Latossolo e de Mn no Latossolo, e ainda do Pb nas três classes de solos da MBH nas áreas sob aplicação de dejetos.

Os aumentos variam de acordo com a classe de solo, chegando a teores até quatro vezes superiores aos encontrados nos solos sem aplicação, no caso do Cu e do Mn do Cambissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, e aumentos pequenos como o Cu do Argissolo e o Ni no Cambissolo e o Neossolo da MBH Rio Coruja/Bonito. Para os demais elementos nas duas MBH's não observa-se aumentos nos teores dos solos com aplicação (Tabela 10).

Outra particularidade em relação aos metais pesados, é que os diferentes solos dentro das MBH's, com atributos diferenciados como o Cambissolo e o Neossolo, não mostraram diferenças estatísticas em relação aos teores totais, apesar da expectativa de que os teores de argila e MOS, que são os responsáveis pela retenção dos metais pesados, tivessem influência nos teores totais, principalmente associados às altas doses aplicadas.

Tabela 10. Teores totais de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em solos das microbacias Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos.

Solo	Cu		Zn		Mn		Ni		Pb	
Microbacia Rio coruja/bonito										
	Me	Med	Me	Med	Me	Med	Me	Méd	Me	Med
-----mg kg ⁻¹ -----										
Argissolo	12,3	17,1	43,5	50,6	77,3	92,7	4,6	4,9	21,1	20,0
Cambissolo	21,2	20,3	64,0	58,5	156,0	177,2	4,5	4,5	29,5	29,5
Neossolo	13,0	12,6	37,2	36,3	95,5	112,7	4,3	4,3	31,4	31,4
Argissolo_SA		15,3		26,2		59,8		9,6		22,5
Cambissolo_SA		5,3		24,0		41,2		4,3		24,4
Neossolo_SA		6,0		40,2		277,3		4,0		33,1
Microbacia Lajeado Fragosos										
	Me	Med	Me	Med	Me	Med	Me	Méd	Me	Med
Nitossolo	154,0	155,2	129,4	140,2	693,6	606,0	65,0	62,7	26,7	26,1
Cambissolo	134,6	132,1	148,1	146,6	379,6	490,5	62,8	62,4	27,6	27,5
Latossolo	141,3	142,8	129,5	126,3	446,0	399,9	63,8	66,9	18,5	18,8
Nitossolo_SA		179,0		143,5		760,4		63,3		24,1
Cambissolo_SA		161,0		102,5		917,8		82,7		19,0
Latossolo_SA		169,3		100,7		255,8		86,7		12,5

Me=mediana; Méd=média

As pequenas diferenças observadas entre os solos, bem como os aumentos de pequena ordem em alguns solos é uma situação de certa forma inesperada, pois grande parte dos autores reporta aumentos significativos nos teores de metais pesados com o tempo de aplicação de dejetos. Seganfredo (1998) e Simioni et al. (2002), observaram aumento nos teores de Cu e Zn em solos sob aplicação de dejetos. L'Herroux et al. (1997) também observaram aumentos nos teores de metais pesados após cinco anos de aplicação de dejetos, inclusive relatando movimentação dos elementos no perfil. Porém, Basso (2002)

analisando teores de metais pesados em solos com e sem aplicação dos dejetos líquidos de suínos em áreas de lavoura e em experimentos controlados, observou em ambas a tendência de acúmulo com o tempo, sendo isso mais significativo onde houve um controle efetivo das formas e quantidades de aplicação, como no caso do experimento desenvolvido por Ceretta (2003) em Paraíso do Sul – RS, sendo que nas áreas de lavouras, em algumas situações os teores eram mais elevados nas áreas sem aplicação de dejetos, o que também acontece no presente estudo.

Esta característica de baixa relação dos aumentos dos teores nos solos com a aplicação dos dejetos pode indicar que a generalização dos resultados obtidos nos experimentos não é uma ferramenta adequada para prever as possíveis contaminações de solos com metais pesados. São muitas as variáveis em questão que afetam o comportamento desses elementos, citando-se como exemplos as informações prestadas pelos produtores (tempo de aplicação e quantidades aplicadas), os diferentes atributos dos solos e as características dos dejetos aplicados.

3.6.8.2 Teores disponíveis de metais pesados

Os teores disponíveis dos metais pesados foram determinados apenas para o Cu, Zn e Mn. Houve uma tentativa de determinar os teores de Ni e Pb disponíveis, porém os teores encontrados estavam abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado (espectrofotometria de absorção atômica de chama), indicando teores extremamente baixos, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ e, associado ao fato de que os teores presentes nas rações não caracterizaram possível contaminação e sim teores normais, não foi considerado primordial esta determinação.

Os teores disponíveis dos metais pesados nos solos de ambas as MBH's são consideravelmente menores que os totais e mostram comportamentos variáveis. Na MBH Rio Coruja/Bonito os teores disponíveis de Cu e Zn apresentam magnitudes menores que 1% do teor total, e o Mn apresenta valores menores ainda (Tabela 11), considerado normal por Sposito (1982) e McBride (1994). Os teores disponíveis de Cu e Zn na MBH Lajeado Fragosos são superiores aos da MBH Coruja/Bonito (Tabela 11), próximo a 10% dos teores totais, possível segundo Sposito (1982), e menos de 1% para o Mn. Os maiores

teores disponíveis na MBH Lajeado Fragosos refletem a mesma supremacia encontrada nos teores totais de metais pesados nos solos.

Tabela 11. Teores de Cu, Zn e Mn disponíveis em solos da microbacia Rio coruja/bonito e Lajeado Fragosos.

Solo	Cu		Zn		Mn	
	Me	Med	Me	Med	Me	Med
Microbacia Rio coruja/bonito						
-----mg kg ⁻¹ -----						
Argissolo	1,4	2,1	5,3	7,6	0,8	0,8
Cambissolo	2,9	2,8	11,0	9,9	0,9	0,9
Neossolo	2,6	1,5	5,9	3,4	0,9	0,9
Argissolo_SA		1,9		0,5		0,8
Cambissolo_SA		0,9		4,7		0,7
Neossolo_SA		0,8		1,8		1,3
Microbacia Lageado Fragosos						
	Me	Med	Me	Med	Me	Med
Nitossolo	16,3	14,2	19,6	27,0	1,6	1,7
Cambissolo	16,5	15,8	40,4	39,6	2,0	6,6
Latossolo	13,7	12,2	26,1	30,4	2,4	2,5
Nitossolo_SA		4,8		1,6		3,8
Cambissolo_SA		11,5		1,6		1,1
Latossolo_SA		11,7		1,0		2,4

Me=mediana; Méd=média

Esta diferenciação entre os solos deve estar relacionada às características dos solos que interferem na disponibilidade dos elementos. Dentre os mais citados estão o pH, o potencial redox e a complexação por ligantes orgânicos. Sendo o pH similar entre os diferentes solos, provavelmente os teores mais elevados nos solos da MBH Lajeado Fragosos decorram de um potencial redox que favoreça a ocorrência das formas solúveis e da ligação com complexantes orgânicos solúveis. (não determinados). Estes atributos estariam então favorecendo a ocorrência de Cu-org, Mn⁺⁺ e Zn⁺⁺ (HAYES e TRAINA, 1998) solúveis em solos ácidos, nos solos da MBH.

Partindo-se do pressuposto que os atributos dos solos da MBH Lajeado Fragosos favoreçam as formas solúveis dos metais pesados adicionados, poderia-se compreender de certa forma os baixos teores totais nos solos sob aplicação de dejetos, já que, em não havendo condições de retenção, os elementos poderiam ser transferidos no ambiente para outros compartimentos imprimindo aos solos pequenas magnitudes.

Os solos de ambas as MBH's não apresentaram diferenças para os teores disponíveis. Existe uma certa similaridade entre os solos, exceção ao Zn que mostrou superioridade em ambos os Cambissolos, mas provavelmente devido à variabilidade entre as amostras, as diferenças não foram significativas. Interessante também são os teores obtidos para o Mn, pois este não tem sido objeto de estudo corriqueiro dentre os metais pesados, principalmente em situações de solos tropicais, pelo fato de seus teores serem normalmente elevados naturalmente nos solos o que, em muitas situações, interfere nos resultados dos estudos. Os dados obtidos nas extrações dos teores disponíveis e totais talvez reflitam esta situação. Os teores disponíveis extremamente baixos contrastando com os teores elevados totais permitem inferir que o método utilizado possa extrair mais teores que o "ambientalmente disponível", que é a proposta do método EPA 3050B, extraíndo também uma parte do Mn presente na estrutura de argilominerais do solo.

Cria-se desta forma situações distintas para as MBH's estudadas, uma onde a capacidade dos solos de retenção de metais pesados está de certa forma sendo preenchida e as continuas aplicações destes acarretarão em cada vez mais em menores taxas de adsorção, liberando-os no ambiente; e outra onde os solos não apresentam o papel de tamponamento por não apresentarem requisitos para isto como pH corrigido e altos níveis de MOS.

Os dados apresentados devem servir como um alerta, pois a entrada dos metais pesados nos sistemas onde são feitas aplicações de dejetos de suínos é elevada, e os solos onde são feitas as aplicações parecem não estar aptos a este recebimento, necessitando de correções em alguns quesitos que minimizem a transferência dos elementos no ambiente. Isto foi comprovado por Mattias (2006) que observou que os solos sob aplicação de dejetos de suínos apresentam capacidades máximas de retenção de metais pesados inferiores a outros autores, permitindo assim a liberação destes no ambiente. O autor atribuiu esta característica às pequenas quantidades de MOS dos solos e aos baixos pH dos mesmos.

Em ambas as situações algum tipo de interferência deve ser preconizada, quer seja para a minimização da entrada dos metais pesados, quer seja na melhoria dos atributos de solo que favoreçam a retenção. Trabalhos relacionados à diminuição da concentração de metais pesados nas rações fornecidas aos

animais, evitando a supradosagem, já se mostraram eficientes em relação à liberação de metais pesados no ambiente, e é uma prática simples de ser adotada, pelas indústrias e técnicos responsáveis. Atributos dos solos também podem ser melhorados a ponto de aumentar a capacidade de retenção dos metais pesados, e as práticas também são relativamente simples, como a elevação de pH através da calagem, e aumento nos teores de MOS dos solos, com o uso de espécies vegetais plantadas para este fim.

3.6.8.3 Análise da matéria orgânica dos solos das MBH's

Um dos componentes que mais influencia no comportamento dos metais pesados no ambiente é a matéria orgânica dos solos. É sabido que uma das mais importantes propriedades das substâncias húmicas ou MOS é sua habilidade de interagir com íons metálicos formando complexos de diferentes estabilidades e características, e, esta se deve à grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio que apresentam, sendo influenciada pelo pH e a força iônica do meio (LINDSAY, 1979). A variedade de grupos funcionais existentes nas substâncias húmicas incluem COOH, OH fenólicos, OH enólicos, quinonas, hidroxiquinonas, éter, OH alcoólicos e lactonas (STEVENSON, 1994).

A identificação dos grupos funcionais da MOS é feita principalmente por RMN ¹³C, cujas informações são mais completas, entretanto o uso do Infravermelho é outra técnica que pode ser aplicada, porém, não com a precisão da anterior.

3.6.8.4 Infravermelho

A interpretação dos espectros de infravermelho baseou-se nos dados publicados por Lambert et al (1988), Stevenson (1994) e Ceretta et al (1999). Os dados apresentados confrontam solos com e sem aplicação de dejetos buscando avaliar a influência dos dejetos sobre a qualidade da MOS em áreas com aplicação de dejetos. A figura 2 mostra os espectros de absorvância na região do IV das propriedades da MBH Rio Coruja/bonito, onde se observa pequena diferença entre os espectros.

Nos espectros observa-se (a) uma banda de absorção intensa e alargada na região 3.400 cm^{-1} , atribuída a estiramento O-H de ácido CO_2H de pontes inter e intra moleculares, e secundariamente a N-H de vários grupos funcionais (PLAZA et al 2002); (b) duas pequenas bandas de absorção na região entre $2.920 - 2.840\text{ cm}^{-1}$ atribuídos ao estiramento C-H de CH_3 e estiramento CH de CH_2 respectivamente, em grupos alifáticos, (c) uma banda de absorção por volta de 1.720 cm^{-1} , atribuído ao estiramento C=O de COOH e cetonas, (d) uma banda de absorção intensa e alargada na região de 1.650 cm^{-1} , que pode ser atribuída a mais de um tipo de grupamento, geralmente é atribuído principalmente à CO_2H dissociado, estiramento C=O de grupos amidas, C=O de quinonas, (e) uma banda de absorção de média intensidade por volta de 1540 cm^{-1} , típica de estiramento C=C de aromáticos; da deformação NH e estiramento C=N de amidas, (f) uma banda de absorção pequena na região entre 1.460 e 1.415 cm^{-1} atribuída à deformação de C-H alifáticos; (g) um pico definido em 1.380 cm^{-1} , possivelmente devido à estiramento O-H de fenólicos e deformação C-H de CH_2 e CH_3 , ou estiramento assimétrico de grupos COO^- ; (h) uma banda um pouco mais larga na região de 1.240 cm^{-1} , geralmente descrito como estiramento C-O e deformação O-H de grupos carboxílicos, como estiramento C-O de éteres, (i) um ombro de absorção na região de 1.155 cm^{-1} , que é atribuído a C-O de polissacarídeos; (j) uma banda de absorção na região de 1.050 cm^{-1} típica de estiramento C-O-H de álcool e que em amostras impuras pode ser atribuída a presença de silicatos contaminantes. As bandas de absorção observadas em 743 , 634 e 482 cm^{-1} são normalmente atribuídas a deformação angular fora do plano de C=C de anéis aromáticos. Em CB2 e CB4SA observa-se um ombro em 3.555 cm^{-1} atribuído à estiramento OH ligado a Al e Si. Os espectros podem ser considerados tipo I segundo Stevenson (1994), típicos de solos minerais aerados.

Para tentar quantificar as alterações na MOS decorrente da aplicação dos dejetos líquidos de suínos optou-se por utilizar metodologia proposta por Inbar et al. (1989) que prevê a obtenção de razões entre os principais picos observados de forma a diferenciar a MOS. Para Freixo et al (2002) as relações normalmente utilizadas buscam índices de hidrofobicidade (IH), que é a relação entre grupos apolares (CH_3) e polares (-OH, C-O) com absorvância em 2.920 e 1.050 cm^{-1} e o índice de condensação (IC) que expressa a proporção entre grupos conjugados e

alifáticos com absorção em 1.660 e 2.920 cm^{-1} , salienta-se que é feita correção de base do espectro antes da obtenção das áreas dos picos.

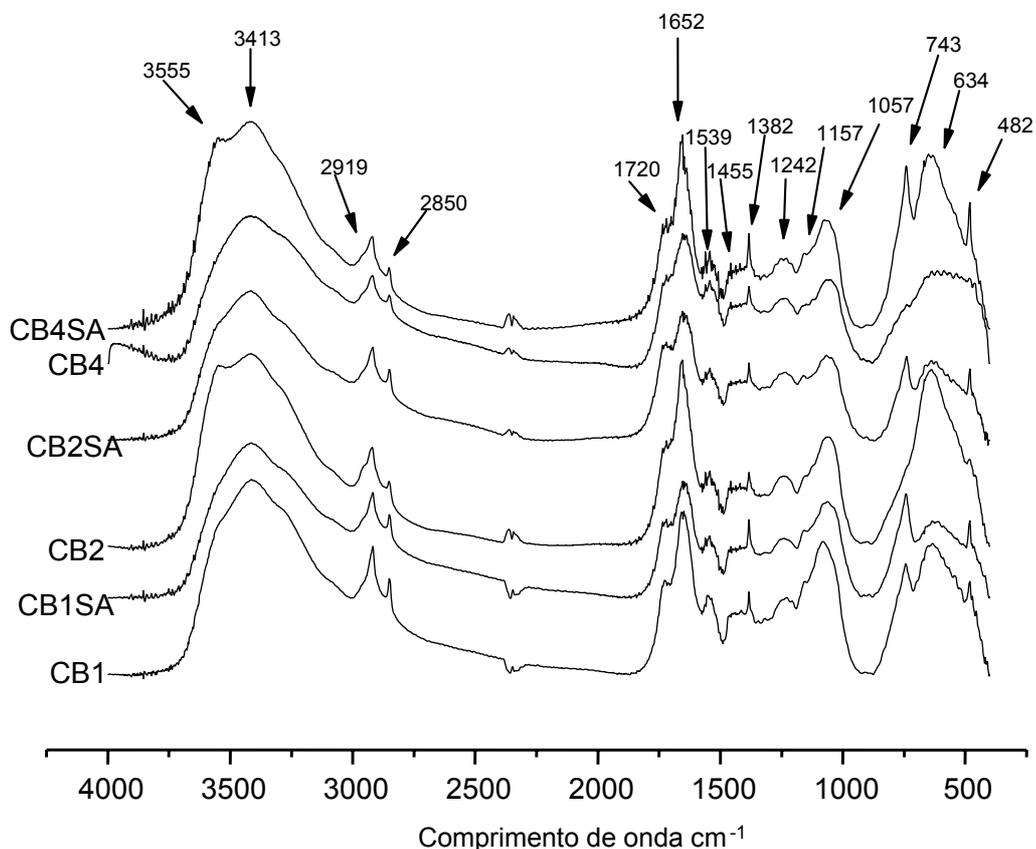


Figura 2. Espectros de infravermelho das amostras de matéria orgânica de solos da MBH Rio Coruja/Bonito com e sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (SA), na camada 0 – 20 cm.

Os picos escolhidos neste estudo foram 2.920 cm^{-1} (C-H alifáticos), 1.652 cm^{-1} (C=C, CO_2H), 1.382 cm^{-1} (estiramento COO^- CH_3) e 1.050 cm^{-1} (C-O de polissacarídeos). A tabela 12 mostra os índices obtidos a partir de relações entre as áreas dos picos, e não indicam alterações significativas com a aplicação de dejetos líquidos de suínos. A relação $1.385/2.930$ (COO^- , $\text{CH}_3/\text{C-H}$ alifáticos) manteve-se estável em 0,1 para todas as propriedades. A relação $1385/1050$ (COO^- , $\text{CH}_3/\text{C-O}$ de polissacarídeos) apresentou variação de pequena magnitude.

Tabela 12. Relações entre áreas de picos dos espectros de matéria orgânica de solos da MBH Rio Coruja/Bonito.

Relações	CB1	CB1SA	CB2	CB2SA	CB4	CB4SA
1385/2930	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
1385/1050	0,04	0,05	0,03	0,05	0,06	0,06
1655/2930	1,1	0,9	1,5	1,0	1,3	2,0

A relação 1.655/2.930 (C=C, CO₂H/C-H alifáticos) apresenta incremento, porém inconsistente. Nas propriedades CB2's e CB4's ocorre uma inversão nas relações (1.655/2.930) observadas, pois para a primeira há um aumento na relação de 1,0 para 1,5 com a aplicação dos dejetos líquidos de suínos indicando um menor índice de aromaticidade na MOS e na segunda ocorre exatamente o contrário, o índice de aromaticidade é maior em área sem aplicação de dejetos líquidos de suínos com a relação diminuindo de 2,0 para 1,3. A propriedade CB1 segue o mesmo padrão observado na CB2.

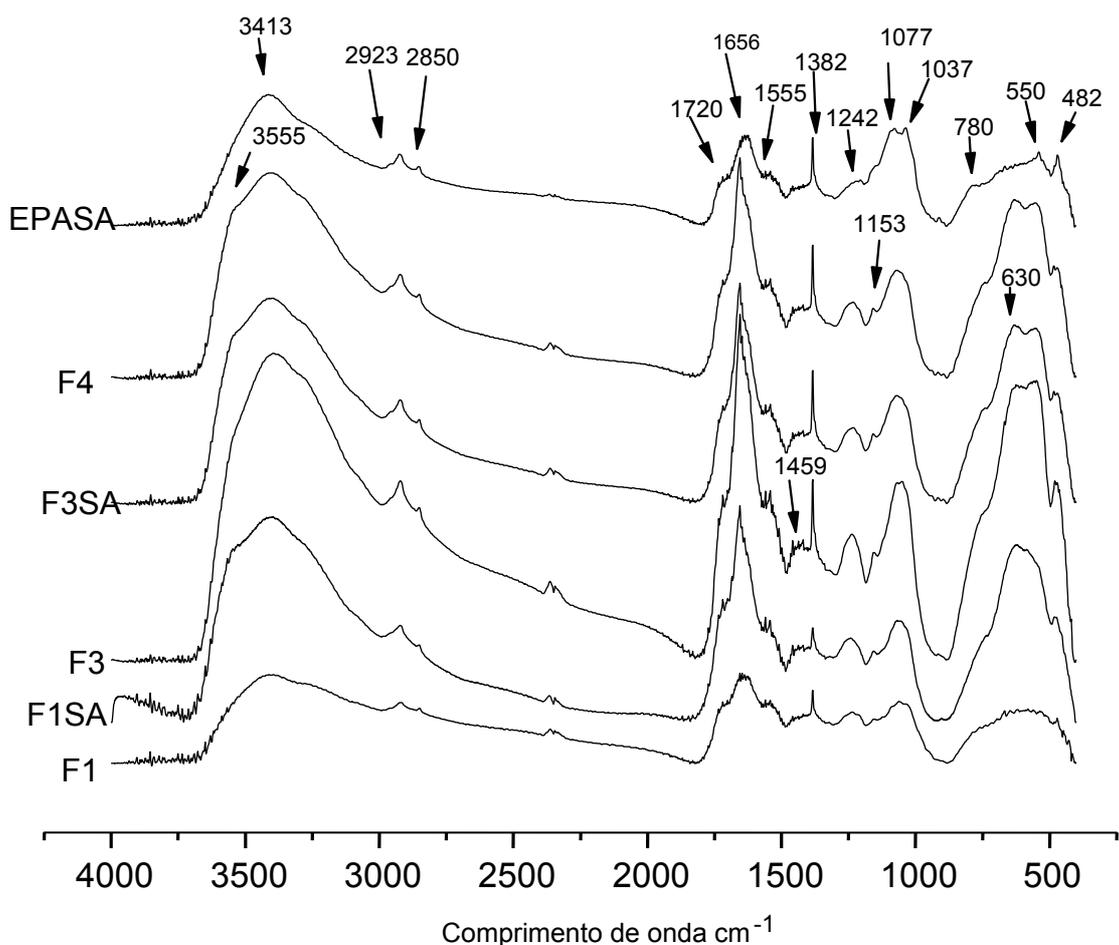


Figura 3. Espectros de infravermelho das amostras de MOS de solos da MBH Lajeado Fragosos com e sem aplicação de dejetos líquidos de suínos (SA), na camada 0 – 10 cm.

A figura 3 mostra os espectros de infravermelho da MOS dos solos da MBH Lajeado Fragosos, com e sem aplicação de dejetos líquidos de suínos. As atribuições das bandas de absorção são as mesmas utilizadas para a figura 2.

As relações das áreas de picos das propriedades da MBH Lajeado Fragosos são observadas na tabela 13, e nota-se que a relação 1385/2930 (COO-, CH₃/C-H alifáticos) varia pouco e de forma diferente para as propriedades. Para as F1's a relação eleva-se de 0,2 para 0,3 com a aplicação dos dejetos líquidos de suínos, para F3's não altera-se e para a F4's diminui de 0,5 para 0,1. A relação 1385/1050 manteve-se constante para todas propriedades, não indicando alteração com a aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Tabela 13. Relações entre áreas de picos dos espectros de matéria orgânica em solos da MBH Lajeado Fragosos.

Relações	F1	F1SA	F3	F3SA	F4	EPASA
1385/2930	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,5
1385/1050	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1
1655/2930	1,9	3,7	3,5	3,8	1,4	2,4

Na relação 1655/2930 (C=C, CO₂H/C-H alifáticos) as relações mostram diferenças mais pronunciadas, diminuindo com a aplicação de dejetos líquidos de suínos. Variam de 3,7 para 1,9, de 3,8 para 3,5 e de 2,4 para 1,4 para as F1's, F3's e F4's respectivamente, indicando um maior índice de aromaticidade das amostras sem aplicação de dejetos líquidos de suínos.

Confrontando-se as relações obtidas nas duas MBH's observa-se que a relação 1655/2930 (C=C, CO₂H/C-H alifáticos) é normalmente superior na MOS das propriedades da MBH Lajeado Fragosos, sugerindo que nos solos com maior teor de argila (Tabela 6) a mesma apresenta um maior índice de aromaticidade, em estágio mais avançado de mineralização, porém protegida, pois nos solos com teores mais elevados de argila ocorrem também maiores teores de MOS.

3.6.8.5 Análises mineralógicas

A difratometria de Raios-X têm se mostrado a ferramenta mais apropriada para o estudo da fração mineral do solo, especialmente da fração argila (SCHULZE, 1989). Esta fração é particularmente importante por apresentarem

grande atividade físico-química nos solos, devido principalmente à sua superfície (RESENDE et al, 2005).

A observação dos difratogramas mostra dois grupos distintos de solos, com características inerentes ao material de origem sobre o qual se desenvolveram. Na MBH Rio Coruja/Bonito onde os solos desenvolveram-se a partir de rochas graníticas, percebe-se a ocorrência de argilominerais do grupo dos filossilicatos e a ausência de minerais do grupo dos óxidos de Fe. Em contrapartida na MBH Lajeado Fragosos, cujos solos formaram-se a partir de derrames basálticos, além de filossilicatos, percebe-se a ocorrência de minerais do grupo dos óxidos de Fe, indicando assim, uma maior variedade de minerais nos solos dessa MBH. Nos solos da mesma MBH há uma similaridade de difratogramas e, em virtude desta similaridade entre os difratogramas, são apresentados apenas os relativos às duas propriedades, e os demais em anexo (Anexos H a S).

Uma característica marcante dos solos estudados é a presença de caulinita ($d = 0,73; 0,35; 0,25; 0,23, \text{ e } 0,17$; Figuras 4 e 5), mineral cuja presença é considerada normal em solos desenvolvidos sobre clima tropical. Isto pode ser explicado pela possibilidade da caulinita ser formada a partir de diferentes minerais primários, desde que haja durante o processo de intemperismo, remoção parcial de cátions e sílica. O processo de dessilicação parcial está diretamente ligado ao clima, pois situações de clima quente e úmido, onde existe uma alternância de estações secas e úmidas durante o ano, favorece a formação e a estabilidade da caulinita nos solos (BUOL ET AL., 1997; KAMPF & CURI, 2000). Esta situação climática é muito característica da região de estudo. Por esta razão, a caulinita é o argilomineral mais abundante e comum nos solos brasileiros, ocorrendo praticamente em todas as classes (KÄMPF e CURI, 2000). Embora seja um mineral comum nos solos, as informações a respeito deste mineral ainda geram contradições, especificamente relacionadas a CTC apresentada pelo mineral, que pode variar de 2 a 15 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, sendo que a média situa-se em 5,7 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (SING e GILKES, 1992).

Outro mineral observado é a illita ($d = 1,02; 0,50; 0,336; 0,200$; Figura 4), termo que genericamente designa as micas de dimensão argila, cuja fonte original destas na superfície terrestre são as rochas ígneas, permitindo uma estreita relação entre o teor nos solos e seu correspondente no material de origem. Solos originários de basaltos são normalmente livres de micas, enquanto solos oriundos

de granito, gnaiss, calcários, filitos, folhelhos, argilitos e arenitos podem conter minerais micáceos em quantidades significativas, (KÄMPF e CURI, 2000). As illitas tendem a ter uma CTC de 5 a 15 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, normalmente, já, a mais alta CTC citada é de 40 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

São observados ainda óxidos de Fe como a goethita ($d= 0,416; 0,269$; Figuras 4 e 4, Anexos H a S) (também no solo CB1_SA) e, nos solos da MBH Lajeado Fragosos observa-se também a hematita ($d= 0,270; 0,248$, Figura 5 e anexo H a S). Os óxidos de Fe são os mais comuns óxidos metálicos encontrados nos solos. Estão presentes na maioria dos solos de diferentes regiões climáticas em uma ou mais de suas possíveis formas e em concentrações variáveis. A formação do oxido de Fe no ambiente pedogenético ocorre sobre a influência dos fatores de formação tradicionais, como temperatura, umidade, pH, Eh e etc. e refletem o pedoambiente em que foi formado. Uma vez formado, a fase do mineral, composição, e distribuição estará sujeita a contínuas modificações em busca do equilíbrio, mudando de acordo com o pedoambiente (SCHUWERTMANN e TAYLOR, 1989).

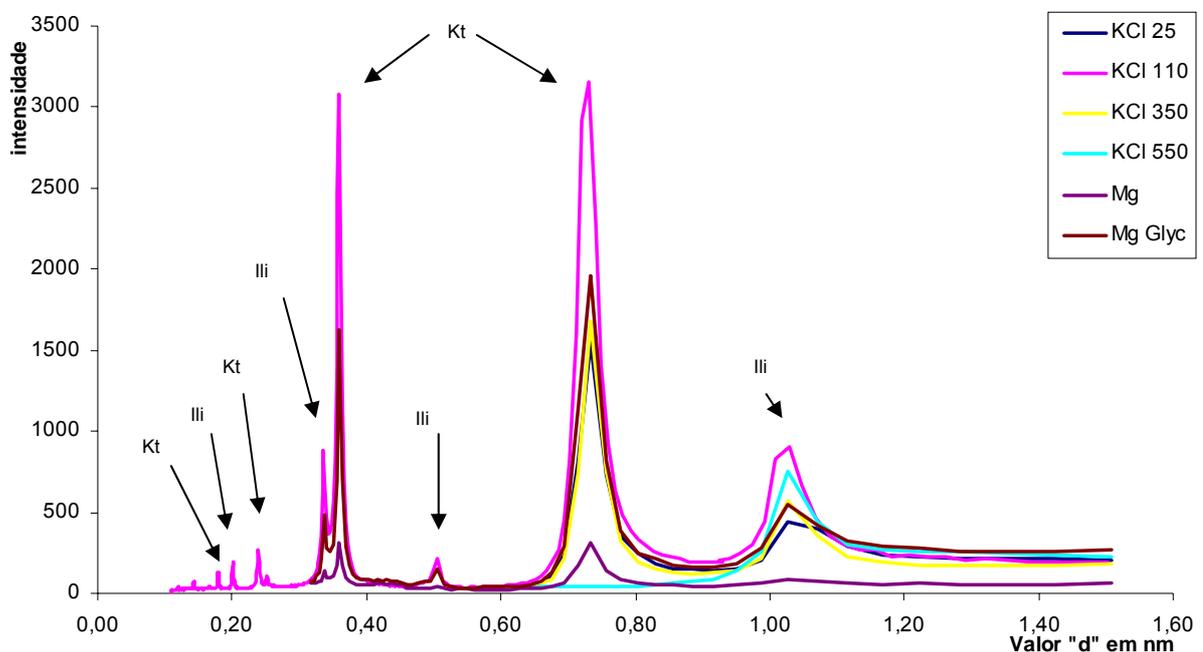


Figura 4. Difratograma de raio X da fração argila de um Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB1. Kt = caulinita, Ili= illita

São conhecidos aproximadamente 16 tipos de óxidos de Fe (naturais e sintéticos) sendo que as principais formas de ocorrência são a hematita e a goethita – na forma cristalina e a ferrihidrita – mal cristalizada, (KÄMPF e CURI, 2000).

Nos ambientes aeróbicos a formação dos óxidos de Fe inicia-se com a liberação do Fe^{+2} dos minerais primários pela intemperização e sua imediata oxidação (abiótica ou biótica) a Fe^{+3} , ou então por qualquer outra fonte de Fe^{+3} , como por exemplo, a dissolução de óxidos já existentes. Na seqüência, os íons precipitam como ferrihidrita ou goethita dependendo de qual produto de solubilidade, K_{ps} , é ultrapassado primeiro. A hematita é formada de seu necessário predecessor, a ferrihidrita, numa reação em estado sólido (KÄMPF e CURI, 2000).

Mesmo apresentando uma CTC relativamente pequena, quando comparada aos argilominerais, de aproximadamente $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (KELLY, 1994), a natureza química e a alta ASE das partículas submicroscópicas dos óxidos de Fe as tornam eficientes sorbentes para anions inorgânicos como silicatos, molibdatos e fosfatos; anions orgânicos e moléculas como citratos, ácidos fúlvicos e húmicos e biocidas e cátions como Al, Cu, Pb, V, Zn, Co, Cr, e Ni, alguns destes essenciais para o desenvolvimento de plantas. Sendo que os cátions podem ser adsorvidos na superfície ou incorporados à estrutura do óxido (SCHUWERTMANN e TAYLOR, 1989). A importância dos óxidos e dos hidróxidos metálicos na adsorção de metais tem sido relatada em trabalhos, como o de Matos et al. (1996), sendo que a ligação formada entre o metal e a superfície deles é altamente dependente do pH.

A gibbsita (óxido de Al) esteve presente nas amostras de solos desenvolvidos de Basalto ($d= 0,48$; Figura 5 e Anexos H a S). Em solos é o de ocorrência comum, seus polimorfos bayerita e nordstrandita foram recentemente descobertos em depósitos e solos e não são freqüentes. A formação da gibbsita em solos parece estar associada a intemperização de aluminossilicatos e posterior formação de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Pode haver um estágio intermediário, onde antes da formação da gibbsita haveria a formação da caulinita, dependendo das condições ambientais (HSU, 1989). O ambiente parece interferir na formação da gibbsita e da caulinita, onde locais altamente intemperizados favoreceriam a ocorrência da primeira e locais menos intemperizados a da segunda. A CTC dos

óxidos de Al é de aproximadamente $4 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (KELLY, 1994), baixa se comparada a outros minerais.

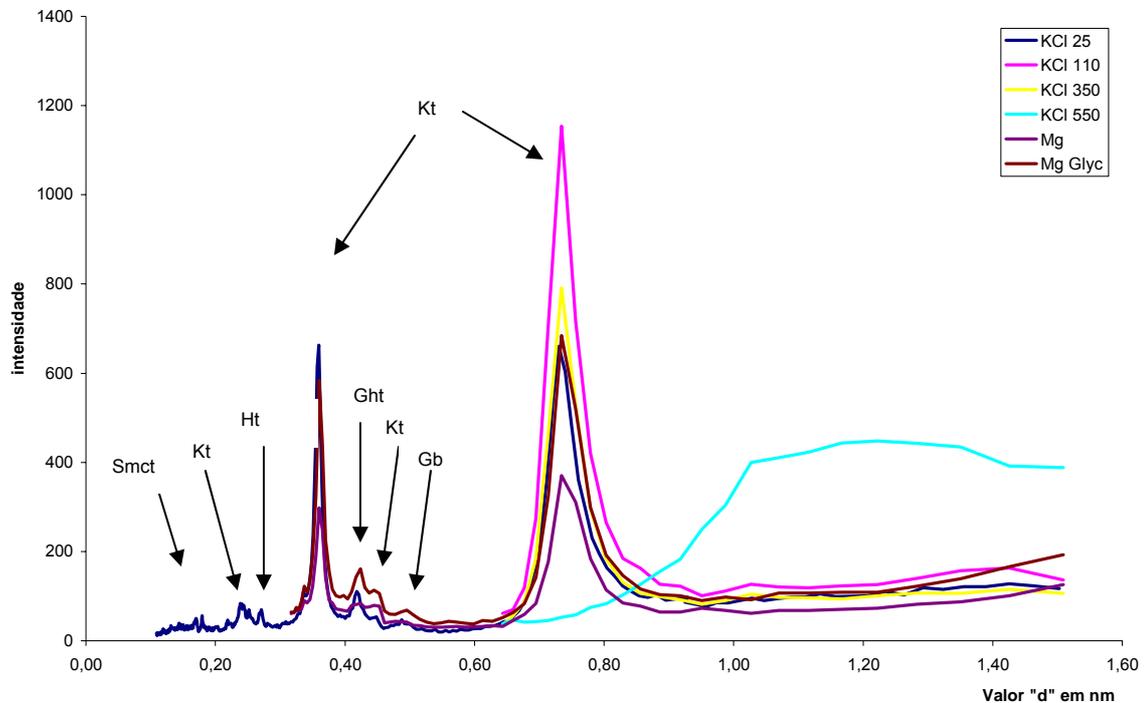


Figura 5. Difratograma de raio X da fração argila de um Nitossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F1. Gb=gibbsita, Kt=caulinita, Ght=goethita, Ht=hematita, Smct=esmedtita.

Foi identificado ainda nos solos a esmedtita ($d=0,17$, Figura 5, Anexos H a S) que na verdade designa um grupo de argilominerais como a montmorilonita, beidellita e notronita – dioctaedrais e mais comuns em solos e a hectorita, saponita e sauconita – trioctaedrais e extremamente raras em solos. Em solos, tem a sua presença relacionada a: (1) presença no material de origem e transferidas aos solos; (2) produtos da alteração de micas, vermiculitas e cloritas e, (3) ter origem neogênica, precipitadas diretamente da solução. Podem estar presentes em vários tipos de solos, entre eles Cambissolos e Neossolos litólicos (KÄMPF e CURI, 2000). Estes argilominerais apresentam uma elevada CTC, que varia de 48 a $96 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, geralmente constituindo solos de boa fertilidade.

A exceção da esmedtita, os demais minerais podem ser considerados de baixa CTC, o que sugere um baixo potencial na retenção de metais pesados, que são adicionados sistematicamente via dejetos. Adiciona-se a isto, o fato de que as cargas destes minerais são em sua maioria pH dependentes cujos sítios são

deprotonados a pH relativamente altos. A caulinita tem seu ponto isoelétrico em torno de 5,25 (KÄMPF e CURI, 2000), e os óxidos em torno de 8,5, dessa maneira, a pH inferiores de 5,25 a capacidade de retenção de metais pesados está comprometida pelo fato de que a maioria dos sítios de estariam protonados favorecendo a retenção de ânions. Os solos das MBH's, em grande parte encontram-se abaixo desta faixa, especialmente os da MBH Rio Coruja/Bonito, que são exatamente os solos de maior aporte de metais pesados anualmente (Anexos C e D), favorecendo a translocação dos mesmos para outros compartimentos no ambiente. Algo que talvez possa minimizar esta circunstância é que pelo fato de se tratarem de minerais pequenos, acabam por proporcionar uma grande ASE, que contribuiriam significativamente para a sorção de elementos químicos.

3.7 CONCLUSÕES

- Os teores de metais pesados encontrados nos solos das MBH's não refletem as quantidades aplicadas anualmente aos solos, indicando transferência para outros compartimentos do ambiente, mais do que transferência para camadas mais profundas do solo;
- O Zn é o elemento com maior probabilidade de acúmulo nos solos das microbacias hidrográficas;
- A similaridade encontrada nas características mineralógicas e da matéria orgânica nos solos das microbacias hidrográficas, indica que os mesmos influenciam mais pelo aspecto quantitativo dos atributos, do que qualitativo nos teores de metais pesados nos solos.

3.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. A., KÄMPF, N. e ALMEIDA, R. Caracterização mineralógica de Cambissolos originados de rochas pelíticas nos patamares do alto Rio Itajaí e no Planalto de Lages (SC). **Rev. Bras. Cienc. Solo**, Viçosa, v. 21, p. 181-190, 1997.

ALVES, M. E. Atributos mineralógicos e eletroquímicos, adsorção de dessorcao de sulfato em solos paulistas. Piracicaba, 2002. 154p. **Tese** (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP , Piracicaba, 2002.

BARNHISEL, R. I. e BERTSCH, P. M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J. B e WEED, S. B. eds. **Minerals in soil and environments**. Soil Science Society of America. 1989. P. 729-788. 1244p.

BASTA, N.T. & SLOAN, J.J Bioavailablility of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids. **J. Environ. Qual.**, 28:633-638, 1999.

BAYER C. E MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds) **Fundamentos da Matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre. Genesis, 1999. p. 9 - 26.

BERTONCINI, E.I & MATIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, 23:737-744, 1999.

BUOL et al. **Soil Genesis and Classification**. 4ed. Iowa State University Press, 1997. 527p.

CANELLAS, L. P. e RUMJANEK, V. M. Espectroscopia na região do infravermelho. In: CANELLAS, L. P e SANTOS, G. A. **Humosfera: tratado preliminar sobre a química de substancias húmicas**. Campos dos Gaytacazes. UENF. 2005. 143 – 159 p. 309 p.

CERETTA, C. A. et al. Métodos espectroscópicos. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds) **Fundamentos da Matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre. Genesis, 1999. p. 293 - 336.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WARNEKE, J.E. & GRGUREVIC, E. Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application. **J. Environ Qual.**, 13(1):33-38, 1984.

DAR, G.H. & MISHRA, M.M. Influence of cadmium on carbon and nitrogen mineralization in sewage sludge amended soil. **Environ. Pollut.** 84:285-290, 1993.

DINEL, H. & GREGORICH, E.G. Structural stability status as affected by long-term continuous maize and bluegrass sod treatments. **Biol. Agric. Hort.**, 12:237-252, 1995.

ELLERBOCK, H.R.; HÖHN A. & ROGASIK, J. Functional analysis of soil organic matter as affected by long-term manurial treatment. **European Journal of Soil Science**, 50:65-71, 1999.

ESCOSTEGUY, P. Contaminação dos solos por metais. In: AZEVEDO, A.C., DALMOLIN, R. S. D., PEDRON, F. de A. **Solos & Ambiente**. Santa Maria: UFSM, 2004. p.59-79.

FONTES, M. P. F e WEED, S. B. Iron oxides in selected brazilian Oxisols: I. Mineralogy. *Soil Science American Journal*. V.55, n.4, p. 1143 -1149, 1991.

FREIXO, A.; CANELLAS, L. P.; MACHADO, P.L.A. Propriedades estruturais da matéria orgânica leve livre e intra-agregados de dois latossolos sob plantio direto e preparo convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.26, p.445-453, 2002.

GIUSQUIANI, P.L.; GIGLIOTTI, G. & BUSINELLI, D. Mobility of heavy metals in urban waste-amended soil. **J. Environ Qual.**, 21:330-335, 1992.

HARRISON, E. Z., McBRIDE, M. B. & BOULDIN, D. R. Land application of sewage sludges: an appraisal of the US regulations. **Int. J. Environment and Pollution**, Vol. 11, No. 1, 1999

HE, Z. L., YANG, X. E. and STOFFELLA, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**. Article in press.

HENRY F et al. Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. **Environ Int.** 2004; 30:675–83.

HSU, P. H. Aluminium hydroxides and oxyhydroxides. In: DIXON, J. B e WEED, S. B. eds. **Minerals in soil and environments**. Madison. Soil Science Society of America. 1989. 331 – 378 p. 1244p.

KÄMPF, N & CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: **Tópicos em ciência do solo - Vol 1**. Viçosa, MG. 2000. p. 1 – 54.

KELLY, J. **Soil Chemistry**. Sept 1994.
<http://dwb.unl.edu/Teacher/NSF/C14/C14Links/www.hallman.org/plant/soilchem.html> acesso em: 20/10/2005.

KER, J. e RESENDE, M. Caracterização química e mineralógica de solos brunos subtropicais do Brasil. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, Viçosa, v. 14, p. 215-225, 1990.

KING, L. D., BURNS, J. C. & WESTERMAN, P.W. (1990) Long-term swine lagoon effluent applications on 'costal' bermudagrass: II. Effect on nutrient accumulation in soil. **J. Environ. Qual.** 19, 756–760.

KING, L. D., WESTERMAN, P. W., CUMMINGS, G. A., Overcash, M. R. & Burns, J. C. (1985) Swine lagoon effluent applied to 'costal' bermudagrass: II. Effects on soil. **J. Environ. Qual.** 14, 14–21.

KIRCHMANN, H. Animal and municipal organic wastes and water quality. In: LAL, R. & STEWART, A.B. **Soil Processes and Water Quality**, Madison, 1994, p.163-232.

LAMBERT, J. B. et al. Organic Structural Spectroscopy. New Jersey. Prentice-Hall, 1988. 568p.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibrium in soils**. New York. John Wiley, 1979. 449p.

MATOS, A. T. *et al.* Mobilidade e formas de retenção de metais pesados em Latossolo Vermelho-Amarelo. **Rev. Bras. Cienc. Solo**, Viçosa, v. 20, p. 379-386, 1996.

McBRIDE, M.B. Molybdenum, sulfur, and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. **Commun Soil Sci Plant Anal.** 2004; 35:517–35.

McGRATH, S. P. et al. Land application of sewage sludge: Scientific perspectives of heavy metals loading limits in Europe and United States. **Environ. Rev.** 1994.v.2, p.108-118.

MONIZ, A. C. Elementos de Pedologia. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1975. 460 p.

OLIVEIRA, J. B. de; JACOMINE, P. K. T. e CAMARGO, M. N. Classes gerais de solos do Brasil: guia auxiliar para seu reconhecimento. 2 Ed. Jaboticabal: FUNEP, 1992. 201p.

PICOLLO, A e STEVENSON, F. J. Infrared spectra of Cu, Pb e Ca complexes of soil humic substances. **Geoderma**, 27: 195-208, 1982.

Referências

RESENDE, M. et al. **Mineralogia de Solos Brasileiros: Interpretação e Aplicações**. Lavras. Ed. UFLA. 2005. 192p.

SCHERER, E. E. e NESI, C. N. Alterações nas propriedades químicas dos solos em áreas intensivamente adubadas com dejetos suínos. In: Fertbio 2004. 2004. Lages – SC. **Anais eletrônicos**.... Lages.

SCHMITT, D.R. Avaliação técnica e econômica da distribuição de esterco líquido de suínos. Santa Maria, 1995. 151p. **Dissertação** (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1995.

SCHULZE, D. G. An introduction to soil mineralogy. In: DIXON, J. B e WEED, S. B. eds. **Minerals in soil and environments**. Madison. Soil Science Society of America. 1989. 1 – 34 p. 1244p.

SCHUWERTMANN , U. e TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B e WEED, S. B. eds. **Minerals in soil and environments**. Madison. Soil Science Society of America. 1989. 389 – 438 p. 1244p.

SCHWERTMANN, U. e HERBILLON, A. J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R.; SANCHES, P. A. Eds. **Myths and science of soils of the tropics**. Madison. Soil Science Society of América. 1992. p. 47-59.

SELBACH, P.A.; TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C. CAMARGO, F.A. de O. Resíduos urbanos e industriais e a qualidade do ambiente. In: 3º ENCONTRO BRASILEIRO DE SUBSTÂNCIA HÚMICAS, Santa Maria. **Resumos** de palestra, Santa Maria, 1999, 383p.

SHARPLEY, A.N., et al.1994. Managing agricultural phosphorus for protection of surface waters: Issues and options. **J. Environ. Qual.** 23: 437-451.

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

TILLER, K.G. Heavy metals in soils and their environmental significance. In: B. A. Steward (ed.). **Advances in Soil Science**. Vol. 9. Springer-Verlag, New York. p. 113-142, 1989.

WITTER, E. Towards zero accumulation of heavy metals in soils. **Fertility Research**. v.43, p.225-233, 1996.

4. CAPITULO 3

RETENÇÃO E LIBERAÇÃO DE METAIS PESADOS NO AMBIENTE

4.1 INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados no ambiente possibilita a bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, proporcionando distúrbios metabólicos nos seres vivos e, ao próprio homem. Deste modo, a contaminação de solo com estes elementos têm sido reconhecida como um importante problema ambiental, podendo ocasionar riscos ainda desconhecidos para o homem e gerações futuras.

A fase sólida do solo, composta pelas frações orgânica e mineral, é responsável pela retenção destes elementos, devido principalmente à suas características químicas e, em virtude destas, controla a transferência dos metais pesados para a atmosfera, hidrosfera e a biota.

Esta retenção será tanto maior quanto maiores forem os atributos do solo que favoreçam o processo. Solos formados a partir de diferentes materiais de origem, sob diferentes processos pedogenéticos, e sob manejos diferenciados tenderão a expressar capacidades distintas de retenção, suportando menores adições no tempo.

A possibilidade da retenção por parte do solo pode envolver elevado grau de energia, o que possibilitaria uma permanência por longos períodos de tempo dos metais pesados no sistema, sem contaminação de outros sistemas ambientais, ou, em algumas situações transitória devido às características dos compostos ligantes que não permitem a formação de uma ligação estável com os metais pesados, fazendo com que, a partir de um distúrbio, estes possam ser liberados e conseqüentemente serem mobilizados no ambiente.

A aplicação sistemática de elevadas doses de dejetos líquidos de suínos, tem proporcionado que grandes quantidades de metais pesados sejam disponibilizados nos solos anualmente, sem, no entanto se conhecer a possibilidade de acúmulo ou retenção destes elementos, ou mesmo se estes podem ser mobilizados e atingir sistemas aquáticos por exemplo.

Estudos que identifiquem as capacidades máximas dos solos e ao mesmo tempo avaliem se a capacidade de retenção é efetiva são importantes, pois servem para prever o comportamento destes em relação à possibilidade de contaminação ambiental.

4.2 OBJETIVOS

- Estimar a capacidade de adsorção de metais pesados em solos utilizados para aplicação de dejetos líquidos de suínos;
- Estimar a dessorção dos metais pesados em solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos;
- Fornecer subsídios para o estabelecimento de políticas públicas para o uso do solo e de esterco líquido de suínos através da caracterização da aptidão dos solos a aplicação de dejetos.

4.3 HIPÓTESES

- As capacidades suporte de recebimento de metais traço dos solos ainda não foram atingidas;
- Os solos são aptos do ponto de vista químico, ao recebimento sistemático de metais pesados via dejetos líquidos de suínos.

4.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os metais pesados são conhecidos pela sua alta reatividade, e, uma vez liberados no ambiente tendem a estabelecer algum tipo de ligação (com grau variável de energia) com componentes da fase sólida dos solos. Esta interação ocorre então, com as frações orgânica e mineral e, é depende da quantidade e tipo de argilomineral (inclui-se nesta designação os óxidos também) presente no solo e da quantidade e qualidade da MOS.

4.4.1 Interação entre metais pesados e a fase sólida do solo

A questão principal da poluição em solos por metais pesados está ligada a processo de acúmulo e transporte desses elementos que dependem em grande parte da interação com a fase sólida. Tais interações são complexas, envolvendo reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação e oxirredução com as fases inorgânicas e orgânicas do solo (SPOSITO, 1984), sendo a importância relativa dessas interações diferentes para cada elemento em cada condição físico-químico do solo (McBRIDE, 1994). Nos solos torna-se necessário o entendimento dos processos que promovem o acúmulo destas substâncias.

4.4.1.1 Orgânica

O termo MOS se refere ao material orgânico total do solo, incluindo resíduos identificáveis de plantas (recursos primários), resíduos de animais do solo e microorganismos (recursos secundários), MO dissolvida, exudatos radiculares e substâncias húmicas macromoleculares (STEVENSON, 1994).

A MO pode ser adicionada ao solo através de resíduos vegetais (principalmente), e também resíduos animais. As plantas através do processo de fotossíntese fixam o CO₂ atmosférico para seu crescimento, formando os tecidos. Ao terminarem seu ciclo, este tecido é incorporado a MO do solo e decomposto por microorganismos. Parte do C é liberado para a atmosfera novamente na forma de CO₂ e parte deste C é incorporado ao solo.

A MO do solo apresenta várias funções consideradas importantes como fornecimento de nutrientes às plantas, retenção de cátions, complexação de

elementos tóxicos e de micronutrientes, participa da estabilidade da estrutura do solo, da infiltração e da retenção de água, na aeração, e na atividade e biomassa microbiana, constituindo assim, um componente fundamental da capacidade produtiva dos solos (BAYER & MIELNICZUK, 1999). A adição de MOS pode ter papel importante no manejo da fertilidade do solo, tornando-se imprescindível para o manejo adequado da adubação e para monitoramento dos teores de metais pesados sobre um possível impacto ambiental (Da CRUZ, 2002).

Grande parte da matéria orgânica do solo e, em particular as substâncias húmicas podem ser definidas como sistemas coloidais, considerando-se que pelo menos uma de suas dimensões ocorre dentro do intervalo 1 - 1000 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$). Característica essencial comum a todos os sistemas coloidais, a grande relação área/volume das partículas é o fator responsável pelo comportamento físico e químico destes sistemas. (CAMARGO et al, 1999).

A matéria orgânica tem grande afinidade pelos metais pesados presentes no solo, em razão principalmente de sua configuração e profusão de grupos fenólicos e carboxílicos. Tal afinidade se manifesta de duas formas: a matéria orgânica proporciona sítios de adsorção (específicos ou não), sendo, portanto similar à adsorção por parte de óxidos e argilas, e atua também como agente quelatante na solução do solo (LÃ, 1988). Esta quelação/quelatação é considerada de grande importância, pois pode manter o metal pesado em solução, favorecer seu transporte e ainda torná-lo indisponível pela precipitação e envelhecimento do complexo formado (STEVENSON, 1994).

As diversas propriedades da matéria orgânica do solo dependem das suas características macromoleculares, como por exemplo: a) a ligação com íons metálicos depende do tamanho molecular (ASTER et al, 1997 apud NOVOTNY & MARTIN-NETO, 1999); b) a mobilidade dos complexos organo-metálicos formados diretamente da massa molar, c) as mudanças conformacionais devido à variação do pH podem influenciar a sua capacidade de adsorção de pesticidas (WANG et al, 1990); d) as características de solubilidade, a formação da dupla camada elétrica, a alta reatividade e o efeito agregante dessas macromoléculas podem ser explicados por fenômenos coloidais (NOVOTNY & MARTIN-NETO, 1999).

A capacidade de imobilizar metais pesados em formas insolúveis, através de reações de adsorção específica, precipitação/dissolução, complexação e

oxirredução, indica que os solos apresentam capacidade de reduzir os efeitos dos contaminantes, (MACIAS,1996). Esta capacidade foi constatada por Amaral Sobrinho et al (1997), que não observaram aumento na disponibilidade de metais pesados no horizonte B de um Argissolo Vermelho-Amarelo, submetido à aplicação de resíduos siderúrgicos. Os mesmos autores observaram ainda que ao longo do tempo, os metais passavam das formas "trocáveis" para formas ligadas a óxidos e à fração residual, não resultando em contaminação de águas subsuperficiais.

Mortensen (1963) apud Canellas et al (1999), afirma que a MOS devido à presença de grupamentos funcionais, pode complexar metais pesados presentes na solução do solo, e desta forma diminuir a toxicidade de poluentes. O mesmo autor observou uma alta interação do Cu^{+2} com ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana, fato que não se repetiu como Cd^{+2} . Este comportamento foi atribuído a diferenças na configuração eletrônica dos dois elementos .

Para o melhor entendimento da dinâmica da MOS do solo tem sido utilizadas técnicas de fracionamento, onde a mesma é dividida em compartimentos. A medida que aumenta-se o número de compartimentos, facilita a compreensão da dinâmica da MOS, por considerar diferentes frações, mas ao mesmo tempo dificulta a compreensão da interação entre estes compartimentos (BAYER, 1996). Estas técnicas permitem, por exemplo, a identificação das principais frações da MOS responsável pela retenção de metais pesados no solo.

4.4.1.2 Inorgânica

A fração mineral é responsável por aproximadamente 50% do volume total dos solos, e apresenta várias funções como suporte físico ao crescimento de plantas, formação de poros que permitem a troca gasosa com a atmosfera e movimentação de água, o que torna possível o crescimento de plantas, (SCHULZE, 1989).

Os solos, constituintes da camada mais externa da litosfera, são resultado da ação dos diferentes fatores de formação do solo (material de origem, clima, organismos, relevo e tempo) e, segundo Fontes & Weed (1991), sua mineralogia reflete o ambiente onde foi formado. Se formado sob condições de clima sub-

tropical, são sujeitos a intenso intemperismo e resultam em solos com mineralogia similar, consistindo principalmente de alumino-silicatos 1:1 e óxidos de Fe e Al.

Ambos processos, de formação e intemperização dos minerais são responsáveis pelo surgimento de cargas permanentes ou pH dependentes de alta reatividade que terão papel fundamental no comportamento de elementos químicos no ambiente. Os solos são caracterizados por sua habilidade de remover íons da solução do solo através de reações de sorção, (Mc BRIDE, 1994).

O comportamento e a biodisponibilidade de cátions metálicos em solos são governados predominantemente pela sua especiação e interações com os componentes dos solos (ZIMDAHL & SKOGERBOE, 1977). Os aluminossilicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e ainda bordas de argilominerais silicatados apresentam sítios superficiais para quimiossorção de metais de transição e metais pesados (Mc BRIDE, 1994) e, alguns minerais são muito mais reativos que outros sob mesmas condições. A reatividade é limitada pelo tipo e número de valência não satisfeita nos grupos superficiais, portanto as características dos argilominerais irão influenciar na sua capacidade de adsorção, que por sua vez depende diretamente do grau de cristalinidade e da morfologia da superfície do adsorbente (Mc BRIDE, 1989).

Área superficial, tipo de carga e tipo de grupos funcionais parecem ser importantes na identificação da capacidade de adsorção destes componentes. Maguirre et al (1981), identificaram poder adsorbente maior para argilas do que para hidróxidos, e para as argilas, maior para a montmorilonita do que para illita e caolinita. O mesmo autor observou que o pH tem grande importância na adsorção de metais pesados, sendo que em pH maior que 6,0, pouquíssimos restariam na solução do solo, o que por um lado é bom, em se tratando de metais pesados e, por outro, ruim em termos de micronutrientes às plantas. E, Takahashi & Imai (1983) observaram que certos minerais de argila adsorviam cátions metálicos pesados em concentrações maiores que sua capacidade de troca.

A adsorção é considerada o mais importante mecanismo regulador da concentração de Zn, Cu e Cd, na solução do solo (BOEKHOLD et al, 1991), e varia de solo para solo, determinada pelas propriedades como pH, CTC, matéria orgânica, argila e óxidos (McBRIDE, 1989), porém a adsorção de alta especificidade (que é o esperado para diminuir a mobilização de metais pesados

no ambiente), normalmente ocorre a pH's mais altos, com formação de espécies metálicas hidrolisadas. (McBRIDE, 1989). Estudos de adsorção e dessorção com Pb têm demonstrado que a segunda etapa é muito mais lenta, provavelmente limitada pela necessidade de energia para quebrar a energia de ligação superfície - Pb (McBRIDE, 1989).

4.4.2 Adsorção e dessorção

O processo de adsorção de um cátion metálico em uma superfície tem sido freqüentemente descrito em termos de suas isotermas de adsorção, de onde se obtém a relação entre a quantidade de cátion adsorvido na superfície do sólido e a concentração dos cátions livre (dissolvido) na fase aquosa, à temperatura constante, em uma faixa de concentração total do metal e a um dado pH (Stumm, 1992). Para Sposito (1989), a adsorção pode ser definida como a acumulação de uma substância na interface existente entre uma fase sólida e uma fase líquida, sendo um dos fenômenos mais importantes na disponibilidade e mobilidade de metais pesados no ambiente. Pode-se considerar que as reações de adsorção que ocorrem na interface sólido-líquido são um importante mecanismo controlador da atividade química de metais pesados não apenas na solução do solo, mas, também, em corpos de águas naturais (McBRIDE et al., 1997).

O grau de adsorção dependerá da eletronegatividade das partículas do solo e do potencial de ionização dos íons adsorvidos, e são três os mecanismos possíveis de que ocorra o processo: a formação de complexos de esfera interna, a formação de complexos de esfera externa e, o último processo que envolve os íons dissociados dos grupos funcionais superficiais e livres para mobilizarem-se próximo a estes na solução do solo, os íons difusos. (SPOSITO, 1989). O mesmo autor coloca que os processos podem ser definidos como adsorção específica no caso do complexo de esfera interna e não específica no caso de esfera externa e íons difusos.

A adsorção pode ser descrita por quatro tipos de isotermas (S, L, H e C), nas quais o comportamento da afinidade entre o adsorbente e o adsorbato é diferenciado para cada uma delas. Na ciência do solo dois modelos são os mais utilizados para explicar o processo, o de Freundlich e o de Langmuir sendo que a

desvantagem do primeiro em relação ao segundo é por aquele não prever a capacidade máxima de adsorção dos solos (SPARKS, 1995).

Em matrizes complexas como os solos, os pontos mais reativos devem ser as camadas dos óxidos e oxy-hidróxidos metálicos que ocorrem como resultado do intemperismo de minerais produzindo os elementos nos óxidos (Fe, AL, Mn, e Si) e subseqüente precipitação, e também a matéria orgânica (COSTON et al, 1995). Vários estudos têm estabelecido a importância das superfícies dos óxidos metálicos na retenção de metais, geralmente relacionando observações macroscópicas, na tentativa de acurar os modelos de complexação (BAUMGARTEN & KIRCHHAUSEN-DUSING, 1997).

Muitos autores questionam a utilização de isotermas para estimar as capacidades máximas dos solos, pois não se consegue observar se o mecanismo envolvido é a adsorção propriamente dita ou outro fenômeno como a precipitação, por exemplo. Porém, esta tem sido a ferramenta sugerida para a determinação de capacidade suporte de solos à adição de metais pesados, bem como para a previsão do comportamento de resíduos com altos teores de metais pesados adicionados aos solos.

Há ainda duas boas razões para a utilização de modelos que descrevam a adsorção em solo, a primeira é que possibilita a expressão numérica de uma propriedade do solo e a segunda é que nos permite conhecer um pouco mais a respeito dos processos de adsorção (BARROW, 1978).

A grande maioria dos estudos relacionados à química ambiental tem como foco a adsorção de íons ou moléculas em solos e são extremamente importantes, porém, estudos relacionados a dessorção também o são (SPARKS, 1995).

O processo de dessorção pode ser considerado o inverso da adsorção, ou seja, a liberação da substância retida na interface sólido-líquido, e tem sua importância fundamentada na predição das taxas e mobilidade de contaminantes em solos. Trazem informações importantes para a implantação de estratégias e técnicas de remediação de solos contaminados bem como da possibilidade de contaminação de ambientes aquáticos, por exemplo. (SPARKS, 1995).

A dessorção é um processo normalmente mais difícil que a adsorção, e geralmente não há dessorção de todo o íon ou molécula envolvida na ligação; ocorrem reações que parecem ser irreversíveis, caracterizando a histerese, ou uma diferença nos teores adsorvidos e os dessorvidos (SPARKS, 1989). Esta

histerese é afetada fortemente pelo tipo de sorbente, especialmente as substâncias húmicas e pelo tempo em que o processo ocorreu.

Trabalhos sobre dessorção de metais pesados mostram que as metodologias são similares, a dificuldade de comparação dos resultados relaciona-se a diversidade de soluções extratoras utilizadas. Varias são encontradas na literatura, como o $\text{Ca}(\text{NO}_3)$ utilizado por Diaz-Barriento (2003), o CaCl_2 utilizado por Casagrande et al (2004) e o NaNO_3 por Yin et al (2002).

4.4.3 Metais pesados

4.4.3.1 Cobre

O Cu ocorre nos solos na forma de cátion divalente (Cu^{++}), porém pode ser reduzido a Cu^+ e a Cu^0 , sob condições específicas (McBRIDE, 1994). Nos solos pode ocorrer ainda em varias formas iônicas (PENDIAS & PENDIAS, 1994). A maioria dos materiais coloidais do solo como óxidos de Fe, Al e Mn, argilominerais silicatados e matéria orgânica adsorvem fortemente o Cu^{++} , sendo que a intensidade eleva-se com o pH (PENDIAS & PENDIAS, 1994; McBRIDE, 1994). Devido a esta grande afinidade o Cu^{++} apresenta uma baixa taxa de mobilidade em solos próximos a neutralidade, permanecendo na maioria das situações próximo à superfície em solos contaminados com o metal. a probabilidade de formação de complexos organo-metálicos em pH's elevados é bastante grande (McBRIDE, 1994).

A adsorção de Cu^{++} decresce na seguinte ordem: caulinita > ilita > esmectita, o que indica que a fixação aumenta a medida que a relação silicatos:sesquióxidos diminui. Assim, provavelmente a adsorção de Cu^{++} é mais dependente do pH do meio que a CTC do argilomineral (ALLOWAY, 1994).

Juntamente com o Cd, o Cu é considerado um dos principais metais poluentes, incluído na lista de prioridades da EPA (CAMERON, 1992).

4.4.3.2 Zinco

O Zn ocorre nos solos principalmente na forma Zn^{++} , porém varias outras formas podem acontecer (PENDIAS & PENDIAS, 1994). Os mais importantes

componentes do solo que contribuem para a adsorção de Zn são os argilominerais, óxidos metálicos hidratados e a matéria orgânica, ou seja, os constituintes coloidais no solo. Dois mecanismos de sorção do elemento ocorrem nos solos, um em situação de pH ácido, onde o Zn é retido na forma trocável e outro a pH elevado onde o processo de quimiossorção predomina, fortemente afetados pelos ligantes orgânicos (ALLOWAY, 1994; PENDIAS & PENDIAS, 1994).

Em solos ácidos, pelo fato de ter sua adsorção reduzida, o Zn apresenta uma mobilidade média, sendo retido pela matéria orgânica e argilas na forma trocável. Em pH elevado, onde a predomina a adsorção específica, a mobilidade do elemento diminui consideravelmente (McBRIDE, 1994). Desta forma, segundo Lindsay (1979), o pH mostra forte influência na adsorção do Zn, e juntamente com o potencial redox dos solos, determina o equilíbrio entre as formas iônicas do metal.

O Zn mostra uma maior afinidade para a adsorção por óxidos de Fe, haloisita, alofanas e imogolita e menor para a montmorilonita. Assim, argilominerais, óxidos hidratados e pH são os mais importantes fatores controladores da solubilidade do Zn, enquanto complexação pela matéria orgânica, e precipitação como hidróxido, carbonato, e sulfato parecem ser menos importantes (ABD-ELFATTAH & WADA, 1981).

4.4.3.3 Níquel

Ni^{++} é a forma estável do Ni em solos. Sua conformação eletrônica e sua eletronegatividade similar ao Cu^{++} , permitem ao Ni formar complexos com a matéria orgânica comparável em estabilidade ao Cu^{++} . A acumulação de Ni na matéria orgânica é pronunciada e favorece a ligação com ligantes orgânicos “leves” que contenham “S” e “N” (McBRIDE, 1994).

A adsorção específica em argilominerais, óxidos, aluminosilicatos não cristalinos é favorecida a pH superior a 6,0, já valores menores favorecem formas trocáveis e solúveis de Ni^{++} . Parece haver uma grande afinidade do Ni com os óxidos de Fe e Mn, sendo esta ligação extremamente dependente do pH, possivelmente pelo fato de que o NiOH é preferencialmente adsorvido e também pela carga superficial ser afetada pela elevação do pH (PENDIAS & PENDIAS,

1994). Assim, a mobilidade do elemento diminui com o incremento do pH e da CTC do solo.

O mais importante fator que determina a distribuição do Ni entre as fases sólida e a líquida parece ser o pH, enquanto fatores como teor de argila e quantidades de óxidos de Fe e Mn em solos assumem importância secundária (ALLOWAY, 1994).

4.4.3.4 Chumbo

O Pb ocorre em solos preferencialmente na forma Pb^{++} . Esta forma normalmente assume sua maior mobilidade a pH baixo, e a medida que este se eleva, favorece a complexação com a matéria orgânica, adsorção específica em óxidos e argilosilicatos e precipitação como carbonatos, hidróxidos ou fosfatos (McBRIDE, 1994). Em solos alcalinos, novamente a mobilidade eleva-se, esta, porém é atribuída à formação de complexos solúveis com a matéria orgânica e com hidróxidos. O Pb apresenta também uma grande afinidade com óxidos de Mn, possivelmente devido à oxidação a Pb^{+4} , íon pouco solúvel. Assim, o Pb sob condições de solos não ácidos é o elemento de menor mobilidade (PENDIAS & PENDIAS, 1994; McBRIDE, 1994).

A ligação do Pb com argilominerais ainda é objeto de divergência, pois autores colocam a maior afinidade do elemento com a illita em relação a outros argilominerais, fato não comprovado. Outros enfatizam ainda que a adsorção do Pb é altamente dependente do tipo de ligantes presentes na formação de complexos com hidróxidos e sugerem que a retenção na montmorilonita possa ser uma simples troca catiônica, enquanto que para a caulinita e a illita é preferencialmente adsorção competitiva (PENDIAS & PENDIAS, 1994).

Abd-Elfattah & Wada (1981) observaram que há uma adsorção seletiva do Pb por óxidos de Fe, haloisita e imogolita em comparação a matéria orgânica, caulinita e montmorilonita.

A ligação que o elemento realiza com a matéria orgânica faz com que haja uma acumulação nas camadas superficiais do solo, porém sem torná-lo disponível as plantas (PENDIAS & PENDIAS, 1994).

4.5 MATERIAL E MÉTODOS

4.5.1 Isotermas de adsorção

Para a elaboração das isotermas foram utilizadas amostras superficiais (0-20 cm) das classes Nitossolo, Cambissolo e Latossolo da MBH Lajeado Fragosos, no município de Concórdia-SC, e amostras de Argissolo, Cambissolo e Neossolo da MBH Rio Coruja/Bonito de Braço do Norte – SC. Após a coleta, os solos foram secos ao ar e, posteriormente, peneirados com peneira de plástico com abertura de malha de dois milímetros e armazenados para posterior utilização.

O Mn não foi submetido aos testes de adsorção e dessorção pelo fato de ser um elemento extremamente comum nos solos, onde qualquer solução adicionada (com ou sem o elemento) altera o equilíbrio do mesmo e acaba resultando em quantidades significativas do metal nas soluções medidas. Além disto, as quantidades adicionadas aos solos não apresentam caráter de contaminante, o que de certa forma não justifica o trabalho. E, por fim parece ser consenso entre os pesquisadores que para este elemento não este tipo de estudo não traz resultados relevantes.

A metodologia utilizada para elaboração das curvas de adsorção foi proposta por Casagrande et al (2004), e foi assim executada. Foram tomados o correspondente a 0,5 g de TFSA, em triplicata, das amostras de terra dos solos estudados. Adicionou-se 10 mL de solução 0,0025 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ contendo concentrações de 0; 1,25; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 40,0; 60,0; 80,0; 120,0 e 160,0 mg L⁻¹ de Cu e Zn, para as amostras de Ni e Pb foram adicionadas ainda 240, 320, 420 e 500 mg L⁻¹, uma vez que a inclinação das curvas formadas não indicavam a capacidade máxima de retenção. Após agitação de 16 h no agitador end-over-end, as amostras foram centrifugadas a 960 g por 15 min e foram feitas as determinações de Cu, Zn, Ni e Pb no extrato com auxílio de espectrofotômetro de absorção atômica. Estimou-se a quantidade de adsorvida pelo solo, subtraindo-se o valor determinado em solução da quantidade

inicialmente colocada na solução de equilíbrio. A partir dos dados obtidos experimentalmente, construíram-se isotermas de adsorção, plotando-se a quantidade do elemento adsorvido na ordenada e a concentração de equilíbrio na abcissa. Os dados experimentais foram ajustados pelo modelo de Langmuir, descrito por Sparks (1995), que é dada por:

$$q = \frac{k * C_{max} * C_{sol}}{1 + k * C_{sol}}$$

Onde:

q = quantidade adsorvida do íon;

C_{max} = capacidade máxima de sorção do metal;

k = constante relacionada a afinidade do adsorvente pelo adsorvato;

C_{sol} = concentração do metal pesado na solução.

A concentração de equilíbrio dos metais (CE) foi obtida pelo ajuste dos dados pelo modelo de Langmuir modificado por Koski-Vähälä & Hartikainen (2001), que é dada por:

$$q = \frac{Q_{max} * M_{sol}}{K + M_{sol}} - Q_0$$

Onde:

q = quantidade adsorvida do íon;

K = variável relacionada à quantidade de sítios preenchidos na CE;

M_{sol} = concentração do íons na solução de equilíbrio

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

Q_0 = quantidade do metal pesado desorvida com H₂O destilada

As estimativas dos parâmetros da equação foram realizadas com o software estatístico SAS.

4.5.2 Dessorção

As curvas de desorção foram obtidas a partir das mesmas amostras de onde foram obtidas as curvas de adsorção, e foram implementadas apenas para o Cu e o Zn, que são considerados os elementos de maior propensão a se tornarem

poluidores nos solos sob aplicação de dejetos líquidos de suínos. Optou-se por um período mínimo de incubação de aproximadamente 24 h.

Às amostras que foram submetidas ao estudo de dessorção, procedeu-se a limpeza da mesma através de uma forte agitação com água deionizada, e posterior centrifugação por 15 min a 960 g. Posteriormente foi adicionado 10 ml de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 às amostras e agitou-se em agitador end-over-end por um período de 16 h e, após isto as amostras foram centrifugadas a 960 g por 15 min. Os teores dos metais pesados no sobrenadante foram determinados em espectrofotômetro de absorção atômica. A quantidade dessorvida foi determinada em uma única extração e estimada pela mesma forma da adsorção. Todas as determinações foram feitas em triplicatas

4.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.6.1 Cobre

O Cu é um elemento traço que apresenta alta afinidade com os componentes coloidais do solo, pois participa de ligações tanto com a fase mineral do solo quanto a fase orgânica, cujos grupamentos funcionais são os mais comumente envolvidos no processo de adsorção de metais nos solos, participando inclusive da formação de complexos de esfera interna com estes grupamentos, através de ligações estáveis e de grande energia de ligação (SPARKS, 1995).

Para os solos estudados, a maior C_{max} de Cu foi observada no Cambissolo da MBH Lajeado Fragosos, e, a menor no Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito (Tabela 14; Figura 6). Notadamente, as C_{max} da MBH Lajeado Fragosos são superiores aos da MBH Rio Coruja/Bonito, refletindo os teores de argila presentes nos solos que contribuem para a retenção do elemento. Para o Cu, a maior importância parece estar relacionada ao teor de MOS dos solos, haja visto que em ambas MBH's, solos que apresentaram os maiores teores de matéria orgânica também apresentaram as maiores C_{max} . Para o Cu, esta afinidade com a matéria orgânica já é conhecida, sendo que este parece ser um

dos elementos capaz de fazer ligações do tipo bi-dentada com grupamentos da matéria orgânica mostrando grande afinidade (CAMARGO et al, 2001).

As C_{max} observadas são inferiores às encontradas em outros solos por outros autores como Silveira e Alleoni (2003), Diaz-Barriento (2003), e Jordão et al (2000), possivelmente refletindo o pH do solo que foi mantido nos níveis encontrados nos solos da região, em contrapartida às calibrações prévias preconizadas nos trabalhos dos demais autores. Valores de pH ácidos como os encontrados nos solos diminuem a CTC do solo e também a energia de ligação do metal pesado com a fase sólida do solo alterando a capacidade de recebimento de resíduos com potencial poluente.

As curvas de adsorção mostraram que o Cu apresenta uma grande afinidade com a fase sólida do solo em concentrações baixas do elemento, e a medida que maiores concentrações são aplicadas, a energia de ligação vai diminuindo (Figura 6), observado também pelo valor k calculado para o elemento nos diferentes solos (Tabela 14).

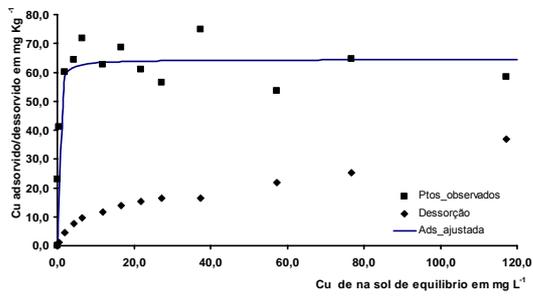
Este comportamento associado a dessorção mais pronunciada nos pontos de maior adsorção (Figura 6) pode indicar que o processo é dividido em duas etapas, uma de grande energia de ligação em concentrações baixas do elemento e outra de baixa energia de ligação com elevadas concentrações do elemento. Esta questão traz informações importantes relacionadas a predição da mobilização do elemento no ambiente, pois indica que à medida que os sítios de adsorção são ocupados menor é a retenção e, conseqüentemente, maior é a possibilidade de movimentação do elemento no ambiente.

A exceção do Nitossolo, os teores de Cu totais dos solos se encontram em níveis inferiores as C_{max} dos solos (Tabela 10), o que é um sinal positivo em relação a sustentabilidade da suinocultura do Estado, que é considerada uma atividade de grande potencial poluidor. Mas, partindo-se do pressuposto que as C_{max} dos solos estudados são baixas, práticas que aumentem a capacidade dos solos de retenção de metais pesados são fundamentais para evitar contaminações ambientais.

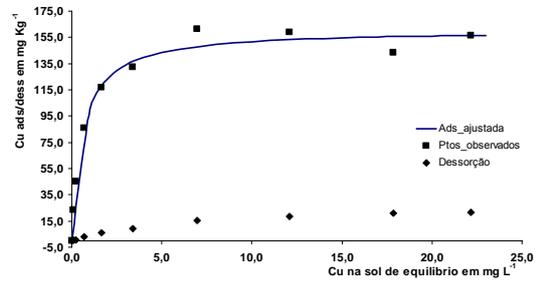
Os minerais presentes nos solos são considerados dos mais propensos para a retenção de Cu, já que Baker & Senft (1994) citam que a caulinita é um dos minerais preferenciais em relação a illita e esmectita, sugerindo que a quantidade de sítios da fração mineral não é a característica mais importante na

retenção. Porém, os mesmos autores colocam que o pH do solo é o atributo que mais interfere na capacidade de adsorção do Cu em solos, afetando a CTC, o equilíbrio iônico da solução e o potencial redox dos solos. Kampf & Curi (2000) colocam que a caulinita apresenta um PCZ próximo a pH 5,5, o que significa dizer que para os solos do estudo, na fração mineral a maioria das cargas se encontra protonada, interferindo negativamente na retenção do elemento, e, que o pH mais adequado para a retenção do Cu é em torno de 6,0.

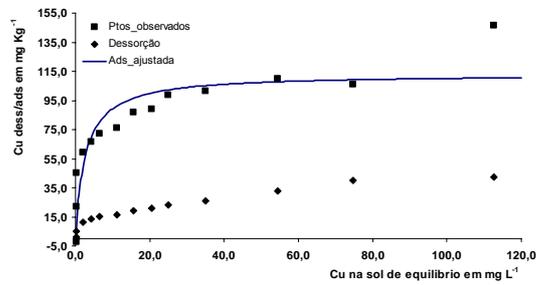
Os totais de dessorvidos mostraram-se estreitamente relacionados com o teor de matéria orgânica dos solos, tal qual a adsorção. Os Cambissolos que apresentaram os maiores teores de matéria orgânica também apresentaram os menores percentuais de dessorção do Cu (Tabela 14), indicando que é esta fração a maior responsável pela retenção do elemento e que também oferece maior estabilidade às ligações. Baker & Senft (1994) colocam que até 75% do Cu no solo pode estar retido na fase orgânica do solo, sendo este, portanto preferencial para as ligações. As dessorções mais elevadas observadas no Nitossolo_F3, no Neossolo_CB4 e no Argissolo_CB1 não eram esperadas uma vez que o Cu deveria apresentar uma ligação mais estável com a fase sólida, e devem estar relacionadas ao elevado teor natural do solo no caso do Nitossolo (Anexo G) que é um dos mais elevados encontrados.



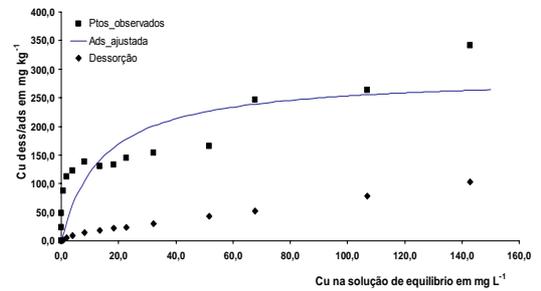
(a)



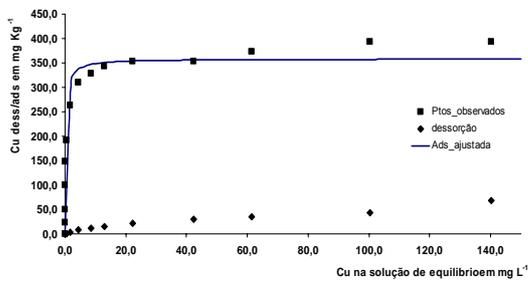
(b)



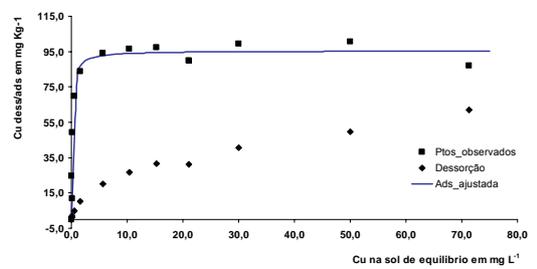
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6. Cobre adsorvido acumulado, ajuste da adsorção e dessorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_Epagri (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).

As CECu encontradas nos diferentes solos se mostraram baixas (Tabela 14), com exceção do Neossolo_CB4 e, mais do que informações relacionadas ao possível favorecimento da adsorção do elemento por parte do solo, esta CECu mostra uma possível contribuição dos solos na minimização da contaminação de águas sub-superficiais, já que esta é a concentração da solução do solo que estará refletida na água de drenagem do solo. A exceção do Neossolo_CB4, estas concentrações são inferiores a preconizada pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA, que é de 0,009 mg L⁻¹ de Cu para as águas da Classe I, ou seja, as que apresentam baixos índices de contaminação e, portanto aptas ao consumo humano a partir de tratamentos simplificados. No caso do Neossolo_CB4, se faz necessário um trabalho que aumente a retenção do elemento na fase sólida do solo, como o aumento dos teores de matéria orgânica, por exemplo, pois dos atributos combinados é o solo que apresenta os menores teores de argila e MOS.

Cabe ressaltar que as CECu encontradas, estão na faixa considerada normal para as concentrações de Cu na solução do solo, que variam de 0,01 a 0,6 µM L⁻¹, bem abaixo das concentrações passíveis de causar danos às raízes de plantas que é de 1,5 a 4,5 µmol L⁻¹ (BAKER & SENFT, 1994).

Tabela 14. Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Cu nos diferentes solos.

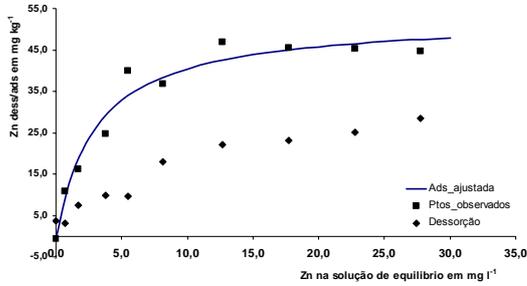
Solo	pH H ₂ O	Argila ----g Kg ⁻¹ -----	MOS -----	C _{máx} mg Kg ⁻¹	k L mg ⁻¹	Dess %	Q ₀ ----mg L ⁻¹ ----	CECu
----- MBH Rio Coruja bonito -----								
Argissolo_CB1	5,0	386	29,9	64,4	5,1	22,6	0,0	0,0
Cambissolo_CB2	4,9	175	36,2	160,9	1,7	6,8	0,1	0,0003
Neossolo_CB4	4,9	337	27,2	99,36	0,7	22,3	2,3	0,05
----- MBH Lajeado Fragosos -----								
Latossolo_Epagri	5,1	773	26,7	289,0	0,1	14,7	0,0	0,0
Cambissolo_F1	5,0	432	38,3	358,5	3,4	4,6	0,0	0,0
Nitossolo_F3	5,0	545	27,9	95,5	5,5	26,3	0,1	0,0002

4.6.2 Zinco

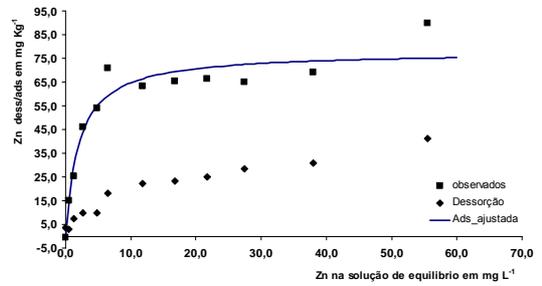
Os processos de adsorção do Zn nos solos não são ainda completamente compreendidos, mas, algumas generalizações podem ser feitas, sendo que os mais importantes componentes que contribuem para a adsorção do Zn são os

argilominerais, óxidos metálicos hidratados e a matéria orgânica que constituem a fração coloidal dos solos (KIENKES, 1994).

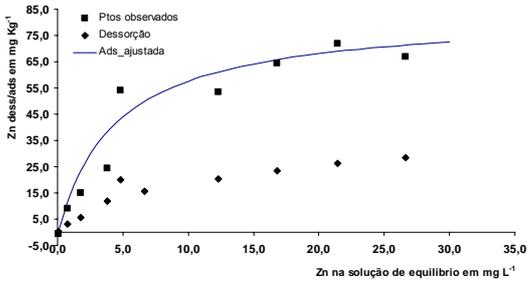
A maior C_{max} foi observada no Cambissolo_F1 (Tabela 15, Figura 7), solo com teor mais elevado de matéria orgânica, mostrando uma afinidade diferente da sugerida por outros autores como Pendias & Pendias (1994), Nascimento & Fontes, (2004) e Shuman, (1975) que encontraram maior afinidade na adsorção do Zn com os teores de argila dos solos, e especialmente com óxidos de Fe. A análise em separado das MBH's pode indicar esta preferência pela fração mineral, visto que as C_{max} dos solos da MBH's Fragosos são superiores as C_{max} da MBH Rio Coruja/Bonito (Tabela 15). Estas C_{max} são inferiores a outros autores como Nascimento & Fontes (2004) e Carrillo-Gonzalez et al (2004), fato que deve ser atribuído ao menor pH dos solos em relação aos trabalhos dos autores, condição que altera a capacidade físico-química dos solos. Esta pode ser também a explicação para a maior eficiência de adsorção nos solos com maior matéria orgânica, pois nos solos cauliniticos predominantes no estudo, a pH 4,9 - 5,0 há predomínio de cargas positivas como já citado o que não ocorre na matéria orgânica, que tem seu PCZ a pH muito inferiores.



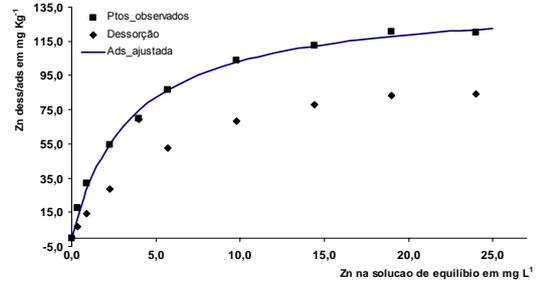
(a)



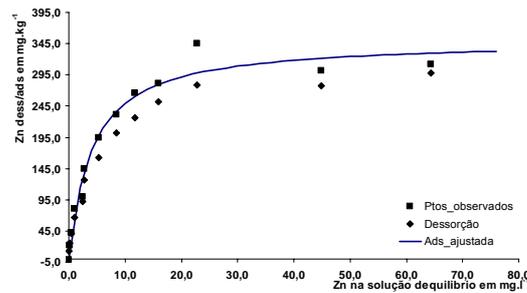
(b)



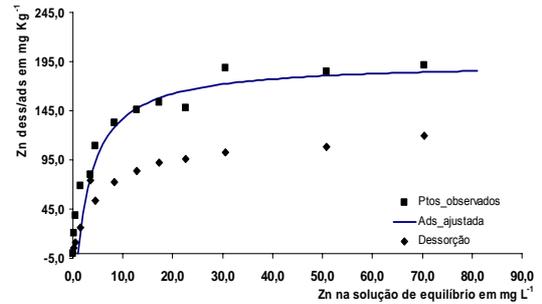
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 7. Zinco adsorvido acumulado, ajuste da adsorção e dessorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_Epagri (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).

Os valores baixos de pH possivelmente afetaram também os elevados percentuais de dessorção de Zn dos solos (Tabela 15), pois nos níveis de pH em que os solos se encontram, o mecanismo preferencial de retenção é a adsorção não específica em grupos de troca catiônica (KIENKES, 1994), e o distúrbio aplicado para a retirada do elemento forçaria a retirada do Zn adsorvido no estudo. Na dessorção o maior percentual foi obtido exatamente no solo com o teor mais elevado de matéria orgânica, o que pode indicar a maior atração do Zn com a fase sólida mineral do solo.

Tabela 15. Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Zn nos diferentes solos.

Solo	pH H ₂ O	Argila ----g Kg ⁻¹ ----	MOS -----	Cmáx mg Kg ⁻¹	k L mg ⁻¹	Dess %	Q ₀ ----mg L ⁻¹ ----	CEZn
----- MBH Rio Coruja bonito -----								
Argissolo_CB1	5,0	386	29,9	52,9	0,3	42,6	0,6	0,03
Cambissolo_CB2	4,9	175	36,2	77,8	0,5	32,5	0,5	0,01
Neossolo_CB4	4,9	337	27,2	83,4	0,2	33,3	0,7	0,03
----- MBH Lajeado Fragosos -----								
Latossolo_Epagri	5,1	773	26,7	139,6	0,3	63,8	0,1	0,003
Cambissolo_F1	5,0	432	38,3	350,8	0,2	90,4	0,8	0,01
Nitossolo_F3	5,0	545	27,9	194,5	0,3	54,1	0,7	0,01

A inclinação menos pronunciada das curvas (Figura 7) e os valores baixos de k (Tabela 15), indicam uma menor interação deste elemento com a fase sólida do solo em comparação com o Cu (Figura 6). Isto, associado aos percentuais elevados de dessorção do Zn (Tabela 15), faz supor que maiores perdas do elemento podem advir a partir de distúrbios externos, como o observado nas curvas de dessorção.

O Zn é um elemento que deve ser monitorado com muito cuidado, pois as C_{max} estão muito próximas aos teores totais dos solos (Cap 2, Tabela 10), refletindo que deve ser o elemento com maior possibilidade de ser liberado no ambiente. Isto já foi colocado por Scherer (1996), mas deve se salientado, pois as quantidades adicionadas anualmente aos solos são ainda bastante elevadas e certamente no tempo problemas deverão ocorrer a partir desta prática.

As CEZn encontradas (Tabela 15) foram normalmente superiores as consideradas normais na solução do solo, que segundo Kienkes (1994) podem variar de 3×10^{-8} a 3×10^{-6} mol L⁻¹. Este dado mostra que os solos do estudo efetivamente não apresentam a capacidade e nem a energia de ligação para

manter o Zn na fase sólida do solo, o que permitiria a mobilização do mesmo no ambiente. Porém, as CEZn encontradas não são superiores ao preconizado para a classificação das águas superficiais de Classe 1, cuja Resolução nº 357/2005 do CONAMA prevê a concentração de até 0,18 mg L⁻¹, valor bastante elevado e de certa forma minimizam as altas CEZn encontradas. Desta forma, as elevadas CEZn teriam um papel secundário no aporte de Zn às águas subsuperficiais e superficiais.

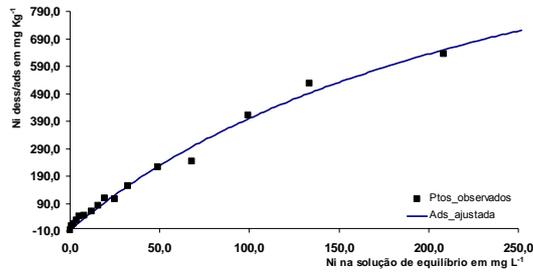
4.6.3 Níquel

O fator mais importante que determina a distribuição do Ni entre a fase líquida e a sólida parece ser o pH, enquanto que fatores como teor de argila e quantidade de óxidos de Fe e Mn nos solos são de importância secundária (McGRATH, 1994) e, normalmente a atividade do elemento decresce com a elevação do pH resultado da formação de complexos com a fase inorgânica e com a orgânica do solo.

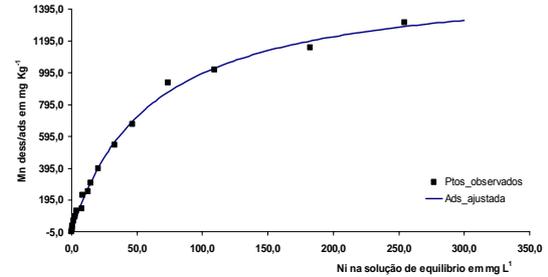
Os valores de C_{max} obtidos para o Ni neste estudo de certa forma contradizem o proposto por McGrath (1994), já que as C_{max} obtidas (Tabela 16) são similares às obtidas em outros solos por outros autores como Tiller et al (1984), e ainda superiores aos obtidos por Mellis (2004), que fizeram as adsorções com elevações de pH, enquanto se supunha que o fator pH se sobreporia aos demais na retenção do elemento.

As maiores C_{max} foram observadas nos solos com maiores teores de matéria orgânica (Tabela 16, Figura 8), confirmando a afirmativa de McBride (1994) que o elemento apresenta similaridade com o Cu na afinidade com a fração orgânica do solo devido a eletronegatividade similar e a configuração eletrônica que permite a formação de complexos com a matéria orgânica. O fator que comprovaria esta afinidade não apresentou o resultado esperado, haja visto que os valores de k são baixos se comparados ao Cu e ao Zn, e isto mostra uma baixa afinidade do elemento com a fase sólida do solo. As elevadas quantidades adsorvidas podem ser resultado da preferência do Ni para com os atributos dos solos como a CTC e a presença de óxidos de Mn, em relação ao Zn e o Cu, pois Matos et al (2001) comparando os atributos de solo que influenciam na retenção dos metais pesados nos solos encontraram uma maior afinidade do Ni com

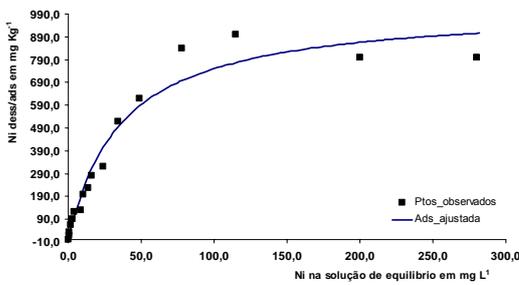
óxidos de Mn e também com a CTC em comparação aos outros elementos. Esta correlação foi comprovada por Moreira (2004), trabalhando com adsorção competitiva de Cu, Zn, Mn e Cd em solos.



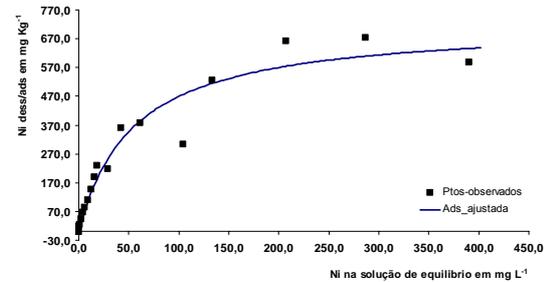
(a)



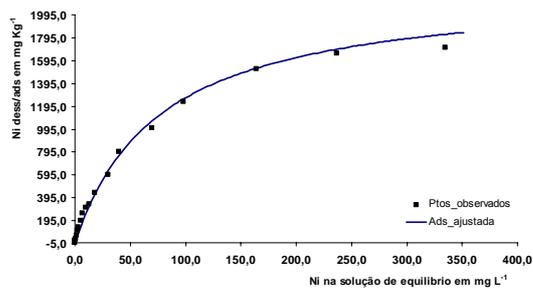
(b)



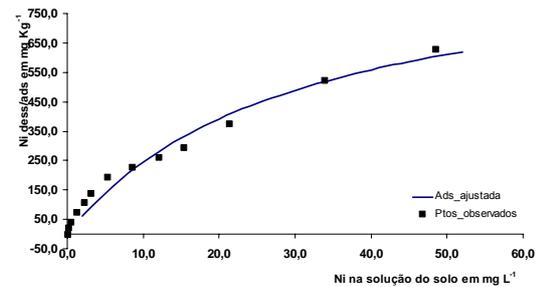
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 8. Níquel adsorvido acumulado, ajuste da adsorção e dessorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_F (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).

A ligação com óxidos de Fe e Mn é altamente dependente do pH, pois a forma preferencial de adsorção é na forma $NiOH^+$. A presença de matéria orgânica compete pela adsorção do elemento, diminuindo a retenção do elemento pela fração mineral do solo, porém, a ligação formada é de baixa energia (PENDIAS & PENDIAS, 1994), o que pode proporcionar elevados índices de dessorção.

O pH e os baixos valores de k dos solos refletem também os elevados valores de Q_0 obtidos (Tabela 16), pois na condição do experimento a forma de retenção seria preferencialmente trocável (Mc BRIDE, 1994), levando a uma liberação quando submetidos a agitação com uma solução eletrolítica de baixa concentração, fato que efetivamente aconteceu.

Isto também pode ser observado pela baixa inclinação das curvas de adsorção nos solos do estudo, que refletem uma baixa afinidade do elemento com a fase sólida do solo, fato já comprovado por McGrath (1994) que observou a menor preferência de ligação do Ni em relação a outros elementos quando testados em adsorção competitiva em caolinita e também para a goethita.

Tabela 16. Atributos dos solos e capacidade máxima de adsorção de Ni nos diferentes solos.

Solo	pH H ₂ O	Argila ----g Kg ⁻¹ ----	MOS Kg ⁻¹	Cmax mg Kg ⁻¹	k L mg ⁻¹	Q ₀ ----mg L ⁻¹ ----	CENi
----- MBH Rio Coruja bonito -----							
Argissolo_CB1	5,0	386	29,9	1608,8	0,003	7,6	1,36
Cambissolo_CB2	4,9	175	36,2	1592,3	0,02	1,5	0,05
Neossolo_CB4	4,9	337	27,2	1022,4	0,03	0,4	0,015
----- MBH Lajeado Fragosos -----							
Latossolo_Epagri	5,1	773	26,7	725,1	0,02	0,78	0,06
Cambissolo_F1	5,0	432	38,3	2073,2	0,02	0,13	0,004
Nitossolo_F3	5,0	545	27,9	980,3	0,03	1,52	0,05

Estes atributos afetam também as CENi encontradas, que são bastante superiores aos dados de Ni em solução do solo mostrados por Pendias & Pendias (1994), e, ainda superiores em vários solos à Resolução nº 357/2005 do CONAMA que prevê a concentração de 0,025 mg L⁻¹ para as águas da classe I. Isto indicaria uma capacidade do elemento manter-se em solução, possibilitando a contaminação de águas subsuperficiais, ou também ser em transferidos nos sistemas.

As C_{max} de Ni observadas são bastante superiores aos teores totais encontrados nos solos, o que demandaria muito tempo ainda para que tais sítios sejam preenchidos.

4.6.4 Chumbo

O chumbo é o elemento de menor mobilidade nos solos, devido a alta afinidade do mesmo com a fase sólida dos solos, especialmente com a matéria orgânica, sendo que os atributos de maior importância na retenção do elemento são a CTC dos solos e o pH (ZIMDAHL & SKOGERBOE, 1977).

Para os solos estudados, apenas na MBH Coruja bonito houve maior afinidade com a matéria orgânica do solo, no caso da MBH Lajeado Fragosos, não houve tal afinidade, concordando com o proposto por Harter & Naidu (2001) que não encontraram relação significativa entre a adsorção de Pb e o teor de matéria orgânica em horizontes superficiais.

Tabela 17. Atributos dos solos e parâmetros relacionados às isotermas de Pb nos diferentes solos.

Solo	pH H ₂ O	Argila ----g Kg ⁻¹ ----	MOS	$C_{máx}$ mg Kg ⁻¹	k L mg ⁻¹	Q_0 ----mg L ⁻¹ ----	CEPb
----- MBH Rio Coruja bonito -----							
Argissolo_CB1	5,0	386	29,9	2781,8	0,04	0,57	0,005
Cambissolo_CB2	4,9	175	36,2	4422,9	0,07	1,10	0,004
Neossolo_CB4	4,9	337	27,2	3140,7	0,02	6,64	0,1
----- MBH Lajeado Fragosos -----							
Latossolo_Epagri	5,1	773	26,7	6391,9	0,02	0,78	0,06
Cambissolo_F1	5,0	43,2	38,3	2803,3	0,08	1,2	0,005
Nitossolo_F3	5,0	54,5	27,9	5671,9	0,09	0,21	0,004

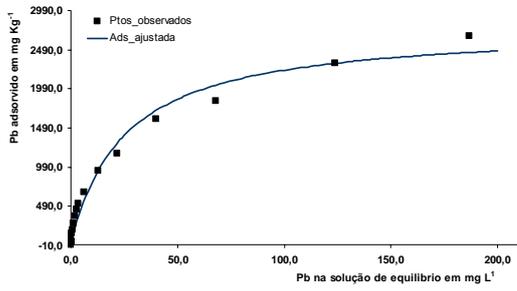
As maiores C_{max} foram obtidas no Cambissolo_CB2 e no Latossolo_Epagri (Tabela 17, Figura 9). E, diferentemente dos outros metais, as C_{max} observadas na MBH Rio Coruja/Bonito são comparáveis à pelo menos um dos solos da MBH Lajeado Fragosos. Esta situação pode ser devido à presença de illita entre os minerais presentes nos solos da MBH, que segundo Hildebrandt e Blume (1974) apud Pendias & Pendias (1994) é o mineral que apresenta maior afinidade na sorção de Pb, permitindo assim uma elevada C_{max} . As maiores C_{max} observadas nos outros solos da MBH Lajeado Fragosos podem estar associada aos elevados teores de argila e a possível presença de óxidos de Mn (não detectados no difratograma de RX) e Fe, minerais de alta afinidade na

retenção de metais pesados, e ainda à haloisita presente nestes solos, que apresentam também grande afinidade com o Pb. E, ainda à caulinita nestes solos altamente intemperizados, que é um mineral capaz de adsorver especificamente o Pb .

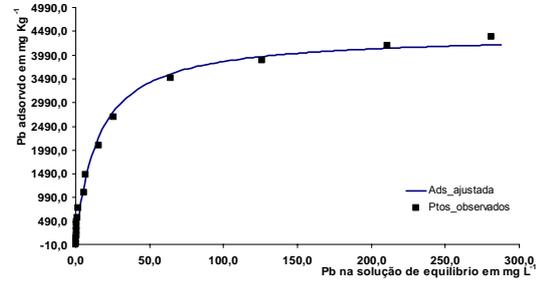
O Pb diferentemente do exposto por outros autores apresentou uma baixa afinidade com a fase sólida do solo, evidenciado pela inclinação bastante acentuada das curvas de adsorção (Figura 9) e pelos pequenos valores de k obtidos (Tabela 17). Este fato pode estar relacionado à condição de baixos níveis de matéria orgânica que os solos apresentam e também aos baixos pH's dos solos, que exerce um efeito deletério no meio em relação a retenção dos elementos.

Isto pode ser observado também pelo índice Q_0 obtidos nos diferentes solos, que foram bastante elevados. Significaria dizer que qualquer alteração na solução do solo poderia liberar Pb para o meio, atingindo então as águas superficiais e subsuperficiais. As CEPb encontradas nos diferentes solos são menores que as concentrações preconizadas pela Resolução nº 357/2005 do CONAMA que prevê a concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para as águas da classe I, a exceção do Neossolo_CB4 que apresenta uma concentração mais elevada. Neste solo em particular, parece que não deveria haver maiores disponibilizações de dejetos uma vez que é um solo de baixa capacidade de retenção dos possíveis contaminantes Cu e Zn e ainda é um solo que mantém na solução do solo elevadas concentrações dos metais pesados, evidenciadas pelas CE encontradas, o que caracterizaria do ponto de vista ambiental um aspecto preocupante por se tratar de um solo expressivo na região de Braço do Norte – SC, bastante utilizado na criação de animais e na produção de pastagens para a atividade leiteira.

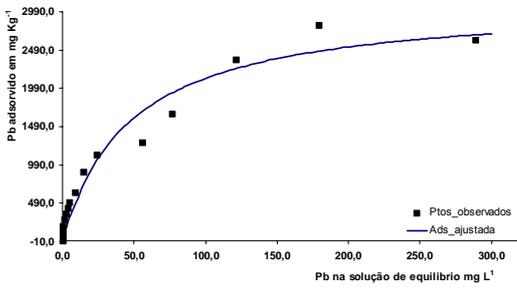
As Cmax obtidas são bem maiores que os teores totais encontrados nos solos, e o elemento não sendo considerado um contaminante nas rações onde as elevações não seria pronunciadas nos próximos anos, não parece haver preocupação em relação a poluição deste elemento no ambiente de descarte de dejetos líquidos de suínos.



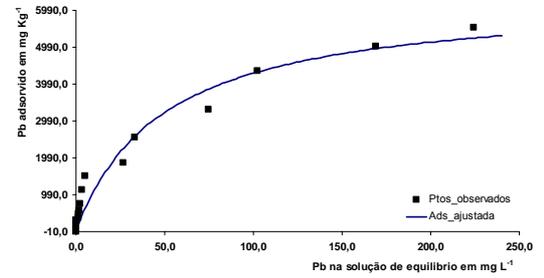
(a)



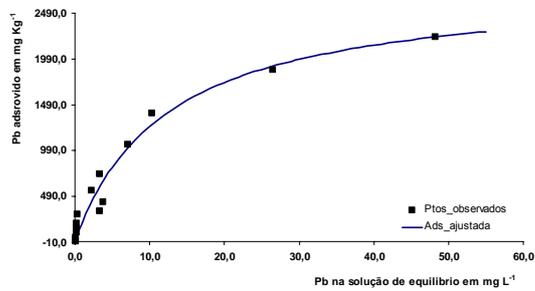
(b)



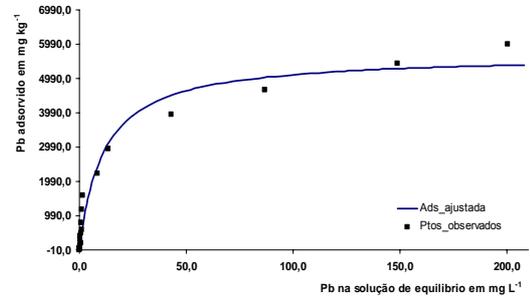
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 9. Chumbo adsorvido acumulado e ajuste da adsorção acumulada no Argissolo_CB (a), Cambissolo_CB (b), Neossolo_CB (c), Latossolo_F (d), Cambissolo_F (e) e Nitossolo_F (f).

4.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

- As C_{max} de Cu e Zn observadas são baixas, indicando que os solos utilizados para descarte de dejetos líquidos de suínos não apresentam atributos favoráveis ao recebimento de tal resíduo;
- As dessorções de Cu e Zn observadas são elevadas mostrando que os elementos estão ligados de forma trocável ou não específica às frações coloidais do solo;
- As C_{max} de Ni e Pb são elevadas, comparáveis a outros solos, porém com baixa energia de ligação, o que proporcionara sua liberação para o ambiente.
- Práticas que aumentem as C_{max} dos solos, bem como melhorem as condições físico-químicas dos solos são importantes para minimizar possíveis poluições pontuais.

4.8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD-ELFATTAH, A. & WADA, K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. **J. Soil Sci.**, 32:271-283, 1981

ABREU, C. A.; ABREU, M. F. e BERTON, R. S.. Análise química de solo para metais pesados. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. (Ed) **Tópicos em Ciência do Solo. Volume 2 - 2002**. Viçosa. SBCS, 2002. p. 645 - 692.

ALLOWAY, B. J. [Editor]; **Heavy Metals in Soils**. Chapman and Hall, London, 1995.

AMARAL SOBRINHO, N. M., VELLOSO, A. C. X. e OLIVEIRA, C. de. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, p. 17 - 21, 1997.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B. Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo Podzólico Vermelho-Amarelo. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1993. 163p. (Tese de Doutorado).

BAKER, D. E. & SENFT, J. P. Copper. In: **Heavy Metals in Soils**; ALLOWAY, B. J. [Editor]; Chapman and Hall, London, 1995. 179 -205 p.

BAUMGARTEN, E., e U. KIRCHHAUSEN-DUSING, Sorption of metal ions on alumina **J. Colloid Interface Sci.** v.194, p.1 – 5. 1997.

BAYER, C. **Dinâmica da matéria orgânica em sistemas de manejo de solos**. Porto Alegre, 1996. 240 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

BAYER, C. e MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**. Campinas, v.21, p. 105-112, 1997.

BAYER, C. E MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds) **Fundamentos da Matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre. Genesis, 1999. p. 9 - 26.

CAMARGO et al. Reações de micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. In: FERREIRA, M. E. (Eds) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal. CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 89 – 124.

CAMARGO, F. A. O.; SANTOS, G. A. e GUERRA, J. G. M.. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds) **Fundamentos da Matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre. Genesis, 1999. p. 9 - 26.

CAMERON, R. E. Guide to site and soil description for hazardous waste site characterisation: Vol. 1. **Metals US Environmental Protection Agency**; 1992. EPA/600/4-91/029.

CANELLAS, L. P., SANTOS NELSON, G de A.; AMARAL SOBRINHO, M. B. et al. Adsorção de Cu^{+2} e Cd^{+2} em ácidos húmicos extraídos de resíduos orgânicos de origem urbana. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 29, n.1, p. 21 - 26, 1999.

CARRILLO-GONZALEZ, R. et al. Displacement of Zn through acidic light-textured soils. **Geoderma**. v 50 p. 911–917. 2004.

CASAGRANDE et al. Copper desorption in a soil with variable charge. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz.), v.61, n.2, p.196-202, Mar-Apr. 2004

CORRÊA, J. C. Efeito de sistemas de cultivo na estabilidade de agregados de um Latossolo Vermelho-Amarelo em Querência, MT. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v. 37, n. 2, p. 203-209, 2002.

COSTON J.A., FULLER C.C. e DAVIS J.A., *Geochim. Cosmochim. Acta* v. 59. p. 3535 - 3542. 1995

CUNHA, T., J., F.; MACEDO, J., R.; RIBEIRO, L.,P.; et al. Impacto do manejo convencional sobre as propriedades físicas e substâncias húmicas de solos sob cerrado. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 1, n.1, p. 27 - 36, 2001.

Da CRUZ, É. R.; dos SANTOS, J. C.; TORQUATO, E. M. et al. Fertilidade do solo manejado com bio sólido e água residuária. 25, Rio de Janeiro, 2002. **Anais....** Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. CD-ROM

DÍAZ-BARRIENTOS, E. et al. Copper and zinc retention by an organically amended soil. **Chemosphere**. v 50 p. 911–917. 2003.

DINEL, H. & GREGORICH, E.G. Structural stability status as affected by long-term continuous maize and bluegrass sod treatments. **Biol. Agric. Hort.**, 12:237-252, 1995.

DINEL, H.; MEHUYS, G.R.; LÉVESQUE, M. Influence of humic and fibric material on the aggregation and aggregate stability of a lacustrine silty soil. **Soil Sci.**, 151:146-158, 1991.

ELLERBOCK, H.R.; HÖHN A. & ROGASIK, J. Functional analysis of soil organic matter as affected by long-term manurial treatment. **European Journal of Soil Science**, 50:65-71, 1999.

EMBRAPA. Centro Nacional e Pesquisa de Solos. (Rio de Janeiro, RJ). **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília: Embrapa-SID, 1999. 412p.

EPA, In: Acid Digestion Of Sediments, Sludges, And Soils, method 3050b. Disponível em <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3050b.pdf>, Acesso em 01/03/2003.

FARRAH, H and PICKERING, W. F. The sorption of lead and cadmium. species by clay minerals. **Aust J Chem** 30:1417–1422 (1977).

FARRAH, H and PICKERING, W.F. The sorption of lead and cadmium species by clay minerals. **Australian Journal of Chemistry** 30(7) 1417 – 1422. 1977.

FLOGEAC, K. et al. Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: Equilibrium and EPR studies. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.286 p. 596–601. 2005.

FONTES, M. P. F. & GOMES, P. C. Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. **Applied Geochemistry**. Article in press. 2002.

FONTES, M. P. F & WEED, S. B. Iron oxides in selected brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science American Journal**. V.55, n.4, p. 1143 -1149, 1991

HARTER, R. D. & NAIDU, R. An Assessment of Environmental and Solution Parameter Impact on Trace-Metal Sorption by Soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** v. 65:597–612 (2001).

IKHSAN, J. et al. A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 217. p. 403–410. 1999.

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

KÄMPF, N & CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: **Tópicos em ciência do solo - Vol 1**. Viçosa, MG. 2000. p. 1 – 54.

KIEKENS, L. Zinc. In: **Heavy Metals in Soils**; ALLOWAY, B. J. [Editor]; Chapman and Hall, London, 1995. 284 -303 p.

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.

LÃ, O. A. Extração seqüencial de metais pesados do solo. Rio de Janeiro, 1998, 179 f. Tese (Mestrado) – Curso de Pós Graduação em Agronomia – Ciência do Solo, Instituto de Agronomia – Departamento de Solos, universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons. 1979. 449p.

MACIAS, F. Contaminación de suelos: efectos a curto e a largo plazo. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15, Águas de Lindóia, 1996. **Anais...** Águas de Lindóia, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1996. CD-ROOM.

MAGUIRRE, M., SLAVECK, J. VIMPANY, I. HIGGINSON, F.R., PICKERING, W.F. Influence of pH on Copper and Zinc uptake by soil clays. *Aust. J. Soil Res.* 19, 217-229, 1981.

MALANDRINO et al. Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands. **Journal of Colloid and Interface Science** v.299. p. 537–546. 2006.

MATOS, A. T. et al. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**. v. 111, p. 429-435, 2001.

Mc BRIDE, M.B. 1989. Surface chemistry of soil minerals. In: Dixon, J. B. & Weed, S. B. (Eds) **Minerals in soil environments**. SSSA Book Series No 1. Soil Society of American, Madison, pp. 35 – 88 (Chapter 2).

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

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York, Oxford University, 1994. 406p.

McGRATH, S. P. Chromium and Nickel. In: **Heavy Metals in Soils**; ALLOWAY, B. J. [Editor]; Chapman and Hall, London, 1995. 152 -178 p.

MELLIS, E. V. Nickel adsorption by soils in relation to ph, organic matter, and iron oxides. **Sci. Agric.** (Piracicaba, Braz.), v.61, n.2, p.190-195, Mar./Apr. 2004.

MOHAN, D. & CHANDER, S. Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite. **Journal of Colloid and Interface Science** v.299. p. 76–87. 2006.

NASCIMENTO, C. W. A. & FONTES, R. L. F. Correlação entre características de latossolos e parâmetros de equações de adsorção de cobre e zinco. **R. Bras. Ci. Solo**, 28:965-971, 2004.

NOVOTNY, E. H. e MARTIN-NETO, L.. Propriedades coloidais da matéria orgânica. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Eds) **Fundamentos da Matéria orgânica do solo: Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre. Genesis, 1999. p. 41 - 68.

PENDIAS, A. K. e PENDIAS, H. **Trace elements in soil and plants**. CRC Press, 1984. Boca Raton, 315 p

SANTOS, G. C. dos; FONTES, M. P. F. e ALVAREZ, V. H. 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. 25, Rio de Janeiro, 2002. **Anais....** Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. CD-ROM

SCHULZE, D. G. 1989. An introduction to soil mineralogy. In: Dixon, J. B. & Weed, S. B. (Eds) **Minerals in soil environments**. SSSA Book Series No 1. Soil Society of American, Madison, pp. 1 – 34 (Chapter 1).

SHUMAN, L.M. The effect of soil properties on zinc adsorption by soils. **Soil Sci. Soc. Am. Proc.**, 39:454-458, 1975.

SILVEIRA, M. L. A. & ALLEONI, L. R. F. Copper Adsorption in Tropical Oxisols. **Brazilian Archives of Biology And Technology**. Vol.46, n. 4 : pp. 529-536, 2003.

SILVEIRA, P. M. da e CUNHA A. A. da. Variabilidade de micronutrientes, matéria orgânica e argila de um Latossolo submetido a sistemas de preparo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. Brasília, v. 37, n. 9, p. 1325-1332, 2002.

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

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

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego:California, 1995. cap.5, p.99-139: Sorption phenomena on soils.

SPARKS, D.L. **Kinetics of soil chemical processes**. San Diego:California, 1989.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2 ed. New York: John Wiley, 1994. 496p.

TAKAHASHI, Y. IMAI, H. Adsorption of heavy metals cations in montmorillonite. *Soil Science Plant Nutrition.*, 29(2):111-112, 1983.

TAVARES, T. M; e CARVALHO, F. M. Ver este titulo. **Química nova**. São Paulo - SP v. 15, n. 3, p. 147, 1992.

TILLER, K. G. et al. The relative affinities of cd, ni and zn for different soil clay fractions and goethite. **Geoderma**. v. 34, p. 17-35, 1984.

YIN, Y. et al. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils.**The Science of the Total Environment**. v. 287. p.107-119. 2002.

ZIMDAHL, R. L. & SKOGERBOE, R. K. Behavior of lead in soil. **Environmental Science Technology.**, 11: 1200-1207, 1977.

5. CONCLUSÕES FINAIS

- Há uma supedosação de elementos minerais as rações dos suínos;
- Os solos não apresentam as propriedades adequadas para o recebimento dos metais pesados;
- As C_{max} obtidas para os elementos adicionados aos solos via dejetos são baixas, podendo ser logo atingidas com as aplicações continuadas de dejetos.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As regulamentações sobre a disposição dos dejetos em solos baseadas em concentrações de elementos químicos aumentarão as quantidades de terras necessárias para a aplicação dos dejetos, e terão efeito detrimental na economia de áreas de criação intensiva de animais. Alternativas para a diminuição do conteúdo de N, P e metais pesados em dejetos incluem um maior refinamento dos requerimentos existentes, mais precisão na formulação das dietas e, para o P, utilização de plantas com baixo ácido fítico nas dietas., ainda que a nutrição de P para suínos é um exercício de risco, com os nutricionistas tentando decidir quanto reduzir à dieta de P sem afetar a performance e as características de carcaça.

O aprimoramento de estratégias para diminuir a diferença entre grupos de animais e reduzir as perdas também reduz os conteúdos em dejetos a serem aplicados. Hoje estas estratégias podem diminuir o conteúdo de P entre 40 e 60% nos dejetos suínos e 25 a 40% para ruminantes (KNOWLTON et al., 2004).

A observação dos principais atributos dos solos de ambas as MBH's indicam que o ambiente de descarte dos dejetos líquidos de suínos não está apto o suficiente para este recebimento. As características de solo que tem bastante influência na capacidade suporte dos solos que são a MOS e o pH apresentam baixa magnitude. O interessante de se observar é que as práticas para a melhoria destes atributos não são de difícil implementação. A fomentação de programas de uso de espécies de cobertura do solo e rotação de culturas deveria ser prática obrigatória em solos sob aplicação deste tipo de resíduo. A elevação de pH em níveis que favoreçam a retenção dos metais pesados através de ligações de adsorção específica também é uma prática corriqueira no meio agrícola e de fácil aplicação, devendo ser obrigatória nestas áreas para que se não houver a possibilidade de redução das quantidades aplicadas, pelo menos o solo possa responder a função de armazenador dos metais pesados.

As CMax e os índices de desorções obtidas no experimento indicam que os solos estão aquém de sua capacidade de atuar como atenuante da adição de metais pesados via dejetos líquidos de suínos. Os solos no entanto ainda respondem a esta função uma vez que as capacidades suportes ainda não foram atingidas, porém,

para os elementos adicionados em grande quantidade é uma questão de tempo para que isto ocorra.

Se faz necessário então a adoção de práticas que aumentem as C_{max} dos solos, bem como melhorem as condições físico-químicas dos solos são importantes para minimizar possíveis poluições pontuais decorrentes da sistematização da prática.

Em termos de estudos futuros, do ponto de vista animal, são prementes estudos relativos a diminuição das quantidades adicionadas às rações e também formas adicionadas, para a diminuição das taxas excretadas pelos animais. Deve-se pensar com bastante ênfase no transporte dos metais pesados no ambiente, entre os diferentes compartimentos. Que sejam estudadas as formas de transporte, forma dos elementos que favorecem o transporte, fluxos preferenciais e teores em águas sub-superficiais e superficiais para efetivamente se ter noção do comportamento do elemento no ambiente.

7. ANEXOS

Anexo A. Conteúdo de minerais de fosfatos brasileiros (na matéria natural).

Fosfato	Mg %	Mn	Zn	Fe	Cu	Cr	Pb	Ni	Cd	Va
		-----mg Kg ⁻¹ -----								
Acido Fosfórico P A	0,37	0,7	0,6	31,3	1,8	3,7	12,6	0,5	2,0	-
Acido Fosfórico	0,56	29,7	7,3	39,3	4,9	4,9	8,1	13,6	5,1	2,1
Fosfato Bicálcico	0,91	284,2	40,3	4023	11,7	17,4	24,0	19,7	3,6	74,0
Fosf. Monobicálcico	0,81	36,3	4,6	1432	7,8	5,9	18,5	9,6	2,0	-
Fosf. Monoamônio	-	371,0	130,0	9000	79,0	50,0	10,0	27,0	4,6	54,0
Fosf. Rocha Araxá	0,54	52,5	208,8	6464	11,1	13,5	39,1	40,6	3,7	-
Fosf. Rocha Catalão	0,81	405,0	36,7	8486	14,9	9,1	37,1	37,2	2,9	-
Fosf. R. Jacupiranga	-	321,0	11,0	6000	27,0	3,0	12,0	10,0	1,0	17,0
Fosf. Rocha Tapira	0,50	234	127,0	7250	9,8	5,4	28,7	16,3	3,5	70,0
Fosf. Semidefluorizado	0,81	19,0	3,8	913	139,6	5,9	48,5	22,2	3,3	-
Superfosfato Simples	0,46	36,1	142,4	7010	13,9	17,5	18,9	28,6	3,0	-
Superfosfato Triple	0,71	36,2	154,6	3298	38,0	93,4	19,0	25,2	4,9	41,0

Fonte: UFV (2005)

Anexo B. Caracterização química de rações e dejetos nas unidades de produção das MBH's Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos - Macronutrientes.

Sistemas de produção	Microbacia Hidrográfica Rio Coruja/Bonito											
	Rações						Dejetos					
	N	P	K	Ca	Mg	MS	pH	N	P	K	Ca	Mg
	%					%	g l ⁻¹					
UPL1	3,47	0,64	1,04	0,91	0,63	4,39	6,9	0,284	0,167	0,07	0,22	0,047
UPL2	3,31	0,64	1,00	0,91	0,57	0,50	7,1	0,418	0,245	0,11	0,40	0,057
UPL3	3,13	0,54	1,00	1,02	0,60	8,59	7,5	0,791	0,467	0,15	0,80	0,104
UPL4	2,84	0,51	0,92	0,96	0,58	2,00	7,9	0,180	0,102	0,10	0,18	0,019
UT1	2,84	0,21	1,04	1,11	0,89	3,89	8,0	0,462	0,091	0,23	0,16	0,025
UT2	2,31	0,56	1,00	0,89	0,60	4,02	7,6	0,542	0,152	0,25	0,16	0,040
UT3	2,09	0,30	1,00	1,16	0,35	2,45	7,2	0,125	0,031	0,03	0,15	0,006
UT4	3,90	0,70	0,92	0,88	0,51	4,49	7,2	0,658	0,192	0,22	0,28	0,047
CC1	3,46	0,73	1,04	0,73	0,42	1,67	8,3	0,266	0,068	0,10	0,15	0,015
CC2	2,34	0,61	1,00	1,43	0,54	1,96	7,7	0,319	0,058	0,17	0,12	0,017
CC3	2,74	0,39	1,00	0,77	0,44	1,17	7,4	0,171	0,091	0,07	0,13	0,022
CC4	2,81	0,56	0,92	1,24	0,69	0,60	7,2	0,131	0,020	0,07	0,02	0,005
Sistemas de produção	Microbacia Hidrográfica Lajeado Fragosos											
	Rações						Dejetos					
	N	P	K	Ca	Mg	MS	pH	N	P	K	Ca	Mg
	%					%	g l ⁻¹					
UPL1	2,58	0,40	0,67	0,59	0,34	0,93	7,8	0,45	0,22	0,92	0,07	0,08
UPL2	3,19	0,58	0,87	0,90	0,41	1,64	7,9	1,50	0,52	2,14	0,14	0,21
UPL3	3,43	0,68	0,75	1,04	0,42	4,69	7,4	0,31	0,43	0,22	0,12	0,21
UPL4	3,58	0,52	0,87	0,80	0,34	1,95	7,3	1,15	2,12	0,75	0,67	0,88
UT1	3,44	0,60	0,79	0,83	0,34	0,70	7,8	0,62	0,37	0,94	0,08	0,19
UT2	2,95	0,56	0,82	0,89	0,30	0,92	7,6	1,32	0,75	1,72	0,20	0,34
UT3	3,20	0,67	0,83	1,00	0,34	1,07	7,9	1,26	0,55	1,71	0,16	0,27
UT4	3,56	0,40	0,72	0,70	0,27	1,87	7,7	1,35	0,99	1,93	0,38	0,46
CC1	3,49	0,40	0,79	0,69	0,37	0,87	7,8	1,62	1,36	1,57	0,38	0,64
CC2	3,15	0,58	0,82	1,01	0,42	1,09	7,6	1,57	1,69	2,47	0,58	0,67
CC3	3,40	0,68	0,83	0,84	0,39	0,88	8,0	1,37	0,52	2,15	0,18	0,22
CC4	3,47	0,52	0,72	0,88	0,37	0,68	7,8	0,78	0,20	1,81	0,07	0,08

Anexo C. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb em rações e dejetos nas unidades de produção das MBH's Rio Coruja/Bonito e Lajeado Fragosos.

Sistemas de produção	Microbacia Hidrográfica Rio Coruja/Bonito									
	Rações					Dejetos				
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb
	-----mg kg ⁻¹ -----					-----mg kg ⁻¹ -----				
UPL1	150,7	109,4	53,1	0,6	0,2	804,7	3.760,0	436,0	4,4	3,4
UPL2	40,9	193,8	53,1	0,6	0,4	726,0	1.200,0	304,7	4,9	5,3
UPL3	149,5	104,3	55,8	0,4	0,0	341,3	2.132,0	283,3	9,8	2,1
UPL4	35,3	109,9	93,9	1,6	0,0	918,0	3.244,0	484,7	6,4	3,6
UT1	15,1	102,2	16,3	0,9	0,3	632,7	654,7	335,3	8,8	9,6
UT2	59,9	114,5	73,6	0,6	0,0	388,0	748,0	338,7	5,3	4,4
UT3	65,0	80,9	65,1	1,0	0,4	450,7	760,0	178,0	6,8	2,1
UT4	174,5	124,4	73,1	0,2	0,0	224,7	876,0	286,7	9,6	2,9
CC1	60,6	32,5	32,5	0,0	0,0	398,0	1.352,0	367,3	7,2	5,4
CC2	149,4	48,7	48,7	0,3	0,0	859,3	756,0	308,7	5,5	3,6
CC3	21,1	37,7	37,7	0,5	0,0	279,3	1.744,0	378,0	9,1	5,6
CC4	50,1	77,3	77,3	5,1	0,0	118,0	612,0	191,3	15,3	11,8

Sistemas de produção	Microbacia Hidrográfica Lajeado Fragosos									
	Rações					Dejetos				
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb
	-----mg kg ⁻¹ -----					-----mg kg ⁻¹ -----				
UPL1	127,2	80,6	20,5	1,9	0,2	1.199,8	3.765,7	342,0	3,6	2,8
UPL2	127,6	101,1	56,5	1,2	0,3	885,8	5.327,7	348,7	7,8	0,8
UPL3	174,6	119,5	67,6	1,2	0,2	677,8	2.211,0	868,0	9,1	15,1
UPL4	42,0	323,8	27,1	1,7	0,4	1.349,8	6.369,0	490,7	28,0	22,2
UT1	104,4	108,2	79,8	0,9	0,4	235,8	2.313,7	197,3	9,5	4,9
UT2	15,7	84,2	17,0	0,8	0,3	189,2	1.998,3	170,7	6,2	3,5
UT3	22,9	87,4	3,7	0,8	0,3	154,5	1.551,0	160,7	5,0	4,8
UT4	26,0	81,4	15,8	0,8	0,6	977,8	1.250,3	264,0	3,0	1,9
CC1	136,4	100,4	30,7	1,2	0,2	227,2	1.822,3	458,0	16,0	16,4
CC2	109,5	83,6	38,6	2,7	0,3	1.700,7	902,0	839,3	6,2	3,9
CC3	116,1	114,0	24,8	1,0	0,4	679,8	905,7	216,7	4,5	3,7
CC4	65,2	83,8	59,2	1,8	0,4	291,2	839,7	281,3	4,4	2,0

Anexo D. Caracterização química básica dos solos da MBH Lajeado Fragosos.

Sistema de produção	Classe de solo	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	MOS g/kg	P	K	Ca	Mg	Argila	Qtidade aplicada	Tempo de aplicação
					Mg dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	%	m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹⁽¹⁾⁽²⁾	Anos ⁽²⁾		
UPL 1	Nitossolo	5,4	5,3	38,5	185,9	468,0	8,3	1,15	42,2	160	31
UPL 2	Nitossolo	5,7	5,4	26,0	101,7	326,5	10,5	2,42	73,3	130	15
UPL 3	Cambissolo	4,5	4,6	31,2	215,6	217,7	12,6	2,48	65,5	80	10
UPL 4	Latossolo	6,3	6,1	37,0	51,70	620,4	9,0	1,35	55,2	144	4
UT 1	Cambissolo	4,9	4,8	35,3	118,4	195,9	12,8	2,30	33,1	105	13
UT 2	Nitossolo	5,4	5,1	27,5	55,7	163,3	11,7	1,98	37,3	80	8
UT 3	Cambissolo	5,8	5,6	31,1	102,3	838,1	7,0	1,52	45,1	40	7
UT 4	Latossolo	4,8	4,5	29,9	137,1	576,8	13,0	4,84	70,9	80	8
CC 1	Cambissolo	5,9	5,5	33,0	131,2	1055,7	11,0	2,50	68,3	100	10
CC 2	Latossolo	5,3	4,9	33,4	61,7	304,7	9,2	1,36	54,1	63	10
CC 3	Latossolo	5,5	5,3	34,1	15,5	489,8	9,7	1,77	71,8	55	5
CC 4	Nitossolo	5,3	5,2	33,2	21,7	283,0	9,5	2,12	50,3	71	24
F1_SA	Cambissolo	5,0	4,7	38,3	4,2	348,3	10,3	2,00	43,2	-	-
F3_SA	Nitossolo	5,0	4,8	27,9	5,5	304,7	5,4	1,21	54,5	-	-
EPA_SA	Latossolo	5,1	4,6	26,7	5,2	380,9	6,3	0,96	77,3	-	-

(1) Estimativa. (2) Dados fornecidos pelos produtores

Anexo E. Caracterização química básica dos solos da MBH Rio Coruja/Bonito.

Sistema de produção	Classe de solo	pH H ₂ O	pH CaCl ₂	MOS g/kg	P	K	Ca	Mg	Argila	Qtidade aplicada m ³ ha ⁻¹ ano ⁻¹⁽¹⁾⁽²⁾	Tempo de aplicação Anos ⁽²⁾
					mg dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	cmol _c dm ⁻³	%		
UPL 1	Argissolo	5,1	5,0	36,6	264,0	522,4	7,57	1,58	28,0	225	12
UPL 2	Cambissolo	5,2	5,1	31,1	320,7	185,0	5,06	1,75	36,3	329	10
UPL 3	Neossolo	4,4	4,3	24,5	117,2	348,3	2,49	0,93	299	270	10
UPL 4	Cambissolo	5,0	4,6	23,3	241,9	283,0	3,28	0,56	21,4	256	10
UT 1	Argissolo	4,8	4,4	32,4	158,5	544,2	3,02	0,85	18,6	25	9
UT 2	Neossolo	5,6	5,2	32,4	145,3	870,7	4,25	1,36	19,6	221	8
UT 3	Neossolo	6,1	5,7	29,9	16,6	163,3	6,39	1,95	19,6	300	12
UT 4	Cambissolo	5,1	5,0	34,9	223,1	729,2	4,75	1,58	21,7	185	10
CC 1	Argissolo	5,8	5,5	20,3	27,3	239,4	4,53	1,60	25,6	69	15
CC 2	Cambissolo	5,0	5,1	35,0	267,9	348,3	6,99	1,31	17,6	262	10
CC 3	Argissolo	5,6	5,3	15,8	342,1	239,4	4,70	1,31	22,4	214	8
CC 4	Neossolo	6,0	5,7	23,4	86,8	174,1	5,02	1,71	33,7	115	17
CB1_SA	Argissolo	5,0	4,2	29,9	15,5	152,4	1,12	0,40	38,6	-	-
CB2_SA	Cambissolo	4,9	4,7	36,2	21,7	261,2	3,72	0,71	17,5	-	-
CB4_SA	Neossolo	4,9	4,0	27,2	4,9	65,3	0,62	0,25	33,7	-	-

UPL-Unidade de produção de leitões; UT-Unidade de terminação; CC-Ciclo completo; SA -Sem histórico de aplicação de dejetos. (1) Estimativa. (2) Dados fornecidos pelos produtores

Anexo F. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb totais e disponíveis em solos da microbacia Rio Coruja/bonito.

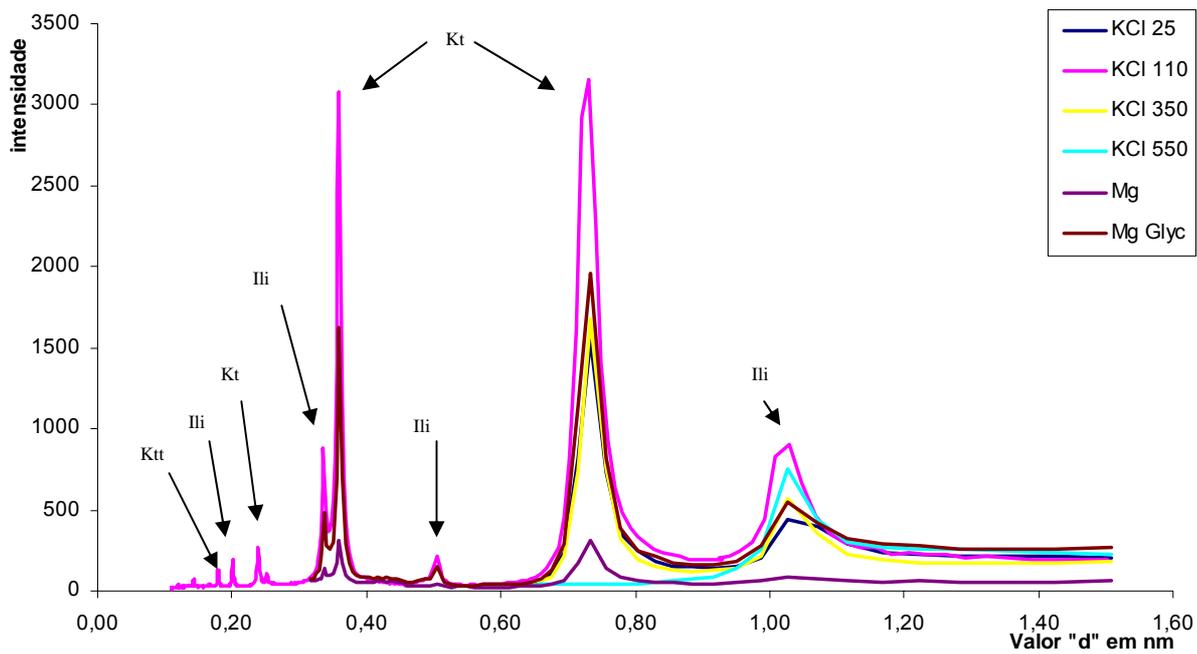
Classe de Solo	Microbacia Hidrográfica Rio Coruja/Bonito								
	Teores totais					Teores disponíveis			
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Mn	
	-----mg kg ⁻¹ -----					-----mg kg ⁻¹ -----			
Argissolo_1	12,2	38,7	58,2	7,0	12,6	1,4	3,6	0,8	
Argissolo_2	11,8	34,0	158,0	4,5	25,4	1,5	1,9	0,8	
Argissolo_3	32,0	81,5	73,7	4,7	25,2	4,2	18,0	0,8	
Argissolo_4	12,5	48,3	81,0	3,5	16,9	1,3	7,0	0,8	
Cambissolo_1	26,2	73,3	63,8	4,5	33,2	3,9	14,4	0,8	
Cambissolo_2	12,3	27,0	35,7	3,1	14,1	1,3	3,4	0,8	
Cambissolo_3	16,2	54,7	361,2	4,7	44,9	1,9	11,6	1,1	
Cambissolo_4	26,7	79,2	248,2	6,0	25,9	4,1	10,6	1,1	
Neossolo_1	14,8	46,8	203,5	4,1	42,4	6,7	15,5	1,5	
Neossolo_2	12,3	34,5	119,7	4,4	20,4	1,4	3,5	1,0	
Neossolo_3	9,5	24,0	71,3	4,7	17,7	0,7	1,4	0,6	
Neossolo_4	13,7	40,0	56,5	3,8	45,1	1,7	3,4	0,7	
Argissolo_SA	15,3	26,2	59,8	9,6	22,5	1,9	0,5	0,8	
Cambissolo_SA	5,3	24,0	41,2	4,3	24,4	0,9	4,7	0,7	
Neossolo_SA	6,0	40,2	277,3	4,1	33,2	0,8	1,8	1,3	

Anexo G. Teores de Cu, Zn, Mn, Ni e Pb totais e disponíveis em solos da microbacia Lajeado Fragosos.

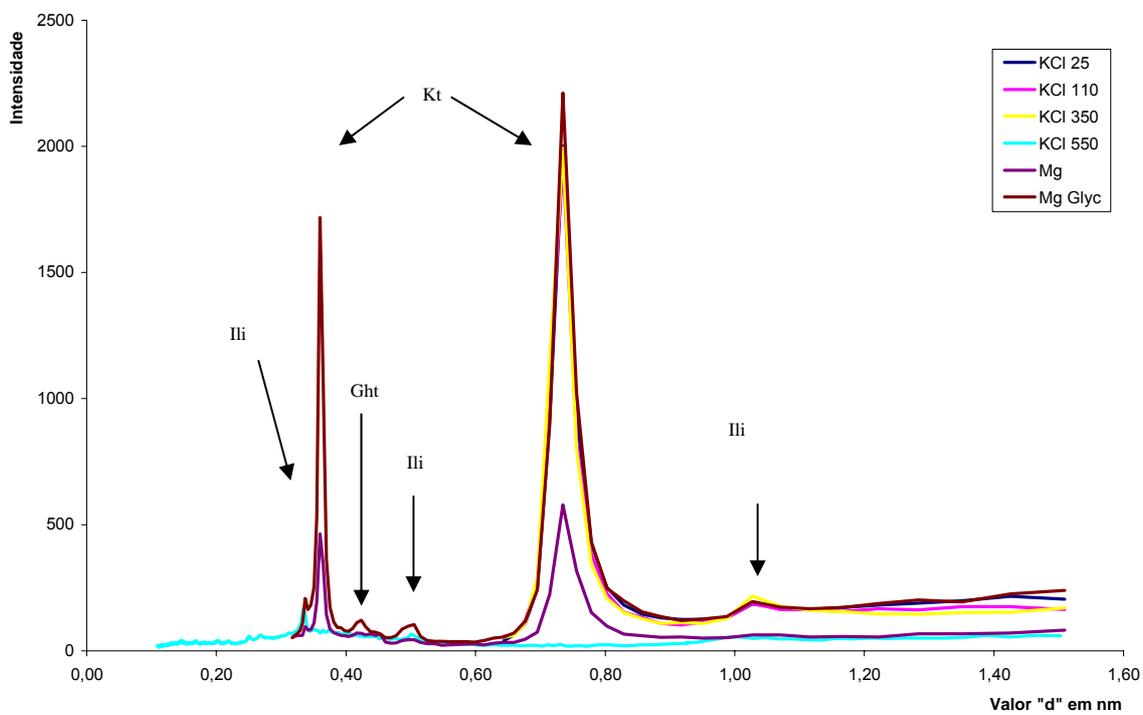
Classe de Solo	Microbacia Hidrográfica Lajeado Fragosos								
	Teores totais					Teores disponíveis			
	Cu	Zn	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Mn	
	-----mg kg ⁻¹ -----					-----mg kg ⁻¹ -----			
Nitossolo_1	169,3	203,9	715,4	52,8	32,5	18,8	66,6	1,5	
Nitossolo_2	138,6	98,2	117,3	63,1	18,3	5,4	21,5	1,5	
Nitossolo_3	181,3	138,5	671,8	68,1	23,8	18,7	17,9	1,6	
Nitossolo_4	131,5	120,2	919,7	66,9	29,6	14,0	2,2	2,3	
Cambissolo_1	136,8	158,0	254,3	56,4	17,3	16,3	46,4	1,8	
Cambissolo_2	132,5	161,7	948,6	62,2	37,5	17,0	50,6	1,3	
Cambissolo_3	111,0	138,2	497,6	61,3	34,5	12,9	26,9	21,4	
Cambissolo_4	148,1	128,7	261,6	69,7	20,8	17,2	34,3	2,1	
Latossolo_1	136,1	146,9	497,4	59,4	20,5	19,4	42,5	3,5	
Latossolo_2	122,8	112,9	151,9	59,8	18,5	2,0	22,6	1,9	
Latossolo_3	165,8	146,2	555,9	67,8	18,7	16,2	38,3	2,6	
Latossolo_4	146,5	99,2	394,5	80,7	17,8	11,3	1,2	2,1	
Nitossolo_SA	179,0	143,5	760,4	63,3	24,1	11,5	1,6	1,1	
Cambissolo_SA	161,0	102,5	917,8	82,7	19,0	4,8	1,0	3,8	
Latossolo_SA	169,3	100,7	255,8	86,7	12,5	11,7	1,0	2,4	

ANEXO H. Sistema de criação, sistema de Integração, área de aplicação dos dejetos, tempo de aplicação,

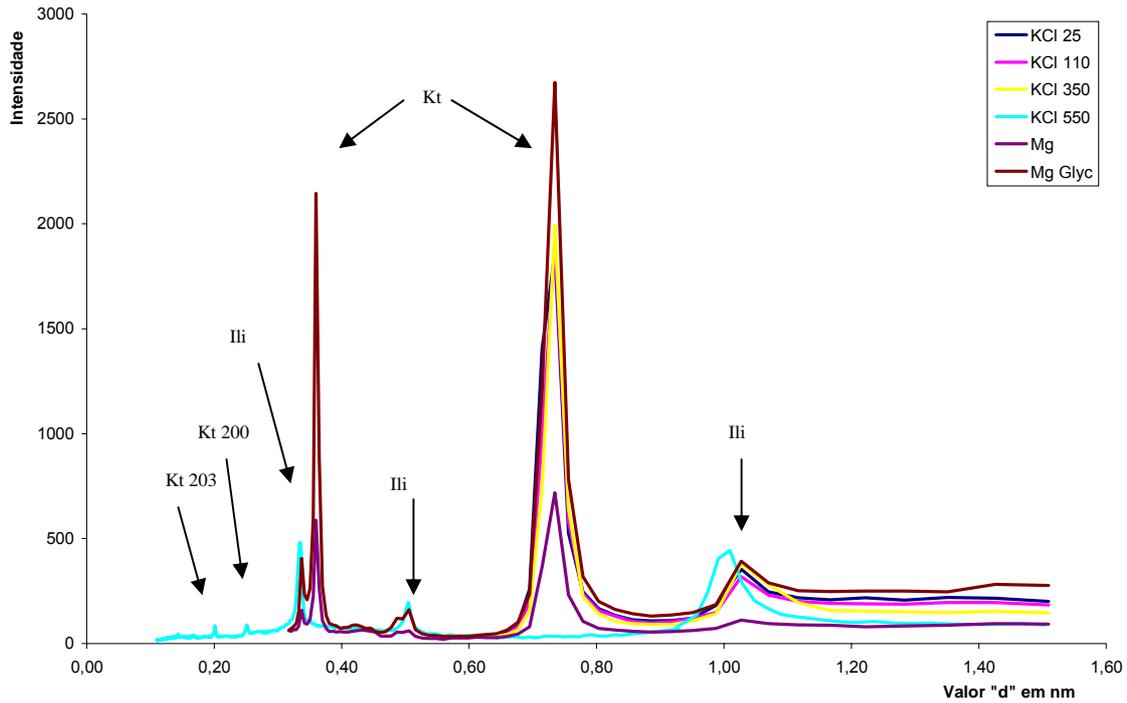
Propriedade	Sistema de criação	Integração	Classe de solo	Área de aplicação	Tempo de aplicação	Uso de calcário
-----Microbacia Rio Coruja/Bonito-----						
Propriedade 1	UT	Não	Argissolo	40 ha	11 anos	Não
Propriedade 2	CC	Não	Argissolo	15 ha	15 anos	Sim
Propriedade 3	UPL	Seara	Argissolo	5 ha	12 anos	Não
Propriedade 4	UPL	Seara	Neossolo	7,6 ha	8 anos	Não
Propriedade 5	CC	Não	Cambissolo	18 ha	10 anos	Não
Propriedade 6	CC	Não	Argissolo	11 ha	8 anos	Sim
Propriedade 7	CC	Não	Neossolo	12 ha	17 anos	Sim
Propriedade 8	UT	Não	Neossolo	12 ha	12 anos	Sim
Propriedade 9	UPL	Seara	Cambissolo	10 ha	10 anos	Sim
Propriedade 10	UPL	Não	Neossolo	10 ha	10 anos	Não
Propriedade 11	UPL	Avipal	Cambissolo	7 ha	10 anos	Sim
Propriedade 12	UT	Não	Cambissolo	10 ha	8 anos	Não
-----Microbacia Rio Coruja/Bonito-----						
Propriedade 1	UPL	Aurora	Nitossolo	8,7 ha	31 anos	Sim
Propriedade 2	UT	Sadia	Cambissolo	12 ha	13 anos	Não
Propriedade 3	UT	Sadia	Nitossolo	6 ha	8 anos	Não
Propriedade 4	UPL	Pamplona	Nitossolo	5 há	15 anos	Não
Propriedade 5	UT	Sadia	Cambissolo	5 ha	7 anos	Não
Propriedade 6	UPL	Aurora	Cambissolo	3 ha	10 anos	Sim
Propriedade 7	UPL	Seara	Latossolo	12 ha	4 anos	Não
Propriedade 8	UT	Aurora	Latossolo	20 ha	8 anos	Sim
Propriedade 9	CC	Aurora	Cambissolo	18 ha	10 anos	Sim
Propriedade 10	CC	Aurora	Latossolo	10 ha	2 anos	Não
Propriedade 11	CC	Não	Latossolo	2 ha	5 anos	Sim
Propriedade 12	CC	Sadia	Nitossolo	12 ha	24 anos	Sim



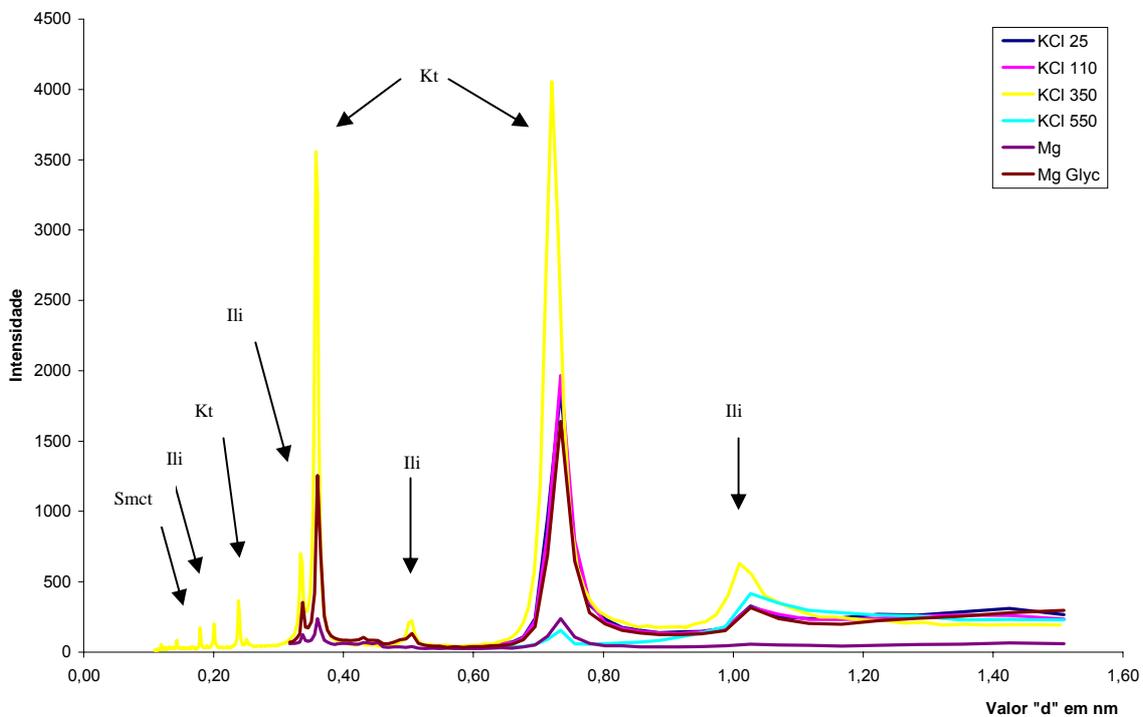
Anexo I. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB1. Kt = caulinita, Ili= ilita



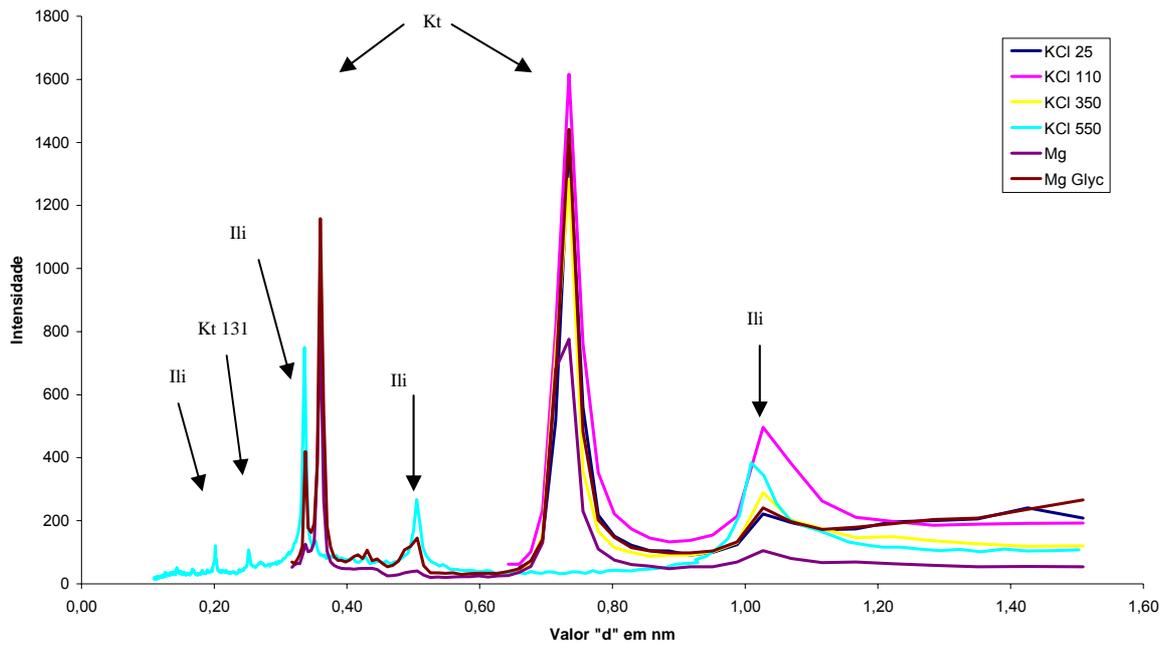
Anexo J. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Argissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB1_SA. Kt = caulinita, Ili = ilita.



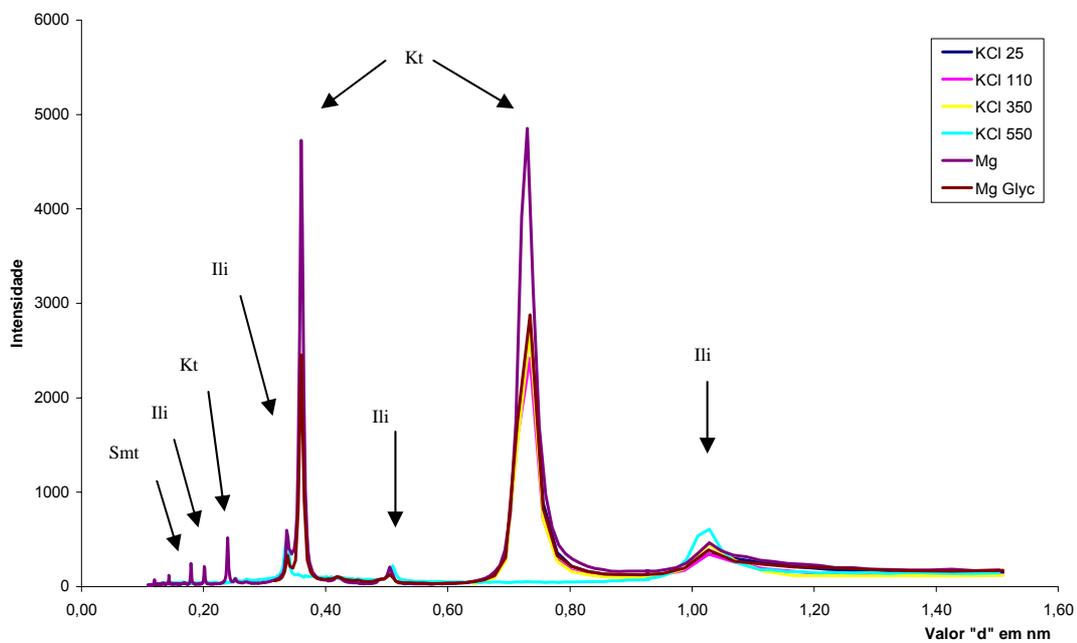
Anexo K. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Cambissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB2. Kt = caulinita, Ili = ilita



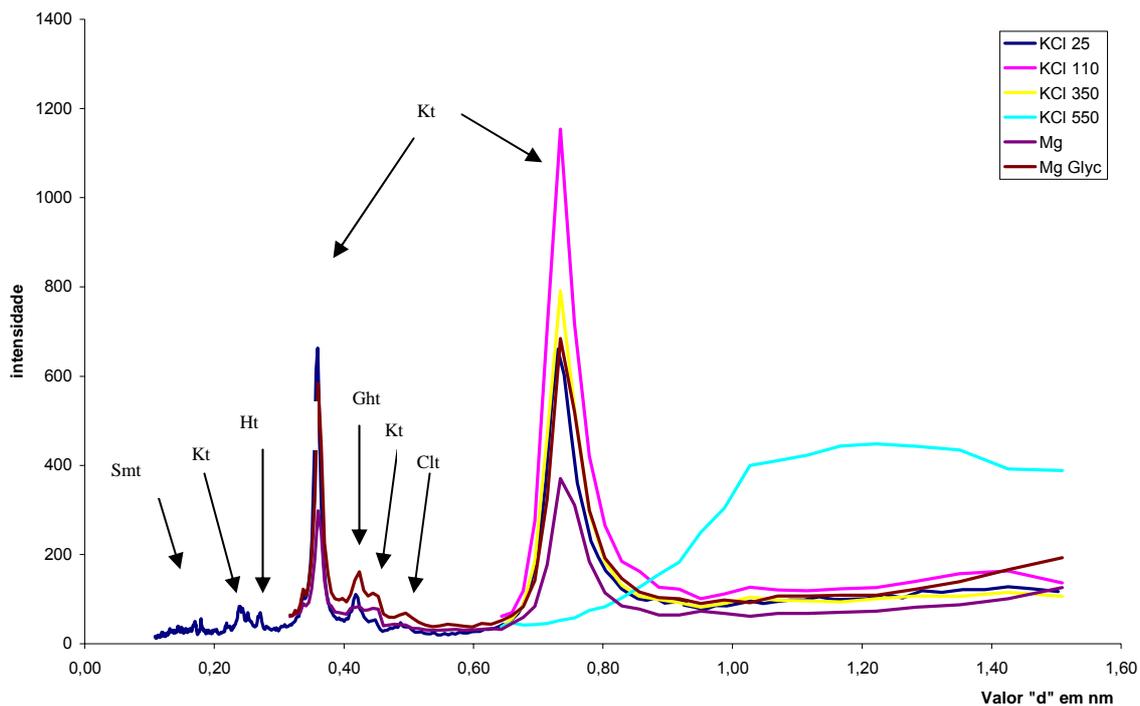
Anexo L. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Cambissolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB2_SA. Kt = caulinita, Ili = ilita, Smct = esmectita.



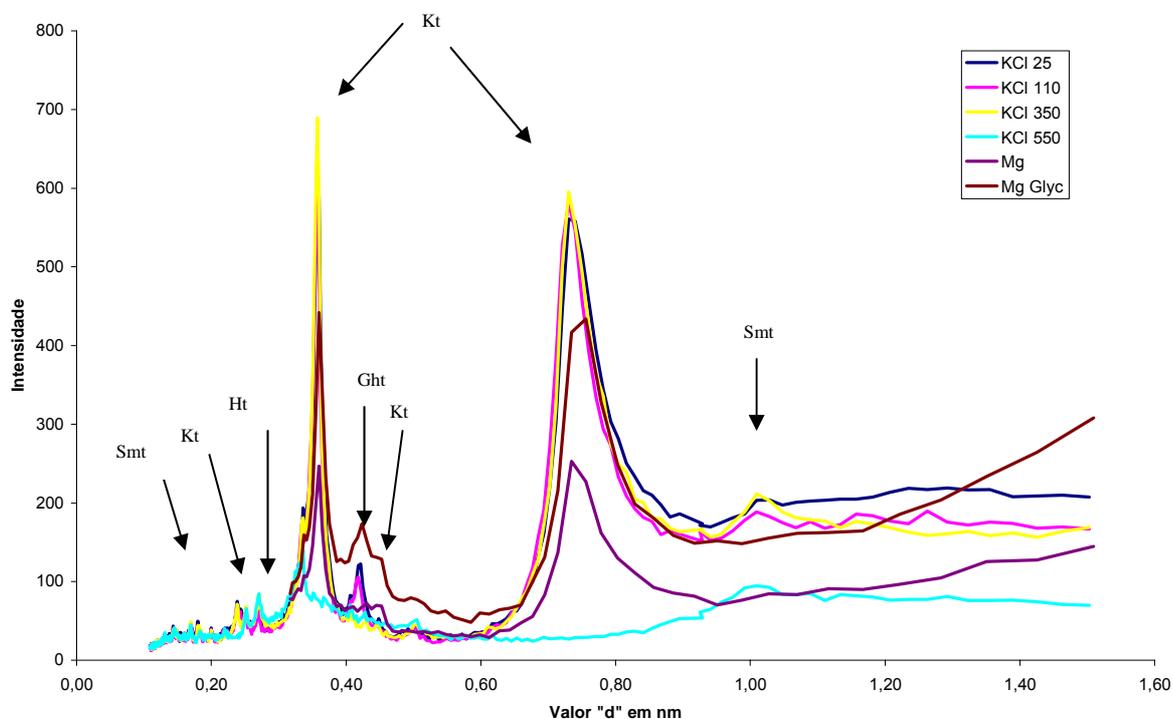
Anexo M. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Neossolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB4. Kt = caulinita, Ili = ilita



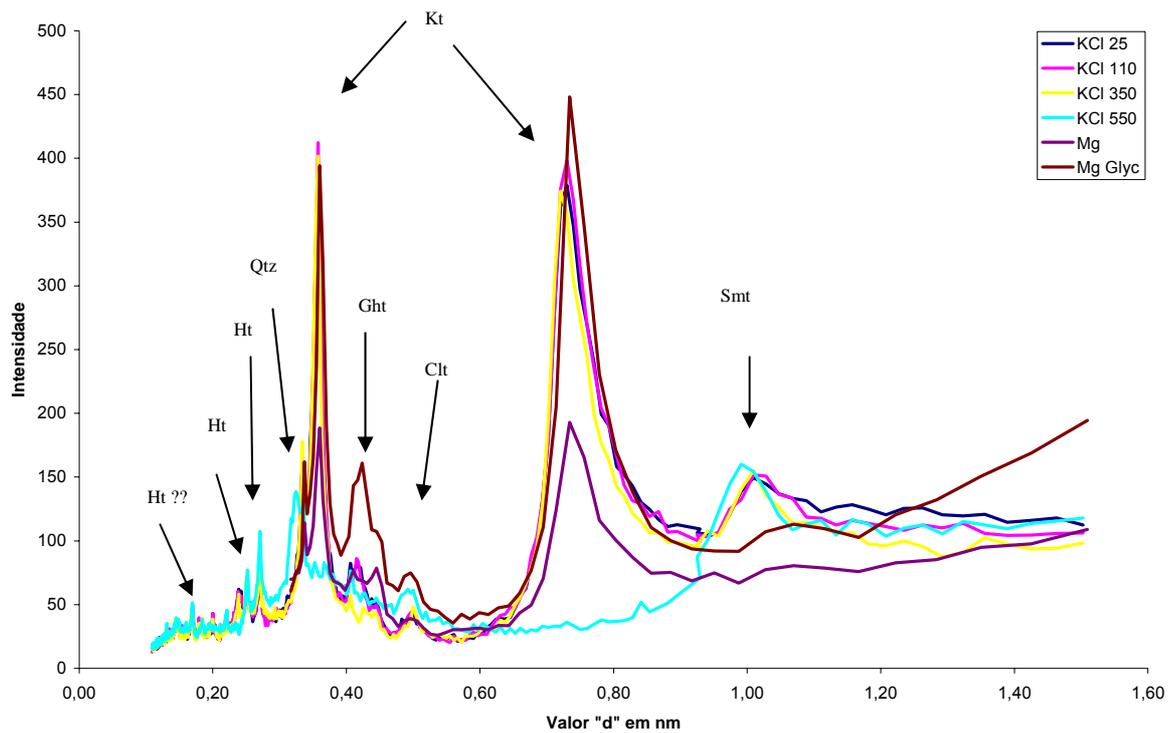
Anexo N. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Neossolo da MBH Rio Coruja/Bonito, propriedade CB4_SA. Kt = caulinita, Ili= ilita, Smt = esmectita



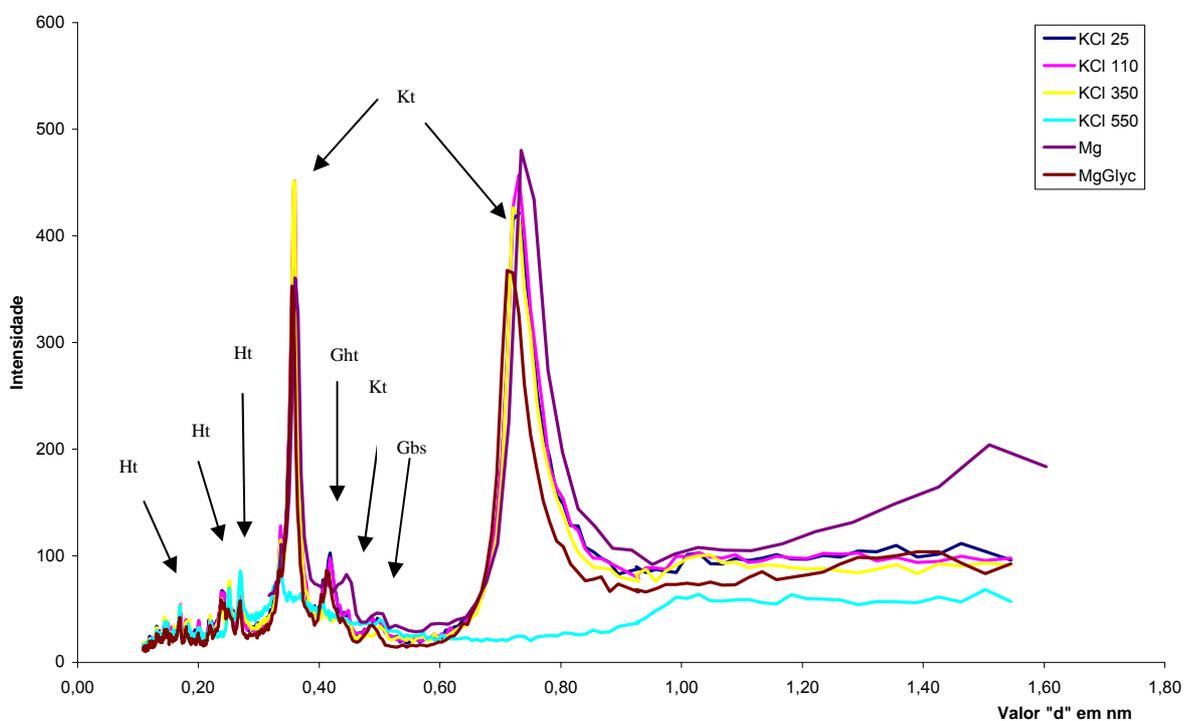
Anexo O. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Nitossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F1. Kt = caulinita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita, Clt = clorita.



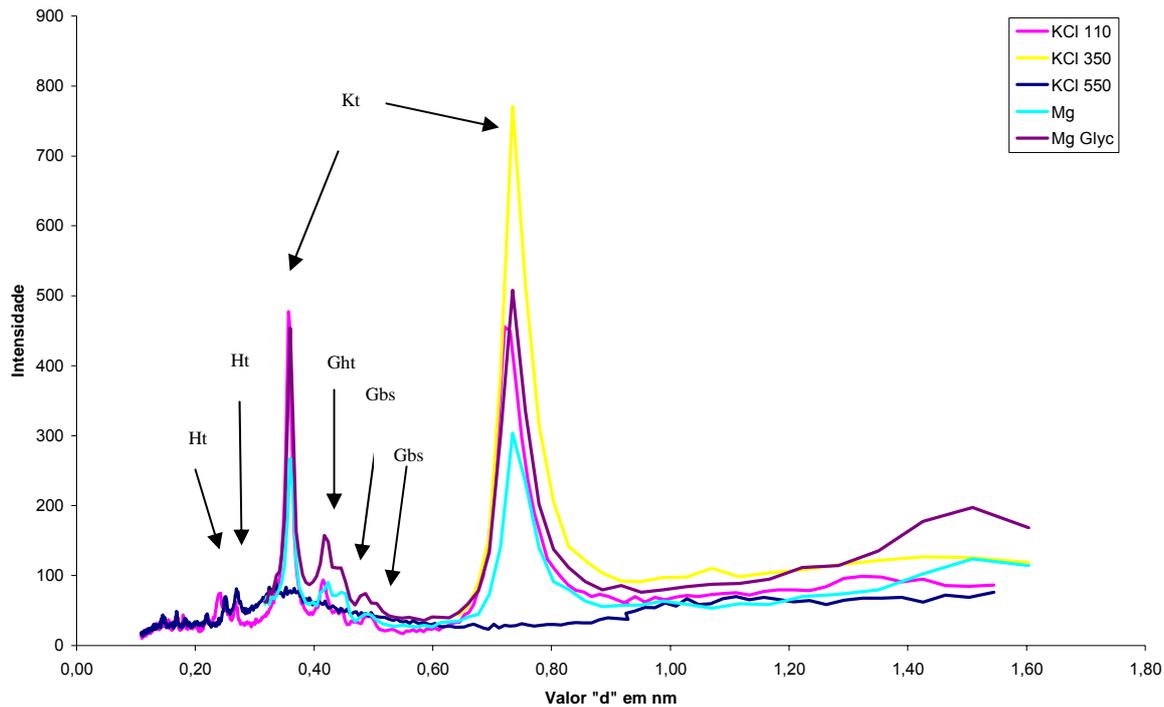
Anexo P. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Nitossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F1_SA. Kt = caulinita, Ili = ilita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita.



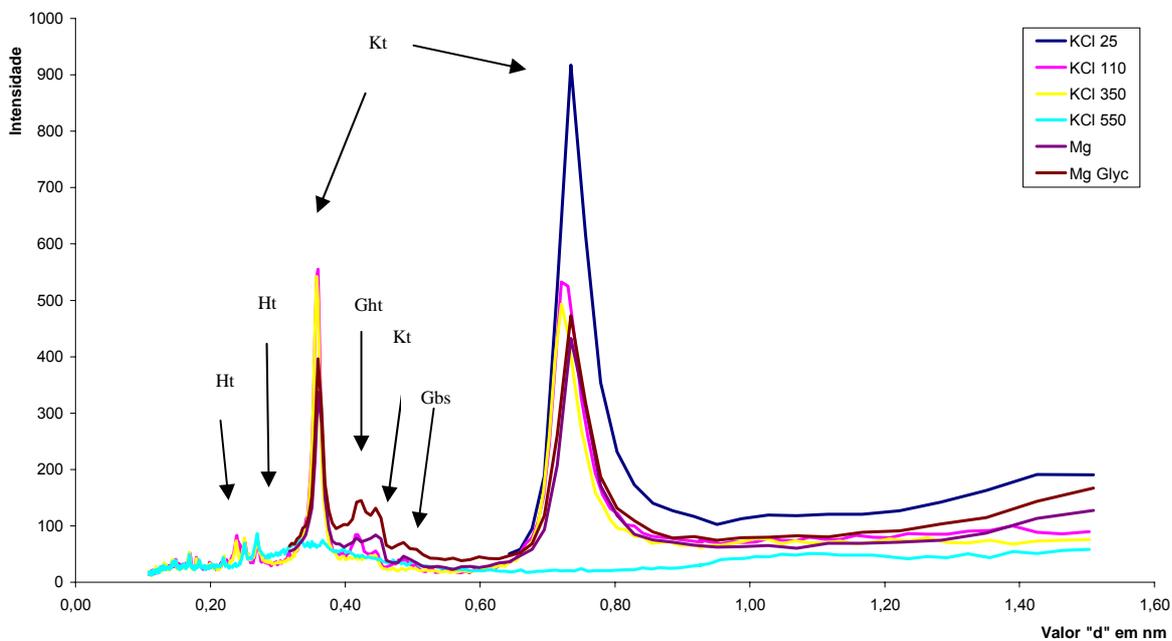
Anexo Q. Difratoograma de raios-X da fração argila de um Cambissolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F3. Kt = caulinita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita, Clt = clorita, Qtz = quartzo.



Anexo R. Difratoograma de raio X da fração argila de um Cambissolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F3_SA. Kt = caulinita, Smt = esmectita, Ght = goethita, Ht = hematita, Gbs = gibbsita.



Anexo S. Difratoograma de raio X da fração argila de um Latossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade F4. Kt = caulinita, Ght = goethita, Ht = hematita, Gbs = gibbsita.



Anexo T. Difratoograma de raio X da fração argila de um Latossolo da MBH Lajeado Fragosos, propriedade EPAGRI. Kt = caulinita, Ght = goethita, Ht = hematita, Gbs = gibbsita.